

KATARZYNA SZCZEPEK-WCISŁO*, PIOTR WYSZOMIRSKI**

Charakterystyka surowcowa ilitu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno

Słowa kluczowe

Skały ilaste, ility krakowieckie, surowce ceramiki budowlanej

Streszczenie

W pracy zamieszczono wyniki badań ilitów krakowieckich ze złoża Kolbuszowa-Kupno. Przedstawiono skład ziarnowy i mineralny, a także skład chemiczny w zakresie pierwiastków głównych, podrzędnych i śladowych. Na podstawie analizy termicznej metodą EGA określono skład chemiczny gazów wydzielających się podczas ogrzewania ilitu. Uzyskane wyniki porównano z właściwościami ilitów krakowieckich z innych rejonów ich występowania.

Ponadto zbadano podstawowe parametry technologiczne ilitu wypalonego metodą tradycyjną w piecu laboratoryjnym i w piecu do szybkościowego wypalania. Stwierdzono możliwość znacznego skrócenia czasu wypalania bez istotnego wpływu na właściwości uzyskanego tworzywa.

Wprowadzenie

W niniejszej pracy przeprowadzono badania ilitów krakowieckich, które stanowią bazę surowcową zakładu ceramiki budowlanej w Kolbuszowej. Badane ility są obecnie wykorzystywane do produkcji takich wyrobów ceramiki budowlanej, jak: pustaki szczelinowe, ścienne, stropowe, cegła modularna i kratówka. Iły te były przedmiotem nielicznych publikacji, do których należy m.in. charakterystyka surowcowa przeprowadzona w 1966 r. na etapie rozpoznawania i dokumentowania złoża (Kozydra 1977).

W ramach pracy przeprowadzono badania składu mineralnego i ziarnowego, wykonano analizę chemiczną w zakresie pierwiastków głównych, podrzędnych i śladowych, analizę termiczną, a także określono podstawowe parametry technologiczne.

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

Recenzował dr hab. inż. Tadeusz Ratajczak, prof. AGH

Badane iły krakowieckie zalegają w rejonie Kolbuszowej-Kupna. Jest to duże złożo osadów miocenu morskiego, położone w odległości około 0,7 km na północ od miejscowości Kupno i 12 km na południowy wschód od Kolbuszowej w województwie podkarpackim. Powierzchnia złoża wynosi 35,7 ha (Wyrwicka, Wyrwicki 1994), a zasoby szacowane są na około 5 798 tys. m³ (stan z 31.12. 1998) (Bilans... 1999), z czego około 2 900 tys. m³ udokumentowane jest w kategorii C2, a reszta — w A + B + C1. Tak więc blisko połowa zasobów iłów krakowieckich w złożu Kolbuszowa-Kupno udokumentowana jest jedynie w kategorii C2. Eksploatacja złoża jest prowadzona od roku 1973; w pierwszym roku wydobyto 6 tys. m³ kopaliny. Wydobyte iłu w ostatnich latach zestawiono w tabeli 1 i zilustrowano na rysunku 1.

TABELA 1

Zasoby iłu i jego wydobywanie (tys. m³) ze złoża Kolbuszowa-Kupno w latach 1992—1998 (Bilans...1993—1999)

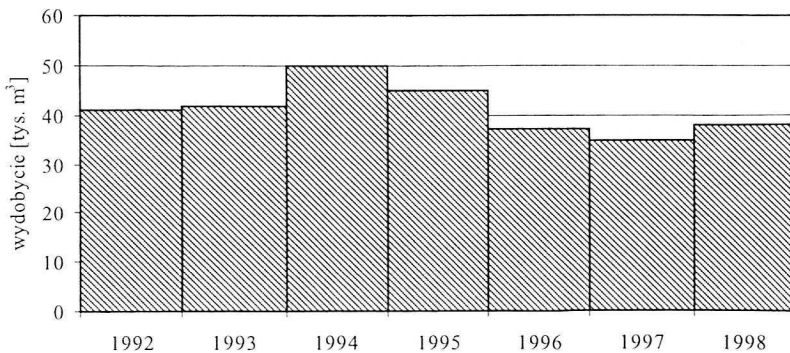
TABLE 1

Reserves of clay for the Kolbuszowa-Kupno deposit and its output in years 1992—1998 (Bilans... 1993—1999)

Rok*	Zasoby			Wydobywanie
	razem	zasoby kategorii A + B + C1	zasoby kategorii C2	
1992	6125	3266	2859	41
1993	6083	3224	2859	42
1994	5934	3075	2859	50
1995	5889	3030	2859	45
1996	5852	2993	2859	37
1997	5817	2958	2859	35
1998	5798	n. p.	n. p.	38

n. p. — nie podano.

* Stan z dnia 31.12 danego roku.



Rys. 1. Wydobywanie iłu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno w latach 1992—1998

Fig. 1. Output of Krakowian clay from the Kolbuszowa-Kupno deposit in years 1992—1998

1. Materiał próbkowy

Materiał próbkowy do badań pobrany został bezpośrednio w kopalni odkrywkowej w listopadzie 1997. Była to próbka bruzdowa z miejsca aktualnej eksploatacji.

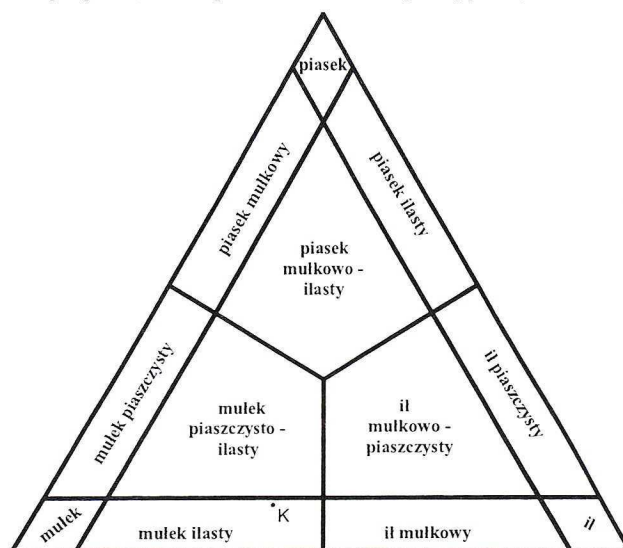
2. Badania ilu w stanie surowym

2.1. Skład granulometryczny

Skład granulometryczny, a więc kształt i rozkład ziaren, w istotny sposób określa właściwości użytkowe skał ilastych. Wiele ich specyficznych cech, takich jak plastyczność, skurczliwość wysychania, właściwości sorpcyjne i katalityczne, wynika z dużej powierzchni rozwiniętej minerałów tych skał, która jest funkcją kształtu i wielkości ziaren (Bolewski, Żabiński 1988). Poznanie rozkładu ziarnowego ma więc podstawowe znaczenie, gdyż w znaczący sposób wpływa na proces technologiczny, a także na jakość otrzymanego tworzywa.

