

Ryszard WYRWICKI, Krzysztof SZAMAŁEK

Litologia i własności surowcowe baranowskich glin kamionkowych

Wykorzystując szereg metod analitycznych zbadano pięć próbek brzdowych czerwonych glin baranowskich, które reprezentują trzy odmiany litologiczne skał ilastych eksploatowanych w kopalni Baranów k. Suchedniowa. Kopaliną główną występującą w pokładach VI i V są żelaziste, mułkowe iłowce illitowo-kaolinitowe mające cechy plastycznych, czerwonych glin kamionkowych gatunku P. Stwierdzono, że glinom tym towarzyszą zlityfikowane iłowce mające taki sam skład mineralny i własności termiczne lecz nie spełniające pod względem składu granulometrycznego kryteriów stawianych glinom kamionkowym. Zidentyfikowano ponadto występowanie „spieku”, tj. twardych granul i asto-hematytowych tkwiących w masie ilastej. Wyniki badań właściwości ceramicznych wskazują na przemysłową przydatność zlityfikowanego iłowca, jak i „spieku” – traktowanych obecnie jako odpad produkcyjny.

WSTĘP

Gliny baranowskie są znane i gospodarczo wykorzystywane bez mała od 100 lat. Ich eksploatację rozpoczęto bowiem w 1890 r. Glinami baranowskimi nazywano i nazywa się obecnie różne pod względem składu mineralnego, barwy i praktycznego wykorzystania skały ilaste dolnego triasu tworzące wraz z grubymi warstwami piaskowców wyniesienie Góra Baranowska na północny zachód od Suchedniowa.

O różnym wykształceniu glin baranowskich informuje J. Kostecki (1961) podając, że w latach pięćdziesiątych obecnego stulecia wydobywano 4 gatunki glin¹:

– Br. D – białą chudą przeznaczoną głównie do produkcji kafli szamotowych, a ubocznie do schudzania mas kamionkowych;

– Br. CS – czerwoną wykorzystywaną głównie do produkcji kamionkowych płytek podłogowych;

– Br. AS – białą, tłustą do produkcji kwasoodpornych wyrobów kamionkowych, ogniotrwałych osłon szamotowych i naczyń kamionkowych, kafli, a

¹ Klasyfikacja wg „Warunków umownych odbioru na gliny kamionkowe z kopalni Baranów Suchedniowski”. Min. Prz. Mat. Bud., 1956.

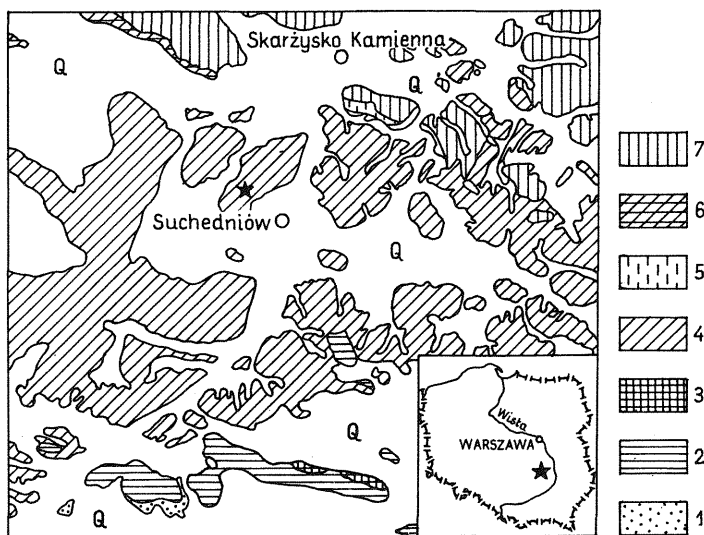


Fig. 1. Lokalizacja kopalni glin baranowskich na tle Mapy geologicznej regionu świętokrzyskiego 1:200 000 (uproszczona)

Location of the Baranów Clays workings at the background of The Geological Map the Góry Świętokrzyskie Mts Region in the scale 1:200 000 (simplified)

1 – ordowik i sylur: piaskowce, szarogłazy, łupki graptolitowe, lokalnie wapienie; dewon: 2 – piaskowce i kwarcyty z ilarami pstrymi, łupkami i szarogłazami, 3 – dolomity i wapienie; trias: 4 – piaskowce i ily wiśniowe pstrego piaskowca, 5 – wapienie i margle wapienia muszlowego, 6 – ily pstre i piaskowce kajpru; jura: 7 – piaskowce i ily retyku i liasu; Q – czwartorzęd

1 – Ordovician and Silurian: sandstones, graywackes, graptolite shales and, locally, limestones; Devonian: 2 – sandstones and quartzites with mottled clays, shales and graywackes, 3 – dolomites and limestones; Triassic: 4 – Buntsandstein sandstones and cherry-red clays, 5 – Muschelkalk limestones and marls, 6 – Keuper mottled clays and sandstones; Jurassic: 7 – Rhaetian and Lias sandstones and clays; Q – Quaternary

także w przemyśle ceramicznym jako pobiałka, w przemyśle gumowym i mydlarskim;

– Br. BS – różową i różowożółtą stosowaną do wytwarzania różnych wyrobów kamionkowych.

Powyższe odmiany glin, występujące płytko w obrębie pokładów I–III, eksploatowano głównie wyrobiskami podziemnymi. Wobec wyczerpania zasobów i trudności w prowadzeniu podziemnego wydobywania, spowodowanych brakiem dokumentacji działalności górniczej w XIX w. i w początkach XX w., w latach 70-tych zaniechano wydobywania. Od 1969 r. rozpoczęto intensywną eksploatację odkrywkową gliny czerwonej z najbardziej mięszszego pokładu VI odstawiając przy okazji wyżej leżący pokład V.

Przedmiotem badań były czerwone gliny kamionkowe wydobywane z pokładu VI w ilości 50–70 tys. Mg/rok i wykorzystywane do produkcji kwasoodpornych i kanalizacyjnych wyrobów kamionkowych oraz płytek wykładzinowych. Ponadto przebadano próbki gliny z pokładu V oraz z warstwy rozdzielającej pokład V i VI.

Autorzy czują się w miłym obowiązku podziękować Dyrekcji Zakładów Wyrobów Kamionkowych *Marywil* w Suchedniowie za okazaną pomoc oraz Panu mgrowi J. Bajorkowi za zezwolenie na wykorzystanie i udostępnienie materiałów rękopiśmiennych dotyczących omawianego złoża.

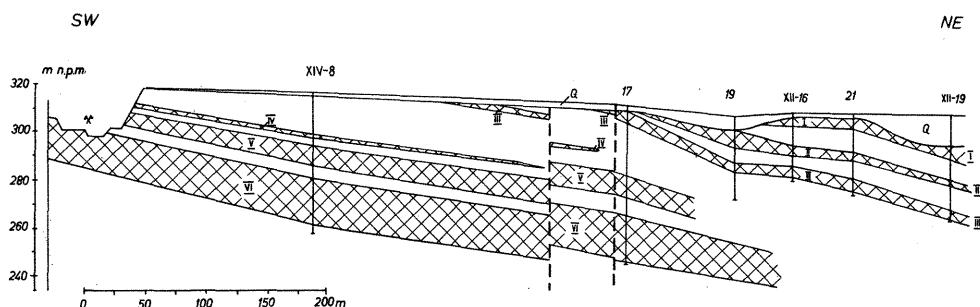


Fig. 2. Schematyczny przekrój przez złożo Baranów (wg J. Bajorka)
 Sketch cross-section through the Baranów deposit (after J. Bajorek)
 I–VI – numery pokładów eksploatacyjnych glin kamionkowych
 I–VI – numbers of exploitational layers of stoneware clays

ZARYS GEOLOGII ZŁOŻA

Złożo Baranów znajduje się w obrębie wychodni centralnej części mezozoicznego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich i jest zaledwie drobnym fragmentem skał dolnego triasu (fig. 1). Wiek skał budujących złożo określany jest na dolny ret. J. Gagol (1974) umieszcza złożo w kompleksie piaskowcowo-ilastym, podwęglanowym retu dolnego, odpowiadającym poziomowi podrudnemu w podziale A. Kleczkowskiego (1953). Do tego poglądu przychyła się również J. Bajorek (inf. ustna), autor ostatniej dokumentacji złoża. H. Senkiewiczowa (1966, 1970) zalicza natomiast osady złoża Baranów do warstw z Młodzaw.

Złożo Baranów zbudowane jest z piaskowców kwarcowych, głównie drobnoziarnistych o spoiwie ilasto-krzemionkowym, tworzących warstwy o miąższości od kilku do kilkunastu metrów, pomiędzy którymi znajdują się osady ilaste o zmiennej miąższości – w granicach 1–22 m. Skały ilaste spełniają wymagania stawiane surowcom kamionkowym i noszą tradycyjną nazwę glin. Wyodrębniono w nich sześć pokładów od I – najmłodszego do VI – najstarszego.

Utwory retu przykryte są, na ogół piaszczystymi, osadami czwartorzędu od kilkudziesięciu centymetrów do 15 m miąższości, a poza obszarem złoża, u podnóża Góry Baranowskiej, dochodzącymi do 33 m. Warstwy skał retu zapadają w kierunku NNW pod kątem 6–10°. Taka budowa złoża sprawia, że w jego północnej części odsłania się pokład I, a następnie ku południowi kolejne pokłady, aż do oznaczonego numerem VI. Monoklinalny układ warstw zaburzą uskoki, przy czym J. Bajorek wyróżnia wśród nich dwa systemy:

- o kierunku NWW–SEE i zrzutach do kilkunastu metrów,
- o kierunku NS i zrzutach nie przekraczających 4 m.

Kąt nachylenia piaszczystych uskokowych wynosi 80–90°. Jak już wspomniano, w złożu Baranów wydzielono sześć pokładów glin (fig. 2).

Pokład I, o miąższości 3,1–12,0 m, występuje w pół-wsch. części obszaru górniczego. Stanowią go plastyczne gliny czerwone, rzadziej fioletowe lub zielonkawe. Część z nich spełnia wymagania stawiane glinom kamionkowym gatunku P odmiany P1 i P2², a ich miąższość wynosi 0,7–4,4 m.

²⁾ Klasyfikacja glin wg PN-69/7011-28.

Pokład II znajduje się w północnej części złoża i ma miąższość 1,1–9,2 m. W części centralnej osiąga miąższość maksymalną, zaś w kierunku północno-wschodnim ulega wycienieniu. W części zachodniej „klin” piaskowcowy rozdziela go na dwie ławy. W pokładzie tym przeważają gliny czerwone P1 i P2, obok których występują – choć są w znacznej części już wyeksploatowane – gliny białe i różowe gatunków M, N i O wszystkich odmian.

