

Ryszard WYRWICKI

Litologia i właściwości ceramiczne zasiarczonych skał ilastych neokomu z Olszewic (niecka tomaszowska)

W profilu neokomu Olszewic wydzielono trzy kompleksy litologiczno-surowcowe: I – czarnych, bezwapiennych, piaszczystych mułków kaolinitowo-beidellitowych z glaukonitem i pirytem; II – ciemnoszarych, piaszczystych, wapiennych mułków beidellitowo-illitowych; III – czarnych, ilastych mułków chlorytowo-illitowych, słabo wapnistych, zawierających liczne zooklasty. Pod względem technologicznym skały te reprezentują surowce plastyczne bardzo niskotopliwe, przydatne tylko do produkcji wyrobów o czerepie porowatym w bardzo ograniczonym zakresie. Nadmierna zawartość związków siarki, częściowo powodujących brak trwałości tworzywa ceramicznego, a częściowo emitowanych do atmosfery jako SO_2 , czyni surowce nieprzydatnymi dla ceramiki budowlanej.

WSTĘP

Przedsiębiorstwo Geologiczne w Warszawie, Zakład w Łodzi, realizując wieloletni program poszukiwań surowców dla cienkościennej ceramiki budowlanej, zainicjowany i opracowany przez Państwowy Instytut Geologiczny, wykonało 10 otworów wiertniczych wzdłuż wychodni neokomu na południowy wschód od cegielni w Wawale. Wyniki tych otworów pogłębiają dotychczasową znajomość geologii obszaru, a rezultaty badań litologii skał i ich cech surowcowych rozszerzają ogólną wiedzę na temat wpływu fitogenicznej substancji organicznej i różnorodnych związków siarki na szeroko rozumiane właściwości ceramiczne i pośrednio na ocenę praktycznej przydatności tego rodzaju skał. Nieczęsto się bowiem zdarza, by skały ilaste, które zamierza się wykorzystać w ceramice budowlanej, były tak bogate i w substancję organiczną, i w siarczki oraz siarczany.

W profilu neokomu Olszewic występują skały o bardzo zmiennej litologii. Poznano ją drogą analizy granulometrycznej, derywograficznej, rentgenowskiej i chemicznej. Właściwości ceramiczne określono analizując cechy technologiczne skał oraz własności fizyczne wypalonego z nich tworzywa ceramicznego i jego przemiany w funkcji temperatury w zakresie 850–1150°C. Skorzystano przy tym

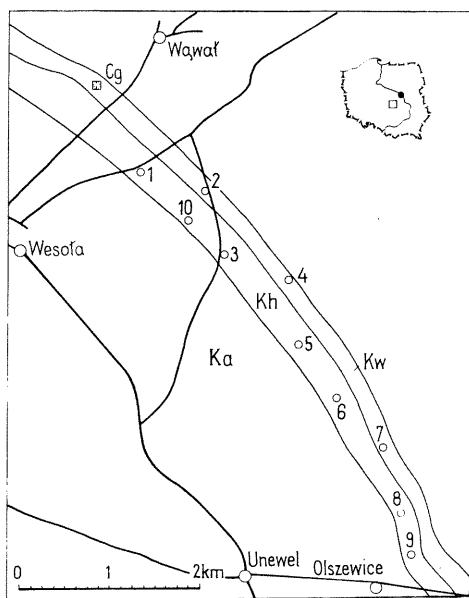


Fig. 1. Lokalizacja otworów wiertniczych
Location of boreholes

1-10 - otwory wiertnicze; Ka - alb; Kh - hoteryw; Kw - walanżyn; Cg - cegielnia

1-10 - boreholes; Ka - Albanian; Kh - Hauterivian; Kw - Valanginian; Cg - brick-yard

z metody krzywych wypalania surowca. Wyniki tych analiz, analizy porównawczej litologii z właściwościami ceramicznymi oraz płynąca z tej analizy ocena surowcowa są treścią niniejszego artykułu.

Autor składa podziękowanie Dyrekcji Zakładu Przedsiębiorstwa Geologicznego w Łodzi za zainteresowanie tematem, udostępnienie materiału do badań i zezwolenie na wykorzystanie w publikacji.

ZARYS GEOLOGII

Obszar badań leży na południowy zachód od Wąwatu (fig. 1), gdzie ilaste osady neokomu od dziesiątków lat stanowią surowiec dla miejscowej cegielni. Otwory zaprojektowano tak, by znalazły się w obrębie granic wschodni hoterywu i walanżynu, przedstawionych na rękopiśmiennej mapie odkrytej 1:50 000, stanowiącej podstawę *Mapy geologicznej Polski* w skali 1:200 000 ark. Kielce. Ogółem odwiercono 10 otworów, a rezultaty badań dość znacznie odbiegają od oczekiwanych. Tylko w czterech profilach stwierdzono skały neokomu (fig. 2). W trzech otworach do 15 m głębokości nie osiągnięto spągu kwarcowych piasków albskiej „serii białogórskiej”, a w pozostałych również wierconych do 15 m nie przebito niewątpliwych osadów czwartorzędowych. Ze spostrzeżeń tych płynie wniosek, że granice neokomu na długości ok. 5 km mają bardzo zawiły przebieg. Nie można przy tym wykluczyć, że dzieje się tak za sprawą tektoniki nieciągłej.

Skały kredowe w przeważającej części obszaru pokrywa znacznej grubości czwartorzęd. Składają się nań głównie osady piaszczyste i gliny zwałowe oraz podrzędnie mułki. Piaszki są głównie drobno- rzadziej średnio- i gruboziarniste, zailone lub zglinione, ze żwirem skał północnych, rdzawe, żółte i brunatne. Gliny zwałowe są piaszczyste, brązowe z różnoziarnistym żwirem i pojedynczymi otoczkami o średnicy do 8 cm.

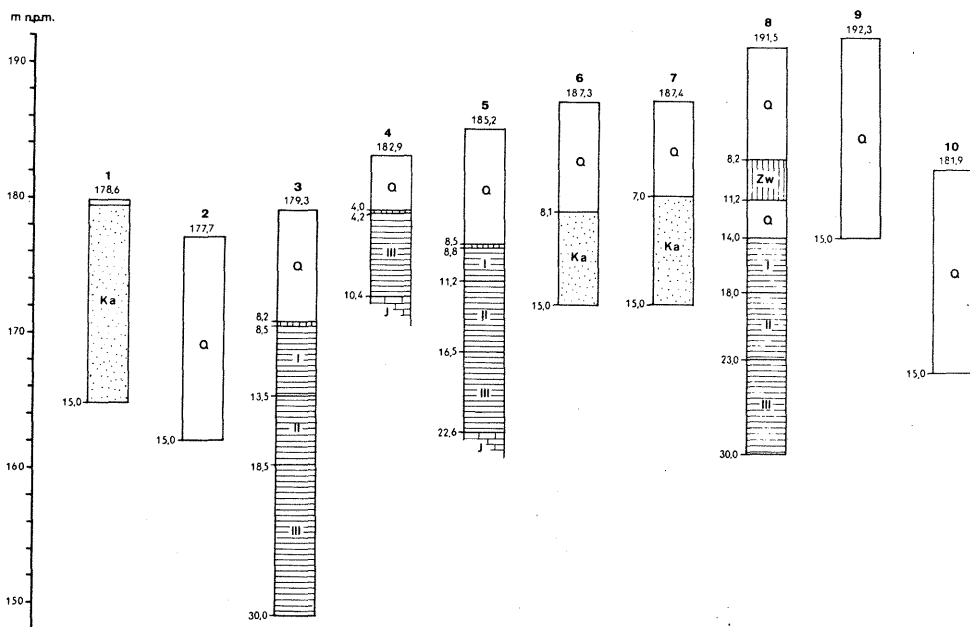


Fig. 2. Schematyczne profile wiertnicze

Schematic borehole columns

Q – czwartorzęd; Zw – zwietrzelina skał ilastych neokomu; Ka – piaski „serii białogórskiej” albu; J – wapienie jury; I–III – skały ilaste neokomu z podziałem na kompleksy litologiczno-surowcowe

