

UKD 552.523:551.782].08.002.612:666.35.004.17(438 – 13 niecka nowotarska)

Ryszard WYRWICKI

## Własności ceramiczne ilastych osadów neogenu niecki orawsko-nowotarskiej

W nawiązaniu do składu mineralnego określono własności technologiczne oraz własności tworzywa ceramicznego uzyskanego z bezwapiennych osadów formacji ilów lignitowych i osadów wapnistych warstw Domańskiego Wierchu. Mułki piaszczyste formacji ilów lignitowych nie mają cech samoistnego surowca, mułki mogą być przydatne do produkcji grubościennych wyrobów porowatych lub spieczonych, ilaste mułki lignitowe – do produkcji grubościennych wyrobów porowatych, ily piaszczyste – do produkcji grubo- i cienkościennych wyrobów porowatych oraz ily lignitowe – do produkcji tych samych, lecz o większej porowatości, lub do produkcji keramzytu. Wapnistość i częściowe zamarglenie ograniczają przydatność różnych odmian mułków i ilów warstw Domańskiego Wierchu tylko do produkcji wyrobów grubościennych o czerepie porowatym.

### WSTĘP

W związku z dużym zapotrzebowaniem na materiały budowlane w rejonie nowotarskim Zakład Badań Geologicznych Kombinatu Geologicznego „Południe” w Krakowie podjął w ostatnich latach prace poszukiwawcze złóż skał ilastych w obrębie płytko występujących osadów neogenu, ograniczając zakres badań do zdefiniowania przydatności tych osadów dla cegielni. Z uzyskanego materiału i inspiracji Dyrekcji wymienionego przedsiębiorstwa autor przystąpił do określenia składu mineralnego i własności ceramicznych różnych odmian litologicznych tych osadów w zakresie umożliwiającym pełną ich ocenę surowcową.

Przedmiotem badań były osady ilaste formacji ilów lignitowych z Lipnicy Wielkiej, reprezentowane przez bezwapienne ily i mułki lignitowe, ily i mułki piaszczyste, oraz osady z Domańskiego Wierchu – mniej lub bardziej wapniste mułki, mułki ilaste i ily.

Poglądy na genezę i wiek tych osadów oraz wyniki badań składu mineralnego i bardziej szczegółowej analizy minerałów ilastych przedstawiono wcześniej (A. Wiewióra, R. Wyrwicki, 1980). W niniejszym artykule zostaną one rozszerzone o wyniki badań marglu (w sensie ceramicznym), wykształconego tu w postaci różnorodnych kongrecji węglanowych. Próbkę do badań zostały pobrane tak, aby reprezentowały różne odmiany litologiczne osadów, a zarazem grubsze kompleksy surowcowe.

## SUROWCE FORMACJI IŁÓW LIGNITOWYCH

Wśród osadów tej formacji poznanych w dwóch profilach wiertniczych z Lipnicy Wielkiej, których szczegółowy opis litologiczny podali A. Wiewióra i R. Wyrwicki (1980), wyróżniono pięć różnych litologicznie kompleksów surowcowych.

W profilu III-6 są to:

- kompleks iłów lignitowych (próbka 1), składający się z warstw iłu szarego, ciemnoszarego i czarnego, z obfitym detrytusem zwęglonych roślin, przedzielonych warstwami szarozielonego i szarego mułku z licznymi łyszczykami;
- kompleks mułków (próbka 2), złożony z warstw mułku szarego, seledynowego i białego oraz jasnoszarego iłu z okruchami lignitu;
- kompleks mułków piaszczystych (próbka 3), na który składają się frakcjonalnie zróżnicowane seledynowe osady: od bardzo piaszczystego mułku z lignitem w spągu po mułek ilasty w górze kompleksu.

W profilu I-5 są to:

- kompleks iłu piaszczystego (próbka 9), składający się z iłu szarego w górze mułkowego przewarstwionego laminami mułku, ku dołowi zaś przechodzącego stopniowo w drobnoziarnisty piasek kwarcowy;
- kompleks ilastego mułku lignitowego (próbka 10), na który składają się w górnej części mułki miejscami piaszczyste lub ilaste z okruchami lignitu, w dolnej zaś – iły szare przewarstwiane mułkami również ze zwęglonym detrytem roślinnym.

Miąższość poszczególnych kompleksów wraz z głębokością ich występowania podano w tab. 1.

### SKŁAD MINERALNY

Wyniki analizy granulometrycznej, derywatograficznej poszczególnych frakcji (derywatogramy próbek osadów i frakcji  $< 2 \mu\text{m}$  zamieszczono w pracy A. Wiewióry i R. Wyrwickiego, 1980), obserwacji makroskopowych i pod binokulem ziarn  $> 60 \mu\text{m}$  wykazały jakościowo jednolity, lecz zróżnicowany ilościowo, skład ziarnowy i mineralny surowców.

Ziarn  $> 2 \text{ mm}$  jest znikomo mało (tab. 1), nieco więcej tylko w osadach lignitowych (próbka 1 i 10), lecz są to wyłącznie ułamki lignitu.

Frakcja piaszkowa, 0,06–2 mm, składa się (z wyjątkiem próbki 1) w przeważającej części z ziarn kwarcu zwykle drobnego, a w próbce 3 z ziarn o różnej średnicy, aż do 2 mm, licznych blaszek jasnego łyszczyku oraz mniej lub bardziej rozdrobnionych okruchów zwęglonego detrytu roślinnego. Iłu lignitowego w próbce 1 stwierdzono prawie 12% wag., zaś w ilastym mułku lignitowym (próbka 10) nieco ponad 8% wag.

Tabela 1

## Skład granulometryczny i mineralny surowców formacji ilów lignitowych

Profil	Numer próbki	Głębokość (m)	Zawartość (% wag.)									Zawartość we frakcji <2 μm (% wag.)		
			>2 mm	0,06 – 2 mm	10 – 60 μm	5 – 10 μm	2 – 5 μm	<2 μm	minerały ilaste	kwarc	substancja organiczna	beidelit	chloryt	illit
III-6	1	6,0 – 14,0	3,2	16,7	19,1	8,2	13,0	39,8	50 – 55	30 – 40	10 – 15	62	22	16
	2	14,0 – 24,5	0,4	17,3	35,2	11,0	13,1	23,0	35 – 40	55 – 60	2 – 3	90	5	5
	3	24,5 – 30,0	0,4	43,3	21,8	5,0	7,9	21,6	25 – 30	10 – 75	0,5	72	21	7
I-5	9	16,0 – 22,0	0,2	24,3	16,3	6,3	9,9	43,0	50 – 55	45 – 50	2,5	69	22	9
	10	22,0 – 30,0	1,4	36,7	15,6	5,3	8,8	32,2	40 – 45	50 – 55	4 – 5	60	30	10

Fracja mułkowa, 2–60  $\mu\text{m}$ , ma podobnie ubogi skład mineralny. Przeważa kwarc, a podrzędnie występują minerały ilaste, których udział rośnie ku mniejszym średnicom ziarn, oraz zwęglony detryt roślinny.

Fracja iłowa, < 2  $\mu\text{m}$ , skupia głównie minerały ilaste, podrzędnie kwarc i substancje organiczną. Szczegółowe badania tej frakcji (A. Wiewióra, R. Wyrwicki, 1980) wykazały obecność beidelitu, chlorytu i illitu oraz brak kaolinitu. Choć proporcje między tymi minerałami są zmienne (tab. 1), to w każdym z kompleksów surowcowych przeważa beidelit.

Uogólniając można powiedzieć, że surowce formacji iłów lignitowych składają się z minerałów ilastych i kwarcu, występujących w przemiennych ilościach, tzn. im więcej jest minerałów ilastych tym mniej kwarcu i odwrotnie, oraz bardzo zróżnicowanej pod względem granulometrycznym substancji organicznej. Szacunkowe (z uwagi na trudności diagnostyczne) proporcje ilościowe tych trzech składników w poszczególnych odmianach litologicznych surowca przedstawiono w tab. 1.

#### WŁASNOŚCI CERAMICZNE

Oceny własności ceramicznych osadów ilastych dokonano na podstawie wyników badań własności technologicznych mas ceramicznych, sporządzonych z poszczególnych odmian litologicznych surowca, oraz własności fizycznych tworzywa ceramicznego wypalonego w 8 temperaturach w zakresie 850–1250°C. W celu poznania przebiegu zmian własności fizycznych tworzywa w funkcji temperatury zastosowano metodę krzywych wypalania surowca (R. Wyrwicki, 1978).

#### WŁASNOŚCI TECHNOLOGICZNE

Wszystkie odmiany surowca z Lipnicy Wielkiej w stanie powietrzno-suchym łatwo przyjmują wodę zarobową w ilości od 21 do 36%, tworząc masę podatną do plastycznego formowania. Najślabsze zdolności formiercze wykazuje mułek piaszczysty. Skurczliwość wysychania (4,6% – próbka 3) kwalifikuje go do surowców chudych. Pozostałe odmiany mułków i iłów mają skurczliwość 5,6–7,5%, charakterystyczną dla surowców średnioplastycznych. Zarówno ilość wody zarobowej, jak i skurczliwość są, ogólnie biorąc, proporcjonalne do zawartości minerałów ilastych. Stosunkowo mała zawartość tych ostatnich oraz znaczny udział piasku kwarcowego lub zróżnicowanej granulometrycznie substancji organicznej (próbka 1) sprawiają, że surowce te nie są wrażliwe na suszenie.

Interesujące jest zachowanie poszczególnych surowców w procesie wypalania. II lignitowy (próbka 1 – fig. 1) – najbogatszy wśród badanych surowców w minerały ilaste i najuboższy w kwarc zwłaszcza frakcji piaskowej – spieka się dość równomiernie do temperatury maksymalnego spiekania wynoszącej 1100°C. Świadczy o tym sukcesywny do przyrostu temperatury wzrost skurczliwości całkowitej  $S_c$  i zmniejszanie nasiąkliwości  $N_z$  i  $N_g$ . Powyżej temperatury 1100°C następuje wyraźne pęcznienie termiczne tworzywa ceramicznego, o czym informuje szybki spadek skurczliwości i gęstości, a od 1150°C również wytrzymałości na ściskanie. Podsumowując można powiedzieć, że podczas wypalania iłu lignitowego występują dwie fazy: spiekania i pęcznienia termicznego.