Pokład III wykształcony jest nieregularnie, jego miąższość zmienia się od 1,0 do 6,2 m. Występują w nim głównie czerwone gliny kamionkowe P1 i P2 oraz podrzędnie białe i różowe gatunku M i odmiany N2. Na uwagę zasługuje fakt, że gliny białe występują w części centralnej złoża, w strefie przyuskokowej.

Pokład IV zbudowany jest z kilku soczewek glin o maksymalnej grubości 3,5 m. W obrębie tego pokładu rozpoznano gatunki P i M oraz odmianę N1, lecz geologiczne warunki ich występowania czynią, że są one nieprzydatne gospodarczo.

Pokład V znajduje się w zachodniej części złoża i osiąga miąższość do 8,6 m. W kierunku wschodnim pokład ten szybko cienieje do grubości nieprzydatnej surowcowo. Występują tu obie odmiany czerwonych glin gatunku P oraz – tylko w stropie – białe gliny odmiany M1.

Pokład VI leży od 2,6 do 13,2 m niżej niż pokład V. W centralnej części złoża osiąga maksymalną miąższość 22 m. Charakteryzuje się prostą budową, jedynie jego stropowe partie w części zachodniej i spągowe w północno-wschodniej rozdzielają wyklinowujące się warstwy piaskowca. Pokład przecięty jest uskokiem o kierunku NW–SE; jego zrzut wynosi od 6 m w części północno-zachodniej do 12 m w przeciwniejszej. Obecnie eksploatacją objęta jest część zrzuczona pokładu. Jak wskazują wyniki badań, pokład VI nie jest litologicznie i surowcowo jednolity.

METODYKA BADAŃ

Szczegółowym badaniom poddano pięć próbek bruzdowych reprezentujących różne litologicznie odmiany czerwonych glin baranowskich. W badaniach wykorzystano metody analizy granulometrycznej, chemicznej, rentgenowskiej i derywatograficznej.

Analizę składu granulometrycznego wykonano dwiema uzupełniającymi się metodami: sitową z naważki 500 g i sedymentacyjną z naważki 100 g. Pierwsza posłużyła do określenia zawartości składników gruboziarnistych powyżej 0,06 mm, druga umożliwia rozdział skały na frakcje drobniejsze. W analizie sedymentacyjnej jako dyspersatora używano amoniaku.

Analizę rentgenowską wykonano aparatem DRON-1 stosując promieniowanie CuK_α . Analizowano preparaty proszkowe próbek skał oraz preparaty swobodnie sedymentowanej frakcji ilowej. W identyfikacji minerałów wykorzystano monografie G. Browna (1961), L. Stocha (1974) i E. Nemezcza (1981) oraz tablice opracowane przez W.I. Michiejewa (1957) i Pei-Yuan-Chena (1977).

Analizie termicznej metodą derywatograficzną poddano próbki skał i frakcji ilowej oraz frakcji mułkowych i ziarn większych od 0,5 mm. Badania wykonano w tych samych warunkach analitycznych: naważka – 500 mg, czułość TG – 100 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/10, szybkość nagrzewania – 10°/min., atmosfera – powietrze. Analizy dokonano derywatografem firmy MOM Budapest. Identyfikację składników metodą derywatograficzną oparto głównie na wartościach charakterystycznej temperatury dehydratacji i dehydroksylacji odczytanych z krzywych DTG oraz temperatury efektów endo- i egzotermicznych odczytanych z krzywych

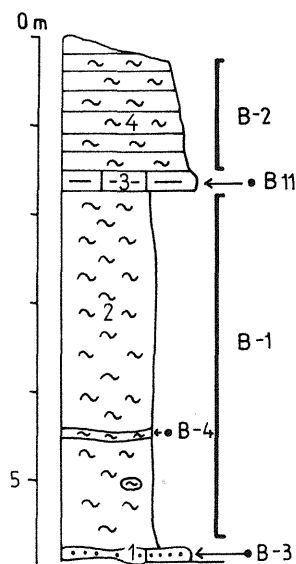


Fig. 3. Profil drugiego poziomu eksploatacyjnego w obrębie VI pokładu

Section of the second exploitative level in the layer VI

1-4 - objaśnienia w tekście

1-4 - explanations as given in the text

DTA. Ilość składników, wyrażoną w procentach wagowych, obliczono z wartości dehydratacji i dehydroksylacji poszczególnych składników odczytanych z krzywych TG. Wartość dehydratacji (dehydroksylacji) jest wyrażeniem skrótowym oznaczającym ubytek masy związany z dehydratacją (dehydroksylacją) w przedziale temperatury wynikającym z krzywej DTG. Do obliczeń ilości minerałów ilastych przyjęto przedział 360–800°C. Wyliczona suma minerałów ilastych ma wartość szacunkową, co wynika z nieznaności rzeczywistej wartości dehydroksylacji minerału illitowego. W obliczeniach przyjęto, że w podanym wyżej przedziale temperatury wartość ta wynosi 4% wag., założono ponadto, że frakcja ilowa zawiera 70% minerałów ilastych (kaolinitu i illitu) i że proporcje tych minerałów są w glinach i ich frakcjach podobne.

Znając jakościowy skład mineralny próbek (z analizy rentgenowskiej i derywatograficznej) i ich skład chemiczny wyliczono normatywny ilościowy skład mineralny, zgodnie z tokiem zaproponowanym przez K. Szamałka i A. Barczuka (1986).

Badania właściwości ceramicznych oparto w głównej mierze na metodzie krzywych wypalania surowca (R. Wyrwicki, 1978), wspartej badaniami wymaganymi dla surowców kamionkowych, np. deformacji i wytrzymałości na zginanie. Czas wypalania próbek wynosił od 7 (do 850°C) do 11 godzin (do 1300°C); w końcowej temperaturze próbka przetrzymywana była przez 2 godziny. Wytrzymałość na ściskanie przeprowadzono na kostkach sześciennych w stanie powietrzno-suchym z oszlifowanymi równoległymi ścianami.

CHARAKTERYSTYKA LITOLOGICZNO-SUROWCOWA SKAŁ POKŁADU VI

Główną część profilu drugiego poziomu eksploatacyjnego (fig. 3) stanowi warstwa czerwonej gliny odmiany P1, która jest twar doplastycznym, makroskopowo jednolitym ilowcem (próbka bruzdowa B-1). W dolnej części warstwy wystę-

puje kilkucentymetrowy „poziom” (próbka B-4) oraz sporadycznie, owalne, niewielkie gniazda odbarwionego iłowca w kolorze żółtym z zielonkawym odcieniem. Nad warstwą czerwonych glin leżą czerwone iłowce (próbka B-2), twarde, znacznie zlitfikowane, bardzo mało plastyczne, traktowane jako surowiec towarzyszący dodawany do plastycznej gliny P1.

Obie odmiany iłowców rozdzielone są cienką, 5–10 cm miąższości, warstwą ciemnowiśniowej, twardej skały (B-11) makroskopowo podobnej do utlenionego syderytu. Sporadycznie w warstwie tej pojawiają się pionowe spękania, a w górnej części przecięta jest ona płaszczyznami poślizgu pokrytymi błyszczącym, twardym nalotem czarnych tlenków żelaza. Przystropowa część warstwy zawiera wyraźnie więcej hematytu niż część stropowa.

Na granicy czerwonej gliny (B-1) z leżącą niżej warstwą nieeksploatowanego obecnie iłowca występuje skała nazywana lokalnie „spiekem” (B-3). Jest ona niezbyt twarda, ciemnobrązowa, partiami rozsypliwa, ujawniająca w swym składzie dość liczne, prawie czarne granule; makroskopowo przypomina bardzo drobnoziarnisty zlepniec. Miąższość „spieku” waha się od kilku do około 20 cm. Traktowany jest on jako odpad eksploatacyjny.

SKŁAD GRANULOMETRYCZNY

Wyniki analizy granulometrycznej próbek skał (tab. 1) ujawnia ich następujące cechy:

- czerwone gliny B-1 są drobnoziarnistą skałą zawierającą bardzo mało pozostałości na sicie 0,06 mm – 4,3% (przy zawartości dopuszczalnej normami 15%)³; nie występują w niej ziarna powyżej 1 mm średnicy;
- odbarwione iłowce B-4 wykazują skład ziarnowy prawie identyczny z glinami B-1;
- czerwone iłowce B-2 zawierają najmniej, wśród badanych próbek, frakcji

Tabela 1

Skład granulometryczny próbek skał z pokładu VI
(w % wagowych)

Fracja	Numer próbki			
	B-1	B-2	B-3	B-4
>5,0 mm	0,0	1,7	0,0	0,0
2,0–5,0	0,0	3,0	0,9	0,0
1,0–2,0	0,0	2,9	5,5	0,0
0,5–1,0	0,0	1,2	5,9	0,0
0,06–0,5	4,3	6,8	8,5	2,1
10–60 μm	27,9	35,1	22,9	28,3
5–10	11,8	12,3	9,3	15,5
2–5	16,9	13,5	14,7	19,6
<2	39,1	23,5	32,3	34,5

³ Określenie według normy PN-69/7011-28.

iłowej; zawartość frakcji grubszych przekracza dopuszczalne normami granice: frakcji powyżej 5 mm jest 1,7% (granica 0,0%), pozostałości na sicie 1,0 mm – 7,7% (granica 3,0%) a na sicie 0,06 mm – 15,7% (granica 15%);

– „spiek B-3 również wykazuje zawartość frakcji niezgodną z normą PN-69/7011-28; warto dodać, że pozostałości na sicie 0,06 mm wynoszą w tej próbce aż 20,8%.

Obserwacje pod binokulem grubych frakcji otrzymanych z iłowca B-2 wykazały, że pozostałości na sicie 2,0 i 5,0 mm stanowią twarde okruchy ilastego mułowca czerwonego z jasnymi smugami. Na okruchach zaobserwować można płaszczyny poślizgu powleczone hematytom. Na sitach 0,5 i 1,0 mm pozostały okruchy mułowca oraz ciemniejszej barwy iłowca, ponadto występują pojedyncze kulki hematytowe.