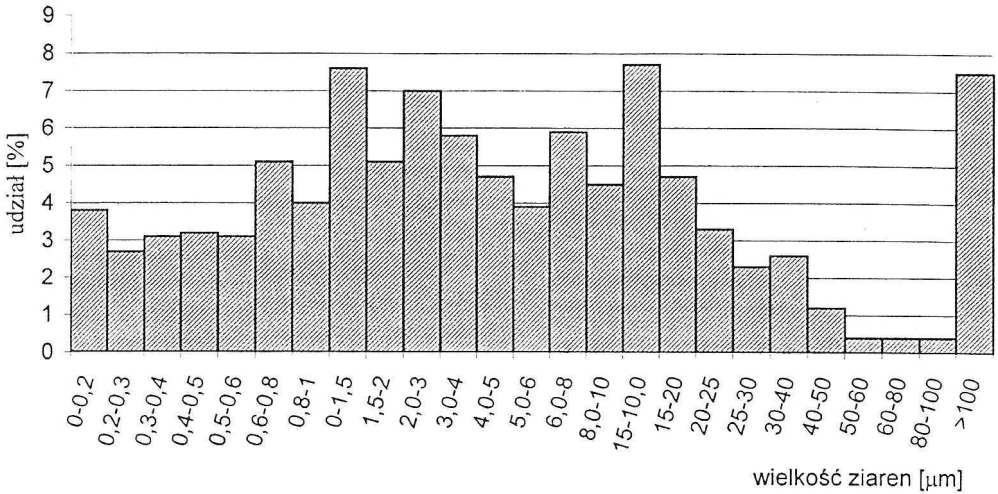
Do pomiarów wielkości ziaren ilów w niniejszej pracy posłużono się analizatorem rentgenowskim Sedigraph model 5100 firmy Micrometrics.

Wyniki analizy granulometrycznej badanego ilu zostały naniesione na trójkąt klasyfikacyjny piaski-ilty-mułki według Sheparda (Łydka 1985), w którego narożach umieszcza się zawartość frakcji ilastej (<0,002 mm), mulkowej (0,05—0,002 mm) i piaszczystej (2,0—0,05 mm). Położenie punktu projekcyjnego pozwala na klasyfikację i ustalenie nazwy osadu. W przypadku badanej próbki ilu znajduje się on na polu mulków ilastych (rys. 2).



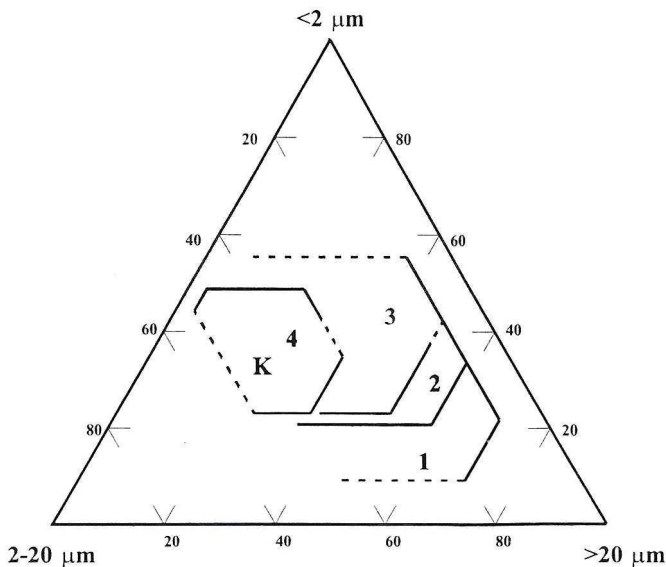
Rys. 2. Położenie punktu projekcyjnego (K) ilu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno na trójkącie klasyfikacyjnym piaski-mułki-ilty według Sheparda (Łydka 1985)

Fig. 2. Location of projection point (K) of Krakowice clay from the Kolbuszowa-Kupno deposit on the classification triangle sands-muds-clays according to Shepard (Łydka 1985)



Rys. 3. Histogram rozkładu wielkości ziaren iłu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno

Fig. 3. Histogram of grain size distribution of Krakowice clay from the Kolbuszowa-Kupno deposit



Rys. 4. Projekcja składu ziarnowego iłu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno na diagramie Winklera (1954). Punkt składu oznaczono jako K.

Oznaczenia pól: surowiec przydatny do produkcji: 1 — cegły pełnej, 2 — cegły kratówki, 3 — dachówki, 4 — wyrobów cienkościennych i pustaków stropowych.

Fig. 4. Projection of grain size composition of Krakowice clay from the Kolbuszowa-Kupno deposit according to Winkler diagram (1954). Composition point is indicated as K.

Notation of fields: raw material for the production of: 1 — solid bricks only, 2 — checker bricks, 3 — clay roofing tiles, 4 — thin walled floor blocks

W badanym ile mediana (czyli średnica ziarna, powyżej i poniżej której występuje 50% ziaren) i moda (czyli wielkość ziarna o największej częstości występowania) wynosi odpowiednio — 3,91 μm i 5,05 μm , zawartość frakcji ilastej (tj. poniżej 2 μm) zaś — 37,7%. Porównanie zawartości frakcji <3 μm dla iltu ze złoża Kolbuszowa-Kupno (44,7%) i średniej zawartości tej frakcji w osadach miocenu morskiego (średnio 37%) (Kozydra, Wyrwicki 1970) wskazuje na drobniejsze uziarnienie badanego iltu. Należy jednak zaznaczyć, że mieści się ono w przedziale charakterystycznym dla innych iltów miocenu morskiego (20—57%).

