

**Zeszyty Naukowe**Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią
Polskiej Akademii Nauk

rok 2018, nr 106, s. 239–256

DOI: 10.24425/124392

Piotr WYSZOMIRSKI¹

Rozwady redivivus

Streszczenie: Jurajskie ility kaolinitowo-illitowe z Rozwady (rejon opoczyński) eksploatowano dla potrzeb zbudowanej w latach 1926–1928 fabryki szamotowych wyrobów ogniotrwałych w Opocznie. W okresie międzywojennym surowiec ten był podstawowym składnikiem zestawów, z których produkowano kwarcowo-szamotowe wyroby ogniotrwałe dla kadzi stalowniczych pracujących głównie w hutach górnośląskich. W roku 1990, w związku z drastycznie małym popytem na szamotowe wyroby ogniotrwałe, zakłady w Opocznie i związaną z nimi kopalnię Mroczków-Rozwady zamknięto. W ostatnich jednak latach nastąpił renesans wydobywania ility opoczyńskich dla potrzeb krajowego przemysłu ceramicznego. Został on zainicjowany budową w roku 2014 kopalni odkrywkowej w Borkowicach i – następnie – podjęciem eksploatacji ility ze złoża Rozwady I w roku 2017.

W kopalnie z Rozwad kaolinit wyraźnie przeważa nad illitem, zaś z minerałów nieilastych w zróżnicowanej ilości występuje kwarc. Ponadto – w podrzędnej ilości – stałym składnikiem jest substancja organiczna. Jej zmienny udział wpływa na barwę tej kopaliny i stanowi podstawę do wydzielenia odmiany jasno- i ciemnoszarej. Z petrograficznego punktu widzenia kopalina z Rozwad jest iłowcem, wzgl. mułowcem. Aktualnie surowiec ten znajduje zastosowanie w przemyśle płytek ceramicznych, które są wytwarzane w wielu zakładach zlokalizowanych w regionie opoczyńskim. Można przewidywać, że będzie on wykorzystywany w coraz większym stopniu, m.in. ze względu na ciągły wzrost cen surowców ilastych sprowadzanych z Ukrainy i znaczny koszt ich transportu.

Słowa kluczowe: ility kaolinitowo-illitowe, glinki opoczyńskie, Rozwady, płytki ceramiczne

Rozwady redivivus

Abstract: The Jurassic kaolinite-illite clays in Rozwady (Opoczno region) were exploited for the needs of the chamotte fireclay refractories plant in Opoczno built in the years 1926–1928. Until the World War II, these clays were a major component of ceramic sets used for manufacturing quartz-chamotte refractories applicable to steel-making ladles in the Upper Silesian steel works. In the year 1990, due to a drastically low demand for chamotte refractories in Poland, both the plant in Opoczno and the Mroczków-Rozwady clay underground mine were shut down. However, recent years have brought about a renewed interest in exploiting the Opoczno clays for the domestic ceramic industry. Clay mining was initiated in 2014 in the new open pit in Borkowice and has also continued as of 2017 exploiting the Rozwady I deposit.

¹ Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Tarnów; e-mail: p_wysz@pwszstar.edu.pl

In the clay raw material of Rozwady, kaolinite clearly predominates over illite, among the non-clay minerals quartz occurs in variable quantities, whereas the organic matter is a permanent but minor component. The quantity of the organic matter varies within the deposit and forms the basis to distinguish light and dark colored clays. Considering the petrographical reasons, the raw material of Rozwady represents rocks intermediate between claystones and mudstones. The Rozwady clays have been used by many plants producing tiles within the Opoczno region and it is predicted that their use will increase, as the prices of the clay raw materials imported from Ukraine is constantly growing and the cost of their transport is substantial.

Keywords: kaolinite-illite clays, Opoczno clays, Rozwady, ceramic tiles

Wprowadzenie

Iły kaolinitowo-illitowe wieku dolnojurańskiego – znane jako glinki opoczyńskie – od dziesiątków lat były eksploatowane w rejonie Opoczna i Przysuchy i wykorzystywane głównie do produkcji materiałów ogniotrwałych i kamionkowych wyrobów ceramicznych. W zależności od ich zalegania wydobycie prowadzono zarówno systemem odkrywkowym, jak i podziemnym, w stosunkowo płytkich kopalniach głębinowych. Zainteresowanie lokalnymi surowcami ilastymi wiąże się z powstaniem z końcem XIX wieku w Opocznie dwóch fabryk ceramicznych. Pierwsza z nich została założona w 1883 r. przez Jana Dziwulskiego oraz braci Józefa i Władysława Lange. Pierwotnie produkowano w niej cegłę czerwoną, ale już na początku XX wieku – płytki ceramiczne, które wytwarzane są do dnia dzisiejszego. Druga z opoczyńskich fabryk, którą była cementownia wzniesiona w 1898 r., została przebudowana w latach 1926–1928 na zakład produkujący szamotowe wyroby ogniotrwałe. Jego historia ściśle wiąże się z tzw. wojną celną między Polską i Niemcami (1925–1931) oraz z osobą wybitnego specjalisty w dziedzinie materiałów ogniotrwałych i późniejszego, wieloletniego wykładowcy Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie – profesora Jerzego Konarzewskiego (1899–1992). Opracował on w 1928 r. nowatorską wówczas technologię produkcji kwarcowo-szamotowych materiałów ogniotrwałych, w składzie których dominował il z pobliskich Rozwad w surowej (50%) i przeprażonej (17%) postaci (Redo 1995). Technologię tę z powodzeniem zastosowano w ówczesnej Fabryce Wyrobów Ceramicznych Opoczno SA. Wytwarzane w niej wyroby – przeznaczone dla hali odlewniczej stalowni hutniczych (m.in. słynna opoczyńska kadziówka) – z powodzeniem zastąpiły importowane przez górnośląskie huty materiały ogniotrwałe sprowadzane z zakładów ceramicznych w Siegersdorf (obecnie Zebrzydowa k. Bolesławca) na Dolnym Śląsku. Konieczność podjęcia krajowej produkcji szamotowych wyrobów ogniotrwałych była spowodowana wprowadzeniem wysokich cef zaporowych. W związku z tym dalszy ich import stał się niemożliwy, a to groziło poważnymi perturbacjami w międzywojennym, krajowym hutnictwie. Wytwarzane w tym czasie opoczyńskie wyroby ogniotrwałe wyróżniały się korzystnymi – gwarantowanymi przez producenta – cechami, takimi jak (Redo 1995):