Z próbki „spieku” B-3 na sitach 0,5, 1,0 i 2,0 mm pozostały bardzo twarde, ciemnobrązowe, błyszczące granule oraz granule matowe barwy brązowej. Sporadycznie spotyka się zaokrąglone, niezbyt twarde ułamki brązowego mułowca. Charakterystyczne, że im drobniejsza frakcja, tym większy udział granul błyszczących, dochodzący nawet do 80% pozostałości na sicie. Z powyższego wynika, że w próbkach B-2 i B-3 występują różne składniki gruboziarniste; znalazło to potwierdzenie w dalszych badaniach.

SKŁAD MINERALNY

Analiza dyfraktogramów, z których przykładowy przedstawia fig. 4, pozwoliła stwierdzić jednakowy skład jakościowy wszystkich próbek. Zidentyfikowano: kaolinit, minerał łyszczykowy typu illitu, chloryt, kwarc, hematyt, anataz i gips oraz refleksy pochodzące od skaleni 6,59; 3,86; 3,10 i 2,98 Å. Wykorzystując prace J.Y. Borga i D.K. Smitha (1968, 1969) ustalono, z dużą dozą prawdopodobieństwa, że są to plagioklasy sodowo-wapniowe szeregu albit–oligoklaz. Ponadto na wielu dyfraktogramach występują niskokątowe refleksy około 12 Å, które zdaniem autorów wskazują na niewielką ilość zeolitów. W oparciu o tablice Pei-Xuan-Chena (1977) określono je jako zeolity szeregu heulandytu.

Derywatogramy (fig. 5, 6) potwierdzają illitowo-kaolinitowy charakter badanych skał. Stwierdzono w nich ponadto obecność getytu. Ponieważ minerał ten występuje w większych ilościach we frakcji iłowej, należy sądzić, że jest silnie zdyspergowany. Słabo zaznaczony kaolinitowy efekt egzotermiczny w temperaturze 930–940°C wskazuje na jego słabo uporządkowaną strukturę wewnętrzną. W próbkach analizowanych metodą derywatograficzną nie stwierdzono obecności węglanów.

Normatywny ilościowy skład mineralny wyliczony ze składu chemicznego przedstawiono w tabelach 2 i 3.

Czerwona glina B-1 zawiera 55% minerałów ilastych (tab. 2), z czego nieco ponad połowę stanowi kaolinit. Jest on bardzo drobnoziarnisty, na co wskazuje rosnący jego udział w drobniejszych frakcjach. Odbarwiony iłowiec B-4 zawiera podobną ilość i w tych samych proporcjach minerałów ilastych. Mniejsza o połowę jest w nim natomiast zawartość związków żelaza, przy czym jest to głównie getyt.

Czerwony iłowiec B-2 zawiera również blisko 55% minerałów ilastych, z czego nieco ponad połowę stanowi minerał łyszczykowy. Pozostałe składniki występują w ilości podobnej do zawartych w próbce B-1. Iłowiec, jak już wspomniano, jest w znacznym stopniu zlitfikowany. Znalazło to odbicie m.in. w ponadnormatywnej zawartości składników gruboziarnistych – większych od 0,5 mm. Analiza dery-

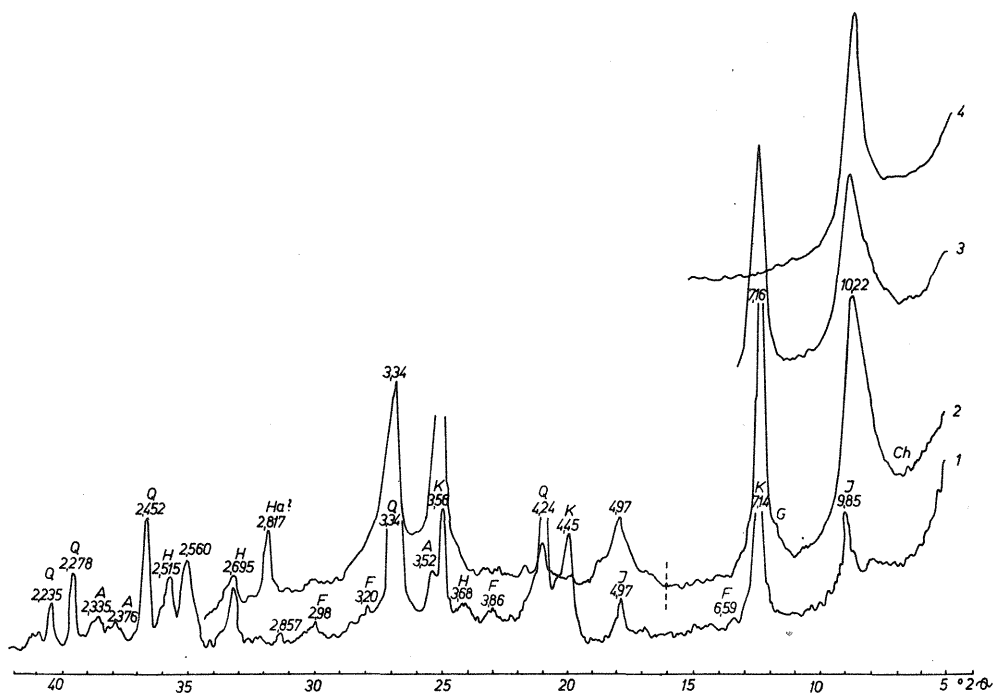


Fig. 4. Dyfraktogramy preparatów próbki B-1

Diffractionograms of preparations from the sample B-1

Preparat proszkowy: 1 – gliny, 2 – frakcji ilowej, 3 – frakcji ilowej po glikolowaniu, 4 – frakcji ilowej po prażeniu w 550°C; Ch – chloryt; I – minerał łyszczkowy typu illitu; G – gips; K – kaolinit; F – plagioklasy szeregu albit-oligoklaz; Q – kwarc; H – hematyt; A – anataz; Ha – halit; Z – zeolity

1 – powdered loam; 2 – clay fraction; 3 – clay fraction treated with glycol; 4 – clay fraction fired at 550°C; Ch – chlorite; I – micaceous mineral of the illite type; G – gypsum; K – kaolinite; F – plagioclases of the albite-oligoclase series; Q – quartz; H – hematite; A – anatase; Ha – halite; Z – zeolites

watograficzna pozostałości na sitach wykazała, że są to okruchy ilastych mułowców zawierających 35–42% minerałów ilastych, przy czym im okruchy są większe, tym mniej zawierają minerałów ilastych. Na derywatogramach nie obserwuje się efektów wskazujących na obecność getytu, głównym zatem minerałem żelaza w tej próbce jest hematyt. Autorzy przypuszczają, że pierwotnie obok hematytu występował i getyt – podobnie jak w czerwonej glinie B-1. Odwodnienie getytu połączone z przejściem w hematyt mogło spowodować scementowanie niektórych, bardziej mułkowych partii (lamin?) opisywanego ilowca.

Odmianą skałą jest „spiek” B-3. Wyróżnia się znaczną zawartością żelaza, które głównie związane jest z hematytem tworzącym granule (tab. 3). Granule zawierają ponadto około 30% minerałów ilastych z przewagą illitu, występuje w nich największa wśród badanych próbek skał zawartość tytanu.

Istotnym składnikiem z punktu widzenia właściwości ceramicznych skały są plagioklasy w ilości 6–8%. Z tabel 2 i 3 wynika, że zawartość tych minerałów jest większa we frakcji ilowej niż w próbce skały.

Analizy chemiczne wykazują zazwyczaj większą zawartość SO_3 we frakcji $< 2 \mu m$ niż w ilowcach, tym samym więcej jest w tej frakcji wylizanego normatywnie gipsu. Przyczyn tego zjawiska autorzy upatrują w tym, że w skałe występuje nie gips, a przynajmniej nie tylko, lecz zdysocjowany $CaSO_4$ mineralizujący wody porowe.

Tabela 2

Skład chemiczny i normatywny skład mineralny gliny kamionkowej P1
(w % wagowych)

Składniki	Próbka B-1	Fracje w μm			
		10-60	5-10	2-5	<2
SiO ₂	61,18	73,17	64,23	59,07	45,69
Al ₂ O ₃	19,63	11,65	16,90	21,07	26,11
TiO ₂	0,86	1,04	0,98	1,21	0,98
Fe ₂ O ₃	8,03	6,11	7,39	7,00	10,69
CaO	0,48	0,13	0,66	0,13	0,78
MgO	0,90	2,36	1,89	2,00	2,26
Na ₂ O	0,48	0,20	0,38	0,68	0,94
K ₂ O	1,94	1,00	1,14	1,48	2,20
SO ₃	0,41	0,10	0,22	0,27	0,20
straty prażenia	5,57	4,03	6,00	7,06	9,66
Suma	99,48	99,79	99,89	99,97	99,51
kaolinit	28,1	16,2	27,8	33,2	37,6
illit	26,9	14,0	15,7	20,1	29,9
klinochlor	0,5	5,9	4,3	4,3	4,3
kwarc	30,8	55,2	39,2	27,0	4,7
oligoklaz	6,0	2,5	4,7	8,5	11,7
hematyt	6,5	5,0	6,3	5,6	8,8
anataz	0,9	1,0	1,0	1,2	1,0
gips	0,8	0,2	0,4	0,5	0,4
kalcyt	0,0	0,0	0,4	0,0	0,0
Suma	100,5	100,0	99,8	100,4	98,4
w tym minerały ilaste	55,5	36,1	47,8	57,6	71,8

Analizy chemiczne wykonane w laboratorium *Geobud* w Opolu.

Wysychanie rdzenia powoduje krystalizację gipsu. Mineral ten jest rozpuszczany w trakcie przygotowywania próbki do analizy sedymentacyjnej, a jego roztwór odbierany w trakcie pierwszych lewarowań frakcji najdrobniejszych. Suszenie zawiesiny frakcji ilowej powoduje koncentrację SO₃ i tym samym tworzenie wtórnego (laboratoryjnego) gipsu.

WŁAŚCIWOŚCI CERAMICZNE

Badaniom ceramicznym poddano czerwoną glinę B-1, zlitfikowany ilowiec B-2 oraz „spiek” B-3. Analizowano parametry fizyczne tworzywa ceramicznego uzyskanego z tych skał w 10 wartościach temperatury – od 850 do 1300°C – oraz właściwości technologiczne, po części odczytane z krzywych wypalania surowca (fig. 7-9). Rezultaty tych badań skorelowane ze składem mineralnym i litologią ujawniają obraz właściwości ceramicznych skał.

