

Irena OLKOWICZ-PAPROCKA, Maria TARNOWSKA, Ryszard WYRWICKI

Skład mineralny i właściwości ceramiczne skał ilastych dolnego dewonu wschodniej części synklinorium kielecko-łagowskiego

Skały ilaste dolnego dewonu występujące w zespole litologiczno-surowcowym IA są bezwapiennymi, żelazistymi ilowcami mułkowymi, zaś w zespole IC – ilastymi mułowcami i mułkowymi ilowcami. Głównym ich minerałem ilastym jest illit. Silna lityfikacja wszystkich ilowców zespołu IA i części z zespołu IC nie pozwala na uzyskanie mas plastycznych, a wypalone tworzywo nie spełnia wymagań przemysłu ceramiki budowlanej. Mułowce i słabo zdiagenezowane ilowce zespołu IC mają cechy surowców przydatnych do produkcji ceramiki porowatej i spieczonej. Niska temperatura maksymalnego spieczenia, wynosząca 1050–1100°C, sugeruje możliwość wykorzystania żelazistych ilowców jako surowca uzupełniającego w produkcji kamionki.

WSTĘP

W Zakładzie Geologii Złóż Surowców Skalnych Instytutu Geologicznego w 1980 r. opracowano *Kompleksową dokumentację geologiczną okręgu Iwaniska – Opatów*, w której przedstawiono problematykę geologiczno-złożową utworów detrytycznych dewonu dolnego oraz utworów węglanowych dewonu środkowego i górnego, występujących we wschodniej części synklinorium kielecko-łagowskiego między Łagowem a Słaboszewicami (I. Olkowicz-Paprocka, M. Tarnowska, 1980; I. Olkowicz-Paprocka, 1980). Wyniki prac badawczych dotyczących utworów węglanowych zostały szczegółowo zaprezentowane w publikacjach M. Narkiewicza i I. Olkowicz-Paprockiej (1983) oraz I. Olkowicz-Paprockiej i M. Narkiewicza (praca w druku).

Artykuł dotyczy ilasto-mułowcowych osadów z profilu dewonu dolnego i zawiera wyniki analiz, jakie uzyskano w ramach prac związanych z dokumentacją kompleksową. R. Wyrwicki wykonał: analizę granulometryczną, derywatogra-

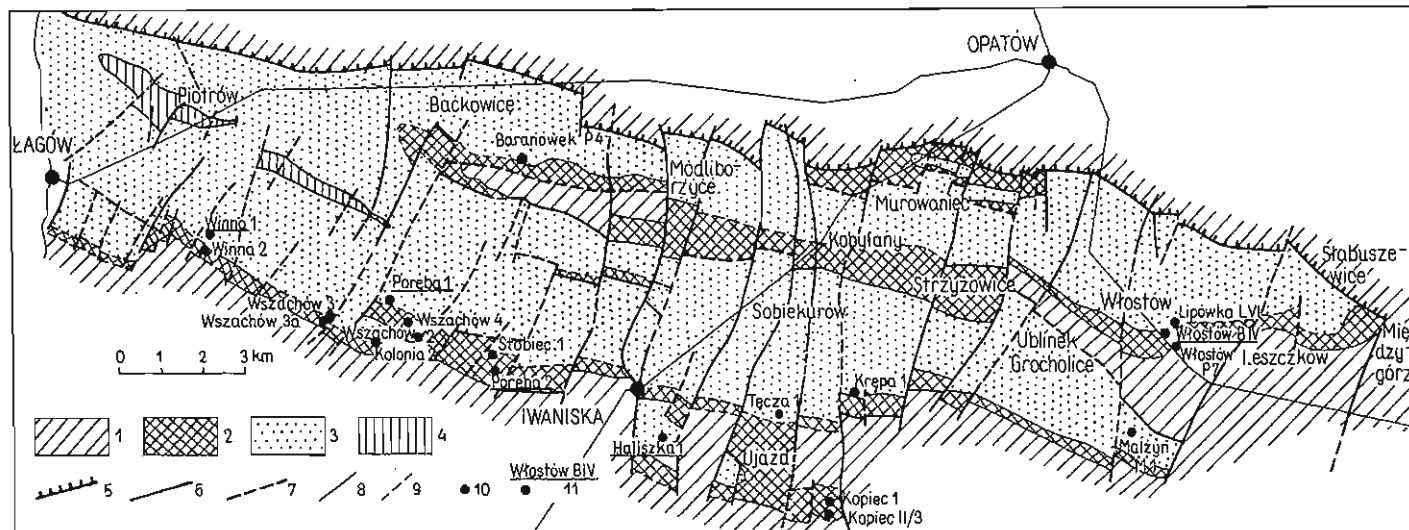


Fig. 1. Mapa występowania dewonu dolnego we wschodniej części Gór Świętokrzyskich według I. Olkowicz-Paprockiej i M. Tarnowskiej z uwzględnieniem materiałów: J. Samsonowicza, J. Czarnockiego, W.D. Dowgiałto, R. Chlebowskiego, Z. Kowalczewskiego, R. Lisika, Z. Wachowicza, A. Walczowskiego, J. Wińskiego i H. Żakowej

Map of distribution of the Lower Devonian in eastern part of the Góry Świętokrzyskie Mts after I. Olkowicz-Paprocka and M. Tarnowska, with the use of data of J. Samsonowicz, J. Czarnocki, W.D. Dowgiałto, R. Chlebowski, Z. Kowalczewski, R. Lisik, Z. Wachowicz, A. Walczowski, J. Wiński, and H. Żakowa

1 – starszy paleozoik; 2 – dewon dolny (ems) detrytyczny; 3 – dewon środkowy i górny węglanowy; 4 – karbon; 5 – główna dyslokacja świętokrzyska; 6 – dyslokacje pewne; 7 – dyslokacje przypuszczalne; 8 – granice geologiczne pewne; 9 – granice geologiczne przypuszczalne; 10 – otwory wiertnicze; 11 – otwory opróbowane do badań ceramicznych

1 – Lower Paleozoic; 2 – detrital Lower Devonian (Emsian); 3 – carbonate Middle and Upper Devonian; 4 – Carboniferous; 5 – major Świętokrzyska dislocation; 6 – controlled dislocations; 7 – inferred dislocations; 8 – controlled geological boundaries; 9 – inferred geological boundaries; 10 – boreholes; 11 – boreholes sampled for ceramic tests

ficzną, rentgenostrukturalną oraz badania ceramiczne dla określenia właściwości technologicznych skał ilastych i własności fizycznych tworzywa ceramicznego wypalonego w różnych temperaturach, od 850 do 1250°C. Charakterystyka litologiczna i zasięg występowania w omawianym regionie skał ilasto-mułowcowych dewonu dolnego zostały przedstawione w skrócie, gdyż zagadnienie to w sposób rozszerzony omówiła M. Tarnowska w pracach z 1976 i 1981 r.

ZARYS GEOLOGII

W budowie geologicznej wschodniej części synklinorium kielecko-łagowskiego dominują utwory węglanowe dewonu środkowego i górnego (fig. 1). Dewońska sekwencja węglanowa osiąga tu ponad 1150 m miąższości i spoczywa na znacznie cieńszej, szacowanej na 100–260 m, serii detrytycznej dewonu dolnego, zalegającej dyskordantnie na utworach kambru dolnego i środkowego. Dewon w tej części synklinorium nie odsłania się na większych obszarach. Zasięg jego wychodni, przedstawiony na fig. 1, odwzorowano przede wszystkim na podstawie powierzchniowych badań elektrooporowych oraz materiału z otworów wiertniczych.

Dewon dolny występuje w kilku drugorzędnych jednostkach strukturalnych wchodzących w skład wschodniej części synklinorium kielecko-łagowskiego. Stwierdzono go na niewielkiej przestrzeni w synklinie Murowańca, położonej w bezpośrednim sąsiedztwie nasunięcia łysogórskiego, a następnie w podłużnej strefie przecinającej na znacznym odcinku obszar wychodni skał węglanowych, rozprzestrzeniającej się od Baćkowic przez Baranówek, Kobylany, Strzyżowice do okolic Włostowa. Wychodnia ta stanowi jeden z elementów składowych antykliny baćkowicko-ublinieckiej. Dalej ku południowi utwory dewońskie, ciągnąc się długim pasmem od okolic Winnej, Wszachowa, Poręby, Iwanisk, Ujazdu, Krępy, Małżyna, Leszczkowa po Słaboszewice, biorą udział kolejno w budowie południowego skrzydła synkliny piotrkowskiej, Ujazdu, sobiekurowsko-grocholickiej i Międzygórze.

W sekwencji pionowej utworów dewonu dolnego występujących w wymienionych synklinach M. Tarnowska (1976, 1981) na podstawie kryteriów litologiczno-petrograficznych i sedymentologicznych wyróżniła cztery kompleksy skalne: kompleks dolny, pstry, mułowcowy z wulkanitami, kompleks środkowy, piaskowcowy, kompleks górny, pstry, mułowcowy z wulkanitami oraz kompleks górny, piaskowcowy. Wymienione kompleksy litologiczno-sedymentacyjne M. Tarnowska uznała jednocześnie za nieformalne jednostki litostratygraficzne. Charakteryzują się one znaczną rozciągłością oboczną i można je prześledzić niemal w całej wschodniej części synklinorium kielecko-łagowskiego. Stratygrafia utworów dewonu dolnego ze względu na niewielką ilość szczątków organicznych nie jest jeszcze ostatecznie wyjaśniona, jakkolwiek dominuje pogląd o emskim ich wieku.

Nowym elementem w profilu dolnego odcinka dewonu dolnego są, stwierdzone w toku ostatnich prac wiertniczych w północnym skrzydle antykliny baćkowicko-ublinieckiej, iłowce z wkładkami piaskowców, nie występujące w profilu wymienionych wyżej synklin. Wiek tej serii M. Tarnowska (1981) określiła wstępnie jako zigen (?).

