

PIOTR WYSZOMIRSKI*, MAREK MUSZYŃSKI**

Charakterystyka mineralogiczno-surowcowa przerostów i wtrąceń w czerwonych kopalinach ilastych triasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich

Słowa kluczowe

Czerwone ility, surowiec ilasty bezwapienny, szarozielone przerosty, trias, Góry Świętokrzyskie

Streszczenie

W zasadniczej masie triasowych czerwonych kopalini ilastych północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich występują szarozielone przerosty i wtrącenia. Wykazują one daleko idące wzajemne podobieństwa w zakresie składu mineralnego. Zasadnicza różnica polega jedynie na obecności hematytu w czerwonej kopalinie. Pod względem rodzaju i udziału minerałów ilastych (traktowanych łącznie z mikami) skały te w całości mają charakter wybitnie polimineralny. Ponadto niemal z reguły nie zawierają minerałów węglanowych, stanowiąc kopaliny bezwapienne. Cechą charakterystyczną szarozielonych przerostów i wtrąceń, jak i zasadniczej masy kopaliny ilastej barwy czerwonej, jest bardzo mała zawartość substancji organicznej. Generalnie, kopaliny te charakteryzują się podwyższonym udziałem frakcji pyłowej, co znajduje m.in. odzwierciedlenie w stosunkowo dużych – dochodzących do 10 μm – wartościach mediany.

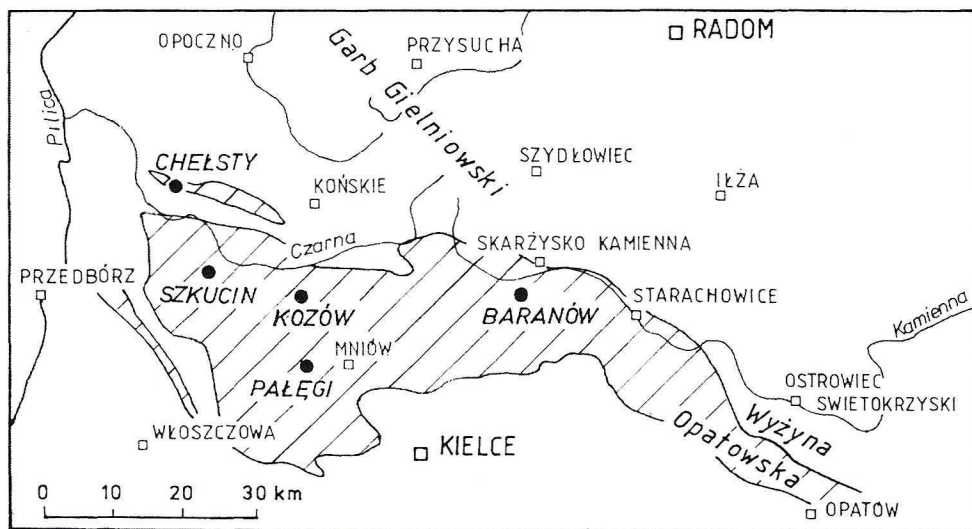
Charakter krzywych wypalania szarozielonych przerostów i wtrąceń, jak i czerwonej kopaliny ilastej jest typowy dla surowców bezwapiennych. Stwierdzone różnice w wartościach poszczególnych, ceramicznych parametrów technologicznych, jak też w charakterystycznych temperaturach, spowodowane są odmiennymi zawartościami tlenków żelaza. Mniejszy ich udział w szarozielonych przerostach i wtrąceniach powoduje, że spiekają się one gorzej w porównaniu z zasadniczą masą kopaliny barwy czerwonej.

* Dr hab. inż. prof. AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH, Kraków,
email: pwysz@uci.agh.edu.pl

** Dr inż., Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, Kraków,
email: mmuszyn@uci.agh.edu.pl

Wprowadzenie

Jednym z rodzajów kopalin ilastych wykorzystywanych w krajowym przemyśle ceramicznym są triasowe skały mułkowo-ilaste (nazywane ogólnie ilami) o charakterystycznym, czerwonym zabarwieniu spowodowanym obecnością hematytu. Są one w coraz większym stopniu stosowane do produkcji kamionkowych płytek ceramicznych, zwłaszcza szybkościowo wypalanych. Iły te występują w dwóch rejonach Polski. Jeden z nich obejmuje monoklinę śląsko-krakowską na obszarze rozciągającym się od okolic Tarnowskich Gór po Kępno. Znajdują się tutaj takie złoża jak: Patoka, Olesno, Przywary, Woźniki, Gołkowice, Ligota Dolna, Albertów. W ostatnich latach intensywnie eksploatowane jest jedynie złożo Patoka. Eksploatacja pozostałych odbywa się na niewielką skalę (Woźniki), została czasowo wstrzymana (Albertów, Ligota Dolna) lub zaniechana (Gołkowice, Olesno, Przywary) (Wyszomirski, Galos 2005). W przeciwieństwie do tego intensywnie rozwija się wydobywanie triasowych kopalin ilastych w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich (rys. 1). Do niedawna na tym terenie najbardziej znanym było złożo Baranów, eksploatowane już od ponad stu lat. Spowodowało to, że jego zasoby są już w dużym stopniu wyczerpane. Na początku jednak lat dziewięćdziesiątych minionego wieku podjęto eksploatację złoża Chełsty, zlokalizowanego w okolicy Żarnowa w powiecie opoczyńskim. Niedługo potem, w roku 1999 przystąpiono do wydobywania czerwonych kopalin ilastych ze złoża Szkucin. W ostatnich latach szczególnie duże znaczenie uzyskał obszar złożowy w okolicy Mniowa (rys. 1), gdzie podjęto eksploatację złóż Pałęgi (rok 2001) i Kozów (2004) oraz udostępniono do niej (wrzesień 2006) złożo Gościńiec. Listę złóż triasowych czerwonych kopalin ilastych



Rys. 1. Występowanie ilów triasowych (fragment zakreskowany) w obszarze północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich

Fig. 1. The occurrence of Triassic clays (dashed) within the northern margin of the Holy Cross Mts

północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich uzupełniają ponadto: złożo Nalewajków oraz – zlokalizowane w okolicy Suchedniowa – złożo Wierzbka.