Procentową zawartość ziaren w określonych przedziałach ziarnowych dla badanego iltu przedstawiono na rysunku 3.

Uzyskane wyniki analizy granulometrycznej naniesiono na trójkątny diagram Winklera (1954) i przedstawiono na rysunku 4. Na podstawie położenia punktu odpowiadającego uziarnieniu badanej próbki można wnioskować o zastosowaniu badanego surowca: w przypadku iltu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno wyniki analizy granulometrycznej wskazują na możliwość jego zastosowania do produkcji wyrobów cienkościennych i pustaków stropowych. Odpowiadają one zatem — w świetle klasyfikacji surowcowej Wyrwickiego i Wyrwickiej (1994) — klasie IIB.

2.2. Skład mineralny

W celu określenia składu mineralnego badanego iltu przeprowadzono rentgenograficzną analizę fazową przy użyciu promieniowania $\text{CuK}\alpha$ w zakresie kątowym $3^\circ < 2\theta < 31^\circ$ (rys. 5). Badaniom poddano frakcję o uziarnieniu <2 μm , którą wydzielono z analizowanego iltu.

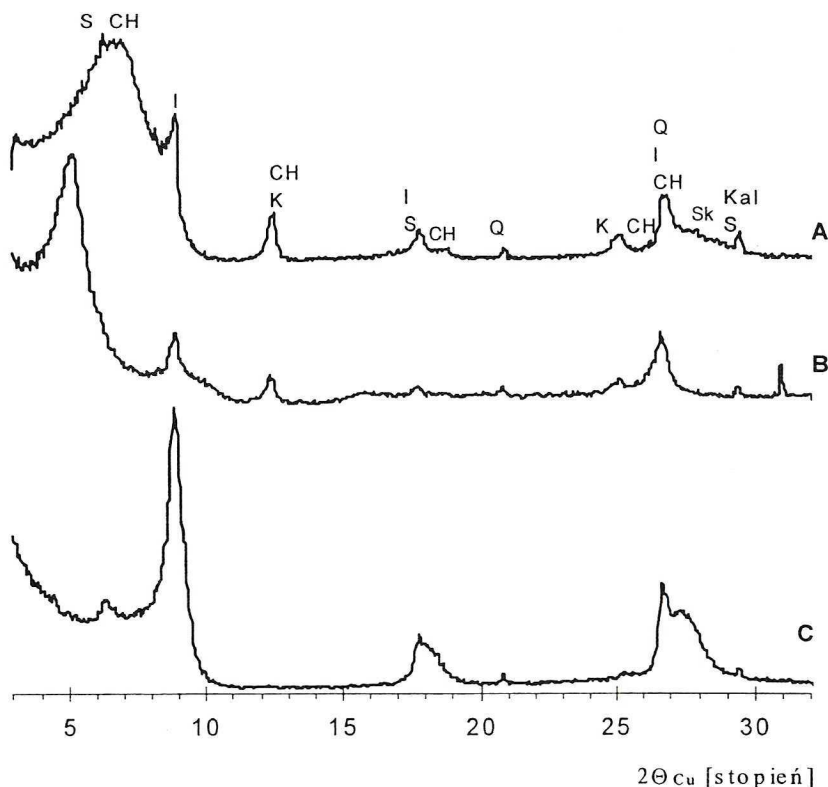
Badano próbkę sedymentowaną, nasyconą glikolem etylenowym i wyprażoną w temperaturze 560°C.

Analiza rentgenograficzna frakcji ilastej o uziarnieniu poniżej 2 μm — przeprowadzona na formie preparatu sedymentowanego przed i po nasyceniu glikolem etylenowym, a także preparatu prażonego — wskazuje na występowanie następujących minerałów ilastych:

- illit (hydromika) — położenie refleksu 10Å nie ulega zmianie po glikolowaniu i prażeniu,
- kaolinit — refleks 7Å nie ulega zmianie po glikolowaniu, znika po prażeniu,
- chloryt — refleks 14Å po glikolowaniu przesuwają się do 16—17Å, a po prażeniu występuje ponownie przy 14Å,
- smektyt — refleks około 15Å po glikolowaniu ulega przesunięciu do około 17Å, a po prażeniu do 10Å.

Z minerałów nieilastych w badanej próbce występują: kwarc, kalcyt i skalenie.

Kolejną metodą, którą wykorzystano dla charakterystyki iltu ze złoża w Kolbuszowej-Kupnie była analiza termiczna. Pomiar przeprowadzono na utartej, surowej próbce o masie około 40 mg, ogrzewanej z szybkością 15°C/min w atmosferze helu. Badanie zostało przeprowadzone przy jednoczesnej analizie składu gazów wydzielających się w wyniku reakcji zachodzących podczas ogrzewania (metoda EGA — *evolved gas analysis*). Do tego celu użyto kwadropolowy spektrometr masowy o możliwości rejestracji cząsteczek w zakresie od 1 do 300 jednostek masy atomowej.



Rys. 5. Dyfraktogramy frakcji $<2 \mu\text{m}$ wydzielonej z iltu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno:

A — próbka sedymentowana, B — próbka nasycona glikolem etylenowym,

C — próbka prażona w temperaturze 560°C

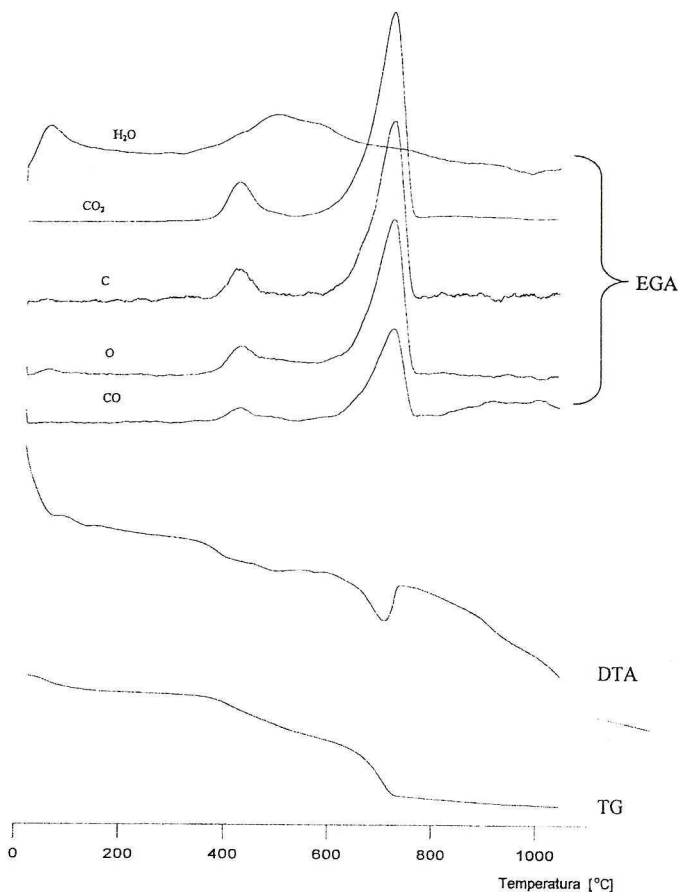
Q — kwarc, S — smektyt, I — illit (hydromika), CH — chloryt, K — kaolinit, Kal — kalcyt, Sk — skalceń