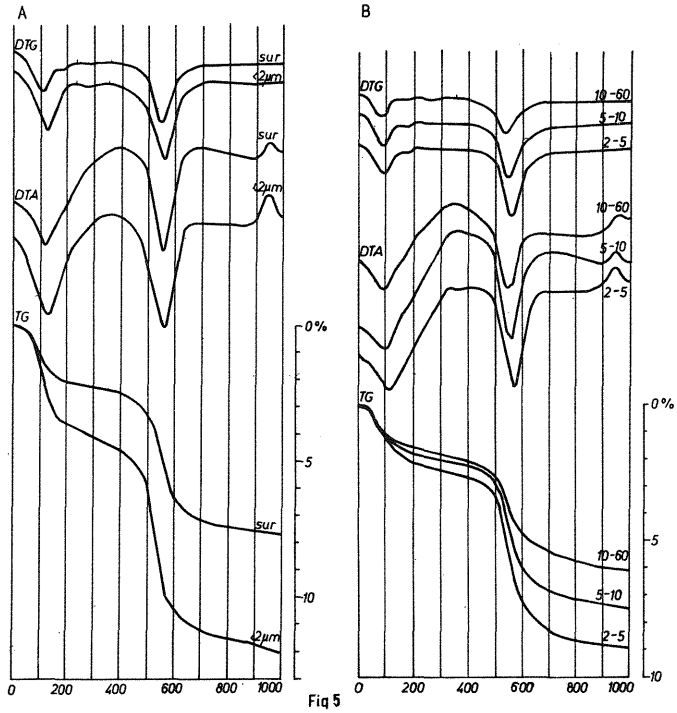


Fig 5

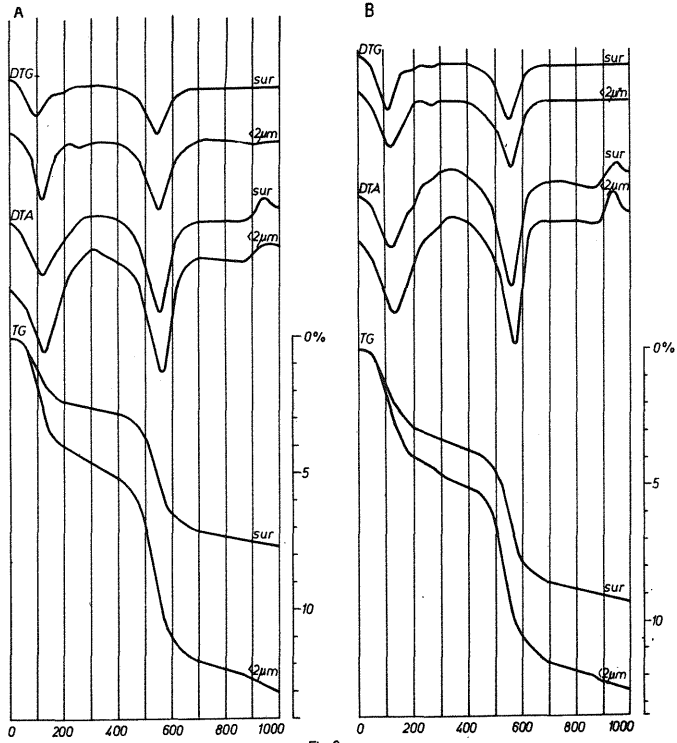


Fig.6

Tabela 3

**Skład chemiczny i normatywny skład mineralny próbek skał z pokładu VI
(w % wagowych)**

Składniki	Iłowiec		II odbarwiony		„Spiek” B-3	Granule ze „spieku” 1–2 mm
	B-2	>1 µm	B-4	<2 µm		
SiO ₂	60,48	44,72	60,72	49,69	54,40	31,37
Al ₂ O ₃	18,92	25,28	20,25	25,93	16,84	11,67
TiO ₂	0,95	1,00	0,70	0,82	0,86	1,50
Fe ₂ O ₃	9,30	11,90	4,86	5,72	16,65	46,48
CaO	0,76	0,90	1,97	2,62	0,39	0,13
MgO	1,00	1,80	1,32	1,51	2,45	1,60
Na ₂ O	0,52	1,48	0,64	0,79	0,70	0,96
K ₂ O	2,06	3,20	1,80	2,38	1,80	1,14
SO ₃	0,17	0,68	0,27	0,15	0,12	0,56
straty prażenia	5,45	8,52	7,06	9,98	5,67	4,30
Suma	99,61	99,48	99,61	99,59	99,88	99,91
kaolinit	25,0	23,9	29,5	37,5	19,1	11,4
illit	28,5	43,3	24,6	32,6	24,5	14,8
klinochlor	0,4	1,8	1,9	1,8	5,3	3,5
kwarc	30,5	0,1	29,2	9,3	26,2	10,2
albit	6,5	18,4	8,0	9,8	8,7	11,9
hematyt	7,7	9,4	3,4	2,9	15,0	45,5
anataz	0,9	1,0	0,7	0,8	0,9	1,5
gips	0,3	1,3	0,5	8,3	0,2	1,1
kalcyt	0,4	0,0	2,3	3,3	0,0	0,0
Suma	100,2	99,2	100,1	98,3	99,9	99,9
w tym minerały ilaste	53,9	69,0	56,0	71,9	48,9	29,7

Analizy chemiczne wykonano w laboratorium *Geobud* w Opolu.

WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE

Czerwona glina w stanie powietrzno-suchym łatwo wchłania wodę i szybko ulega naturalnej dezintegracji. Masa uzyskana z 22% wody zarobowej ma cechy twardoplastycznej – liczba Pfefferkorna (LP) wynosi 1,2, zaś zarobiona z 31% wody – masy miękoplastycznej (LP = 2,5). Wynika stąd, że masę plastyczną podatną

Fig. 5. Derywatogramy próbki B-1

Derivatograms of the sample B-1

A – czerwona glina i frakcja ilowa; B – frakcja mułkowa

A – red loam and clay fraction; B – silty fraction

Fig. 6. Derywatogramy ilowców i frakcji ilowej z próbki B-2 (A) i B-4 (B)

Derivatograms of claystones and clay fraction from the samples B-2 (A) and B-4 (B)

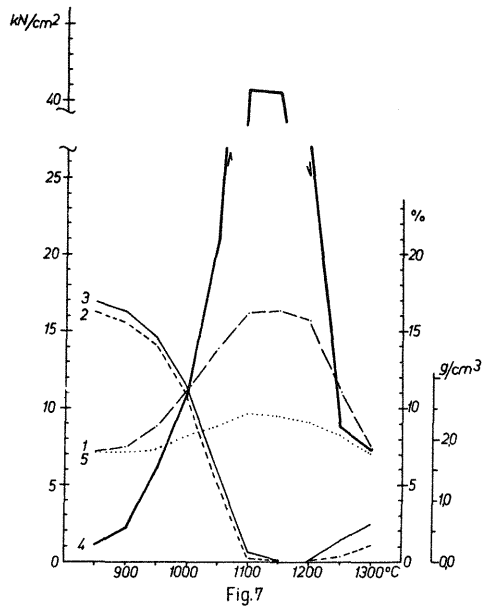


Fig. 7

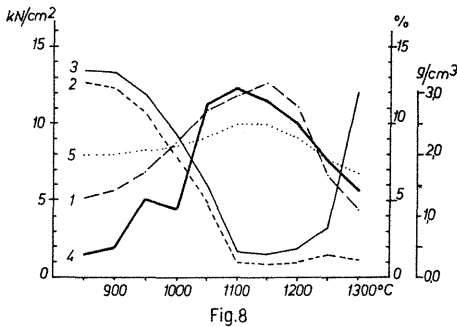


Fig. 8

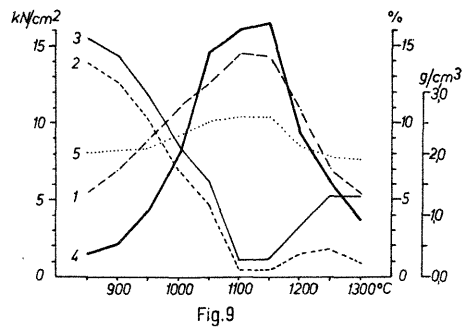


Fig. 9

Fig. 7. Krzywe wypalania czerwonej gliny kamionkowej odmiany P1 (próbka B-1)
Curves of fritting of red stoneware clay of the variety P1 (sample B-1)

Numery krzywych: 1 – Sc skurczliwość całkowita w %, 2 – Nz nasiąkliwość w % wag.; 3 – Ng nasiąkliwość po gotowaniu w % wag., 4 – Rc wytrzymałość na ściskanie w kN/cm², 5 – C obj. gęstość przestrzenna w g/cm³
Numbers of curves: Sc, total shrinkage in per cent; 2 – Nz, soakability in wt. %; 3 – Ng, soakability after boiling in wt. %; 4 – Rc, strength to compression in kN/cm²; 5 – C obj. volume density in g/cm³

Fig. 8. Krzywe wypalania zlitfikowanego ilowca (próbka B-2)
Curves of fritting of lithified claystone (sample B-2)

Objaśnienia jak na fig. 7

Explanations as given in Fig. 7

Fig. 9. Krzywe wypalania „spieku” (próbka B-3)
Curves of fritting of “agglomerate” (sample B-3)

Objaśnienia jak na fig. 7

Explanations as given in Fig. 7

Tabela 4

Właściwości technologiczne surowców z pokładu VI

Właściwości	Numery próbek		
	B-1	B-2	B-3
Woda zarobowa w % wag.:			
a. przy liczbie Pfefferkorna			
– 1,2	22,0	18,1	20,0
– 1,68	27,6	22,3	23,9
– 2,5	31,1	25,0	26,2
b. masy	27,4	19,5	23,0
Skurczliwość wysychania w %	7,5	5,4	6,7
Wytrzymałość na ściskanie (kN/cm ²) po wysuszeniu			
w temperaturze:			
– 105°C	0,63	no	0,49
– 20°C	0,38	no	0,31
Wytrzymałość na zginanie w kN/cm ²	41,1	30,8	31,1
Zakres temperatury wypalania (°C):			
– tworzywa porowatego	850–1040	850–1030	850–1020
– tworzywa spieczonego	1040–1150	1030–1150	1020–1150
– tworzywa spęcznionego	1150–1300	1150–1300	1150–1300
Interwał wypalania tworzywa (°C):			
– porowatego	190	180	170
– spieczonego	110	120	130
Deformacje po wypaleniu (mm) w temperaturze:			
– 1000°C	–	–	–
– 1050	1,5	–	–
– 1100	2,2	–	6,2
– 1150	9,0	3,7	14,0
– 1200	6,5	–	18,5

no – nie oznaczono

do formowania można otrzymać w 9% interwale wody zarobowej ($31 - 22 = 9$). Uformowane z masy plastycznej kształtki wyróżniają się wybitnie gładkimi powierzchniami. Tę gładkość ścian zachowuje również czerep tworzywa ceramicznego wypalonego do temperatury 1150°C. Cecha ta ma swoje źródło w bardzo dobrym uziarnieniu gliny, ale również w obecności licznych i drobnych blaszek jasnego łyszczyku, określanego jako serycyt. Masa plastyczna, a tym samym i glina, z której ją sporządzono, jest niewrażliwa na suszenie.