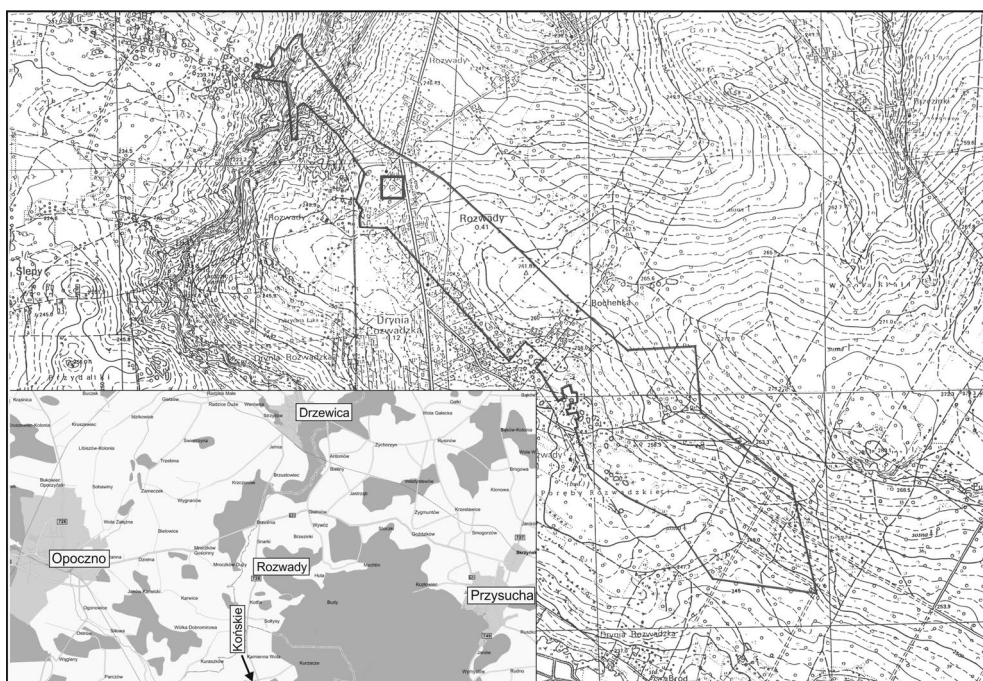
- zawartość $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ rzędu 32–34%,
- ogniotrwałość zwykła 1690°C,
- porowatość otwarta 16–20%,
- wytrzymałość na ściskanie min. 40 MPa,

- odpowiednia odporność na nagłe zmiany temperatury wynosząca 6–10 zmian,
- wysoka odporność na działanie tlenków żelaza i manganu oraz zasadowego żużla.

Surowiec ilasty z Rozwad był przez dziesiątki lat stosowany w Opoczyńskich Zakładach Materiałów Ogniotrwałych do produkcji wyrobów szamotowych. W ostatnim okresie ich działalności wytwarzano – obok tradycyjnych wyrobów dla hali lejniczej stalowni hutniczych – także szamotowe wyroby izolacyjne, zarówno w wersji standardowej, jak i o podwyższonej zawartości Al_2O_3 . Niestety, drastycznie malejące zapotrzebowanie na szamotowe materiały ogniotrwałe spowodowało, że w 1991 r. zakłady opoczyńskie – a wraz z nimi podziemna kopalnia Mroczków-Rozwady – zostały zlikwidowane.

Przed I wojną światową i w okresie międzywojennym surowiec ilasty z Rozwad stosowano też do wyrobu płytek podłogowych w opoczyńskiej fabryce Dziewulski i Lange. W ówczesnych zestawach surowcowych stanowił on początkowo uzupełnienie wysokiej jakości surowca ilastego barwy białej, który sprowadzano z okolicy Sławiańska w guberni charkowskiej (obecnie obwód doniecki) na Ukrainie (Grabowski 2016). Surowiec ten pochodził z jednej z kopalń zlokalizowanych na północ od Doniecka, przypuszczalnie działającej na złożu czasowjarskim, z którego wydobywano il kaolinitowy już od 1900 r. Sytuacja zmieniła się po zakończeniu I wojny światowej, w wyniku której kopalnia ta znalazła się w granicach ZSRR. Spowodowała ona, że produkcja płytek ceramicznych – którą wznowiono w Opocznie w 1924 r. – była mniejsza, m.in. ze względu na problemy w zaopatrzeniu surowcowym. Później jednak, a zwłaszcza po II wojnie światowej trudności te zostały złagodzone. Stało się to możliwe w ówczesnych warunkach politycznych i w systemie gospodarki nakazowo-rozdzielczej. Zgodnie z nim niektóre podziemne kopalnie ilów – znajdujące się wcześniej w resorcie przemysłu materiałów ogniotrwałych – były przekazywane producentom płytek ceramicznych. Cechą charakterystyczną jurajskich kopalni ilastych występujących w okolicach Opoczna i Przysuchy jest bowiem zmiana ich składu mineralnego wraz z głębokością zalegania. Obserwuje się w nich przejście od wyżej zalegających, ogniotrwałych odmian kaolinitowych do niżej występujących, nieogniotrwałych odmian kaolinitowo-illitowych. Te ostatnie odpowiadają zaś kryteriom wymaganym od surowców ilastych przeznaczonych do produkcji płytek ceramicznych. Niestety, tak się nie stało z początkiem lat pięćdziesiątych ubiegłego wieku. W rezultacie – jak już wcześniej wspomniano – podziemna kopalnia ilów w Rozwadach została zamknięta w 1990 r. Wydaje się, że jedną z przyczyn takiego stanu był brak zainteresowania ze strony producentów płytek ceramicznych, którzy nastawieni byli na import tanich wówczas ukraińskich surowców ilastych. Na ich atrakcyjność składał się też niski koszt transportu kolejowego. W ostatnich jednak latach ekonomiczne uwarunkowania importu ukraińskich surowców ilastych zasadniczo się pogorszyły. Tak więc producenci płytek ceramicznych zwrócili ponownie uwagę na krajowe surowce ilaste, zwłaszcza te występujące w bliskim sąsiedztwie większości zakładów produkcyjnych, tj. w rejonie Opoczna i Przysuchy. W związku z tym zaistniały korzystne warunki do podjęcia w 2013 r. eksploatacji kopaliny ilastej ze złoża Borkowice II (Wyszomirski 2015), wydzielonego z północno-zachodniej części złoża Borkowice-Radestów oraz wznowienia w 2017 r. wydobywania ze złoża Rozwady-Mroczków. Niewyeksplloatowane zasoby ilów z tego ostatniego złoża są stosunkowo duże i odpowiadają wyróżnianym w przemyśle materiałów ogniotrwałych gatunkom G-4 i G-5 (Poręba i Wyszomirski 2000). Zostały one

już kilkanaście lat temu uznane jako potencjalnie przydatne do produkcji płytek ceramicznych (Wyszomirski i Poręba 2000). Wznowienie eksploatacji metodą odkrywkową nastąpiło na wydzielonym z dawnego, dużego złoża Rozwady-Mroczków (o powierzchni 66,4 ha; igs.pgi.gov.pl) złożu Rozwady I (rys. 1) o bilansowych zasobach geologicznych wynoszących 128 tys. t (Szufflicki i in. 2018). Działalność ta została podjęta w 2017 r. przez firmę WiS-Group z Opoczna.



Rys. 1. Część SE dawnego złoża Rozwady-Mroczków (Poręba i Wyszomirski 2000) wraz z wydzielonym z niego złożem Rozwady I

Fig. 1. SE part of the former Rozwady-Mroczków deposit together with the Rozwady I deposit separated from it

1. Dolnojurajskie ropy jasnowypalające się z północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich i ich zmienność