W opracowanej po raz pierwszy w ramach dokumentacji kompleksowej klasyfikacji litologiczno-surowcowej utworów dewonu omawianego regionu, obejmującej pięć dużych kompleksów litologiczno-surowcowych i dziesięć mniejszych tzw. zespołów, utwory dewonu dolnego znalazły się w obrębie tzw. kompleksu I –

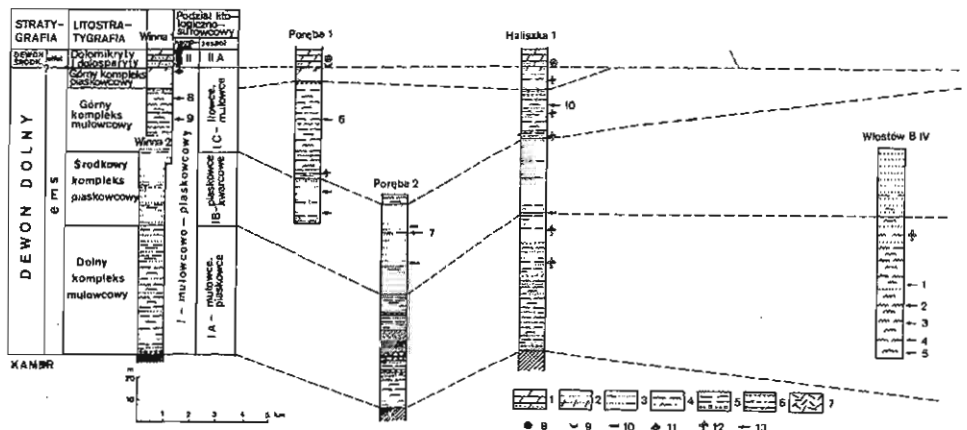


Fig. 2. Korelacja utworów detrytycznych dewonu dolnego wschodniej części synklinorium kielecko-łagowskiego

Correlation of detrital Lower Devonian rocks in eastern part of the Kielce-Łagów Synclinorium

1 – dolomity i dolomity piaszczyste; 2 – piaskowce kwarcowe i dolomityczne; 3 – piaskowce ilasto-kwarcowe; 4 – iłowce i mułowce pstrze; 5 – iłowce i zlepieńce; 6 – tufy, tuffity i skały tufogeniczne; 7 – lamprofiry; 8 – jamochłony; 9 – mikrofauna (małżozaczki, otwornice); 10 – ostrakodermy; 11 – ramienionogi; 12 – detrytus roślin; 13 – miejsca pobrania próbek

1 – dolomites and sandy dolomites; 2 – quartz and dolomitic sandstones; 3 – clay-quartz sandstones; 4 – mottled claystones and mudstones; 5 – claystones and conglomerates; 6 – tuffs, tuffites and tuffogenic rocks; 7 – lamprophyres; 8 – coelenterates; 9 – microfauna (ostracodes, foraminifers); 10 – ostracoderms; 11 – brachiopods; 12 – plant detritus; 13 – sampled points

mułowcowo-piaszczowcowego (fig. 2). Na kompleks ten składają się trzy zespoły: IA – mułowce i piaskowce, IB – piaskowce kwarcowe oraz IC – iłowce i piaskowce (I. Olkowicz-Paprocka, M. Tarnowska, 1980; M. Narkiewicz i in., 1981).

Zespół IA odznacza się największym zróżnicowaniem litologicznym. Budują go bowiem pstrze plamiste mułowce żelaziste lub piaszczyste oraz piaskowce ilasto-kwarcowe i piaskowce kwarcowe. Odmiany te stanowią łącznie ok. 70% profilu tego zespołu. Ponadto obok nich współwystępują iłowce, mułowce ilaste, tuffity, iłowce tufogeniczne, zlepieńce i niekiedy lamprofiry. Miąższość zespołu IA w południowej strefie regionu wynosi 50–70 m, w północnej w obrębie antykliny baćkowsko-ublinieckiej powyżej 100 m, przy czym pod bardzo zbliżonymi do opisanego wyżej zespołu skałami występuje w jednostce tej wspomniana już seria iłowców z wkładkami piaskowców.

W nadległym zespole IB dominują piaskowce kwarcowe stanowiące ok. 70–80% profilu, w podrzędnej zaś ilości występują iły, iłowce oraz piaskowce ilasto-kwarcowe. Zespół ten nie jest jednostką ciągłą, w niektórych obszarach jest zredukowany lub zająbia się obocznie z osadami pylasto-piaszczystymi. Największą miąższość 30–55 m osiągają piaskowce kwarcytowe w rejonie Iwanisk oraz w rejonie Łagowa–Winnicy (30 m). Piaskowce kwarcytowe zespołu IB stanowią odrębny typ surowca, dlatego też ich charakterystyka litologiczna i możliwości wykorzystania w przemyśle zostaną opisane w oddzielnej pracy.

Nad zespołem IB występuje zespół IC, który podobnie jak IA składa się z szeregu typów skał, przy czym w strefie południowej przeważają pstrze, żelaziste iłowce i mułowce przewarstwione skałami polimiktycznymi, piaskowcami ilasto-kwarcowymi, piaskowcami kwarcowymi, skałami tufogenicznymi i zlepieńcami śródformacyjnymi. Miąższość tych osadów wynosi 25–65 m. W strefie północnej dominują natomiast ciemne iłowce, mułowce oraz iły z pirytem o miąższości ok. 10 m.

Różnorodność przewarstwiających się wzajemnie skał w sekwencji pionowej obydwu zespołów IA i IC powodowała, że nie interesowano się nimi jako surowcami użytkowymi. Jednakże w wyniku zastosowania szczegółowego powierzchniowego kartowania elektrooporowego i wykonania otworów wiertniczych M. Tarnowska stwierdziła (w południowej wychodni dewonu dolnego między Winną i Iwaniskami) jednorodne, pstry, żelaziste iłowce i mułowce miąższości 30–44 m reprezentujące zespół IC. Utwory te występują w stropie piaskowców zespołu IB w dogodnych warunkach geologiczno-górnictwowych, bo tylko pod nakładem utworów czwartorzędowych. Równie dość jednorodną litologicznie serię ilasto-mułowcową zespołu IA napotkała I. Olkowicz-Paprocka (1978) w antyklinie baćkowicko-ublinieckiej w rejonie Włostowa (otwór Włostów B IV, fig. 1). Osady te odwiercono na odcinku długości 62,3 m w interwale 37,7–100,0 m, przy czym nie osiągnięto ich spągu. Nadległymi skałami są piaskowce kwarcytowe zespołu IB. Zasięg obocznego rozprzestrzenienia utworów ilasto-mułowcowych oraz ich miąższość w antyklinie baćkowicko-ublinieckiej nie są jeszcze dokładnie poznane. Wynika to z faktu, że metodyczne badania regionalne M. Tarnowskiej, które doprowadziły do szczegółowego poznania i odtworzenia profilu dewonu dolnego, koncentrowały się w południowej części synklinorium kielecko-łagowskiego (fig. 1), tj. tam, gdzie formację tę stwierdzili na znacznej przestrzeni wcześniejsi badacze, przede wszystkim J. Samsonowicz (1917, 1934) i J. Czarnocki (1936). Na północy wychodnie dewonu dolnego znane były natomiast jedynie na południe od Baćkowic i Modlibożyc oraz dalej na bardzo małym obszarze w okolicach Strzyżowic, a następnie dopiero w samym wschodnim krańcu między Leszczkowem a Ślaboszewicami. Celowość lokalizowania tu badań była zatem mniej uzasadniona. Dopiero w toku rozpoznania i dokumentowania serii węglanowej dewonu środkowego i górnego I. Olkowicz-Paprocka (1975, 1978) stwierdziła w okolicach Włostowa w kilku otworach nieznane dotychczas w tym rejonie profile dewonu dolnego. Interpretacja materiału z otworów wiertniczych oraz wyników badań elektrooporowych, wykonanych przez J. Wińskiego (1970) w PPG, pozwoliły na ujawnienie rozległej wychodni dewonu dolnego w antyklinie baćkowicko-ublinieckiej (fig. 1). Jednakże ilość zastosowanych dotychczas badań była za mała, aby prześledzić występowanie poszczególnych zespołów litologiczno-surowcowych dewonu dolnego w rozprzestrzenieniu horyzontalnym omawianej jednostki. Na podstawie analizy oporności elektrycznej skał należy jednak przypuszczać, że duży udział w budowie antykliny ma dolny kompleks pstry, czyli zespół litologiczno-surowcowy IA. Kontynuowanie dalszych prac zmierzających do wyjaśnienia tej kwestii uzależnione jest w dużej mierze od wyników badań surowcowych utworów ilasto-mułowcowych zespołu IA.

METODYKA I ZAKRES BADAŃ

Badaniom poddano 10 próbek (lokalizacja na fig. 1, 2 i tab. 1) z rdzeni 5 otworów wiertniczych. Próbkę pobrano tak, aby reprezentowały skały ilaste całego I kompleksu litologiczno-surowcowego, przede wszystkim więc zespołu IA i IC, w których one dominują. Jedna próbka pochodziła z zespołu IB, ze skał ilastych tworzących przewarstwienia wśród piaskowców. Analizowane skały występują w trzech różnych jednostkach strukturalnych badanego regionu. Charakteryzuje je zarazem różny stopień lityfikacji. Wszystkie próbki poddano badaniom w jednokowym zakresie.

Tabela 1

Wykaz próbek pobranych do badań

Numer próbki	Nazwa otworu	Głębokość w m	Kompleks litologiczno-surowcowy I	Jednostka strukturalna
1 2 3 4 5	Włostów BIV	68,0– 74,0	zespół IA	antyklina baćkowicko- -ubliniecka
		75,0– 81,0		
		82,0– 87,0		
		88,0– 94,0		
		95,0– 100,0		
6	Poręba 2	37,5– 39,5	zespół IB	synklina piotrowska (skrzydło S)
7 8 9 10	Poręba 1 Winna 1 Winna 1 Haliszka 1	103,0– 106,0 80,5– 86,0 96,5– 100,0 59,0– 61,5	zespół IC	} synklina piotrowska (skrzydło S) synklina Ujazdu

W trakcie przygotowania próbek do badań okazało się, że są one w większości tak silnie zlitfikowane, iż nie reagują z wodą: nie rozmakają i nie następuje naturalna dla skał ilastych dezintegracja w środowisku wodnym. Wobec tego kawałki rdzenia wstępnie rozdrobnione do granulacji 0–5 mm w łamaczu laboratoryjnym uśredniono, po czym pobrano porcję ok. 0,5 kg do badań mineralogicznych, zaś resztę – przeznaczoną do badań ceramicznych – nawilżono i poddano wielokrotnemu zamrażaniu do temp. -30°C i rozmrażaniu w temperaturze pokojowej.

BADANIA MINERALOGICZNE

Skład mineralny określono na podstawie wyników analizy derywatograficznej próbek iłowców i uzyskanej z nich w trakcie analizy składu granulometrycznego frakcji iłowej oraz analizy rentgenowskiej tej frakcji.

Analiza granulometryczna. Próbkę przeznaczoną do badań mineralogicznych roz tarto w m oździerzu porcelanowym do granulacji 0–1 mm. Zdając sobie sprawę, że analiza tak przygotowanej próbki nie będzie odzwierciedlać rzeczywistego składu granulometrycznego, wykonano ją metodą sedymentacyjną w zlewkach wysokich o objętości 3 dm^3 . Stosowano naważkę 100 g, amoniak jako dyspergator i wysokość opadania ziarn – 20 cm. Ziarna $>60\ \mu\text{m}$ oddzielono uprzednio na sicie 0,06 mm. Pozostałość rozdzielono kolejno na frakcje: iłową – $<2\ \mu\text{m}$, i mułkowe: 2–5, 5–10 i 10–60 μm , lewarując zawiesinę wielokrotnie, aż do czystszej wody, po czasie wynikającym ze wzoru Stockesa. Każdą z uzyskanych frakcji po wysuszeniu zważono, a jej udział w skale określono w procentach wagowych.