Fig. 5. X-ray patterns of $<2 \mu\text{m}$ fraction separated from Krakowiec clay of the Kolbuszowa-Kupno deposit:

A — oriented sample, B — sample saturated with ethylene glycol, C — sample heated at 560°C

Q — quartz, S — smectite, I — illite (hydromica), CH — chlorite, K — kaolinite, Kal — calcite, Sk — feldspar

Analizując przebieg uzyskanej krzywej DTA, przedstawionej na rysunku 6, obserwuje się w początkowym zakresie temperatury efekt endotermiczny. Jest on związany z dehydratacją minerałów ilastych, co potwierdza obecność pików dla masy 18 w widmie masowym, który świadczy o obecności wody w wydzielających się gazach. Na krzywej TG notowany jest równocześnie ubytek masy próbki. Kolejny efekt jest związany z rozkładem substancji organicznej, zachodzącym w obecności obojętnego gazu. Należy zaznaczyć, że w takich warunkach — w przeciwieństwie do egzotermicznego efektu spalania substancji organicznej rejestrowanego w standardowych analizach wykonywanych w atmosferze powietrza — efekt ten wiąże się z procesem pirolizy i ma charakter endotermiczny. W widmie masowym otrzymanym metodą EGA pojawiają się efekty pochodzące od mas 12, 16, 28 i 44, czyli odpowiednio węgla, tlenu, tlenku węgla i dwutlenku węgla.



Rys. 6. Krzywe DTA, TG i EGA ilu krakowickiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno.
Analizy przeprowadzono w atmosferze helu

Fig. 6. DTA, TG and EGA curves of Krakowice clay from the Kolbuszowa-Kupno deposit.
Analyses were carried out in helium atmosphere

Kolejnym obserwowanym efektem na krzywej DTA jest efekt endotermiczny, związany z dehydroksylacją minerałów ilastych w zakresie temperatur 500—600°C. Na widmie masowym EGA pojawia się intensywny efekt pochodzący od wody ($M_a = 18$). W temperaturze około 570°C występuje na krzywej DTA niewielki efekt endotermiczny związany z przemianą polimorficzną kwarcu.

Ostatni widoczny na krzywej DTA efekt endotermiczny, któremu towarzyszy pojawienie się w widmie masowym EGA węgla, tlenu, tlenku węgla i dwutlenku węgla, jest związany obecnością kalcytu, którego występowanie stwierdzono metodą rentgenograficzną. Rozkładowi temu towarzyszy znaczny ubytek masy próbki, któremu odpowiada zawartość kalcytu rzędu 15%. Omawiany surowiec należy zatem zaliczyć — w świetle klasyfikacji Wyrwickiego i Wyrwickiej (1994) — do ilastych surowców wapnistych. Reakcja ta osiąga swoje maksimum w temperaturze około 720°C, a więc zdecydowanie niższej w porównaniu ze standardową analizą termiczną

kalcytu w atmosferze powietrza. Tłumaczyć to można tym, że reakcje dysocjacji termicznej są wrażliwe na ciśnienie gazowych produktów rozkładu; podwyższenie ciśnienia parcjalnego tych produktów wywołuje przesunięcie temperatury dysocjacji w górę, a jego spadek powoduje obniżenie temperatury rozkładu (Bolewski, Żabiński 1988). W przypadku zastosowanego wariantu metody EGA produkty rozkładu usuwane są przez strumień helu, co może być jedną z przyczyn przesunięcia temperatury maksimum efektu w stronę temperatur niższych. W przypadku kalcytu, który w badanym surowcu jest jedynym minerałem węglanowym, rozcieńczenie próbki przez pozostałe składniki mineralne może powodować obniżenie temperatury jego rozkładu nawet o 200°C (Stoch 1957 *vide* Bolewski, Żabiński 1988).

Analiza EGA badanej próbki iłu krakowieckiego nie wykazała wydzielania się z niej — w warunkach przeprowadzonych eksperymentów — innych składników gazowych, takich jak: chlorowódz, fluorowódz, tlenki siarki i azotu. Jest to korzystna cecha badanego surowca, m.in. z punktu widzenia ochrony środowiska naturalnego. W przypadku innych iłów ceglarskich często stwierdza się emisję szkodliwych gazów (Parsons i in. 1997).

Dodać należy, że specyfika metody EGA wyklucza możliwość porównywania ilości wydzielanych gazów, a zamieszczony wykres, będący graficznym przedstawieniem tych wyników, jest wykresem znormalizowanym. Oznacza to, że dla każdego gazu intensywność najsilniejszego efektu przyjęto za 1.

2.3. Skład chemiczny

Skład chemiczny jest jednym z podstawowych kryteriów oceny przydatności surowców ilastych. Jego znajomość umożliwia porównywanie pomiędzy sobą poszczególnych surowców oraz pozwala na wnioskowanie o składzie mineralnym i możliwościach zastosowania.

W ramach niniejszej pracy przeprowadzone zostały analizy składu chemicznego iłu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno, przy czym oznaczono zarówno skład w zakresie składników głównych i podrzędnych, jak też pierwiastków śladowych. Analizę na zawartość pierwiastków głównych i podrzędnych przeprowadzono metodą rentgenowskiej analizy fluorescencyjnej XRF. Wyniki badań przedstawione zostały w tabeli 2.