Dolnojurajskie ropy jasnowypalające się z północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich – a więc występujące m.in. w rejonie Przysuchy – były dawniej stosowane przede wszystkim do produkcji szamotowych wyrobów ogniotrwałych. W związku z tym w starszej literaturze zarówno geologicznej (Kozydra 1968), mineralogicznej (Stoch i Sikora 1968), jak i surowcowo-technologicznej (Drożdż 1967; Maziarz 1970) były one określane mianem

iłów ogniotrwałych. Później uznano, że bardziej właściwe jest nawiązanie do ich składu mineralnego i stosowanie nazwy ily kaolinitowe, wzgl. ily kaolinitowo-illitowe (Wyszomirski i Poręba 2000). Ily te występują najczęściej w obrębie serii rudonośnej (zarzeckiej) oraz w warstwach zagajskich. Pokłady tej kopaliny są niekiedy pozbawione minerałów żelaza. Przeważnie jednak przechodzi ona stopniowo wraz z zapadaniem warstw i wzrostem głębokości zalegania w łupki ilaste z syderytem. Pojawieniu się skupień tego minerału towarzyszy na ogół zanik ogniotrwałych odmian iłów i przejście w kopalinę o zwiększonym udziale illitu. Niekiedy jednak – mimo podwyższonej zawartości Fe_2O_3 – nie stwierdza się występowania w niej syderytu. Żelazo występuje wówczas – obok wielu innych domieszek izomorficznych – w strukturze illitu, zarówno na drugim, jak i na trzecim stopniu utlenienia. Według Borkowskiej i Smulikowskiego (1973) minerał ten może zawierać 4,0–5,7% Fe_2O_3 i 0,4–1,5% FeO. Podwyższona zawartość żelaza w illicie jest m.in. przyczyną nieogniotrwałego charakteru surowca zawierającego ten minerał. Nie stanowi to jednak przeszkody w jego wykorzystaniu w zestawach surowcowych do produkcji niektórych gatunków gresowych płytek ceramicznych. Obecność w nich – obok alkaliów – niewielkiej ilości żelaza sprzyja bowiem pożądanej podatności tworzywa ceramicznego do jego zagęszczenia. Tak więc nieogniotrwałe ily kaolinitowo-illitowe mogą być z powodzeniem stosowane w wytwórczości ceramicznej tego rodzaju.

2. Metody i zakres badań

Do przeprowadzonych badań surowcowych przeznaczono dwie reprezentatywne próbki iltu barwy jasnoszarej (symbol 1318) i ciemnoszarej (symbol 1319). Zostały one pobrane w sierpniu 2017 r. z odkrywki, wykonanej w złożu Rozwady I. Próbkę poddano następującym badaniom składu fazowego, chemicznego i ziarnowego:

- analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym, na standardowych preparatach (grubość 0,02 mm), przy użyciu uniwersalnego mikroskopu polaryzacyjnego OLYMPUS BX 51 z kamerą BP12 do wykonywania mikrografii techniką cyfrową;
- analiza rentgenograficzna metodą DSH przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert APD PW 3020 i zastosowaniu następujących parametrów pomiaru: promieniowanie $\text{CuK}\alpha$, refleksyjny monochromator grafitowy, napięcie lampy 35 kV, prąd lampy 30 mA, rejestracja krokowa: krok = $0,05^\circ 2\theta$, czas zliczania przypadający na jeden krok = 1 sek. Analizę rentgenograficzną wykonano stosując metodykę podaną przez Brindley'a i Browna (1980). Polega ona na wykonaniu analiz próbek surowej w stanie powietrznie suchym, po jej nasyceniu glikolem etylenowym i po prażeniu w temperaturze 560°C . Taki tok postępowania jest niezbędny z uwagi na często zachodzącą koincydencję refleksów rentgenowskich, które pochodzą od różnych minerałów ilastych;
- analiza termiczna przy zastosowaniu urządzenia firmy Netsch (Niemcy), które umożliwia równoczesne wykonanie różnicowej skaningowej analizy kalorymetrycznej DSC, analizy termograwimetrycznej TG i różniczkowej analizy termograwimetrycznej DTG. Warunki przeprowadzonych pomiarów były następujące: zakres tempera-

turowy: 25–1100°C, szybkość ogrzewania: 10 K/min., atmosfera pomiaru: powietrze, rodzaj tygla: Al₂O₃;

- analiza chemiczna w odniesieniu do pierwiastków głównych i podrzędnych przy wykorzystaniu metody ICP AES (*inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy*) oraz pierwiastków śladowych (metody ICP AES oraz INAA, tj. *instrumental neutron activation analysis*);
- oznaczenie zawartości węgla organicznego TOC i węgla nieorganicznego TIC przy użyciu analizatora CR-12 firmy LECO (USA);
- analiza granulometryczna przy wykorzystaniu analizatora wielkości cząstek Mastersizer 2000, działającego na zasadzie dyfrakcji laserowej. Urządzenie to umożliwia pomiar wielkości ziaren w zakresie od 0,02 do 2000 μm;
- badania podatności badanego surowca do termicznego zagęszczenia metodami:
 - dylatometryczną przy użyciu dylatometru mechanicznego DIL 402 CD firmy Netsch (Niemcy),
 - mikroskopii wysokotemperaturowej przy użyciu urządzenia firmy Misura HSM (Włochy).

3. Wyniki badań

3.1. Analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym

!ł barwy jasnoszarej (próbka 1318)

Skała wykazuje barwę jasnoszarą z wyraźnie zaznaczoną laminacją poziomą z laminami o miąższości 0,5–2 mm. Ponadto w obrazie mikroskopowym znacznie rzadziej spotyka się laminację przekątną. Poszczególne laminy różnią się składem mineralnym, uziarnieniem oraz barwą. Laminy jaśniejsze składają się głównie z ostrokrawędzistych ziaren kwarcu i – rzadziej – skaleni oraz nielicznych, stosunkowo dużych blaszek muskowitu (do 0,1 mm). Pomiędzy ziarnami występuje skąpe ilaste matriks, złożone głównie z mikrokrystalicznego kaolinitu z domieszką illitu i drobnych blaszek mik. Wskazują na to wyniki analizy rentgenograficznej i termicznej, które przedstawiono w dalszej części tej pracy. Wielkość większości ziaren nie przekracza 0,05 mm, sporadycznie zbliżając się do 0,1 mm (fot. 1). Laminy ciemniejsze składają się głównie z ilastego matriks, w którym rozproszone są bardzo liczne blaszki muskowitu ułożone zgodnie z laminacją skały. Ich wielkość wynosi na ogół 0,05–0,1 mm, sporadycznie dochodząc do 0,2 mm. Pomiędzy blaszkami muskowitu widoczne są nieliczne, ostrokrawędziste ziarna kwarcu o wielkości do 0,08 mm oraz podobnej wielkości uwęglone szczątki organiczne (fot. 2). Laminacja skały jest często zaburzona w pobliżu uwęglonych fragmentów korzeni roślin.

Na podstawie cech strukturalno-teksturalnych oraz składu mineralnego można stwierdzić, że badaną skałą jest mułowiec.

Il barwy ciemnoszarej (próbka 1319)

Skała ta jest masywna, krucha, makroskopowo bezstrukturalna. Jej uziarnienie mieści się w zakresie frakcji iłowej. Makroskopowo widoczne są niewielkie (do 5 mm) skupienia uwęglonej substancji organicznej.

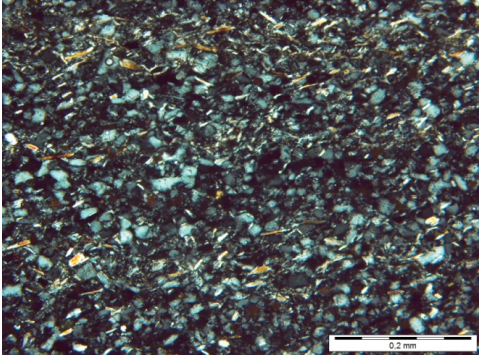
W obrazie mikroskopowym próbka ujawnia słabo zaznaczoną laminację smużystą, często poprzerywaną przez liczne powierzchnie ześlizgu bądź zaburzoną przez ślady penetracji organizmów mułozernych. Nieregularne, silnie powyginane laminy mają miąższość od 0,1 do 1 mm. Są w różnym stopniu impregnowane rozproszoną substancją organiczną. Zawierają też liczne, wydłużone fragmenty uwęglonej substancji organicznej ułożone zgodnie z laminacją (fot. 3). W składzie mineralnym zdecydowanie dominują wybitnie drobnoziarniste minerały ilaste. Są one reprezentowane przede wszystkim przez kaolinit oraz minerały z grupy mik: illit i muskowit. Wskazują na to wyniki analizy rentgenograficznej i termicznej, które przedstawiono w dalszej części tej pracy. Tylko sporadycznie spotyka się cienkie (do 0,2 mm) laminy wzbogacone w pył kwarcowy z nielicznymi skaleniami oraz pojedyncze, większe (ok. 0,05 mm) ziarna kwarcu (fot. 4). Podobnie jak w poprzednio opisaną próbkę 1318, miejscami widoczne są uwęglone fragmenty korzeni roślin.

