

PIOTR WYSZOMIRSKI*, KRZYSZTOF GALOS**

Czerwone iły triasowe rejonu Tarnowskie Góry–Kępno w aspekcie przydatności dla polskiego przemysłu ceramicznego

Słowa kluczowe

Czerwone iły triasowe, skład mineralny, wypalanie tradycyjne, wypalanie szybkościowe

Streszczenie

Przeprowadzone badania chemiczne, mineralogiczne, granulometryczne i technologiczne wybranych czerwonych iłów triasowych występujących w zachodniej części monokliny śląsko-krakowskiej (iły wapniste z Ligoty Dolnej i Woźnik oraz iły bezwapienne z Olesna i Przywar) wykazały przydatność tych surowców do produkcji ceramiki porowatej, a iłów bezwapiennych także do produkcji tworzyw spieczonych. Szczególnie obiecujący jest ił z Przywar, porównywalny pod względem właściwości do wykorzystywanego na dużą skalę iłu z Patoki. Wymaga to jednak wznowienia jego eksploatacji, która została wstrzymana w związku z zalaniem wyrobiska podczas powodzi w lipcu 1997 r.

Wprowadzenie

Spośród licznych kopalin ilastych występujących w Polsce czerwone iły górnotriasowe wyróżniają się intensywnym czerwonym zabarwieniem spowodowanym obecnością hematytu. Występują one w dwóch regionach Polski: północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich oraz na monoklinie śląsko-krakowskiej. Iły triasowe występujące w północnym

* Dr hab. inż., prof. AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków

** Dr inż., Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków oraz Instytut Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN, Kraków

obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich zostały dobrze poznane m.in. w eksploatowanym od ponad 100 lat złożu Baranów koło Suchedniowa, którego zasoby są już jednak na wyczerpaniu. W ostatnich latach czerwone iły triasowe tego regionu stały się przedmiotem znaczącego zainteresowania ze strony przemysłu ceramicznego, stąd dynamicznie rozwija się ich wydobycie m.in. w złożu Chełsty, Pałęgi, Szkucin i — ostatnio — Kozów. Rozpoznano także takie złoża rezerwowe jak Wierzbka czy Gościnniec (Wyszomirski 2003).

Drugim rejonem Polski, na którym występują czerwone iły górnotriasowe, jest obszar monokliny śląsko-krakowskiej rozciągający się od Tarnowskich Gór przez Lubliniec, Olesno i Kluczbork po Kępno (rys. 1). Eksploatacja iłów górnotriasowych w tym regionie, z wyjątkiem złoża Patoka koło Olesna, jest aktualnie niewielka. Iły triasowe z tego regionu nie były do tej pory szczegółowo badane z punktu widzenia przydatności surowcowej. Poza badaniami wykonanymi pod kątem przygotowania dokumentacji geologicznych tych złóż, były one tylko przedmiotem ogólnej publikacji Kozydry i Wyrwickiego (1977), a w przypadku iltu ze złoża Olesno — niedawno opublikowanej pracy Stobierskiej, Wyszomirskiego i Marcisz (2002). Brak jednak — jak do tej pory — szerszej charakterystyki surowcowej tych iłów.



Rys. 1. Zasięg występowania iłów triasowych na obszarze Tarnowskie Góry–Kępno (wg Kozydry, Wyrwickiego 1977, zmienione)

1 — osady kajpru, 2 — osady retyku, 3 — złoża surowców ilastych wieku triasowego

Fig. 1. Boundaries of Triassic clays occurrence in Tarnowskie Góry–Kępno area (acc. to Kozydra, Wyrwicki 1977, changed)

1 — Keuper sediments, 2 — Rhaetic sediments, 3 — deposits of Triassic clays

1. Ogólna charakterystyka czerwonych ilów górnotriasowych rejonu Tarnowskie Góry–Kępno

Utwory górnego triasu na obszarze od Tarnowskich Gór do Kępna to utwory zarówno kajpru, jak i retyku, które łącznie tworzą w północnej części omawianego obszaru potężny ponad 800-metrowy kompleks osadów, głównie ilastych, który stopniowo ulega redukcji ku południowi, do niespełna 100 metrów. Szczególnie wysoki udział utworów ilastych widoczny jest w kompleksach skalnych kajpru górnego i retyku. Odmiany ilów o barwie czerwono-brunatnej, wiśniowo-brunatnej, rzadziej pstrych, oliwkowych czy szarozielonych, dominują w osadach retyku, a także w górnej części kajpru górnego (tzw. warstwy gipsowe górne). W osadach retyku zmiana barwy osadów przyjmowana jest jako granica retyku niższego (osady szare i zielonkawe) oraz wyższego (osady wiśniowo-brunatne i pstre) (Senkowiczowa 1998). Rzadko odmiany czerwono-brunatne występują w niższych ogniwach kajpru górnego (warstwy gipsowe dolne), jeszcze rzadziej w osadach kajpru dolnego (Kozdra, Wyrwicki 1977).

Czerwone ily górnotriasowe na obszarze Tarnowskie Góry–Kępno są lub były eksploatowane w kilkunastu miejscach (rys. 1), zwykle na niewielką skalę (tab. 1). W licznych przypadkach były one wykorzystywane od wielu lat, będąc surowcem do produkcji cegły budow-

TABELA 1

Ważniejsze złoża czerwonych ilów triasowych na obszarze Tarnowskie Góry–Kępno i ich aktualny status

TABLE 1

The main deposits of red Triassic clays in Tarnowskie Góry–Kępno area and their current status

Nazwa złoża	Zasoby [(tys. m ³)]*	Wydobycie [tys. m ³]			Aktualny status złoża
		1975	1990	2003	
Albertów–Słupia	1 431	7	3	—	eksploatacja czasowo wstrzymana
Gołkowice	1 336	9	6	—	zaniechane
Przywary (Jeżowa)	841	6	2	—	zaniechane
Kocury	—	6	2	—	skreślone
Ligota Dolna	190	20	4	—	eksploatacja czasowo wstrzymana
Lipie Śląskie	1 111	13	5	—	eksploatacja czasowo wstrzymana
Miasteczko Śląskie	546	9	7	—	zaniechane
Olesno	1 488	6	6	—	zaniechane
Patoka	4 859	—	29	55	eksploatowane
Patoka II	1 304	—	—	—	niezagospodarowane
Rybna	759	—	—	—	zaniechane
Woźniki	315	6	3	1	eksploatowane

* Według stanu na 31.12.2003 r.;

Źródło: Bilans Zasobów Kopalni i Wód Podziemnych

lanej o interesujących parametrach jakościowych i dużej trwałości. Świadczy o tym m.in. neogotycki kościół w Wysokiej koło Olesna, zbudowany właśnie z takich cegieł. Z reguły ility te wykorzystywane były na potrzeby pobliskich niewielkich, przestarzałych cegielni. Spośród ponad 10 złóż tych iłów eksploatowanych w omawianym regionie ponad 20 lat temu, obecnie eksploatowane są tylko dwa (Patoka, Woźniki), a w pozostałych eksploatacja jest czasowo wstrzymana lub zaniechana (tab. 1), przy czym w niektórych całkiem niedawno (np. złożo Przywary, które zostało zalane w wyniku powodzi w lipcu 1997 r.). Znaczący poziom eksploatacji i wykorzystania tego typu iłów na obszarze Tarnowskie Góry–Kępno miał i ma miejsce tylko w kopalni Patoka w Panoszowie, którą eksploatuje obecnie firma CRH Klinkier Patoka (część irlandzkiego koncernu CRH, specjalizującego się — poza produkcją cementu, wapna i kruszyw — także w wytwarzaniu wyrobów klinkierowych). Dobrej jakości czerwony ił triasowy jest tam wykorzystywany m.in. do produkcji bogatej oferty wyrobów klinkierowych, częściowo także stosowany w przemyśle płytek ceramicznych.