Dane przedstawione w tej tabeli dowodzą, że skład chemiczny iłu ze złoża Kolbuszowa-Kupno zmienia się jedynie w niewielkim zakresie. Wyjątek stanowi znacznie niższa zawartość SO_3 w badanej próbce w porównaniu z danymi literaturowymi dotyczącymi tego złoża. Zaznaczyć jednak należy, że zawartość SO_3 w osadach miocenu morskiego może wahać się w dużym zakresie, tj. 0,04—3,53% (Kozydra, Wyrwicki 1970). Otrzymany wynik mieści się więc w przedziale charakterystycznym dla tego typu iłów. Niską zawartość SO_3 potwierdzają wyniki analizy EGA, która nie wykazała obecności tlenków siarki w gazach wydzielających się podczas ogrzewania próbki (rys. 6).

Aby w pełni scharakteryzować skład chemiczny badanego iłu przeprowadzono także analizę chemiczną w zakresie pierwiastków śladowych. Badania te przeprowadzono metodą instrumentalnej neutronowej analizy aktywacyjnej INAA, a ich wyniki przedstawiono w tabeli 3.

Porównując zawartość pierwiastków śladowych w badanym iłu krakowieckim ze złoża Kolbuszowa-Kupno ze średnią zawartością w osadach ilastych zauważyć można przede wszystkim wyższą zawartość manganu w analizowanej próbce (1000 ppm przy średniej 400—800 ppm).

TABELA 2

Skład chemiczny iltu krakowickiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno na podstawie badań własnych i danych literaturowych na tle składu chemicznego osadów miocenu morskiego

TABLE 2

Chemical composition of Krakowiec clay from the Kolbuszowa-Kupno deposit according to own studies and literature data against the background of chemical composition of marine Miocene sediments

Składnik	Zawartość [% wag.]		
	ilt ze złoża Kolbuszowa-Kupno	ilt ze złoża Kolbuszowa-Kupno (Kozydra 1977)	osady miocenu morskiego (Kozydra, Wyrwicki 1970)
SiO ₂	53,4	54,21—59,81; średnio 56,51	47,28—79,79; średnio 55,49
Al ₂ O ₃	14,1	11,01—17,93; średnio 14,6	8,31—20,46; średnio 15,10
TiO ₂	0,49	n.p.	n.p.
Fe ₂ O ₃	4,82	4,72—8,67; średnio 6,05	0,60—13,53; średnio 5,25
CaO	6,59	5,62—11,95; średnio 8,05	1,10—16,18; średnio 7,68
MgO	3,21	0,69—3,46; średnio 1,56	ślady—16,18; średnio 2,04
K ₂ O	2,82	n.p.	n.p.
Na ₂ O	1,1	n.p.	n.p.
Strata prażenia,	11,2	8,96—12,22; średnio 10,60	3,45—19,20; średnio 10,76
w tym SO ₃	0,08	0,22—0,98; średnio 0,54	0,04—3,53

n.p. — nie podano.

Wiąże się to z genezą tych utworów, wiadomo bowiem, że w iltach pochodzenia morskiego często obserwuje się podwyższoną zawartość tego pierwiastka, a w skrajnych przypadkach — występowanie kongrecji manganowych (Polański 1974).

Otrzymane wyniki wskazują także na niższą od średniej zawartość miedzi, bromu, molibdenu, baru i strontu. W badanym iltie zawartość metali ciężkich (Pb, Cu, Ni, Cd, Zn) jest mała: w przypadku ołowiu, miedzi i kadmu poniżej średniej zawartości w osadach ilastych, a niklu i cynku w ilości zbliżonej do dolnej granicy tej średniej.

Porównanie zawartości metali ciężkich w iltie ze złoża Kolbuszowa-Kupno z innymi iltami trzeciorzędowymi (Wyszomirski 1997) również wskazuje na niższą koncentrację kadmu, miedzi i ołowiu w badanym iltie, a średnią dla niklu i cynku.

Zawartość chromu i wanadu w iltach ceramiki budowlanej waha się w przedziałach: 100—500 ppm dla chromu i 60—180 ppm dla wanadu (Dondi i in. 1997). W przedziałach tych najczęściej występujące wartości to: 140—260 ppm dla Cr i 80—140 ppm dla V. W badanym iltie ze złoża Kolbuszowa-Kupno zawartości te są niskie: 107 ppm chromu i 123 ppm wanadu. Fakt

TABELA 3

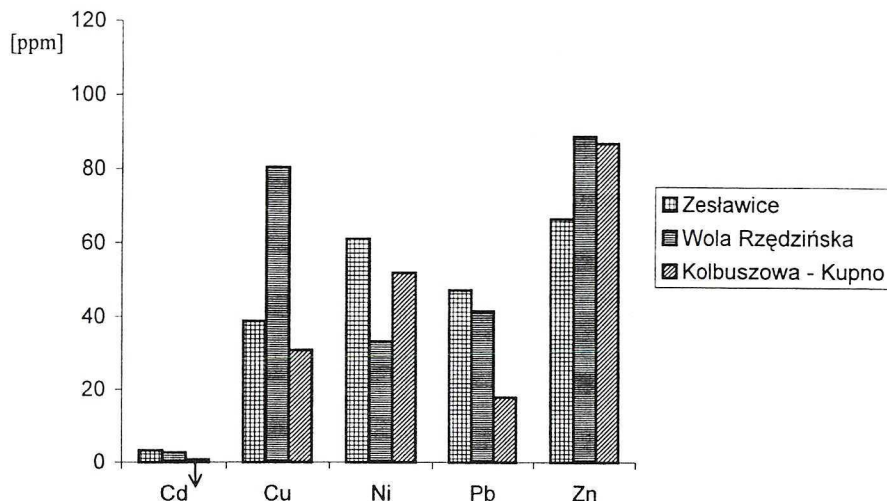
Zawartość pierwiastków śladowych w ilce ze złoża Kolbuszowa-Kupno w porównaniu ze średnią ich zawartością w osadach ilastych (Kabata-Pendias, Pendias 1993)

TABLE 3

Trace element content of clay in the Kolbuszowa-Kupno deposit compared to its average content in clayey sediments (Kabata-Pendias, Pendias 1993)