W procesie przemian własności fizycznych tworzywa ceramicznego wypalonego z mułku (próbka 2 – fig. 2) widoczne są trzy fazy. Pierwszą, w zakresie 850–1000°C, znamionuje stałość wszystkich parametrów. Drugą, w zakresie 1000–1200°C, charakteryzuje szybkie kurczenie się tworzywa, wzrost gęstości i – co

Temp. °C	Numery krzywych				
	1	2	3	4	5
850	7,6	22,3	28,2	1,48	1,41
950	8,3	18,5	25,6	2,27	1,42
1000	9,5	18,9	24,6	nb	1,42
1050	10,7	15,7	21,1	2,68	1,46
1100	12,1	10,8	13,8	2,87	1,51
1150	10,4	9,0	13,4	3,83	1,47
1200	8,0	7,8	20,1	0,98	1,13
1250	4,0	9,9	32,6	nb	0,94

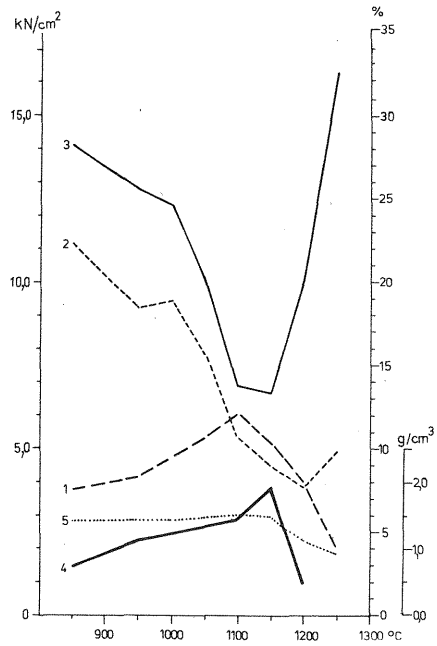


Fig. 1. Krzywe wypalania ilu lignitowego (próbka 1)  
Curves of calcination of lignite clay (sample 1)

Numery krzywych: 1 -  $S_c$  - skurczliwość całkowita w %; 2 -  $N_z$  - nasiąkliwość na zimno w % wag.; 3 -  $N_g$  - nasiąkliwość po gotowaniu w % wag.; 4 -  $R_c$  - wytrzymałość na ściskanie w  $\text{kN/cm}^2$ ; 5 -  $C_{obj.}$  - gęstość przestrzenna w  $\text{g/cm}^3$

Numbers of curves: 1 -  $S_c$  - total shrinkage in %; 2 -  $N_z$  - absorbability in cold in weight %; 3 -  $N_g$  - absorbability after boiling in weight %; 4 -  $R_c$  - strength to compression in  $\text{kN/cm}^2$ ; 5 -  $C_{obj.}$  - volume density in  $\text{g/cm}^3$

Temp. °C	Numery krzywych				
	1	2	3	4	5
850	5,3	19,4	20,3	1,19	1,62
950	5,7	19,0	20,5	1,14	1,63
1000	6,3	18,8	21,0	nb	1,61
1050	8,4	14,5	16,6	1,40	1,75
1100	10,2	7,9	10,5	2,91	1,92
1150	13,2	3,8	5,7	4,67	2,02
1200	13,2	1,5	2,1	9,87	2,07
1250	12,1	1,5	3,5	nb	1,96

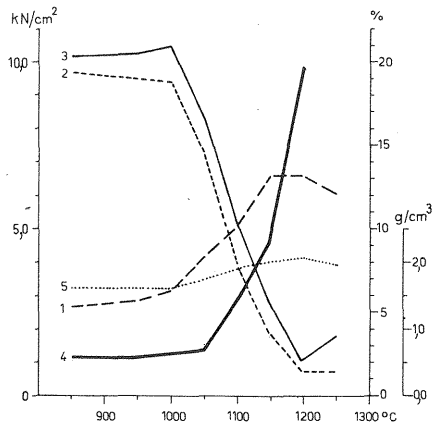


Fig. 2. Krzywe wypalania mulku (próbka 2)  
Curves of calcination of silt (sample 2)

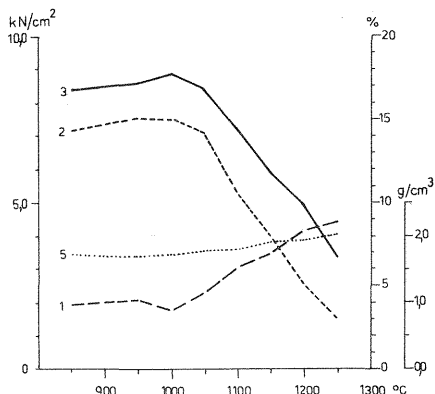
Objasnienia jak na fig. 1

Explanations as given in Fig. 1

z tym jest integralnie związane – szybkie zwiększenie wytrzymałości i zmniejszenie nasiąkliwości. Jest ona przy tym mniejsza niż dla próbki 1, ponieważ próbka 2 zawiera mniej substancji organicznej (tab. 1). Trzecią fazą jest faza pęcznienia termicznego.

W procesie wypalania mułku piaszczystego (próbka 3 – fig. 3) do temp. 1250°C obserwuje się tylko dwie fazy. W zakresie 850–1000°C jest to faza powolnych przemian, w której nasiąkliwość  $N_z$  i  $N_g$  tworzywa wraz ze wzrostem temperatury niewiele się zwiększa, natomiast skurczliwość całkowita nieznacznie maleje. Sprawcą tego zjawiska jest podlegający przemianie strukturalnej kwarc, którego surowiec ten zawiera najwięcej (tab. 1). Drugą fazą jest faza spiekania z maksimum przypadającym z pewnością na temperaturę > 1250°C. Zbyt mały rdzeń nie pozwolił na pełniejszy zakres badań, stąd np. nie oznaczono wytrzymałości na ściskanie.

Porównanie trzech krzywych wypalania surowca wskazuje na dwie prawidłowości. Pierwszą jest wyraźna zbieżność nasiąkliwości tworzywa wypalonego w zakresie od 850°C do temperatury maksymalnego spiekania z zawartością części organicznych. Drugą jest przesuwanie się temperatury maksymalnego spiekania w stronę wyższych wartości, w miarę zmniejszania w surowcu udziału minerałów ilastych na rzecz kwarcu.



Temp. °C	Numery krzywych				
	1	2	3	4	5
850	3,9	14,3	16,9	nb	1,74
950	4,2	15,1	17,2	nb	1,71
1000	3,6	15,0	17,7	nb	1,73
1050	4,6	14,2	16,8	nb	1,77
1100	6,1	10,6	14,3	nb	1,80
1150	6,9	8,0	11,8	nb	1,91
1200	8,3	5,2	9,8	nb	1,94
1250	8,8	3,1	6,7	nb	2,01

Fig. 3. Krzywe wypalania mułku piaszczystego (próbka 3)

Curves of calcination of sandy silt (sample 3)

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as given in Fig. 1

Przebieg krzywych wypalania iltu piaszczystego (próbka 9 – fig. 4) charakteryzuje trójfazowość, przy czym przejście od fazy powolnych przemian (850–1000°C) do fazy spiekania nie jest tak ostre jak w przypadku surowców mułkowych (fig. 2 i 3). Bardzo podobny obraz mają krzywe wypalania ilastego mułku lignitowego (próbka 10 – fig. 5), przy czym nasiąkliwość  $N_z$  i  $N_g$  za sprawą substancji organicznej jest zdecydowanie większa.

Dla ogólnej oceny surowcowej tworzywo ceramiczne podzielono na trzy rodzaje: porowate, spieczone i spęcznione. Tworzywo porowate uzyskano ze wszystkich odmian surowca w zakresie temperatury obejmującym fazę powolnych przemian oraz część fazy spiekania do momentu, w którym nasiąkliwość  $N_z = 6,0\%$ .

Temp. °C	Numery krzywych				
	1	2	3	4	5
850	6,3	13,8	14,5	1,74	1,71
950	6,6	12,6	13,8	2,15	1,76
1000	6,8	12,3	13,8	2,23	1,77
1050	7,8	11,3	13,0	2,45	1,78
1100	8,7	7,5	10,3	2,96	1,85
1150	9,3	5,1	7,8	5,10	1,92
1200	5,9	5,6	9,5	1,80	1,54
1250	5,6	5,5	10,6	nb	1,42

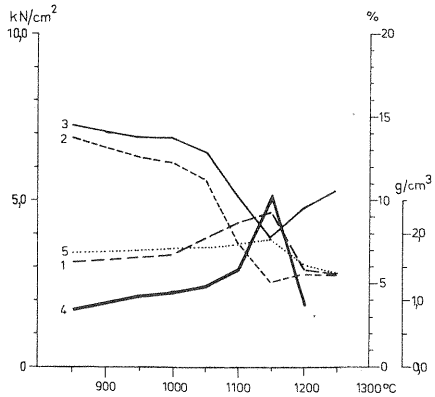


Fig. 4. Krzywe wypalania łu piaszczystego (próbka 9)  
Curves of calcination of sandy clay (sample 9)

Objaśnienia jak na fig. 1  
Explanations as given in Fig. 1

Temperaturę, w której ma to miejsce, nazwano umownie temperaturą początku spiekania, bowiem od niej do temperatury maksymalnego spieczenia otrzymano tworzywo spieczone o nasiąkliwości < 6,0%. Tak więc ten rodzaj tworzywa otrzymuje się tylko w końcowym fragmencie fazy spiekania. Wyjątek stanowi łu lignitowy i mułek lignitowy, z których do temperatury maksymalnego spieczenia nie osiągnięto tworzywa o nasiąkliwości < 6%. Tworzywo termicznie spiecznione uzyskano ze wszystkich odmian surowca z wyjątkiem mułku piaszczystego. Zakresy i interwały wypalania tych trzech rodzajów tworzywa z poszczególnych próbek zestawiono w tab. 2.