Na podstawie cech strukturalno-teksturalnych oraz składu mineralnego należy zaklasyfikować badaną skałę jako iłowiec bezwapnisty.

3.2. Analiza rentgenograficzna

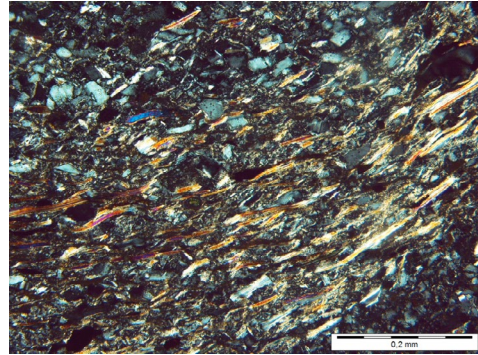
Badania rentgenograficzne jasnoszarej odmiany iłu z Rozwad (próbka 1318) wykazały, że głównymi jego składnikami są kaolinit i kwarc oraz występujące w mniejszej ilości minerały z grupy mik: muskowit i illit (rys. 2). Ponadto stwierdzono niewielkie domieszki chlorytu i skaleni oraz minerału fosforanowego z grupy crandallitu. Rodzaj minerałów ilastych potwierdzają wyniki przeprowadzonych testów Brindley'a-Browna. Po nasyceniu preparatu glikolem etylenowym niskokątowe pozycje refleksów kaolinitu, illitu, wzgl. mik i chlorytu nie ulegają zmianie. Po wyprażeniu jednak preparatu w 560°C refleksy illitu, wzgl. mik i chlorytu pozostają, znikają zaś refleksy pochodzące od kaolinitu.

Skład fazowy ciemnoszarej odmiany iłu (próbka 1319) jest bardzo zbliżony do opisanej wyżej próbki 1318. Głównymi składnikami tej skały są minerały ilaste reprezentowane przez kaolinit i minerały z grupy mik (illit, muskowit). Refleksy tych ostatnich pokrywają się, co utrudnia rentgenograficzną identyfikację. W tym jednak przypadku analiza mikroskopowa jednoznacznie wskazuje na obecność muskowitu. Kwarc występuje w mniejszej ilości, natomiast niewielkie domieszki stanowią: chloryt, skalenie, minerał mieszanopaketowy illit/smektyt oraz minerał fosforanowy z grupy crandallitu. Na obecność tego ostatniego – często występującego w podrzędnej ilości w iłach z północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich minerału (Wyszomirski i in. 1996) – wskazuje słaby, nieskoincydowany z innymi refleks 5,74 Å (ok. 15,4° 2 θ). Występowanie chlorytu i minerału mieszanopaketowego illit/smektyt potwierdzają wyniki testu Brindley'a-Browna (rys. 2). Po nasyceniu preparatu glikolem etylenowym pozycje niskokątowych refleksów tych faz nie ulegają zmianie. Zmienia się



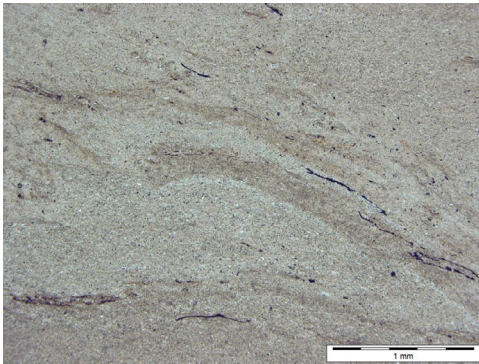
Fot. 1. Fragment jasnej laminy z licznymi, ostrokrawędzistymi ziarnami kwarcu oraz blaszkami muskowitu (żółte barwy interferencyjne). Mułowiec z Rozwad (próbka 1318). Mikrofotografia, polaryzatory skrzyżowane

Phot. 1. A fragment of light coloured lamina with many angular grains of quartz and muscovite flakes (yellow interference colors). A mudstone of Rozwady (sample 1318). Microphotography, crossed polarizers



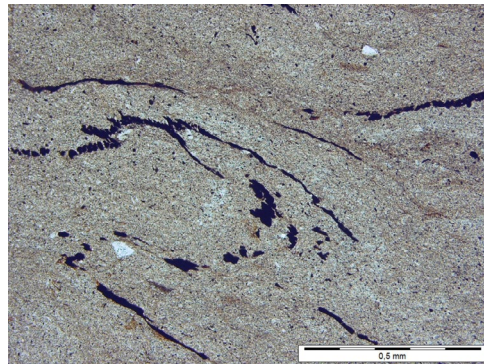
Fot. 2. Fragment skały z licznymi blaszkami muskowitu (żywe barwy interferencyjne), ułożonymi zgodnie z laminacją skały. Mułowiec z Rozwad (próbka 1318). Mikrofotografia, polaryzatory skrzyżowane

Phot. 2. A fragment of a darker colored lamina with many muscovite flakes (strong interference colours) arranged parallel to the lamination of the rock. A mudstone of Rozwady (sample 1318). Microphotography, crossed polarizers