Analiza derywatograficzna wykonano na derywatografie firmy MOM Budapest stosując następujące warunki: naważka – 500 mg, czułość TG – 100 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/5, szybkość nagrzewania – $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, atmosfera – powietrze. W analizie kongrecji stosowano: naważkę – 400 mg, czułość TG – 200 mg, reszta – jak wyżej.

Tabela 2

Skład granulometryczny iłowców kompleksu IA mechanicznie pokruszonych

Numer próbki	Zawartość w % wag. frakcji				
	>60 μm	10–60 μm	5–10 μm	2–5 μm	<2 μm
1	49,7	29,0	4,6	5,1	11,6
2	53,3	24,1	5,8	5,8	11,0
3	23,6	37,9	10,1	10,7	17,7
4	48,3	29,6	5,6	6,3	10,2
5	23,5	35,4	10,6	10,8	19,7

Ilość getytu obliczono z ubytku masy związanego z dehydratacją tego minerału, przyjmując, że getyt zawiera 10% H_2O . Ilość minerałów węglanowych określono z ubytku masy związanego z ich termicznym rozkładem, a wyrażającego procent CO_2 . Sposób szacowania zawartości minerałów ilastych podano w dalszej części artykułu.

Analizę rentgenowską wykonano na dyfraktografie Sigma 2050 stosując promieniowanie CuK_α i pomiar w zakresie $3 - 40^\circ$ kąta Bragga. Analizowano preparaty swobodnie sedymentowane na szkiełko podstawowe (preparaty surowe), nasycone glikolem etylenowym oraz preparaty prażone przez 3 h w temp. 550°C .

BADANIA CERAMICZNE

Badania ceramiczne obejmowały określenie właściwości fizycznych tworzywa ceramicznego wypalonego w 7–8 temperaturach od 850 do $1200 - 1250^\circ\text{C}$ oraz ustalenie właściwości technologicznych.

Szybkość wypalania stosowano analogiczną jak w przypadku surowców plastycznych, tzn. w temp. 300°C przetrzymywano materiał przez 1,5 h, następnie co 30 min podnoszono temperaturę w piecu sylitowym o 50°C , a w temperaturze końcowej przetrzymywano przez 1 h. Czas studzenia trwał 12–15 h. Zakres badań i podział na trzy rodzaje tworzywa ceramicznego zastosowano taki, jaki zaproponował R. Wyrwicki (1978), a wyniki ujęto w formie krzywych wypalania surowca.

IŁOWCE ZESPOŁU IA

W zespole IA profilu Włostów B IV występują iłowce mułkowe, wiśniowe, z drobnymi, zielonymi plamkami, silnie drobnozlustrowane, przechodzące miejscami w mułowce ilaste o tej samej barwie. Mimo że są to skały kruche, łatwo podzielne, nie ulegają dezintegracji pod wpływem wody.

Analiza granulometryczna pięciu (tab. 1) próbek potwierdza znaczną lityfikację iłowców. Znalazło to odbicie (tab. 2) w dużej, wynoszącej przeciętnie 40% wag., ilości ziarn $>60 \mu\text{m}$, znacznym, przeciętnie 30% wag. udziale frakcji 10–60 μm , a przede wszystkim niewielkim frakcji 5–10 μm . Zawartość tej ostatniej, oscylująca między 10 a 20%, nie jest proporcjonalna do ilości minerałów ilastych w osadzie.

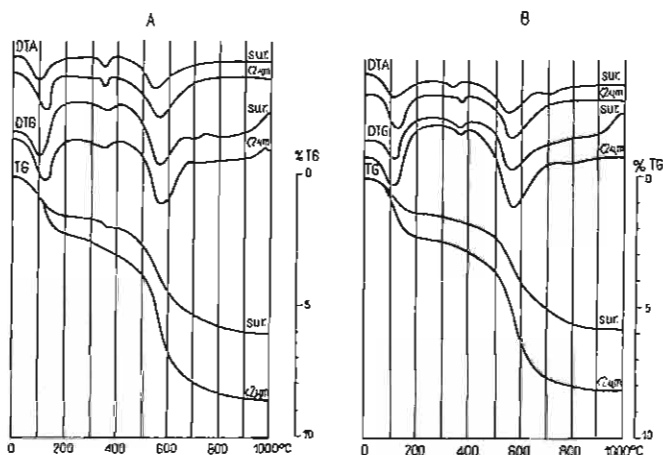


Fig. 3. Derywatogramy próbki 2 (fig. 3A) i 3 (fig. 3B) iłowców z kompleksu IA i ich frakcji $< 2 \mu\text{m}$. Derivatographs of samples 2 (Fig. 3A) and 3 (Fig. 3B) of claystones from the number IA and their fraction $< 2 \mu\text{m}$.

SKŁAD MINERALNY

Analiza derywatogramów i dyfraktogramów wszystkich pięciu próbek (fig. 3 i 4) wskazuje na jakościowo skromny, a ilościowo bardzo podobny skład mineralny iłowców. W grupie minerałów ilastych zidentyfikowano illit – główny składnik skałotwórczy – oraz podrzędny kaolinit, zaś w próbkach 3 i 5 dodatkowo, w ilości śladowej – chloryt (fig. 4B). Zawartość minerałów ilastych obliczona z proporcji dehydroksylacji (ubytku masy w przedziale temp. 400–700°C) próbki skały do dehydroksylacji próbki frakcji iłowej, przy założeniu, że ta ostatnia zawiera 80% minerałów ilastych, wzrasta stopniowo do 49% w próbce 5, do 57% w próbce 2, zaś w próbce 1 – ze stropu kompleksu – wynosi 52%.

Minerały żelaza reprezentowane są przez hematyt – nadający skałom wiśniową barwę – oraz getyt. Ten ostatni występuje w formie drobnodispersyjnej. Wskazuje na to wyraźnie analiza derywatograficzna (fig. 3 – efekt endotermiczny związany z dehydratacją getytu skomunikowany z efektem ubytku masy z maksimum w temp. 340–360°C), ujawniająca większą zawartość getytu we frakcji $< 2 \mu\text{m}$ niż w skale. Udział tego minerału w iłowcach wzrasta podobnie jak minerałów ilastych od 2 do 5%, zaś w próbce 1 wynosi ok. 3%. Hematytu jest prawdopodobnie więcej niż getytu. Przemawia za tym barwa skały i duża gęstość pozorna tworzywa ceramicznego. Można szacować, że łączna zawartość getytu i hematytu wynosi 10–15% wag.

Istotnym składnikiem skałotwórczym iłowców jest kwarc. Na jego obecność i to w ilościach znaczących wskazuje słabo wyrażony pik endotermiczny w temp. 575°C, „wylamujący” od strony wyższych temperatur endotermiczny efekt dehydroksylacji minerałów ilastych (fig. 3). Wyliczona, jako uzupełnienie do 100, zawartość kwarcu w iłowcach wynosi szacunkowo 30–40% wag.

Składnikiem akcesorycznym, stwierdzonym analizą derywatograficzną, jest kalcyt notowany w próbkach 1 i 3 w ilości ok. 1,5%.

Sumując, można powiedzieć, że skały ilaste zespołu IA reprezentowane są przez mocno zlitfikowane, bezwapienne, żelaziste mułkowe iłowce illitowe. Iłowce te są wolne, w sensie ceramicznym, od składników szkodliwych.

WŁAŚCIWOŚCI CERAMICZNE

Na ocenę właściwości ceramicznych składają się wyniki badań właściwości technologicznych samych ilowców oraz własności fizycznych tworzywa ceramicznego wypalonego z nich w 8 temperaturach. Uzyskano trzy rodzaje tworzywa: porowate, spieczone i spęcznione.

WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE

Iłowce zespołu IA, jak to już podkreślono, nie ulegają pod wpływem wody ani naturalnej dezintegracji, ani też „rozłusowaniu”; nie można z nich zatem otrzymać masy przydatnej do plastycznego formowania wyrobów. Laboratoryjne próby wielokrotnego zamrażania i rozmrażania, symulujące stosowane w przemyśle ceramicznym hańdowanie surowca, niewiele tę cechę zmieniają. Pozostaje zatem do wykorzystania metoda półsuchego formowania i taką zastosowano w badaniach.

Formowanie półsuche wymaga niedużej ilości wody zarobowej (tab. 3), przeciętnie ok. 10% w stosunku do surowca wysuszonego w temp. 105°C i tylko ok. 8% w stosunku do surowca w stanie powietrzno-suchym. Uzyskana masa wykazuje bardzo małą skurczliwość wysychania (tab. 3), wynoszącą przeciętnie 2%.

Krzywe wypalania surowca (fig. 5–9) dokumentują swoiste zachowanie się ilowców w wysokiej temperaturze, a tym samym dość oryginalne właściwości tych skał jako surowca ceramicznego. Do temperatury maksymalnego spieczenia, tj. do tej, w której wypalone tworzywo osiąga największą gęstość (krzywe 5 na fig. 5–9; tab. 3), wartości poszczególnych parametrów są zbliżone, tak jak u „normalnych” surowców. Ogólnie nasiąkliwości N_z i N_p maleją, a gęstość przestrzenna

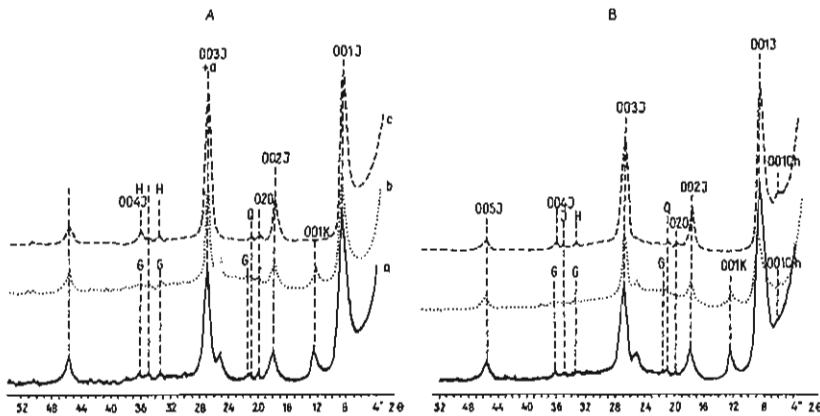


Fig. 4. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $<2 \mu\text{m}$ próbki 2 (fig. 4A) i 3 (fig. 4B) ilowców z kompleksu IA

Diffractographs of oriented preparations of the fraction $<2 \mu\text{m}$ from samples 2 (Fig. 4A) and 3 (Fig. 4B) of claystones from the member IA