Wśród czerwonych iłów triasowych spotyka się odmiany bezwapienne — bardziej cenione w przemyśle ceramicznym — oraz odmiany wapniste. Wśród utworów górnotriasowych częstsze są odmiany wapniste, co wiąże się z ich morską genezą. Na omawianym terenie zaznacza się w tym zakresie duże zróżnicowanie: od odmian wybitnie wapnistych (Ligota Dolna) poprzez wapniste (np. Woźniki) po bezwapienne (Przywary¹, Olesno, Gołkowice). Bezwapienny charakter tych iłów powinien umożliwiać ich zastosowanie nie tylko jako surowca do produkcji wyrobów porowatych (cegła budowlana, pustaki ceramiczne), lecz także do wytwarzania wyrobów o czerepie spieczonym (wyroby klinkierowe), a potencjalnie także płytek ceramicznych, w tym typu *gres porcellanato*. Interesująca, intensywnie czerwono-wiśniowa barwa tych iłów w stanie surowym jak i po wypaleniu przyczynia się do tego, że poziom użytkowania tego typu iłów wzrasta, przekraczając ostatnio 10% łącznego krajowego wydobycia iłów ceramiki budowlanej, przy zaledwie 2-procentowym udziale w łącznych krajowych zasobach (Wyszomirski, Galos 2003). Dotyczy to jednak głównie iłów eksploatowanych w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich, w minimalnym natomiast tylko zakresie regionu Tarnowskie Góry–Kępno, gdzie w stopniu znaczącym eksploatowane jest tylko złożo Patoka.

W niniejszej pracy przedstawiono wybrane cechy jakościowe czerwonych iłów górnotriasowych z czterech złóż obszaru Tarnowskie Góry–Kępno, które odniesiono do parametrów cenionego i systematycznie wykorzystywanego gospodarczo iltu ze złoża Patoka w Panoszowie.

2. Podstawowe cechy jakościowe iltu Patoka

ilty ze złoża Patoka były do tej pory przedmiotem ogólnej publikacji Kozydry i Wyrwickiego (1977). Były także niejednokrotnie badane pod kątem wybranych parametrów jakościowych, szczególnie w ostatnich latach, m.in. przez Wójczyka i in. (2004).

¹ W niektórych partiach złoża kopalina ma jednak charakter wapnisty.

W złożu Patoka występują ility wiśniowo- i czerwono-brunatne, rzadziej szarozielone, bezwapienne i zawierające jedynie nieznaczny udział substancji organicznej, przechodzące ku spągowi w ility pstry z cienkimi przewarstwieniami piaskowców, a następnie w bezwapienne szare ility mułkowe.

Na podstawie badań przeprowadzonych przez Kozydrę i Wyrwickiego (1977) oraz Wójczyka i in. (2004) można stwierdzić, że ilt czerwono-brunatny ze złoża Patoka zawiera — jako główne składniki mineralne — illit, kaolinit i kwarc. Występuje także hematyt i — niekiedy — syderyt. Nie stwierdzono natomiast obecności kalcytu. Kopalina ta zawiera 57,9—62,6% SiO₂, 16,9—19,1% Al₂O₃, 7,8—8,7% Fe₂O₃, oraz tylko 0,28—0,44% CaO, co pozwala ją uznać — zgodnie z klasyfikacją przedstawioną w pracy Wyrwickiego (1992) — jako odmianę bezwapienną. Pod względem składu ziarnowego odmiana czerwono-brunatna cechuje się pozostałością na sicie 0,06 mm wynoszącą 2—8%, zawartością frakcji 2—10 μm 22—32% i udziałem frakcji <2 μm 59—71%, przy czym zwraca też uwagę bardzo wysoka zawartość frakcji <0,2 μm rzędu 20—33% oraz niska wartość mediany 0,5—1,2 μm. Biorąc pod uwagę wymagania przemysłu ceramiki budowlanej, pozwala to zaliczyć ten ilt — zgodnie z diagramem Winklera (1954) — do surowców przydatnych do produkcji dachówki i pustaków ceramicznych cienkościennych.

Przeprowadzone badania technologiczne iltu ze złoża Patoka (Wójczyk i in. 2004) wskazują, że — w zależności od próbki — jest to surowiec od plastycznego do wysoko plastycznego, wykazujący wartości skurczliwości suszenia 8,9—13,0% i wody zarobowej 25—35%, przy wytrzymałości na zginanie po wysuszeniu od 4,7 MPa do nawet 9,1 MPa. ilt ten ulega silnemu spiczeniu, zwykle w interwale 1150—1175°C, gdy osiąga minimalne wartości nasiąkliwości 0,2—0,3%, przy skurczliwości całkowitej w temperaturze 1150°C wynoszącej 14,5—18,7%. Powyżej 1200°C tworzywo ulega pewnemu spęcznieniu, co przejawia się m.in. we wzroście nasiąkliwości nawet do 6% w 1250°C.

Podane wyżej właściwości sprawiają, że ilt z Patoki należy traktować jako przydatny do produkcji wyrobów klinkierowych i kamionkowych, dachówek ceramicznych, a także licznych odmian barwnych płytek ceramicznych o czerepie spieczonym. Dostępne informacje potwierdzają takie właśnie kierunki użytkowania omawianego surowca.

3. Wyniki badań wybranych czerwonych iltów triasowych regionu Tarnowskie Góry–Kępno

Przedmiotem przeprowadzonych badań cech jakościowych górnotriasowych iltów czerwonych z obszaru Tarnowskie Góry–Kępno były próbki iltów ze złóż Ligota Dolna, Olesno, Przywary i Woźniki (rys. 1). Objęte one zostały badaniami w zakresie składu chemicznego (pierwiastki główne i śladowe, w tym metale ciężkie), składu mineralnego (analiza rentgenograficzna i termiczna, częściowo także analiza SEM/EDS), składu ziarnowego, a także badaniami w zakresie podstawowych właściwości technologicznych surowców ilitych.

3.1. Skład chemiczny

Analizując skład chemiczny czterech badanych iłów, zwraca uwagę stosunkowo wysoka zawartość Fe_2O_3 i MnO we wszystkich iłach, a w szczególności w surowcach z Olesna i Przywar (tab. 2), co wiąże się z intensywną czerwono-brunatną lub wiśniowo-brunatną barwą tych iłów. Barwa ta spowodowana jest z jednej strony obecnością hematytu $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, lecz także związana z podwyższoną zawartością MnO , typową dla iłów triasowych. Wśród innych istotnych składników należy podkreślić wysoki udział CaO w surowcu z Ligoty Dolnej i — na nieco niższym poziomie — w iłach z Woźnik, co decyduje o ich wapnistym charakterze. Jednocześnie zwraca uwagę znacznie niższą zawartość tego składnika w badanych próbkach iłów z Olesna, a zwłaszcza z Przywar (tab. 2), które można zaliczyć do iłów bezwapnistych.

