

PIOTR WYSZOMIRSKI*, MAREK MUSZYŃSKI**, WŁODZIMIERZ ZAWRZYKRAJ***

Czerwone ily ze Szkucina (woj. świętokrzyskie) i ich przydatność przemysłowa

Wprowadzenie

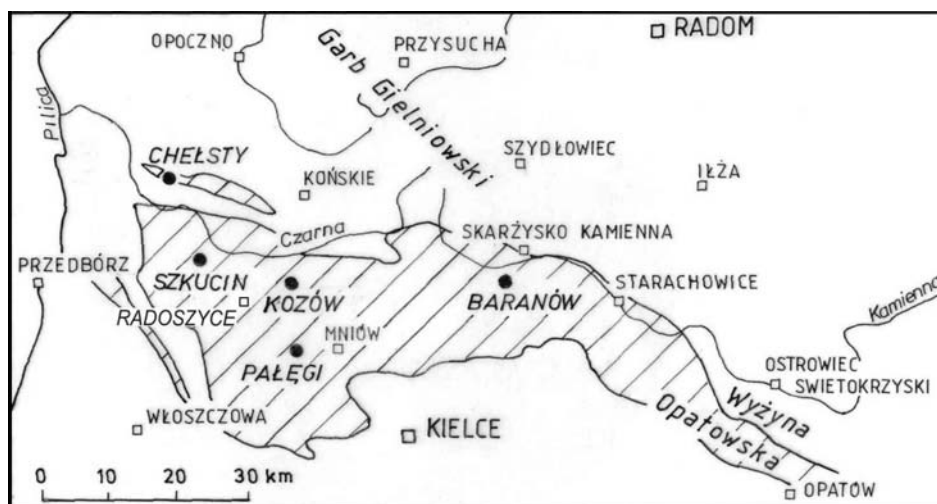
Kopaliny ilaste triasu, wyróżniające się czerwoną barwą, występują w dwóch regionach Polski: w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich oraz na monoklinie śląsko-krakowskiej. W pierwszym z nich zostały one stwierdzone w pasie od Starachowic przez rejon Suchedniowa, Mniowa i Radoszyc aż po okolice Żarnowa na południe od Opoczna (rys. 1). Na obszarze tym do początku lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku znane było tylko złożo Baranów koło Suchedniowa. Jego dokładną charakterystykę litologiczno-surowcową przedstawiono m.in. w pracy Wyrwickiego i Szamałka (1986). W ostatnich kilkunastu latach udokumentowano kolejne złoża w rejonie Suchedniowa (Wierzbka), Radoszyc i Mniowa (Pałęgi, Kozów, Gościńiec, Nalewajków) oraz pomiędzy Radoszycami i Żarnowem (Chełsty, Szkucin). Kopaliny z tego obszaru były przedmiotem szeroko zakrojonych badań mineralogiczno-surowcowych i studiów petrograficznych, których wyniki podsumowano m.in. w pracach Barczuka (1979) i Szamałka (1983, 1989). Większość ze wspomnianych złóż (za wyjątkiem jedynie złóż Wierzbka i Nalewajków) została zagospodarowana i stała się przedmiotem działalności górniczej (Wyszomirski, Galos 2007, 2009).

Kopaliny te stanowią tradycyjny surowiec łąstego przemysłu ceramiki budowlanej, który – w zależności od temperatury wypalania – stosowany jest do produkcji zarówno wyrobów

* Dr hab. inż., prof. AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków;
e-mail: pwysz@agh.edu.pl

** Dr inż., Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków.

*** Mgr inż., CERADBUD, Radoszyce.



Rys. 1. Czynne kopalnie odkrywkowe (zaczernione kółka) triasowych kopalin ilastych na obszarze północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich

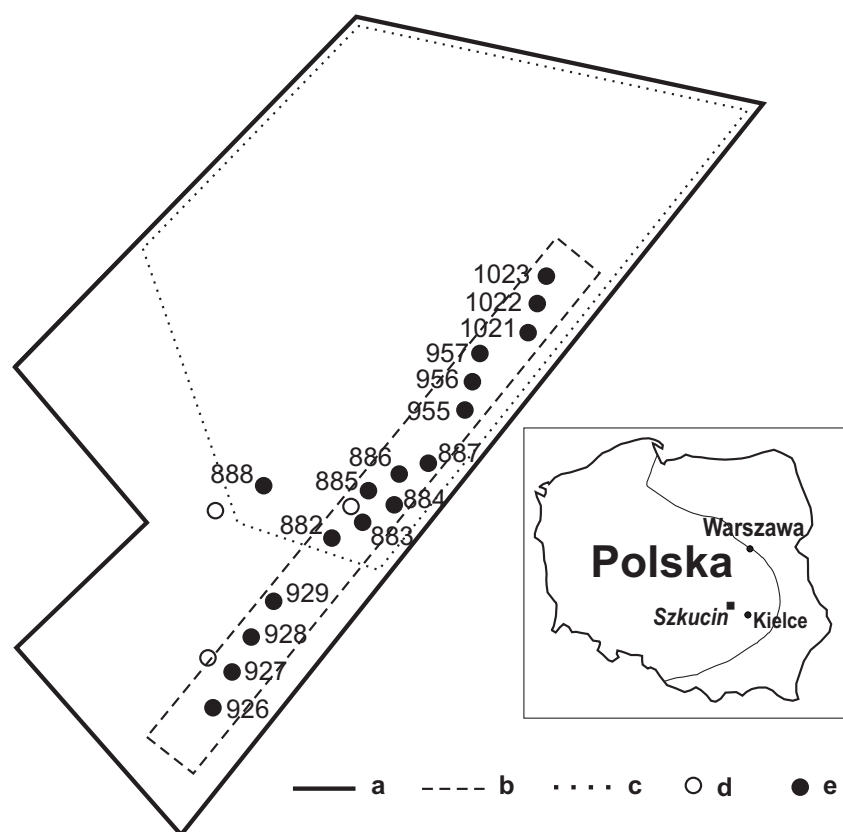
Fig. 1. Active open pits (full circles) of Triassic clays within the north margin of the Holy Cross Mts

porowatych (cegły, pustaki, dachówki), jak też spieczonych (wyroby klinkierowe). Systematycznie rośnie ich znaczenie jako surowców do produkcji płytek ceramicznych metodą szybkościowego (*szybkiego*) wypalania, w tym płytek typu *gres porcellanato*. Cenne właściwości ilów triasowych sprawiają, że ich udział w łącznym wydobyciu surowców ilastych ceramiki budowlanej w latach 2000–2005 wynosił aż 6–11%, przy zaledwie dwuprocentowym udziale w zasobach (Ney, Smakowski (red.) 2008; Lewicka, Galos 2004). Łączne wydobycie czerwonych ilów triasowych w Polsce w 2005 r. osiągnęło wielkość około 192 tys. m³, w tym ze złóż północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich 121 tys. m³ (Wyszomirski, Muszyński 2007).