Preparaty: a – surowy, b – nasycony glikolem etylenowym, c – prażony w temperaturze 550°C; refleksy podstawowe: J – illitu, K – kaolinitu, Q – kwarcu, H – hematytu, G – getytu, Ch – chlorytu

Preparations: a – raw, b – saturated with ethylene glycol, c – kilned at temperature 550°C; basic reflections: J – illite, K – kaolinite, Q – quartz, H – hematite, G – goethite, Ch – chlorite

Tabela 3

Właściwości technologiczne łożców kompleksu IA

Numer próbki	Woda zarobowa %	Skurczliwość wysychania %	Temperatura maksymalnego spieczenia °C	Zakres temperatur wypalania tworzywa °C (od – do)			Interwał temperatury wypalania tworzywa °C		
				porowatego	spieczonego	spęcznionego	porowatego	spieczonego	spęcznionego
1	11,3	2,4	1100	850 – 1100	–	1100 – 1250	250	0	150
2	8,3	1,6	1050	850 – 1050	–	1050 – 1250	200	0	200
3	10,1	2,4	1100	850 – 1050	1050 – 1100	1100 – 1250	200	50	150
4	9,9	1,9	1100	850 – 1060	1060 – 1100	1100 – 1250	210	40	150
5	9,3	1,9	1050	850 – 1040	1040 – 1050	1050 – 1250	190	10	200

Wartości wody zarobowej i skurczliwości wysychania dotyczą mas półsuchego formowania

Tabela 4

Właściwości fizyczne tworzywa porowatego

Numer próbki	S_c %	N_z % wag.	N_o % wag.	$0,7 R_c^*$ kN/cm ²	$C_{obj.}$ g/cm ³
1	2,1 – 4,0	10,7 – 5,8	12,8 – 8,2	0,21 – 0,91	2,06 – 2,21
2	1,3 – 3,1	9,2 – 8,3	11,7 – 10,5	0,49 – 0,95	2,01 – 2,15
3	2,1 – 3,1	8,7 – 6,0	10,4 – 7,4	0,32 – 0,90	2,10 – 2,15
4	1,5 – 3,0	8,4 – 6,0	10,0 – 8,0	0,48 – 1,61	2,09 – 2,32
5	1,3 – 2,7	16,2 – 6,0	17,3 – 7,5	0,53 – 1,50	1,98 – 2,30

* Wartość R_c pomniejszono współczynnikiem 0,7 zgodnie z Instrukcją w sprawie zakresu... (1969)

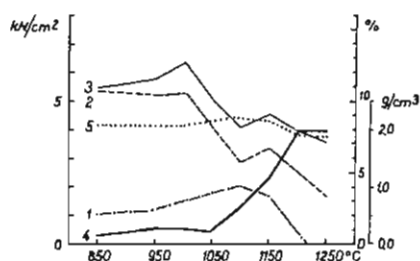


Fig. 5. Krzywe wypalania ilowca (próbka 1)

Curves of kilning of claystone (sample 1)

S_w – skurczliwość wysychania w %; 1 – skurczliwość całkowita (S_c) w % obj.; 2 – nasiąkliwość na zimno (N_z) w % wag.; 3 – nasiąkliwość po gotowaniu (N_g) w % wag.; 4 – wytrzymałość na ściskanie (R_c) w kN/cm²; 5 – gęstość ($C_{obj.}$) w g/cm³

S_w – drying shrinkage in %; 1 – total shrinkage (S_c) in % obj.; 2 – soakability at low temperature (N_z) in wt. %; 3 – soakability after boiling (N_g) in wt. %; 4 – strength to compression (R_c) in kN/cm²; 5 – density ($C_{obj.}$) in g/cm³

Temp. °C	S_w	S_c	N_z	N_g	R_c	$C_{obj.}$	Barwa
850	-0,3	2,1	10,7	10,9	0,30	2,09	ceglasta ciemniejąca
950	0,9	2,4	10,4	11,6	0,39	2,07	
1000	0,6	3,0	10,7	12,8	0,60	2,06	
1050	1,2	3,6	8,2	10,1	0,48	2,16	
1100	1,6	4,0	5,8	8,2	1,30	2,21	brązowa ciemniejąca
1150	1,0	3,4	6,8	9,1	2,30	2,16	
1200	-1,5	0,9	5,2	7,9	3,93	1,92	
1250	-5,4	-3,0	3,4	7,1	3,93	1,88	

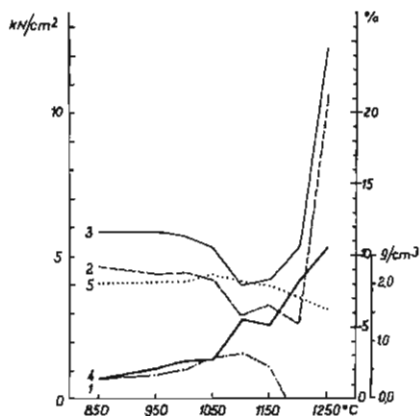


Fig. 6. Krzywe wypalania ilowca (próbka 2)

Curves of kilning of claystone (sample 2)

Objaśnienia jak na fig. 5

Explanations as given in Fig. 5

Temp. °C	S_w	S_c	N_z	N_g	R_c	$C_{obj.}$	Barwa
850	-0,3	1,3	9,2	11,6	0,70	2,01	ceglasta ciemniejąca
950	0,0	1,6	8,7	11,7	1,05	2,02	
1000	0,4	2,0	8,8	11,3	1,28	2,05	
1050	1,2	2,8	8,3	10,5	1,36	2,15	
1100	1,5	3,1	5,8	7,9	2,76	2,05	brązowa ciemniejąca
1150	0,5	2,1	6,4	8,2	2,52	1,99	
1200	-3,6	-2,0	7,2	10,5	4,04	1,76	
1250	-6,3	-4,7	21,2	24,4	5,27	1,56	

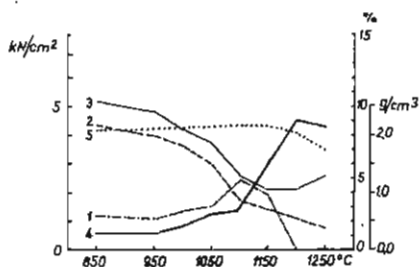


Fig. 7. Krzywe wypalania ilowca (próbka 3)

Curves of kilning of claystone (sample 3)

Objaśnienia jak na fig. 5

Explanations as given in Fig. 5

Temp. °C	S_w	S_c	N_z	N_g	R_c	$C_{obj.}$	Barwa
850	0,0	2,4	8,7	10,4	0,63	2,10	ceglasta ciemniejąca
950	-0,3	2,1	8,0	9,7	0,60	2,13	
1000	0,3	2,7	7,3	8,4	0,84	2,12	
1050	0,7	3,1	6,0	7,4	1,28	2,15	
1100	2,5	4,9	3,5	5,1	1,42	2,19	brązowa ciemniejąca
1150	1,5	3,9	2,8	4,2	3,07	2,18	
1200	-2,4	0,0	2,2	4,2	4,55	2,05	
1250	-7,1	-4,7	1,6	5,2	3,86	1,78	

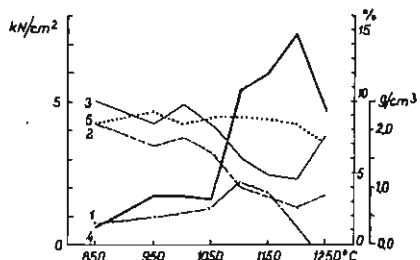


Fig. 8. Krzywe wypalania iltowca (próbka 4)
Curves of kilning of claystone (sample 4)

Objaśnienia jak na fig. 5

Explanations as given in Fig. 5

Temp. °C	S_w	S_o	N_z	N_g	R_o	$C_{obj.}$	Barwa
850	-0,4	1,5	8,4	10,0	0,60	2,09	ceglasta ciemnie- jąca
950	0,0	1,9	7,0	8,5	1,77	2,32	
1000	0,4	2,3	7,5	9,9	1,75	2,10	
1050	0,7	2,6	6,5	8,4	1,60	2,22	brązowa ciemnie- jąca
1100	2,5	4,4	4,1	6,1	5,37	2,18	
1150	1,8	3,7	3,4	4,9	6,00	2,21	
1200	-0,6	1,3	2,6	4,6	7,33	2,11	
1250	-3,3	-1,4	3,5	6,5	4,61	1,77	

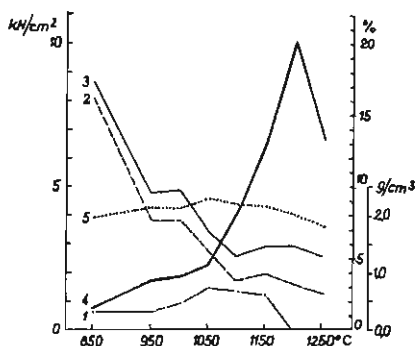


Fig. 9. Krzywe wypalania iltowca (próbka 5)
Curves of kilning of claystone (sample 5)

Objaśnienia jak na fig. 5

Explanations as given in Fig. 5

Temp. °C	S_w	S_o	N_z	N_g	R_o	$C_{obj.}$	Barwa
850	-0,6	1,3	16,2	17,3	0,76	1,98	ceglasta ciemnie- jąca
950	-0,5	1,4	7,7	9,6	1,79	2,16	
1000	0,0	1,9	7,6	9,8	1,89	2,15	
1050	1,0	2,9	3,5	6,9	2,27	2,33	
1100	0,8	2,7	3,5	5,2	4,11	2,21	brązowa ciemnie- jąca
1150	0,5	2,4	3,9	5,8	6,49	2,19	
1200	-2,2	-0,3	3,2	5,9	10,03	2,04	
1250	-4,7	-2,8	2,5	5,2	6,70	1,80	

($C_{obj.}$), skurczliwość całkowita (S_c) i wytrzymałość na ściskanie (R_c) – zwiększają się. Powyżej temperatury maksymalnego spiekania ma miejsce faza termicznego pęcznienia, na co dobitnie wskazuje malenie $C_{obj.}$ i S_c . Pęcznienie tworzywa pociąga za sobą zazwyczaj stopniowy, mniej lub bardziej proporcjonalny do wzrostu temperatury, wzrost nasiąkliwości N_z i bardzo szybki N_g , tak jak to się obserwuje w przypadku próbki 2 (fig. 6) – oraz spadek R_c sukcesywny do wzrostu temperatury. W większości badanych próbek jest jednak odwrotnie, przy czym najbardziej zaskakujący jest wielokrotny wzrost wytrzymałości, postępujący wraz ze zwiększaniem się pęcznienia.