TABELA 2

Skład chemiczny badanych próbek czerwonych iłów triasowych

TABLE 2

The chemical composition of studied samples of red Triassic clays

Składnik	Ligota Dolna	Woźniki	Olesno	Przywary
SiO_2	50,81	56,92	57,51	62,29
Al_2O_3	12,66	14,92	14,48	14,3
Fe_2O_3	5,39	5,69	7,57	7,59
TiO_2	0,76	0,80	0,78	0,82
MnO	0,15	0,10	0,35	0,57
MgO	2,82	2,29	2,94	1,85
CaO	9,53	5,22	3,11	1,05
Na_2O	0,35	0,11	0,08	0,18
K_2O	1,34	2,96	2,19	2,14
P_2O_5	0,11	0,11	0,13	0,10
Strata prażenia	16,42	10,63	11,35	9,19

Poziom zawartości metali ciężkich w badanych iłach zasadniczo nie odbiega od przeciętnych zawartości tych składników w osadach ilastych (tab. 3). Do wyjątków zaliczyć należy podwyższony udział wanadu w iłach z Ligoty Dolnej i Przywar, co wiązać się może z jednej strony z podobieństwem geochemicznym tego pierwiastka do żelaza, a z drugiej strony z sorpcją wanadu przez minerały ilaste i tlenowodorotlenkowe minerały żelaza (np. przez goethyt). Poza tym widoczna jest podwyższona zawartość cynku i kadmu w iłach z Olesna, co może być też związane z mechanizmem sorpcyjnym tych pierwiastków na minerałach ilastych (Wyszomirski 1997), przy możliwym podwyższonym tle geochemicznym tych pierwiastków w omawianym regionie.

TABELA 3

Zawartość wybranych metali ciężkich w badanych czerwonych iłach triasowych

TABLE 3

Content of selected heavy metals in studied red Triassic clays

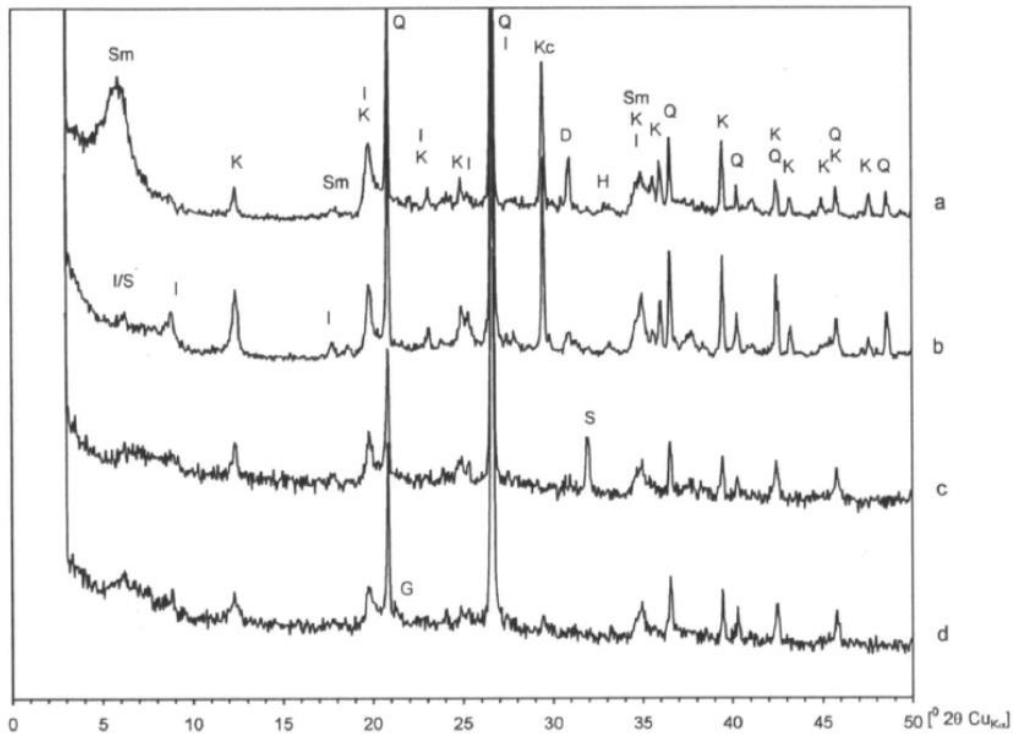
Pierwiastek	Ligota Dolna	Woźniki	Olesno	Przywary	Średnia zawartość w osadach ilastych*
Cd	<0,5	2,3	3	<0,5	0,3
Co	17	15	24	16	14—20
Cr	78	64	58	71	80—120
Cu	7	17	27	27	40—60
Ni	24	36	77	31	40—90
Pb	16	18	13	12	20—40
V	434	104	89	495	80—130
Zn	59	84	364	56	80—120

* Według Kabata-Pendias, Pendias (1993)

3.2. Skład mineralny

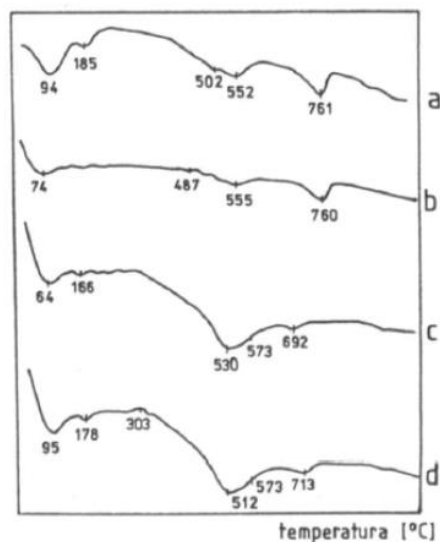
Na podstawie badań przeprowadzonych metodą rentgenograficzną, termiczną i — częściowo — także metodą SEM/EDS, we wszystkich badanych iłach stwierdzono obecność — jako głównych składników mineralnych — illitu, kaolinitu i kwarcu, choć ich udziały były zróżnicowane. W ił z Ligoty Dolnej wśród minerałów ilastych stwierdzono także obecność Ca,Mg-smektytu w ilości wyraźnie przekraczającej próg wykrywalności rentgenograficznej, który wynosi około 5% mas. (Pawloski 1985). Ponadto minerały mieszanopakietowe illit/smektyt występują w iłach z Olesna i Przywar. Obecność kalcytu stwierdzono na podstawie intensywnego refleksu 3,02 Å w iłach z Ligoty Dolnej i Woźnik, co koreluje z podwyższoną zawartością CaO w tych surowcach. Bardzo słaby refleks kalcytowy 3,02 Å stwierdzono także na rentgenogramie iłu z Przywar. Kolejny minerał węglanowy — doloomit — występuje w ił z Ligoty Dolnej, a w minimalnej ilości także w iłach z Woźnik i Olesna. Spośród minerałów żelaza obecność hematytu stwierdzono w surowcach z Ligoty Dolnej, Woźnik i Przywar. W tym ostatnim zidentyfikowano ponadto obecność goethytu. Wreszcie, w ił z Olesna stwierdzono także obecność syderytu (rys. 2).

