

# Ił wapnisty z Woźnik źródłem nanocząstek ilastych po jego aktywacji kwasowej

ANDRZEJ KIELSKI, KRYSZYNA WODNICKA, PIOTR WYSZOMIRSKI, ŁUKASZ WÓJCIK

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki  
Katedra Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych

## Wstęp

Wśród licznych kopalin ilastych występujących w Polsce iły górnortriasowe wyróżniają się intensywnym czerwonym zabarwieniem spowodowanym obecnością hematytu. W iłach tych często spotykane są szarozielone przerosty i wtrącenia różnicowanej wielkości, zaledwie od kilku do kilkunastu milimetrów aż po ławice o dużej, kilkumetrowej wielkości [1]. Iły górnortriasowe występują w dwóch regionach Polski: na północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich oraz na monoklinie śląsko-krakowskiej. Ten drugi rozciąga się od Tarnowskich Gór poprzez Lubliniec, Olesno i Kluczbork po Kępno (Rys. 1). Wśród iłów tego obszaru spotyka się odmiany bezwapienne oraz wapniste. Częstsze są odmiany wapniste, co wiąże się z ich morską genezą. Pod tym względem na omawianym obszarze zaznacza się duże zróżnicowanie: od odmian wybitnie wapnistych (Ligota Dolna) poprzez wapniste (Woźniki) po niemal bezwapienne (Przywary, Olesno, Gołkowice). W przypadku iłu z Woźnik, stanowiącego przedmiot niniejszej pracy, świadczy o tym wysoki udział kalcytu i wynikająca z niego zawartość CaO, przekraczająca 5% mas. [2].

Głównymi minerałami ilastymi skał ilastych są: kaolinit, illit, chloryt i minerały mieszano-pakietowe głównie, illitowo-smektytowe. Minerale te odznaczają się małymi wymiarami

ziaren, a frakcja ilasta o wymiarach ziaren mniejszych od 2  $\mu\text{m}$  odróżnia się zdecydowanie właściwościami od frakcji o większych wymiarach ziaren [3]. W grubszych frakcjach ziarnowych występuje natomiast przede wszystkim kwarc i skalenie. Drobnociarnisty charakter surowców ilastych został potwierdzony m.in. wcześniejszymi badaniami autorów. Minerale ilaste często tworzą charakterystyczne agregaty [4]. Występujące w skałach ilastych minerale węglanowe (kalcyt, dolomit) mogą być rozproszone i dodatkowo spajać ziarna minerałów ilastych; często są też skupione w formie kongrecji. Niekiedy obecny jest w nich hematyt, który nadaje iłom czerwone zabarwienie.

Większość minerałów zawartych w skałach ilastych ulega rozpuszczaniu w wodnych roztworach kwasów nieorganicznych. W pierwszym etapie aktywacji kwasowej rozkładowi ulegają minerale węglanowe. W następnym etapie może ona prowadzić do częściowego lub całkowitego zniszczenia struktury minerałów ilastych i przejścia do roztworu kationów pochodzących zwłaszcza z ich warstwy oktaedrycznej. Powyższym procesom może towarzyszyć wytrącanie się krzemionki w postaci koloidalnego żelu. Na przebieg procesu ekstrakcji wpływa rodzaj i stężenie kwasu nieorganicznego, rodzaj składników iłu oraz ich wielkość i kształt ziaren [5]. Celem niniejszej pracy było wydzielenie nanocząstek ilastych na drodze aktywacji kwasowej poprzez rozkład spoiwa kalcytowego spajającego agregaty minerałów ilastych.

## 1. Przedmiot badań

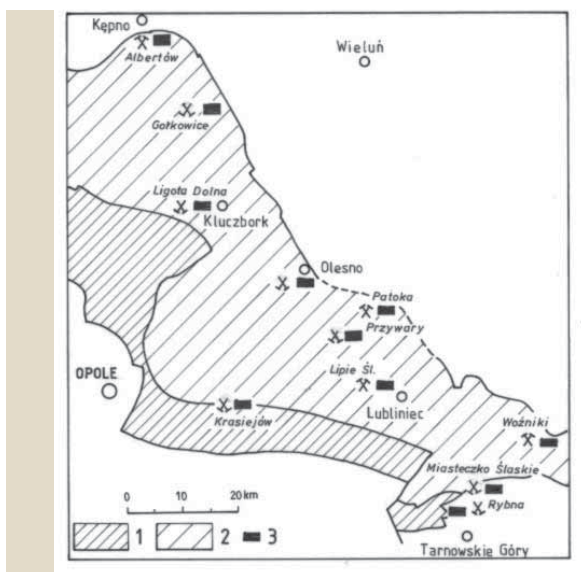
- Przedmiotem badań były reprezentatywne próbki:
- iłu czerwonego z Woźnik,
  - szarozielonych przerostów w nim występujących.

## 2. Metodyka badawcza

Badania próbek wytypowanych do badań wykonano w ich stanie naturalnym oraz po aktywacji chemicznej na drodze trawienia 9%-owym roztworem HCl w temperaturze otoczenia w czasie ok. 3 h. Przeprowadzono pomiary składu ziarnowego, powierzchni właściwej metodą BET, dyfrakto-metryczne badania rentgenowskie, analizę termiczną oraz badania morfologii ziaren i mikrostruktury.