Przedziały temperatury otrzymywania poszczególnych rodzajów tworzywa odczytane z krzywych wypalania przedstawiono w tab. 3. Tu wypada zwrócić uwagę, że interwał wypalania tworzywa porowatego, wynoszący 190–250°C, jest 4–5 razy większy od interwału minimalnego – 50°C wymaganego przez przemysł, natomiast interwał wypalania tworzywa spieczonego, 0–50°C, zdecydowanie mniejszy. Interwał pęcznienia, mimo że kilkakrotnie większy od minimalnego, nie ma praktycznego znaczenia, ponieważ pęcznienie termiczne jest bardzo słabe. Współczynnik pęcznienia nie osiąga nawet 1,5. Sumując, z trzech rodzajów tworzywa tylko tworzywo porowate otrzymuje się w interwale zgodnym z oczekiwaniami przemysłu.

WŁASNOŚCI FIZYCZNE TWORZYWA POROWATEGO

Przedziały zmienności podstawowych cech fizycznych przedstawiono w tab. 4. Pomijając skurczliwość całkowitą (S_c), mającą znaczenie dopiero w samej technologii produkcji, i gęstość tworzywa, interesującą głównie użytkownika wyrobów, na ocenę surowcową iłowców rzutują bezpośrednio wartości N_z i R_c . Nasiąkliwość mieści się w dolnej strefie wymagań norm dla wyrobów ceramiki budowlanej o czerepie porowatym. Spełnia te wymagania w każdym przypadku dla wszystkich wyrobów, natomiast wytrzymałość na ściskanie znamionują ogólnie bardzo małe wartości. Wartość $0,7 R_c = 0,75 \text{ kN/cm}^2$, wymaganą od surowców służących do produkcji najprostszych wyrobów, jakimi są cegły pełne niskich klas, osiągnęły kolejne próbki w następujących temperaturach: próbka 1 w temp. 1100°C (tj. temperaturze maksymalnego spieczenia), próbka 2 w temp. 950°C , próbka 3 w temp. 1050°C , próbka 4 i 5 w temp. 950°C . Wartości $0,7 R_c = 1,0 \text{ kN/cm}^2$ – wymaganej od surowców do produkcji gatunkowo lepszych wyrobów: cienkościennych i drażonych – trzy pierwsze próbki nie osiągnęły w ogóle, natomiast próbki 4 i 5 uzyskały ją w temp. 950°C .

Sumując należy stwierdzić, że w świetle obowiązujących obecnie kryteriów bilansowości dolnodewońskie iłowce zespołu IA nie mogą być traktowane jako samodzielny surowiec ceramiki budowlanej. Głównymi przyczynami są: znaczny stopień lityfikacji uniemożliwiający otrzymanie mas do plastycznego formowania wyrobów oraz bardzo niska wytrzymałość na ściskanie uzyskanego z nich tworzywa porowatego.

IŁOWCE ZESPOŁU IC

W odróżnieniu od litologicznie monotonnego zespołu IA z Włostowa, skały ilaste kompleksu IC wykazują pewne zróżnicowanie. Spośród czterech analizowanych próbek (tab. 1) próbka 6 reprezentuje zlityfikowany iłowiec mułkowy barwy wiśniowej, próbka 8 – silnie zlityfikowany iłowiec mułkowy barwy brązowej, próbka 9 – bardzo silnie zlityfikowany iłowiec mułkowy brązowy z pojedynczymi, bardzo drobnymi kongrecjami dolomitowymi i próbka 10 – słabo zlityfikowany iłowiec mułkowy plamisty, wiśniowo-zielony. Różny stopień lityfikacji znalazł odbicie w składzie granulometrycznym próbek (tab. 5).

SKŁAD MINERALNY

Analiza derywatogramów próbek skał oraz derywatogramów i dyfraktogramów frakcji iłowej (fig. 10 i 11) wykazała skład mineralny iłowców zespołu IC bardzo podobny do składu iłowców zespołu IA. Podobnie skałotwórczymi są minerały ilaste z illitem jako minerałem głównym i kaolinitem jako pobocznym, kwarc i tlenki żelaza, minerałami akcesorycznymi zaś – kalcyt i dolomit (próbki 6, 8 i 10).

Skały ilaste zespołu IC są ogólnie uboższe w żelazo od skał zespołu IA. Zawartość getytu, obliczona z derywatogramów, wynosi od 0,5 do 4%. Szacuje się, że łączna ilość getytu i hematytu jest rzędu 10%. Udział kwarcu wynosi ok. 32–40%.

Jak już wspomniano, w części osadów akcesorycznie występują węglany makroskopowo widoczne jako drobne, pojedyncze kongrecje. Analiza derywatograficz-

Skład granulometryczny skał ilastych kompleksu IC mechanicznie pokruszonych

Numer próbki	Zawartość w % wag. frakcji				
	>60 μm	10–60 μm	5–10 μm	2–5 μm	<2 μm
6	18,8	39,6	9,7	11,7	21,2
8	52,0	20,8	5,1	6,8	15,3
9	72,3	12,4	2,8	3,5	9,0
10	13,6	36,7	12,3	13,4	24,0

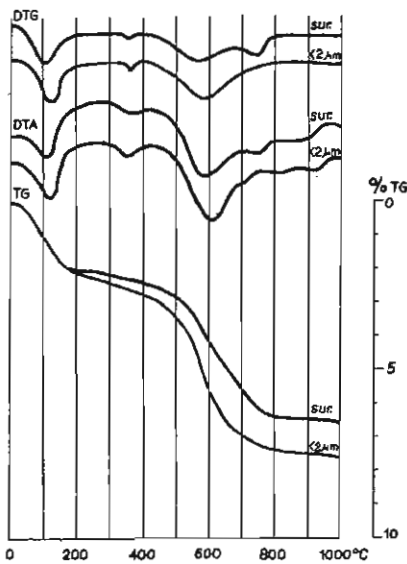


Fig. 10

Fig. 10. Derywatogramy próbek ilowca z kompleksu IC i jego frakcji <2 μm (próbka 10)
Derivatographs of claystone samples from the member IC and fraction <2 μm (sample 10)

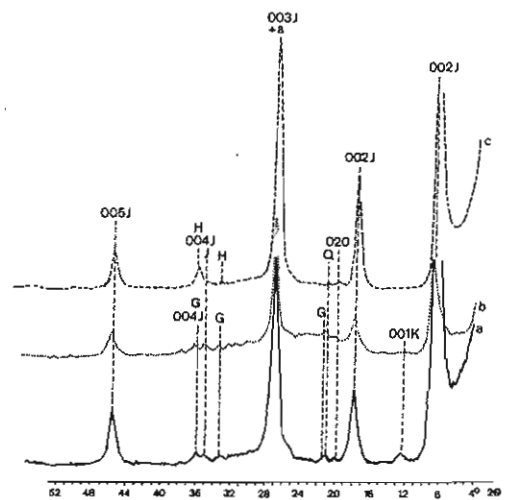


Fig. 11

Fig. 11. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji <2 μm próbki 10 ilowca z kompleksu IC
Diffractographs of oriented preparations of the fraction <2 μm from claystone (sample 10) from the member IC

Objaśnienia jak na fig. 4

Explanations as given in Fig. 4

na (fig. 12) ujawniła, że konkrekcje obserwowane w ilowcu, w próbce 6, zawierają tylko 7,2% kalcytu, natomiast w próbkach 8 i 10 (konkrekcje dolomitowe) 55–59% tego minerału, resztę zaś stanowią te same składniki co w ilowcach. Jak można wnosić z derywatogramów próbek 6, 8 i 10 ogólna zawartość węglanów wynosi 1,8–2,7%.

Sumując, w zespole IC występują mułkowe iłowce illitowe, częściowo żelaziste, w różnym stopniu zlityfikowane. Skały te są wolne, w sensie ceramicznym, od składników szkodliwych.

WŁAŚCIWOŚCI CERAMICZNE

Właściwości ceramiczne skał ilastych zespołu IC poznano na podstawie wyników badań przeprowadzonych w tym samym zakresie co iłowców zespołu IA.

WŁAŚCIWOŚCI TECHNOLOGICZNE

Spośród czterech zbadanych próbek, jedna próbka (10) reprezentuje skałę bardzo słabo zdiagenezowaną, trzy zaś – skały w różnym stopniu zlityfikowane. Ỉłowiec mułkowy (próbka 10) zarobiony wodą w ilości 16% dał masę przydatną

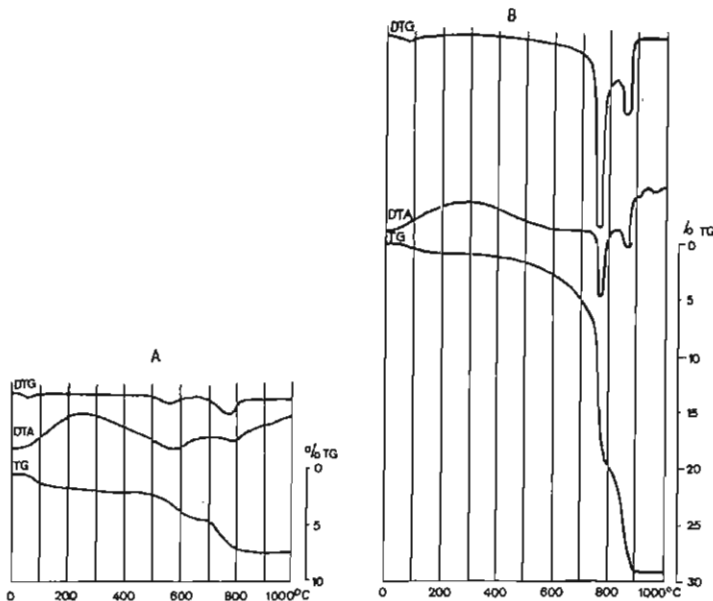


Fig. 12. Derywatogramy kongrecji: A – wapienistych z próbki 6, B – dolomitowych z próbki 10
Derivatographs of nodules: A – calcareous nodules (sample 6), and B – dolomitic (sample 10)

do plastycznego formowania, niewrażliwą na suszenie i o skurczliwości wysychania 4,7%. Przebieg krzywych wypalania (fig. 16) wskazuje na dwufazowość przemian własności fizycznych tworzywa ceramicznego. W fazie spiekania w temp. od 850 do 1100°C sukcesywnie do wzrostu temperatury maleją N_z i N_g , rosną zaś – S_c , C_{obj} i R_c . W drugiej fazie, termicznego pęcznienia parametry te zachowują się odwrotnie: N_z i N_g rosną, a pozostałe maleją. Inaczej mówiąc, ten bardzo słabo zlityfikowany iłowiec zachowuje się w procesie wypalania tak jak surowiec plastyczny.