Odkrywkowa kopalnia Szkućcin znajduje się na terenie wsi Szkućcin, około 8 km na NW od Radoszyc. Zasoby bilansowe wynoszą 510 tys. m³, a zasoby przemysłowe 326 tys. m³ (Gientka i in. 2008). Powinny one zabezpieczyć działalność kopalni odkrywkowej, którą uruchomiono w 2001 r. na około 20 lat. Firma CERADBUD dostarcza surowiec ilasty w stanie naturalnym (bryły) lub mielonym. Wielkość produkcji w roku 2007 osiągnęła 16 tys. m³. Surowiec ten jest użytkowany głównie do produkcji wyrobów ceramiki budowlanej i wyrobów klinkierowych, zaś podrzędnie – do płytek ceramicznych o barwnym czerepie.

W złożu Szkućcin występują utwory wieku górnotriasowego. Są to czerwono-brunatne ily i gliny oraz podrzędnie reprezentowane mułki, z soczewkami mułków szarzielonych. W technologii ceramicznej, z uwagi na przewagę skał ilastych, określane są one ogólnie iłami (glinami), a ze względu na charakterystyczną barwę – iłami (glinami) czerwonymi. Średnia miąższość tych utworów w złożu wynosi około 8 m, zaś nadkład utworów czwartorzędowych nie przekracza 1 m (Kowalik 2001).

Charakterystykę surowcową kopaliny ilastej ze złoża Szkucin przeprowadzono na podstawie wyników badań 18 próbek pobranych w różnych miejscach odkrywki w latach 1999–2006 (rys. 2). Były one reprezentowane przez 17 próbek punktowych oraz jedną uzyskaną przez uśrednienie trzech próbek z wkopów doświadczalnych. Te ostatnie próbki pochodziły z przypowierzchniowej części złoża, natomiast pozostałe – z jego głębszej, zasadniczej partii.



Rys. 2. Szkic sytuacyjny złoża Szkucin (Kowalik 2001) z miejscami pobrania próbek
 a – udokumentowany obszar złoża, b – zasięg aktualnie istniejącego wyrobiska,
 c – zasięg występowania kopaliny bezwapiennej, d – miejsca wykonania w maju 1999 r. wkopów doświadczalnych, z których pobrano trzy próbki punktowe do sporządzenia próbki uśrednionej (nr 633),
 e – miejsca pobrania próbek w latach: 2004 (numery próbek: 882–888),
 2005 (numery próbek: 926–929 oraz 955–957) i 2006 (numery próbek: 1021–1023)

Fig. 2. Generalized sketch of the Szkucin deposit (Kowalik 2001) with sampling sites marked
 a – the border of the recognized deposit, b – the current range of the open pit,
 c – the range of the occurrence of the red, non-calcareous clays, d – the position of the trenches dug in May 1999, from which three spot samples were collected to prepare an averaged sample no. 633,
 e – position of sampling sites in the years 2004 (samples no's 882–888),
 2005 (samples no's 926–929 and 955–957) and 2006 (samples no's 1021–1023)

1. Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna

1.1. Analiza mikroskopowa

Podstawową masę czerwonej kopaliny ilastej ze Szkucina tworzy mniej lub bardziej jednorodna mieszanina substancji ilastej oraz pobocznie – składników klastycznych (epiklastów). Towarzyszy im podrzędnie czerwono-brunatny pelit hematytowy, który – na ogół nierównomiernie i z różną intensywnością – pigmentuje substancję ilastą. Przeświecające czerwono-brunatno, a częściowo nieprzezroczyste związki żelaza i prawdopodobnie manganu często też tworzą nieregularne impregnacje, rozmyte żyłki, mikrokonkrecje oraz okruchy. Rozmiary ziarnistych form związków żelaza (mikrokonkrecji, okruchów) nie przekraczają 3 mm. Ponadto wyjątkowo, tylko w kopalinie z południowo-zachodniej części złoża, w niektórych jej fragmentach pojawiają się w niewielkich ilościach (do 2,6% obj.) minerały węglanowe.

Rozmiary składników klastycznych (epiklastów) na ogół nie przekraczają górnej granicy frakcji aleurytowej (0,063 mm), a tylko podrzędnie (choć w zmiennej ilości w poszczególnych fragmentach iłów) reprezentują frakcję psamitową, osiągając maksymalny rozmiar około 0,6 mm, a wyjątkowo dochodząc do 1,8 mm. Grubszy, psamitowy materiał jest rozszany równomiernie wśród drobniejszych ziaren, a niekiedy tylko koncentruje się w nieregularnych żyłkach lub laminach.

Dominującym składnikiem materiału klastycznego jest kwarc, któremu niemal stale – na ogół w podrzędnych, lecz zmiennych ilościach – towarzyszą miki i pseudomorfozy po tych minerałach, a w ilościach śladowych – minerały ciężkie. Ponadto w części próbek badanej kopaliny ilastej stwierdza się niewielkie ilości skaleni i – jeszcze rzadziej – okruchów skał (litoklastów).

Ziarna kwarcu są różnokształtne, przeważnie ostrokrawędziste, tylko niektóre o większych rozmiarach wykazują zmienny stopień obtoczenia. Miki są reprezentowane przez tzw. hydromuskowit, któremu sporadycznie towarzyszą nieliczne blaszki niezmiennego muskowitu i/lub biotyty. W części próbek iłów liczne są ponadto pseudomorfozy pomikowe: ilaste – po muskowiecie oraz ilaste z wydzieleniami nieprzezroczystych i przeświecających brunatno związków żelaza i/lub tytanu – po biotycie. Te ostatnie są rzadziej obserwowane. Skalenie są reprezentowane zarówno przez bliżej nierozpoznawalne odmiany alkaliczne, jak i plagioklasy; na ogół zachowane jedynie w reliktach. Wśród nielicznych litoklastów rozpoznano obecność głównie łupków kwarcowo-mikowych i kwarcowych, a ponadto granitoidów i/lub gnejsów, kwaśnych wulkanitów, kwarcytów, skał krzemionkowych typu rogowców, drobnoziarnistych piaskowców i mułowców. Minerały ciężkie to głównie cyrkon, turmalin i związki tytanu typu leukoksenu. Ponadto sporadycznie obserwowano granat, rutil, epidot i apatyt.