### Pomiary składu ziarnowego

Skład ziarnowy próbek w odniesieniu do ziaren o rozmiarach powyżej 100  $\mu\text{m}$  oznaczono metodą analizy sitowej na



Rys. 1. Iły górnortriasowe w rejonie Kępno – Tarnowskie Góry. 1 – kajper, 2 – retyk, 3 – złoża kopalin ilastych (eksploatowane i nieeksploatowane)

mokro. Skład ziarnowy w zakresie 100-0,1  $\mu\text{m}$  określono natomiast za pomocą analizatora rentgenowskiego Sedigraph 5100 firmy Micromeritics.

### Pomiary powierzchni właściwej

Pomiary powierzchni właściwej wykonano za pomocą wielofunkcyjnej aparatury do pomiaru powierzchni właściwej i porowatości ASAP 2010 firmy Micromeritics. Powierzchnię właściwą  $S_{\text{BET}}$  wyznaczono metodą fizycznej adsorpcji azotu w temperaturze ciekłego azotu (77K) z równania Brunauer-Emmety-Tellera w oparciu o teorię wielowarstwowej adsorpcji par. Do obliczeń wykorzystano dane z izoterm adsorpcji z zakresu ciśnień względnych  $p/p_0$  od ok. 0,06 do ok. 0,20.

### Dyfraktometryczne badania rentgenowskie

Badania XRD przeprowadzono metodą proszkową Debye'a-Scherrera-Hulla stosując dyfraktometr Philips X'PERT PRO. Zastosowano promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ . Napięcie lampy wynosiło 40 kV, zaś prąd anodowy 30 mA. Pomiary wykonano w zakresie  $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$   $\approx 3-65^\circ$ . Do interpretacji dyfraktogramów rentgenowskich wykorzystano karty ICDD zawarte w bazie danych stanowiącej element oprogramowania dyfraktometru.

### Analiza termiczna

Analizy DTA, TG i DTG wykonano przy użyciu aparatu 7 Perkin Elmer. Próbkę o masie ok. 60 mg ogrzewano w tygłkach platynowych z szybkością  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  w zakresie temperatur  $25^\circ-1000^\circ\text{C}$  w atmosferze powietrza.

### Badania morfologii i mikrostruktury

Obserwacje morfologii powierzchni próbek oraz kształtu i rozmiarów ziaren wykonano stosując mikroskop elektronowy NOVA NANOSEM 200 firmy FEI oraz mikroskop skaningowy Jeol ISM-5400 współpracujący z mikroanalizatorem rentgenowskim firmy Link ISIS seria 300.

## 3. Wyniki badań

### 3a. Dyfraktometryczne badania rentgenowskie

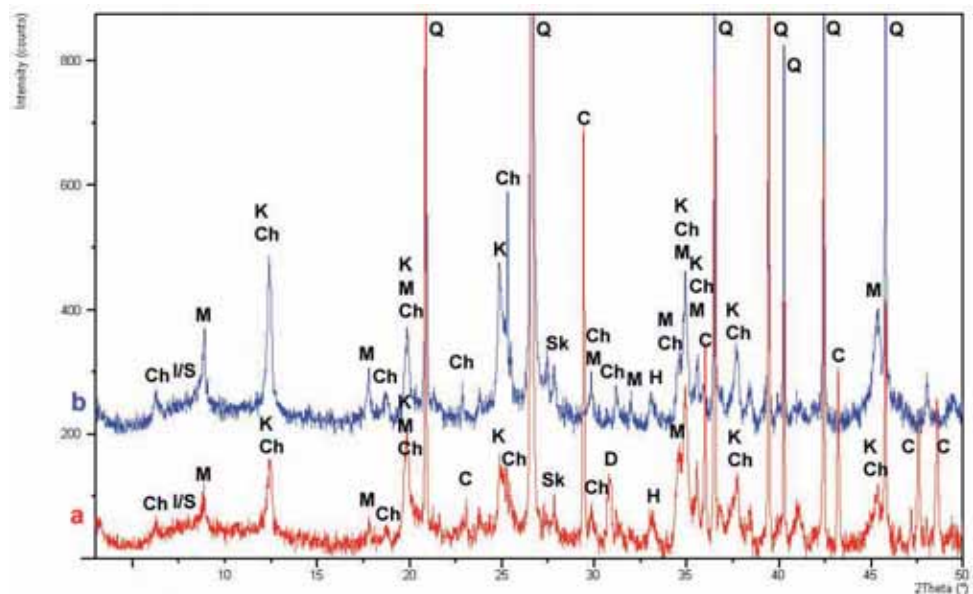
Na podstawie badań rentgenowskich czerwonego iłu Woźniki (Rys. 2a) zidentyfiko-

wano w nim:

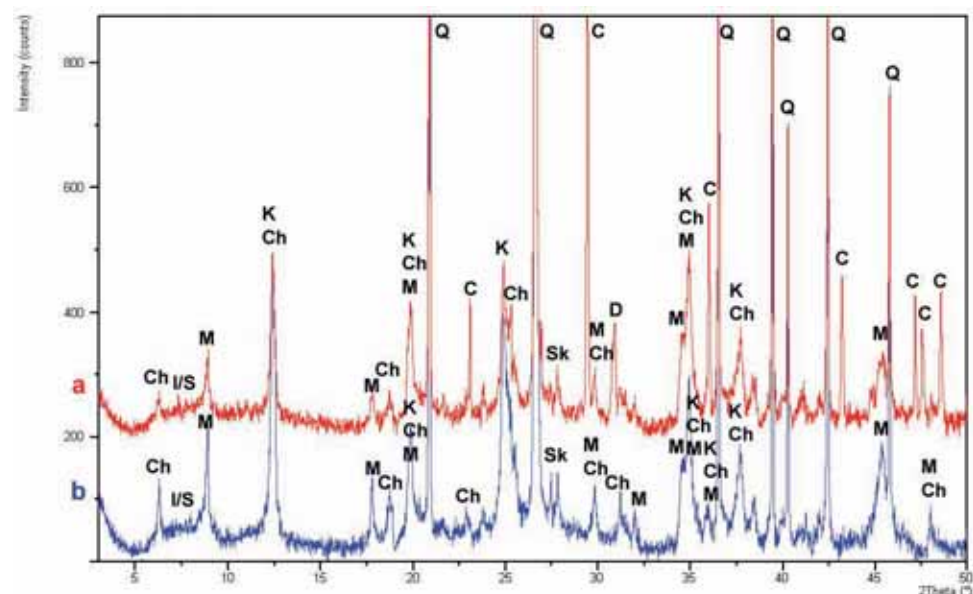
- minerały ilaste reprezentowane przez illit, kaolinit, chloryt i minerały mieszano-pakietowe typu illit/smektyt oraz
- minerały nieilaste (kwarc, skalenie, miki, kalcyt, dolomit, hematyt).

Rentgenogram szarzielonych przerostów występujących w ile Woźniki (Rys. 3a) wskazuje na brak w nich hematytu. Konsekwencją jest m.in. ich szarzielona (a nie czerwona) barwa.

Na rentgenogramach próbek iłu po przeprowadzeniu aktywacji przy użyciu HCl stwierdzono brak minerałów węglanowych, tj. kalcytu i dolomitu (Rys. 2b i 3b). Świadczy to o skutecznym przebiegu tego procesu.



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek czerwonego iłu triasowego Woźniki analizowanych w stanie naturalnym (a) i po obróbce chemicznej (b). Oznaczenia: C – kalcyt, Ch – chloryt, D – dolomit, H – hematyt, I/S – illit/smektyt, K – kaolinit, M – mika i/lub illit, Q – kwarc, Sk – skalenie



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie próbek szarzielonych przerostów występujących w czerwonym ile triasowym Woźniki, badanych w stanie naturalnym (a) i po obróbce chemicznej (b). Oznaczenia: C – kalcyt, Ch – chloryt, D – dolomit, H – hematyt, I/S – illit/smektyt, K – kaolinit, M – mika i/lub illit, Q – kwarc, Sk – skalenie

### 3b. Analiza termiczna

Analiza termiczna próbki czerwonego ilitu Woźniki (Rys. 4) pozwoliła na zarejestrowanie następujących efektów:

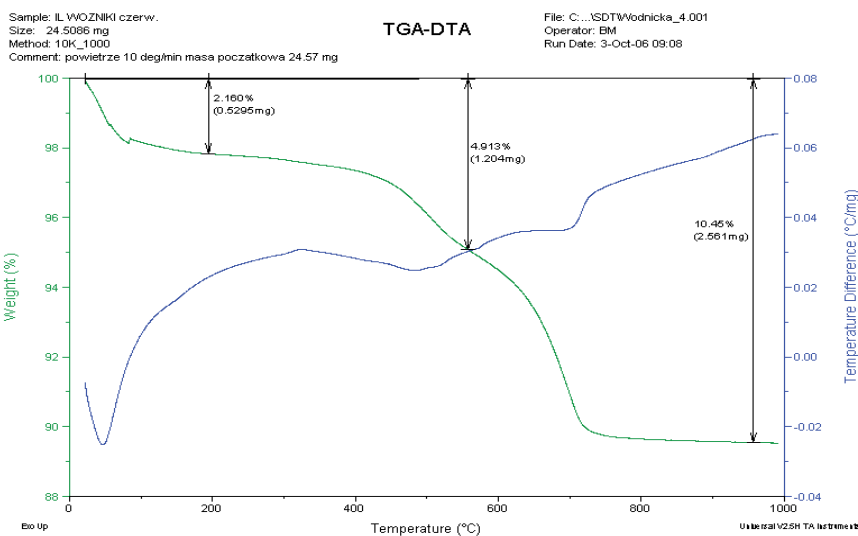
- efekt endotermiczny z maksimum w temperaturze ok. 80°C związany z usunięciem wody zaadsorbowanej na powierzchni minerałów ilastych oraz wody międzypakietowej, którym towarzyszy ubytek masy wynoszący 2,2%,
- efekt endotermiczny z maksimum w temperaturze ok. 520°C związany z dehydroksylacją minerałów ilastych z ubytkiem masy rzędu 2,7%,
- efekt endotermiczny w zakresie temperatur 750° - 820°C związany z dysocjacją termiczną minerałów węglanowych i ubytkiem masy ok. 5,6%.