Ỉłowce, reprezentowane przez próbki 6, 8 i 9, po wielokrotnym zamrażaniu i rozmrażaniu nie uległy rozłusowaniu, nie otrzymano z nich masy plastycznej, wobec czego zastosowano półsuche formowanie. Zróżnicowana od 9 do 16%

Tabela 6

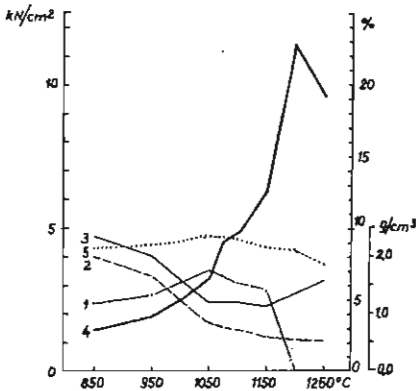
Właściwości technologiczne skał ilastych kompleksu IC

Numer próbki	Woda zarobowa %	Skurczliwość wysychania %	Temperatura maksymalnego spieczenia °C	Zakres temperatur wypalania tworzywa °C (od – do)			Interwał temperatury wypalania tworzywa °C		
				porowatego	spieczonego	spęcznionego	porowatego	spieczonego	spęcznionego
6	16,0	4,7	1050	850 – 970	970 – 1050	1050 – 1250	120	80	200
8	10,5	2,5	1100	850 – 1000	1000 – 1100	1100 – 1200	150	100	200
9	9,4	2,3	1100	850 – 950	950 – 1100	1100 – 1200	100	150	100
10	15,7	4,5	1100	850 – 980	980 – 1100	1100 – 1250	130	120	100

ilość wody zarobowej i wiążąca się z nią skurczliwość wysychania (tab. 6) wynika z różnego stopnia lityfikacji. Znajduje to potwierdzenie w prostej korelacji wymienionych wartości ze składem granulometrycznym (tab. 5 i 6). W wysokiej temperaturze, jak na to wskazują krzywe wypalania (fig. 13–15), iłowce mułkowe zespołu IC zachowują się bardzo podobnie do iłowców zespołu IA.

Zarówno z masy plastycznej, jak i mas półsuchych otrzymano tworzywo porowate, spieczone i spęcznione. Zakresy i interwały temperatury ich wypalania odczytane z krzywych wypalania przedstawiono w tab. 6. Interwały temperatury wypalania tworzywa porowatego, w stosunku do iłowców zespołu IA, są mniejsze o ok. 100°C, tworzywa spieczonego – zdecydowanie większe, przy czym 2–3 razy przekraczają wymagane przez przemysł minimum 50°C. Podobnie minimalną wartość przekracza interwał pęcznienia termicznego.

W ślad za zróżnicowaniem stopnia lityfikacji i związanym z nim zróżnicowaniem właściwości technologicznych idą w parze własności fizyczne poszczególnych rodzajów tworzywa ceramicznego.

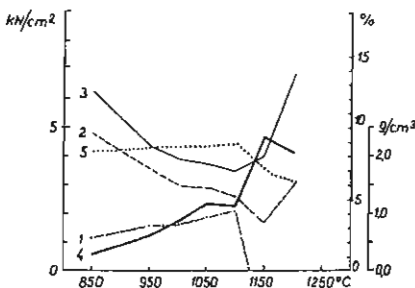


Temp. t ₀	# _w	# _o	# _s	# _g	R _o	C _{obj.}	Barwa
850	0,0	4,7	8,0	9,4	1,42	2,15	ceglasta ciemnie- jąca
950	0,6	5,3	6,6	8,0	1,88	2,20	
1000	1,4	6,1	4,9	6,3	2,49	2,24	
1050	2,3	7,0	3,4	4,8	3,17	2,34	
1100	1,4	6,1	2,9	4,7	4,62	2,29	brązowa ciemnie- jąca
1150	0,9	5,6	2,3	4,4	6,25	2,15	
1200	-5,0	-0,3	2,1	5,3	11,34	2,10	
1250	-10,2	-5,5	2,0	6,2	9,53	1,86	brązowo- żółta

Fig. 13. Krzywe wypalania zlityfikowanego iłowca (próbka 6)
Curves of kilning of lithified claystone (sample 6)

Objaśnienia jak na fig. 5

Explanations as given in Fig. 5

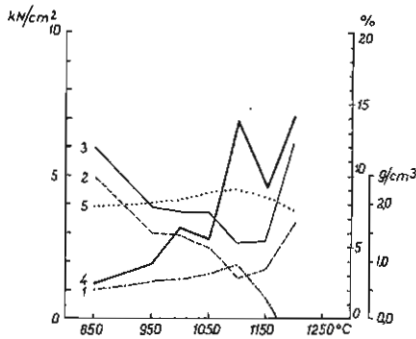


Temp. t ₀	# _w	# _o	# _s	# _g	R _o	C _{obj.}	Barwa
850	-0,3	2,2	9,6	12,5	0,53	2,06	ceglasta ciemnie- jąca
950	0,6	3,1	7,1	8,7	1,22	2,16	
1000	0,7	3,2	6,0	7,8	1,72	2,17	
1050	1,2	3,7	5,8	7,7	2,32	2,18	
1100	1,7	4,2	5,2	6,9	2,12	2,23	
1150	-5,3	-2,8	3,4	8,0	4,70	1,78	brązowa ciemnie- jąca
1200	-9,5	-7,0	6,0	13,7	4,19	1,55	

Fig. 14. Krzywe wypalania silnie zlityfikowanego iłowca (próbka 8)
Curves of kilning of highly lithified claystone (sample 8)

Objaśnienia jak na fig. 5

Explanations as given in Fig. 5

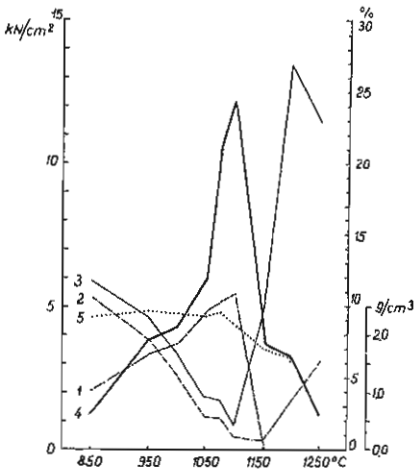


Temp. °C	S _w	S _c	K _z	H _g	R _o	C _{obj.}	Barwa
850	-0,2	2,1	9,9	12,0	1,24	1,97	ognista ciemnie-jąca
950	0,3	2,6	6,0	7,8	1,92	2,06	
1000	0,5	2,8	5,8	7,4	3,17	2,10	
1050	0,7	3,2	5,0	7,4	2,87	2,23	
1100	1,5	3,8	2,8	5,2	6,87	2,28	brązowa ciemnie-jąca
1150	-0,8	1,5	3,5	5,3	4,54	2,16	
1200	-5,1	-2,8	6,6	12,2	7,07	1,92	

Fig. 15. Krzywe wypalania bardzo silnie zlitfikowanego ilowca (próbka 9)
Curves of kilning of very strongly lithified claystone (sample 9)

Objaśnienia jak na fig. 5

Explanations as given in Fig. 5



Temp. °C	S _w	S _c	K _z	H _g	R _o	C _{obj.}	Barwa
850	-0,4	4,1	10,7	11,8	1,26	2,31	ognista ciemnie-jąca
950	2,1	6,6	7,6	9,2	3,81	2,43	
1000	2,9	7,4	5,1	6,7	4,31	2,32	
1050	5,1	9,6	2,5	3,6	5,94	2,34	
1075	5,2	9,7	2,2	3,4	10,58	2,39	brązowa ciemnie-jąca
1100	6,4	10,9	0,9	1,6	12,12	2,39	
1150	-4,0	0,5	0,6	9,63	3,61	1,77	
1200	-15,0	-10,5	3,4	26,9	5,07	1,59	
1250	n.o.	n.o.	6,1	22,9	1,19	n.o.	

Fig. 16. Krzywe wypalania słabo zlitfikowanego ilowca (próbka 10)
Curves of kilning of weakly lithified claystone (sample 10)

Objaśnienia jak na fig. 5

Explanations as given in Fig. 5

TWORZYWO POROWATE

Przedziały zmienności cech fizycznych tego tworzywa przedstawiono w tab. 7. W porównaniu do analogicznych wartości dotyczących ilowców zespołu IA (tab. 4) zwraca uwagę większa skurczliwość całkowita – choć zróżnicowana zależnie od stopnia lityfikacji – większa nasiąkliwość, a przede wszystkim większa wytrzymałość na ściskanie. Wytrzymałość tworzywa wypalonego w temp. 850°C spełnia, z wyjątkiem próbki 8, wymagania stawiane surowcom do produkcji cegły pełnej, zaś wypalonego w temp. 950°C – surowcom do produkcji wyrobów cienkościennych i drążonych. Na podkreślenie zasługuje ogólnie wyższa wytrzymałość tworzywa otrzymanego z masy plastycznej – próbka 10.

Tworzywo porowate nie ma żadnych oznak szkodliwego działania konkrecji węglanowych.

TWORZYWO SPIECZONE

Przedziały zmienności cech tego tworzywa zamieszczono w tab. 8. Bardzo wyraźnie zaznaczają się tu różnice w jakości tworzywa uzyskanego z masy plastycznej (próbka 10) i mas półsuchych (próbki 6, 8 i 9). Tworzywo z mas półsuchych znamionuje znaczna, jak dla tego rodzaju tworzywa, nasiąkliwość – przeciętnie 6–3,5% wag. – i bardzo niska wytrzymałość na ściskanie. R_c tworzywa maksymalnie spieczonego nie przekracza 4 kN/cm². Te dwie cechy eliminują skały, z których je wypalano, z rozważań nad przydatnością do produkcji wyrobów o czerepie spieczonym jako surowców samodzielnych.

Tworzywo uzyskane z masy plastycznej wykazuje niższą nasiąkliwość N_z i N_g , wyższą S_c , a przede wszystkim wytrzymałości – wynikające z silnego, bliskiego maksymalnemu, zagęszczenia czerepu. Mała jego nasiąkliwość i wytrzymałość, przekraczająca w całym zakresie temperatury wypalania 4 kN/cm², a tworzywa maksymalnie spieczonego – 10 kN/cm², wskazuje na praktyczną przydatność do produkcji wyrobów o czerepie spieczonym, kamionkowych bądź klinkierowych.

