

## ○ znaczeniu niektórych skał w Karpatach fliszowych dla przemysłu materiałów ogniotrwałych

Przemysł materiałów ogniotrwałych w Polsce do produkcji wyrobów krzemionkowych (dynasu) korzysta przede wszystkim w tej chwili z surowców kwarcytowych występujących w rejonie Bolesławia na Dolnym Śląsku oraz w Górach Świętokrzyskich. Zwłaszcza zasoby kwarcytów świętokrzyskich, kambryjskich i dolnodewońskich, zabezpieczają w dużym stopniu zapotrzebowanie naszego przemysłu. Niemniej jednak, choćby dla ograniczenia niekiedy odległych transportów, prowadzone są w kraju prace zwiadowcze. Mają one na celu zorientowanie się w możliwościach znalezienia i w innych obszarach Polski surowców, które odpowiadałyby warunkom fizycznym i chemicznym stawianym przez przemysł materiałów ogniotrwałych dla wyrobów krzemionkowych.

Dla porównania podamy wymogi odnośnie własności fizycznych i chemicznych kwarcytu trzeciorzędowego z formacji węgla brunatnego z Kleszczowej koło Bolesławca oraz kwarcytu kambryjskiego z Wiśniówki koło Kielc. Kwarcyt z Kleszczowej reprezentuje odmianę cementową, natomiast kwarcyt z Wiśniówki jest klasycznym przedstawicielem odmiany krystalicznej.

	Kleszczowa	Wiśniówka
Ogniotrwałość sP	175	173
sS	34	33
Porowatość względna kwarcytu surowego %	2—4	0,5—2
Porowatość względna kwarcytu wypalonego %	6—8	3—6
Ciężar właściwy kwarcytu surowego G/cm <sup>3</sup>	około 2,65	około 2,65
Ciężar właściwy kwarcytu wypalonego w piecu laboratoryjnym G/cm <sup>3</sup>	2,45—2,50	2,50—2,55
Zawartość SiO <sub>2</sub> najmniej	% 98,0	97,0
Zawartość Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> najwyżej	% 1,0	2,0

Między innymi w porozumieniu z Centralnym Zarządem Przemysłu Materiałów Ogniotrwałych zwrócono uwagę na Karpaty fliszowe, stanowiące duży obszar zbudowany ze skał osadowych wieku kredowego i paleogeńskiego. Skały te odznaczają się bardzo różnorodnym wykształce-

niem. Są to głównie naprzemianległe piaskowce, łupki i zlepieńce. Rzadziej występują margle, a wyjątkowo wapienie i takie skały krzemionkowe, jak rogowce, gezy i diatomity.

W związku z charakterem fliszowym osadów karpackich w wykształceniu piaskowców zaznacza się duża zmienność. Uwydatnia się ona między innymi w wielkości ziarn kwarcu, jakości i ilości spoiwa oraz w domieszkach, wśród których występują skalenie, łyszczyki, glaukonit, okruchy skał obcych itd. Wymienione właściwości, a przede wszystkim domieszka innych poza kwarcem minerałów i okruchów skalnych, oraz często zaznaczające się spoiwo węglanowe stanowią ujemne cechy z punktu widzenia przemysłu materiałów ogniotrwałych.

We wstępnych pracach poszukiwawczych została zwrócona uwaga na niektóre skały karpackie, które z natury rzeczy mogły się odznaczać większą zawartością krzemionki w składzie chemicznym. A. Gaweł (1951), ujmując wyniki dotychczasowych badań w zakresie skał krzemionkowych wśród osadów fliszowych, wyróżnia dwie zasadnicze grupy, a mianowicie skały ze zjawiskami wtórnej sylyfikacji oraz skały krzemionkowe pochodzenia organicznego.

Przykładem skał, które ujawniają proces sylyfikacji, mogą być przede wszystkim piaskowce z warstw łgockich, a także np. opisane przez St. Kreutza (1922, 1951<sup>1)</sup> „kwarcyty“, występujące wśród eoceńskich warstw hieroglifowych. Do grupy drugiej zaliczyć można między innymi rogowce, spośród których mogą nas szczególnie zainteresować rogowce występujące na całym obszarze Karpat w spągu łupków menilitowych oraz rogowce mikuszowickie tworzące strop warstw łgockich. Z innych skał tej grupy wymienić należy radiolaryty, znane też w literaturze karpackiej pod nazwą jaspisów, gezy i diatomity.

## PIASKOWCE

Spośród piaskowców, w których wskutek sylyfikacji zwiększa się zawartość krzemionki w składzie chemicznym, i które z tego tytułu mogą być bardziej ciekawe z punktu widzenia przemysłu materiałów ogniotrwałych, są wspomniane we wstępie piaskowce z warstw łgockich. Gdy wymienione wraz z nimi „kwarcyty“ z eoceńskich warstw hieroglifowych (St. Kreutz, A. Gaweł, l. c.) tworzą cienkie, od 1,0 do 1,5 cm naprzemianległe wkładki wśród pstrych ilów — to warstwy łgockie stanowią potężny kompleks szeroko rozprzestrzeniony w całych niemal Karpatach fliszowych.

Jest to, jak wiadomo, zespół naprzemianległych piaskowców ciemnoszarych, rzadziej jaśniejszych z ciemnymi łupkami. Piaskowce są przeważnie cienkoławicowe, czasem średnioławicowe, grube ławice zaś raczej rozwijają się w dolnej ich części.

Spoiwo wapniste lub wapnisto-ilaste jest na ogół wtórnie zsylyfikowane. Być może część spoiwa krzemionkowego ma charakter pierwotny. Dzięki sylyfikacji piaskowce łgockie są przeważnie zwarte i twarde, ale łatwo rozpadają się na nieforemne przyrządy.

<sup>1</sup> Dane zaczerpnięte z pracy A. Gawła

Warstwy lgockie wykazują różnice facjalne zależnie od rozprzestrzenienia geograficznego. Dlatego też w pracach zwiadowczych uwzględniono trzy obszary, a mianowicie idąc od zachodu ku wschodowi: a) Bieszczady Słaski i Mały; b) okolice Węglówki koło Krosna; c) okolice Baligrodu na południe od Leska.

W obszarze pierwszym pobrano próbkę do badań technologicznych (nr 1) na terenie dużego, dobrze rozbudowanego kamieniołomu drogowego w Kozłach koło Bielska-Białej.

W łomie zaznaczają się pewne charakterystyczne różnice w wykształceniu osadów. Na ogół jednak dominuje tutaj typ piaskowca ciemnoszarego, prawie czarnego, laminowanego, tworzącego cienkie ławice o grubości kilku, czasem kilkunastu centymetrów. Tu i ówdzie, zwłaszcza w części środkowej profilu, piaskowce dochodzą do 50 cm grubości i są wówczas jasnoszare. Wśród piaskowców występują w różnych ilościach wkładki ciemnych łupków.

Piaskowce drobnoziarniste, cienkoławicowe, wykazują daleko idące zróżnicowanie, które podkreśla się w szlifach mikroskopowych między innymi zmienną ilością kwarcu detrytycznego. Waha się on w szerokich granicach, ale najczęściej wynosi 40—60%. Średnica ziarn kwarcu dochodzi do 0,4 mm. Zależnie od ilości kwarcu waha się też ilość spoiwa. Węglan wapnia najczęściej dochodzi do 5%, ale wyjątkowo może osiągnąć nawet 20%. Jak już z tego widać, proces sylikacji ma różny stopień zaawansowania. Przebiega on nieregularnie. Krzemionka występuje w spoiwie w postaci agregatu drobniutkich ziarenek opalowo-chalcedonowych. Substancja ilasta stanowi domieszkę zarówno wśród spoiwa węglanowego jak i krzemionkowego. Drobne ilości glaukonitu, skaleni, okruchów skał obcych, pirytu itd. uzupełniają skład mineralny drobnoziarnistych piaskowców lgockich w kamieniołomie w Kozach.