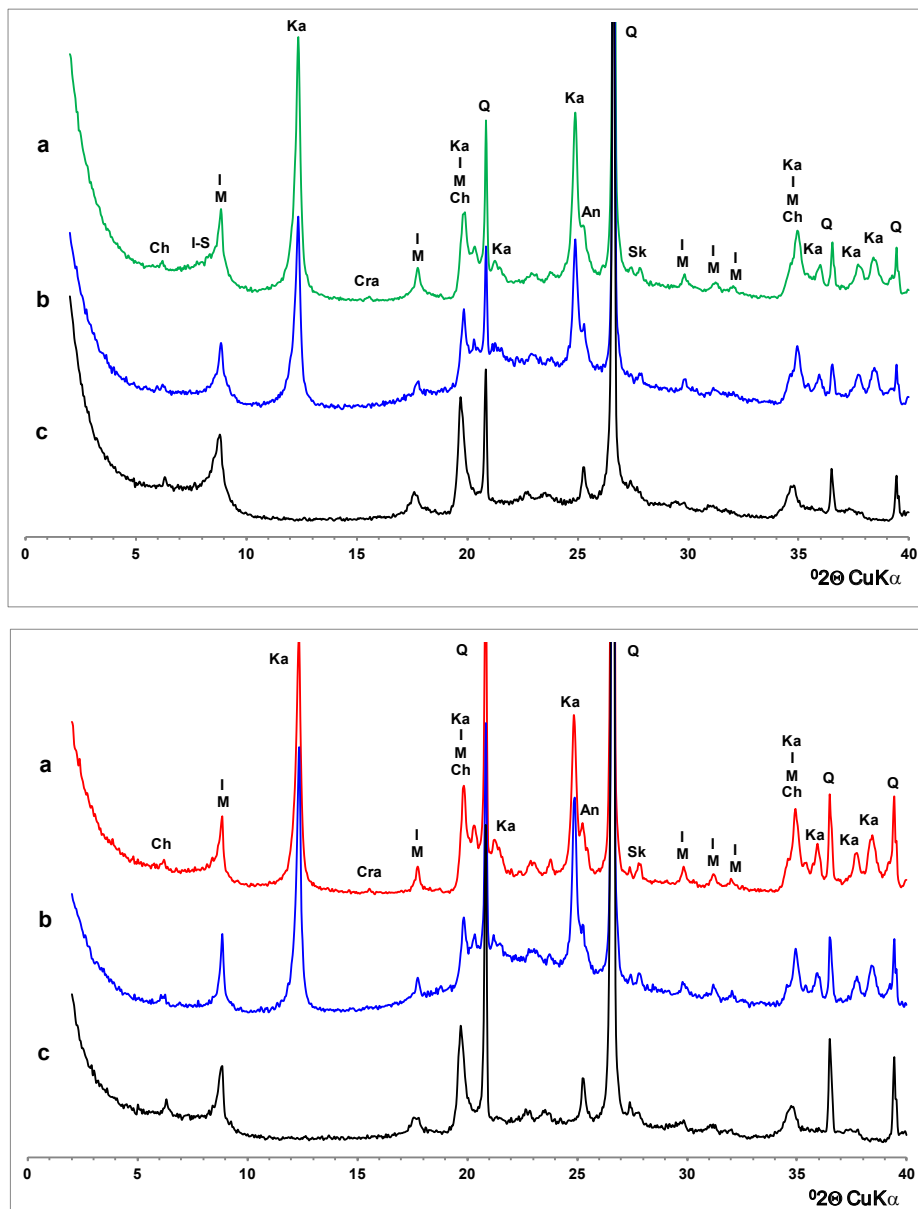
Fot. 3. Zaburzona laminacja w iłowcu. W laminach widoczne wydłużone, czarne smugi uwęglonej substancji organicznej. Iłowiec bezwapnisty (próbka 1319). Mikrofotografia, jeden polaryzator

Phot. 3. Disturbed lamination in a claystone. Elongated, darker streaks within the laminae represent carbonized organic matter. A carbonate-free claystone of Rozwady (sample 1319). Microphotography, one polarizer



Fot. 4. Duże ziarna kwarcu (bezbarwne) i uwęglone fragmenty korzeni roślin (czarne) rozproszone w ilastym tle. Iłowiec bezwapnisty (próbka 1319). Mikrofotografia, jeden polaryzator

Phot. 4. Large quartz grains (colourless) and carbonized fragments of plant roots (black) are dispersed within the clay background. A carbonate-free claystone of Rozwady (sample 1319). Microphotography, one polarizer



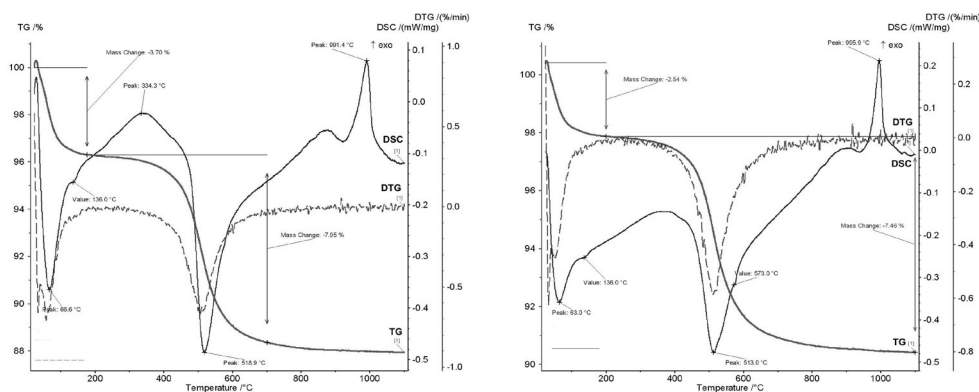
Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie jasnoszarej (próbka 1318; góra) i ciemnoszarej (1319; dół) odmiany surowca ilastego z Rozwad analizowanych w stanie powietrznie suchym (a), po nasyceniu glikolem etylenowym (b) i po wyprażeniu w 560°C (c). Objasnienia: An – anataz, Ch – chloryt, Cra – crandallit, I – illit, I-S – illit/smektyt, Ka – kaolinit, M – mika, Q – kwarc, Sk – skalenie

Fig. 2. X-ray patterns of the light-grey (sample 1318, top) and dark-grey (sample 2B, bottom) varieties of the clay raw material from Rozwad analyzed in the air-dry state (a), after saturation with ethylene glycol (b), and after heating at 560°C (c). Explanations: An – anatase; Ch – chlorite, Cra – crandallite, I – illite, I-S – illite/smectite, Ka – kaolinite, M – mica, Q – quartz, Sk – feldspar

jedynie profil refleksu 10 Å (ok. $8,8^\circ 2\theta$) minerałów z grupy mik, co sugeruje obecność minerału mieszanopakietowego illit/smektyt. Po wyprażeniu preparatu w 560°C refleksy chlorytu i mik pozostają, podczas gdy refleksy pochodzące od kaolinitu znikają.

3.3. Analiza termiczna (DSC, TG, DTG)

Na krzywych DSC (rys. 3) zaznacza się przede wszystkim obecność substancji ilastej, tj. kaolinitu i illitu. Świadczą o tym charakterystyczne dla tych minerałów efekty: endotermiczny z ekstremum w temperaturze ok. $510\text{--}520^\circ\text{C}$ i egzotermiczny z maksimum w temperaturze niemal 1000°C . Pierwszy z nich jest związany z procesem dehydroksylacji tych faz, z których kaolinit zapewne reprezentuje odmianę D o zaburzonej strukturze. Wskazuje na to wyraźnie niższa wartość tej temperatury (Jasmund i Lagaly 1993), która dla kaolinitu o dobrze uporządkowanej strukturze (kaolinit Tc) jest wyższa i wynosi ok. 560°C . Efekt egzotermiczny związany jest zaś z syntezą nowej fazy powstającej kosztem produktów rozkładu kaolinitu i illitu, tj. fazy spinelopodobnej. Ponadto wyraźnie widoczny, rozmyty efekt egzotermiczny – zarejestrowany na krzywej DSC ciemnoszarej odmiany ilu z Rozwad (próbka 1319) z maksimum w temperaturze ok. 334°C – świadczy o obecności podrzędnej ilości substancji organicznej. Z kolei na krzywych termogravimetrycznych TG obu odmian badanych ilów zarejestrowano w zakresie temperatur $200\text{--}700^\circ\text{C}$ nieco różniący się ubytek masy. Wynosi on $7,46\%$ mas. (odmiana jasnoszara) i $7,95\%$ (odmiana ciemnoszara). Wiąże się on m.in. z większym udziałem substancji organicznej w tej drugiej próbce. Zarejestrowany w niższej temperaturze – w zakresie $25\text{--}200^\circ\text{C}$ – ubytek masy odpowiada zaś dehydratacji substancji ilastej. Jego wartość jest większa dla ciemnoszarej odmiany ilu ($3,70\%$), co wiąże się z podwyższoną w niej zawartością substancji ilastej w porównaniu z jasnoszarą odmianą surowca ($2,54\%$).