Q – Quaternary; Zw – waste mantle of clayey Neocomian rocks; Ka – Albian sands of Biała Góra series; J – Jurassic limestones; I–III – Neocomian clayey rocks divided into lithological-raw material complexes

Należy zauważyć, że w spągu czwartorzędu, na granicy z neokomem występuje cienka, 0,2–0,5 m, warstwa osadów, które z racji cech litologicznych należy zaliczyć – zdaniem autora – do zwietrzliny skał ilastych neokomu. W profilach 3 i 5 jest to il mułkowy brązowy z brunatnymi „żyłkami”, w profilu 4 – piaszczysty il ciemnożółty i w profilu 8 – mułek ilasty Rudy z laminami mułku piaszczystego. Są to utwory bezwapienne. Podobne makroskopowo utwory stwierdzono w profilu 8 na głęb. 8,2–11,2 m. Są to: mułek ilasty szary z brunatnymi laminami (0,3 m), il pstry czerwono-brunatno-szary (1,0 m) i niżej – il brązowy z laminami piaszczystego iłu pstrego (1,7 m), zawierający drobne, epigenetyczne konkracje margliste. Zdaniem autora, ten 3-metrowy zespół występujący wśród osadów klastycznych stanowi redeponowaną w czwartorzędzie zwietrzelinę neokomu. Nie można wszakże wykluczyć – choć jest to mało prawdopodobne – że są to przemieszane osady neogenu.

Najpełniej wykształcone osady neokomu stwierdzono w otworze 3 (fig. 2), w którym przewiercono 21,5 m nie osiągając ich spągu. Na podstawie makroskopowych cech litologicznych, składu granulometrycznego, zawartości minerałów ilastych i kalcytu wydzielono w tym profilu trzy kompleksy litologiczno-surowcowe:

I – czarnych, bezwapiennych mułków piaszczystych;

II – ciemnoszarych, piaszczystych mułków wapienistych;

III – czarnych, plastycznych mułków ilastych.

Mięszość I kompleksu wynosi 2,9–5,0 m. Biorąc pod uwagę, że w jego stropie występuje zwietrzelina, można wnosić, że mięszość pierwotnie była i być może

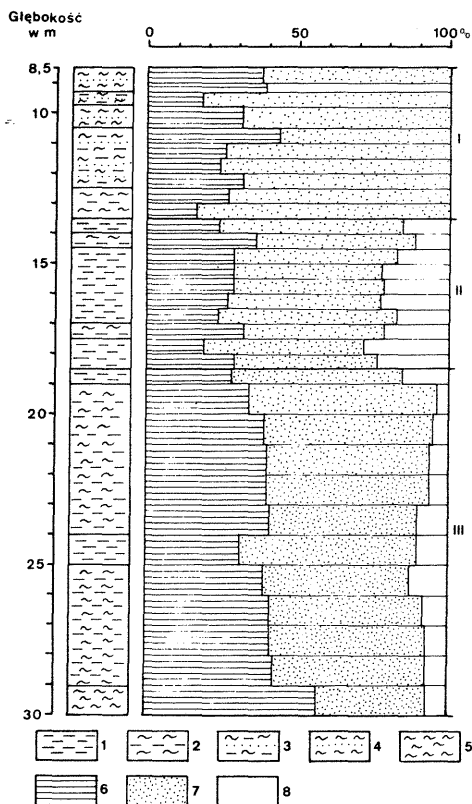


Fig. 3. Profil litologiczny otworu 3
Lithologic column of borehole no. 3

1 - mulki; 2 - mulki ilaste; 3 - ilaste mulki piaszczyste; 4 - ily piaszczyste; 5 - ily; 6 - minerały ilaste; 7 kwarc i inne; 8 - kalcyt; I-III - kompleksy litologiczno-surowcowe

1 - silts; 2 - clayey silts; 3 - clayey sandy silts; 4 - sandy clays; 5 - clays; 6 - clay minerals; 7 - quartz and the remaining minerals; 8 - calcite; I-III - lithological-raw material complexes

jest, w miejscach dotychczas nieznanach, większa od 5 m. Miąższość II kompleksu jest stała i wynosi 5 m, zaś kompleksu III zmienia się w granicach 6,1–11,5 m. Zważywszy że w profilu 5, w którym znane są spąg i strop III kompleksu, a jego miąższość wynosi tylko 6,1 m oraz, że w profilach 3 i 8, przy miąższości 7 i 11,5 m, spągu nie osiągnięto, można przypuszczać, że dno zbiornika sedimentacyjnego charakteryzowało się zróżnicowaną konfiguracją. Prawdopodobnie procesy sedimentacyjne wypełniały w pierwszej kolejności zagłębienia w jurajskim podłożu, a skały II kompleksu osadziły się na wyrównanym już dnie. Za taką sugestią zdaje się przemawiać również i to, że w profilach 4 i 5, w których kompleks III jest cienki, osady walażynu leżą bezpośrednio na jurze. W tych profilach brak jest 1,4-metrowej miąższości piaszczystych osadów beriasu, znanych w niedalekim Wąwale i szczegółowo opisanych przez W. Kubiawicz (1980).

Charakterystykę litologiczną kompleksów I–III oparto na wynikach analiz: derywatograficznej i zawartości składników gruboziarnistych oraz marglu próbek pobranych z każdego marszu wiercenia 3 oraz wynikach analiz: derywatograficznej, rentgenowskiej i chemicznej próbek skomasowanych, reprezentujących całe kompleksy.

Tabela 1

Skład granulometryczny i mineralny osadów ilastych neokomu z otworu 3

Fracje	Głębokość w m		
	8,5 – 13,5	13,5 – 18,5	18,5 – 30,0
	I	II	III
> 5,0 mm	0,03	0,00	0,04
2,0 – 5,0	0,06	0,05	0,09
1,0 – 2,0	0,06	0,07	0,14
0,5 – 1,0	0,07	0,34	0,52
0,06 – 0,5	37,88	11,34	4,61
10 – 60 µm	28,1	41,9	24,1
5 – 10	5,8	9,5	9,9
2 – 5	7,5	10,4	11,9
< 2	20,5	26,4	48,7
Suma	100,00	100,00	100,00
Minerały ilaste + glaukonit	29,7	32,5	41,0
Glaukonit	+++	+	+
Kwarc	60,5	42,0	48,4
Kalcyt	0,0	22,2	9,1
Syderyt	1,6	2,4	0,0
Piryt	4,2	0,3	0,5
Gips	2,0	nw	nw
Substancja organiczna	2,0	0,6	1,0

+++ liczny, + ilości śladowe, nw – nie wykryto, I–III – kompleks litologiczno-surowcowy

CHARAKTERYSTYKA ILASTYCH OSADÓW NEOKOMU

KOMPLEKS I

Kompleks ten budują czarne warstwy iłu z cienkimi laminami drobnoziarnistego piasku, mułku ilastego, mułku z licznymi blaszkami jasnego łyszczyku, mułku piaszczystego i mułkowego piasku, występujące w spągu szarobrunatnego mułku. O proporcji głównych składników, minerałów ilastych i kwarcu informuje fig. 3. Osady te są bezwapienne, nie zawierają pylastego kalcytu, a jedynie w spągu znaleziono śladowe ilości wapiennych zooklastów.