Odmianę piaskowców lgockich stanowią piaskowce węglowieckie, występujące w siodle Węglówki koło Krosna, określone tą nazwą przez H. Goblota (1928). Według opisu H. Świdzińskiego (1947) „...W głównej masie są to gruboławicowe, jasnożółtawe, lub zupełnie białe („cukrowate“), dość czysto kwarcowe piaskowce, niekiedy o lepiszczu nieco kaolinowym. Miejscami są tak skrzemieniałe, że tworzą „rogowce“ podobne do mikuszowickich, kiedy indziej są słabo spojone i rozsypują się na biały piasek. Czasem są „nakrapiane“ glaukonitem“<sup>2</sup>.

Próbki do badań zostały pobrane z terenu położonego między Węglówką a Krasną Małą, miejscowościami znajdującymi się na północ od Krosna. Z piaskowców węglowieckich w różnym stopniu skrzemionkowanych zbudowane jest tam strome wzgórze. Na południowych stokach tego wzgórza znajduje się w piaskowcach węglowieckich założony kamieniołom. Eksploatuje się tu piaskowce na tłuczeń drogowy.

Próbkę nr 2 pobrano z tego kamieniołomu. Piaskowce są gruboławicowe, w różnym stopniu zwięzłe, jasnokremowe, czasem z naciekami limonitowymi.

Próbkę nr 3 wzięto z tego samego terenu, ze wzgórza biegnącego równoleżnikowo, z pobliza otworu wiertniczego „Dorek 1“. Przedstawia ona

<sup>2</sup> M. Książkiewicz jest skłonny traktować warstwy z Węglówki jako fację geozową, która prawdopodobnie wyplera tutaj częściowo warstwy lgockie (Regionalna geologia Polski, tom 1, 1951).

odmianę piaskowców węglowieckich jaśniejszą, prawie białą. Odznacza się większą zwięzłością. Odmiana ta tworzy prawdopodobnie wkładkę wśród jasnokremowych, bardziej kruchych piaskowców, o szerokości około 10 m.

Na podstawie analizy planimetrycznej można przedstawić następujący ilościowy skład mineralny piaskowców węglowieckich z Krasnej Małej, reprezentowanych przez próbki nr 2 i 3.

	nr 2	nr 3
	%	%
Kwarzec	67,17	63,89
Skalenie	4,24	4,49
Okruchy skał obcych	0,33	1,41
Glaukonit	0,83	—
Lyszczyki (muskowit, biotyt)	—	0,31
Minerały akcesoryczne	0,13	0,26
Spoiwo	27,30	29,64

W próbce nr 2 wśród kwarcu jest ziarn otoczonych 7,06%, średnio-otoczonych — 42,26%, ostrokrawędzistych 17,85%. W próbce nr 3 kształt ziarn kwarcu w podanej kolejności wykazuje: 15,96%, 29,07%, 18,86%.

Skład glaukulometryczny kwarcu przedstawia się następująco:

	nr 2	nr 3
	%	%
poniżej 0,05 mm	9,74	7,24
0,05 ÷ 0,1 mm	28,57	23,34
0,1 ÷ 0,3 mm	56,49	54,61
0,3 ÷ 0,5 mm	4,55	7,89
powyżej 0,5 mm	0,65	5,92

Spoiwo jest krzemionkowe, opalowo-chalcedonowe, gdzieniegdzie z domieszką ilastą, miejscami zanieczyszczone związkami żelaza, a także niekiedy substancją organiczną. Wśród skaleni przeważają, a niekiedy wyłącznie występują skalenie potasowe. Wśród okruców skał obcych znajdują się łupki kwarcowo-mikowe i kwarcyty.

Jako trzeci obszar pobrania prób, jak to podkreślono powyżej, uwzględniono okolice Baligrodu. Na południe od tego miasteczka wydzielił Z. Opolski (1927, 1930) antyklinę, przebiegającą z północnego-zachodu ku południowemu-wschodowi, mniej więcej przez miejscowości Huczvice, Bystre i Jabłonki. Według tego autora występuje w tej jednostce tektonicznej eocen z łupkami menilitowymi.

Wśród tych wydzielonych wówczas przez Z. Opolskiego osadów eocen-skich stwierdził M. Kamiński (1937) występowanie związków arsenowych, a to realgaru i aury pigmentu. Minerały te zostały opisane z odsłonięcia znajdującego się przy drodze biegnącej od gościńca Baligród — Cisna równolegle z potokiem Rabskim do wsi Rabe.

W świetle dzisiejszych wiadomości inaczej interpretuje się stratyografię utworów wspomnianej antykliny i sąsiednich obszarów, osady z realgarem z potoku Rabe należy odnieść do kredy. Badania geologiczne prowadzone w tym terenie z ramienia Stacji Karpackiej Instytutu Geologicznego rozwiążą ostatecznie stratyografię interesujących nas osadów kre-

dowych. Prowizorycznie zaliczamy je do warstw lgockich ze względu na wykształcenie piaskowców, zdradzających tendencję do sylifikacji spoiwa. Piaskowce są ciemnoszare, średnio i gruboziarniste, czasem zlepnicowate. Grubość ławic wynosi 0,7—1,0 m. Na ogół piaskowce są bardzo zwarte, o ile nie uległy procesom wietrzenia, co obserwujemy w rumowisku okolicznych wzgórz. Towarzyszą im łupki ilaste i piaszczyste, czarniawe i stalowe.

Próbkę nr 4 pobrano z piaskowców odsłaniających się w potoku powyżej odkrywki z realgarem, wyznaczonej na szkicu w pracy M. Kamińskiego (l. c.). Próbka nr 5 została wzięta kilkadziesiąt metrów dalej w górę potoku Rabe z jego zboczy. Pochodzi prawdopodobnie z bardziej spągowej części profilu.

Próbka nr 6 reprezentuje analogiczny kompleks osadów. Pochodzi ona z potoku Jabłonka, powyżej miejscowości Bystre, przy drodze z Bali-grodu do Cisny. Ślady realgaru i tutaj zostały stwierdzone.

Ilościowy skład mineralny piaskowców z miejscowości Rabe (próbki nr 4 i 5) i Bystre (próbka nr 6) przedstawia się następująco:

	nr 4	nr 5	nr 6
	%	%	%
Kwarczec	85,70	86,80	82,15
Skaleń potasowy	0,87	1,08	4,75
Biotyt	0,22	0,12	0,27
Muskowit	0,47	1,01	0,97
Okruchy skał obcych	6,73	2,79	3,19
Minerały akcesoryczne	0,25	0,79	0,07
Glaukonit	—	—	0,51
Spoivo	5,76	7,46	8,09

Wśród podanych ilości kwarcu ziarn obtoczonych jest w próbce nr 4 — 4,98%, w próbce nr 5 — 2,12%, w próbce nr 6 — 1,63%. Ziarna średnio-obtoczone występują w próbkach (w podanej kolejności), w ilości 39,54%, 31,83%, 34,51%, ziarna zaś ostrokrawędziste analogicznie w ilości 41,18%, 52,85%, 46,01%.

Skład granulometryczny kwarcu w poszczególnych próbkach jest następujący:

	nr 4	nr 5	nr 6
	%	%	%
ponad 0,50 mm	8,29	12,12	8,65
0,05 ÷ 0,1 mm	23,32	26,77	31,89
0,1 ÷ 0,3 mm	39,90	43,43	42,17
0,3 ÷ 0,5 mm	15,54	10,60	9,73
0,5 ÷ 0,7 mm	3,63	4,55	3,78
0,7 ÷ 1,0 mm	2,59	1,52	2,70
1,0 ÷ 2,0 mm	4,66	1,01	1,08
powyżej 2,0 mm	2,07	—	—

Wśród skaleni potasowych występuje przede wszystkim ortoklaz. Biotyt jest na ogół zwietrzały i przechodzi wówczas w chloryt, wydzielając niekiedy wodorotlenki żelaza. Okruchy skał obcych reprezentowane są przez łupki kwarcytowe, łupki serycytowe, kwarcyty.