Tabela 7

Właściwości fizyczne tworzywa porowatego

Numer próbki	S_c %	N_z % wag.	N_g % wag.	0,7 R_c * kN/cm ²	$C_{obj.}$ g/cm ³
6	4,7–5,6	8,0–6,0	9,4–7,4	0,99–1,47	2,15–2,21
8	2,2–3,2	9,6–6,0	12,5–7,8	0,37–1,20	2,06–2,18
9	2,1–2,6	9,9–6,0	12,0–7,8	0,86–1,34	1,97–2,06
10	4,1–7,1	10,7–6,0	11,8–7,4	0,88–2,94	2,31–2,35

* Wartość R_c pomniejszona współczynnikiem 0,7 zgodnie z *Instrukcją w sprawie zakresu...* (1969)

Tabela 8

Właściwości fizyczne tworzywa spieczonego

Numer próbki	S_c %	N_z % wag.	N_g % wag.	R_c kN/cm ²	$C_{obj.}$ g/cm ³
6	5,6–7,0	6,0–3,4	7,4–4,8	2,10–3,17	2,21–2,34
8	3,2–4,2	6,0–5,2	7,8–6,9	1,72–2,32	2,18–2,23
9	2,6–3,8	6,0–2,8	7,8–5,2	1,92–6,87	2,06–2,28
10	7,1–10,9	6,0–0,9	7,4–1,6	4,20–12,12	2,35–2,39

TWORZYWO SPĘCZNIONE

Tworzywo uzyskane w temp. 1200 i 1250°C odznacza się dużą, jak dla tworzywa spęcznionego, gęstością wynoszącą 1,55–1,92 g/cm³. W stosunku do gęstości skały daje to współczynnik pęcznienia nie przekraczający 1,3, przy wymaganym współczynniku minimalnym 2,5. Tym samym nie może być brana pod uwagę przydatność ilowców kompleksu IC do produkcji lekkiego kruszywa ceramicznego – keramzytu.

MUŁOWCE KOMPLEKSU IB

Zbadano jedną próbkę skały ilastej przewarstwiającej piaskowce kompleksu IB (tab. 1, próbka 7). Jest to mułowiec ilasty, jasnozielony, przy czym – rzecz ciekawa – spośród wszystkich zbadanych skał najslabiej zdiagenezowany. Znalazło to wyraz w największej zawartości frakcji ilowej i najmniejszej ziarn $>60 \mu\text{m}$, co ilustruje skład granulometryczny:

Frakcja w μm	Zawartość w % wag.
>60	10,1
10–60	30,5
5–10	10,0
2–3	13,4
< 2	36,0

Skład mineralny, określony na podstawie analizy derywatogramów i dyfraktogramów (fig. 17 i 18), jest następujący. Mineralów ilastych, z głównym illitem i podrzędnym kaolinitem, jest ok. 40%, kwarcu ok. 60%. Getytu i hematytu nie stwierdzono, występuje natomiast syderyt w ilości 1%. O syderycie informuje

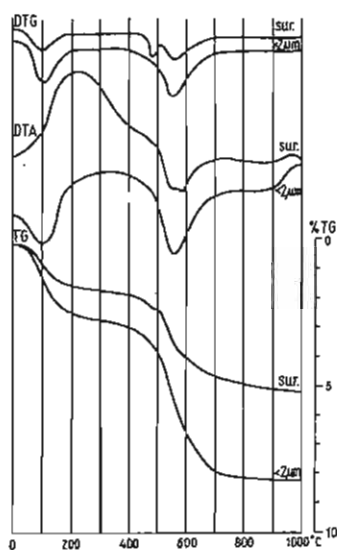


Fig. 17

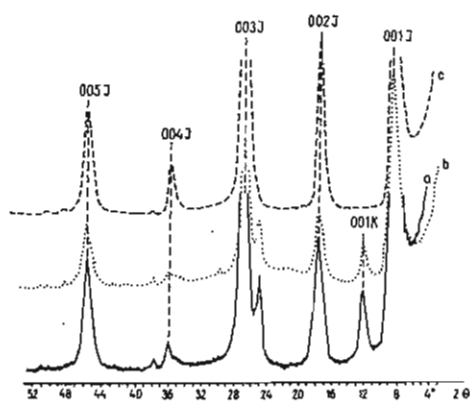


Fig. 18

Fig. 17. Derywatogramy próbek mułowca z kompleksu IB i jego frakcji $<2 \mu\text{m}$ (próbka 7)
Derivatographs of mudstone samples from the member IB and the fraction $<2 \mu\text{m}$ (sample 7)

Fig. 18. Dyfraktogramy orientowanych preparatów frakcji $<2 \mu\text{m}$ próbki 7 mułowca z kompleksu IB
Diffractographs of oriented preparation of the fraction $<2 \mu\text{m}$ from mudstone sample from the member IB (sample 7)

Objaśnienia jak na fig. 4

Explanations as given in Fig. 4

wyraźny efekt ubytku masy z maksimum w temp. 480°C, widoczny na krzywej DTG próbki surowej (fig. 17), połączony z brakiem efektu termicznego na krzywej DTA. Na minimalną zawartość żelaza w mułowcu wskazuje również kremowa, jasna barwa tworzywa ceramicznego.

WŁAŚCIWOŚCI CERAMICZNE

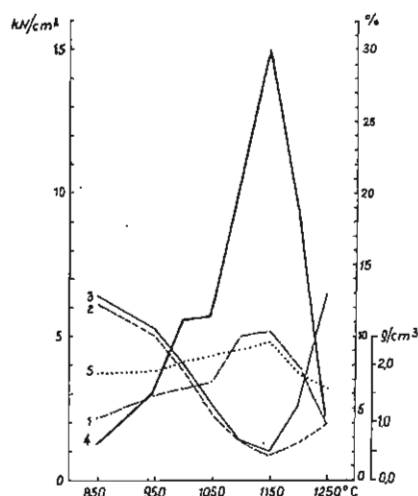
Mułowiec ten, choć najuboższy w minerały ilaste wśród badanych skał, zrobiony 19,5% wody dał plastyczną masę o skurczliwości 4,9%, niewrażliwą na suszenie. Z masy tej (fig. 18) otrzymano kolejno tworzywo: porowate w temp. 850–1025°C (interwał 175°C), spieczone w temp. 1025–1150°C (interwał 125°C) oraz spęcznione w temp. do 1250°C (interwał 100°C). Każdy z interwałów jest większy od wymaganych przez przemysł (50°C).

Tworzywo porowate ma następujące własności: S_c 4,3–6,6%, N_z 12,2–6,0% wag., N_o 12,8–6,6% wag., $0,7 R_c$ 0,88–3,92 kN/cm² i $C_{obj.}$ 1,85–2,10 g/cm³. Zwraca uwagę sukcesywny do temperatury wzrost wytrzymałości na ściskanie tworzywa porowatego.

Tworzywo spieczone charakteryzuje się następującymi cechami: S_c 6,6–10,3%, N_z 6,0–1,7% wag., N_o 6,6–2,0% wag., $C_{obj.}$ 2,10–2,39 g/cm³ i najwyższą wśród wszystkich badanych przypadków wytrzymałością na ściskanie 5,60–15,05 kN/cm².

Pęcznienie termiczne mułowca jest bardzo słabe. Tworzywo wypalone w temp. 1250°C wykazuje współczynnik pęcznienia <1,5.

Powyższe właściwości wskazują, że mułowiec zespołu IB ma cechy samodzielnego surowca ceramicznego, z którego możliwe jest wytwarzanie, zależnie od temperatury wypalania, całej gamy wyrobów grubo- i cienkościennych, zarówno o czerepie porowatym, jak i spieczonym.



Temp. °C	S_w	S_o	N_z	N_o	R_o	$C_{obj.}$	Barwa
850	-0,6	4,3	12,2	12,8	1,26	1,05	ciemnoczerwona
950	1,0	5,9	10,0	10,6	3,08	1,90	ciemnoczerwona
1000	1,4	6,3	7,7	8,3	5,60	2,06	ciemnoczerwona
1050	1,9	6,8	4,5	5,4	5,71	2,15	ciemnoczerwona
1100	5,1	10,0	2,5	2,8	10,86	2,25	ciemnoczerwona
1150	5,4	10,3	1,7	2,0	15,05	2,39	ciemnoczerwona
1200	3,0	7,9	2,4	5,2	9,40	1,85	ciemnoczerwona
1250	-1,0	3,9	7,9	13,0	2,17	1,60	ciemnoczerwona

Fig. 19. Krzywe wypalania bardzo słabo zlitfikowanego mułowca (próbka 7)
Curves of kilning of very weakly lithified mudstone (sample 7)

Objaśnienia jak na fig. 5

Explanations as given in Fig. 5

Własności fizyczne ilowców

Parametry	Zespół litologiczno-surowcowy				
	IA iłowce silnie zli- tyfikowane	IB mulowce słabo zli- tyfikowane	IC		
			iłowce silnie zli- fikowane	iłowce średnio zli- fikowane	iłowce słabo zli- fikowane
Rodzaj formowania	pół suche	plastyczne	pół suche		plastyczne
Woda zarobowa (%)	9,8	19,5	10,0	16,0	15,7
Skurczliwość wysychania (%)	2,0	4,9	2,4	4,7	4,5
Temperatury (°C):					
- początku spiekania	1040-1100	1025	950-1000	970	980
- maksymalnego spieczenia	1050-1100	1150	1100	1050	1100
Interwał temperatury wypalania (°C):					
- tworzywa porowatego	200	175	160	120	130
- tworzywa spieczonego	<50	125	110	80	120
- tworzywa spęcznionego	150-200	100	100	200	100
Własności tworzywa porowatego:					
- nasiąkliwość N_z (% wag.)	10,6-6,0	12,2- 6,0	9,7-6,0	8,0-6,0	10,7- 6,0
- wytrzymałość $0,7 R_c$ (kN/cm ²)	0,4-1,2	0,9- 3,9	0,6-1,3	1,0-1,5	0,9- 2,9
Własności tworzywa spieczonego:					
- nasiąkliwość N_z (% wag.)	6,0-3,5*	6,0- 1,7	6,0-4,0	6,0-3,4	6,0- 0,9
- wytrzymałość R_c (kN/cm ²)	1,3-1,4*	5,6-15,0	1,8-4,6	2,1-3,2	4,2-12,1

* Dłtyczy próbki 3 spiekającej się w interwale temp. 50°C

PODSUMOWANIE

Skały ilaste dewonu dolnego na wschód od Łagowa występują w dwóch zespołach litologiczno-surowcowych: dolnym IA i górnym IC, przedzielonych zespołem piaskowcowym IB zawierającym podrzędnie warstwy skał ilastych.

W zespole IA skały ilaste tworzą warstwy miąższości 5-8 m mogące stanowić samodzielne piętro eksploatacyjne, zaś przedzielające je piaskowce - warstwy grubości ok. 1 m. W zespole IC warstwy skał ilastych są cieńsze, 2,5-5,5 m, natomiast przewarstwienia piaskowców grubsze niż w zespole IA.

Skały ilaste obu zespołów mają jakościowo i ilościowo zbliżony skład mineralny. Mineralami słałotwórczymi są illit z akcesorycznym kaolinitem, kwarc oraz getyt i hematyt. Szacunkowa zawartość minerałów ilastych wynosi 50-58%, kwarcu 30-40%, zaś tlenków żelaza w skałach zespołu IA 10-15% i zespołu IC do ok. 10%. Część skał zespołu IC zawiera 1-3% kalcytu i dolomitu, w większości skupionych w drobnych konkrecjach. Powyższe proporcje pozwalają określić skały ilaste obu zespołów jako mulkowe, żelaziste ilowce illitowe.