Rys. 3. Termogramy (DSC, TG, DTG) jasnoszarej (próbka 1318; strona lewa) i ciemnoszarej (próbka 1319, strona prawa) odmiany surowca ilastego z Rozwady

Fig. 3. Curves of thermal analysis (DSC, TG, DTG) of the light-grey (sample 1318; left) and dark-grey (sample 1319, right) varieties of the clay raw material from Rozwady

3.4. Analiza chemiczna w odniesieniu do pierwiastków głównych, podrzędnych i śladowych

TABELA 1. Analiza chemiczna (w % mas.) składników głównych surowca ilastego ze złoża Rozwady I (1318, 1319) w porównaniu z danymi pochodzącymi z dokumentacji geologicznej złoża Mroczków po Upadzie (Poręba i Wyszomirski 2000)

TABLE 1. Major chemical components (wt.%) of the clay raw material from Rozwady I deposit (1318, 1319) compared with data from geological documentation of Mroczków po Upadzie deposit

Składnik	1318*	1319**	Złoże Mroczków Po Upadzie
SiO ₂	54,86	52,81	49,67–56,67
Al ₂ O ₃	26,95	26,23	26,67–30,06
Fe ₂ O ₃	1,35	2,17	1,68–3,38
TiO ₂	1,30	1,20	n.o.
CaO	0,22	0,31	0,59–1,41
MgO	0,59	1,02	1,07–1,45
MnO	<0,01	0,01	n.o.
K ₂ O	2,02	3,02	2,47–2,85
Na ₂ O	0,10	0,12	0,14–0,31
P ₂ O ₅	0,10	0,11	n.o.
Strata prażenia	11,11	12,56	8,63–13,24

* Odmiana jasnoszara.

** Odmiana ciemnoszara.

n.o. – nie oznaczono.

Zawartość głównych składników chemicznych w jasno- i ciemnoszarej odmianie iłu jest generalnie zbliżona do przedziałów zmienności porównawczego surowca ilastego z Rozwad, którego analiza chemiczna pochodzi z dokumentacji geologicznej wykonanej w 1965 r. (tab. 1). Obie odmiany badanego iłu charakteryzują się zbliżonym udziałem Al₂O₃ wynoszącym 26–27% mas., który jest typowy dla kaolinitowo-illitowych surowców ilastych. Na znaczny udział mik reprezentowanych przez illit i muskowit wskazuje też podwyższona – zwłaszcza w ciemnoszarej odmianie iłu – zawartość K₂O. Tlenki barwiące – których obecność decyduje w dużej mierze o możliwości wykorzystania surowca ilastego w przemyśle ceramicznym – występują w umiarkowanej (dotyczy to Fe₂O₃), wzgl. podwyższonej (w przypadku TiO₂) ilości. Zawartość Fe₂O₃ w odmianie jasnoszarej (próbka 1318) i ciemnoszarej (1319) wynosi odpowiednio 1,35 i 2,17%. Z kolei drugi z tlenków barwiących, tj. TiO₂ występuje w ilości wyraźnie przekraczającej 1% (próbka 1318 – 1,30%, 1319 – 1,20%). Taki udział tego składnika jest typowy dla ilów opoczyńskich pochodzących zarówno z eksploatowanych (Borkowice; Wyszomirski 2015), jak i nieeksploatowanych już złóż, takich jak: Zapniów, Żarnów, Jakubów, Stara Góra (Wyszomirski i in. 1996).

TABELA 2. Pierwiastki podrzędne i śladowe [ppm] w surowcu ilastym ze złoża Rozwady I

TABLE 2. Subordinate and trace elements [ppm] of the clay raw material from the Rozwady I deposit

Symbol pierwiastka	Próg detekcji	1318	1319	Symbol pierwiastka	Próg detekcji	1318	1319
Au [ppb]	5	<5	<5	Sb	0,2	1,1	1,3
Ag	0,5	<0,5	<0,5	Sc	0,1	18,9	21,6
As	2	4	<2	Se	3	<3	<3
Ba	3	392	460	Sr	2	222	106
Be	1	3	7	Ta	1	< 1	< 1
Bi	2	<2	<2	Th	0,5	21,1	18,4
Br	1	<1	<1	U	0,5	5,9	4,7
Cd	0,5	<0,5	<0,5	V	5	145	193
Co	1	33	37	W	3	< 3	< 3
Cr	1	199	168	Y	1	30	40
Cs	0,5	13,5	16,5	Zn	1	42	40
Cu	1	55	40	Zr	2	237	196
Hf	0,5	5,2	5,5	REE: La	0,2	65,4	61,4
Hg	1	<1	<1	Ce	3	129	119
Ir	5	<5	<5	Nd	5	73	62
Mo	2	3	<2	Sm	0,1	9,2	8,2
Ni	1	113	107	Eu	0,1	2,0	1,7
Pb	5	15	11	Tb	0,5	<0,5	<0,5
Rb	20	360	240	Yb	0,1	3,0	3,6
S [%]	0,001	0,072	0,028	Lu	0,05	0,42	0,45

Stosowane symbole: 1318 – jasnoszara odmiana iłu, 1319 – ciemnoszara odmiana iłu.

Dla iłu z Rozwad charakterystyczna jest też – podobnie jak i dla innych iłów opoczyńskich (Wyszomirski i in. 1996) – zawartość P_2O_5 na poziomie ok. 0,1% mas. Wiąże się ona z występowaniem śladowych – trudno wykrywalnych standardowymi metodami analizy fazowej – ilości minerałów fosforanowych z grupy crandallitu. Spostrzeżenie to potwierdza podwyższona – w grupie pierwiastków śladowych (tab. 2) – zawartość baru oraz lekkich pierwiastków ziem rzadkich (lantan, cer, neodym), które występują w strukturze tych fosforanów. Biorąc pod uwagę bezwzględną zawartość poszczególnych pierwiastków śladowych w analizowanych iłach zwracają też uwagę: rubid, stront, chrom, wanad i cyrkon. Podwyższona zawartość rubidu strontu jest związana o obecnością relików skaleni w badanych iłach. Pierwiastki te bowiem często występują w tych minerałach jako domieszki izomorficzne. Z kolei chrom jest niekiedy stwierdzany w strukturze minerałów ilastych, wzgl. sorbowany – podobnie jak wanad – na powierzchni ich ziaren. Ponadto pod względem geochemicznym wanad jest bardzo zbliżony do żelaza i może podstawiać ten pierwiastek w strukturze wodorotlenkowych i tlenkowych minerałów żelaza, których obecność w iłach

z Rozwad została wykazana m.in. w badaniach mikroskopowych. Z kolei pierwiastek cyrkon świadczy o występowaniu podrzędnej, wzgl. śladowej ilości minerału cyrkonu $Zr[SiO_4]$. Wszystkie te pierwiastki śladowe występują w ilości rzędu setek ppm.

Ze względu na obecność substancji organicznej w badanych próbkach ich analizę chemiczną w odniesieniu do pierwiastków głównych, podrzędnych i śladowych uzupełniono o oznaczenie zawartości węgla organicznego TOC i węgla nieorganicznego TIC. Zawartość TOC w jasno- i ciemnoszarej odmianie ilitu wynosi odpowiednio 0,52% mas. i 0,85% mas. Są to ilości stosunkowo duże, biorąc pod uwagę wymagania niektórych dziedzin przemysłu ceramicznego, takich jak np. produkcja płytek gresowych metodą szybkiego wypalania. Ze względu na krótki czas obróbki termicznej – wynoszący zaledwie ok. 45 minut od załadunku surowych płytek do pieca rolkowego do odbioru wypalonego produktu – wymagania dotyczące zawartości węgla organicznego w surowcu ilitym przeznaczonym do tego celu są bardzo ostre. Tak więc – zdaniem de la Torre'a i in. (1996) – zawartość ta nie powinna przekraczać 0,3% mas. W związku z tym omawiane ility należy poddać przeróbce przed ich wykorzystaniem w celu obniżenia zawartości substancji organicznej.