Ogólnie wśród badanych utworów osady tego kompleksu są (tab. 1) najuboższe we frakcje iłową i najbogatsze w piaskową, w zasadzie wyłącznie drobnoziarnistą. Frakcji grubszych jest znikomo mało, niemniej spełniając wymóg *Instrukcji w sprawie zakresu ...* (1969) zostanie podany ich skład. Składnikami gruboziarnistymi, tj. o frakcji > 2 mm, są wyłącznie ułamki pirytowych kongrecji w ilości 0,04–0,23‰. Frakcje 1,0–2,0 mm (0,01–0,06‰) stanowią głównie ziarna mlecznego

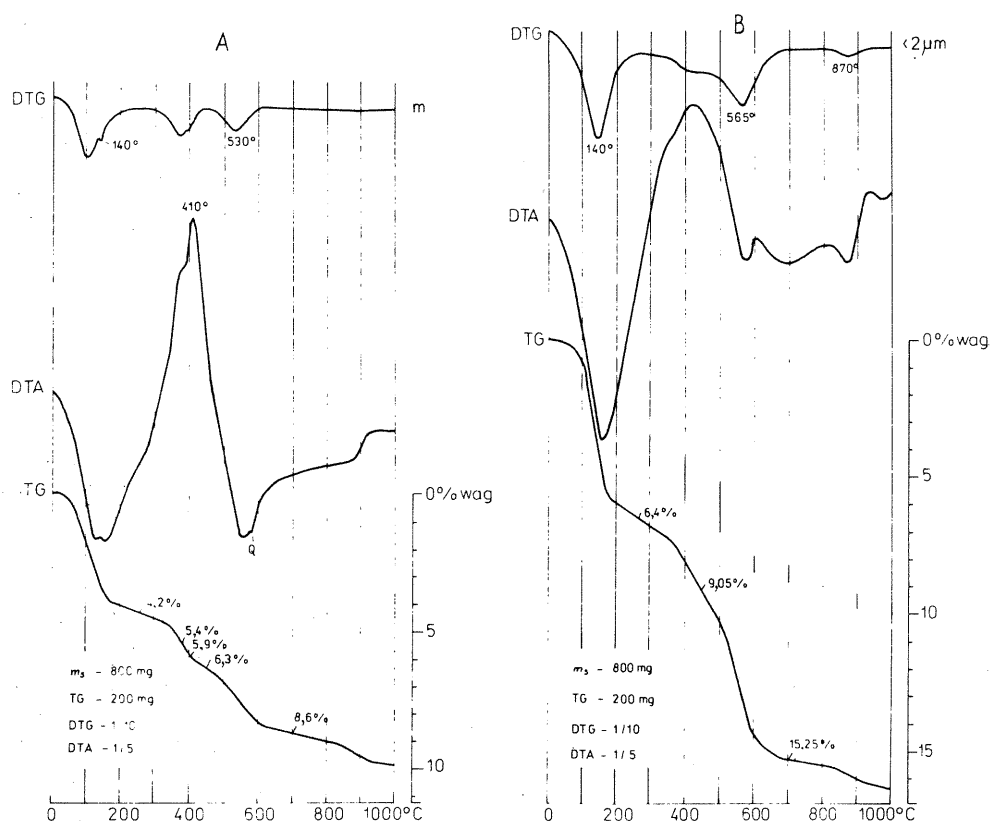


Fig. 4. Derywatogramy: A – surowca kompleksu I, B – frakcji ilowej
Derivatographs of the 1st complex raw material (A) and its clay grade (B)

i przezroczystego kwarcu, podrzędnie ułamki rurkowych kongrecji pirytowych i pojedyncze ziarna skaleni. We frakcji 0,5–1,0 mm (0,03–0,13%) stwierdzono, oprócz wyżej wymienionych składników, blaszki muskowitu, brunatne ułamki zwęglonych roślin (fitoklasty) oraz groniaste, zielone ziarna glaukonitu i ułamki wapiennych skorupki – zooklasty. Frakcja 0,06–0,5 mm, stanowiąca ponad 1/3 osadów, składa się głównie z ziarn kwarcu i podrzędnych, zielonych granułów glaukonitu oraz blaszek muskowitu.

Składnikami skałotwórczymi są minerały ilaste, kwarc i substancja organiczna. Jak wykazuje analiza derywatogramów (fig. 4) i dyfraktogramów, minerały ilaste tworzą zespół beidellitowo-kaolinitowo-illitowy. Łącznie z glaukonitem w poszczególnych warstwach (fig. 3) stanowią one 16–44%. Średnia ważona dla całego kompleksu wynosi 29,3% i jest zgodna z wynikiem uzyskanym z analizy próbki reprezentującej cały kompleks (tab. 1). Zawartość kwarcu łącznie ze skaleniami w poszczególnych warstwach wynosi 54–81% (średnia ważona ok. 60%), a substancji organicznej 0,7–2,9%, przy czym obserwuje się, że ilość tej ostatniej jest ogólnie wprost proporcjonalna do zawartości minerałów ilastych. Składnikami akcesorycznymi są: syderyt – od ilości śladowych do 3,1%, piryt – nieco ponad 5%, i minerały skaleniowe, wśród których zidentyfikowano tylko plagioklasy. Ponadto w stropowej

części kompleksu stwierdzono gips, który zważywszy bliskość strefy wietrzenia jest epigenetyczny.

Z punktu widzenia surowcowego szkodliwym składnikiem w tym kompleksie jest jedynie piryt.

KOMPLEKS II

Kompleks ten składa się z warstw szarobrunatnego mułku ilastego, brunatnego mułku piaszczystego oraz szarobrunatnych mułków ilastych przewarstwianych ilem czarnym z licznymi zooklastami. Są to osady wapniste (reakcja z HCl intensywna). O proporcji głównych składników skałotwórczych: minerałów ilastych, kwarcu i kalcytu informuje fig. 3.

Osady tego kompleksu w stosunku do utworów kompleksu I są ogólnie bogatsze we frakcję iłową (tab. 1) i frakcje mułkowe, uboższe natomiast we frakcję piaskową, również drobnoziarnistą. Frakcje grubsze, choć jest ich również znikomo mało, mają jednak nieco odmienny skład petrograficzny. Frakcję >2,0 mm stanowią głównie zooklasty, podrzędnie – grudki silnie zlitfikowanego, czarnego iłowca i jasnoszarego mułowca. Zawartość zooklastów, które w surowcach ceramicznych są składnikiem szkodliwym – margiel, w poszczególnych warstwach wynosi 0,00–0,13 ‰. Frakcję 1,0–2,0 mm (0,02–0,62 ‰) stanowią zooklasty w ilości 0,01–

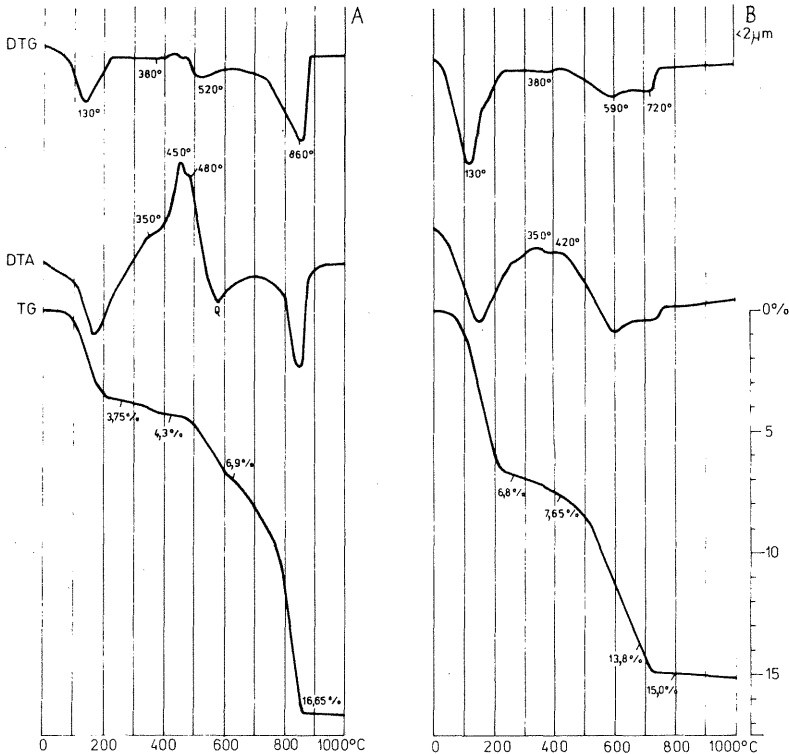


Fig. 5. Derywatogramy: A – surowca kompleksu II, B – frakcji iłowej
Derivatograms of the IInd complex raw material (A) and its clay grade (B)