Analiza termiczna potwierdza obecność illitu względnie minerałów mieszanopakietowych I/S we wszystkich badanych iłach. Ponadto intensywny efekt dehydratacji obserwowany dla iłu z Ligoty Dolnej przemawia za obecnością smektytu. Analiza DTA nie potwierdziła natomiast obecności kaolinitu w ilościach przekraczających próg wykrywalności tej metody z uwagi na brak piku egzotermicznego w temperaturze około 980°C. Wyniki analizy DTA potwierdzają także występowanie faz węglanowych, a zwłaszcza



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie badanych próbek czerwonych ilów triasowych
 a — Ligota Dolna, b — Woźniki, c — Olesno, d — Przywary, D — dolomit, G — goethyt, H — hematyt,
 I — illit, I/S — illit/smektyt, K — kaolinit, Kc — kalcyt, Q — kwarc, S — syderyt, Sm — smektyt

Fig. 2. X-ray patterns of studied samples of red Triassic clays
 a — Ligota Dolna, b — Woźniki, c — Olesno, d — Przywary, D — dolomite, G — goethite, H — hematite,
 I — illite, I/S — illite/smectite, K — kaolinite, Kc — calcite, Q — quartz, S — siderite, Sm — smectite

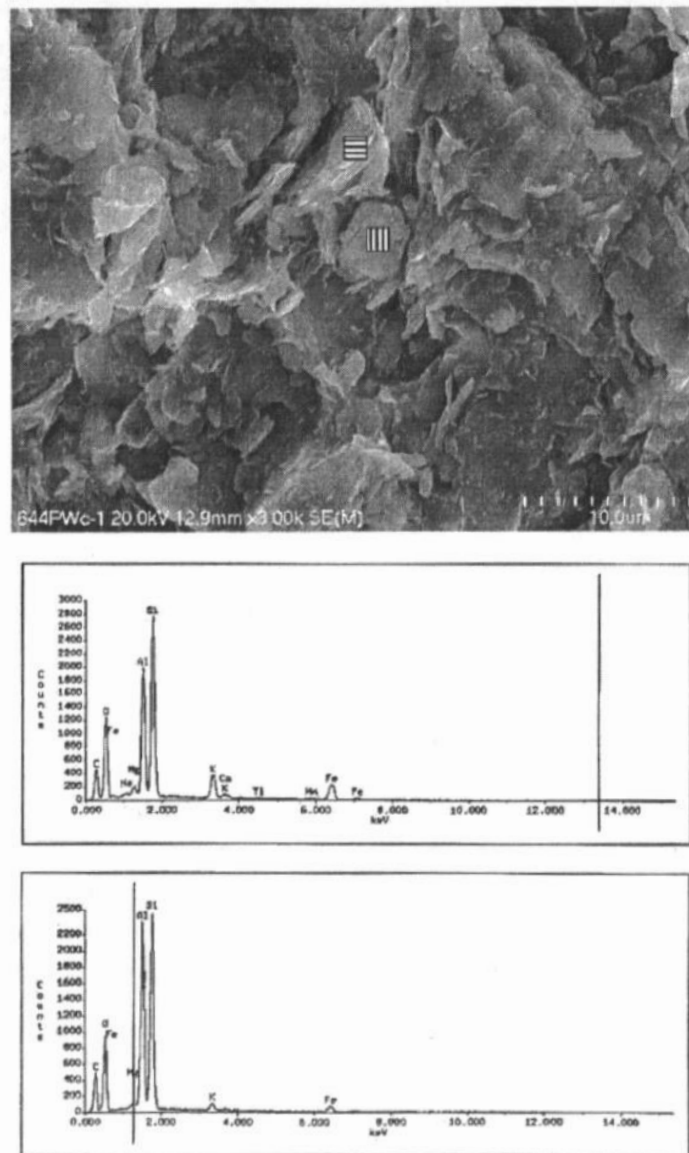


Rys. 3. Krzywe DTA badanych próbek czerwonych ilów triasowych
 a — Ligota Dolna, b — Woźniki, c — Olesno, d — Przywary

Fig. 3. DTA curves of studied samples of red Triassic clays
 a — Ligota Dolna, b — Woźniki, c — Olesno, d — Przywary

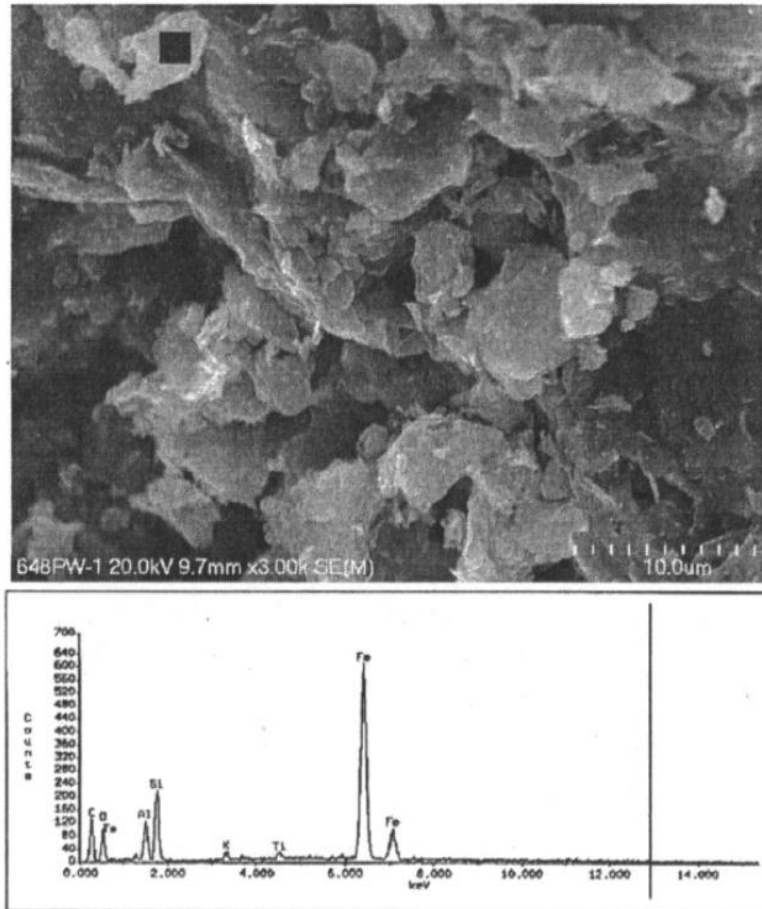
kalcytu w iłach Ligota Dolna i Woźniki (efekty endotermiczne w temperaturze ok. 760°C). Obecność pewnej ilości substancji organicznej zaznacza się jedynie na krzywej DTA iłu z Ligoty Dolnej (rys. 3). Świadczy o tym rozmyty, szeroki efekt egzotermiczny w interwale temperatur 200—450°C. Spalanie substancji organicznej zachodzi więc w niskiej temperaturze, co może być dowodem na nieznaczny stopień jej uwęglenia (Wyrwicki 1988).