Całkowity ubytek masy próbki ogrzanej do 1000°C wynosi 10,45% zaś wyznaczony z niego udział minerałów węglanowych – 12,7%.

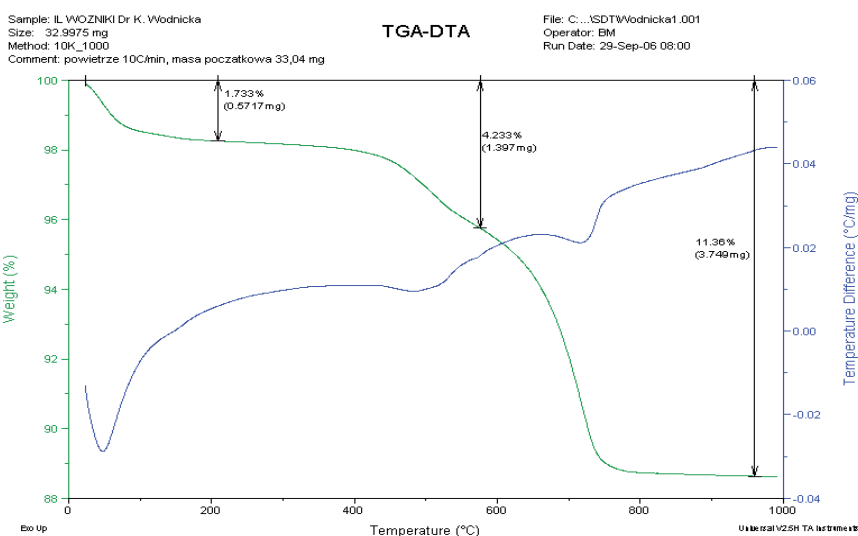
Na krzywej DTA szarozielonych przerostów występujących w ilitu Woźniki (Rys. 5) zarejestrowano takie same efekty jak wyżej wymienione. Ubytki masy towarzyszące kolejnym efektom endotermicznym stanowiły odpowiednio: 1,7; 2,5 i 7,2%. Wyznaczona na tej podstawie zawartość węglanów wynosi 16,3%.

### 3c. Obserwacje morfologii próbek w mikroskopie elektronowym

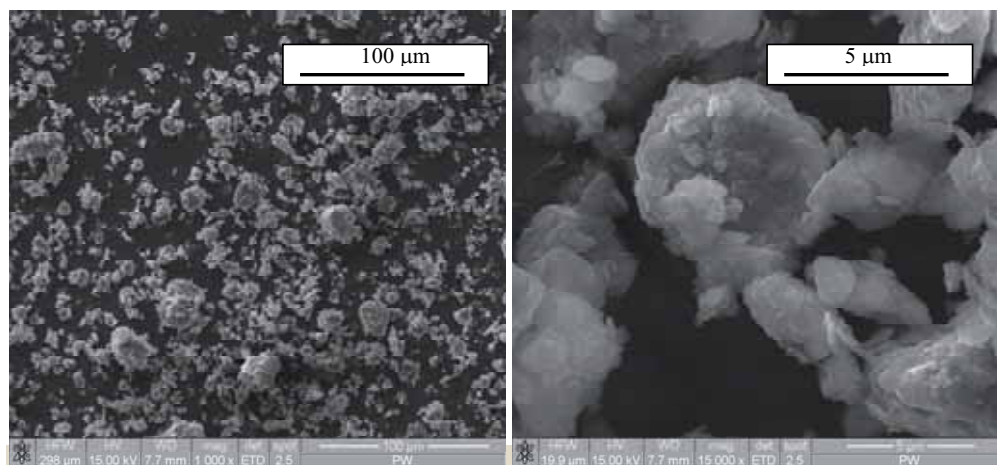
Mikrofotografie SEM próbek ilitu czerwonego Woźniki i szarozielonych przerostów w stanie naturalnym, przedstawione na rys. 6 i 7, potwierdzają ich drobnoziarnisty charakter. Minerale ilaste wykazują pokrój płytkowy tworząc agregaty kolumnowe (m. in. powyginane „robaki” kaolinitowe). Minerale węglanowe w postaci pylastej spajają ziarna minerałów ilastych, co potwierdza analiza EDS wraz z mapą rozkładu pierwiastków przedstawiona na rys. 8 i 9.