Liczba atomowa	Pierwiastek	Ił ze złoża Kolbuszowa-Kupno [ppm]	Średnia zawartość w osadach ilastych [ppm]
4	Bc	<2	2—6
21	Sc	14,3	12—15
23	V	123	80—130
24	Cr	107	80—120
25	Mn	1 000	400—800
27	Co	13	14—20
28	Ni	52	40—90
29	Cu	31	40—60
30	Zn	87	80—120
33	As	12,3	13
35	Br	1	5—10
37	Rb	120	120—200
38	Sr	178	300—450
39	Y	20	25—35
42	Mo	<2	2,0—2,6
47	Ag	<0,4	0,07
48	Cd	<0,5	0,3
51	Sb	1,7	1,2—2,0
55	Cs	10	5—10
56	Ba	400	500—800
57	La	32,6	30—90
58	Ce	68	55—80
60	Nd	25	24—35
62	Sm	5,8	6,0—6,5
63	Eu	1,3	1,0—1,8
65	Tb	0,7	0,9—1,1
70	Yb	2,6	2,6—3,6
71	Lu	0,39	0,7
72	Hf	4	2,8—6,0
73	Ta	1,2	0,8—1,5
74	W	<1	1,8—2,0
79	Au	11*	3—4*
82	Pb	18	20—40
90	Th	11,5	9,6—12
92	U	3,6	3—4

Wartości oznaczone * podano w ppb.



Rys. 7. Zawartość metali ciężkich w ile ze złoża Kolbuszowa-Kupno na tle innych ilów trzeciorzędowych (Wyszomirski 1997)

↓ — zawartość poniżej granicy wykrywalności stosowanej metody analitycznej

Fig. 7. Heavy metal content in clay from the Kolbuszowa-Kupno deposit against the background of another Tertiary clays (Wyszomirski 1997)

↓ — content below the detection limit of the analytical method used

ten należy uznać za korzystną właściwość, gdyż zarówno chrom jak i wanad mogą być wymywane z wypalonego tworzywa podczas kontaktu z wodą w ilości 0—31,2 % (wanad) i 0,3—11,5% (chrom). Ilość ta uzależniona jest od temperatury wypalania wyrobu i od pH wody (Dondi i in. 1997). W przypadku badań prowadzonych w środowisku wodnym o pH = 4,6 (odpowiada to pH kwaśnego deszczu) wymywalność jest 2—2,5 razy wyższa aniżeli przy zastosowaniu wody destylowanej.

Zawartość aktywnoców (uran, tor) w ile ze złoża Kolbuszowa-Kupno mieści się w zakresie średniej ich zawartości w osadach ilastych. Pozwala to przypuszczać, że promieniotwórczość naturalna wyprodukowanych z niego wyrobów ceramicznych będzie wyraźnie niższa od wartości dopuszczalnych dla materiałów budowlanych. Wartości te są określane na podstawie współczynników kwalifikacyjnych f_1 i f_2 , definiowanych następująco:

$$f_1 = 0,00027 S_K + 0,0027 S_{Ra} + 0,0043 S_{Th} \leq 1$$

gdzie:

S_K , S_{Ra} i S_{Th} — wartości stężeń potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 wyrażone w Bq/kg,

$$f_2 = S_{ra} \leq 185$$

gdzie:

S_{Ra} — stężenie radu Ra-226, wyrażone w Bq/kg (Instrukcja... 1995).

Dla surowców ilastych wartość współczynnika f_1 waha się w przedziale 0,39—0,60 (średnio 0,42), a f_2 : 25—58 Bq/kg, średnio 42 Bq/kg (Pieńkowski 1998). Według cytowanego autora przeciętnie w surowcach ilastych wartość współczynnika f_1 — ograniczającego stężenie potasu, radu i toru — osiąga około 50% wartości dopuszczalnej, natomiast średnia wartość współczynnika f_2 , zależnego od stężenia radu Ra-226 jest przeszło czterokrotnie niższa od dopuszczalnej.

W przypadku współczynników kwalifikacyjnych dla iltu ze złoża Kolbuszowa-Kupno ich wartości są typowe dla surowców ilastych i wynoszą:

$$f_1 = 0,46$$

$$f_2 = 35 \text{ Bq/kg}$$

Są więc one znacznie niższe od wartości dopuszczalnych dla materiałów budowlanych.

3. Badania technologiczne

Z badanego iltu zostały wykonane kształtki o wymiarach $60 \times 35 \times 12$ mm i $50 \times 50 \times 50$ mm. Część próbek wypalono w piecu laboratoryjnym w pięciu różnych temperaturach w zakresie 900—1100°C, pozostałe natomiast w piecu przemysłowym do szybkościowego wypalania płytek ceramicznych (w zakładach OPOCZNO S.A.) w maksymalnej temperaturze 1000°C i czasie 48 minut. Tak przygotowane kształtki poddano badaniom technologicznym. Ich wyniki zamieszczono w tabeli 4.

Właściwości uzyskanego tworzywa wykazują związek pomiędzy maksymalną temperaturą wypalania a wzrostem wytrzymałości mechanicznej na ściskanie, przy czym widoczny jest wyraźny wzrost tej wytrzymałości w temperaturze 1050°C (rys. 8B). Równocześnie następuje stały wzrost skurczliwości i spadek nasiąkliwości (rys. 8A, 8C): parametry te w temperaturze 1050°C zaczynają szybciej się zmieniać. Obserwowana zmiana właściwości ma związek z procesem zagęszczania masy zachodzącym w tworzywie.

Otrzymane wyniki wskazują na niewielkie różnice właściwości technologicznych badanych próbek wypalonych w piecu laboratoryjnym metodą tradycyjną i w piecu do szybkościowego wypalania. Wskazywałoby to na możliwość zastosowania tej drugiej metody do produkcji wyrobów z iltu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno. Wspomnieć jednak należy, że barwa przekroju próbek wypalonych metodą szybkiego wypalania nie jest jednorodna: widoczny jest ciemnoszary rdzeń o grubości 6—7 mm, otoczony warstwą o barwie ceglanej i grubości około 2 mm. Ciemnoszara barwa wnętrza kształtek związana jest z niepełnym spaleniem substancji organicznej zawartej w iltu. Wpływa na to duża szybkość i krótki czas procesu wypalania próbek. Tradycyjny czas wypalania wyrobów ceramiki budowlanej można jednak znacznie skrócić bez wpływu na właściwości otrzymanego tworzywa. Zdaniem Claussa (1997) możliwe jest ograniczenie tego czasu do 5 godzin. Przynosi to znaczne efekty ekonomiczne związane z oszczędnością paliwa i zwiększeniem wydajności zakładu, a także powoduje zmniejszenie emisji spalin i pyłów.