Temp. °C	Numery krzywych				
	1	2	3	4	5
850	5,5	15,4	18,7	1,28	1,67
950	5,8	13,8	17,8	1,22	1,70
1000	5,8	14,5	18,4	1,39	1,70
1050	6,2	13,0	16,8	1,74	1,73
1100	7,5	10,2	14,6	2,60	1,75
1150	8,1	8,5	14,1	3,27	1,75
1200	5,0	8,1	17,3	1,47	1,52
1250	4,7	8,1	22,3	nb	1,34

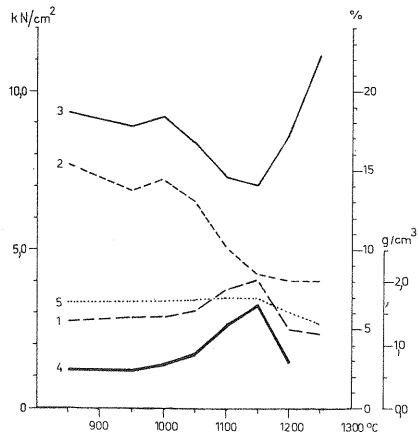


Fig. 5. Krzywe wypalania ilastego mułku lignitowego (próbka 19)  
Curves of calcination of lignite clay silt (sample 19)

Objaśnienia jak na fig. 1  
Explanations as given in Fig. 1

Tabela 2

## Własności technologiczne surowca z Lipnicy Wielkiej

Numer próbki	Skurczliwość wysychania $S_w$ (%)	Woda zarobowa $W_z$ (%)	Temperatura maksymalnego spiczenia (°C)	Zakres wypalania tworzywa (°C)			Interwał wypalania tworzywa (°C)		
				porowatego od – do	spieczonego od – do	spiecznionego od – do	porowatego	spieczonego	spiecznionego
1	7,5	36,5	1100	850 – 1100	–	1100 – 1250	250	–	150
2	5,6	29,5	1200	850 – 1120	1120 – 1200	1200 – 1250	270	80	50
3	4,6	21,3	1250	850 – 1180	1180 – 1250	–	330	70	–
9	6,6	26,3	1150	850 – 1130	1130 – 1150	1150 – 1250	280	20	100
10	5,9	23,1	1150	850 – 1150	–	1150 – 1250	300	–	100

## Właściwości fizyczne tworzywa ceramicznego

Tabela 3

Numer próbki	Tworzywo porowate				Tworzywo spieczone				Tworzywo spiecznione $C_{obj.}$ (g/cm <sup>3</sup> )
	$N_z$ (%)	$N_g$ (%)	$R_c$ (kN/cm <sup>2</sup> )	$C_{obj.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$N_z$ (%)	$N_g$ (%)	$R_c$ (kN/cm <sup>2</sup> )	$C_{obj.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	
1	22,3 – 10,8	28,2 – 13,8	1,50 – 2,85	1,41 – 1,51	–	–	–	–	1,51 – 0,94
2	19,1 – 6,0	20,3 – 8,4	1,15 – 3,60	1,61 – 1,95	6,0 – 1,5	8,4 – 2,1	3,60 – 9,85	1,95 – 2,07	2,07 – 1,96
3	15,1 – 6,0	17,7 – 10,3	nie badano	1,71 – 1,92	6,0 – 3,1	10,3 – 6,7	nie badano	1,92 – 2,02	–
9	13,8 – 6,0	14,5 – 8,7	1,75 – 4,10	1,71 – 1,88	6,0 – 5,1	8,7 – 7,8	4,10 – 5,10	1,88 – 1,92	1,92 – 1,42
10	15,4 – 8,5	18,7 – 14,1	1,20 – 3,25	1,67 – 1,75	–	–	–	–	1,75 – 1,34



W świetle technologii produkcji ważny jest nie tylko zakres, lecz przede wszystkim interwał wypalania tworzywa o określonych własnościach fizycznych. W praktyce przyjęto, że interwał między najwyższą i najniższą temperaturą wypalania nie może być mniejszy od 50°C. Z uzyskanych wyników badań widać, że warunek ten spełniają: wszystkie odmiany surowca dla produkcji wyrobów o czerepie porowatym (interwał jest tu 5–6 razy większy od minimalnego), wszystkie odmiany surowca – z wyjątkiem mułku piaszczystego – dla produkcji wyrobów ceramicznych o czerepie spęcznionym (np. lekkich kruszyw) oraz tylko dwie odmiany – mułek i mułek piaszczysty – dla produkcji wyrobów o czerepie spieczonym (np. klinkierowych).

#### WŁASNOŚCI FIZYCZNE TWORZYWA CERAMICZNEGO

Nasiąkliwość ( $N_z$  i  $N_g$ ), wytrzymałość ( $R_c$ ) i gęstość ( $C_{obj.}$ ) tworzywa wypalonego w poszczególnych temperaturach ilustrują fig. 1–5, zaś przedziały zmienności tych parametrów tab. 3. Niżej przedstawione zostaną główne cechy fizyczne trzech rodzajów tworzywa ceramicznego w nawiązaniu do wymagań stawianych przez przedmiotowe kryteria bilansowości.

**Tworzywo spęcznione**, uzyskane w temperaturze maksymalnego spęcznienia z mułków i ilów piaszczystych, charakteryzuje się gęstością 1,34–1,96 g/cm<sup>3</sup>, co wskazuje na bardzo słabe pęcznienie. Współczynnik pęcznienia wynosi 1,1–1,5, jest więc zdecydowanie mniejszy od minimalnego (2,5) wymaganego kryteriami bilansowości dla surowców keramzytowych. Gęstość tworzywa maksymalnie spęcznionego uzyskanego z łu lignitowego jest mniejsza od 1 g/cm<sup>3</sup>, co przy stosowanym statycznym wypalaniu wskazuje na współczynnik pęcznienia nieco większy od 2,5.

**Tworzywo spieczone** uzyskano w warunkach laboratoryjnych tylko z trzech odmian surowca ubogich w substancję organiczną. Tworzywo maksymalnie spieczone z mułków piaszczystych (próbka 3) i ilów piaszczystych (próbka 9) ma zbyt dużą nasiąkliwość i niską wytrzymałość, co czyni obie odmiany surowca nieprzydatnymi do produkcji wyrobów o czerepie spieczonym. Tworzywo spieczone uzyskane z mułków ma nasiąkliwość mniejszą od 2% i znaczną wytrzymałość, które to cechy razem z interwałem spiekania wynoszącym 80°C pozwalają sądzić o przydatności mułków do produkcji np. półklinkieru i klinkieru budowlanego.

**Tworzywo porowate** uzyskane ze wszystkich odmian mułków i łu piaszczystego w fazie powolnych przemian charakteryzuje się, jak już wspomniano, bardzo mało zróżnicowanymi wartościami  $N_z$ ,  $R_c$  i  $C_{obj.}$ . Najniższą nasiąkliwość (14–11%) a zarazem największą wśród badanych wytrzymałość na ściskanie, znacznie przekraczającą wartość  $0,7 R_c \geq 1 \text{ kN/cm}^2$  wymaganą dla surowców do produkcji wyrobów cienkościennych i drażonych, ma tworzywo uzyskane z łu piaszczystego. Gęstość tego tworzywa wynosi przeciętnie 1,75 g/cm<sup>3</sup>. Najwyższą nasiąkliwością, około 19%, odznacza się tworzywo wypalone z mułku zawierającego 2–3% substancji organicznej (próbka 2). Nasiąkliwość w pozostałych przypadkach wynosi około 15%. Wytrzymałość na ściskanie dla wszystkich próbek nieznacznie tylko przekracza wartość  $0,7 R_c \geq 0,75 \text{ kN/cm}^2$ , co pozwala zakwalifikować badane odmiany mułków jako przydatne tylko do produkcji wyrobów grubościennych. Gęstość tworzywa wynosi 1,6–1,7 g/cm<sup>3</sup>.

Tworzywo porowate uzyskane z omówionych czterech odmian surowca w temperaturze > 1050°C, a więc już w fazie spiekania, odznacza się malejącą do 6%

nasiąkliwością i wytrzymałością znacznie przekraczającą wartość  $0,7 R_c \geq 1 \text{ kN/cm}^2$ .

Na osobne omówienie zasługuje tworzywo porowate uzyskane z iłu lignitowego, ponieważ wyróżnia się ono bardzo dużą nasiąkliwością, zwłaszcza w niskich temperaturach wypalania (fig. 1). Współczynnik mrozoodporności ( $N_z : N_g$ ), wynoszący 0,72–0,79, wskazuje na brak odporności tworzywa na działanie mrozu, co potwierdziły badania laboratoryjne. Fakt ten, w świetle obowiązujących obecnie kryteriów bilansowości, dyskwalifikuje ily lignitowe jako surowiec ceramiki budowlanej. Mają one jednakże dwie bardzo istotne cechy dodatnie, a mianowicie wytrzymałość na ściskanie 1,5–2,8 kN/cm<sup>2</sup>, co w przeliczeniu na 0,7  $R_c$  stanowi 1,04–2 kN/cm<sup>2</sup>, oraz bardzo małą gęstość 1,4–1,5 g/cm<sup>3</sup>. Przyjmując, że ciężar 1 m<sup>3</sup> cegły pełnej wynosi przeciętnie 1,8 Mg, ta sama objętość cegły wypalanej z iłów lignitowych byłaby o 400–500 kg lżejsza. Duża porowatość tworzywa wypalonego z iłów lignitowych, dochodząca do 50%, czyni zeń materiał o bardzo korzystnych cechach izolacji termicznej i dźwiękochłonności. Te cechy oraz znaczna zawartość substancji palnej sprawiają, że surowiec ten może i – zdaniem autora – powinien być wykorzystany do produkcji izolacyjnych materiałów budowlanych. Skurczliwość wysychania > 7% oraz wytrzymałość  $0,7 R_c \geq 1 \text{ kN/cm}^2$  predysponują ily lignitowe do produkcji wyrobów cienkościennych i drażonych, z zastrzeżeniem nie stosowania ich w warunkach narażenia na działanie wody, która zamarzając niszczy wyroby.