0,21% oraz grudki zliyfikowanego mułowca i pojedyncze ziarna kwarcu. We frakcji 0,5–1,0 mm (0,08–0,78%) stwierdzono zooklasty w ilości 0,02–0,61‰, bardzo dobrze obtoczone ziarna kwarcu, kwarcu ze skaleniami, drobne granule pirytu, a ponadto – w jednej tylko warstwie – pojedyncze ziarna glaukonitu. Frakcja 0,06–0,5 mm składa się głównie z ziarn kwarcu, podrzędnie – blaszek muskowitu i akcesorycznych granul glaukonitu.

W składzie mineralnym dominują: minerały ilaste, kwarc i kalcyt. Jak wykazuje analiza derywatogramów (fig. 5) i dyfraktogramów, minerały ilaste tworzą zespół beidellitowo-chlorytowo-illitowy. Zawartość ich w poszczególnych częściach kompleksu (fig. 3) waha się od 18 do 36% (średnia ważona dla całego kompleksu 28%). Zawartość kalcytu w poszczególnych częściach wynosi 10,9–28,0‰ (średnia ważona 19,8‰). Obie te wartości są nieco mniejsze od uzyskanych z analizy derywatograficznej próbki reprezentującej cały kompleks (tab. 1). Kwarcu w całym kompleksie jest ok. 40%. Składnikami akcesorycznymi są: syderyt – od ilości śladowych do 11% (średnio ok. 2,5‰), piryt – do 0,5%, substancja organiczna – od 0,2 do 1,3% (średnio 0,6‰). Ponadto analiza rentgenowska wykazała znaczną zawartość skaleni, szacunkowo do 5%, przy czym występują tu plagioklasy i skalenie potasowe.

Składniki szkodliwe surowca ceramicznego reprezentują: margiel (w sensie ceramicznym) wykształcony jako zooklasty frakcji >0,5 mm, występujące w poszczególnych warstwach w ilości 0,05–0,91‰ (średnio 0,1‰), oraz piryt – do 0,5%. Grudki zliyfikowanego mułowca wymienione wśród składników gruboziarnistych zawierają 46–48% CaCO₃, wobec czego nie są składnikiem szkodliwym.

KOMPLEKS III

Kompleks ten jest litologicznie nader jednolity (fig. 3). Są to przewarstwiające się na przemian czarne i szarobrunatne ily oraz mułki mniej lub bardziej ilaste, ciemnoszare i czarne. Jedne i drugie są słabo wapniste, lecz zawierają więcej zooklastów niż osady kompleksu II.

W składzie granulometrycznym (tab. 1) ilościowo przeważa frakcja iltowa, zaś frakcji piaskowej, również drobnoziarnistej, jest tylko niecałe 5‰. Składniki gruboziarniste, tj. frakcja >2 mm, stanowią gruzłowe i rurkowe koncrecje piritowe, liczne, częściowo spirytyzowane zooklasty, zliyfikowane grudki jasnoszarego mułowca, również niekiedy spirytyzowane, oraz pojedyncze ziarna kwarcu. Zawartość tych składników wynosi 0,01–0,65% (średnio w kompleksie 0,13‰). Frakcja 1,0–2,0 mm (0,01–0,28%) składa się z wymienionych wyżej składników oraz liczniejszych ziarn kwarcu. Skład frakcji 0,5–1,0 mm (0,07–0,92%) jest podobny, przy czym obtoczone ziarna kwarcu dominują, a dodatkowo w osadach występujących na głębokości poniżej 24 m stwierdzono pojedyncze granule glaukonitu. Frakcja 0,06–0,5 mm ma skład analogiczny do składu opisanego w kompleksie II.

Składnikami skałotwórczymi są minerały ilaste, kwarc i kalcyt. Jak wykazuje analiza derywatogramów (fig. 6) i dyfraktogramów, minerały ilaste tworzą zespół chlorytowo-illitowy z akcesorycznym beidellitem. Zawartość ich w poszczególnych częściach kompleksu (fig. 3) wynosi 28–57% (średnia ważona 39%). Zawartość kalcytu waha się od 3,7 do 12,5% (średnia ważona 8,4%). Obie te wartości są bliskie wynikom uzyskanym z analizy derywatograficznej próbki reprezentującej cały kompleks (tab. 1). Kwarcu w całym kompleksie jest ok. 45%, a minerałów skaleniowych (tylko plagioklazów) mniej niż w kompleksie II i szacunkowo nie przekraczają one 3%. Składnikami akcesorycznymi są: substancja organiczna w ilości 0,6–1,1% (średnio ok. 1%) i piryt.

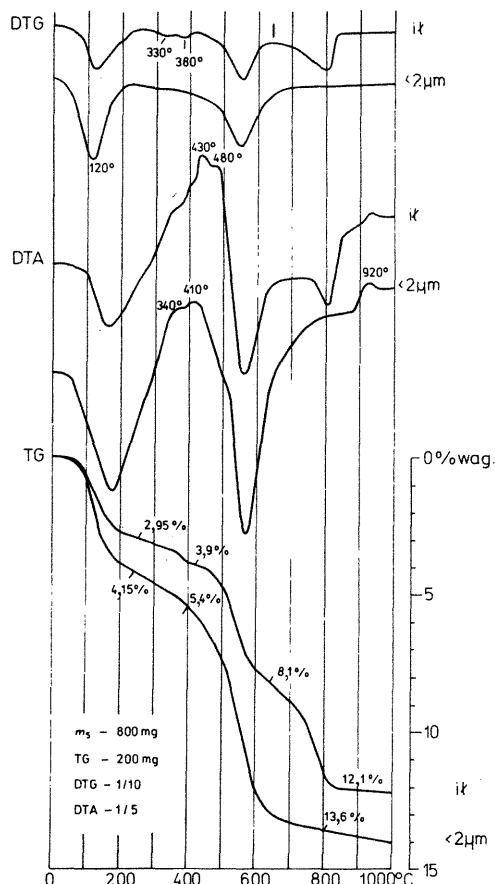


Fig. 6. Derywatogramy surowca i frakcji ilowej z kompleksu III
Derivatographs of raw material and its clay grade from the IIIrd complex

Składniki szkodliwe reprezentują: pirit i margiel w postaci zooklastów. Zawartość tych ostatnich oscyluje między 0,04 a 0,78% (przeciętnie 0,2%).

Sumując najistotniejsze cechy litologiczne, mające wpływ na właściwości ceramiczne i pośrednio na ocenę surowcową osadów neokomu rejonu Olszewic, każdy z kompleksów można scharakteryzować następująco.

Kompleks I wyróżnia się najmniejszą ilością minerałów ilastych, lecz największą wśród nich – minerału smektytowego – beidellitu, największą – substancji organicznej i siarczków żelaza, oraz brakiem kalcytu i zooklastów.

Kompleks II cechuje duża zawartość węgla wapnia, największa – skaleni, a najmniejsza – substancji organicznej i siarczków żelaza. Ilość marglu (w sensie ceramicznym) – zooklastów – w części warstw tego kompleksu przekracza 0,4% – wartość dopuszczalną dla surowców do produkcji cegły pełnej – a w całym kompleksie jest bliska 0,1%, tj. wartości dopuszczalnej dla surowców do produkcji ceramiki cienkościenniej.