Analizę SEM/EDS przeprowadzono dla dwóch próbek spośród czterech badanych iłów, a mianowicie dla surowców z Olesna i Przywar (rys. 4, 5). Analizy te potwierdzają obecność



Rys. 4. Czerwony ił triasowy ze złoża Olesno z zaznaczonym ziarnem illitu (kwadrat z poziomymi prążkami) i kaolinitu (kwadrat z pionowymi prążkami). SEM z analizami EDS w miejscach wskazanych kwadratami

Fig. 4. Red Triassic clay of Olesno deposit with marked illite grain (square with horizontal strip) and kaolinite one (square with vertical strip). SEM with EDS analyses in indicated places



Rys. 5. Czerwony ił triasowy ze złoża Przywary z zaznaczonym ziarnem hematytu.
SEM z analizą EDS w miejscu wskazanym kwadratem

Fig. 5. Red Triassic clay of Przywary deposit with marked hematite grain.
SEM with EDS analysis in indicated place

dużych ilości drobnych, powyginanych blaszek illitu wielkości rzędu 1—2 μm . Często występują na nich powierzchniowo rozproszone, uwodnione tlenki żelaza. Niekiedy widoczne są też agregaty blaszek illitu o wielkości do 10 μm , a także pojedyncze płytki kaolinitu podobnej wielkości (rys. 4). W niektórych przypadkach można zaobserwować pojedyncze ziarna hematytu wielkości kilku μm (rys. 5). Ich mała wielkość powoduje jednak, że na widmie EDS widoczne są też — obok dominujących linii energetycznych żelaza — wyraźnie słabsze linie Si i Al pochodzące od ilastego tła.

3.3. Skład ziarnowy

Analiza granulometryczna badanych czterech próbek iłów wskazuje na wyraźnie odmienny charakter iłu z Ligoty Dolnej w porównaniu z iłami z Woźnik, Olesna i Przywar (tab. 4). Te ostatnie wykazują zaś znaczne podobieństwo (rys. 6): zawartość frakcji 2—10 μm 22—32%, zawartość frakcji <2 μm 50—58% oraz dość znaczący udział frakcji <0,2 μm

rzędu 15—23%. Ił z Olesna jest przy tym wyraźnie bardziej gruboziarnisty w stosunku do iłów z Woźnik i Przywar (rys. 6). Najdrobniejszym uziarnieniem cechuje się ił z Woźnik, dla którego wartość mediany wynosi poniżej 1 μm . Ił z Woźnik cechuje się także najniższym udziałem frakcji gruboziarnistej $>100 \mu\text{m}$ (zaledwie 0,2%), podczas gdy w ile z Olesna udział ten wynosi 0,9%, a w ile z Przywar aż 8,8%. Biorąc pod uwagę wymagania przemysłu ceramiki budowlanej, wszystkie te trzy iły — zgodnie z diagramem Winklera (1954) — można określić jako przydatne do produkcji drażonych i cienkościennych wyrobów ceramiki budowlanej (pustaki, dachówki). Odmianą charakterystykę wykazuje ił z Ligoty Dolnej, bardziej gruboziarnisty, o dużym udziale frakcji powyżej 10 μm (aż 43,4%), co potwierdza także wartość mediany sięgająca 8 μm (tab. 4). Niewykluczone, że wiąże się to z podwyższonym udziałem kalcytu w analizowanej próbce, który może spajać drobne ziarna minerałów ilastych, zaś efektywność rozbijania tych agregatów w trakcie przygotowania próbki do analizy granulometrycznej — być niewielka. Zwraca także uwagę brak frakcji ziarnowej poniżej 0,2 μm w tym ile. Zgodnie z klasyfikacją Winklera (1954) surowiec ten jest przydatny co najwyżej do produkcji cegły pełnej.

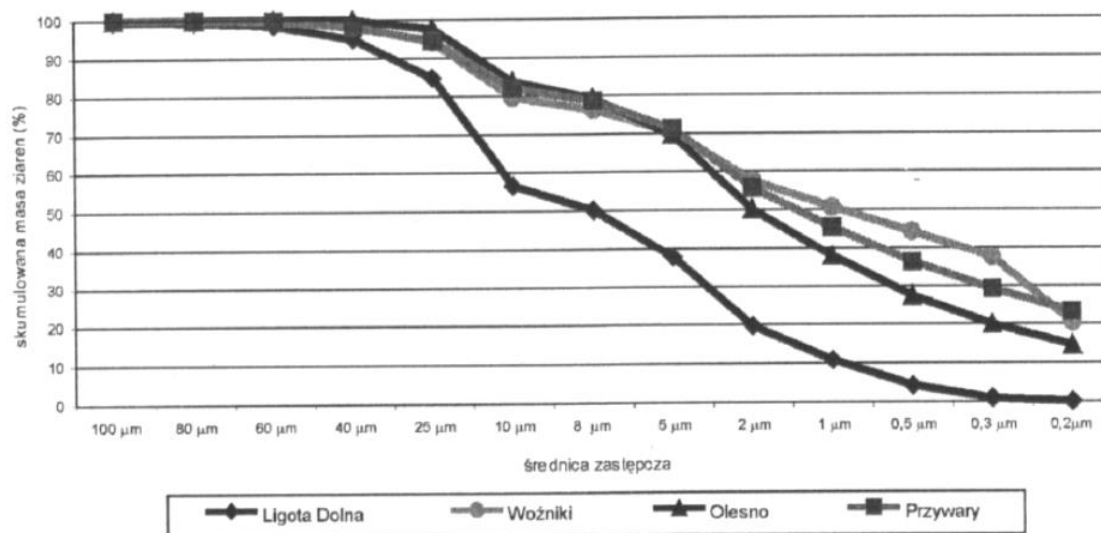
TABELA 4

Skład granulometryczny badanych próbek czerwonych iłów triasowych w zakresie poniżej 100 μm

TABLE 4

Grain size distribution of studied samples of red Triassic clays in the range below 100 μm

Frakcja	Ligota Dolna	Woźniki	Olesno	Przywary
Poniżej 100 μm [%]	99,7	99,8	100	100
Poniżej 80 μm [%]	99,4	99,7	100	100
Poniżej 60 μm [%]	98,6	99,6	100	99,8
Poniżej 40 μm [%]	95	98,4	100	98,2
Poniżej 25 μm [%]	84,8	94,2	97,6	94,6
Poniżej 10 μm [%]	56,6	79,6	83,7	82,0
Poniżej 8 μm [%]	50,1	76,3	79,2	78,6
Poniżej 5 μm [%]	37,8	70,3	69,5	71,2
Poniżej 2 μm [%]	19,6	57,6	50,1	55,7
Poniżej 1 μm [%]	10,8	50,7	37,9	45,4
Poniżej 0,5 μm [%]	4,2	44,3	27,4	36,3
Poniżej 0,3 μm [%]	0,8	37,5	19,9	29,1
Poniżej 0,2 μm [%]	0,0	20,4	14,6	23,3
Mediana [μm]	7,96	0,92	1,99	1,39
Moda [μm]	15,93	0,19	3,53	3,19



Rys. 6. Kumulacyjne krzywe ziarnowe badanych ilów

Fig. 6. Cumulative grain size distribution of studied clays

W ostatnich latach obserwuje się coraz większe zapotrzebowanie nowoczesnego przemysłu na nanocząstki, tj. cząstki o wymiarach poniżej 100 nm (0,1 μm). Przykładowo, dodatek nanocząstek ilastych do tworzyw sztucznych i wyrobów gumowych zwiększa wytrzymałość mechaniczną i odporność termiczną, a w przypadku farb i lakierów istotnie poprawia ich właściwości (Harris 2003). Nanocząstki — poza małą ich wielkością — powinny charakteryzować się kształtem jak najbardziej odbiegającym od izometrycznego, czyli rozwiniętą powierzchnią właściwą. Takimi zaś właściwościami cechują się surowce ilaste o znacznej zawartości illitu i smektytu. Co więcej, nanocząstki w surowcach ilastych występują w sposób naturalny, a wydzielić je można przy pomocy stosunkowo prostych technik sedymentacji czy odwirowania. Trzy spośród czterech badanych próbek omawianych surowców (poza próbką iłu z Ligoty Dolnej), a także próbka iłu ze złoża Patoka, zostały