## SUROWCE WARSTW DOMAŃSKIEGO WIERCHU

Jak wynika z makroskopowej analizy kilkunastu profili wiertniczych, warstwy Domańskiego Wierchu charakteryzują się pewną rytmiką sedymentacji, wyrażoną naprzemianległym występowaniem mniej lub bardziej wapnistych iłów i mułków, a w ich obrębie zazwyczaj frakcjonalnym warstwowaniem oraz obecnością różnorodnych konkrecji węglanowych. W wybranym do badań profilu 0-7, którego pełny opis litologiczny podali A. Wiewióra i R. Wyrwicki (1980), wyróżniono sześć kompleksów surowcowych:

- kompleks iłów (próbka 11) w górze szarozółtych, w dole brunatnych;
- kompleks mułków ilastych (próbka 12), złożony z warstw szaroniebieskiego łu i mułku ilastego oraz szarego mułku piaszczystego;
- kompleks mułków (próbka 13), złożony z warstw szaroniebieskawych mułków przedzielonych ętami;
- kompleks mułków wapnistych (próbka 14), składający się z warstw ciemnoszarego łu i mułku z konkrecjami marglistymi;
- kompleks mułków ilastych (próbka 15), będący zespołem warstw szarych mułków i łów laminowanych mułkami;
- kompleks mułków ilastych (próbka 16), stanowiący osad jednego cyklu sedymentacyjnego rozpoczynającego się mułkiem piaszczystym a kończącego łem bezwapiennym.

Głębokość występowania wymienionych kompleksów oraz ich miąższość podano w tab. 4.

Tabela 4

## Skład granulometryczny i mineralny surowców z warstw Domańskiego Wierchu

Numer próbki	Głębokość (m)	Zawartość (% wag.)														Zawartość we frakcji <2 μm (% wag.)		
		> 2 mm	0,06 – 2 mm	10 – 60 μm	5 – 10 μm	2 – 5 μm	< 2 μm	minerały ilaste	kwarc	kalcyt	substancja organiczna	getyt	syderyt	dolomit	piryt	beidelit	chloryt	illit
11	1,0 – 3,5	1,3	3,3	24,4	15,1	15,6	40,3	55	32	4,8	0,5	7	–	–	–	81	6	13
12	3,5 – 8,1	0,7	7,2	36,9	10,2	11,8	33,2	45	39	6,2	0,5	–	5,0	1,2	–	53	23	24
13	8,1 – 12,8	0,9	4,4	43,2	10,2	11,6	29,5	35	54	10,0	1,3	–	ślady	–	–	31	34	35
14	12,8 – 16,0	0,4	2,4	43,4	9,2	11,1	33,5	35–40	50	10,9	1,4	–	ślady	–	–	35	31	34
15	16,0 – 19,2	1,6	5,0	32,1	9,8	12,2	39,3	45	47	5,9	1,0	–	–	–	0,5	26	37	37
16	19,2 – 23,5	0,3	5,6	43,0	10,8	11,4	28,9	45	45	6,4	0,3	3	–	–	–	39	33	28

## SKŁAD MINERALNY

Wyniki analizy granulometrycznej (tab. 4) i derywatograficznej poszczególnych frakcji dały następujący obraz składu ziarnowego i mineralnego surowców:

Ziarna  $> 2$  mm stanowią zaledwie 0,3–1,6% osadów i są to prawie wyłącznie kongrecje węglanowe lub ich fragmenty. Charakterystykę tych ziarn podano dalej.

Fracja piaskowa, 0,06–2 mm, ma udział niewielki i waha się od 2,4 do 7,2%. Składa się głównie z bardzo drobnych ziarn kwarcu, licznych blaszek jasnego łyśczyku oraz podrzędnie z drobnych kongrecji węglanowych i ich fragmentów, a ponadto (próbka 15) z drobnego detrytusu węglistego.

Fracja mułkowa, 2–60  $\mu\text{m}$ , ma największy udział w omawianych surowcach, stanowi bowiem 54,1–65,2% osadów. Składa się z ziarn kwarcu i kalcytu – szczególnie często w najgrubszej frakcji mułkowej, tj. 10–60  $\mu\text{m}$  – substancji organicznej oraz minerałów ilastych tworzących z wyżej wymienionymi składnikami polimineralne agregaty. Ponadto w próbkach 11 i 16 stwierdzono ziarna getytu, a w próbce 15 – bardzo małe ilości pirytu.

Fracja ilowa,  $< 2$   $\mu\text{m}$ , koncentruje przede wszystkim minerały ilaste i towarzyszące im akcesoryczne: kwarc, kalcyt, substancję organiczną i w niektórych próbkach getyt. Szczegółowe badania frakcji ilowej opisywanych surowców przeprowadzone przez A. Wiewiórę i R. Wyrwickiego (1980) wykazały, że minerały ilaste reprezentowane są przez beidelit, chloryt i illit oraz że brak jest kaolinitu. Stosunki ilościowe minerałów ilastych oraz zawartość składników mineralnych w poszczególnych kompleksach surowcowych przedstawiono w tab. 4.

## CHARAKTERYSTYKA KONGRECJI WĘGLANOWYCH

W osadach ilastych neogenu Domańskiego Wierchu nader często – jak już wspomniano – występują różnorodne kongrecje węglanowe. Stały się one przedmiotem bardziej szczegółowej analizy częstości występowania, wielkości, składu mineralnego i szkodliwego działania na tworzywo ceramiczne. Mają one bowiem decydujący wpływ na ocenę przemysłowej przydatności surowców ilastych dla ceramiki budowlanej. Dlatego też wspomnianej analizie poddano próbki omawianych kompleksów surowcowych oraz próbki przewarstwień mułku zawierającego bardziej liczne kongrecje zarówno z profilu 0-7, jak i dodatkowo z profili I-7 i V-7. Zastosowano przy tym inną niż zaleca *Instrukcja...* (1969) metodykę badań. Według instrukcji zawartość i tzw. „aktywność” marglu (a kongrecje węglanowe są w sensie ceramicznym właśnie takim marglem) oznacza się stosując rozpuszczenie w HCl, co uniemożliwia dalsze jakiegokolwiek jego badanie. Wobec tego analizę tego składnika przeprowadzano metodą wielokrotnie wypróbowaną przez autora (R. Wyrwicki, 1978), pozwalającą na określenie zarówno jego ilości, jak i składu mineralnego.

Margiel w osadach Domańskiego Wierchu występuje w postaci różnorodnych kongrecji marglistych szarych i beżowych w różnych odcieniach, zawsze jaśniejszych od osadu, w którym się znajduje. Kongrecje drobne,  $< 2$  mm, najczęściej są podobne do pojedynczych lub rozgałęziających się rurek. Kongrecje większe mają natomiast nieregularne kształty i gruzłową powierzchnię, przy czym część z nich jest twarda, trudna do rozkruszenia, część natomiast – bardziej margli-

Tabela 5

Zawartość kongrecji (w % wag.) w kompleksach surowcowych

Numer próbki	Średnica ziarn (mm)				
	0,5–1,0	1,0–2,0	2,0–5,0	>5,0	razem
11	0,25	0,22	0,45	0,81	1,73
12	0,11	0,22	0,35	0,38	1,06
13	0,13	0,16	0,26	0,62	1,17
14	0,11	0,14	0,28	0,14	0,67
15	0,22	0,24	0,48	1,14	2,08
16	0,07	0,09	0,20	0,08	0,44
Średnio	0,17	0,18	0,34	0,53	1,20

sta – krucha i łatwa do rozdrobnienia. Średnica największych kongrecji, jakie napotkano, wynosi 2,5 cm, najczęściej jednak nie przekracza 1–1,5 cm.

Kongrecje występują zazwyczaj pojedynczo w warstwach ilów i mułków, bardziej skoncentrowane w cienkich przewarstwieniach wapnistych mułków spotyka się rzadko. Analiza zawartości marglu w kompleksach surowcowych (tab. 5) wykazała, że kongrecji > 0,5 mm jest od 0,44 do 2,08%, średnio 1,20%, natomiast w wymienionych przewarstwieniach (tab. 6) – 3,8–8,3%. Jest to od dziesięciu do dwudziestu razy więcej od wartości 0,4%, którą w ogóle dopuszczają kryteria bilansowości dla surowców ceramiki budowlanej.

Tabela 6

Zawartość kongrecji (w % wag.) w przewarstwieniach

Numer próbki	Symbol profilu	Głębokość (m)	Miąższość przewarstwienia (m)	Średnica ziarn (mm)				
				0,5–1,0	1,0–2,0	2,0–5,0	>5,0	razem
17	0-7	15,8–16,0	0,2	0,70	0,80	2,30	–	3,80
18		16,0–16,4	0,4	0,80	0,70	3,10	2,20	7,80
19	1-7	14,8–15,0	0,2	0,95	2,03	3,88	1,06	7,92
20		16,4–16,8	0,4	0,62	1,02	1,75	1,97	5,36
21		15,8–16,0	0,2	0,57	0,90	1,55	1,85	4,87
22		18,5–18,6	0,1	0,41	0,72	2,37	3,30	6,80
23	V-7	19,0–19,4	0,4	1,15	1,46	3,92	1,80	8,33
Średnio		–	0,3	0,74	1,23	2,70	1,74	6,41

## SKŁAD MINERALNY KONKRECI

Analiza derywatograficzna 35 próbek różnych co do wielkości, barwy, związku i morfologii konkrekcji ujawniła urozmaicony skład mineralny. Wśród minerałów węglanowych rozpoznano bowiem obok kalcytu również syderyt i dolomit. Zawartość węglanów waha się od 43 do 72%, pozostałą zaś część, tj. 28–57% stanowią głównie minerały ilaste i kwarc. Proporcje ilościowe węglanów do pozostałych składników skałotwórczych uzasadniają nazwę konkrekcji marglistych. Z uwagi na skład minerałów węglanowych wyróżnić można konkrekcje mono- i poliwęglanowe.