Wyniki badań laboratoryjnych piaskowców z okolic Baligrodu

Tabela 1

Składniki	nr 1 (Kozy)		nr 2 (Krasna Mała)		nr 3 (Krasna Mała)		nr 4 (Rabe)		nr 5 (Rabe)		nr 6 (Bystre)		
	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	
Strata prażenia	5,49	—	0,42	—	0,42	—	1,21	—	1,24	—	1,21	—	
SiO <sub>2</sub>	82,77	87,57	96,17	96,55	96,63	97,02	93,14	94,26	92,19	93,30	92,05	93,15	
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,21	0,10	0,10	0,10	0,10	0,40	0,40	0,20	0,20	0,40	0,40	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,40	3,60	1,24	1,24	0,88	0,88	2,82	2,85	4,72	4,78	4,22	4,27	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,10	3,28	0,47	0,47	0,27	0,27	0,61	0,62	0,83	0,84	0,38	0,38	
CaO	4,06	4,30	0,75	0,75	0,78	0,78	0,88	0,89	0,72	0,73	0,88	0,89	
MgO	0,80	0,85	0,68	0,68	1,05	1,05	0,92	0,93	0,50	0,51	0,70	0,71	
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	n	i	e		o	z	n	a	c	z	o	n	o

Uwaga: a = skład chemiczny w stanie surowym w procentach  
b = skład chemiczny po wyprażeniu w procentach

Ogniotrwałość zwykła							
sP		poniżej 158	171	171	169/171	169	169/171
Przed wypaleniem	Porowatość względna						
	w %	nie ozn.	10,7	15,3	2,5	3,1	4,0
	Ciężar objętościowy	2,59—2,61	2,34	2,21	2,57	2,58	2,50
	Ciężar właściwy	2,61—2,66	2,66	2,66	2,67	2,68	2,68
Po wypaleniu w temp. 1460°	Porowatość względna						
	w %	nie ozn.	16,9	20,3	13,6	17,0	15,2
	Ciężar objętościowy	nie ozn.	2,06	1,96	2,16	2,03	2,06
	Ciężar właściwy	nie ozn.	2,33	2,30	2,57	2,54	2,54
	Rozszerzalność liniowa	nie ozn.	+4,4	+3,2	+5,8	+7,3	+6,2

Spoiwo złożone jest z mikrokrystalicznych agregatów chalcedonowo-kwarcowych, czasem z wydzielonymi większymi ziarenkami kwarcu, albo ma charakter ilasto-chlorytowy z domieszką łyszczyków, albo też jest mieszane.

Własności chemiczne i fizyczne zestawiamy w załączonej tabeli 1.

## ROGOWCE

W rozdziale tym zajmujemy się bardziej szczegółowo rogowcami mikuszowickimi oraz rogowcami występującymi w spagu łupków menilitowych.

Rogowce mikuszowickie stanowią dość stały poziom rozwinięty w stropie warstw lgockich w Karpatach zachodnich. Towarzyszą im łupki ciemnoszare lub czarne oraz piaskowce. Rogowce zazwyczaj barwy niebieskawej, czasem ciemnoszarej, a nawet wyjątkowo białej są według Zb. Sujkowskiego (1933) chalcedonowymi spongiolitami. W szlifie mikroskopowym, jak podaje wymieniony autor, w świetle zwykłym widać skałę prawie przezroczystą, na ogół bez widocznych struktur. Spikule gąbek można obserwować tylko wyjątkowo, zlewają się bowiem z lepiszczem. W świetle spolaryzowanym widoczne są włókna chalcedonu, stanowiąc główny składnik skały w ilości ponad 95%. Podrzednie spotyka się romboedry węglanów. Preparaty trawione w kwasie fluorowodorowym podkreślają występowanie spikul gąbek, które stanowią niekiedy ponad 50% skały.

Rogowce ze spagu łupków menilitowych tworzą na całym obszarze Karpat stały kompleks o zmiennej miąższości. Posiadają one na ogół barwę brunatną w różnych odcieniach, niekiedy prawie czarną, czasem znów jasną, prawie białą. Odznaczają się w pewnych przypadkach charakterystycznym wstęgowaniem z naprzemianległymi warstewkami ciemnobrunatnymi i białymi. Na ogół rogowce z łupków menilitowych wykazują doskonale warstwowanie.

Według A. Gawła (1951) rogowce jasnobrunatne stanowią pod mikroskopem „...strukturę niezmiernie drobnokrystalicznego chalcedonu. Chalcedon włóknisty wypełnia jedynie żyłki zablizniające pęknięcia w rogowcu oraz maleńkie nieliczne próżnie po utworach pochodzenia prawdopodobnie organicznego. Rogowce ciemnobrunatne zawdzięczają swoje zabarwienie substancji bitumicznej, której wydłużone smugi ułożone równolegle do siebie, są dobrze widoczne pod mikroskopem na przekrojach prostopadłych do uwarstwienia. W rogowcach wstęgowanych obserwuje się na tle chalcedonowym cieniutkie wkładki substancji ilastej o własnościach optycznych kaolinu (niski sp. zał. światła) „i dalej „...szczątki organiczne w postaci kolistych i prostokątnych przekrojów obserwuje się jedynie w odmianie białej i szklistej, o wygładzie opalu. Odmiana ta rzeczywiście i pod mikroskopem okazuje się całkowicie złożona z krzemionki bezpostaciowej. Szczątki organiczne tkwiące w masie bezpostaciowej są najczęściej także opalowe, choć wiele z nich składa się z b. drobnoziarnistej masy chalcedonowej“.

Próbkę do badań laboratoryjnych spośród rogowców mikuszowickich wzięto z miejscowości Kalwaria — Brody w powiecie Wadowice. Rogow-

ce są tu barwy szarej, z odcieniem niebieskawym, bardzo silnie spękane. Drobne szczelinki są wypełnione kalcytem, który tworzy cienkie, zazwyczaj niewidoczne makroskopowo żyłki. Kalcyt występuje też w samej skale w zmiennej ilości.

Próbkę rogowców z łupków menilitowych pobrano z odkrywki znajdującej się w miejscowości Równe pow. Krosno, przy gościńcu biegnącym z Miejsca Piastowego do Dukli, przy skrzyżowaniu z drogą prowadzącą na kopalnię ropy naftowej w Równem. Rogowce mają barwę ciemną, prawie czarną. Występują one wśród łupków menilitowych północnego skrzydła fałdu Bóbrki.

Wyniki badań laboratoryjnych przedstawiamy w tabeli 2.

### RADIOLARYTY (jaspisy)

Dzięki badaniom M. Książkiewicza skały te zostały szczegółowo poznane z obszarów położonych na arkuszu Wadowice 1:100 000. Według tego autora (1951) nad rogowcami mikuszowickimi lub warstwami Igoczkimi leżą pstrze łupki ilaste, które ku dołowi przybierają charakter krzemienisty. Tym krzemienistym łupkom towarzyszą krzemionkowe zielone margle i ławice zielonych lub czerwonych jaspisów.

Warstwy jaspisowe odsłaniają się najlepiej na północnym zboczu Lanckorony koło Kalwarii Zebrzydowskiej, a mianowicie w potoku płynącym spod szczytu Góry Lanckorońskiej. Zjawiają się one wśród margli krzemionkowych w środkowej części profilu. Grubość ławic jaspisów zielonych waha się od kilku do 12 cm, wyjątkowo do 20 cm. W niektórych ławicach widoczne są pasy na przemian zielone i czerwone.

Podobne wkłady jaspisowe obserwował wymieniony wyżej badacz np. w pobliżu Barwału Górnego, w drodze biegnącej z barwałdzkiego potoku do Puszczy i na sąsiednich polach, gdzie wśród czerwonych łupków zaznacza się gruz margli krzemionkowych oraz czerwonych i zielonych jaspisów.

M. Książkiewicz daje kilka charakterystycznych opisów mikroskopowych wymienionych skał jaspisowych. W jaspisie zielonym z Lanckorony widoczne są kolisty i eliptyczne przekroje organizmów, zachowane w chalcedonie. Są to przypuszczalnie w większości przypadków radiolarie. Spoiwo złożone jest z chalcedonu i substancji ilastej. Kwarcu detrytycznego nie ma.