TABELA 5

Wybrane właściwości badanych czerwonych ilów triasowych w zakresie nanocząstek
(wg Kielskiego i in. 2005)

TABLE 5

Selected properties of studied samples of red Triassic clays regarding nanoparticles
(acc. to Kielski et al. 2005)

Parametr	Woźniki	Olesno	Przywary	Patoka
Zawartość ziaren <0,1 μm [%]	4,6	18,9	14,8	20,2
Powierzchnia właściwa S_{BET} [m ² /g]	34,3	37,8	39,4	38,7
Skumulowana powierzchnia ziaren >0,1 μm S_{kum} [m ² /g]	2,744	2,694	2,872	3,361
Współczynnik $k = S_{BET}/S_{kum}$	12,5	14,0	13,7	11,5

poddane przez Kielskiego i in. (2005) badaniom pod kątem możliwości uzyskania z nich nanocząstek. W tym celu określili oni m.in. zawartość ziaren poniżej $0,1 \mu\text{m}$ (zawartość nanocząstek ilastych), skumulowaną powierzchnię cząstek powyżej $0,1 \mu\text{m}$ (S_{kum}), powierzchnię właściwą surowca (S_{BET}) oraz obliczony na tej podstawie współczynnik kształtu $k = S_{\text{BET}}/S_{\text{kum}}$. Spośród badanych iłów zawartość nanocząstek jest niska jedynie dla próbki iłu z Woźnik, natomiast dla pozostałych mieści się na interesującym poziomie 14—20%. Współczynnik k jest stosunkowo wysoki — w przedziale 11,5—14,0 — co świadczy o dużym stopniu rozwinięcia powierzchni (tab. 5).

3.4. Wyniki wskaźnikowych badań technologicznych

Dla czterech badanych próbek czerwonych iłów triasowych z rejonu Tarnowskie Góry–Kępno przeprowadzono badanie podstawowych właściwości ceramicznych. W danych zestawionych w tabeli 6 wykorzystano też wyniki badań przeprowadzonych przez Sochacką (2003) oraz przez Zegar i Tenderę (2005). Reprezentują one surowce o dość zróżnicowanej plastyczności: wartość wody zarobowej zmienia się w przedziale od 16,1% dla próbki iłu Woźniki do 24,7% dla iłu Przywary, natomiast skurczliwość suszenia od 4,9% dla iłu Woźniki do 8,7% dla iłu Przywary. Skurczliwość całkowita po tradycyjnym wypaleniu w temperaturze 1000°C osiąga najniższą wartość 7,5% dla iłu Woźniki, a najwyższą 10,7% dla iłu Przywary (tab. 6). Na właściwości te wpływa w dużym stopniu udział smektytu, co zaznacza się najwyraźniej na przykładzie iłu z Ligoty Dolnej, który jest najbardziej zasobny w ten minerał ilasty. Wyniki oznaczenia wytrzymałości na ściskanie wskazują na to, że z iłu Woźniki po jego wypalaniu metodą tradycyjną w temperaturze 1000°C można otrzymać dobrej jakości ceramikę porowatą. Ił z Ligoty Dolnej zachowuje się wyraźnie gorzej, a parametry wytrzymałościowe otrzymanego z niego tworzywa są zdecydowanie gorsze niż w przypadku iłu z Woźnik. Odmienne prezentują się iły z Olesna i Przywar, będące iłami bezwapienistymi. W ich przypadku wraz ze wzrostem temperatury tradycyjnego wypalania wyraźnie rośnie wytrzymałość na ściskanie i maleje nasiąkliwość (tab. 6). Można więc przypuszczać, że maksimum zagęszczenia tworzyw otrzymanych z tych iłów nastąpi w temperaturze powyżej 1100°C , a więc podobnej jak w przypadku iłu Patoka. Potwierdzić to jednak muszą dokładne badania krzywych wypalania tych iłów.

Przeprowadzono także szybkościowe wypalanie (45 minut) bezwapiennych iłów Olesno i Przywary w temperaturze 1150°C . Wyniki tych badań wskazują, że wypalanie to prowadzi do uzyskania tworzyw wykazujących znaczną skurczliwość całkowitą (tab. 7). Tworzywa te — a zwłaszcza otrzymane z iłu Olesno — charakteryzują się m.in. wyraźnie podwyższoną nasiąkliwością. Do podobnych spostrzeżeń doszedł Partyka (2000) porównując podstawowe właściwości technologiczne wypalonego, czerwonego iłu triasowego ze złoża Chelsty. W obu badanych w niniejszej pracy tworzywach wypalonych szybkościowo stwierdzono jednak występowanie czarnego rdzenia, co oznacza, że czas ich wypalania był zbyt krótki i w dalszych badaniach powinien on zostać wydłużony. W porównaniu z iłem z Olesna tworzywo uzyskane w wyniku szybkościowego wypalania iłu Przywary cechuje się znacznie

TABELA 6

Wyniki wskaźnikowych badań technologicznych analizowanych próbek czerwonych ilów triasowych

TABLE 6

Results of some technological properties of studied samples of red Triassic clays

Parametr		Ligota Dolna	Woźniki	Olesno	Przywary
Woda zarobowa bezwzględna [%]		22,6	16,1	22,3	24,7
Skurczliwość suszenia [%]		8,4	4,9	8,5	8,7
Skurczliwość wypalania* [%]	950°C	0,3	2,2		
	1000°C	0,5	2,6	1,3	2,0
	1050°C	0,7	3,8		
Skurczliwość całkowita* [%]	950°C	8,7	7,1		
	1000°C	8,9	7,5	9,8	10,7
	1050°C	9,1	8,7		
Wytrzymałość na ściskanie* [MPa]	950°C	39,2	68,1		
	1000°C	32,9	85,9	46,8	43,4
	1050°C	39,3	66,5	60,6	56,6
	1100°C			73,5	62,6
Nasiąkliwość* [%]	950°C	12,6	10,8		
	1000°C	10,4	9,5	8,7	6,4
	1050°C	8,4	5,9	5,2	4,4
	1100°C			1,0	1,4

* Wypalanie metodą tradycyjną

TABELA 7

Wyniki wskaźnikowych technologicznych analizowanych czerwonych ilów triasowych Olesno i Przywary po wypalaniu szybkościowym w 1150°C