Monowęglanowe konkrekcje margliste stanowią nieco mniej niż połowę wszystkich konkrekcji (16 przypadków na 35 zbadanych). Zawierają one tylko lub prawie tylko kalcyt w ilości 48,4–70,7%. W 2/3 przypadków zawartość tego minerału nie przekracza 65%, a tylko w 1/3 przypadków mieści się w przedziale 65–70%. Zawartość syderytu nie przekracza 1%, zaś dolomitu 5% (granica wykrywalności

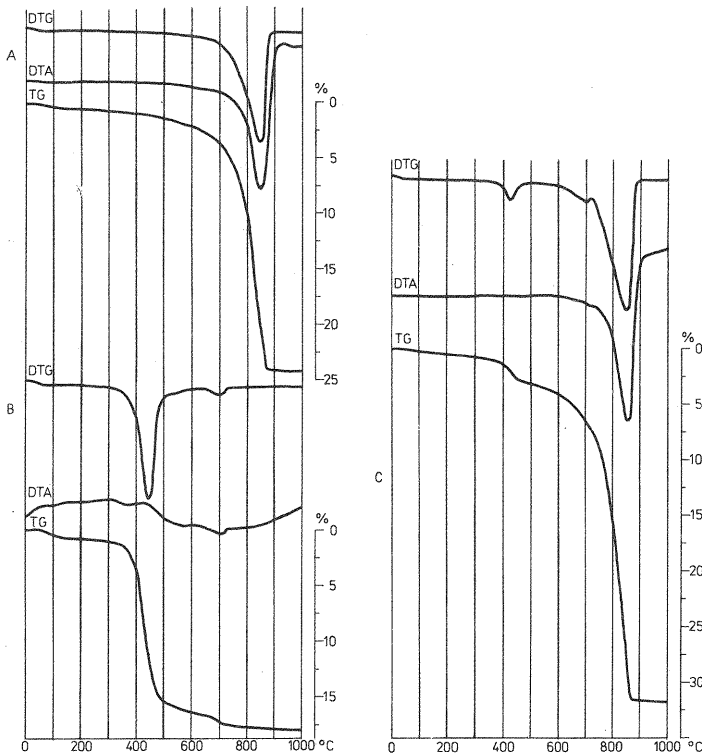


Fig. 6. Derywatogramy konkrekcji: A – marglistej z próbki 13, B – syderytowej z próbki 16, C – syderytowo-dolomitowo-marglistej z próbki 22; warunki analizy: naważka – 400 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/10, szybkość nagrzewania – 10°C/min

Derivatographs of nodules: A – marly, from sample 13, B – siderite, from sample 16, C – siderite-dolomite-marly, from sample 22; conditions of analysis: analysed portion – 400 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/10, rate of heating – 10°C/min

stosowana metodą derywatograficzną). W tym miejscu wypada zaznaczyć, że tzw. „aktywność” marglu, będącego konkrekcjami monowęglanowymi, oznaczona zgodnie z *Instrukcją...* (1969) i wyrażająca ilość  $\text{CaCO}_3$ , będzie równa zawartości kalcytu.

Poliwęglanowe konkrekcje margliste stanowią nieco więcej niż połowę wszystkich konkrekcji (18 przypadków na 35 zbadanych). Najczęstsze są wśród nich konkrekcje syderytowo-kalcytowe, zawierające do 3% syderytu i 50–70% kalcytu. Do rzadziej spotykanych należą konkrekcje syderytowo-dolomitowo-kalcytowe, składające się z 3,4–7,1% syderytu, 7,8–14,2% dolomitu i tylko 34,4–57,9% kalcytu. W 2/3 przypadków zawartość węglanów jest mniejsza od 65%, zaś w 1/3 przypadków mieści się w przedziale 65–70%.

Oprócz wymienionych konkrekcji marglistych stwierdzono również konkrekcje syderytu ilastego. Przykładowy derywatogram takiej konkrekcji oraz mono- i poliwęglanowych konkrekcji marglistych przedstawiono na fig. 6.

Przeprowadzono analizę porównawczą między składem mineralnym a zwiążnością, wielkością i umiejscowieniem konkrekcji w osadzie. Stwierdzono, że konkrekcje najbardziej twarde, trudnorozkruszałne zawierają najwięcej, bo około 70% węglanów, zaś im jest ich mniej – tym konkrekcje łatwiej się kruszą. Konkrekcje najdrobniejsze o budowie rurkowej zawierają o 8–10% mniej węglanów (a ściślej kalcytu, ponieważ należą do grupy monowęglanowych) niż konkrekcje duże z tej samej warstwy osadu. Nie stwierdzono natomiast związku składu mineralnego konkrekcji z ich umiejscowieniem. Zarówno w cienkich przewarstwieniach bogatych w konkrekcje, jak i wśród występujących pojedynczo, znaleziono osobniki mono- i poliwęglanowe. Wyjątek stanowią konkrekcje syderytowe wyjątkowo wyłączone.

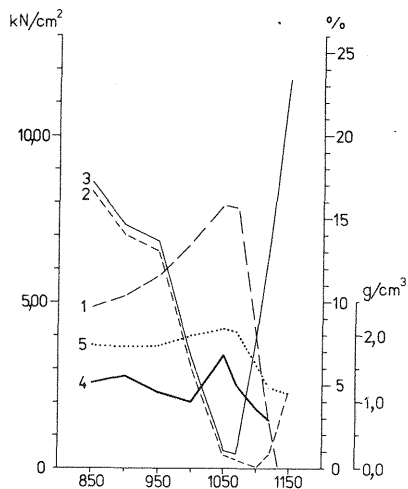
#### WŁASNOŚCI CERAMICZNE

Własności ceramiczne osadów z Domańskiego Wierchu określono w zakresie i metodami uprzednio już opisanymi, poszerzonymi o analizę szkodliwego działania marglu na tworzywo ceramiczne oraz badania odporności na działanie mrozu.

#### WŁASNOŚCI TECHNOLOGICZNE

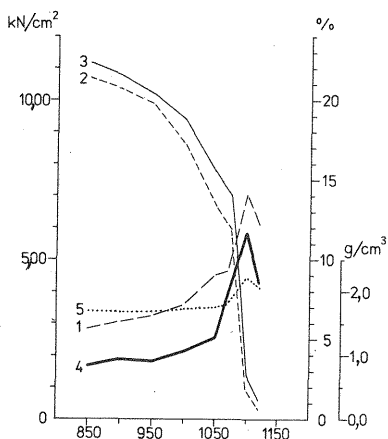
Wśród zbadanych odmian surowca przeważają mułki (próbki 12–16). Przyjmują one 28–31% wody zarobowej, dając masę o dobrych własnościach formierczych. Skurczliwość wysychania 5,5–6,9% kwalifikuje je do surowców średnioplastycznych. II (próbka 11), zawierający najwięcej minerałów ilastych, a wśród nich beidelitu, jest surowcem plastycznym o skurczliwości wysychania 9,5%, przyjmującym prawie 40% wody. Wszystkie odmiany nie są wrażliwe na suszenie. Są one bardzo niskotopliwe, przy czym wysokość temperatury topnienia wyraźnie koreluje z ilością węglanów. Temperaturą najniższą 1160°C odznacza się mułek zawierający prawie 11%, zaś najwyższą 1230°C – II zawierający tylko 4,8% kalcytu (tab. 4 i 7). Z tak niską temperaturą topnienia wiąże się odmienny niż dla poprzednio omówionych surowców bezwęglanowych tok przemian własności fizycznych tworzywa ceramicznego.

II (fig. 7), najuboższy w węglany, spieka się dość równomiernie do temperatury maksymalnego spiekania 1050°C. Znajduje to wyraz w proporcjonalnym do przyrostu temperatury maleniu nasiąkliwości  $N_z$  i  $N_g$  i wzroście skurczliwości



Temp. °C	Numery krzywych					Stopień szkodl. marglu
	1	2	3	4	5	
850	9,7	16,6	17,2	2,56	1,85	0
900	10,4	14,0	14,6	2,80	1,85	II
950	11,6	13,0	13,6	2,30	1,84	I
1000	13,6	6,1	6,7	2,00	2,01	II
1050	15,8	0,8	1,0	3,39	2,10	0
1070	15,6	0,5	0,9	2,53	2,05	II
1100	7,9	0,1	7,6	1,80	1,52	II
1120	2,9	0,9	13,5	1,40	1,22	II
1150	-2,8	4,7	23,4	nb	1,13	0

Fig. 7. Krzywe wypalania iłów (próbka 11)  
Curves of calcination of clays (sample 11)  
Objaśnienia jak na fig. 1  
Explanations as given in Fig. 1



Temp. °C	Numery krzywych					Stopień szkodl. marglu
	1	2	3	4	5	
850	5,7	21,4	22,3	1,70	1,69	II
900	6,1	20,7	21,6	1,92	1,70	0
950	6,5	19,8	20,4	1,79	1,70	0
1000	7,2	17,3	18,8	2,13	1,73	0
1050	9,1	13,4	15,6	2,57	1,76	0
1070	9,3	11,9	14,0	3,80	1,80	0
1100	14,1	1,9	2,8	5,82	2,21	0
1120	12,2	0,6	1,2	4,07	2,07	0

Fig. 8. Krzywe wypalania mułków ilastych (próbka 12)  
Curves of calcination of clay silts (sample 12)  
Objaśnienia jak na fig. 1  
Explanations as given in Fig. 1

całkowitej  $S_c$ . Wytrzymałość do temperatury  $1000^\circ\text{C}$  wykazuje tendencję malejącą zamiast zwiększającą, a przyczyny upatrywać należy w znacznej zawartości kongrecji marglistych – 1,73%. W granicach temperatur  $1050\text{--}1150^\circ\text{C}$  następuje nader gwałtowne pęcznienie tworzywa. W przypadku iłu mamy zatem do czynienia z dwoma fazami: spiekania i termicznego pęcznienia.