Inny szlif wykazał budowę brekcjowatą, w której kanciaste ułamki rogowca ze śladami organicznymi tkwią w drobnokrystalicznej włóknistej masie ilastej.

M. Książkiewicz daje również z Lanckorony opis jaspisu zielonego w czerwone wstęgi, będącego typowym radiolarytem. Widoczne są tutaj bardzo liczne radiolarie, zachowane w chalcedonie. Zbudowana jest z niego większa część spoiwa. Zaznacza się tu również pył hematytowy. Mineralów detrytycznych brak.

Jaspisy mogą mieć nie tylko charakter radiolarytowy, ale również spongiolitowy. Jaspisy takie złożone z licznych igieł gąbek, z podrzędnie tylko występującymi radiolarytami, obserwował M. Książkiewicz w odmianie czerwonej z Barwału Górnego.



Tabela 2

## Wyniki badań laboratoryjnych rogowców menilitowych

Składniki	nr 1 (Kalwaria-Brody)		nr 2 (Równe)	
	a	b	a	b
Strata prażenia	0,56	—	2,72	—
SiO <sub>2</sub>	94,10	94,63	92,84	95,44
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,10	śląd	śląd
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,22	2,23	1,68	1,73
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,73	1,74	1,22	1,25
CaO	0,90	0,91	0,37	0,38
MgO	0,18	0,18	0,37	0,38
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	0,18	0,18	nie oznaczono	

U w a g a: a = skład chemiczny w stanie surowym w procentach  
b = skład chemiczny po wyprażeniu w procentach

Ogniotrwałość zwykła sP		165/167	165/167
Przed wypaleniem	Porowatość względna w %	nie ozn.	3,2
	Ciężar objętościowy	„	2,40
	Ciężar właściwy	„	2,61
Po wypaleniu w temp. 1460°	Porowatość względna w %	„	16,6
	Ciężar objętościowy	„	1,88
	Ciężar właściwy	„	2,30
	Rozszerzalność liniowa	„	+8,3

U w a g a: Próbkę nr 2 po wypaleniu „rozwarstwiła się“ tworząc szczeliny dochodzące do 2 mm

Skały jaspisowe nie stanowią grubszych kompleksów, a przeciwnie tworzą one jedynie smugi i soczewki o stosunkowo nieznacznych miąższościach, przy czym jaspisom towarzyszą inne skały, jak margle i łupki krzemionkowe. Mimo to jednak zajęto się tymi skałami krzemionkowymi bliżej, chcąc uzyskać dane co do ich własności fizycznych i chemicznych oraz możliwości wykorzystania ich dla celów przemysłu materiałów ogniotrwałych. Uczyniono to tym bardziej, ponieważ podobne skały typu radiolarytowego znane są i z innych rejonów Karpat.

Próbka została pobrana ze wspomnianego wyżej potoku spływającego z Góry Lanckorońskiej. Stanowi ona odmianę jaspisu zielonego, ściśle

mówiąc jasnozielonego o odcieniu oliwkowym, zbitego, o strukturze zlewnej, na spękaniach zasmarowanej delikatną powłoczką związków żelaza i manganu.

W szlifie mikroskopowym w świetle spolaryzowanym widoczny jest chalcedon, stanowiący tło skalne. Tworzy on większe ziarna, często o budowie odśrodkowo promienistej lub też agregat drobnoziarnisty z domieszką substancji ilastej. Kwarcu detrytycznego brak. Widoczne są jedynie tu i ówdzie drobnutkie ziarenka minerałów ciężkich. W badanych przez nas szlifach wyjątkowo tylko można było obserwować w masie chalcedonu nieoznaczalne szczątki organiczne.

Badana próbka jaspisu (radiolarytu) spod Góry Lanckorońskiej wykazała następujący skład chemiczny:

	a	b
Strata prażenia	1,62	—
SiO <sub>2</sub>	93,65	95,21
TiO <sub>2</sub>	0,10	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,12	1,14
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,68	0,68
CaO	2,35	2,39
MgO	0,36	0,36
K <sub>2</sub> O + Na <sub>2</sub> O	0,11	0,11

a = skład chemiczny w stanie surowym w procentach

b = skład chemiczny po wyprażeniu w procentach.

Ogniotrwałość zwykła została określona na 169 sP.

## GEZY

Skały gezwowe występują w różnych obszarach Karpat fliszowych wśród osadów kredowych. Nasze zainteresowanie wzbudziły skały gezwowe, znajdujące się na arkuszach 1 : 100 000 Wadowice i Bochnia.

Na arkuszu Wadowice warstwy gezwowe zostały szczegółowo opisane przez M. Książkiewicza. Krótką ich charakterystykę zestawimy na podstawie badań wymienionego autora. W serii śląskiej zasadniczo one nie występują. Wiążą się przede wszystkim z serią podśląską, w której niekiedy zaznacza się ich dwudzielnosc i w związku z tym można mówić o dolnych i górnych warstwach gezwowych. Warstwy gezwowe są wieku dolnokredowego i zapewne odpowiadają wiekowo warstwom grodzisko-ostrygowym, łupkom wierzowskim i warstwom lgockim. Rozwinięte są one w kilku płatach, jak np. w Woźnikach między Lanckoroną i Jastrzębią, w Barwałdzie Górnym, między Radoczą i Tłuczanią. Miąższość warstw gezwowych wynosi 150 ÷ 250 m.

Warstwy gezwowe tworzą według M. Książkiewicza serię „piaskowców porowatych, białych lub żółtawych, słabo wapiennych lub pozbawionych węgla wapnia, cienkoławicowych, przegradzanych wąskimi wkładkami łupków jasnych, szarawych lub zielonawych... Piaskowce w szlifie okazują się zazwyczaj skałami typu „gaize“, złożonymi z ziarn kwarcu i dużej ilości spikul gąbek“.

W szlifach mikroskopowych poprzecznych do uwarstwienia skały M. Książkiewicz obserwował warstewki bogatsze w spikule gąbek, uboż-

sze zaś w ziarna kwarcu, które występują na przemian z warstewkami złożonymi przeważnie z ziarn kwarcu. Spikule są schalcedowane, a kanały spikul wypełnione są też zazwyczaj chalcedonem, rzadziej opalem i kalcytem. Wyjątkowo spikule zachowane są w opalu. Spoiwo złożone jest przeważnie z drobnoziarnistego chalcedonu, w którym widoczne są płyty opalowe. Niekiedy znów gezy mają spoiwo opalowe, spikule są zwapniałe, a chalcedonu jest mało. W różnych jednak odmianach zaznaczają się pewne swoiste odrębności. W postaci domieszek występują w gezach łyszczyki, skalenie, glaukonit a także piryty.

W partiach górnych gezy przechodzą często w odmiany rogowcowe barwy niebieskawej, przypominające rogowce mikuszowickie z warstw lgockich.

Informacje w sprawie występowania gezów na arkuszu Bochnia uzyskaliśmy dzięki uprzejmości Doc. Dr K. Skoczylas-Ciszewskiej. Jak się okazuje, występują one w warstwach lgockich, tworząc wkładki i soczewki wśród serii piaskowców w różnym stopniu zsylikowanych. Towarzyszą im w postaci cienkich wkładek, choć rzadko, typowe dla warstw lgockich czarne łupki krzemionkowe.

Opisane utwory występują u czoła nasunięcia śląskiego, gdzie zachowały się jako kry tektonicznie porozrywane i zredukowane, wyciśnięte spod kredy dolnej płaszczojiny śląskiej. Wiązać je należy z jednostką podśląską.

Geby warstw lgockich na arkuszu Bochnia występują głównie w Porąbce Uszewskiej (powiat Brzesko), gdzie ciągną się na dość znacznej przestrzeni aż na tereny gromady Łysa Góra. Poza tym stwierdzono je w Podjasieniu, gdzie wzgórze 361 n. p. m. jest zbudowane z tych skał.