W procesie wypalania wyróżnić można dwie fazy (fig. 7). W pierwszej, od 850° do temperatury maksymalnego spieczenia wynoszącej 1150°C, glina spieka się dość równomiernie. Znajduje to wyraz w proporcjonalnym, ogólnie biorąc, zmniejszaniu nasiąkliwości N_z i N_g i równoległym zwiększaniu skurczliwości całkowitej (S_c), gęstości ($C_{obj.}$) oraz wytrzymałości na ściskanie (R_c).

W fazie drugiej, ekspansacji, $C_{obj.}$ i S_c początkowo wolno a następnie szybko maleją, R_c gwałtownie, w miarę wzrostu temperatury wypalania, zmniejsza się. Wzrost wartości N_z i N_g jest nieznaczny. Zwiększenie objętości tworzywa związane jest, zdaniem autorów, przede wszystkim z powstawaniem nowych minerałów –

Własności fizyczne tworzywa ceramicznego

Rodzaj tworzywa	Własności	Czerwona glina B-1	Zlityfikowany iłowiec B-2	„Spiek” B-3
porowate	S_w w %	–0,3–5,8	–0,2–4,7	–0,2–4,8
	S_e w %	7,2–13,3	5,2–10,1	6,5–11,5
	N_z w % wag.	16,3–6,0	12,7–6,0	13,9–6,0
	R_c w kN/cm ²	1,3–18,8	1,5–8,6	1,5–10,3
	$c_{obj.}$ w g/cm ³	1,80–2,17	1,99–2,21	2,01–2,36
spieczone	S_w w %	5,8–8,5	4,7–7,2	4,8–7,6
	S_c w %	13,3–16,3	10,1–12,6	11,5–14,4
	N_z w % wag.	6,0–0,0	6,0–0,9	6,0–0,4
	R_c w kN/cm ²	18,8–40,6	8,6–12,3	10,3–16,1
	$c_{obj.}$ w g/cm ³	2,17–2,43	2,21–2,49	2,36–2,57

mullitu i krystobalitu – co wiąże się z przebudową struktury tworzywa, w mniejszym natomiast stopniu ze spienieniem fazy szklistej. Przemawia za tym izometryczność ekspansacji i nie zlepianie się wypalonych w 1200–1300°C kształtek.

Uzyskane tworzywo ceramiczne podzielić można na trzy rodzaje:

1. porowate – odznaczające się $N_z \geq 6,0\%$ i otrzymywane w pierwszej części fazy spiekania;
2. spieczone – otrzymywane w drugiej części fazy spiekania;
3. spęcznione – otrzymane w fazie ekspansacji.

Zakresy temperatury i jej interwały otrzymywania poszczególnych rodzajów tworzywa podano w tab. 4. Wypada zwrócić uwagę, że interwał wypalania tworzywa spieczonego ponad dwukrotnie przekracza 50°C, którą to wartość przemysł traktuje jako minimalną. Korzystne cechy technologiczne czerwonej gliny baranowskiej ujawniają się ponadto w małych wartościach deformacji po wypalaniu i większej od wymaganej wytrzymałości na zginanie R_g (tab. 4).

W tabeli 4 przedstawiono porównanie cech czerwonej gliny z cechami pozostałych skał z pokładu VI; porównanie to ujawnia podobieństwa i różnice we właściwościach technologicznych.

Zlityfikowany czerwony iłowiec B-2 reaguje podobnie z wodą, lecz w masie pozostają zidentyfikowane, drobne ułamki mułowca. Masę twaroplastyczną, plastyczną i miękkoplastyczną otrzymuje się przy użyciu mniejszej ilości wody zarobowej, mniejszy jest też interwał wody zarobowej. Autorzy tłumaczą to mniej korzystnym składem granulometrycznym iłowca, a przede wszystkim mniejszą ilością „wolnych” minerałów ilastych, co znajduje odbicie w blisko o połowę mniejszej zawartości frakcji $< 2 \mu\text{m}$ (tab. 1). Ściany kształtek po uformowaniu i wypalaniu nie są tak gładkie jak uzyskanych z czerwonej gliny. Iłowiec jest również niewrażliwy na suszenie. W procesie wypalania iłowiec zachowuje się podobnie jak próbka gliny B-1 (fig. 8). Surowiec ten wykazuje ponadto większe deformacje w trakcie wypalania oraz niższą wytrzymałość na zginanie (tab. 4).

Tak zwany „spiek” po dodaniu do niego wody daje masę plastyczną o bardzo słabych właściwościach formierskich. W masie tej tkwią bardzo liczne, twarde granulki. W porównaniu z próbką B-1 „spiek” wykazuje mniejsze wartości wody

zarobowej masy twardoplastycznej, plastycznej i miękkoplastycznej (tab. 4) i interwał wynoszący 6%, co wynika z mniejszej zawartości minerałów ilastych. Otrzymane po wypaleniu „spieku” tworzywo ma czerep o wyraźnej strukturze ziarnistej. Przebieg zmian własności fizycznych tworzywa ceramicznego w zależności od temperatury jest analogiczny do poprzednio omówionych (fig. 9). Po wypaleniu tworzywo uzyskane ze „spieku” wykazuje największe deformacje (tab. 4). W stanie naturalnym „spiek” ma podobną wytrzymałość na zginanie do próbki B-2 (tab. 4).

Podobny skład mineralny trzech badanych próbek sprawia, że ich zakresy i interwały wypalania poszczególnych rodzajów tworzywa są prawie identyczne. Różnice litologiczne wpływają natomiast znacząco na wartości wody zarobowej, skurczliwości, deformacji, wytrzymałości na złamanie, a nade wszystko na własności fizyczne tworzywa ceramicznego.

WŁASNOŚCI FIZYCZNE TWORZYWA CERAMICZNEGO

Przedmiotem badań było tworzywo o czerepie porowatym i spieczonym, bowiem wielkość pęcznienia termicznego nie rokuje nadziei na możliwość praktycznego wykorzystania. Cechy tworzywa uzyskanego w poszczególnych temperaturach wypalania przedstawiono na fig. 7–9. Niżej przedstawiono podziały zmienności cech fizycznych (tab. 5) w nawiązaniu do litologii surowców.

Cechy charakterystyczne tworzywa porowatego wypalonego z:

1. czerwonej gliny – największe wartości skurczliwości S_w i S_c , nasiąkliwości N_z w początkowej temperaturze wypalania (tp) i wytrzymałości R_c w temperaturze końcowej (tk), najmniejsza gęstość;
2. zlityfikowanego iłowca – najniższe wartości S_w i S_c , N_z w tp i R_c w tk , co ma związek z najmniejszą zawartością w surowcu frakcji iłowej i obecnością ułamków zlityfikowanych mułowców;
3. „spieku” – wartości S_w , S_c , N_z i R_c podobne do wartości tworzywa uzyskanego z iłowca; największa gęstość tego tworzywa wiąże się z obecnością żelazistych granул.

Tworzywo porowate wypalone z tych trzech surowców posiada bardzo ładną, żywą, różową barwę.

Tworzywo spieczone uzyskane z czerwonej gliny wyróżnia się bardzo dużą wytrzymałością na ściskanie, wielokrotnie przewyższającą wartość wymaganą przez przemysł oraz bardzo małą nasiąkliwością (w temperaturze 1100–1150°C bliską zeru). Odnacza się ono bardzo żywą, brązową barwą.

Tworzywo spieczone otrzymane z iłowca i „spieku” ma kilkakrotnie mniejszą wytrzymałość na ściskanie. Najniższą wartość R_c wykazuje tworzywo wypalone z iłowca, przyczyny tego zjawiska upatrywać należy w promienistych pęknięciach czerepu wokół większych ułamków zlityfikowanego mułowca. Pęknięcia te są skutkiem różnicy w skurczliwości wysychania S_s i wypalania S_w drobnoziarnistej masy ilastej i fragmentów mułowca. Warto przypomnieć, że iłowiec zawiera blisko 3% (tab. 1) ziarn większych od 2 mm i w procesie technologicznym ziarna te powinny być rozdrabniane.

SKŁAD MINERALNY TWORZYWA CERAMICZNEGO

Metodą rentgenowskiej analizy proszkowej badano próbki tworzywa ceramicznego uzyskanego z wypalania czerwonej gliny. Identyfikowano zatem tylko fazy krystaliczne tworzywa, choć w tworzywie powstaje również faza szklista.

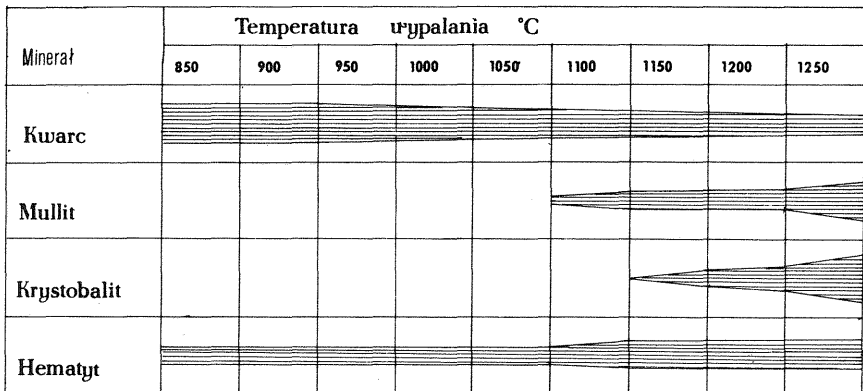


Fig. 10. Skład mineralny tworzywa ceramicznego wypalonego z czerwonej gliny kamionkowej (B-1)
Mineral composition of ceramic material obtained from red stoneware loam (B-1)

Oznaczenie ilościowe fazy szklistej jest bardzo trudne, a dotychczasowe próby nie dają w pełni zadowalających oznaczeń (G.W. Brindley, D. Maroney, 1960; S. Lewowicki, 1983).

Skład mineralny tworzywa jest stały i mało zróżnicowany. Zmieniają się jedynie w jego obrębie proporcje ilościowe między składnikami w miarę wzrostu temperatury wypalania (fig. 10). Podstawowym i dominującym składnikiem jest kwarc wystę-

Skład granulometryczny czerwonych glin
(w % wag.)