Na krzywych wypalania mułków (fig. 8–12) widoczne są trzy fazy: powolnych przemian, szybkiego spiekania i – w części próbek – pęcznienia. W pierwszej fazie, w zakresie od  $850$  do  $1050\text{--}1070^\circ\text{C}$ , obserwuje się spadek nasiąkliwości – szybszy, gdy mułek zawiera mało węglanów (np. fig. 8 – próbka 12) i wolniejszy, gdy tego składnika jest więcej (np. fig. 9 – próbka 13) – oraz powolny wzrost skurczliwości, gdy tymczasem gęstość i wytrzymałość tworzywa utrzymują się prawie na tym samym poziomie. W fazie spiekania od  $1050\text{--}1070^\circ\text{C}$  do  $1100\text{--}1120^\circ\text{C}$  następuje charakterystyczne dla grupy surowców wapnistych bardzo silne



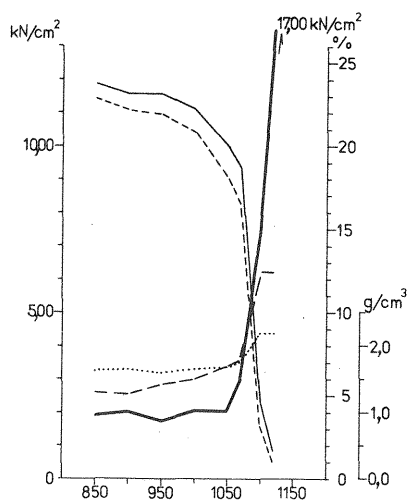
Temp. °C	Numery krzywych					Stopień szkodl. marglu
	1	2	3	4	5	
850	5,2	22,8	23,7	1,86	1,62	II
900	5,1	22,1	23,1	2,03	1,65	II
950	5,7	21,9	23,1	1,71	1,59	II
1000	6,0	20,8	22,2	2,07	1,65	0
1050	6,8	18,2	20,0	2,01	1,69	I
1070	7,1	16,5	18,7	3,01	1,74	0
1100	12,4	3,2	4,5	7,45	2,19	0
1120	12,4	1,0	1,6	17,00	2,18	0

Fig. 9. Krzywe wypalania mułków (próbka 13)

Curves of calcination of silts (sample 13)

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as given in Fig. 1



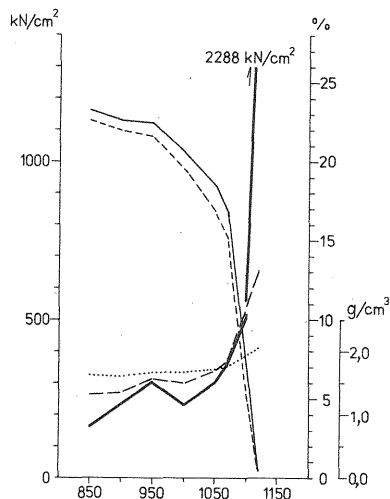
Temp. °C	Numery krzywych					Stopień szkodl. marglu
	1	2	3	4	5	
850	5,3	22,6	23,2	1,65	1,63	II
900	5,4	22,0	22,6	2,33	1,60	0
950	6,3	21,7	22,5	3,07	1,67	0
1000	5,9	19,5	20,6	2,32	1,67	0
1050	6,9	16,9	18,5	3,01	1,73	0
1070	7,1	15,2	16,9	3,73	1,76	0
1100	10,8	5,5	7,1	5,04	1,92	0
1120	13,1	0,3	0,5	22,88	2,09	0

Fig. 10. Krzywe wypalania mułków wapienistych (próbka 14)

Curves of calcination of calcareous silts (sample 14)

Objaśnienia jak na fig. 1

Explanations as given in Fig. 1



zagęszczenie tworzywa ceramicznego, co odzwierciedla się w szybkim wzroście gęstości, skurczliwości całkowitej i wytrzymałości oraz gwałtownym spadku nasiąkliwości. Mułki zawierające około 10% kalcytu (próbki 13 i 14) powyżej temperatury maksymalnego spiekania ulegają stopnieniu, natomiast zawierające mniej kalcytu, około 6%, wykazują zdolność pęcznienia termicznego bardzo słabą i w równie małym co spiekanie interwale temperatury (tab. 7).

Dla ogólnej oceny surowcowej, podobnie jak poprzednio, podzielono tworzywo ceramiczne na trzy rodzaje: porowate, spieczone i spęcznione. Interwał wypalania tworzywa porowatego z ilu wynosi 150°C, z mułków – 230–255°C, jest więc kilkakrotnie większy od minimalnego – 50°C, wymaganego przez przemysł w produkcji wyrobów ceramicznych. Interwał wypalania tworzywa spieczonego, wynoszący 10–50°C, i spęcznionego – 20–30°C nie spełnia tego warunku.

Własności technologiczne surowca z Domańskiego Wierchu

Numer próbki	Skurczliwość wysychania $S_w$ (%)	Woda zarobowa $W_z$ (%)	Temperatura maksymalnego (°C)		Zakres wypalania tworzywa (°C)			Interwał wypalania tworzywa (°C)		
			spieczenia	topnienia	porowatego	spieczonego	spiecznionego	porowatego	spieczonego	spiecznionego
11	9,5	38,9	1050	1230	850-1000	1000-1050	1050-1150	150	50	100
12	6,0	29,5	1100	1180	850-1090	1090-1100	1100-1120	240	10	20
13	5,5	28,3	1120	1180	850-1090	1090-1120	-	240	30	-
14	5,5	28,5	1120	1160	850-1095	1095-1120	-	245	25	-
15	6,9	31,4	1120	1210	850-1080	1080-1120	1120-1150	230	40	30
16	5,8	29,1	1120	1210	850-1105	1105-1120	1120-1150	255	15	30

Tabela 8

Własności fizyczne tworzywa ceramicznego

Numer próbki	Tworzywo porowate				Tworzywo spieczone				Tworzywo spiecznione $C_{obj.}$ (g/cm <sup>3</sup> )
	$N_z$ (%)	$N_g$ (%)	$R_c$ (kN/cm <sup>2</sup> )	$C_{obj.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$N_z$ (%)	$N_g$ (%)	$R_c$ (kN/cm <sup>2</sup> )	$C_{obj.}$ (g/cm <sup>3</sup> )	
11	16,6-6,0	17,2-6,6	2,80-2,00	1,84-2,01	6,0-0,8	6,6-1,0	2,00-3,39	2,01-2,10	2,10-1,13
12	21,4-6,0	22,3-7,2	1,70-4,90	1,69-2,12	6,0-1,9	7,2-2,8	4,90-5,82	2,12-2,21	2,21-2,07
13	22,8-6,0	23,7-8,0	1,71-6,00	1,59-2,06	6,0-1,0	8,0-1,6	6,00-17,00	2,06-2,19	-
14	22,6-6,0	23,2-7,8	1,65-4,85	1,60-1,90	6,0-0,3	7,8-0,5	4,85-22,88	1,90-2,09	-
15	20,9-6,0	21,9-6,6	1,80-6,00	1,60-2,00	6,0-2,1	6,6-2,5	6,00-13,05	2,00-2,16	2,16-1,80
16	21,8-6,0	22,5-8,0	1,09-5,00	1,73-2,07	6,0-1,6	8,0-2,3	5,00-10,58	2,07-2,14	2,14-1,80

## WŁASNOŚCI FIZYCZNE TWORZYWA CERAMICZNEGO

Nasiąkliwość, wytrzymałość i gęstość tworzywa wypalonego w poszczególnych temperaturach przedstawiono na fig. 8–12, zaś przedziały zmienności tych parametrów w tab. 8. Porównanie własności tworzywa ze składem mineralnym surowca prowadzi do następujących spostrzeżeń:

Tworzywo porowate wypalone w fazie powolnych przemian od 850 do 1000–1050°C utrzymuje we wszystkich przypadkach wytrzymałość  $R_c$  w przedziale 1,7–2,5 kN/cm<sup>2</sup>, tym samym spełniony jest wymóg kryteriów bilansowości  $0,7 R_c \geq 1$  kN/cm<sup>2</sup>. Tworzywo porowate wypalone w fazie szybkiego spiekania ma wytrzymałość przeciętnie dwa razy większą. Nasiąkliwość jego jest wyraźnie zróżnicowana: najmniejszą ma tworzywo uzyskane z ilów, największą wypalone z mułków najuboższych w minerały ilaste, lecz najbogatszych w kwarc, kalcyt i substancję organiczną (próbki 13 i 14 – tab. 4 i 8).