Na arkuszu Wadowice pobrano próbki do badań laboratoryjnych na terenie wsi Jastrzębia, położonej na zachód od Lanckorony, w powiecie Wadowice. Wzgórze z punktem wysokościowym 432 n. p. m., znajdujące się na południe od wsi, jest zbudowane z gezów. Nie ma tutaj naturalnych ani sztucznych odsłoneń i dlatego próbki wzięto z rumoszu, przy czym próbkę nr 1 ze wschodnich zboczy tego wzgórza, natomiast próbkę nr 2 spod punktu triangulacyjnego. Gezy obu prób odznaczają się tym, że nie mają smug rogowcowych.

Na arkuszu Bochnia próbki do badań wzięto z Porąbki Uszewskiej. Próbka nr 3 pochodzi ze wzgórza zwanego Rogal (punkt wysokościowy 273 n. p. m.), wznoszącego się na zachód od drogi biegnącej przez wieś. W gezach tych występują smugi ciemnych, niebieskawych rogowców. Próbkę nr 4 wzięto ze wzgórza z punktem wysokościowym 387 n. p. m., położonego na wschód od wspomnianej drogi. Jest to ten sam typ skały co w próbce nr 3, z tą jednak różnicą, że smugi rogowców występują tutaj w większej ilości.

Ogólnie możemy powiedzieć, że gezy z Porąbki Uszewskiej odznaczają się znacznie mniejszą zawartością kwarcu detrytycznego, w porównaniu do gezów ze wsi Jastrzębia, a niekiedy są go niemal zupełnie pozbawione. Spikule gąbek rozrzucone są w szlifie mikroskopowym nierównomiernie.

Skład chemiczny omawianych gezów i ich własności fizyczne przedstawiono na tabeli 3.

Tabela 3

## Wyniki badań laboratoryjnych geżów

Składniki	nr 1 (Jastrzębia)		nr 2 (Jastrzębia)		nr 3 (Porąbka- Uszewska)		nr 4 (Porąbka- Uszewska)	
	a	b	a	b	a	b	a	b
	Strata prażenia	1,78	—	1,55	—	1,38	—	1,27
SiO <sub>2</sub>	91,83	93,49	94,05	95,46	95,03	96,36	94,25	95,38
TiO <sub>2</sub>	0,20	0,20	0,20	0,20	0,10	0,10	0,10	0,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,32	3,38	1,75	1,78	2,33	2,36	2,45	2,48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,56	1,59	1,70	1,73	0,40	0,41	0,70	0,71
CaO	0,45	0,46	0,21	0,21	0,38	0,39	0,43	0,44
MgO	0,13	0,13	0,10	0,10	0,13	0,13	0,20	0,20
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	nie oznaczono				0,72	0,74	nie oznacz.	

U w a g a: a = skład chemiczny w stanie surowym w procentach  
b = skład chemiczny po wyprażeniu w procentach

Ogniotrwałość zwykła sP		167	167/169	171/173	169/171
Przed wypaleniem	Porowatość względna w %	nie ozn.	nie ozn.	24,1	18,5
	Ciężar objętościowy	„	„	1,95	2,10
	Ciężar właściwy	„	„	2,64	2,64
	Porowatość względna w %	„	„	25,8	23,0
Po wypaleniu w temp. 1460°	Ciężar objętościowy	„	„	1,71	2,12
	Ciężar właściwy	„	„	2,36	2,37
	Rozszerzalność liniowa	„	„	+ 2,95	+ 3,16

## DIATOMITY

Diatomity z Karpat fliszowych po raz pierwszy opisał J. Kotlarczyk (1955). Stwierdził on je w Karpatach Przemysko-Sanockich wśród warstw krośnieńskich. Tworzą one skałę barwy jasnokremowej, po zwietrzeniu żółtoszarej, skałę lekką, nie wykazującą warstwowania.

Pod mikroskopem, jak podaje J. Kotlarczyk, widoczne są w tej skałe liczne okrzemki, bardzo dobrze zachowane w masie opalowej, gźdzenie-

Tabela 4

## Wyniki badań laboratoryjnych diatomitów

Składniki	nr 1 (Kuźmina-Bircza)		nr 2 (Huta-Poręby)		nr 3 (Huta-Poręby)	
	a	b	a	b	a	b
Strata prażenia	7,85	—	7,66	—	7,60	—
SiO <sub>2</sub>	79,51	86,73	83,73	90,70	78,00	84,40
TiO <sub>2</sub>	0,40	0,43	0,20	0,22	0,20	0,22
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,70	9,44	5,48	5,93	10,28	11,12
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,45	1,57	0,74	0,80	1,37	1,48
CaO	0,88	0,93	0,85	0,92	1,30	1,41
MgO	0,98	1,06	1,05	1,14	0,63	0,68
K <sub>2</sub> O+Na <sub>2</sub> O	n i e o z n a c z o n o					

U w a g a: a = skład chemiczny w stanie surowym w procentach

b = skład chemiczny po wyprażeniu w procentach

Ogniotrwałość zwy- kła sP		poniżej 158	poniżej 158	poniżej 158
Przed wypaleniem	Porowatość wzglę- dna w %	37,0	35,6	31,2
	Ciężar objętościowy	1,23	1,27	1,37
	Ciężar właściwy	2,21	2,04	2,20
Po wypaleniu w temp. 1460°	Porowatość wzglę- dna w %	8,8	20,6	21,1
	Ciężar objętościowy	1,96	1,60	1,56
	Ciężar właściwy	nie ozn.	nie ozn.	nie ozn.
	Rozszerzaln. liniowa	-14,9	-10,5	-15,7

gdzie przechodzącej w chalcedon. Domieszkę stanowi substancja ilasta, a zupełnie podrzędnie występują kwarczec detrytyczny i minerały ciężkie. Wielkość ziarn detrytycznych dochodzi do 0,05 mm.

Podobne skały obserwował M. Kamiński w Karpatach Dynowskich, gdzie wiązać je należy z eoceńskimi łupkami menilitowymi. Wykazują one pewną zmienność, zaznaczającą się między innymi w barwie, która może być jasnokremowa lub biała. Na powierzchni zwierzałej skała przybiera barwę kremowóżółtą.

W Karpatach Przemysko-Sanockich próbkę (nr 1) do badań technologicznych pobrano według wskazówek J. Kotlarczyka w punkcie położonym nieopodal gościńca pomiędzy Kuźminą i Birczą, stanowiącego odcinek gościńca Sanok—Przemysł.

W Karpatach Dynowskich wzięto dwie próbki (nr 2 i nr 3) z miejscowości Huta-Poreby (powiat Brzozów), gdzie skały diatomitowe tworzą wkładki o grubości 0,5—1,0 m wśród łupków menilitowych. Próbka nr 3 w stosunku do próbki nr 2 stanowi wkładkę bardziej stropową. Makroskopowo wydawała się ona bardziej krzemionkowa, co jednak analizy chemiczne nie potwierdziły.

Wyniki badań laboratoryjnych karpackich diatomitów podaje tablica 4.

#### UWAGI NA TEMAT WŁASNOŚCI I PRZYDATNOŚCI OPISYWANYCH SKAŁ

Doświadczenia z praktyki przemysłu materiałów ogniotrwałych z ostatnich lat wykazały, że dobrą jakością wyrobów można wypracować zapewniając równomierne dostawy surowców choćby średniej jakości, utrzymujących jednak własności w określonych granicach. Umożliwiają one zachowanie ustalonych zabiegów produkcyjnych, gwarantujących wymaganą jakością wyrobów.

Zakłady przemysłowe produkujące krzemionkowe wyroby ogniotrwałe, stosowane do wykładania takich urządzeń cieplnych, jak piece martenowskie i szklarskie, komory w bateriach koksowniczych itp. mogą racjonalnie pracować jedynie wówczas, gdy zaopatrywane są w surowce o nie zmieniającym się praktycznie składzie chemicznym i własnościach fizycznych. Warunek ten może być spełniony przez odpowiednią zasobność złoża i jego jednorodność. Dlatego też dla oceny przydatności zbadanych skał krzemionkowych wymienione warunki geologiczne jako zasadnicze należy również brać pod uwagę.