Minerały węglanowe są reprezentowane przez kalcyt. Jest on wykształcony w formie mikrytu, tworzącego nieregularne lub zaokrąglone agregaty, lub rzadziej – jako drobne, sparytowe ziarna. Rozmiary zarówno jednych jak i drugich są niewielkie, nawet w przy-

padku agregatów nie przekraczają 1,5 mm. Udział składników węglanowych o rozmiarach powyżej 0,5 mm (określanych w technologii ceramicznej mianem *margla*), które pojawiają się sporadycznie, jest mniejszy od 1% obj.

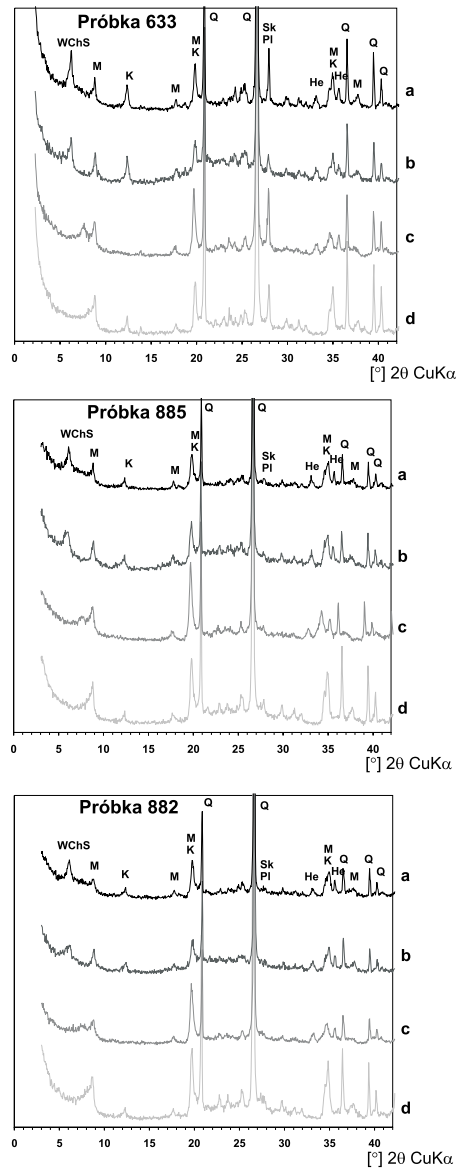
1.2. Analiza rentgenograficzna

Wyniki analiz rentgenograficznych czerwonej kopaliny ilastej ze złoża Szkucin przedstawiono w formie graficznej (rys. 3) i tabelarycznej (tab. 1). Udział ilościowy poszczególnych faz mineralnych został oszacowany metodą wzorca zewnętrznego zgodnie z procedurą opisaną m.in. przez Gawła i Wyszomirskiego (1996). Jak wynika z przeprowadzonych badań, skład fazowy analizowanych próbek jest podobny. Zawierają one minerały ilaste, kwarc, hematyt, skałenie oraz podrzędnie kalcyt. Spośród minerałów ilastych bezsporna jest w nich obecność illitu (łącznie z mikami) oraz kaolinitu. O występowaniu mik i illitu w badanych próbkach świadczy jednoznacznie ostry (miki) lub rozmyty (illit) refleks 10 \AA widoczny na wszystkich dyfraktogramach próbek iłów ze Szkucina, analizowanych w stanie surowym (wykresy a na rys. 3). Charakterystyczny dla kaolinitu jest z kolei refleks o wartości około 7 \AA na dyfraktogramach próbek surowych, który jednak koincyduje z refleksami drugiego rzędu takich minerałów ilastych jak chloryt i wermikulit (w przypadku ich współwystępowania). Obróbka próbek gorącym roztworem HCl 1:1 przez 8 godz. nie spowodowała zaniku tego refleksu (wykresy d na rys. 3), co wykazało niewątpliwą obecność kaolinitu w badanych iłach.

Bardziej złożone w analizowanych próbkach jest zagadnienie rodzaju minerałów ilastych charakteryzujących się pierwszym, niskokątowym refleksem o wartości około 14 \AA . Refleks o tej wartości może bowiem pochodzić od takich minerałów ilastych jak: chloryt i/lub wermikulit, a także od Ca,Mg-smektytu, którego pierwszy, niskokątowy refleks ma zbliżoną wartość (ok. 15 \AA) i przez to często jest skoincydowany z refleksem około 14 \AA . Analiza rentgenograficzna przeprowadzona zgodnie z metodyką podaną przez Brindley'a i Browna (1980), a więc próbek nasyconych glikolem etylenowym (wykresy b na rys. 3) i wyprążonych w 560°C (wykresy c na rys. 3), nie wykazała zmiany położenia refleksu 14 \AA (lub co najwyżej jego poszerzenie w kierunku niższych kątów) – w pierwszym przypadku, natomiast jego zanik lub znaczne obniżenie wartości (do ok. $11,8 \text{ \AA}$) – w drugim. Powyższe testy wykluczyły obecność chlorytu i Ca,Mg-smektytu w składzie badanych iłów, równocześnie pośrednio wskazując na występowanie w nich wermikulitu i/lub minerałów o strukturze mieszanopaketowej wermikulit/chloryt i chloryt/smektyt.

Na dyfraktogramach rentgenowskich kolejnym, charakterystycznym dla minerałów ilastych, jest zakres między 14 i 10 \AA . W przypadku badanych iłów zaznacza się w nim niewielkie podwyższenie tła (wykresy a na rys. 3) lub obecne są słabe, rozmyte refleksy, co zapewne wiąże się z występowaniem w tych skałach mieszanopaketowych minerałów ilastych, takich jak illit/smektyt i/lub chloryt/smektyt.

Skład mineralny badanych próbek uzupełniają minerały nieilaste, przede wszystkim kwarc i hematyt, a także zmienne ilości skałeni (zarówno plagioklasy, jak i K-skałenie) oraz niekiedy – podrzędne ilości kalcytu.