Tabela 6

Fracje	Numery próbek	
	Pokład V B-6	Pokład V/IV B-5
>2,0 mm	0,0	0,0
1,0–2,0	0,1	0,0
0,5–1,0	0,5	0,0
0,06–0,5	3,0	1,3
10–60 μm	28,1	20,0
5–10	11,4	9,7
2–5	18,7	21,5
<2	38,3	47,5

pujący do 1050°C w zbliżonej ilości. Powyżej tej temperatury zauważany jest spadek zawartości kwarcu w tworzywie, co wiązać zapewne należy z możliwą od 1050°C przemianą alfa kwarcu w alfa krystobalit. Powyżej 1100°C w tworzywie pojawia się mullit i jego udział rośnie w miarę wzrostu temperatury wypalania. Podobnie ma się rzecz z krystobalitem. Hematyt, podobnie jak kwarc, jest stałym składnikiem tworzywa. Nieznaczny wzrost jego ilości od 1050°C może mieć związek z rozkładem illitu i chlorytu (K. Szamałek, A. Barczuk, 1986). Zmniejszanie zawartości kwarcu oraz zwiększanie ilości mullitu, krystobalitu i hematytu ma miejsce w fazie ekspandacji tworzywa i jest proporcjonalne do jego intensywności.

CHARAKTERYSTYKA LITOLICZNO-SUROWCOWA SKAŁ POKŁADU V i V/IV

Pokład V ma około 4 m miąższości, pomiędzy nim a pokładem IV występuje warstwa o grubości około 1 m oznaczona przez autorów jako pokład V/IV. W obu przypadkach występują czerwone gliny kamionkowe wykształcone jako jednolite iłowce, w stropie pokładów tuż pod przykrywającymi piaskowcami, iłowce te są wyraźnie odbarwione. Na przestrzeni 10–20 cm iłowce początkowo jaśnieją, pojawiają się jasne skupienia i smugi, aby następnie przejść ku górze w prawie białe utwory. Badaniom poddano próbki bruzdowe: z pokładu V oznaczoną jako B-6 i z pokładu V/IV – B-5.

SKŁAD GRANULOMETRYCZNY

Wyniki analizy wskazują (tab. 5), że badane próbki są bardzo drobnoziarniste i zawierają minimalne pozostałości na sicie 0,06 mm. Gлина B-6 ma skład bardzo podobny do składu czerwonej gliny z pokładu VI (próbka B-1, tab. 1). Nieliczne składniki grubsze, powyżej 0,5 mm, to hematytowe grudki. Probka B-5 jest bogatsza we frakcję iłową, nie zawiera wcale składników grubszych. Przypuszczać można, że oba rodzaje glin nie uległy procesowi dalej posuniętej lityfikacji.

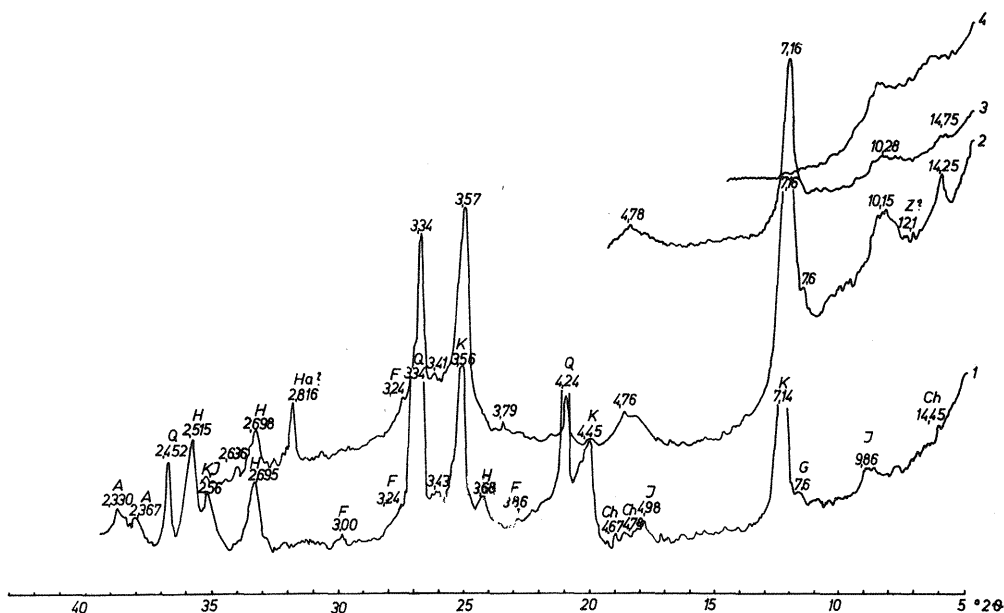


Fig. 11. Dyfraktogramy próbki B-5 pobranej z pokładu V

Diffractograms of the sample B-5 from the layer V

Objaśnienia jak na fig. 4

Explanations as given in Fig. 4

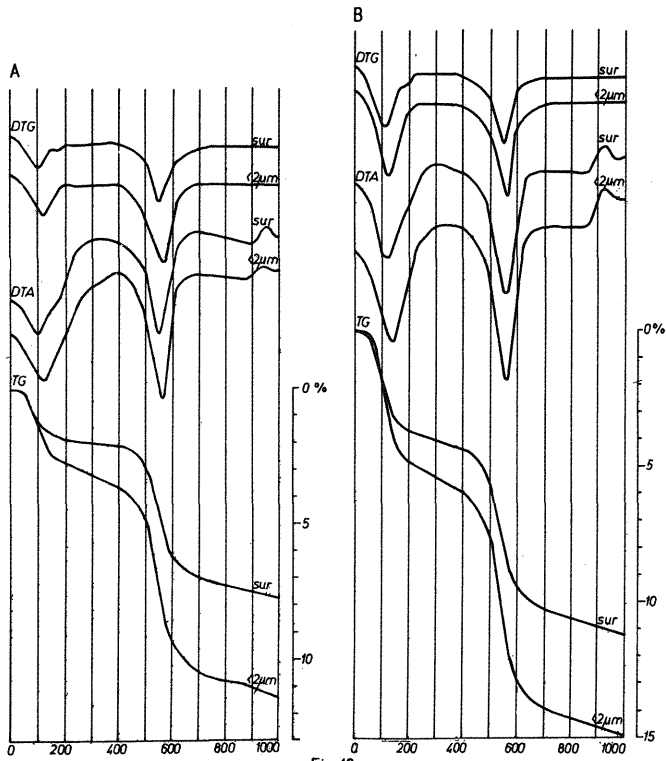


Fig:12

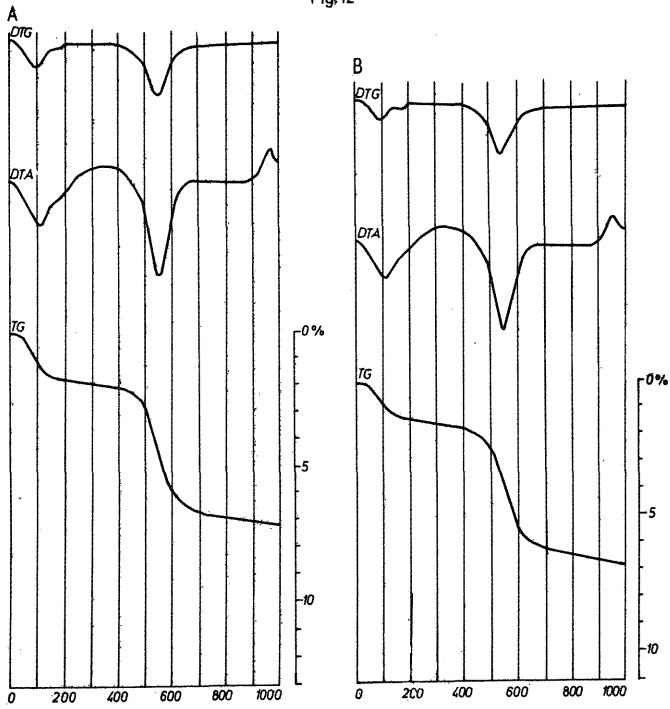


Fig 13

Tabela 7

Właściwości technologiczne surowców z pokładu V i V/IV

Właściwości	Numery próbek	
	B-6	B-5
Woda zarobowa w % wag.:		
a. przy liczbie Pfefferkorna		
– 1,2	21,7	24,8
– 1,68	27,3	31,9
– 2,5	29,2	37,8
b. masy	25,4	26,0
Skurczliwość wysychania w %	7,1	9,0
Wytrzymałość na zginanie w kN/cm ²	30,9	41,9
Zakres temperatury wypalania (°C):		
– tworzywa porowatego	850–1050	850–1025
– tworzywa spieczonego	1050–1150	1025–1200
Interwał wypalania tworzywa (°C):		
– porowatego	200	175
– spieczonego	100	175
Deformacje po wypaleniu (mm) w temperaturze:		
– 1100°C	3,0	1,25
– 1150°C	9,5	3,9
– 1200°C	–	–

SKŁAD MINERALNY

Na podstawie analizy dyfraktogramów (fig. 11) zidentyfikowano kaolinit, minerał łuszczykowy typu illitu, chloryt, kwarc, anataz, gips oraz plagioklasy sodowo-wapniowe – skład zatem analogiczny do składu gliny z pokładu VI. Gлина z pokładu V (fig. 12A) zawiera około 50–55% minerałów ilastych, spośród których kaolinit i illit występują w zbliżonych ilościach, a towarzyszy im chloryt. Nie stwierdzono obecności getytu. Gлина B-5 zawiera około 50% minerałów ilastych, wśród których zdecydowanie przeważa kaolinit. Wskazuje na to większa wartość dehydroksylacji zarówno gliny, jak też frakcji poniżej 2 μm. Szacunkowo biorąc, stosunek kaolinitu do illitu ma się w glinie jak 2:1, a we frakcji ilowej jak 3:1. Przypuszczać zatem można, że kaolinit jest bardzo drobnoziarnisty. Gлина z pokładu V/IV również nie zawiera getytu. Utwory odbarwione z obu pokładów, jak można sądzić z analizy derywatograficznej (fig. 13), są ilastymi mułowcami zawierającymi 40–50% minerałów ilastych przy przewadze kaolinitu nad illitem i braku chlorytu. Resztę stanowią kwarc i składniki termicznie nieaktywne. Nie stwierdzono obecności węglanów.