Rozpatrując zebrane dane charakteryzujące własności omawianych skał<sup>3</sup> oraz sposób ich występowania można przedstawić następujące uwagi.

#### PIASKOWCE

Pod względem zawartości  $\text{SiO}_2$  spośród zbadanych kilku odmian wyróżniają się piaskowce węglowieckie z Krasnej Małej, w których po wyprażeniu zawartość  $\text{SiO}_2$  wynosi ponad 96,5%, a nawet sięga liczby 97%, przyjętej jako dolna granica dla stosowanych w przemyśle kambryjskich kwarcytów krystalicznych z Gór Świętokrzyskich. Ilość obecnej w skale glinki odpowiada normom dla takich surowców, wynosi bowiem w najgorszym przypadku 1,24%.

Gorzej kształtuje się zawartość  $\text{SiO}_2$  w piaskowcach z okolicy Baliogrodu (Rabe, Bystre), wahając się przeciętnie w granicach 93 — 94%. Ujemnie również zaznacza się w nich  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wynosząc znacznie powyżej 2% i dochodząc do 4,78%.

<sup>3</sup> Badania technologiczne zostały wykonane w Instytucie Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach.

Najmniej interesujące są piaskowce z Kóz. Mała zawartość  $\text{SiO}_2$ , duża ilość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{CaO}$ , a poza tym duża zmienność w składzie chemicznym wyrażająca się znacznymi wahaniami w zawartości  $\text{CaCO}_3$ , która dochodzi w pewnych przypadkach do 20%, dyskwalifikuje te piaskowce jako surowiec dla celów przemysłu materiałów ogniotrwałych.

Piaskowce węglowieckie i z okolicy Baligrodu (Rabe, Bystre), odznaczają się dość wysoką ogniotrwałością zwykłą (sP 169 ÷ 171), niższą jednak od ustalonej dla naszego przemysłu. Piaskowce lgockie z Kóz wykazują niską temperaturę topnienia, a mianowicie poniżej  $1580^\circ\text{C}$  i są z tego względu zupełnie nieodpowiednie dla potrzeb przemysłu ogniotrwałego.

Ciężar właściwy omawianych skał po wypaleniu jest różny. Najbardziej zasobne w  $\text{SiO}_2$  odmiany piaskowców, a mianowicie piaskowce węglowieckie, wykazują wielkości 2,30 i 2,33  $\text{G/cm}^3$ , co świadczy o daleko posuniętym przeobrażeniu kwarcu (w krystobalit?) po ogrzaniu do  $1460^\circ\text{C}$ , przy jednocześnie niewielkim przyroście objętości, rozszerzalność liniowa jest bowiem rzędu od 3,2 do 4,4%. Taki sposób przeobrażenia się wynika między innymi z korzystnego uziarnienia surowca oraz z obecności w nim pokaźnej ilości składników „mineralizujących”, która wynosi około 33 — 36%.

Podany skład mineralny, jak i wynikający z niego skład chemiczny, nie jest również bez wpływu na mały wzrost porowatości względnej piaskowców węglowieckich po wypaleniu, wymienione bowiem składniki „mineralizujące” powodują spiekanie się skały. Należy przypuszczać, że piaskowce powyższe miękną znacznie poniżej temperatury topnienia, co należy uznać ze cechę niekorzystną.

Odmienne nieco zachowują się w podobnych warunkach temperaturowych piaskowce z okolicy Baligrodu. Przy znacznie niższej zawartości  $\text{SiO}_2$  oraz obecności tylko około 15% minerałów innych poza kwarcem i przy uziarnieniu kwarcu mieszczącym się w szerszych granicach, piaskowce te po ogrzaniu do  $1460^\circ\text{C}$  wykazują ciężar właściwy dość wysoki, wynoszący od 2,54 do 2,57, co dowodzi powolnego przeobrażania się. Nie mniej skały te przy tak nieznacznym przeobrażeniu się wykazują przyrost liniowy: rzędu od 6 do 7% oraz bardzo duży wzrost porowatości względnej, a mianowicie: od 2,5 do 4,0% przed wypaleniem na: od 13,6 do 17,0% — po wypaleniu. Uwidocznili się w tym przypadku niedostatek składników działających „mineralizująco” oraz mniej korzystne uziarnienie.

Omówione cechy należy więc uznać za wydatnie obniżające własności piaskowców z okolicy Baligrodu, co łącznie z niekorzystnym składem chemicznym dyskwalifikuje je jako surowiec dla przemysłu materiałów ogniotrwałych.

Ze względu na przedstawione własności, jak i prawdopodobnie duże zasoby można więc uznać tylko piaskowce węglowieckie za interesujące w pewnym sensie przemysł materiałów ogniotrwałych, o ile okażą się one w złożu jednorodne. Jako ich cechy charakterystyczne należy wymienić.

Zawartość $\text{SiO}_2$	96,6 ÷ 97,0%
„ $\text{Al}_2\text{O}_3$	0,9 ÷ 1,2%
„ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,3 ÷ 0,5%
Ciężar właściwy w stanie surowym	2,66
Ciężar właściwy po wypaleniu w 1460°C	2,30 ÷ 2,33%
Porowatość względna w stanie surowym	10,7 ÷ 15,3%
Porowatość względna po wypaleniu w 1460°C	16,9 ÷ 20,3%
Ogniotrwałość zwykła	171 sP
Rozszerzalność liniowa po wypaleniu w 1460°C	3,2 ÷ 4,4%

Omawiane piaskowce mogą być użyte do produkcji ogniotrwałych wyrobów krzemionkowych, charakteryzujących się stałością objętości, jednak niską ogniotrwałością pod obciążeniem, a więc wyrobów dla przemysłu koksowniczego. Mogą być także wprowadzone w określonej, ale raczej w niedużej ilości do mas na inne wyroby krzemionkowe, od których nie wymaga się bardzo wysokiej ogniotrwałości zwykłej i pod obciążeniem, jak również wysokiego „punktu kropłowego“.

#### ROGOWCE

Rogowce mikuszowickie zawierają, jak wykazała próbka z Kalwarii — Brodów, około 94%  $\text{SiO}_2$ . Zmienia się ona przy tym niekiedy dość znacznie, zależnie od zawartości kalcytu. Większą ilość  $\text{SiO}_2$  zanotowano w rogowcach menilitowych z Równego, a mianowicie 95,44%, ale i w tych rogowcach zależnie od miejsca ich występowania zawartość krzemionki się zmienia. Zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w rogowcach mikuszowickich wynosi powyżej 2%, w rogowcach zaś menilitowych 1,7%.

Rogowce odznaczają się niewysoką ogniotrwałością zwykłą, wynoszącą 165/167 sP. Szybkość ich przeobrażania się w czasie ogrzewania jest wysoka, a porowatość względna znaczna. Jak to w części opisowej podano, w rogowcach menilitowych ciężar właściwy po wypaleniu do 1460°C wynosi 2,30, rozszerzalność liniowa 8,3%, porowatość względna przed wypaleniem 3,2%, po wypaleniu zaś w 1460°C — 16,6%.

Opisane cechy oraz charakter występowania rogowców powodują nieprzydatność ich dla obecnych potrzeb produkcyjnych przemysłu materiałów ogniotrwałych.

#### RADIOLARYTY (jaspisy)

Skały te odznaczają się nieregularnym charakterem występowania, małą zawartością  $\text{SiO}_2$  i niską temperaturą topnienia, wynoszącą 169 sP i z tych względów nie mogą wzbudzać zainteresowania.

#### GEZY

Zawartość  $\text{SiO}_2$  w tych skałach waha się po wyprażeniu w granicach 93,5—94,4%, więc leży poniżej wymagań. Tak samo zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  jest na ogół wyższa od normy, gdyż waha się w granicach od 1,78 do 3,38%. Zawartość tlenków żelaza jest zmienna i wynosi od 0,4 do 1,7%.