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie reprezentatywnych próbek czerwonej kopaliny ilastej ze Szkućina (odmiana bezwapienna) w wyjściowym stanie powietrzno-suchym (a), po nasyceniu glikolem etylenowym (b), prażeniu w 560°C (c) i po obróbce roztworem HCl 1:1 przez 8 godz. (d)
Oznaczenia: He – hematyt, K – kaolinit, M – mika i/lub illit, Pl – plagioklaz, Q – kwarc, Sk – K-skaleń, WChS – wermikulit +/- wermikulit/chloryt +/- chloryt/smektyt

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the representative samples of red, non-calcareous clays from Szkućin: in the initial, air-dried state (a), saturated with ethylene glycol (b), heated at 560°C (c), and treated with the HCl 1:1 for 8 hrs (d)

Explanations: He – hematite, K – kaolinite, M – mica and/or illite, Pl – plagioclase, Q – quartz, Sk – K-feldspar, WChS – vermiculite +/- vermiculite/chlorite +/- chlorite/smectite

TABELA 1

Ilościowy skład mineralny czerwonej kopaliny ilastej ze Szkucina oszacowany rentgenograficzną metodą wzorca zewnętrznego

TABLE 1

Quantitative mineral composition of the red clays from Szkucin evaluated on the basis the external standard X-ray method

Składnik	Udział [%]	
	odmiana bezwapienna (średnia z 14. analiz)	odmiana wapnista (średnia z 4. analiz)
WChS	57 +/- 8	57 +/- 4
M	6 +/- 3	6 +/- 2
K	6 +/- 2	6 +/- 1
Q	22 +/- 3	22 +/- 2
He	5 +/- 1	6 +/- 1
Pl	0–15*	2 +/- 0
Sk	0–3*	2 +/- 1
C	brak	2 +/- 1

* Duży rozrzut udziału danego składnika uniemożliwił dokonanie statystycznej obróbki wyników analizy.

Objaśnienia symboli: C – kalcyt, He – hematyt, K – kaolinit, M – mika i/lub illit, Pl – plagioklaz, Q – kwarc, Sk – K-skaleń, WChS – wermikulit +/- wermikulit/chloryt +/- chloryt/smektyt

1.3. Badania składu chemicznego

Porównanie składu chemicznego próbek czerwonej kopaliny ilastej pobranych z różnych miejsc złoża Szkucina wskazuje na stosunkowo niewielkie jego zróżnicowanie. Podwyższoną zawartość SiO_2 i równocześnie mniejszy udział Al_2O_3 wykazuje jedynie próbka 633 (tab. 2), która pochodzi ze stropowej części złoża i reprezentuje skałę zapiaszczoną. Zdecydowana większość próbek ma charakter bezwapienny i wykazuje zawartość CaO poniżej 1% mas. Zgodnie z kryterium podanym przez Wyrwicką i Wyrwickiego (1994) do ilów bezwapiennych zalicza się bowiem takie, w których udział kalcytu CaCO_3 nie przekracza 2% mas. Jest to korzystną cechą tego surowca, zwłaszcza z punktu widzenia technologii ceramicznej. Jedynie w próbkach 926–929 zawartość CaO dochodzi do 3% mas. (w jednym przypadku przekracza nawet 5% mas.). Ta niepożądana cecha kopaliny zalegającej w południowo-zachodniej części złoża (rys. 2) spowodowała podjęcie przez właścicieli kopalni decyzji o jej wyłączeniu z eksploatacji (Kowalik 2001). Kopalina ilasta ze złoża Szkucina charakteryzuje się generalnie niską zawartością siarki i fluoru. Udział tego ostatniego jest mniejszy od przeciętnej jego zawartości w krajowych ilach ceramicznych (Wyszomirski 1997). Jest to korzystne m.in. z punktu widzenia możliwie małej emisji do atmosfery szkodliwych gazowych produktów w procesie wypalania wyrobów ceramicznych. Ponadto badane próbki, analizowane ze względu na zawartość pierwiastków śladowych, nie wykazują większego

TABELA 2

Wyniki analiz chemicznych czerwonej kopaliny ilastej ze Szkucina w zakresie pierwiastków głównych

TABLE 2

The content of major chemical components in the red clays from Szkucin

Składnik	Udział [% mas.]	
	odmiana bezwapienna (średnia z 14. analiz)	odmiana wapnista (średnia z 4. analiz)
SiO ₂	60,2 +/- 2,6	56,4 +/- 1,7
Al ₂ O ₃	16,6 +/- 0,7	15,5 +/- 0,5
Fe ₂ O ₃	6,94 +/- 0,59	7,13 +/- 0,89
TiO ₂	0,83 +/- 0,04	0,80 +/- 0,01
CaO	0,54 +/- 0,15	3,44 +/- 1,22
MgO	2,50 +/- 0,33	2,73 +/- 0,43
MnO	0,07 +/- 0,03	0,09 +/- 0,005
K ₂ O	3,16 +/- 0,29	3,24 +/- 0,17
Na ₂ O	0,15 +/- 0,07	0,10 +/- 0,01
P ₂ O ₅	0,11 +/- 0,03	0,10 +/- 0,03
Straty prażenia w tym:	8,97 +/- 1,53	10,34 +/- 1,49
S _{sum}	0,005 +/- 0,001	0,018 +/- 0,014
F	0,06 +/- 0,02	0,10 +/- 0,02

zróźnicowania (tab. 3). Wartości te mieszczą się na ogół w przedziale ich zmienności w osadach ilastych (Kabata-Pendias, Pendias 1993).

1.4. Analiza składu ziarnowego

Wyniki analiz składu ziarnowego badanych próbek zostały zestawione w tabeli 4 i przedstawione na rysunku 4. Pod względem składu ziarnowego – zgodnie z klasyfikacją skał klastyczno-ilastych według polskiej normy budowlanej PN-86/B-02480 – badane utwory odpowiadają ilom pylastym lub rzadziej – glinom pylastym zwięzłym. Różnice te znajdują swoje odzwierciedlenie w wartościach mody, a zwłaszcza mediany (tab. 4). Dla odmiany bezwapiennej ta ostatnia przyjmuje wartość 3,2 +/- 0,9 µm dla ilów pylastych oraz 5,6 +/- 1,1 µm dla zwięzłych glin pylastych. Odmianę wapnistą reprezentuje jedynie il pylasty o medianie 3,8 +/- 0,4 µm. Takie uziarnienie jest typowe dla triasowych kopaliny ilastych z północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (Wyszomirski, Muszyński 2007).