←

Fig. 12. Derywatogramy czerwonej gliny i frakcji ilowej z próbki B-2 (A) i B-4 (B)
Derivatograms of red loam and clay fraction from samples B-2 (A) and B-4 (B)

Fig. 13. Derywatogramy odbarwionych osadów z pokładu V (A) i z pokładu V/IV (B)
Derivatograms of decoloured sediments from the layers V (A) and V/IV (B)

WŁAŚCIWOŚCI CERAMICZNE

Próbki skał poddano badaniom w analogicznym zakresie jak próbki z pokładu VI.

WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE

Obie próbki glin w stanie powietrzno-suchym łatwo chłoną wodę szybko ulegając naturalnej dezintegracji. Pozwala to na uzyskanie jednolitej masy o bardzo dobrych właściwościach formierczych, niewrażliwą na suszenie. Wartości wody zarobowej dla różnych mas (tab. 7) gliny B-6 są analogiczne jak gliny B-1; próbka B-5 ma natomiast o 3–12% większe. Powierzchnie czerepu są wybitnie gładkie.

Gliny w trakcie wypalania zachowują się podobnie jak skały z pokładu VI z tym, że glina B-5, bogatsza w kaolinit, spieka się w wyższej, wynoszącej 1200°C, temperaturze. Wartość wytrzymałości na ściskanie oraz deformacji spełnia wymagania normy PN-69/7011/28.

WŁASNOŚCI FIZYCZNE TWORZYWA CERAMICZNEGO

Cechy tworzywa przedstawiono na krzywych wypalania surowca (fig. 14, 15), zaś przedziały zmienności cech fizycznych tworzywa porowatego i spieczonego

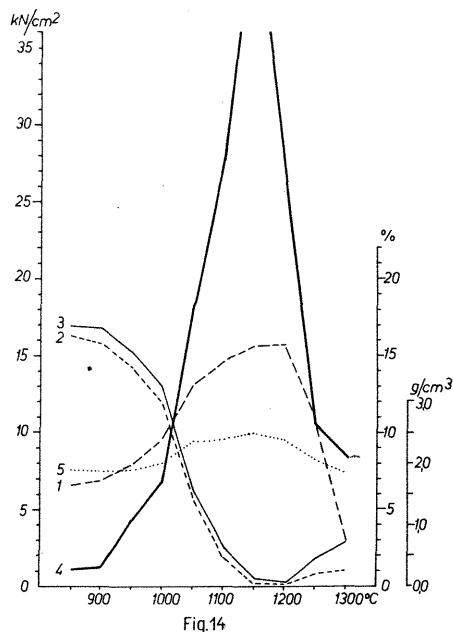


Fig.14

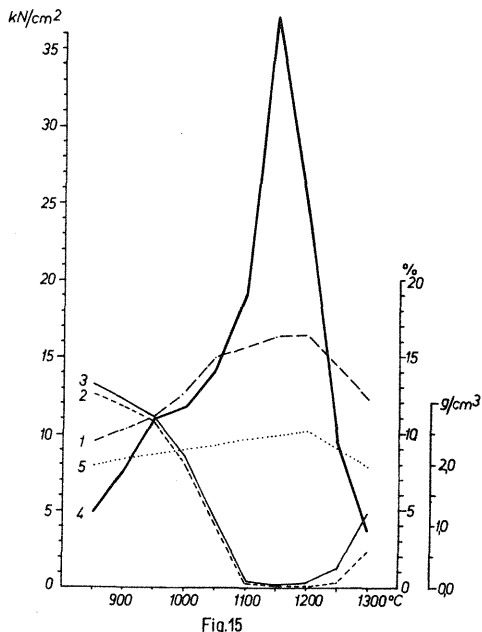


Fig.15

Fig. 14. Krzywe wypalania czerwonej gliny z próbki B-5 (A) i próbki B-6 (B)
Curves of fritting of red loam from the samples B-5 (A) and B-6 (B)

Objaśnienia jak na fig. 7

Explanations as given in Fig. 7

Tabela 8

Własności fizyczne tworzywa ceramicznego

Rodzaj tworzywa	Własności	Glina z pokładu V B-6	Glina z pokładu V/IV B-5
porowate	S_w w %	-0,5-5,8	0,5-4,8
	S_c w %	6,6-12,9	9,5-13,8
	N_z w % wag.	16,3-6,0	12,6-6,0
	R_c w kN/cm ²	1,1-17,3	5,0-13,8
	$c_{obj.}$ w g/cm ³	1,90-2,35	1,99-2,27
spieczone	S_w w %	5,8-8,5	4,8-7,4
	S_c w %	12,9-15,6	13,8-16,4
	N_z w % wag.	6,0-0,1	6,0-0,0
	R_c w kN/cm ²	17,3-44,3	13,8-37,6
	$c_{obj.}$ w g/cm ³	2,35-2,48	2,27-2,55

w tabeli 8. Tworzywo otrzymane z niezidentyfikowanych, czerwonych iłowców obu pokładów ma tak samo korzystne cechy jakościowe jak tworzywo uzyskane z próbek gliny pokładu VI (B-1). Jediną różnicą jest większa gęstość tworzywa otrzymanego z próbek B-5 i B-6. Wpływa na to większa zawartość żelaza i większa zawartość frakcji iłowej.

PODSUMOWANIE

W odkrywkowej kopalni glin kamionkowych Baranów wyróżniono trzy odmiany litologiczne skał ilastych. Główną odmianą są czerwone, żelaziste, mułkowe iłowce illitowo-kaolinitowe, które z racji swych cech surowcowych traktowane są jako plastyczne gliny kamionkowe gatunku P. Występują one w obrębie pokładu VI, w pokładzie V oraz w warstwie między pokładem V a IV. Odmianę tę reprezentują próbki B-1, B-5 i B-6.

Omawiane gliny zawierają 50-60% minerałów ilastych (kaolinit, minerał ływczykowy typu illitu, chloryt), około 30% kwarcu, 6-10% hematytu z podrzędnym getytem, około 6% plagioklazów sodowo-wapniowych bliższych oligoklazowi, do 1% anatazu i do 0,5% gipsu. W składzie mineralnym tych glin prawdopodobnie uczestniczą również akcesorycznie zeolity z szeregu heulandytu.

Po łatwym wchłonięciu wody gliny dość szybko ulegają naturalnej dezintegracji umożliwiającej otrzymanie masy o bardzo dobrych własnościach formierczych. Wartość wody zarobowej zależy od ilości frakcji iłowej w surowcu.

Czerwone gliny spiekają się sukcesywnie w miarę wzrostu temperatury, przy czym maksimum tego procesu zachodzi w 1150°C, a w glinie zasobniejszej w kaolinit (próbka B-5) w 1200°C. Interwał spiekania wynosi przeciętnie 120° a próbki B-5 - 175°. Tworzywo spieczone, wypalone w 1100-1150°C, wyróżnia się nasiąkliwością bliską 0 i wytrzymałością na ściskanie 37-44 kN/cm² (3,700-4,400 kG/cm²).

Drugą odmianą litologiczną jest iłowiec o zbliżonym do glin składzie mineralnym lecz w różnym stopniu zliyfikowany. Odmianę tę reprezentuje próbka B-2.

Ilowiec ten – w stosunku do glin – wykazuje blisko o połowę mniejszą zawartość a zarazem większy, bo przekraczający 15%, udział składników gruboziarnistych, czyli pozostałości na sicie 0,06 mm. Dlatego nie może być traktowany jako glina kamionkowa. Dodatkowo wykazuje on małą plastyczność. Biorąc pod uwagę własności termiczne, zbliżone do własności plastycznych glin, autorzy proponują aby ilowiec traktować jako:

– pełnowartościowy, ilasty surowiec kamionkowy, wykorzystywany w procesie technologicznym przewidującym niewiele składników, np. do produkcji terrakotowych płytek podłogowych;

– główny komponent mas do półsuchego formowania;

– współkomponent mas do plastycznego formowania wyrobów.

Trzecią odmianą litologiczną skał ilastych w złożu Baranów jest akcesorycznie występujący zlepieniec ilasto-hematytowych granul, słabo spojonych mułowo-ilastą masą, o składzie mineralnym czerwonej gliny, nazywany lokalnie „spiekem” (próbka B-3). Ze względu na skład granulometryczny nie spełnia on wymagań stawianym glinom kamionkowym. Z uwagi jednak na własności ceramiczne, analogiczne jak w dwóch poprzednich odmianach, może on znaleźć zastosowanie w technologii obejmującej mielenie składników. Wartość „spieku” podnosi, wyższa niż w innych warstwach, zawartość żelaza skupionego w hematycie.

Potraktowanie „spieku”, a przede wszystkim licznie występujących zlityfikowanych ilowców jako surowców kamionkowych w określonej technologii wytwarzania, pozwoli zdaniem autorów, podnieść stopień wykorzystania zasobów złoża Baranów. Spełnią się wówczas wymogi optymalizacji i racjonalnego wykorzystania wszystkich kopalin występujących w złożu.

Instytut Geologii Podstawowej
Uniwersytetu Warszawskiego
Warszawa, ul. Żwirki i Wigury 93
Nadesłano dnia 26 sierpnia 1985 r.

PIŚMIENNICTWO

- BORG J.Y., SMITH D.K. (1968) – Calculated powder patterns: I. Five plagioclasses. *Amer. Min.*, 53, Sep.-Oct.
- BORG J.Y., SMITH D.K. (1969) – Calculated powder patterns: II. Six potassium feldspars and barium feldspar. *Amer. Min.*, 54, Jan.-Febr.
- BRINDLEY G.W., MARONEY D.M. (1960) – High-temperature reactions of clay mineral mixtures and their ceramic properties: II. Reactions of Kaolinite-Mica-Quartz Mixtures Compared with the $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ Equilibrium Diagram. *J. Amer. Cer. Soc.*, 43, nr 10.
- BROWN G. (ed.) (1961) – The X-ray identification and crystal structures of clay minerals. *Mineral. Soc. London*.
- GAĞOL J. (1974) – Charakterystyka geologiczna i surowcowa utworów retu na obszarze Mniów – Suchedniów w Górach Świętokrzyskich. *Centr. Arch. Geol. Warszawa*.
- KLECZKOWSKI A. (1953) – Budowa geologiczna osłony triasowej Gór Świętokrzyskich w okolicy Suchedniowa. *Biul. Inst. Geol. (bez numeru). Warszawa*.
- KOSTECKI J. (1961) – Gliny ceramiczne i ogniotrwałe w Polsce. *Biul. Inst. Geol.*, 164.
- LEWOWICKI S. (1983) – Skład mineralny ilów trzeciorzędowych z regionu Zielonej Góry oraz ich właściwości fizyczne po modyfikacji w procesie termicznym. *Monografia*, 24. WSI Zielona Góra.