W uzupełnieniu należy podać, że w obu badanych próbkach nie stwierdzono jakiegokolwiek zawartości węgla nieorganicznego TIC. Jest to związane z brakiem w nich związków węglanowych, zwłaszcza takich jak kalcyt $CaCO_3$ i dolomit $CaMg[CO_3]_2$.

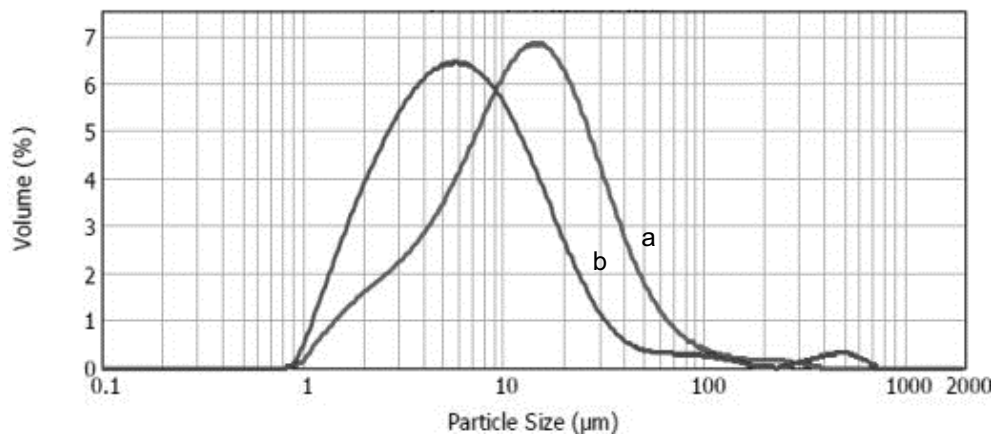
3.5. Analiza granulometryczna

Na podstawie przeprowadzonych analiz jasnoszarego (próbka 1318) i ciemnoszarego (1319) surowca ilitowego stwierdzono, że wartości ich median są wyraźnie zróżnicowane i wynoszą odpowiednio: 12,7 i 6,1 μm . Z porównania tych wielkości widać, że próbka 1318 jest bardziej gruboziarnista. Wiąże się to z podwyższoną w niej zawartością kwarcu, którego uziarnienie w surowcach ilitowych jest z reguły wyraźnie większe w porównaniu z minerałami ilitowymi. Jest to także zgodne z wynikami analizy mikroskopowej (pkt. 3.1), na podstawie której stwierdzono, że próbka 1318 reprezentuje mułowiec, a więc skałę grubiej ziarnistą w porównaniu z ilitem (próbka 1319).

Stosunkowo grube uziarnienie surowca ilitowego z Rozwad może stwarzać potrzebę modyfikacji technologicznych właściwości plastycznych mas ceramicznych przygotowanych z jego udziałem. Nie powinno ono jednak stanowić przeszkody w stosowaniu tego surowca w technologiach ceramicznych stosujących formowanie wyrobów z mas suchych i półsuchych.

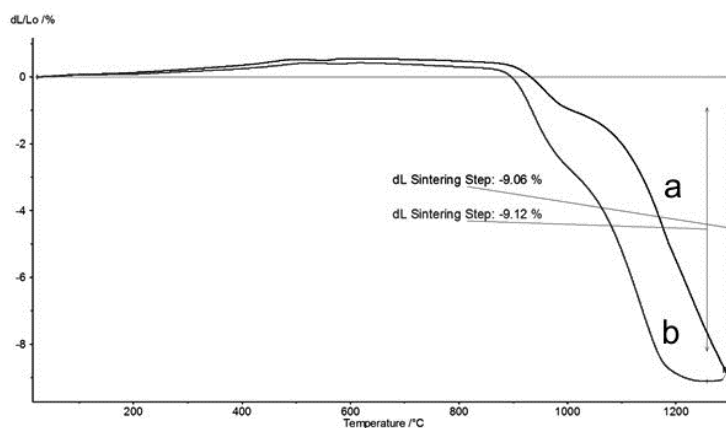
3.6. Badania nad podatnością surowca ilitowego do jego termicznego zagęszczenia

Badania te przeprowadzono metodami: dylatometryczną i mikroskopii wysokotemperaturowej. Jak wynika z krzywych dylatometrycznych (rys. 5), obie próbki wykazują początkowo niewielką rozszerzalność. Jest ona większa dla surowca ilitowego barwy jasnoszarej



Rys. 4. Krzywe populacyjne składu ziarnowego jasnoszarej (próbka 1318; a) i ciemnoszarej (próbka 1319; b) odmiany surowca ilastego ze złoża Rozwady I

Fig. 4. Population curves of grain-size composition of light-grey (sample 1318; a) and dark-grey (sample 1319; b) varieties of the clay raw material from the Rozwady I deposit



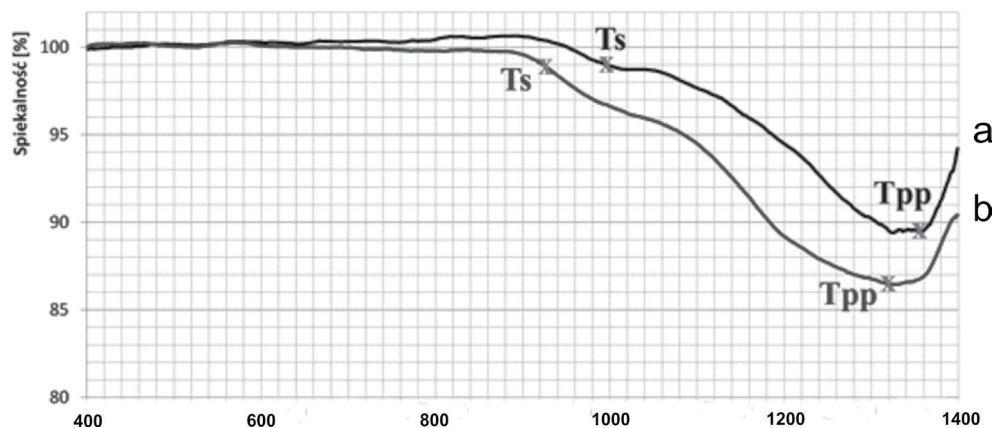
Rys. 5. Dylatometryczne krzywe spiekania jasnoszarej (próbka 1318; a) i ciemnoszarej (próbka 1319; b) odmiany surowca ilastego ze złoża Rozwady I

Fig. 5. Dilatometric sintering curves of light-grey (sample 1318; a) and dark-grey (sample 1319; b) varieties of clay raw material from the Rozwady I deposit

z uwagi na podwyższoną w nim zawartość kwarcu. Następnie obserwuje się skurczliwość, w wyniku której względne wydłużenie próbek jasnoszarego (1318) i ciemnoszarego (1319) surowca osiąga wartość równą zero w temperaturach odpowiednio 930 i 900°C. W wyższych temperaturach skurczliwość ta systematycznie wzrasta. Postępujący proces spiekania jest bardziej intensywny w przypadku ciemnoszarej odmiany surowca, którą cechuje większa zawartość składników ilastych (kaolinit, illit) oraz wyższy udział alkaliów i Fe_2O_3

w porównaniu z próbką barwy jasnoszarej. W pierwszym przypadku maksymalne spieczenie wynoszące 9,12% stwierdzono w temperaturze 1257°C. W przeciwieństwie do tego maksymalne spieczenie próbki surowca barwy jasnoszarej zachodzi w wyższej temperaturze. Ma ono miejsce w 1300°C, tj. w najwyższej temperaturze możliwej do osiągnięcia w wykorzystanej aparaturze pomiarowej, i wynosi 9,06%.