TABELA 3

Wyniki analiz chemicznych czerwonej kopaliny ilastej ze Szkucina w zakresie pierwiastków śladowych

TABLE 3

The content of trace elements in the red clays from Szkucin

Pierwiastek	Zawartość [ppm]		Pierwiastek	Zawartość [ppm]	
	odmiana bezwapienna (średnia z 14. analiz)	odmiana wapnista (średnia z 4. analiz)		odmiana bezwapienna (średnia z 14. analiz)	odmiana wapnista (średnia z 4. analiz)
Be	2,9 +/- 0,4	2,5 +/- 0,6	Ba	327 +/- 48	301 +/- 44
Sc	16,4 +/- 1,3	14,5 +/- 0,6	REE: La	41,8 +/- 3,4	40,3 +/- 6,1
V	98 +/- 16	96 +/- 16	Ce	75 +/- 8	76 +/- 15
Cr	79 +/- 6	71 +/- 6	Nd	34 +/- 7	39 +/- 7
Co	18 +/- 2	17 +/- 1	Sm	6,9 +/- 1,0	6,6 +/- 1,2
Ni	48 +/- 6	43 +/- 3	Eu	1,6 +/- 0,2	1,6 +/- 0,2
Cu	16 +/- 5	135 +/- 152	Tb	0,8 +/- 0,1	0,9 +/- 0,1
Zn	80 +/- 10	74 +/- 6	Yb	3,4 +/- 0,3	3,1 +/- 0,1
As	10 +/- 5	8 +/- 1	Lu	0,52 +/- 0,05	0,50 +/- 0,02
Sc	<3	<3	Hf	5,1 +/- 0,5	5,1 +/- 0,4
Br	<1	<1	Ta	1*	1*
Rb	133 +/- 13	123 +/- 10	W	<3	<3
Sr	43 +/- 7	50 +/- 8	Ir [ppb]	<5	<5
Y	36 +/- 4	35 +/- 1	Au [ppb]	<5	<5
Zr	217 +/- 21	207 +/- 11	Hg	<1	<1
Mo	<0,5	<5	Pb	19 +/- 4	21 +/- 2
Ag	<0,5	<5	Bi	<2	<2
Cd	<0,5	<5	Th	12,3 +/- 1,1	10,9 +/- 0,7
Sb	1,1 +/- 0,1	1,3 +/- 0,1	U	2,0 +/- 0,2	1,9 +/- 0,2
Cs	7,7 +/- 0,5	7,9 +/- 0,6			

* Niektóre wyniki analiz: <1 ppm.

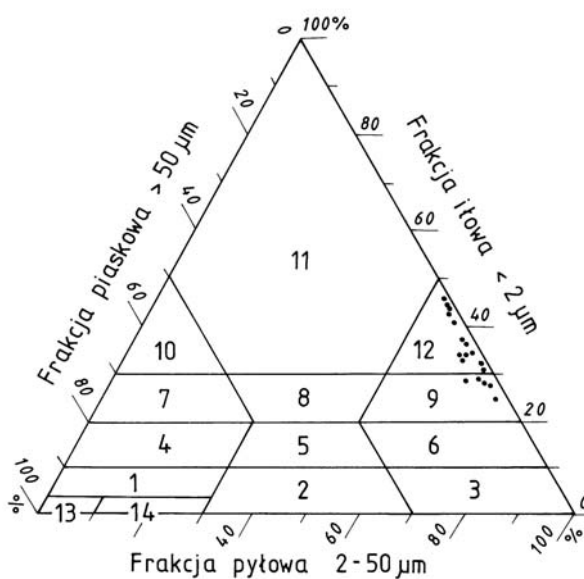
TABELA 4

Wyniki analiz granulometrycznych czerwonej kopaliny ilastej ze Szkucina

TABLE 4

Grain size distribution of the red clays from Szkucina

Rodzaj skały		Frakcja ziarnowa [mm]			Mediana	Moda
		>50	50-2	<2		
		[% mas.]			μm	
Odmiana bezwapienna	ił pylasty (średnia z 10. analiz)	1,5 +/- 1,3	59,5 +/- 4,3	39,0 +/- 4,9	3,2 +/- 0,9	3,8 +/- 0,5
	glina pylasta zwięzła (średnia z 4. analiz)	3,6 +/- 2,1	69,3 +/- 2,8	27,2 +/- 1,7	5,6 +/- 1,1	9,2 +/- 4,6
Odmiana wapnista	ił pylasty (średnia z 4. analiz)	2,8 +/- 1,1	63,6 +/- 3,1	33,7 +/- 2,8	3,8 +/- 0,4	4,2 +/- 1,3



Rys. 4. Klasyfikacja skał drobnoziarnistych (klastyczno-ilastych) wg normy PN-86/B-02480 z naniesionymi punktami projekcyjnymi próbek czerwonej kopaliny ilastej ze Szkucina. Objaśnienia pól: 1 – piasek gliniasty (Pg), 2 – pył piaszczysty ($\pi\pi$), 3 – pył (π), 4 – glina piaszczysta (Gp), 5 – glina (G), 6 – glina pylasta ($G\pi$), 7 – glina piaszczysta zwięzła (Gpz), 8 – glina zwięzła (Gz), 9 – glina pylasta zwięzła ($G\pi z$), 10 – ił piaszczysty (Ip), 11 – ił (I), 12 – ił pylasty ($I\pi$), 13 – piasek (P), 14 – piasek pylasty ($P\pi$)

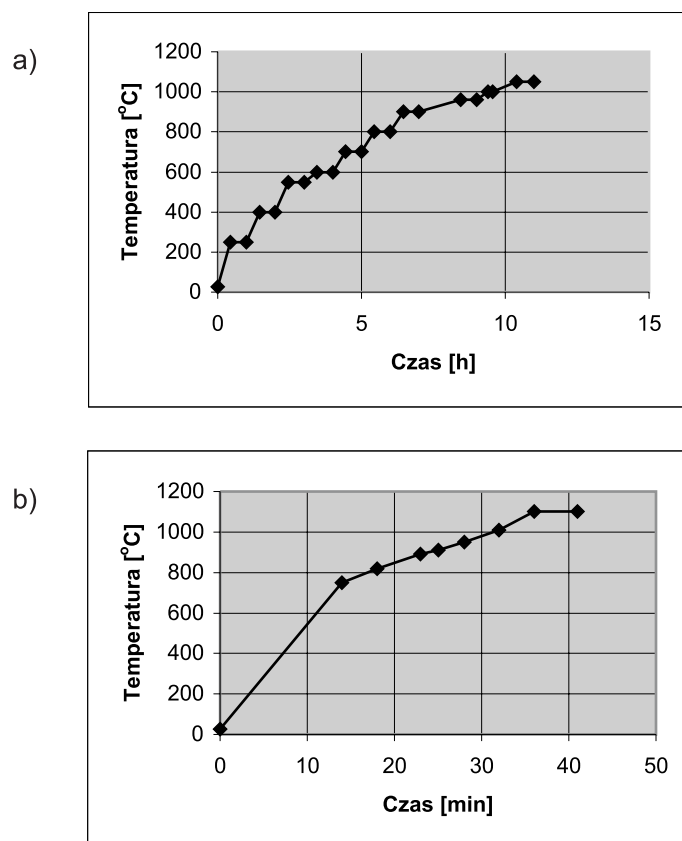
Fig. 4. Classification of fine-grained, detrital-clayey rocks according to the standard PN-86/B-02480 with the positions of the samples of the red clays from Szkucina