TABELA 4

Podstawowe parametry technologiczne iłu krakowieckiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno w stanie surowym oraz po wypaleniu w piecu laboratoryjnym i w piecu do szybkościowego wypalania płytek ceramicznych

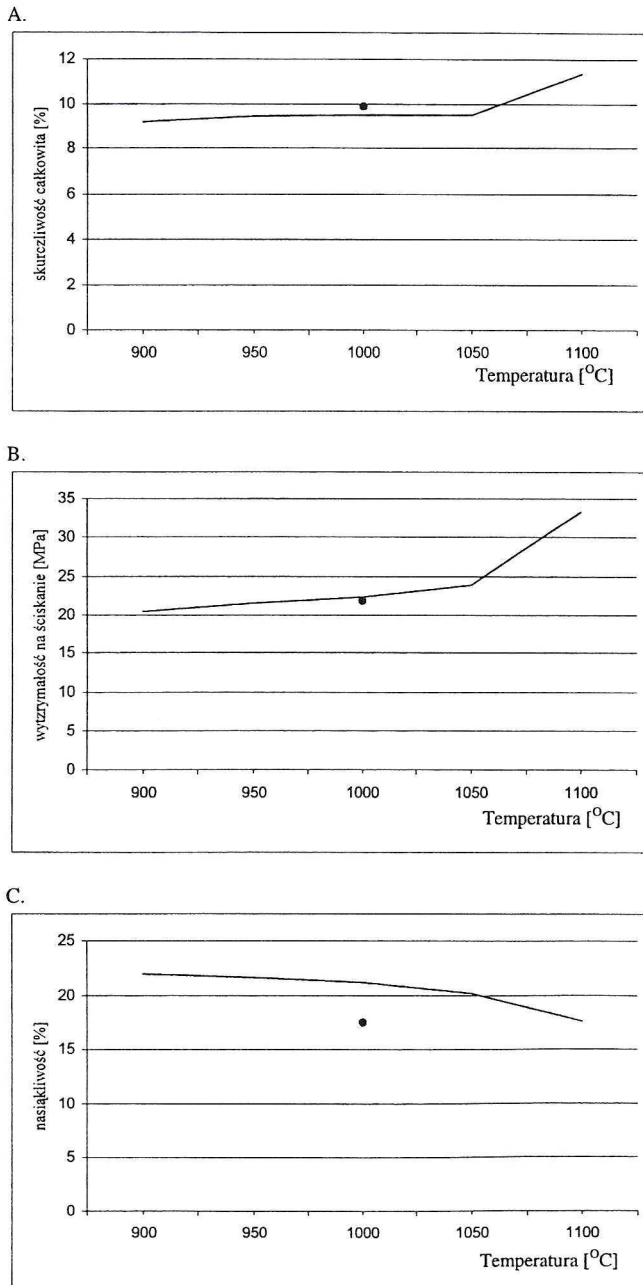
TABLE 4

Basic technological parameters of Krakowiec clay from the Kolbuszowa-Kupno deposit determined in raw state as well as after firing in laboratory furnace and in the furnace for fast firing of ceramic tiles

Parametry określone w stanie niewypalonym	Wartość	
Woda zarobowa [%]	27,27	
Skurczliwość wysychania [%]	7,0	
Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu [MPa]	3,2	
Parametry określone po wypaleniu	w piecu laboratoryjnym	w piecu do wypalania szybkościowego
Skurczliwość całkowita [%]		
900°C	9,19	9,9
950°C	9,46	
1000°C	9,50	
1050°C	9,55	
1100°C	11,38	
Nasiąkliwość po wypaleniu [%]		
900°C	22,00	17,5
950°C	21,64	
1000°C	21,14	
1050°C	20,17	
1100°C	17,63	
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]		
900°C	20,47	21,8
950°C	21,53	
1000°C	22,33	
1050°C	23,80	
1100°C	33,24	

Na podstawie przeprowadzonych laboratoryjnych badań technologicznych i wyników analizy chemicznej można stwierdzić, że ił krakowiecki ze złoża Kolbuszowa-Kupno w większości wykazuje cechy typowe dla surowców bardzo plastycznych (Tokarski i in. 1964).

W przypadku surowców tego typu istnieje potrzeba stosowania znacznej ilości wody zarobowej; charakteryzują się one dużym interwałem optymalnej ilości tej wody i wysoką skurczli-



Rys. 8. Zależność skurczliwości całkowitej (A), wytrzymałości na ściskanie (B) i nasiąkliwości (C) od temperatury wypalania próbek ilit ze złoża Kolbuszowa-Kupno. Kropką oznaczono wyniki otrzymane dla tworzywa wypalanego przez 48 minut w maksymalnej temperaturze 1000°C

Fig. 8. Relationship of the total shrinkage (A), compressive strength (B) and absorbability (C) from the firing temperature of clay samples from the Kolbuszowa-Kupno deposit. Data marked by full circles concerned ceramic body obtained by fast firing method during 48 minutes at maximal temperature 1000°C

TABELA 5

Porównanie właściwości iłu krakowickiego ze złoża Kolbuszowa-Kupno z bardzo plastycznymi surowcami ilastymi

TABLE 5

Properties of Krakowic clay from the Kolbuszowa-Kupno deposit compared to very plastic clayey raw materials

Parametr	Surowce ilaste bardzo plastyczne (Tokarski i in. 1964)	Ił ze złoża Kolbuszowa-Kupno
SiO ₂ [%]	41,6—78,1	53,4
Al ₂ O ₃ + TiO ₂ [%]	8,9—31,5	14,59
Topniki, w tym CaO [%]	3,5—26,9 0,9—15,0	10,51 6,59
SiO ₂ / Al ₂ O ₃ + topniki	1—4	2,58
Al ₂ O ₃ /topniki	1—4 ok.1	1,34
Zawartość ziarn <5 μm	50—90	55,2
Woda zarobowa [%]	25—45	27,27
Skurczliwość wysychania [%]	8—12	7,0

wością suszenia. Po wysuszeniu wykazują wysoką wytrzymałość mechaniczną. W porównaniu z innymi bardzo plastycznymi surowcami badany ił wykazuje korzystne właściwości: stosunkowo niską ilość wody zarobowej i mniejszą od typowej skurczliwość wysychania.