Rys. 4. Termogram (DTA, TG) próbki czerwonego ilitu Woźniki



Rys 5. Termogram (DTA, TG) próbki szarozielonych przerostów występujących w ilitu Woźniki

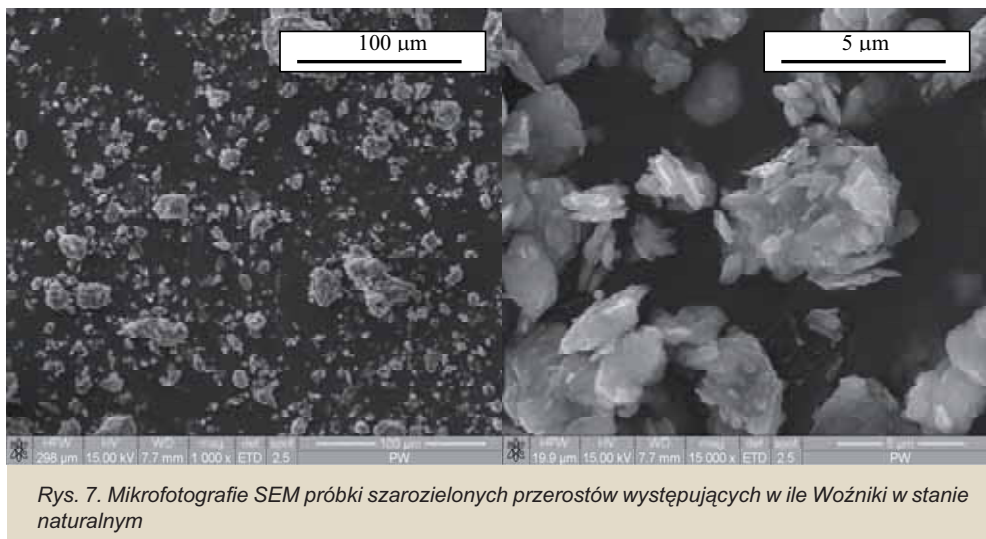


Rys. 6. Mikrofotografie SEM próbki ilitu Woźniki w stanie naturalnym

### 3d. Pomiar uziarnienia

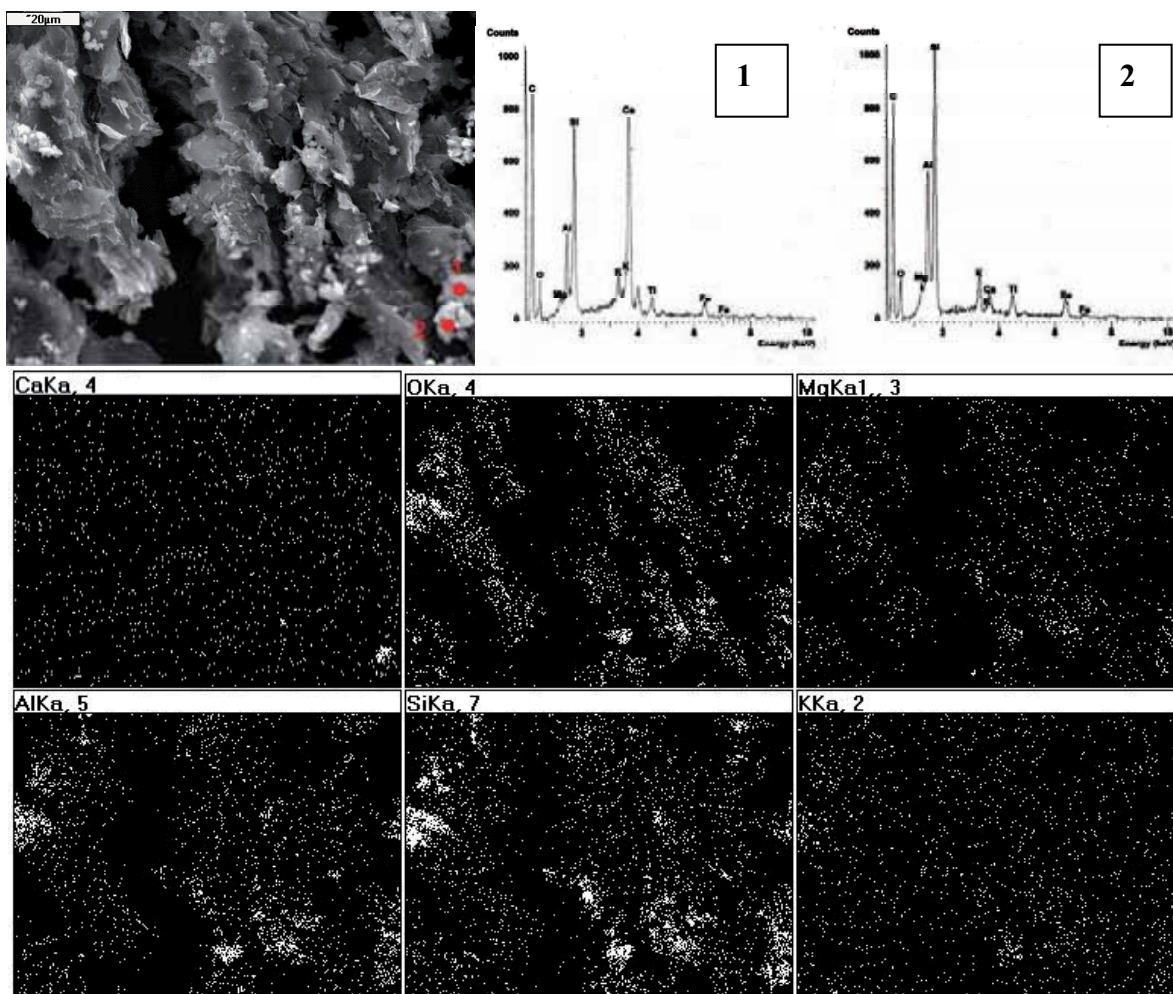
Wyniki analiz składu ziarnowego wyjściowych próbek czerwonego ilitu Woźniki i szarozielonych przerostów, przed-