Explanations of the fields: 1 – loamy sand (Pg), 2 – sandy silt ($\pi\pi$), 3 – silt (π), 4 – sandy loam (Gp), 5 – loam (G), 6 – silty loam ($G\pi$), 7 – compact sandy loam (Gpz), 8 – compact loam (Gz), 9 – compact silty loam ($G\pi z$), 10 – sandy clay (Ip), 11 – clay (I), 12 – silty clay ($I\pi$), 13 – sand (P), 14 – silty sand ($P\pi$)

2. Wyniki badań ceramicznych cech technologicznych

Cechy te określono na podstawie badań próbek kopaliny ilastej w stanie surowym, jak też po ich wypaleniu. Wypalanie przeprowadzono metodą tradycyjną i – częściej – metodą szybkościową, powszechnie stosowaną w przemyśle płytek ceramicznych. W warunkach przeprowadzonych eksperymentów wypalanie metodą tradycyjną pozwala na osiągnięcie temperatury rzędu 1100°C po upływie około 11 godzin, podczas gdy wypalanie metodą szybkościową prowadzi do uzyskania tej samej temperatury w czasie nie przekraczającym 1 godziny (rys. 5). Część wyników badań technologicznych, przeprowadzonych po wypaleniu kopaliny ilastej ze Szkucina metodą szybkościową, została udostępniona przez jeden z krajowych zakładów płytek ceramicznych.

Zmienność cech badanej kopaliny ilastej określanych w stanie surowym, takich jak: wilgotność złożowa (10,0–17,7%), woda zarobowa względna (17,5–27,4%), skurczliwość



Rys. 5. Krzywe wypalania kopaliny ilastej ze Szkucina:
a – wypalanie metodą tradycyjną, b – wypalanie metodą szybkościową

Fig. 5. Firing curves of the red clays from Szkucina:
a – traditional firing, b – fast firing

suszenia (6,0–8,4%) i wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu w 110°C (2,1–3,1 MPa) należy wiązać ze zmianą składu mineralnego. Im większy jest udział w próbce minerałów ilastych, tym generalnie parametry te osiągają większe wartości. Zależność tę potwierdzają również niskie wartości wyznaczonych parametrów technologicznych zapiaszczonej kopaliny ilastej pochodzącej ze stropowej części złoża Szkucin (próbka 633; woda zarobowa względna: 17,8%, skurczliwość suszenia: 6,0%), w której udział minerałów ilastych jest wyraźnie mniejszy w porównaniu z pozostałymi próbkami pochodzącymi z głębszych partii tego złoża. W próbce 633 sumaryczna bowiem zawartość minerałów ilastych i mik wynosi jedynie około 50%, zaś udział kwarcu osiąga aż 30%.

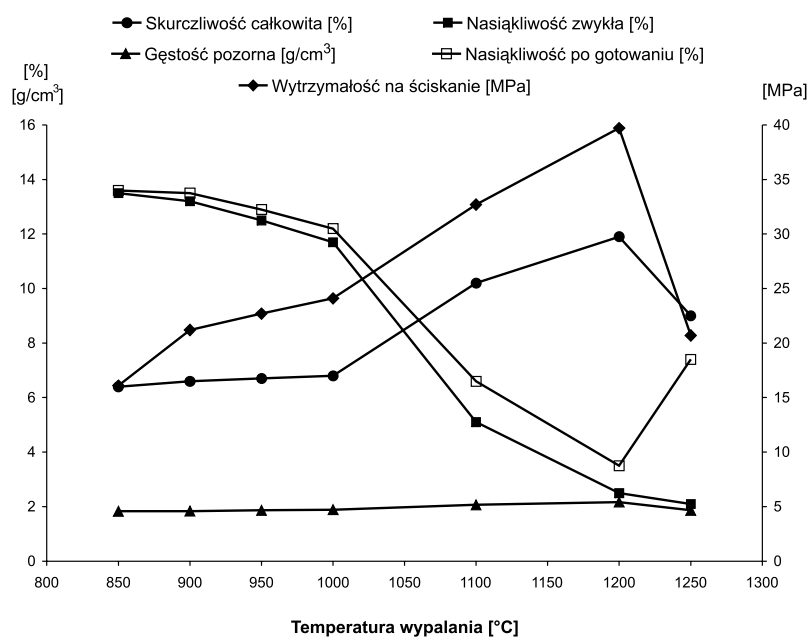
Do ważnych cech surowcowych kopaliny ilastej należy też zaliczyć właściwości reologiczne. Są one szczególnie istotne w przypadku sporządzania zawieszin lejnych przeznaczonych do formowania wyrobów ceramicznych metodą odlewania. Ił ze Szkucina – podobnie jak i inne kopaliny ilaste z północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich – należy do trudno upłynniających się przy zastosowaniu tradycyjnie wykorzystywanych w przemyśle ceramicznym upłynniaczy – węglanu sodu i szkła wodnego. Dobre wyniki w poprawie właściwości lejnych uzyskano natomiast stosując upłynniacze fosforanowo-organiczne, np. Giessfix G1 i Dolaflex KW produkcji niemieckiej.