Mułowiec ilasty IB zawiera ok. 40% minerałów ilastych, głównie illitu i podrzędnie kaolinitu, ok. 60% kwarcu i 1% syderytu.

Iłowce są silnie lub bardzo silnie zlityfikowane, natomiast mułowce zespołu IB – najslabiej. To sprawia, że mimo podobnego składu mineralnego skały te wykazują różnicowane właściwości ceramiczne, co ilustruje tab. 9. Wyniki analizy porównawczej danych zawartych w tej tabeli z kryteriami dotyczącymi surowców ceramiki budowlanej i ogólną znajomością surowców ceramicznych pozwalają na sformułowanie następującej oceny surowcowej.

Mułkowe, żelaziste iłowce zespołu IA, pochodzące z antykliny baćkowicko-ublinieckiej, z uwagi na silną lityfikację, nie mają cech surowców plastycznych, co w świetle obowiązujących kryteriów nie pozwala traktować ich jako przydatnych w ceramice budowlanej. Jednakże iłowce te, z uwagi na niską temperaturę maksymalnego spieczenia, 1050–1100°C, illitowy charakter i znaczną zawartość silnie zdyspergowanych tlenków żelaza, mogą być rozważane jako uzupełniający surowiec w produkcji wyrobów kamionkowych. W produkcji tej stosowane jest bowiem mielenie.

Powyższa ocena dotyczy również silnie zlityfikowanych iłowców zespołu IC. Słabo zlityfikowane iłowce tego zespołu mają natomiast cechy surowców plastycznych, choć z uwagi na przewagę illitu i obecność kaolinitu oraz lityfikację odznaczają się niewielką skurczliwością wysychania. Jakość tworzywa ceramicznego porowatego i spieczonego, wypalonego z tych iłowców, jest zgodna z wymaganiami przemysłu. Można zatem powiedzieć, że słabo zdiagenezowane iłowce zespołu IC są przydatne do produkcji wyrobów grubościennych o czerepie porowatym i spieczonym – zależnie od stosowanej temperatury wypalania – a także, być może, do produkcji wyrobów drażonych bądź cienkościennych.

Skały ilaste wszystkich trzech zespołów litologiczno-surowcowych, tj. IA, IB i IC, niezależnie od stopnia lityfikacji, wypalane w temperaturze wyższej od temperatury maksymalnego spieczenia mięknią i zarazem termicznie pęcznieją. Pęcznienie jest jednak zbyt słabe, by móc przewidywać wykorzystanie iłowców, nawet z dodatkami intensyfikującymi pęcznienie, do produkcji keramzytu.

W świetle powyższej oceny odpowiedź na pytanie czy skały ilaste dolnego dewonu w przypadkach występowania w korzystnych warunkach geologiczno-górnicznych (np. pod małym nadkładem czwartorzędu, jako „nadkład” złóż piaskowców lub surowców węglanowych) winny być badane pod kątem przydatności nie tylko dla przemysłu cementowego, ale również dla szeroko rozumianego przemysłu ceramicznego, brzmi tak: Argumentem za pozytywną odpowiedzią są korzystne wyniki badań słabo zlityfikowanych skał ilastych, a takich skał w obrębie dolnego dewonu może być więcej niż w zbiorze pierwszych dziesięciu dotychczas zbadanych próbek.

Zakład Geologii Złóż Surowców Skalnych
Instytutu Geologicznego
Warszawa, ul. Rakowiecka 4
Oddział Świętokrzyski
Instytutu Geologicznego
Kielce, ul. Zgoda 21
Instytut Geologii Podstawowej
Uniwersytetu Warszawskiego
Warszawa, Al. Żwirki i Wigury 93
Nadesłano dnia 5 lipca 1984 r.

PIŚMIENICTWO

- CZARNOCKI J. (1936) – Przegląd stratygrafii i paleogeografii dewonu dolnego Gór Świętokrzyskich. Spraw. PIG, 8, p. 129–162, z. 4.
- INSTRUKCJA W SPRAWIE ZAKRESU I METODYKI BADAŃ DLA OKREŚLENIA PRZYDATNOŚCI ŻŁÓŻ SUROWCÓW ILASTYCH I PIASKÓW DLA POTRZEB PRZEMYSŁU CERAMIKI BUDOWLANEJ (1969) – Min. Bud. i Przem. Mat. Budowlanych. Warszawa.
- NARKIEWICZ M., OLKOWICZ-PAPROCKA I., ROMANEK A., TARNOWSKA M. (1981) – Stratygrafia i problematyka geologiczno-surowcowa dewonu wschodniej części Gór Świętokrzyskich. Przew. 53 Zjazdu Pol. Tow. Geol., p. 256–294.
- NARKIEWICZ M., OLKOWICZ-PAPROCKA I. (1983) – Stratygrafia dewońskich utworów węglanowych wschodniej części Gór Świętokrzyskich. Kwart. Geol., 27, p. 225–241, nr 2.
- OLKOWICZ-PAPROCKA I. (1975) – Poszukiwanie surowców węglanowych we wschodniej części Gór Świętokrzyskich. Rejon Lipówka–Małżyn. Arch. Inst. Geol. Warszawa.
- OLKOWICZ-PAPROCKA I. (1978) – Profil dewonu dolnego k. Włostowa we wschodniej części Gór Świętokrzyskich. Prz. Geol., 26, p. 504–505, nr 8.
- OLKOWICZ-PAPROCKA I. (1980) – Okręg eksploatacji surowców węglanowych Iwaniska–Opatów. W: Technika i technologia... Mat. Konf. Nauk.-Techn. SITG. Kielce, p. 37–57.
- OLKOWICZ-PAPROCKA I., TARNOWSKA M. (1980) – Kompleksowa dokumentacja geologiczna okręgu Iwaniska–Opatów. Arch. Inst. Geol. Warszawa.
- OLKOWICZ-PAPROCKA I., NARKIEWICZ M. (praca w druku) – Devon węglanowy wschodniej części synklinorium kielecko-łagowskiego i jego znaczenie surowcowe. Biul. Inst. Geol., 351.
- SAMSONOWICZ J. (1917) – Materiały do geologii Gór Świętokrzyskich. Utwory dewońskie wschodniej części Gór Świętokrzyskich. Pr. TNW, 20.
- SAMSONOWICZ J. (1934) – Objaśnienie arkusza Opatów ogólnej mapy geologicznej Polski w skali 1:100 000. PIG. Warszawa.
- TARNOWSKA M. (1976) – Korelacja litologiczna dewonu dolnego we wschodniej części Gór Świętokrzyskich. Biul. Inst. Geol., 296, p. 116–128.
- TARNOWSKA M. (1981) – Devon dolny w centralnej części Gór Świętokrzyskich. Przew. 53 Zjazdu Pol. Tow. Geol., p. 57–68.
- WIŃSKI J. (1970) – Dokumentacja badań geologicznych. Temat: Łągów–Opatów (Góry Świętokrzyskie). Arch. Inst. Geol. Warszawa.
- WYRICKI R. (1978) – Metodyka laboratoryjnych badań surowców ilastych ceramiki budowlanej. Prz. Geol., 26, p. 241–244, nr 4.

Ирина ОЛЬКОВИЧ-ПАПРОЦКА, Мария ТАРНОВСКА, Рышард ВЫРВИЦКИ

**МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ И КЕРАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ГЛИНИСТЫХ ПОРОД НИЖНЕГО ДЕВОНА В ВОСТОЧНОЙ ЧАСТИ
КЕЛЕЦКО-ЛАГОВСКОГО СИНКЛИНОРИЯ**

Резюме

Глинистые породы нижнего девона на востоке Келецко-Лаговского синклинория залегают в виде двух т.н. литолого-сырьевых ассоциаций: нижней, обозначенной символом IА и верхней — IС. Их делит ассоциация песчаников IВ, в которой глинистые породы залегают в виде подчинен-

ных прослоев. Из этих ассоциаций было отобрано 10 представительных образцов (фиг. 1, 2, таб. 1) и проанализировано их гранулометрически, дериватографически, рентгеноструктурно и химически с целью определения технологических свойств глинистых пород и физических свойств керамического материала, выжженого при различных температурах в границах 850—1250°C (фиг. 3—19, таб. 2—9).

В итоге этих исследований было установлено, что глинистые породы нижнего девона, входящие в состав литолого-сырьевой ассоциации IA, являются неизвестковыми, железистыми, сульфидными аргиллитами, а в ассоциации IC — глинистыми алевролитами и суглинистыми аргиллитами. Главным глинистым минералом в них является иллит. Ввиду сильной литификации всех аргиллитов ассоциации IA и отчасти IC они не пригодны для производства пластических материалов, а материал, получаемый после их выжигания не соответствует нормам строительной керамики. Алевролиты и слабо диагенезированные аргиллиты ассоциации IC обладают свойствами, делающими их пригодными для производства пористой и агломерационной керамики. Низкая температура максимальной агломерации, составляющая 1050—1100°C, делает возможным использование железистых аргиллитов как присадок при производстве керамических изделий.

Irena OLKOWICZ-PAPROCKA, Maria TARNOWSKA, Ryszard WYRWICKI

MINERAL COMPOSITION AND CERAMIC PROPERTIES OF LOWER DEVONIAN CLAY ROCKS FROM EASTERN PART OF THE KIELCE-ŁAGÓW SYNCLINORIUM

Summary

In eastern part of the Kielce-Łagów Synclinorium, clay rocks occur in two lithological-raw material members of the Lower Devonian: a lower, denoted IA, and upper — IC. The members are separated by a sandstone one (IB), in which clay rocks are represented by subordinate intercalations only. The members were sampled and 10 representative samples (Figs. 1, 2, Table 1) — covered by granulometric, derivatograph, and X-ray-structural analyses and ceramic tests, aimed at evaluation of technological properties of these clay rocks and physical properties of ceramic material kilned of them at various temperatures in the range from 850 to 1250°C (Figs. 3—19 and Tables 2—9).

The studies showed that Lower Devonian clay rocks of the lithological-raw material member IA are uncalcareous, ferruginous silty claystones, and those of the member IC — clay mudstones and silty claystones. Illite is the major clay mineral here. Advanced lithification of all the claystones of the member IA and a part of those of the member IC precludes their use for production of plastic masses, and material kilned of them fails to match requirements of building ceramics. Mudstones and weakly diagenesed claystones of the member IC display features of raw materials for production of porous and agglomerated ceramics. Low temperatures of the maximum kilning, equal 1050—1100°C, suggests that ferruginous claystones may be used as supplementary raw material in production of stoneware.