TABLE 7

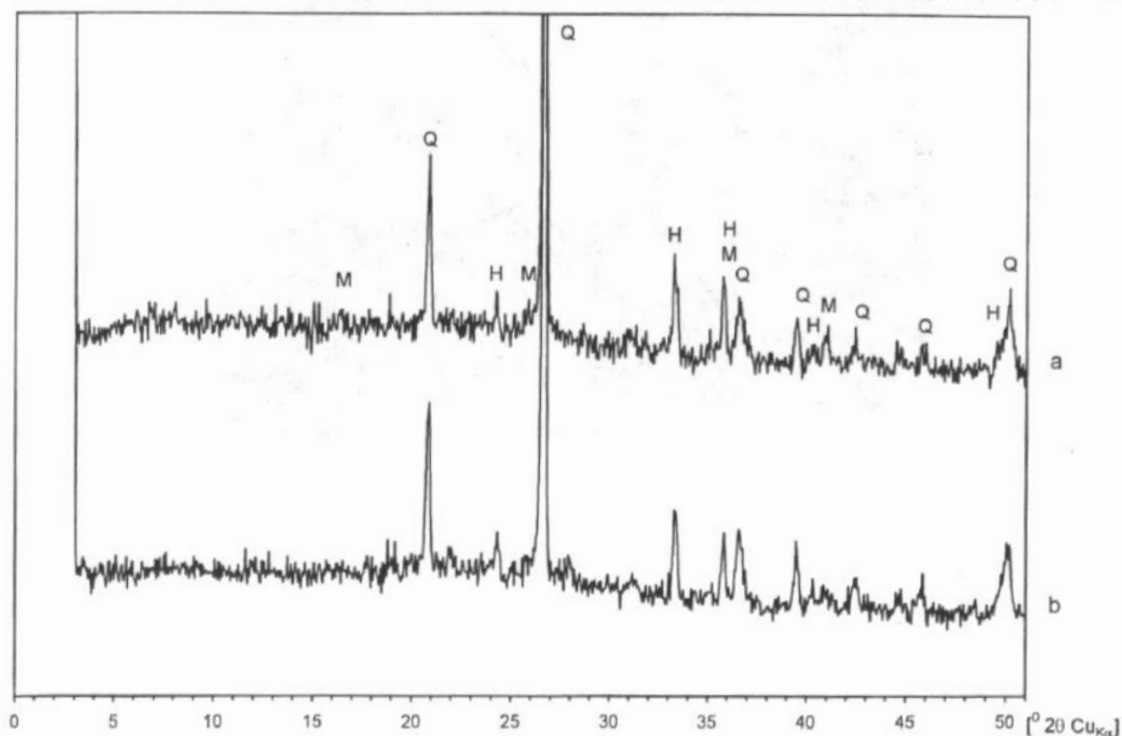
Results of some technological properties of studied samples of Olesno and Przywary red Triassic clays after fast firing at 1150°C

Parametr	Olesno	Przywary
Skurczliwość wypalania [%]	4,3	4,0
Skurczliwość całkowita [%]	12,8	12,7
Nasiąkliwość [%]	6,3	1,4
Porowatość względna [%]	12,3	3,4

wyższym stopniem zagęszczenia, co przejawia się m.in. w wyraźnie mniejszej jego nasiąkliwości i niższej porowatości bezwzględnej (tab. 7).

Otrzymane wyniki pozwalają na stwierdzenie, że ility wapniste Ligota Dolna i Woźniki mogą być przydatne do otrzymania tworzywa porowatego w zakresie temperatur 950—1050°C. Iły bezwapienne z Olesna i Przywar mogą być stosowane do produkcji zarówno tworzywa porowatego stosując tradycyjne wypalanie w przedziale temperatur 950—1050°C, jak też tworzywa spieczonego w wyniku wypalania w temperaturach powyżej 1100°C. Szczególnie dobrze widoczne jest to w przypadku iltu Przywary, dobrze spiekającego się zarówno podczas wypalania tradycyjnego (tab. 6), jak i szybkościowego (tab. 7).

Dla iltów bezwapiennych Olesno i Przywary wykonano także badania składu fazowego tworzyw otrzymanych w wyniku ich tradycyjnego wypalania w temperaturze 1100°C. Przeprowadzone badania rentgenograficzne wykazały w obu przypadkach obecność kwarcu i hematytu oraz nieznacznej ilości mullitu (rys. 7). Lekko podwyższone tło dyfraktogramu rentgenowskiego w przedziale $2\Theta \approx 15\text{--}35^\circ$, związane z obecnością fazy amorficznej, jest widoczne dla tworzywa otrzymanego z iltu Przywary. W przypadku iltu Olesno podwyższenie tła jest niedostrzegalne, co świadczyłoby o udziale fazy amorficznej w ilości poniżej progu



Rys. 7. Dyfraktogramy rentgenowskie czerwonych iltów triasowych Olesno (a) i Przywary (b), wyprażonych w 1100°C metodą tradycyjną

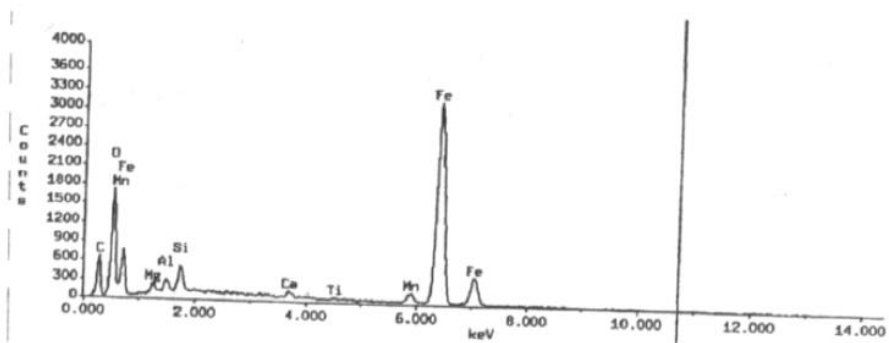
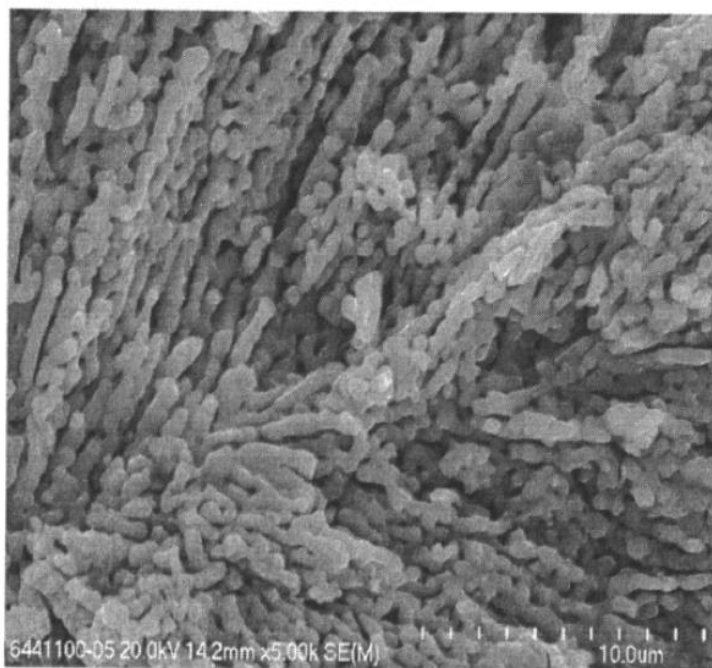
H — hematyt, M — mullit, Q — kwarc

Fig. 7. X-ray patterns of studied samples of Olesno (a) and Przywary (b) red Triassic clays, fired at 1100°C by traditional method

H — hematite, M — mullite, Q — quartz

rentgenograficznej wykrywalności, który wynosi około 40% mas. (Pawloski 1985). Tak więc skład fazowy wyprażonych iłów bezwapiennych jest stosunkowo prosty, co potwierdza spostrzeżenia Jordan Vidala i in. (2003).

Hematyt występujący w tworzywie uzyskanym z wypalania iłu Olesno jest wykształcony często w formie charakterystycznych skupień szkieletowo-słupkowych (rys. 8). Widoczne są one w badaniach SEM przy zastosowaniu powiększeń rzędu 5000 razy. Równoległe przeprowadzona analiza EDS wskazuje na obecność Mn, Si, Al i Mg w ziarnie badanego hematytu, co może być jednak spowodowane wpływem otaczających faz, a nie wynikać z diadochii tych składników w omawianym kryształach.