Kompleks III charakteryzuje się największą zawartością minerałów ilastych, lecz najmniejszą wśród nich beidellitu, obecnością kalcytu <10% oraz marglu >0,1% w całym kompleksie i 0,4% w wielu jego częściach.

W świetle powyższych danych, podział neokomu na trzy kompleksy litologiczno-surowcowe jest, zdaniem autora, w pełni uzasadniony. Pozostaje do ustalenia

ich pozycja stratygraficzna. Osady z profilu Olszewic paleontologicznie nie były badane, z czego trudno odnieść ich pozycję do schematu biostratygraficznego. Niemniej, na podstawie cech litologicznych i ich analogii do pobliskiego profilu w Wąwale, można się pokusić o korelację litostratygraficzną. Zdaniem autora kompleks III odpowiada kompleksowi dolnemu (walańżynowi dolnemu) „.... ilów i ilowców miejscami pylastych ...”, kompleks II – kompleksowi górnemu (walańżynowi górnemu) „.... mułowców piaszczystych, miejscami marglistych, z podrzędnymi przewarstwieniami luźnych mułków piaszczystych z licznymi blaszkami muskowitu ...”, wydzielonych przez A. Witkowskiego (1969, str. 22) w rejonie Tomaszowa Mazowieckiego i Wąwala, i wreszcie kompleks I – hoterywowi dolnemu, za czym przemawiają obfite ziarna glaukonitu i muskowitu (A. Witkowski, *op. cit.*). Powyższa korelacja dobrze koresponduje z ustaleniami W. Kubiłowicz (1980), przeprowadzonymi dla profilu w Wąwale. I tak kompleks III odpowiadałby, zdaniem autora, walańżynowi dolnemu, II – walańżynowi górnemu, zaś I – warstwowi 7 i 8 walańżynu górnego (hoterywu dolnego?).

Sumując powyższe rozważania dotyczące stratygrafii i wcześniej przedstawioną informację o niestwierdzeniu w rejonie Olszewic osadów, które wykształceniem litologicznym przypominałyby utwory beriasu, można powiedzieć, że neokom w okolicy Olszewic reprezentowany jest przez wapnisto-ilaste osady walańżynu i bezwapienne ilasto-piaszczyste osady hoterywu. Osady walańżynu leżą bezpośrednio na jurze.

WŁAŚCIWOŚCI CERAMICZNE

Tak jak zróżnicowany jest skład mineralny osadów z poszczególnych kompleksów, tak też odmienne są ich właściwości ceramiczne. Najdobitniejszy znalazło to wyraz na krzywych wypalania surowca (fig. 7–9), obrazujących tok przemian własności fizycznych tworzywa ceramicznego w funkcji temperatury.

Tworzywo ceramiczne uzyskane z surowca kompleksu I (fig. 7) – bezwapiennego mułku piaszczystego – charakteryzuje się:

- znaczną nasiąkliwością na zimno (N_z) bliską górnej granicy dla wyrobów porowatych ceramiki budowlanej, wolno malejącą z postępem temperatury wypalania;

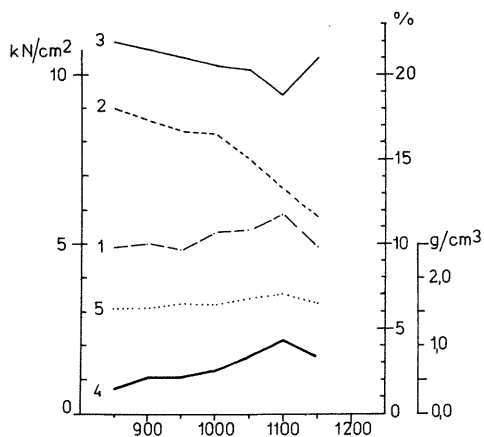
- dużą nasiąkliwością po gotowaniu (N_g) jeszcze wolniej malejącą, co sprawia, że współczynnik mrozoodporności ($N_z:N_g$) maleje od 0,82 do 0,70; wskazuje to na możliwy brak odporności na działanie mrozu lub odporność niepełną;

- bardzo małą i wolno zwiększającą się wytrzymałością na ściskanie (R_c), tak że tworzywo wypalone dopiero w temp. 1000°C ma wytrzymałość 0,7 R_c większą od 0,75 kN·cm² od najniższej wartości z dopuszczalnych kryteriami jakości dla surowców ceramiki budowlanej.

Ponieważ do temperatury maksymalnego spieczenia, wynoszącej 1100°C, nasiąkliwość N_z jest większa i to znacznie od 6,0% wag., z surowca kompleksu I można otrzymać tworzywo tylko o czerepie porowatym, o małej gęstości, co w tym przypadku może być traktowane jako zaleta. Sprawcą tej małej gęstości jest substancja organiczna, której w surowcu z kompleksu I spośród wszystkich kompleksów jest najwięcej.

Omawiany surowiec w temp. 1100–1150°C pęcznieje bardzo słabo, a topi się już w temp. 1230°C.

Tworzywo ceramiczne uzyskane z surowca kompleksu

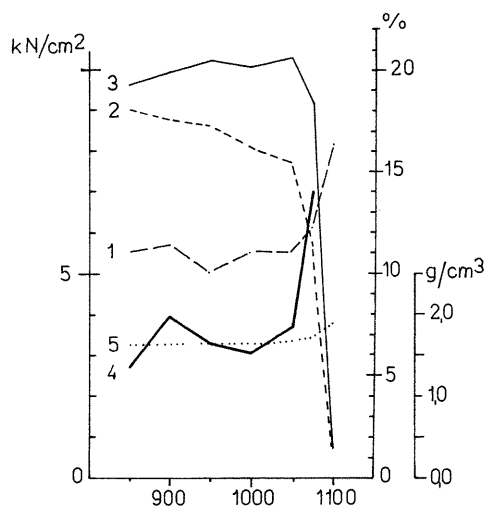


°C	1	2	3	4	5
850	9,8	18,0	21,9	0,78	1,54
900	10,0	17,3	21,5	1,09	1,55
950	9,6	16,7	21,0	1,05	1,61
1000	10,6	16,5	20,5	1,24	1,60
1050	10,8	15,0	20,3	1,63	1,68
1100	11,8	13,2	18,8	2,13	1,75
1150	9,9	11,7	21,0	1,70	1,62

Fig. 7. Krzywe wypalania surowca kompleksu I
Curves of calcination of the Ist complex raw material

Krzywe: 1 - S_c - skurczliwość całkowita w %, 2 - N_z - nasiąkliwość wodą na zimno, w % wag., 3 - N_g - nasiąkliwość wodą po gotowaniu, w % wag., 4 - R_c - wytrzymałość na ściskanie, w kN/cm², 5 - $C_{obj.}$ - gęstość tworzyna, w G/cm³

Number of curves: 1 - S_c - total shrinkage in %, 2 - N_z - water absorbability before heating in weight %, 3 - N_g - water absorbability after boiling in weight %, 4 - R_c - strength to compression in kN/cm², 5 - $C_{obj.}$ - volume density in g/cm³



°C	1	2	3	4	5
850	11,1	18,1	19,3	2,78	1,63
900	11,5	17,7	19,9	3,97	1,65
950	10,1	17,3	20,5	3,33	1,65
1000	11,1	16,2	20,2	3,09	1,63
1050	11,1	15,5	20,7	3,71	1,68
1075	12,3	11,5	18,4	6,99	1,73
1100	16,5	1,5	1,8	no	1,88

Fig. 8. Krzywe wypalania surowca kompleksu II
Curves of calcination of the IInd complex raw material

Objaśnienia jak na fig. 7

Explanations see Fig. 7

II (fig. 8) – piaszczystego mułku wapnisteo – charakteryzuje się dwoma zmiennymi dla surowców wapnistych fazami przemian cech fizycznych. W pierwszej fazie – powolnych przemian – w zakresie temp. 850–1050°C poszczególne parametry zmieniają się w bardzo małym zakresie. Zwraca tu uwagę potęgująca się w miarę wzrostu temperatury różnica między N_z i N_g , co sprawia, że współczynnik mrozoodporności sukcesywnie maleje od 0.94 do 0.62. Nieco większa w tym surowcu, w stosunku do surowca kompleksu I, zawartość minerałów ilastych, mniejsza – frakcji piaskowej, a przede wszystkim mniejsza – piryty sprawiają, że wytrzymałość na ściskanie (R_c) jest znacznie większa; 0,7 R_c tworzywa wypalonego w każdej temperaturze od 850 do 1050°C znacznie przekracza 1 kN/cm², tj. wartość najmniejszą z dopuszczalnych kryteriami dla surowców do produkcji ceramicznych wyrobów cienkościennych.