Temp. °C	Numery krzywych					Stopień szkodl. marglu
	1	2	3	4	5	
850	6,8	20,9	21,9	2,31	1,60	II/III
900	7,1	20,6	21,4	1,80	1,66	II
950	7,8	18,9	19,8	2,41	1,69	0
1000	8,8	16,3	17,6	2,33	1,76	0
1050	10,7	11,9	13,7	4,24	1,77	0
1100	15,2	2,1	2,5	7,10	2,16	0
1120	15,5	1,0	1,7	13,05	2,10	0
1150	1,3	1,4	10,7	2,62	1,80	0

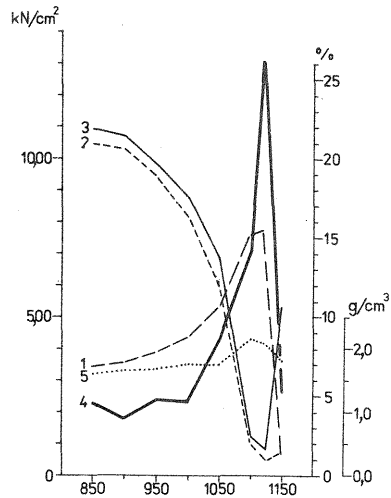
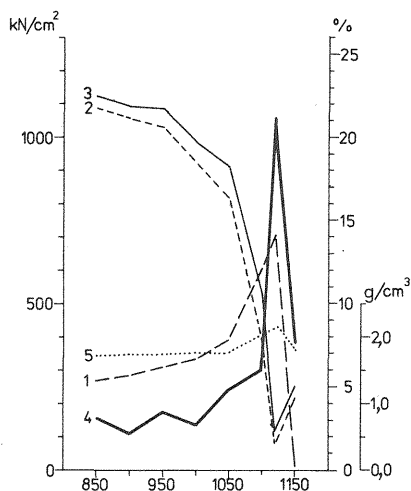


Fig. 11. Krzywe wypalania mułków ilastych (próbka 15)  
Curves of calcination of clay silts (sample 15)  
Objaśnienia jak na fig. 1  
Explanations as given in Fig. 1

Te korzystne cechy tworzywa porowatego osłabia szkodliwe działanie marglu. Jest go w poszczególnych surowcach od 0,44 do 2,08%, tj. do pięciu razy więcej niż dopuszczają formalnie kryteria bilansowości, jednakże zawiera on zbyt mało kalcytu, by mógł bezpośrednio działać bardziej szkodliwie niż powodując tylko odpryski czerepu. Najczęściej obserwowano odpryski czerepu zarówno kształtek, jak i kostek wypalonych w temperaturze 850–900°C. W przedziale 950–1120°C są one sporadyczne i dotyczą głównie tworzywa wypalonego z ilów. O małej bezpośredniej szkodliwości kongrecji marglistych świadczy i to, że nie wpływają one na zmniejszenie wytrzymałości poniżej  $0,7 R_c = 1$  kN/cm<sup>2</sup>. Wpływ marglu (przy-  
pomnijmy, że są to kongrecje w 2/3 przypadków zawierające mniej niż 65% kalcytu) na trwałość tworzywa jest natomiast pośredni. Objawia się to brakiem w większości przypadków odporności na działanie mrozu tworzywa wypalonego w 850 i 900°C lub jego odpornością niepełną. Wyraża się to odłupaniem części kształtek lub ich rozłupaniem głównie w tych miejscach czerepu, w których występowały ułamki kongrecji. Tworzywo wypalone w 950°C w czterech przypadkach

okazało się mrozo odporne, w dwóch zaś (próbki 1 i 15 zawierające najwięcej marglu) odporne częściowo (ubytek masy po 25 cyklach zamrażania i odmrażania był mniejszy od 5% wag.). Tworzywo wypalone w wyższej temperaturze okazało się całkowicie mrozo odporne.

Tworzywo spieczone uzyskane w temperaturze maksymalnego spieczenia ma bardzo małą nasiąkliwość, poniżej 2%, zaś wytrzymałość  $R_c$  bardzo zróżnicowaną (tab. 8). Obserwuje się przy tym bardzo ciekawą zależność wytrzymałości od składu mineralnego. Najmniejszą wartość  $R_c$  wykazuje tworzywo uzyskane z iltu (próbka 11) – surowca najbogatszego w minerały ilaste, a najuboższego w kwarc i kalcyt. Największe natomiast wartości  $R_c$  są udziałem tworzywa uzyskanego z mułków (próbki 13 i 14), zawierających wśród badanych surowców najmniej minerałów ilastych, ale najwięcej kwarcu i kalcytu. Odnotować przy tym trzeba pewną zbieżność wyników, a mianowicie w miarę wzrostu zawartości kalcytu w surowcu zwiększa się wytrzymałość na ściskanie tworzywa maksymalnie spieczonego (tab. 4 i 8).



Temp. °C	Numery krzywych					Stopień szkodl. marglu
	1	2	3	4	5	
850	5,4	21,8	22,5	1,59	1,73	0
900	5,7	21,2	21,9	1,09	1,75	0
950	6,2	20,7	21,8	1,75	1,76	0
1000	6,7	18,5	19,7	1,33	1,77	0
1050	7,9	16,4	18,2	2,39	1,75	0
1100	12,1	7,9	10,6	2,97	2,02	0
1120	14,1	1,6	2,3	10,58	2,14	0
1150	0,2	4,3	5,0	3,54	1,80	0

Fig. 12. Krzywe wypalania mułków ilastych (próbka 16)  
Curves of calcination of clay silts (sample 16)

Objasnienia jak na fig. 1

Explanations as given in Fig. 1

Własności technologiczne osadów z Domańskiego Wierchu takie jak: bardzo niska temperatura topnienia, bardzo wąskie interwały spiekania i pęcznienia lub jego brak oraz przebieg krzywych wypalania surowca z charakterystyczną fazą powolnych przemian, czynią te osady bardzo podobnymi pod względem surowcowym do mułkowych osadów zastoiskowych (T. Bojakowski, 1979; Z. Kozdra, R. Wyrwicki, 1978; R. Wyrwicki, 1978).

## PODSUMOWANIE

W osadach neogenu niecki orawsko-nowotarskiej stwierdzono dwa różne typy surowca: bezwapienne osady ilaste bogate w substancję organiczną formacji iltów lignitowych oraz młodsze od nich wapieniste ily i mułki w obrębie warstw z Domańskiego Wierchu. Analiza porównawcza własności ceramicznych obu typów surowców ujawniła niżej zestawione cechy.

Cechy osadów	Surowce formacji iłów lignitowych	Surowce warstw Do- mańskiego Wierchu
Zawartość minerałów ilastych (%)	30 – 75	35 – 55
Zespół minerałów ilastych	B > Ch > I	B = I = Ch
Zawartość substancji organicznej (%)	0,5 – 15	0,3 – 1,5
Zawartość marglu w surowcu (%)	nie stwierdzono	0,44 – 2,08
Skurczliwość wysychania (%)	4,6 – 7,5	5,5 – 9,5
– przeważają surowce	średnioplastyczne	średnioplastyczne
Temperatury (°C):		
– początku spiekania	1100 – 1180	1000 – 1100
najczęściej	zróznicowane	1080 – 1090
– maksymalnego spieczenia	1100 – 1250	1050 – 1120
najczęściej	zróznicowane	1100 – 1120
– topnienia	1300 – 1350	1160 – 1230
– optymalna wypalania tworzywa porowatego	950 – 1000	1000 – 1050
Interwał temperatury wypalania tworzywa (°C):		
– porowatego	250 – 330	150 – 255
– spieczonego	brak lub 70 – 80	10 – 50
Pęcznienie termiczne	iły – dobre mułki – bardzo słabe	brak lub nieznaczne

Biorąc pod uwagę własności technologiczne masy, własności fizyczne tworzywa ceramicznego i kryteria bilansowości można określić praktyczną przydatność osadów ilastych neogenu.

W obrębie formacji iłów lignitowych:

1. Kompleksy mułków piaszczystych z uwagi na zbyt małą plastyczność (skurczliwość wysychania poniżej 5%) wynikającą z małej zawartości minerałów ilastych i zbyt dużej frakcji piaskowej, małą wytrzymałość tworzywa porowatego oraz zbyt dużą nasiąkliwość tworzywa spieczonego nie stanowią samodzielnego surowca ceramicznego. Mogą być współkopalnią wykorzystywaną jako materiał schudzający.

2. Kompleksy mułków to surowiec średnioplastyczny spełniający kryteria do produkcji wyrobów grubościennych o czerepie porowatym niskich klas lub – przy zastosowaniu wyższej temperatury wypalania 1150–1200°C – do wyrobów o czerepie spieczonym, np. klinkieru budowlanego.

3. Kompleksy ilastych mułków lignitowych stanowią surowiec średnioplastyczny przydatny tylko do produkcji wyrobów grubościennych niskich klas.

4. Kompleksy iłów piaszczystych zawierają surowiec średnioplastyczny, graniczący z plastycznym (skurczliwość prawie 7%), mogący znaleźć zastosowanie w produkcji wyrobów o czerepie porowatym grubo- i cienkościennych oraz drążonych. Bardzo mały interwał otrzymywania tworzywa spieczonego, jego wysoka nasiąkliwość i mała wytrzymałość wykluczają wykorzystanie do produkcji wyrobów spieczonych.

5. Kompleksy iłów lignitowych zawierają surowiec plastyczny, z którego można otrzymać grubo- i cienkościennie wyroby o czerepie porowatym charakteryzujące się – za sprawą obfitej substancji organicznej – wysoką nasiąkliwością (w niskich wartościach temperatury powyżej 22%), małą gęstością 1,4–1,5 Mg/m<sup>3</sup> oraz wytrzymałością 0,7 R<sub>c</sub> ≥ 1 kN/cm<sup>2</sup> (100 kG/cm<sup>2</sup>). Brak mrozoodporności

ogranicza stosowanie wyrobów do warunków nienarażających je na działanie wody. Współczynnik pęcznienia termicznego ilów lignitowych  $> 2,5$  i interwał pęcznienia ponad  $100^{\circ}\text{C}$  predysponują je do produkcji lekkiego kruszywa ceramicznego – keramzytu.