Ogniotrwałość zwykła gezów w zależności od ich składu chemicznego waha się od 167 do 173 sP, przy czym korzystniej pod względem tej własności przedstawiają się niektóre gezy z Porąbki Uszewskiej (powiat Brzesko), a mianowicie odmiana odpowiadająca próbce nr 3. Posiada ona po wyprażeniu 96,4%  $\text{SiO}_2$  i odznacza się ogniotrwałością zwykłą 171/173 sP.

Odmiana ta charakteryzuje się dość szybkim przeobrażaniem się w czasie ogrzewania (ciężar właściwy po wypaleniu w  $1460^\circ\text{C}$  — 2,36) oraz wysoką porowatością względną (25,8%), jednak bardzo nieznacznie przekraczającą porowatość względną skały surowej, która wynosi 24,1%. Ta wysoka porowatość skały powoduje między innymi małą jej rozszerzalność liniową w czasie wypalania, wynoszącą około 3%, gdyż przyrost objętości poszczególnych ziarenek, z których zbudowana jest skała mieści się w porach jej właściwych. Stosunkowo znaczna zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oraz wysoka porowatość są cechami ujemnymi, w zasadzie dyskwalifikującymi surowiec.

#### DIATOMITY

Niska zawartość  $\text{SiO}_2$ , wysoka ilość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  i innych składników oraz niska ogniotrwałość zwykła w pełni dyskwalifikują ten surowiec do produkcji wyrobów ogniotrwałych. Niemniej jednak należy uznać diatomity za interesujące dla innych celów ze względu na bardzo drobnoziarnistą strukturę, obecność 80—90% krzemionki w większości bezpostaciowej, niski ciężar właściwy i objętościowy w stanie naturalnym. Mogą one znaleźć zastosowanie, co będzie szerzej omówione w artykule Zb. Guzka, Zb. Świąckiego i Zb. Tokarskiego<sup>4</sup>, w stanie surowym jako materiał do izolacji cieplnej i dźwiękowej, a także w połączeniu z innymi surowcami ceramicznymi po normalnym procesie produkcyjnym mogą być wykorzystane do otrzymania wyrobów izolacyjnych o niskim ciężarze objętościowym. W przypadku zastosowania zabiegów, powodujących oczyszczenie albo wzbogacenie surowca można spodziewać się jego przydatności jako wypełniacza w różnych produktach chemicznych lub jako nośnika do katalizatorów.

\*

Podsumowując powyższe uwagi można zauważyć, że niektóre piaskowce karpaccie, odpowiadające własnościami chemicznymi i fizycznymi lub zbliżone do piaskowców węglowieckich, o ile odznaczają się jednorodnością i występują w dużych zasobach — mogą znaleźć zastosowanie dla określonych celów w przemyśle materiałów ogniotrwałych. W tym też kierunku powinny być prowadzone dalsze prace poszukiwawcze. Okazuje się, że takie skały krzemionkowe występujące w Karpatach fliszowych, jak rogowce, gezy, radiolaryty i diatomity dla obecnych potrzeb produkcyjnych przemysłu materiałów nie nadają się.

Doc. Dr K. Skoczylas-Ciszewskiej i Mgr Cz. Peszатовi składamy serdeczne podziękowanie za pomoc w zebraniu próbek do badań laborato-

<sup>4</sup> Artykuł przygotowany do druku w Biuletynie Przemysłu Materiałów Ogniotrwałych.

ryjnych. Dziękujemy też Mgr Inż. St. Jusze za uwagi odnośnie występowania piaskowców węglowieckich w Krasnej Małej, a Mgr Inż. J. Kotlarczykowi za wskazanie miejsca występowania diatomitów w okolicy Kuźminy-Birczy.

Katedra Złóż Surowców Skalnych  
Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie  
i Katedra Ceramiki Politechniki Wrocławskiej  
Nadesłano we wrześniu 1957 r.

### PIŚMIENNICTWO

- GAWĘŁ A. (1951) — O procesach sylikacji w karpaccich utworach fliszowych. *Rocz. Pol. Tow. Geol.* 20, z. 1—2, str. 169—177. Kraków.
- GOBLOT H. (1928) — O budowie geologicznej Karpat na północ od Krosna. *Spraw. Państw. Inst. Geol.* 4, z. 3—4, str. 442—464. Warszawa.
- KAMIENSKI M. (1937) — O minerałach arsenowych z fliszu karpacciego okolicy Leska. *Arch. Mineral.*, 13, str. 1—8. Warszawa.
- KONIOR K. (1938) — Zarys budowy geologicznej brzegu karpacciego w obrębie arkusza Biała-Bielsko. *Wyd. PAU. Pr. geol.* 5. Kraków.
- KOTLARCZYK J. (1955) — O występowaniu diatomitu we fliszu Karpat Polskich. *Prz. Geol.* z. 5, str. 244. Warszawa.
- OPOLSKI Z. (1927) — Sprawozdanie z badań geologicznych na arkuszach Wola Michowa, Lisko, Ustrzyki Górne, *Spraw. Państw. Inst. Geol.*, 4, z. 1—2, str. 226—245. Warszawa.
- OPOLSKI Z. (1930) — Zarys tektoniki Karpat między Osławą-Lupkowem a Użo-kiem Siankami. *Spraw. Państw. Inst. Geol.* 5, str. 617—658. Warszawa.
- PRZEGLĄD CZYNNOŚCI KOMISJI FIZJOGRAFICZNEJ PAU W LATACH 1920/21 i 1921/22 (1922) — *Spraw. Kom. Fizjograf.* 55, 56, str. 7—8. Kraków.
- REGIONALNA GEOLOGIA POLSKI (1951) — 1, Karpaty, z. 1. *Stratygrafia.* Kraków.
- SUJKOWSKI Z. (1933) — Niektóre spongolity z Tatr i Karpat. *Spraw. Państw. Inst. Geol.* 7, z. 4, str. 712—733. Warszawa.
- SWIDZIŃSKI H. (1947) — Słownik stratygraficzny północnych Karpat fliszowych. *Biul. Państw. Inst. Geol.* 37. Warszawa.

Marian KAMIENSKI and Zbigniew TOKARSKI

### NOTES ON SOME ROCK IN THE CARPATHIAN FLYSCH, AND ON THEIR SIGNIFICANCE FOR THE INDUSTRY OF FIRE CLAY MATERIALS

#### Summary

Preliminary field investigations and laboratory studies were intended to elucidate whether there exist, on the area of the Flysch Carpathians, rocks suitable for utilization by the industry of fire clay materials for the manufacture of siliceous products (Dinas).

The authors have paid special attention to rocks with secondary silicification, and to siliceous rocks of organic origin.

As example for rocks disclosing processes of silicification may serve, in the first place, the sandstones from the Lgota (Aptian-Albian) beds. These strata show facial differences, depending upon their geographical location. Therefore, in their investigations, the authors have paid attention to three regions, situated (going from west towards east): a) in the Silesian Beskid and in Beskid Mały; b) in the region of Węglówka near Krosno; c) in the region of Baligród, south of Lesko.

Upon the first-named area the authors collected samples, for technological investigation, within the range of a large quarry at Kozy near Bielsko-Biała. — In the region of Węglówka near Krosno, there was taken into account the variety of Lgota sandstones which in geological literature have been called the Węglówka sandstones; samples of these beds were taken at locality Krasna Mała. — In the region of Baligród, the authors studied sandstones which heretofore have been ascribed to the Eocene, and in which once traces of realgar had been found. In view of our present knowledge, these sandstones should be assigned to the Cretaceous. Investigations are being carried out for subdivision of the Cretaceous deposits which here are most interesting. The sandstones from which samples for investigation have been collected at localities Rabe and Bystre, the authors are tentatively assigning to the Lgota beds, due to their structure disclosing tendency of silicification of their cementing mass.