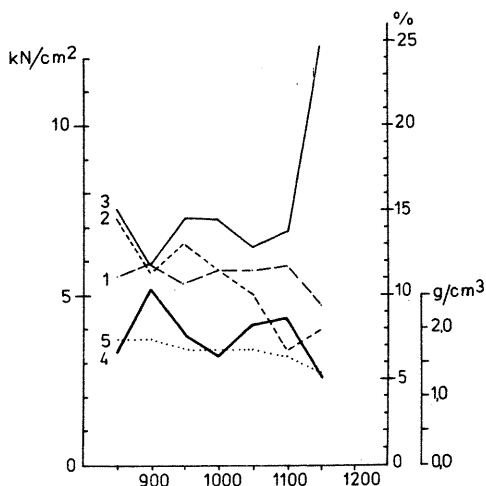
W drugiej fazie – spiekania – w zakresie temp. 1050–1100°C cechy tworzywa gwałtownie się zmieniają. Nasiąkliwość na zimno i nasiąkliwość po gotowaniu raptownie maleją, zaś wytrzymałość na ściskanie (R_c), skurczliwość całkowita (S_c) i gęstość ($C_{obj.}$) bardzo szybko zwiększają się. W temp. 1130°C następuje topnienie surowca. Należy zauważyć, że tworzywo spieczono, tj. charakteryzujące się nasiąkliwością $N_z < 6.0\%$, można otrzymać z omawianego surowca w interwale temperatur wynoszącym zaledwie 15°C, a wymagany interwał wynosi co najmniej 50°C.

Tworzywo ceramiczne uzyskane z surowca kompleksu III (fig. 3) – mułku ilastego najbogatszego w minerały ilaste, słabo wapnisteo – wyróżnia się zupełnie odmiennym tokiem przemian cech fizycznych. W przeobrażeniach tworzywa ceramicznego pod wpływem temperatury można tu wyróżnić fazę powolnych przemian w zakresie temp. 850–900°C oraz następującą tuż po niej fazę termicznego pęcznienia.

W pierwszej fazie tworzywo odznacza się korzystnymi własnościami. Będą one omówione poniżej, przy okazji formułowania oceny surowcowej. Tu wypada jedynie zwrócić uwagę, że wyroby o czerepie porowatym, gdyby miały być z tego surowca produkowane, nie mogą być wypalane w temp. >900°C.

W fazie termicznego pęcznienia przeobrażenia tworzywa mają przebieg normalny, tzn. gęstość, która jest miernikiem pęcznienia, sukcesywnie maleje, podobnie ogólnie wytrzymałość na ściskanie i nasiąkliwość na zimno, natomiast nasiąkliwość na gorąco zwiększa się (fig. 9). Rosnące wraz z temperaturą rozwarcie między krzywymi N_z i N_g informuje o zwiększeniu porowatości – jamistości tworzywa – a zarazem o coraz szczelniejszym zamykaniu jego zewnętrznej powierzchni. Prawie stała skurczliwość całkowita w zakresie temp. 950–1100°C ma związek z anizometrycznym pęcznieniem – laboratoryjne kształtki pęcznieją „na grubość”. Ma to uzasadnienie w blaszkowatym kształcie minerałów ilastych oraz w tym, że znaczna ich część jest ułożona równolegle do największych płaszczyzn kształtek. Temperatura topnienia jest niska i wynosi 1180°C.

Na obraz własności tworzywa ceramicznego i przebieg zmian tych własności pod wpływem temperatury wpływa zawartość składników szkodliwych – marglu i piryty – oraz odporność na działanie mrozu. Margiel – wykształcony jako zooklasty – w znaczącej dla oceny surowcowej ilości zawierają surowce kompleksów II i III. Tworzywo wypalone z tych surowców nie wykazało jednak szkodliwości tego składnika. Analiza derywatograficzna wyseparowanych zooklastów wykazała, że zawierają one 70–72% $CaCO_3$. Powinny one zatem powodować odpryski czerepu, a nie spowodowały tego, choć na powierzchni kształtek były widoczne białe ziarna długości 1–2 mm. Wyjaśnienie sprzeczności między ponadnormatywną ilością marglu w surowcu i jego tzw. aktywnością a brakiem szkodli-



°C	1	2	3	4	5
850	11,1	14,6	15,1	3,28	1,85
900	11,9	11,3	11,8	5,16	1,85
950	10,7	13,0	14,5	3,81	1,71
1000	11,5	11,5	14,3	3,23	1,70
1050	11,5	10,0	12,9	4,09	1,71
1100	11,7	6,7	13,7	4,31	1,58
1150	9,4	8,0	24,7	2,59	1,34

Fig. 9. Krzywe wypalania surowca kompleksu III
Curves of calcination of the IIIrd complex raw material

Objaśnienia jak na fig. 7

Explanations see Fig. 7

wego działania należy upatrywać w anizometrycznym wykształceniu marglu – zooklasty są cienkie i bardzo cienkie, choć ich średnice znacznie przekraczają 0,5 mm. Innymi słowy, siła rozsadzająca powstającego $\text{Ca}(\text{OH})_2$ jest w stosunku do wytrzymałości tworzywa zbyt mała, by powodować kruszenie tworzywa. Wniosek jaki z tych badań i obserwacji wynika jest następujący: w przypadkach, kiedy margiel ma pokrój blaszek, a taki przypadek jest wyżej opisany, dopuszczalna w surowcu jego zawartość może być większa od ilości określonej kryteriami bilansowości.

Największa ilość pirytu (tab. 1) – do 5% – występuje w surowcu kompleksu I. Analiza zawartości siarczanów rozpuszczalnych w wodzie metodą parafinową w tworzywie wypalonym z tego surowca w temp. 850°C wykazała bardzo obfite wykwyty soli, w ilości zagrażającej trwałości czerepu, w tworzywie wypalonym w temp. 900°C – wykwyty umiarkowane w ilości mogącej być szkodliwą, w tworzywie wypalonym w temp. 950°C – wykwyty w ilości śladowej, zaś w tworzywie wypalonym w pozostałych temperaturach objawów występowania soli nie stwierdzono.

Tworzywo uzyskane z surowca kompleksu II, najuboższego w piryt (tab. 1), nie wykazało występowania soli. Wypada tu zauważyć, że surowiec ten zawiera ponad 2% SO_3 , lecz siarka tylko w małej części związana jest w siarczkach.

Tworzywo uzyskane z surowca kompleksu III, zawierającego więcej niż w II kompleksie, ale mniej niż w I kompleksie pirytu (tab. 1), wypalone w temp. 850 i 900°C, wykazało śladowe ilości soli, zaś wypalone w temperaturze wyższej – brak objawów. Tu znów wypada przypomnieć, że w analizie chemicznej stwierdzono ponad 2,5% SO_3 (tab. 2).