Z wyników badań surowców formacji ilów lignitowych wypływa również wniosek natury ogólnej. Własności technologiczne mas i własności fizyczne tworzywa ceramicznego zależą w głównej mierze od zawartości minerałów ilastych, piasku kwarcowego i substancji organicznej. Ilość minerałów ilastych decyduje o plastyczności masy i jej zdolnościach formierczych. Rosnąca zawartość piasku kwarcowego wpływa na temperaturę początku spiekania i maksymalnego spieczenia, przesuwając ją w stronę wyższych wartości, oraz na wzrost nasiąkliwości – szczególnie tworzywa spieczonego – i powoduje malenie wytrzymałości na ściskanie. Substancja organiczna, zwłaszcza w ilości  $> 4\%$ , podnosi nasiąkliwość tworzywa w ogóle, a wypalonego w fazie spiekania w szczególności tak, że wartość  $N_z$  nie spada poniżej  $6\%$ , a zarazem znacząco obniża gęstość tworzywa ceramicznego.

Przydatność surowcową warstw ilastych Domańskiego Wierchu determinują: wapnistość – wyrażona obecnością pelitu kalcytowego – czyniąca te surowce bardzo niskotopliwymi, a poprzez silne zawężenie interwałów spiekania i pęcznienia, przydatnymi tylko do produkcji wyrobów o czerepie porowatym oraz zamarglenie wyrażone obecnością kongrecji marglistych. Kongrecje te bowiem – mimo przeciętnie znacznej ich zawartości oraz słabej szkodliwości bezpośredniej – powodują jedynie odpryski czerepu (II stopień szkodliwości według skali autora – R. Wyrwicki, 1978) oraz pośrednio są sprawcami braku mrozoodporności tworzywa wypalonego w  $850\text{--}950^{\circ}\text{C}$  i obniżenia jego wytrzymałości.

Sumując, surowce ilaste z warstw Domańskiego Wierchu niezależnie od ich odmiany litologicznej są przydatne do produkcji ceramiki budowlanej o czerepie porowatym. Spełniają one kryteria bilansowości dla surowców do produkcji wyrobów grubościennych pod warunkiem wypalania ich w temperaturze  $1000\text{--}1050^{\circ}\text{C}$ , a w żadnym przypadku nie niższej od  $950^{\circ}\text{C}$ . Mogą one być też wykorzystane do produkcji glinoporytu, do czego najbardziej przydatne są mułki wapniste.

Instytut Geologii Podstawowej  
Uniwersytetu Warszawskiego  
Warszawa, al. Żwirki i Wigury 93  
Nadesłano dnia 5 czerwca 1981 r.

## PIŚMIENNICTWO

- BOJAKOWSKI T. (1979) – Skład mineralny i własności ceramiczne zastoiskowego mułku ilastego z Opatówka koło Kalisza. *Prz. Geol.*, 27, p. 567–569, nr 10.
- INSTRUKCJA W SPRAWIE ZAKRESU BADAŃ SUROWCÓW ILASTYCH I PIASKU DLA CERAMIKI BUDOWLANEJ (1969) – MBiPMB. Warszawa.
- KOZYDRA Z., WYRWICKI R. (1978) – Surowce ilaste. W: Surowce mineralne województwa olsztyńskiego, p. 99–118. Wyd. Geol. Warszawa.
- WIEWIÓRA A., WYRWICKI R. (1980) – Minerale ilaste osadów neogenu niecki orawsko-nowotarskiej. *Kwart. Geol.*, 24, p. 333–348, nr 2.
- WYRWICKI R. (1978) – Metodyka laboratoryjnych badań surowców ilastych ceramiki budowlanej. *Prz. Geol.*, 26, p. 241–244, nr 4.

## РЫШАРД ВЫРВИЦКИ

КЕРАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИНИСТЫХ ПОРОД НЕОГЕНА  
В ОРАВСКО-НОВОТАРГСКОЙ ВПАДИНЕ

## Резюме

В Оравско-Новотаргской впадине (юг Польши) залегают, в частности, известковистые глинистые породы формации лигнитовых глин и младшие по возрасту слегка известковистые глины и суглинки пластов Доманского Верха. Этим породам присущи свойства строительного керамического сырья.

Отложения формации лигнитовых глин (таб. 1) содержат 25—55% глинистых минералов, 10—70% кварца разной зернистости и от 0,5 до 15% органического вещества. Главным глинистым минералом является бейделлит, количественно преобладающий над хлоритом и иллитом. В этой формации выделено пять сырьевых комплексов, различных по минеральному составу и керамическим свойствам.

Лигнитовые глины (образец 1) содержат 50—55% глинистых минералов и 10—15% органического вещества. Они представляют собой пластическое сырьё, пригодное для производства тонкостенных, пористых сильно влагопоглощающих изделий (фиг. 1), а в температуре свыше 1100°C — лёгкого керамического материала керамзита.

Суглинки (образец 2) содержат 35—40% глинистых минералов и 2—3% органического вещества. Они являются среднепластическим сырьём, пригодным в зависимости от температуры обжига (фиг. 2) для изготовления толстостенных пористых или спечённых изделий, например, строительного клинкера.

Песчаные суглинки (образец 3) содержат только 25—30% глинистых минералов и 0,5% органического вещества. Они служат сырьём (фиг. 3), пригодным только для отощения пластических глин.

Песчаные глины (образец 9) содержат 50—55% глинистых минералов и 2,5% органического вещества. Они являются пластическим сырьём, пригодным для производства только пористых тонкостенных изделий (фиг. 4).

Глинистые лигнитовые суглинки (образец 10) содержат 40—45% глинистых минералов и 4—5% органического вещества. Это сырьё пригодно для производства толстостенных изделий низкого класса (фиг. 5)

Технологические свойства перечисленного сырья представлены в таб. 2, а пределы изменчивости физических свойств керамического материала в таб. 3.

Глинистые породы пластов Доманского Верха более разнородны по минеральному составу. Они содержат 35—55% глинистых минералов, 32—54% кварца, в основном весьма мелкозернистого, 4,8—10,9% кальцита, 0,3—1,4% органического вещества, 0,7% гетита, 0,5% сидерита и иногда пирита и доломита (таб. 4). В глинистых минералах в разных пропорциях содержатся: бейделлит, хлорит и иллит. Эти породы содержат от 0,44 до 2,08% веса мергелистых конкреций (фиг. 6А), ухудшающих керамический материал, а также сидеритовые (фиг. 6В) и сидеритово-доломитово-мергелистые конкреции (фиг. 6С).

В пластах Доманского Верха выделено шесть литологических разновидностей керамического сырья: глины (образец 11), глинистые суглинки (образцы 12, 15 и 16), суглинки (образец 13) и известковые суглинки (образец 14). Наличие в этом сырьё кальцита делает его весьма тугоплавким — температура плавления 1160—1230°C, оно отличается большим интервалом спекания, составляющим 10—50°C (таб. 7). Это сырьё среднепластическое и пластическое и, как свидетельствуют кривые обжига сырья (фиг. 1—12), пригодно только для производства толстостенных пористых изделий. Температура обжига этих изделий не может быть ниже 1000°C, так как материал, полученный при обжиге при температуре 850—950°C повреждается конкрециями.

Ryszard WYRWICKI

**CERAMIC PROPERTIES OF NEOGENE CLAY DEPOSITS FROM  
THE ORAWA – NOWY TARG BASIN****S u m m a r y**

The paper deals with noncalcareous clay deposits of the Lignite Clay Formation and some younger, weakly calcareous clays and silts of the Domański Wierch Beds, occurring in the Orawa – Nowy Targ Basin (southern Poland). The deposits display some features of raw material for production of building ceramics.

Deposits of the Lignite Clay Formation (Table 1) yield 25–55% of clay minerals, 10–70% of quartz grains varying in size, and 0.5–15% of organic matter. Beidellite is the major clay mineral here, quantitatively predominating over chlorite and illite. Five raw material complexes differing in mineral composition and ceramic properties were distinguished in that formation.

Lignite clays (sample 1) yield 50–55% of clay minerals and 10–15% of organic matter. They represent a plastic raw material, usable in production of thin-walled, porous and highly absorbing products (Fig. 1) or, at temperatures over 1100°C, light ceramic aggregates – ceramsite.

Silts (sample 2) yield 35–40% of clay minerals and 2–3% of organic matter. They represent medium-plastic raw material, usable in production of thick-walled porous products or caked ones (e.g. building clinker, depending on temperature of kilning (Fig. 2).

Sandy silts (sample 3) yield only 25–30% of clay minerals and 0.5% of organic matter. They represent raw material suitable for reducing plasticity of plastic clays only.

Sandy clays (sample 9) yield 50–55% of clay minerals and 2.5% of organic matter. They represent plastic raw material usable in production of thin-walled porous products only (Fig. 4).

Lignite clay silts (sample 10) yield 40–45% of clay minerals and 4–5% of organic matter. They represent raw material usable for production of low-class thick-walled products (Fig. 5).

Table 2 shows technological properties of the above raw materials and Table 2 – the range of variability of physical properties of ceramic products.

Clay deposits of the Domański Wierch Beds are more diversified in mineral composition. They yield 35–55% of clay minerals, 32–54% of quartz, mainly very fine-grained, 4.8–10.9% of calcite, and 0.3–1.4% of organic matter, 0–7% of goethite, 0–5% of siderite, and sometimes pyrite and dolomite (Table 4). Clay minerals are represented by beidellite, chlorite and illite, occurring in varying proportions. The deposits also yield marly nodules (0.44 to 2.08 weight %, see Fig. 6A), bearing negative effect on ceramic material, and siderite (Fig. 6B) and siderite-dolomite-marly (Fig. 6C) nodules.

Six lithological varieties of ceramic raw materials were distinguished in the Domański Wierch Beds: clays (sample 11), clay silts (samples 12, 15 and 16), silts (sample 13) and calcareous silts (sample 14). The presence of calcite makes these raw material very easy to melt – temperature of melting ranges from 1160 to 1230°C. The materials are characterized by wide interval (150–255°C) in which porous products are obtained, and very narrow (from 10 to 50°C) interval of kilning (Table 7). They belong to medium-plastic and plastic raw materials and – as it follows from kilning curves (Figs 7–12) – they are usable for production of thick-walled products only. Temperature of kilning of these products cannot be lower than 1000°C as the material kilned at 850–950°C is damaged by nodules.