Rys. 7. Mikrofotografie SEM próbki szarozielonych przerostów występujących w ile Woźniki w stanie naturalnym

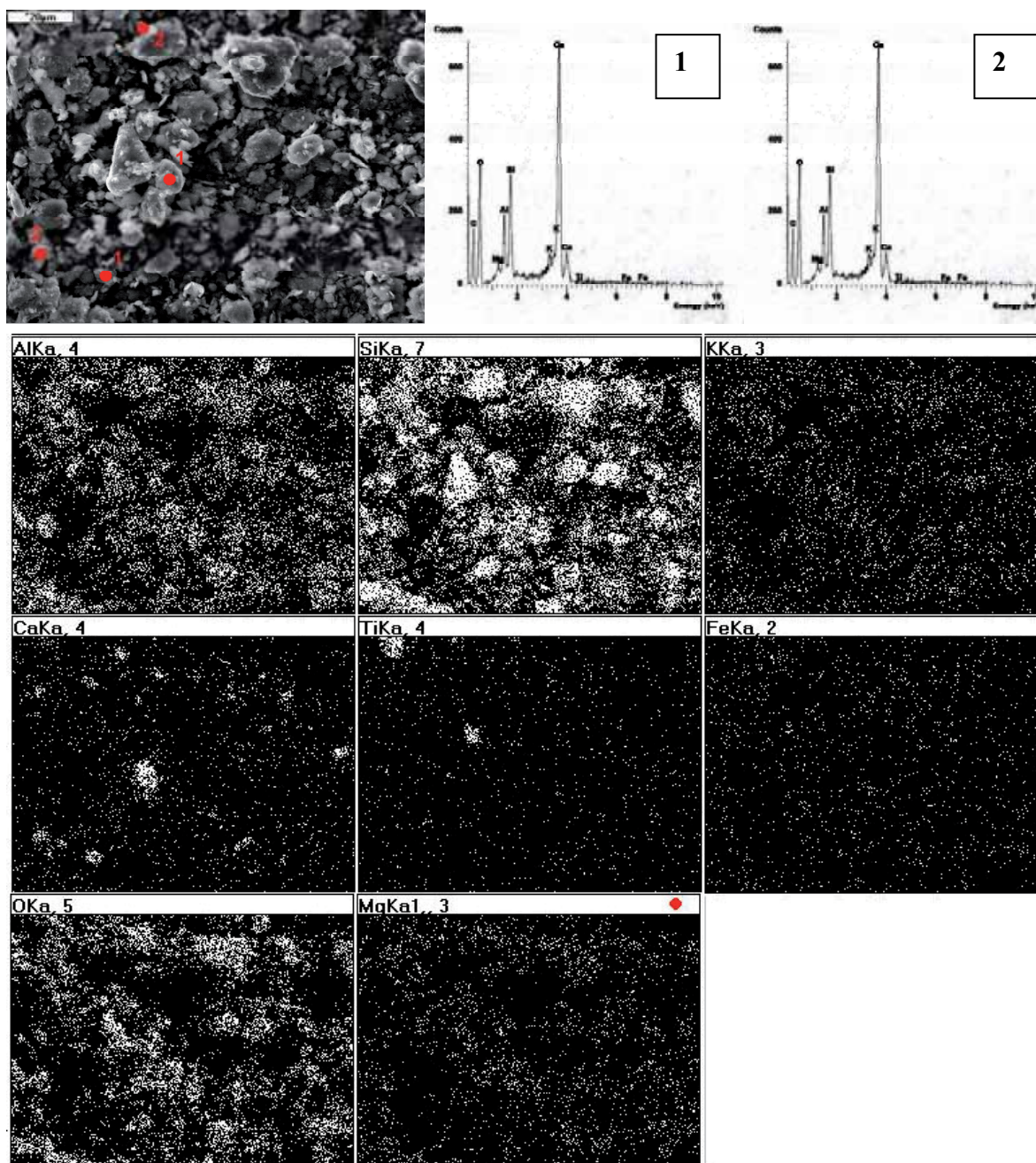
Na rys. 11a, b przedstawiono wpływ aktywacji kwasowej 9%-owym roztworem HCl na zmianę składu ziarnowego ilów. Analiza uziarnienia frakcji ziarnowych charakterystycznych dla minerałów ilastych wykazuje pewne ich przyrosty po aktywacji chemicznej. Ilustrują to wykresy krzywych populacyjnych uziarnienia na rys. 11a, b. Krzywe te mają przebieg wielomodalny z wyraźnym wzrostem udziału ziaren o rozmiara-