- NEMECZ E. (1980) — Clay minerals. Akad. Kiado. Budapest.
- PEI-YUAN-CHEN (1977) — Table of key lines in X-ray powder diffraction patterns of minerals and associated rocks. Bloomington Indiana.
- PN-68/7011-28 (1969) — Surowce ceramiczne. Gliny kamionkowe. Wymagania i badania.
- SENKOWICZOWA H. (1966) — Wpływ budowy strukturalnej i morfologii paleozoiku Gór Świętokrzyskich na rozwój osadów triasowych Kwart. Geol., 10, p. 986—1060, nr 1.
- SENKOWICZOWA H. (1970) — Trias (bez utworów retyku). Pr. Inst. Geol., 56, p. 7—48.
- STOCH L. (1974) — Minerály ilaste. Wyd. Geol. Warszawa.
- SZAMAŁEK K., BARCZUK A. (1986) — Przeobrażenia skał ilastych pod wpływem temperatury. Arch. Miner., 41, p. 101—118, z. 2.
- WYRWICKI R. (1978) — Metodyka laboratoryjnych badań surowców ilastych ceramiki budowlanej. Prz. Geol., 26, p. 241—244, nr 4.

Рышард ВЬРВИЦКИ, Кшиштоф ШАМАЛЕК

ЛИТОЛОГИЯ И СЫРЬЕВАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БАРАНОВСКИХ КЕРАМИЧЕСКИХ ГЛИН

Резюме

В окрестностях Сухеднева на Барановской горе (фиг. 1) уже 100 лет существует разработка барановской глины. Под этим названием известны различные по минеральному составу, цвету и практическому использованию глинистые породы нижнего триаса. Месторождение Баранов сложено кварцевыми, в основном мелкозернистыми, песками, сцементированными глинисто-кремнеземным цементом, мощность песчаной толщи колеблется от нескольких метров до более десяти метров. Песчаники перемежаются слоями глинистых пород мощностью от 1 до 22 м. Эти слои разделены на шесть пластов от I — самого младшего до VI — самого старшего (фиг. 2).

Породы, слагающие месторождение, относятся к нижнему рету, его слои погружаются в ССЗ направлении под углом 6—10°. Ввиду такого строения, в северной части месторождения обнажается I пласт, а в южном направлении поочередно обнажаются все более древние пласты, вплоть до VI. Моноклиальное положение пластов нарушается двумя системами сбросов, ориентированных в направлении СЗЗ—ЮВВ с амплитудой более десяти метров, а также СЮ—с амплитудой не превышающей 4 м. Плоскость нарушения наклонена под углом 80—90°.

Из VI пласта отобрано для анализа 5 образцов (фиг. 3). Гранулометрический состав (таб. 1) образцов В—1 и В—4 почти одинаков; образец В—2 содержит меньше всего илистой фракции, а В—3 (называемый агломератом—спек) содержит 20,8% частиц диаметром более 0,06 мм.

Крупнозернистые фрагменты в образце В—2 образуют твердые обломки красного глинистого алевролита с видимыми плоскостями скольжения, покрытыми гематитом, обломки более темного аргиллита и отдельные шарики гематита. Крупнозернистые каолиниты в образце В—3 составляют очень твердые, темнокоричневые, блестящие гранулы, а также коричневые матовые гранулы.

Все образцы имеют аналогичный по качеству минеральный состав. Рентгеновским методом (фиг. 4) выделен каолинит, слюдястый минерал типа иллита, хлорит, кварц, гематит, гипс, натр-карбонатные плагиоклазы ряда альбит-олигоклаз и, возможно, цеолиты гейландитового ряда. Термическим методом (фиг. 5, 6) обнаружен также гетит. По химическому составу рассчитан нормативный количественный минеральный состав (таб. 2, 3). Образцы В—1 и В—3 исследовались с точки зрения их керамических свойств методом кривых выжигания (фиг. 7—9). Технологические свойства пород представлены на таб. 4, а физические свойства керамического материала, получаемого путем их выжигания, на таб. 5.

Сходный минеральный состав изучаемых образцов способствует тому, что их объем и интервалы выжигания отдельных видов керамических материалов почти аналогичны. Литологические свойства пород существенным образом влияют на величины: захватываемой воды, сжатия (усадки), деформации, сопротивления излому, а самое главное на физические свойства керамического материала. Рентгеновским методом установлен минеральный состав материала, полученного при различных температурных режимах. Минеральный состав материала является постоянным, мало разнородным, изменения содержания главных компонентов схематически представлены на фиг. 10. Установлено присутствие кварца, кристобалита, муллита и гематита.

Из пласта V отобран образец В-6, а из слоя между IV и V пластами — образец В-5. Их гранулометрический состав показан на таб. 5. Рентгеновским (фиг. 11) и термическим (фиг. 12, 13) методами выявлено содержание тех же минералов, что и в образцах из пласта VI. Единственным отличием является отсутствие гематита в образцах из V и IV/V пластов. Технологические свойства пород, определенные методом кривых выжигания сырья (фиг. 14, 15) показаны на таб. 7, а физические свойства керамического материала — на таб. 8.

В итоге можно отметить, что изучаемые барановские глины состоят из трех литологически различных глинистых пород. Первая — это красные, железистые, суглинистые каолинит-иллитовые аргиллиты. Они легко впитывают воду и естественным образом распадаются, образуя массу, обладающую очень хорошими формовочными свойствами. Эти аргиллиты спекаются постепенно, по мере повышения температуры, а максимум процесса спекания соответствует температуре 1150°C. Влагоемкость спеченного материала, выжженного в температуре 1100–1150°C, близка 0, а сопротивление сжатию выжженное — 37–44 кн/см².

Вторая разновидность — это аргиллит, сходный по минеральному составу с предыдущим, но по сравнению с ним подвергшийся более глубокому процессу окаменения. Большое содержание крупнозернистых компонентов приводит к тому, что его можно использовать только после предварительного измельчения.

Третьей разновидностью служит акцессорный конгломерат глинисто-гематитовых частиц, очень слабо сцементированных суглинисто-глинистой массой (локально называемой „спеком“). Его можно использовать в качестве одного из компонентов масс в технологии, основанной на дроблении сырья.

Ryszard WYRWICKI, Krzysztof SZAMAŁEK

LITHOLOGY AND RAW MATERIAL PROPERTIES OF THE BARANÓW STONEWARE LOAMS

Summary

The Baranów loams, cropping out at the Góra Baranowska Hill in the vicinities of Suchedniów (Fig. 1), were exploited for over a hundred years. Under that name are lumped various Lower Triassic rocks differing in mineral composition, colour, and possible uses. The Baranów deposit is built of layers of quartz, usually fine-grained sandstones with clay-siliceous cement, a few to about a dozen meters in thickness, separated by clay layers from one to 22 m in thickness. The latter were assigned to six layers (Fig. 2), numbered from I (the youngest) to VI (the oldest).

The rocks, Lower Rhöt in age, dip to NNW at the angle of 6–10°. Because of such structure of the deposit, the layer I is exposed in its northern part, and the older appear successively towards the south. The monoclin structure is disturbed by faults assignable to two systems: one, comprising faults NNW–SEE oriented and with downthrows up to about a dozen m, and the other, comprising faults NS oriented and with downthrows below 4 m. Fault planes are inclined at the angle of 80–90°.

The analyses covered five samples from the layer (Fig. 3). The sampled rocks were found to be macro-

scopically different in lithology. The samples B-1 and B-4 are almost identical in granulometric composition (Table 1, the sample B-2 is characterized by the lowest content of clay-size grains, and the sample B-3 (called as „agglomerate”) – by content of grains over 0.06 mm in size as high as 20.8%.

Coarse grains found in the sample B-2 represent hard fragments of red clay mudstone with well visible and hematite-coated slip planes, fragments of darker-coloured claystone, and single hematite and single hematite spherules. The sample B-3 yielded very hard dark brown gleamy granules as well as brown ones with mat surface.

Mineral composition of all the samples is found to be quantitatively identical. X-ray analyses (Fig. 4) showed presence of kaolinite, micaceous mineral of the illite type, chlorite, quartz, hematite, anatase, gypsum, sodium-calcium plagioclases of the albite-oligoclase series, and possibly zeolites of the heulandite series. Moreover, thermic analyses (Figs. 5 and 6) revealed presence of goethite. The normative quantitative mineral composition was calculated on the basis of the obtained chemical composition (Tables 2 and 3). Subsequently, ceramic properties of the samples B-1, B-2, and B-3 were tested by the fritting curve method (Figs. 7–9). Table 4 shows technological properties of the studied rocks, and Table 5 – physical properties of ceramic material obtained after fritting.

Because of similarities in mineral composition of the studied rocks, ranges and intervals of fritting for individual types of ceramic materials appear almost identical. In turn, differences in lithology of the rocks significantly influence content of water, shrinkage, the mode of deformation and breakage, and particularly physical properties of ceramic material. The mineral composition of material obtained by fritting at various temperatures, as established by the X-ray methods, appears rather stable and not much varying. Fig. 10 shows changes in content of major components. The analyses showed presence of quartz, cristoballite, mullite, and hematite.

The sample B-6 represents the layer V, and the sample B-5 – a bed occurring between the layers IV and V. Table 5 shows granulometric composition of these samples. X-ray (Fig. 11) and thermic (Figs. 12 and 13) analyses revealed presence of the same minerals as in samples from the layer VI (except for goethite). Table 7 shows technological properties of the rocks, established with the use of the fritting curve method (Figs. 14 and 15), and Table 8 – physical properties of the obtained ceramic material.

The available data show that the Baranów loams consist of three varieties of clay rocks, differing in lithology. The first of these varieties is represented by red ferruginous silty kaolinite-illite claystones. The claystones easily absorb water and undergo natural disintegration, which facilitates obtaining a mass with very good moulding properties. The process of fritting of these rocks proceeds gradually along with rise of temperature, with the peak at 1150°C. Material fritted at temperature of 1100–1150°C is characterized by soakability close to zero and high strength to compression, equal 37–44 kN/cm².

The second variety is represented by claystone resembling the former in mineral composition but differing in more advanced lithification. The content of coarse components is so high that the use of this rock requires a preliminary grinding.

The third variety is represented by accessorially occurring conglomerate built of clay-hematite granules, very poorly cemented with silty-clay mass. The conglomerate is known under local name of “spiek” (agglomerate). It may be used as one of components of mass when technology involves grinding of raw material.