Rys. 8. Skupienia hematytu w czerwonym ile ze złoża Olesno wypalonym w temperaturze 1100°C metodą tradycyjną. SEM z analizą EDS w miejscu wskazanym kwadratem

Fig. 8. Hematite crystals in Olesno red clay fired at 1100°C. SEM with EDS analysis in indicated place

Podsumowanie

Czerwone iły triasowe, ze względu na swe zabarwienie i właściwości ceramiczne, są jednym z interesujących surowców do otrzymywania tworzyw ceramicznych o czerepie barwnym, zarówno porowatych, jak i spieczonych. Ich użytkowanie jest tradycyjnie skupione na północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich, gdzie poza eksploatowanym od dziesięcioleci złożem Baranów, rozpoczęto użytkowanie kilku nowych złóż — Chełsty, Pałęgi, Szkucin, Kozów. W drugim rejonie ich występowania w Polsce — w zachodniej części monokliny śląsko-krakowskiej — tradycyjnie wykorzystywano liczne złoża tych iłów, ale zwykle na niewielką skalę i na potrzeby lokalnych cegielni. Obecnie eksploatacja ta została w znacznym stopniu zaniechana, z wyjątkiem dużej kopalni Patoka, i to mimo obiecujących właściwości niektórych odmian tych iłów na obszarze od Tarnowskich Gór do Kępna.

W niniejszej pracy poddano charakterystyce surowcowej cztery wybrane czerwone iły triasowe z tego regionu — odmiany wapniste z Ligoty Dolnej i Woźnik oraz bezwapienne z Olesna i Przywar. Przeprowadzone badania chemiczne, mineralogiczne, granulometryczne i technologiczne wykazały przydatność wszystkich odmian (w mniejszym stopniu iłu z Ligoty Dolnej) do produkcji ceramiki porowatej, a iłów bezwapiennych także do produkcji tworzyw spieczonych (wyrobów klinkierowych, płytek ceramicznych kamionkowych i barwnych typu *gres porcellanato* itp.). Dokładne określenie tej przydatności wymagać jednak będzie dalszych badań niektórych ich właściwości technologicznych. Szczególnie obiecujący jest ił z Przywar, porównywalny pod względem właściwości do wykorzystywanego na dużą skalę iłu z Patoki. Ewentualne wykorzystanie badanych iłów może jednak napotkać na bariery związane z ich dostępnością. Dotyczy to zwłaszcza iłu z Olesna. Wyrobisko, z którego był pozyskiwany, zostało zalane, a teren sprzedany na działalność pozagórnica. W kopalniach Przywary i Ligota Dolna eksploatacja została wstrzymana w ostatnich latach i trudno ocenić, czy zostanie wznowiona w najbliższych latach. Tylko ił Woźniki jest dostępny z bieżącego, choć prowadzonego na minimalnym poziomie wydobywania.

Praca została wykonana w ramach projektu badawczego nr 3T08D04227 (umowa AGH nr 18.25.160.176) finansowanego przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji.

LITERATURA

- Bilans Zasobów Kopalni i Wód Podziemnych w Polsce. Rocznik — edycje 1975, 1990, 2003.
 Harris P., 2003 — It's a small world. Nanominerals' growing influence. *Ind. Miner.* October 2003, pp. 60—63.
 Jordan Vidal M.M., Almendro Candel M.B., Garcia-Sanchez E., 2003 — Mineralogical composition and firing transformations of calcareous and non-calcareous ceramic raw materials. *Silic. Ind.* 68, No. 3/4, 49—52.
 Kabata-Pendias A., Pendias H., 1993 — *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. PWN, Warszawa.

- Kielski A., Wodnicka K., Wyszomirski P., 2005 — Nanocząstki w wybranych surowcach ilastych. *Ceramika/Ceramics* 90.
- Kozydra Z., Wyrwicki R., 1977 — Wstępne badania ilów górnotriasowych jako surowców ceramicznych. *Biuletyn IG* nr 299, 149—192.
- Partyka J., 2000 — Przemiany fizykochemiczne zachodzące podczas szybkościowego wypalania gliny Chełsty. *Ceramika/Ceramics* 60, 417—422.
- Pawloski G.A., 1985 — Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-ray diffraction. *Am. Miner.* 70, 663—667.
- Senkowiczowa H., 1998 — Trias północno-wschodniego obrzeżenia górnośląskiego zagłębia węglowego. *Biul. PIG* 378, 5—66.
- Sochacka K., 2003 — Iły triasowe z okolic Olesna jako surowiec przemysłu ceramiki budowlanej. Praca magisterska (maszynopis). Archiwum WIMiC AGH, Kraków.
- Stobierska E., Wyszomirski P., Marcisz B., 2002 — Wykorzystanie niektórych czerwonych ilów krajowych do produkcji płytek gres porcelanato. *Ceramika/Ceramics* 71, 61—68.
- Winkler H.G.F., 1954 — Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. *Ber. Dt. Keram. Ges.* 31, 337—343.
- Wójczyk M., Pomadowski H., Gajek M., 2004 — Badanie właściwości gliny Patoka I, II i III. Katedra Technologii Ceramiki AGH Kraków (materiały niepublikowane).
- Wyrwicki R., 1988 — Analiza derywatograficzna skał ilastych. Wyd. UW, Warszawa.
- Wyrwicki R., 1992 — Klasyfikacja kopalin ilastych ceramiki budowlanej. *Prz. Geol.* 40, nr 6, 346—352.
- Wyszomirski P., 1997 — Wybrane pierwiastki śladowe w krajowych kaolinach i ilach ceramicznych. *Ceramika* 54, 35—44.
- Wyszomirski P., 2003 — Czerwone iły triasowe i ich aktualne znaczenie w polskim przemyśle ceramicznym. *Ceramika/Ceramics* 81, 66—77.
- Wyszomirski P., Galos K., 2003 — Kierunki przemian w użytkowaniu surowców ilastych przez krajowy przemysł ceramiki budowlanej. *Mat. XIII Konf. „Aktualia i Perspektywy Gospodarki Surowcami Mineralnymi”*, Wyd IGSMiE PAN Kraków, Sympozja i Konferencje nr 60, s. 235—248.
- Zegar A., Tendera P., 2005 — Czerwone iły ceramiczne i ich znaczenie przemysłowe. Praca inżynierska (maszynopis). Archiwum PWSZ, Tarnów.

PIOTR WYSZOMIRSKI, KRZYSZTOF GALOS

TRIASSIC RED CLAYS OF TARNOWSKIE GÓRY-KĘPNO REGION IN RESPECT OF THEIR USEFULNESS FOR THE POLISH CERAMIC INDUSTRY

Key words

Triassic red clays, mineralogical composition, traditional firing, fast firing

Abstract

Chemical, mineralogical, granulometric and technological studies of selected Triassic red clays occurring in the western part of Silesia-Cracow monocline (calcareous clays of Ligota Dolna and Woźniki, non-calcareous clays of Olesno and Przywary), were carried on. Studies proved usefulness of investigated clays for production of porous ceramics and — in case of non-calcareous clays only — also for sintered ceramics. Clay from Przywary deposit is especially interested, being comparable — regarding ceramic properties — to widely used Patoka clay. However, its use will depend on re-opening of the mine, which was flooded during flood in July 1997.