Przyczyną, dla której autor koreluje obecność pirytu w surowcu z obecnością soli w tworzywie oraz przypomina znaczną zawartość SO_3 w surowcu i brak objawów występowania w tworzywie soli łatwo rozpuszczalnych w wodzie, jest chęć zwrócenia uwagi i zaakcentowania ważności tego zjawiska. To, że omawiane sole zawarte w tworzywie mają swe źródło w pirycie obecnym w surowcu jest prawdziwością dawno już ustaloną, m.in. przez S. Wolfkego (1964, 1965), i opisaną przez

Tabela 2

Skład chemiczny osadów ilastych neokomu (w % wag.)

Składniki	Kompleks litologiczno-surowcowy		
	I	II	III
SiO ₂	71.26	50.78	55.74
Al ₂ O ₃	9.40	9.56	15.70
TiO ₂	0.53	0.55	0.82
Fe ₂ O ₃	6.24	5.78	5.45
CaO	0.25	14.91	6.62
MgO	0.70	0.90	0.90
Na ₂ O	0.11	0.28	0.46
K ₂ O	1.48	1.58	1.80
SO ₃	3.20	2.16	2.64
Str. praż.	6.07	13.65	9.84
Suma	100.26	100.00	99.97

Analizy wykonała I. Wilk w Laboratorium „Geobud” Oddział w Opolu

Z. Tokarskiego i S. Wolfkego (1969). Regułą jest również brak łatwo rozpuszczalnych soli w tworzywie wypalonym z surowca zawierającego tylko siarczany.

Tworzywo z surowca kompleksu I wypalone w temp. 850–1000°C charakteryzuje się brakiem odporności na działanie mrozu, a wyniki te dobrze korelują ze współczynnikiem mrozoodporności wynoszącym w podanym zakresie temperatur 0.82–0.70. Tworzywo wypalone w temp. 1050°C i wyższej wykazało mrozoodporność całkowitą przez 25 cykli zamrażania i odmrażania. Tworzywo uzyskane z kompleksu II w zakresie temp. 850–1050°C odznacza się mrozoodpornością niepełną. Po 25 cyklach zamrażania i odmrażania ubytek tworzywa w formie bardzo małych drobin (tzw. pylenie) nie przekracza 5% wag. Wreszcie tworzywo porowate uzyskane w temp. 850–900°C z surowca kompleksu III jest w pełni mrozoodporne, zaś tworzywo spęcznione – niemrozoodporne.

Z rozważań tych wynika, że wykorzystanie omawianych surowców możliwe jest jedynie do produkcji wyrobów o czerepie porowatym.

WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE

Na podstawie ilości wody zarobowej i skurczliwości wysychania (tab. 3) osady wszystkich trzech kompleksów należy zaliczyć do surowców z pogranicza plastycznych i wysokoplastycznych, kwalifikujących się do produkcji wyrobów zarówno grubo-, jak i cienkościennych. Duże wartości obu parametrów są związane z obecnością minerału smektytowego – beidellitu, zdysocjowanych siarczanów i dodatkowo – w kompleksie I najuboższym w minerały ilaste – ze znaczną ilością drobnozdypergowanej substancji fitogenicznej, z natury swej hydrofilnej. I to sprawia, że omawiane surowce nie są lub są w bardzo małym stopniu wrażliwe na suszenie.

Tabela 3

Właściwości technologiczne

Właściwości	Kompleks litologiczno-surowcowy		
	I	II	III
Liczba Pfefferkorna masy	1,91	1,90	1,71
Woda zarobowa % wag.	35,3	38,8	35,8
Skureczliwość wysychania %	10,2	11,2	10,7
Temperatura topnienia °C	1230	1130	1180
Zakres temperatury wypalania tworzywa: °C			
- porowatego: teoretyczny	850 – 1100	850 – 1085	850 – 900
praktyczny	1050 – 1100	850 – 1050	850 – 900
- spieczonego	-	1085 – 1100	-
- spiecznionego	1100 – 1150	-	900 – 1150
Interwał temperatury wypalania tworzywa:			
- porowatego: teoretyczny	250	235	50
praktyczny	50	200	50
- spieczonego	-	15	-
- spiecznionego	50	-	250
Optymalna temperatura wypalania tworzywa porowatego	1050	850 – 900	850 – 900

Przemysł ceramiczny oczekuje, by interwał temperatury wypalania wyrobów wynosił co najmniej 50°C. Warunek ten w odniesieniu do wyrobów o czerepie porowatym, uwzględniając wyniki badań trwałości tworzywa w ujemnej temperaturze oraz zawartości siarczanów, spełnia z nawiązką surowiec kompleksu II. Surowce kompleksów I i III spełniają natomiast ten warunek bez pożądanego marginesu.

Do produkcji wyrobów o czerepie spieczonym żaden z surowców nie jest przydatny, ponieważ albo nie uzyskuje się z niego tworzywa spieczonego w ogóle (kompleksy I i III), albo też interwał temperatur wypalania jest < 50°C, jak to ma miejsce w przypadku surowca kompleksu II.

Tworzywo termicznie spiecznione otrzymano w większym interwale temperatury (tab. 3) z surowca kompleksu III. Gęstość tego tworzywa uzyskanego w temperaturze maksymalnego spiecznienia 1150°C wynosi 1,34 g/cm³, co wskazuje na współczynnik pęcznienia termicznego < 2,5. Dodatkowo, interwał między temperaturą maksymalnego spiecznienia a topnienia jest < 50°C. Nie rokuje to przydatności surowca kompleksu III do produkcji keramzytu.

OCENA SUROWCOWA

Z przedstawionych badań i analizy porównawczej własności i trwałości tworzywa ceramicznego ze składem mineralnym wynika, że z surowców ilastych neokomu okolic Olszewic można by produkować wyroby jedynie o czerepie porowatym. Wysoka plastyczność tych surowców wskazuje na ich przydatność do wytwarzania wyrobów cienkościennych – bez dachowych – a tym samym również do wy-

Własności tworzywa porowatego

Własności	Kompleks litologiczno-surowcowy		
	I	II	III
Temperatura wypalania °C	1050 – 1100	850 – 1050	850 – 900
Skurczliwość całkowita ‰	10,8 – 11,8	10,1 – 11,5	11,1 – 11,9
Nasiąkliwość N_2 ‰ wag.	15,0 – 13,2	18,1 – 15,5	14,6 – 11,3
Wytrzymałość na ściskanie $0,7 R_c$ kN/cm ²	1,15 – 1,50	1,95 – 2,60	2,30 – 3,60
Gęstość g/cm ³	1,68 – 1,75	1,63 – 1,68	1,85

robów drażonych i grubościennych. Własności tworzywa porowatego uzyskanego w skali laboratoryjnej przedstawiono w tab. 4. Wskazują one na możliwość produkcji wyrobów klas wyższych, lecz interwał temperatury ich wypalania, z wyjątkiem surowców kompleksu II, wynosi zaledwie 50°C i, co równie ważne, mieści się on w innym zakresie temperatury dla kompleksu I niż dla kompleksów II i III.

Istnieją jeszcze dwa aspekty wpływające na ocenę surowcową badanych osadów. Po pierwsze w niedalekim Wąwale w skałach neokomskich występują różnych rozmiarów kongrecje syderytowe (Z. Kozydra, R. Wyrwicki, 1975; W. Kubiawicz, 1980). W materiale z badanych otworów wiertniczych autor takich kongrecji nie stwierdził, co nie znaczy – zważywszy na częstość ich występowania – że w rejonie Olszewic ich brak. Takie kongrecje w surowcu stanowią istotne utrudnienie technologiczne w produkcji wyrobów drażonych i cienkościennych.