Wnioski

1. Skała ilasta ze złoża Kolbuszowa-Kupno ma charakter illitowy: wraz z illitem występuje kaolinit, smektyty i chloryty, a z minerałów nieelastycznych: kwarc, kalcyt i skalenie.

2. Analiza granulometryczna pozwala zaliczyć badaną skałę do mułków ilastych.

3. Na podstawie uziarnienia można wskazać na możliwość zastosowania tego surowca do produkcji wyrobów cienkościennych i pustaków.

4. Badany ił można zaliczyć do surowców bardzo plastycznych o niskiej, jak dla tej grupy surowców, ilości wody zarobowej i skurczliwości wysychania.

5. Współczynniki promieniotwórczości naturalnej f_1 i f_2 dla badanego iłu są znacznie niższe od wartości dopuszczalnych dla materiałów budowlanych.

6. Podczas wypalania kształtek wykonanych z badanego surowca wzrasta wytrzymałość i skurczliwość uzyskanego tworzywa oraz spada nasiąkliwość, przy czym proces ten ulega intensyfikacji w temperaturze 1050°C.

7. Podczas wypalania iłu wydzielają się wyłącznie: woda, dwutlenek węgla i cząsteczki pochodzące z fragmentacji tych dwóch związków.

8. Porównanie właściwości technologicznych ilitu ze złoża Kolbuszowa-Kupno, wypalonego metodą tradycyjną w piecu laboratoryjnym oraz metodą szybkościowego wypalania wskazuje na możliwość znacznego skrócenia czasu tego procesu bez istotnego wpływu na parametry technologiczne otrzymanego tworzywa.

Pracę wykonano częściowo w ramach badań własnych AGH (umowa nr 10.10.160.420) finansowanych w 1999 r. przez Komitet Badań Naukowych.

LITERATURA

- Bilans zasobów kopalni i wód podziemnych w Polsce. Roczniki za lata 1992—1998. Wyd. PIG, Warszawa.
- Bolewski A., Żabiński W. [red.], 1988 — Metody badań minerałów i skał. Wyd. Geol., Warszawa.
- Clauss U., 1997 — Possibilities and limits in regard to fast firing of products in the structural ceramics sector. *Ziegelind.* 5, 246—253.
- Dondi M., Fabbri B., Mingazzini C., 1997 — Mobilisierung von Chrom und Vanadium durch den Brand von bauerkeramischen Produkten. *Ziegelind.* 10, 685—696.
- Instrukcja nr 234/95, 1995 — Wytyczne badania promieniotwórczości naturalnej surowców i materiałów budowlanych. Instytut Techniki Budowlanej, Warszawa.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1993 — Biogeochemia pierwiastków śladowych. PWN, Warszawa.
- Kozydra Z., 1977 — Katalog wybranych złóż surowców ilastych ceramiki budowlanej w Polsce (red. S. Kozłowski). Wyd. Geol., Warszawa.
- Kozydra Z., Wyrwicki R., 1970 — Surowce ilaste. Wyd. Geol., Warszawa.
- Łydka K., 1985 — Petrologia skał osadowych. Wyd. Geol., Warszawa.
- Parsons A.J., Inglethorpe S.D.J., Morgan D.J., Durham A.C., 1997 — Evolved gas analysis (EGA) of brick clays. *J. Thermal Anal.* 48, 49—62.
- Pieńkowski B., 1998 — Promieniotwórczość w naszym środowisku. *Cer. Bud.* 1, 16.
- Polański A., 1974 — Geochemia i surowce mineralne. Wyd. Geol., Warszawa.
- Stoch L., 1957 — Niektóre zagadnienia termicznej analizy różnicowej minerałów. *Arch. Miner.* 21, 185—210.
- Tokarski Z., Kałwa M., Przybyłek A., Ropska H., Wolfke S., 1964 — Surowce ceramiki budowlanej. Pr. Kom. Nauk Techn. Ceramika I, Wyd. Geol., Warszawa.
- Winkler H.G.F., 1954 — Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse. *Ber. DKG* 31, H.10, 337—343.
- Wyrwicka K., Wyrwicki R., 1994 — Waloryzacja złóż kopalni ilastych w Polsce. Wyd. PIG, Warszawa.
- Wyszomirski P., 1997 — Wybrane pierwiastki śladowe w krajowych kaolinach i ilitach ceramicznych. Pr. Kom. Nauk Cer., *Ceramika* 54, 35—44.

KATARZYNA SZCZEPEK-WCISŁO, PIOTR WYSZOMIRSKI

CHARACTERISTICS OF KRAKOWIEC CLAY FROM KOLBUSZOWA-KUPNO DEPOSIT AS A MINERAL RAW MATERIAL

Key words

Clay rocks, Krakowiec clays, raw materials of building ceramics

Abstract

The Tertiary Krakowic clay deposit in Kolbuszowa-Kupno is one of the biggest in south-eastern Poland. The clay is illitic in character. Together with illite there occur other clay minerals (kaolinite, smectites, chlorites), non-clay ones (quartz, calcite, feldspars) and organic matter. Taking into account grain size distribution, one can point to the possibility of applying this mineral raw material for the production of such structural clay products as lightweight bricks and blocks. The clay studied is characterized by high plasticity as well as relatively low make-up water and drying shrinkage. The natural radioactivity coefficients f_1 and f_2 for the clay studied are significantly lower than permissible Polish limits for structural clay products and their raw materials. During firing of clay samples the compressive strength and shrinkage of the body increase while the permeability decreases. These processes are intensified at a temperature of 1050°C. During firing of the clay studied, mainly water vapour and carbon dioxide are released. The lack of the emission of such detrimental volatiles as SO_x and HF is advantageous from the environmental viewpoint. The comparison of technological properties of products made of clay of the Kolbuszowa-Kupno deposit, manufactured by traditional method and by fast firing method indicates that the time of the production process can be remarkably reduced without significant influence on technological parameters of the ceramic body obtained.