Rys. 8. Mikrofotografia SEM wraz z analizą EDS (w punktach 1 i 2) oraz mapą rozkładu pierwiastków próbki iltu Woźniki analizowanej w stanie naturalnym

stawione w tabeli 1 oraz na rysunkach 10a i b, świadczą o ich drobnodziarnistym charakterze. Drobniejszym uziarnieniem odznacza się czerwony il Woźniki. Wskazuje na to przebieg krzywych: kumulacyjnej i populacyjnej. Krzywe populacyjne wykazują wielomodalny charakter z dominującymi populacjami ziarnowymi: 100-10 µm, 10-1 µm oraz 1-0,2 µm. W próbce iltu stwierdzono 3,3%-ową zawartość ziaren o rozmiarach powyżej 100 µm, zaś w próbce przerostów zawartość tej frakcji ziarnowej wynosi 5,3%.

Wzrost zawartości ziaren o rozmiarach powyżej 10 µm oraz frakcji 2-10 µm wynosi ok. 5% w przypadku iltu czerwonego oraz ok. 2% dla przerostów. Wydaje się on być następstwem aktywacji kwasowej, jakiej uległy minerały ilaste. W czasie reakcji minerałów ilastych z wodnym roztworem HCl, do roztworu zostaje bowiem wyekstrahowany żel krzemionkowy. Ten zaś może stanowić spoiwo powodujące agregację ziaren minerałów ilastych. Zagadnienie to wymaga jednak przeprowadzenia dalszych badań.



Rys. 9. Mikrofotografia SEM wraz z analizą EDS (w punktach 1 i 2) oraz mapą rozkładu pierwiastków próbki szarozielonych przerostów występujących w ile Woźniki. Analizę przeprowadzono w stanie naturalnym

Próbka	Fracja		
	<10 $\mu\text{m}$	<2 $\mu\text{m}$	<0,5 $\mu\text{m}$
Ił w stanie naturalnym	70,3	40,0	22,9
Ił po aktywacji kwasowej	74,8	45,9	26,1
Szarozielone przerosty w stanie naturalnym	59,9	34,0	20,4
Szarozielone przerosty po aktywacji kwasowej	62,3	35,4	21,4

Tabela 1. Udział wybranych frakcji ziarnowych w ile Woźniki i w występujących w nich szarozielonych przerostach, analizowanych w stanie naturalnym i po aktywacji chemicznej 9%-owym roztworem HCl

W zawiesinach wodnych po przeprowadzonej aktywacji chemicznej badanych próbek stwierdzono obecność znacznej zawartości ziaren o rozmiarach nanometrycznych. Frakcja ta nie ulegała sedimentacji przez dłuższy okres czasu

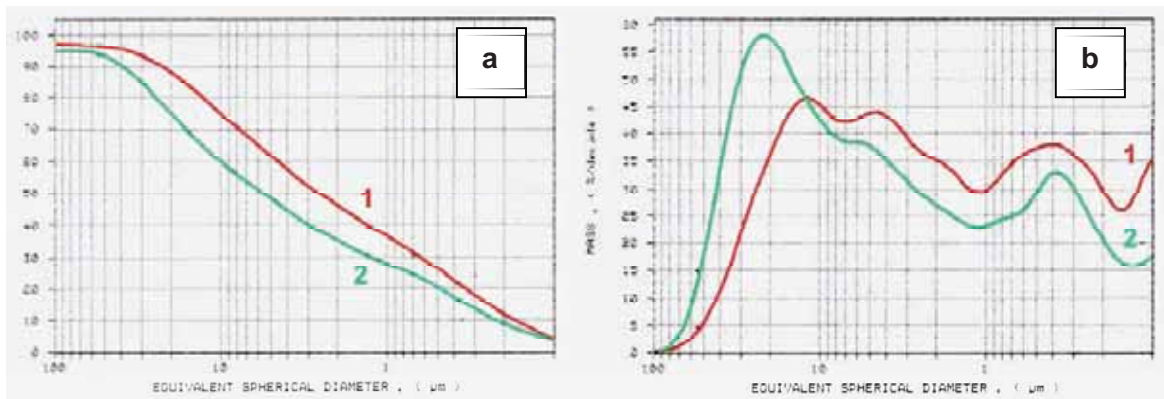
powodując czerwono-brunatne zabarwienie zawiesiny w przypadku iłu oraz popielato-szare zabarwienie - w odniesieniu do przerostów.

Obecność nanofrakcji ziarnowych potwierdza również wzrost powierzchni właściwej próbek po ich aktywacji 9%-owym roztworem HCl. Przedstawiają to dane zawarte w tabeli 2.