Po drugie oceniane osady zawierają – jak na surowce ilaste – bardzo dużo związków siarki, 2,1 – 3,2% SO_3 (tab. 2). Średnia ważona w całym profilu neokomu wynosi 2,66‰ SO_3 . Część ich pozostaje w tworzywie (gips), część zaś – szczególnie pochodząca z rozkładu pirytu – emituje w formie gazowej do atmosfery. Aby odpowiedzieć na pytanie ile agresywnego dwutlenku siarki emitowałaby rocznie cegielnia, dokonano następujących obliczeń. Założono, że będzie emitowana tylko połowa SO_3 zawartego w surowcu. Do wyprodukowania 1000 sztuk cegły pełnej potrzeba 2,8 m³ surowca o gęstości 1,8 Mg/m³. Z prostego rachunku wynika, że cegielnia produkując 5 mln sztuk cegły rocznie (zakład mały) wydalalaby 264 Mg SO_2 na rok, a produkując 40 mln sztuk (zakład duży) – 2112 Mg SO_2 na rok (średnio ok. 6,5 Mg SO_2 na dobę). Takie ilości dwutlenku siarki nie mogłyby pozostać obojętne na środowisko biologiczne.

W świetle ustaleń, dotyczących właściwości ceramicznych i wyników powyższych obliczeń, autor jest zdania, że ilaste osady neokomu – występujące nie tylko w okolicy Olszewic, ale także na całych wychodniach północno-wschodniego skrzydła niecki tomaszowskiej – nie powinny być traktowane jako surowiec dla przemysłu ceramiki budowlanej, a tym samym nie powinny być przedmiotem dalszych poszukiwań.

PIŚMIENICTWO

- INSTRUKCJA W SPRAWIE ZAKRESU I METODYKI BADAŃ DLA OKREŚLENIA PRZYDATNOŚCI ZŁÓŻ SUROWCÓW ILASTYCH I PIASKÓW DLA POTRZEB PRZEMYSŁU CERAMIKI BUDOWLANEJ (1969) – MB i PMB. Warszawa.
- KOZYDRA Z., WYRWICKI R. (1975) – Iły kredowe z Wąwału i Komprachcic oraz ich przydatność dla ceramiki budowlanej. *Prz. Geol.*, **23**, p. 68–71, nr 2.
- KUBIATOWICZ W. (1980) – Jura górna i kreda dolna we wschodnim obrzeżeniu niecki łódzkiej. W: *Przewodnik 52 Zjazdu Pol. Tow. Geol.*, p. 82–83.
- WITKOWSKI A. (1969) – Budowa geologiczna niecki tomaszowskiej. *Pr. Inst. Geol.*, **53**.
- TOKARSKI Z., WOLFKE S. (1969) – Korozja ceramicznych materiałów budowlanych. Wyd. Arkady. Warszawa.
- WOLFKE S. (1964) – Zagadnienie rozpuszczalnych soli siarczanowych przy dokumentowaniu złóż surowców ilastych ceramiki budowlanej. *Prz. Geol.*, **12**, p. 217–222, nr 5.
- WOLFKE S. (1965) – Pochodzenie związków siarki w surowcach ilastych i wyrobach ceramiki budowlanej. *Cer. Bud.*, nr 1 i 3.

Рышард ВYРВYЦКY

**ЛИТОЛОГИЯ И КЕРАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФАТОВАННЫХ,
ГЛИНИСТЫХ ПОРОД НЕОКОМА В ОЛЬШЕВИЦАХ
(ТОМАШОВСКАЯ ВПАДИНА)**

Резюме

На северо-западном борту меловой Томашовской впадины пробурено 10 скважин (фиг. 1). Скважины 2, 9 и 10 (фиг. 2) до глубины 15 м не вышли из четвертичных отложений. Скважины 1, 6 и 7 до глубины 15 м не достигли кварцевых песков альба. В остальных четырех скважинах 3, 4, 5 и 8 отмечены глинистые отложения неокома.

В разрезе неокома выделено три литологическо-сырьевые горизонта: I — чёрные безизвестковые песчаные суглинки с глауконитом и пиритом, II — темносерые, песчаные известковистые суглинки, III — чёрные, глинистые слабоизвестковистые суглинки (фиг. 3).

Образцы пород из скважины 3 изучались с точки зрения их гранулометрического (таб. 1) и химического (таб. 2) состава, а также дериватографическими (фиг. 3—6) и рентгенометрическими методами. Минеральный состав отдельных комплексов пород, установленный таким путем, представлен на таб. 1. В составе глинистых минералов I комплекса отмечена ассоциация: бейделлит—каолинит—иллит, во II комплексе — ассоциация бейделлит—хлорит—иллит и в III комплексе—иллит—хлорит. Рентгенометрическим методом установлено что осадки всех трёх комплексов содержат плагиоклазы, а породы II комплекса кроме того содержат до 5% калиевых полевых шпатов.

Технологические свойства глинистых пород представлены на таб. 3, а свойства выжженного из них керамического материала — на фиг. 7—9. Судя по этим данным, керамические свойства сырья всех трёх комплексов различны. Керамический материал полученный из сырья I комплекса, обжигаемый при температуре 850—950°C слабо морозоустойчив и содержит вредное количество сульфатных солей. Причиной является большое содержание пирита в этом сырье. Керамический материал, выжженный при температуре 850—1050°C из сырья II комплекса слабо морозоустойчив.

Материал, получаемый из сырья III комплекса расширяется при температуре 950°C. Все вместе взятое говорит о том, что пригодность этих пород для производства строительной керамики весьма ограничена. Свойства керамических материалов приведены в таб. 4.

Описываемое сырье содержит 2–3% SO_3 , значительная часть которого в случае его разработки и производства керамических изделий, уйдет в атмосферу. Поэтому автор предлагает не считать глинистые отложения неокома сырьем и не разрабатывать их залежей.

Ryszard WYRWICKI

LITHOLOGY AND CERAMIC PROPERTIES OF NEOCOMIAN SULFATED CLAYEY ROCKS FROM OLSZEWICE (TOMASZÓW TROUGH)

Summary

Ten boreholes were drilled in NW limb of the Tomaszów Trough (Fig. 1). Drillings nos. 2, 9 and 10 did not pierce Quaternary deposits up to 15 m below surface while in boreholes nos. 1, 6 and 7 Albian quartz sands were not encountered to the same depth. Clayey Neocomian rocks were recorded in the remaining four drillings – nos. 3, 4, 5 and 8.

The following three lithological-raw material horizons have been recognized in the Neocomian sequence: I – black, limeless sandy siltstones containing glauconite and pyrite. II – dark grey, sandy limy siltstones. III – black, clayey, slightly limy siltstones (Fig. 3). Rock samples from borehole no. 3 were subjected to several analyses i.e. grain size (Tab. 1), chemical (Tab. 2), derivatographical (Tab. 3–6) as well as X-ray one. Due to the results of these analyses the mineral composition of particular complexes has been determined (see Tab. 1). Clay minerals of the Ist complex comprise a beidellite-kaolinite-illite assemblages, in the IInd complex there is a beidellite-chlorites-illite assemblage and illite-chlorites assemblage has been recorded in the IIIrd complex. In the X-ray analysis plagioclases manifested in all three complexes, and in the IInd complex potassium feldspar did not exceed 5%.

Technical properties of the clayey rocks are shown in Tab. 3, and the properties of ceramic product kilned of them are shown in Figs. 7–9. They indicate that raw materials have different ceramic properties in each complex. Ceramic product obtained from the Ist complex raw material which had been kilned at the temperature of 850–950°C is not resistant to frost and contains harmful amount of sulfate salts, caused by the considerable admixture of pyrite. The IInd complex raw material yielded ceramic product at the temperature of 850–1050°C but it is merely freeze resistant. Ceramics deriving from the IIIrd complex expand beginning from the temperature of 950°C. All the above facts cause the limited usefulness of described deposits in production of building ceramics. Their properties are shown in Tab. 4.

Described raw materials contain 2–3% of SO_3 and most of it would be emitted to the atmosphere if the exploitation and production of ceramics begun. For this reason the present author suggests neither to consider the clayey deposits of Neocomian as raw material nor to exploit them.