Wyniki analizy przeprowadzonej metodą mikroskopii wysokotemperaturowej potwierdzają spostrzeżenia uzyskane na podstawie analizy dylatometrycznej. Proces spiekania zaczyna się już w temperaturze T_s poniżej 1000°C (rys. 6), przy czym wcześniej zachodzi on w przypadku próbki zawierającej więcej topników ($K_2O + Na_2O$), tj. surowca barwy ciemnoszarej (próbka 1319). Analiza metodą mikroskopii wysokotemperaturowej pozwoliła też na zarejestrowanie końca procesu spiekania i określenie temperatury początku pęcznienia T_{pp} . Jest ona stosunkowo wysoka i wynosi 1360°C (próbka 1318), wzgl. 1320°C (próbka 1319). Szeroki zakres procesu spiekania jest korzystny z punktu widzenia produkcji wyrobów ceramicznych o wybitnie zagęszczonym czerepie (np. wyrobów kamionkowych i klinkierowych), gdyż pozwala na bezpieczne uniknięcie niepożądanego deformacji wyrobów ceramicznych spowodowanej ich pęcznieniem.



Rys. 6. Spiekalność jasnoszarej (próbka 1318; a) i ciemnoszarej (próbka 1319; b) odmiany surowca ilastego ze złoża Rozwady I oznaczona metodą mikroskopii wysokotemperaturowej

Fig. 6. Sintering of light-grey (sample 1318; a) and dark-grey (sample 1319; b) varieties of clay raw material from the Rozwady I deposit determined by hot stage microscopy

Podsumowanie

1. Po okresie wieloletniej eksploatacji surowca ilastego z Rozwad do produkcji szamotowych materiałów ogniotrwałych i jej zaniechania z końcem ubiegłego wieku została ona ponownie podjęta w 2017 r. z przeznaczeniem dla tradycyjnego przemysłu ceramicznego.

2. Wznowienie eksploatacji kopaliny ilastej z Rozwad należy uznać za bardzo korzystne, zwłaszcza w warunkach stale wzrastających cen surowców importowanych z Ukrainy i wysokich kosztów ich transportu.
3. W obu odmianach łu z Rozwad, tj. zarówno w odmianie jasnoszarej, jak i ciemnoszarej, minerały ilaste są reprezentowane przez kaolinit i – w wyrażnie mniejszej ilości – przez illit, wzgl. mikę jasną. Zróżnicowana jest w nich natomiast zawartość kwarcu, który wyrażnie przeważa w odmianie jasnoszarej.
4. Konsekwencją większego udziału kwarcu jest grubsze uziarnienie jasnoszarej odmiany badanego surowca w porównaniu z odmianą ciemnoszarą. Z petrograficznego punktu widzenia pierwsza z nich reprezentuje mułowiec, druga zaś – iłowiec bezwapnisty.
5. Badane odmiany surowca ilastego charakteryzują się wyrażnie zróżnicowaną zawartością podstawowego tlenku barwiącego, tj. Fe_2O_3 . Jest ona zdecydowanie mniejsza w odmianie jasnoszarej (1,35% mas.) w porównaniu z odmianą ciemnoszarą (2,17% mas.).
6. Udział drugiego z najważniejszych tlenków barwiących, tj. TiO_2 jest w badanym surowcu zbliżony i nieznacznie przekracza 1% mas.
7. W obu badanych odmianach łu występuje nierównomiernie rozmieszczona substancja organiczna, którą stanowią uwęglone fragmenty korzeni roślin. Miarą jej zawartości jest węgiel organiczny, którego podwyższony udział wynosi 0,52% mas. (odmiana jasnoszara) i 0,85% mas. (odmiana ciemnoszara).
8. Surowiec ilasty z Rozwad powinien znaleźć – zwłaszcza po jego przetworzeniu – zastosowanie w różnych działach wytwórczości ceramicznej, takich jak np. produkcja płytek gresowych, a także wyrobów kamionkowych i płytek klinkierowych.

Autor wyraża podziękowanie Panu dr. Tadeuszowi Szydłakowi (Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie) za pomoc w przygotowaniu opisu mikroskopowego badanych skał.

Literatura

- Borkowska, M. i Smulikowski, K. 1973. *Minerały skałotwórcze*. Warszawa: Wyd. Geol.
- Brindley, G.W. i Brown, G. 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Miner. Soc. London.
- De la Torre i in. 1996 – De la Torre, J., Lores, M.T., Bastida, J. i Monton, J.B. 1996. Oxidation of organic matter in powdered clays at temperature lower than dehydroxylation temperature of clay minerals. *British Ceramic Transactions* 95, No. 5, p. 194–198.
- Drożdż, M. 1967. Przydatność technologiczna glin ogniotrwałych z rejonu opoczyńskiego. *Materiały Ogniotrwale* R. 19, Nr 4, s. 73–78.
- Grabowski, A. 2016. Od cegły do płytki. Rozwój przemysłu ceramicznego w Opocznie do 1945 roku. *Szkło i Ceramika* R. 67, nr 3, s. 29–31.
- Jasmund, K. i Lagaly, G. 1993. *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag. Darmstadt.
- Kozydra, Z. 1968. Złoże dolnojurajskich iłów ogniotrwałych na tle budowy geologicznej północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. Instytut Geologiczny. *Biuletyn* 216, s. 1–106.
- Maziarz, E. 1970. O zmienności iłów ogniotrwałych w złożach rejonu Opoczna. *Materiały Ogniotrwale* R. 22, Nr 4, s. 77–80.

[Online] igs.pgi.gov.pl [Dostęp: 19.09.2018].

- Poręba, E. i Wyszomirski, P. 2000. *Ocena występowania złóż glin kamionkowych i bialo wypalających się w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich*. Przedsiębiorstwo Geologiczne S.A. Kraków (materiały niepubl.).
- Redo, T. 1995. Historia Opoczyńskich Zakładów Materiałów Ogniotrwałych. *Materiały Ogniotrwałe* R. 47, Nr 4, s. 146–151.
- Stoch, L. i Sikora, W. 1968. Charakterystyka mineralogiczna dolnojurajskich ilów ogniotrwałych. Instytut Geologiczny. *Biuletyn* 216, s. 193–228.
- Szuflicki i in. 2018 – Szuflicki, M., Malon, A. i Tymiński, M. red. 2018. *Bilans zasobów złóż kopalin w Polsce wg stanu na 31.12.2017*. Warszawa: Wyd. PIG-PIB.
- Wyszomirski, P. 2015. Il z Borkowic (rejon opoczyński) jako wartościowy surowiec wielu dziedzin przemysłu ceramicznego. *Zeszyty Naukowe Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN* 91, s. 245–260.
- Wyszomirski i in. 1996 – Wyszomirski, P., Muszyński, M. i Szydłak, T. 1996. Mineralogical and geochemical characteristics of clayey-aleuritic Liassic rocks from the N border of the Holy Cross Mts., Poland. *Mineralogia Polonica* 27, No. 2, s. 57–66.
- Wyszomirski, P. i Poręba, E. 2000. Surowce ilaste rejonu opoczyńskiego – stan dzisiejszy i perspektywy. *Ceramika* 60, s. 111–117.