### 3e. Pomiary powierzchni właściwej $S_{\text{BET}}$

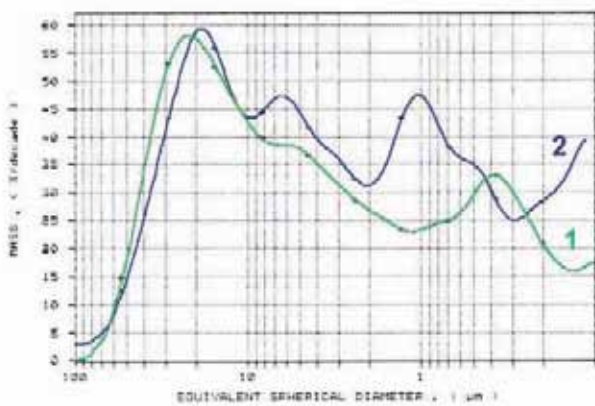
Powierzchnia właściwa iłu z Woźnik jest większa w porównaniu z jego szarozielonymi przerostami. Wzrost powierzchni właściwej  $S_{\text{BET}}$  próbek po trawieniu roztworem HCl wskazuje na wzrost zawartości nanofrakcji ziarnowych



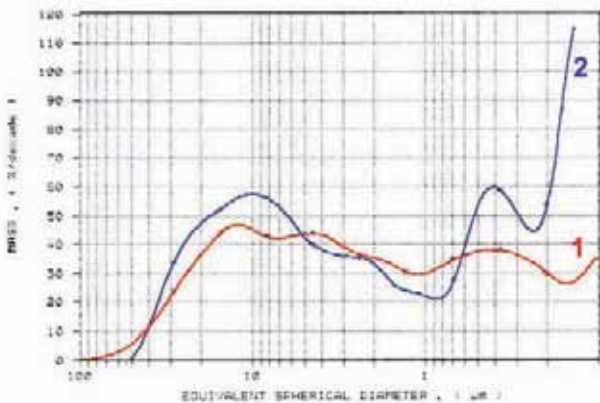


Rys. 10. Krzywe kumulacyjne (a) i populacyjne (b) składu ziarnowego یت czerwonego Woźniki (1) oraz występujących w nim przerostów (2), badanych w stanie naturalnym

a



b



Rys. 11. Krzywe populacyjne składu ziarnowego یت Woźniki (a) oraz występujących w nim przerostów (b) analizowanych w stanie naturalnym (1) i po aktywacji chemicznej 9%-owym roztworem HCl (2)

Próbka	Czerwony یت w stanie naturalnym	Czerwony یت po aktywacji HCl	Szarzielone przerosty w stanie naturalnym	Szarzielone przerosty po aktywacji HCl
$S_{BET}$ , m <sup>2</sup> /g	37,0	47,2	28,1	32,3

Tab. 2. Powierzchnia właściwa SBET czerwonego یت Woźniki i występujących w nim przerostów w stanie naturalnym i po aktywacji chemicznej 9%-owym roztworem HCl

w próbkach po obróbce chemicznej, co zaznacza się szczególnie w przypadku czerwonego یت.

## Podsumowanie

Podstawowymi składnikami mineralnymi یتów wapnistych ze złoża Woźniki są minerały ilaste: illit, kaolinit, chloryt oraz mieszano-pakietowe typu illit/smektyt. Jako minerały nieilaste reprezentowane są: kwarc, skalenie, miki, kalcyt, dolomit oraz hematyt występujący wyłącznie w próbkach یت czerwonego i nadający mu charakterystyczną barwę. Drobnopiękista substancja ilasta występuje m.in. w formie agregatów zawierających spoiwo, głównie kalcytowe. Zawartość węglanów w یت czerwonym wynosiła ok. 13%, a w szarzielonych przerostach ok. 16%. Aktywacja chemiczna próbek یتów na drodze trawienia 9%-owym roztworem HCl spowodowała rozkład spoiwa kalcytowego i w konsekwencji wyraźny wzrost zawartości frakcji ziarnowych o wymiarach nanometrycznych. W związku z tym pospolite یتy wapniste, omówione na przykładzie złoża Woźniki, mogą być potencjalnym źródłem nanocząstek ilastych o cennych właściwościach użytkowych.

## Podziękowanie

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr 3 T08D 048 28 finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego

## Literatura

- [1] Wyszomirski P., Muszyński M., Charakterystyka mineralogiczno-surowcowa przerostów i wtrąceń w czerwonych kopalinach ilastych triasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, **23** (2007) z. 1.
- [2] Wyszomirski P., Galos K., Czerwone یتy triasowe rejonu Tarnowskie Góry – Kępno w aspekcie przydatności dla polskiego przemysłu ceramicznego. *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, **21** (2005), z. spec. 1.
- [3] Stoch L., *Minerały ilaste*, Wydawnictwa Geologiczne, Warszawa 1974.
- [4] Kielski A., Wodnicka K., Wyszomirski P., Nanocząsteczki w wybranych surowcach ilastych, *Ceramika/Ceramics*, **91** (2005).
- [5] Stoch L., Bahrnowski K., Budek L., Fijał J., Bleaching properties of non-bentonitic clay materials and their modification. I. Acid activation of the Miocene clays from Machów. *Mineralogia Polonica*, **8**, 1 (1977) 31-51.