Wypalanie szybkościowe przeprowadza się najczęściej w piecu rolkowym w zakresie temperatur rzędu 1100–1200°C. Badania iłu ze Szkucina, wykonane na próbkach prasowanych jednoosiowo pod ciśnieniem 25 MPa i następnie wypalonych w 1110–1140°C wykazały, że nasiąkliwość wodna otrzymanego z iłu tworzywa ceramicznego mieści się w przedziale 1,6–2,0%. Badana kopalina, która została wypalona tą metodą w podanym zakresie temperatur, nadaje się więc do produkcji płytek ściennych typu *monoporosa*. Badania wykonane na próbkach prasowanych jednoosiowo pod ciśnieniem 40 MPa i wypalonych w nieco wyższej temperaturze, tj. w 1150–1180°C wskazują, że nasiąkliwość wodna tworzywa ceramicznego jest znacznie niższa i wynosi zaledwie 0,01–0,09%. Tak mała nasiąkliwość tworzywa otrzymanego z wypalenia iłu ze Szkucina pozwala przewidywać możliwość wykorzystania tego surowca do wytwarzania kamionkowych płytek podłogowych typu *monocottura*. Wyniki powyższych badań wskazują na pełną przydatność omawianej kopaliny w różnych wariantach technologii szybkościowego wypalania płytek ceramicznych.

Jak już wcześniej podano, szczegółowe badania tworzywa ceramicznego otrzymanego metodą tradycyjnego wypalania przeprowadzono na próbce kopaliny pobranej ze stropowej części złoża Szkucin. Charakter zmian podstawowych parametrów technologicznych w zależności od temperatury wypalania jest typowy dla tej bezwapiennej kopaliny ilastej, co ilustruje rysunek 6 i dane zawarte w tabeli 5.

Jak wykazano w pracy Wyszomirskiego i Zawrzykraj (2001) w procesie wypalania surowca ilastego ze złoża Szkucin metodą tradycyjną można otrzymać:

- tworzywo porowate (o nasiąkliwości $N_z > 6\%$) w interwale temperatur 850–1090°C (rys. 6) oraz
- tworzywo spieczone ($N_z < 6\%$) w zakresie 1090–1200°C (rys. 6).



Rys. 6. Zmiany podstawowych ceramicznych parametrów technologicznych w zależności od temperatury wypalania czerwonej kopaliny ilastej pobranej ze stropowej części złoża Szkucin (Wyszomirski, Zawrzykraj 2001)

Fig. 6. Changes of essential ceramic technological parameters depending on the temperature of firing of the red clay collected from the uppermost part of the Szkucin deposit (Wyszomirski, Zawrzykraj 2001)

TABELA 5

Podstawowe ceramiczne parametry technologiczne czerwonej kopaliny ilastej ze Szkucina pobranej z najwyższej części profilu (próbka 633) po wypaleniu metodą tradycyjną (Wyszomirski, Zawrzykraj 2001)

TABLE 5

Essential ceramic technological parameters of the red clays from Szkucin collected from the uppermost part of the profile (sample no. 633) after traditional firing (Wyszomirski, Zawrzykraj 2001)

Parametr	Temperatura wypalania [°C]				
	950	1000	1100	1200	1250
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	7,0*	7,5	14,2	19,6	16,0
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	22,7	24,1	32,7	39,7	20,7
Nasiąkliwość gotowania [%]	12,9	12,2	6,6	3,5	7,4
Nasiąkliwość zwykła [%]	12,5	11,7	5,1	2,5	2,1
Gęstość pozorna [g/cm ³]	1,87	1,89	2,07	2,17	1,87
Skurczliwość wypalania [%]	0,7	0,8	4,2	5,9	3,0

* Wartość średnia z temperatur 900° i 1000°C.

Tak więc – sądząc m.in. na podstawie najważniejszych ceramicznych parametrów technologicznych wypalonego tworzywa – badana kopalina ilasta wykazuje przydatność do produkcji różnych rodzajów wyrobów ceramicznych o barwnym czerepie.

Podsumowanie

- Cechą charakterystyczną czerwonej kopaliny ilastej ze Szkucina jest występowanie w niej minerałów ilastych o podstawowym refleksie rentgenowskim 14 Å (przypuszczalnie wermikulit i/lub minerały mieszanopaketowe wermikulit/chloryt oraz chloryt/smektyt).
- Szczegółowe badania chemiczne i mineralogiczne, przeprowadzone w latach 1999–2006, pozwoliły na wytypowanie w obrębie złoża obszaru występowania kopaliny bezwapiennej, tj. o najbardziej korzystnych cechach z punktu widzenia wymagań surowcowych przemysłu ceramicznego.
- Wypalanie szybkościowe kopaliny ze Szkucina w zakresie temperatur 1110–1140°C wskazuje, że nadaje się ona do produkcji płytek ściennych typu *monoporosa*, zaś wypalanie w przedziale 1150–1180°C potwierdza jej przydatność do wytwarzania kamionkowych płytek podłogowych typu *monocottura*.
- W świetle wykonanych badań bezwapienna kopalina ze Szkucina spełnia wymagania stawiane surowcom ilastym stosowanym w przemyśle ceramicznym, a zwłaszcza przeznaczonym do wyrobu płytek ceramicznych.

Autorzy pragną wyrazić podziękowania Panu mgr. Adamowi Gawłowi (AGH Kraków) za przedyskutowanie wyników analizy rentgenograficznej i interesujące sugestie dotyczące identyfikacji minerałów ilastych. Są też wdzięczni Pani dr. inż. Krystynie Wodnickiej (AGH Kraków) za wykonanie analiz składu ziarnowego. Dziękują także P.T. Recenzentom za cenne uwagi i spostrzeżenia, które zostały wykorzystane w tej pracy.

Praca została wykonana w ramach działalności statutowej Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie w roku 2010 (umowa nr 11.11.160.603).

LITERATURA

- Barczuk A., 1979 – Studium petrograficzne utworów pstręgo piaskowca w północno-wschodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. *Archiwum Mineralogiczne* 35, z. 2, 87–155.
- Brindley G.W., Brown G., 1980 – *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Mineralogical Society, London.
- Gaweł A., Wyszomirski P., 1996 – *Analiza rentgenograficzna*. W: H.Kościówko, R.Wyrwicki (red.) – *Metodyka badań kopaliny ilastych*. Wyd. PIG, Warszawa-Wrocław.
- Gientka M., Malon A., Dyląg J. (red.), 2008 – *Bilans zasobów kopaliny i wód podziemnych w Polsce wg stanu na 31.12.2007 r.* Wyd. PIG, Warszawa.

- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1993 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- Kowalik J., 2001 – Złoże Szkucin – badania geologiczne. Kielce (materiały niepubl.).
- Lewicka E., Galos K., 2004 – Gospodarka iłami ceramicznymi w Polsce. [W:] R.Ney (red.) – Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce ilaste, 341–369. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Ney R., Smakowski T. (red.), 2008 – Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 2002–2006. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Szamałek K., 1983 – Charakterystyka mineralogiczna dolnotriasowych surowców ilastych ze Skoków (Góry Świętokrzyskie). Kwartalnik Geologiczny 27, nr 1, 69–86.
- Szamałek K., 1989 – Właściwości surowcowe na tle litologii skał ilastych triasu dolnego w północno-zachodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. Biuletyn PIG 361, 55–106.
- Wyrwicka K., Wyrwicki R., 1994 – Waloryzacja złóż kopaliny ilastej w Polsce. Wyd. PIG Warszawa.
- Wyrwicki R., Szamałek K., 1986 – Litologia i własności surowcowe baranowskich glin kamionkowych. Kwartalnik Geologiczny 30, nr 3–4, 533–558.
- Wyszomirski P., 1997 – Wybrane pierwiastki śladowe w krajowych kaolinach i iłach ceramicznych. Ceramika/Ceramics 54, 35–44.
- Wyszomirski P., 2003 – Czerwone ily triasowe i ich aktualne znaczenie w polskim przemyśle ceramicznym. Ceramika/Ceramics 81, 66–77.
- Wyszomirski P., Galos K., 2007 – Surowce ilaste krajowego przemysłu ceramiki szlachetnej i technicznej. Część III. Czerwone ily triasowe. Materiały Ceramiczne 59, 3, 102–110.
- Wyszomirski P., Galos K., 2009 – Polish clayey raw materials for the production of ceramic tiles. Clay Minerals 44, 493–505.
- Wyszomirski P., Muszyński M., 2007 – Charakterystyka mineralogiczno-surowcowa przerostów i wtrąceń w czerwonych kopalinach ilastych triasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich. Gosp. Sur. Min. t. 23, z. 1, 5–28.
- Wyszomirski P., Zawrzykraj W., 2001 – Wstępna charakterystyka ładu ze złoża Szkucin jako surowca ceramicznego. Ceramika 66, 266–272.

Normy

PN-86/B-02480 – Grunty budowlane – określenia, symbole, podział i opis gruntów.

CZERWONE IŁY ZE SZKUCINA (WOJ. ŚWIĘTOKRZYSKIE) I ICH PRZYDATNOŚĆ PRZEMYSŁOWA

Słowa kluczowe

Czerwone ily, surowiec ceramiczny, Szkucin, Góry Świętokrzyskie, wermikulit, *monoporosa*, *monocottura*

Streszczenie

W złożu Szkucin występują utwory wieku górnotriasowego. Są to czerwono-brunatne ily i gliny oraz podrzędnie reprezentowane mułki, z soczewkami mułków szarozielonych. Średnia miąższość tych utworów w złożu wynosi około 8 m, zaś nadkład utworów czwartorzędowych nie przekracza 1 m.

Skład fazowy badanych próbek jest podobny. Podstawową masę czerwonej kopaliny ilastej tworzy mniej lub bardziej jednorodna mieszanina substancji ilastej oraz pobocznie – składników klastycznych. Towarzyszy im podrzędnie czerwono-brunatny pelit hematytowy, który pigmentuje substancję ilastą. Minerale ilaste są reprezentowane głównie przez illit i kaolinit. Cechą charakterystyczną badanych iłó jest występowanie w nich podrzędnej ilości minerałów ilastych o podstawowym refleksie rentgenowskim 14 Å (przypuszczalnie wermikulit i/lub minerały mieszanopakietowe wermikulit/chloryt oraz chloryt/smektyt). Skład mineralny badanych próbek uzupełniają minerały nieilaste, przede wszystkim kwarc i hematyt, a także zmienne ilości mik, skaleni (zarówno plagioklazów jak i K-skaleni) oraz niekiedy – podrzędne ilości kalcytu.

Szczegółowe badania chemiczne i mineralogiczne pozwoliły na wytypowanie w obrębie złoża obszaru występowania kopaliny bezwapiennej, tj. o najbardziej korzystnych cechach z punktu widzenia wymagań przemysłu ceramicznego. Jej szybkościowe wypalanie w zakresie temperatur 1110–1140°C wskazuje, że nadaje się ona do produkcji płytek ściennych typu *monoporosa*, zaś wypalanie w przedziale 1150–1180°C potwierdza przydatność do wytwarzania kamionkowych płytek podłogowych typu *monocottura*.

W świetle wykonanych badań, bezwapienna kopalina ze Szkucina spełnia wymagania stawiane surowcom ilastym stosowanym w przemyśle ceramicznym, a zwłaszcza przeznaczonym do wyrobu płytek ceramicznych.

RED CLAYS FROM SZKUCIN (ŚWIĘTOKRZYSKIE VOIVODESHIP) AND THEIR INDUSTRIAL APPLICATION

Key words

Red clays, ceramic raw material, Szkucin, the Holy Cross Mts, vermiculite, *monoporosa* tiles, *monocottura* tiles

Abstract

The ceramic clays occurring in the Szkucin deposit are of Upper Triassic age. They are developed as red-brownish clays, loams and inferiorly muds with lenses of grey-green muds. An average thickness of these sediments in the deposit is about 8 m, whereas that of the Quaternary overburden does not exceed 1 m.

The phase composition of the clays studied is similar. The clayey material is composed mainly of a more or less homogenous mixture of clay substance containing minor amounts of detrital components and finely dispersed hematite pelite that colours the clay material in red. Clay minerals are represented mostly by illite and kaolinite. The presence of minor admixtures of 14 Å clay minerals (probably vermiculite and/or mixed-layered vermiculite/chlorite and chlorite/smectite) is characteristic. Beside clay minerals, the list of components includes quartz and hematite, accompanied by minor and variable amounts of micas, feldspars (both plagioclases and K-feldspars) and, sometimes, calcite.

On the basis of detailed chemical and mineralogical investigations, the authors have delineated within the deposit its part without calcite, i.e., representing the material with the best properties from the point of view of the requirements of the ceramic industry. Fast firing in the range 1110–1140°C indicates that the raw material is suitable for manufacturing the *monoporosa* wall tiles, whereas after the firing in the range 1150–1180°C it can be used in manufacturing the *monocottura* stoneware floor tiles.

Thus, the red, non-calcareous clays from Szkucin meet the requirements of the mineral raw material applicable in the ceramic industry, particularly in manufacturing various types of tiles.