Amongst siliceous rocks of organic origin, there were investigated sediments like hornstones, radiolarites, gaizes and diatomites.

The authors investigated the Mikuszowice hornstones and the hornstones strata of the menilite beds. The former constitute a fairly continuous horizon, developed at the top of the Lgota beds in the Western Carpathians. These hornstones, of bluish, at times dark-grey colour, are chalcedonic spongiolites. A sample for investigation was taken from locality Kalwaria—Brody, in Wadowice district.

Hornstones rocks, from the bottom of the menilite shales (Eocene), form upon the entire area of the Carpathians a continuous complex of varying thickness. As a rule, they are brown in various hues, even nearly black at times; sometimes, again, they are almost white. A sample for investigation was taken from an outcrop, situated at locality Równie (Krosno district), from the series of menilite shales of the northern flank of the Bóbrka fold.

Carefully investigated were radiolarites collected from regions situated on Wadowice sheet of the 1 : 100 000 map. According to M. Książkiewicz, on top of the Mikuszowice hornstones or of the Lgota beds, there are superimposed variegated argillaceous shales which, going downwards, assume a siliceous character. These siliceous shales are accompanied by siliceous green marls and by thick beds of green or red radiolarites (jasper). They are well exposed at Lanckorona, near Kalwaria Zebrzydowska; from this locality too the authors took, for investigation, a sample of green or — to be exact — light-green, radiolarite showing an olive hue.

Gaizes, occur in the Carpathians amidst the Lower Cretaceous beds; they are principally connected with the Sub-Silesian series. Samples for investigation have been collected on the area of village Jastrzębia, Wadowice district, and of village Porąbka Uszewska, Brzesko district.

The presence of diatomites has recently been ascertained in the Przemyśl—Sanok Carpathians, amidst the Krosno beds, and in the Dynów Carpathians, where

they seem to be connected with the Eocene menillite shales. They disclose a certain variability consisting, i. a., in a varying colour which is either light-yellow or white. In the Przemyśl—Sanok Carpathians, the authors took their sample from an outcrop situated next to the highway Kuźmina—Bircza, which constitutes a section of the main highway Sanok—Przemyśl; in the Dynów Carpathians, samples were collected from locality Huta—Poręby, Brzozów district.

In the Polish text authors have presented in detail the results of their petrographical and technological investigations of the above enumerated rocks. The problem of their usefulness for the production of fire clay products may be summarized as follows:

### Sandstones

Among several investigated varieties, distinguished are, as to their content of  $\text{SiO}_2$ , the Węglówka sandstones from Krasna Mała (Krosno district, in which after roasting, the  $\text{SiO}_2$  content amounts to over 96.5%, and even reaches 97%, which latter figure is considered the lower limit for crystalline quartzites used in the industry of siliceous products. The content of alumina in these sandstones corresponds to standard values, amounting to 1.24% in the most unfavourable conditions.

A less favourable content of  $\text{SiO}_2$  was found in the sandstones from the Baligród region (Lesko district); at an average, this content oscillates between 93 and 94%. Unfavourable too is the percentage of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , which considerably exceeds 2% and reaches as high as 4.78%.

Least interesting, as to their technological usefulness, happen to be the sandstones from Kozy. Here their low content of  $\text{SiO}_2$ , their large percentage of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{CaO}$ , and furthermore their marked variability in chemical composition renders these sandstones unfit for use as raw material of the industry of fire clay materials.

The Węglówka sandstones and the sandstones of the Baligród region show a fairly high normal fire resistance (p. c. = pyrometer cone 169/171), which, however, is lower than the standard limit established for Polish industry. The Lgota sandstones from Kozy disclose a low melting temperature, namely less than  $1580^\circ\text{C}$ , and due to this fact they are totally unsuitable for use in the fire clay industry.

Other features referring to the investigated Carpathian sandstones, i. e. specific and volumetric weight and relative porosity of these raw materials before and after roasting at  $1460^\circ\text{C}$ , and their linear elongation have been tabulated in the Polish text.

On the basis of their thus discussed properties, as well as of their probably very extensive deposits, it is only the Węglówka sandstones which may be considered interesting for the industry of fire clay materials, — provided that their deposits prove to be homogeneous within reasonable limits. As to their characteristic features there should be mentioned:

Content of $\text{SiO}_2$	96.6 — 97.0%
Content of $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.9 — 1.2%
Content of $\text{Fe}_2\text{O}_3$	0.3 — 0.5%
Specific weight of raw material	2.66
Specific weight after roasting at $1460^\circ\text{C}$	2.30 — 2.33
Relative porosity of raw material	10.7 — 15.3%

Relative porosity after roasting at 1460°	16.9 — 20.3%
Normal fire resistance	p. c. 171
Linear elongation after roasting at 1460°C	3.2 — 4.4%

The discussed Węglówka sandstones may be utilized for the manufacture of fire proof siliceous products, characterized by constant volume; since, however, their degree of fireproofness, when under load, is low, they might be used for purposes of the coke industry. This sandstone material may also be added in a certain, rather insignificant, proportion to material prepared for such other siliceous products for which no specially high fire resistance, normal and under load, has been specified.

### Hornstones

The Mikuszowice hornstones from Kalwaria—Brody possesses about 94%  $\text{SiO}_2$ ; it undergoes changes, depending of its calcite content. A higher percentage of  $\text{SiO}_2$  has been observed in the menilite hornstones from Równie, reaching 95.44%; in this forma-hornstones, however, the silica content varies also, depending upon the locality of the outcrop. In the Mikuszowice hornstones the content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  exceeds 2%, while it is 1.7% in the menilitic hornstones.

The hornstones rocks disclose a fairly low normal fire resistance, amounting to p. c. 165/167. During heating this rock changes rapidly; its relative porosity is high. The specific weight, after roasting to 1460°C, is 2.30, its linear elongation 8.3%; its relative porosity is 3.2% before roasting, and 16.6% after roasting at 1460°C.

These features as well as the manner of occurrence of these hornstones rocks render them unsuitable for use in the fire clay industry.

### Radiolarites

These rocks reveal an irregular geological occurrence; also they show a low melting temperature, reaching but p. c. 169. Due to these features, this rock is of no interest to the industry.

### Gaizes

The  $\text{SiO}_2$  content in these rocks oscillates, after roasting, between 93.5 and 96.4%, — thus is relatively high, although lying below required standards. Likewise the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content usually exceeds standard values, varying between 1.78 and 3.38%.

The normal fire resistance of gaizes oscillates between p. c. 167 and 173; somewhat more favourable are some varieties from Porąbka Uszewska where this value reaches p. c. 171/173.

These latter varieties are featured by a fairly rapid change during roasting; they show a high relative porosity (25.8%) which, however, but slightly exceeds the relative porosity of the raw rock amounting to 24.1%. This high relative porosity causes, inter alia, its slight linear elongation during roasting, amounting only to about 3%; — this is due to the fact that the increase in volume of the individual grains constituting this rock is taken up by the pores characteristic for this rock. The relatively high content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and the high porosity are adverse features which essentially disqualify this rock for industrial use.

### Diatomites

These rocks show: a low content of  $\text{SiO}_2$ , a high one of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and of other components; furthermore a low normal fire resistance. These features fully justify disqualification of this raw material for use in the fire clay industry.

Yet, diatomites should be considered as valuable for other purposes, owing to their very fine-grained structure, their content of 80—90% of, mostly amorphous, silica, and their low specific and volumetric weight in raw condition. They may be utilized as insulating material, and — after purification or enrichment — they might be of use as filler in various chemical products, or as basis for catalysts.

Summarizing the above discussions the authors point out that some Carpathian sandstones which by their chemical and physical properties are corresponding to or are similar to the Węglówka sandstones, might be utilized for certain purposes in the fire clay industry, — if their are homogenous and occur in great resources. Therefore, research should be continued along these principles. Furthermore, it seems to be certain that some of the siliceous rocks which appear in the Carpathian Flysch, like hornstones, gaizes, radiolarites and diatomites, can not be utilized for the present day production requirements of the fire clay industry.