W czerwonych kopalinach ilastych wieku triasowego występują przerosty i wtrącenia ilaste i ilasto-okruchowe o charakterystycznej, szarzielonej lub szarobeżowej barwie. Często odcinają się one ostro od podstawowej treści złoża, co można zaobserwować np. w Baranowie (fot. 1). Ich wielkość zmienia się w szerokim zakresie, np. w kopalni odkrywkowej w Pałęgach – od form o rozmiarach zaledwie od kilku do kilkunastu milimetrów aż po ławice o dużej miąższości (fot. 2). Podobne ławice obserwuje się w kopalni odkrywkowej w Chełstach.

Jak dotąd, szarzielone i szarobeżowe przerosty występujące w triasowych czerwonych kopalinach ilastych nie były przedmiotem szerszej charakterystyki mineralogicznej. W przypadku północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich wzmianki o nich zawierają jedynie prace Barczuka (1979), Szamałka (1983, 1989) oraz Wyrwickiego i Szamałka (1986). Poznanie tych utworów jest istotne nie tylko z przyrodniczego punktu widzenia, ale także w aspekcie przemysłowej ich przydatności. Podejście użytkowników do tego ostatniego

TABELA I

Wykaz badanych próbek

TABLE I

The list of the clay samples studied

Złożo	Symbol próbki	Lokalizacja w odkrywce wraz z datą pobrania próbki	Cecha próbki
Baranów	947b	najniższy poz. ekspl., ściana N, październik 2005 r.	przerost szarzielony
	947a	najniższy poz. ekspl., ściana N, październik 2005 r.	ił czerwony
Chełsty	344	brak bliższych danych, 1993 r.	przerost szarzielony
	449	brak bliższych danych, maj 1995 r.	przerost szarzielony
	444	brak bliższych danych, maj 1995 r.	ił czerwony
Kozów	869	NE naroże wyrobiska, październik 2004 r.	przerost szarobeżowy
	880	uśredniona próbka ze składowiska kopaliny, listopad 2004 r.	ił czerwony
Pałęgi	813	dolna część poz. 271–275 m npm, S część ściany W, sierpień 2003 r.	przerost szarzielony
	814	poz. 271–275 m npm, S część ściany W, sierpień 2003 r.	ił czerwony
	815	składowisko kopaliny, próbka uśredniona, sierpień 2003 r.	ił czerwony
	876	IV poz. ekspl. 263–267 m npm, październik 2004 r.	przerost szarzielony
	877	IV poz. ekspl. 263–267 m npm, październik 2004 r.	ił czerwony
Szkucin	959	skarpa eksploatacyjna, czerwiec 2005 r.	przerost szarzielony
	633	uśredniona próbka z wkopów z gł. 1,5 m, maj 1999 r.	ił czerwony

problemu jest różne. W niektórych kopalniach odkrywkowych omawiane przerosty i wtrącenia – zwłaszcza większe – są oddzielane od zasadniczej kopaliny i składowane na hałdach. Nie jest to możliwe w przypadku małych rozmiarów tych utworów. W takim przypadku są one dostarczane użytkownikom wraz z kopaliną podstawową. Wydaje się zatem, że przeprowadzenie charakterystyki mineralogicznej powinno być pomocne w ocenie ich wpływu na jakość produkowanych wyrobów (są nimi, jak dotąd, wyłącznie wyroby ceramiczne), a także we wskazaniach ewentualnych, innych kierunków wykorzystania tych skał.

Wykaz badanych próbek podano w tabeli 1.

1. Metody badań laboratoryjnych

Analiza fazowa badanych próbek została wykonana przy zastosowaniu mikroskopii w świetle przechodzącym, scanningowej mikroskopii elektronowej, rentgenografii i metody termicznej.

Do analizy mikroskopowej zastosowano standardowe płytki cienkie.

Analizę SEM/EDS przeprowadzono przy użyciu mikroskopu elektronowego HITACHI S-4700 produkcji japońskiej z systemem mikroanalizy NORAN Vantage.

Analizę rentgenograficzną przeprowadzono metodą proszkową DSH przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X³Pert PW 3020 produkcji holenderskiej. Ilościowe oszacowanie składu mineralnego badanych próbek wykonano metodą wzorca zewnętrznego. Udziały masowe poszczególnych faz obliczono uwzględniając intensywności analityczne minerałów w próbkach wzorcowych i badanych.

Analizę termiczną (DTA, TG, DTG) wykonano stosując aparat DERIVATOGRAPH-C produkcji węgierskiej. Warunki przeprowadzonych pomiarów były następujące: zakres pomiarowy 25–1000°C, szybkość ogrzewania 10°/min, atmosfera powietrza, Al₂O₃ jako substancja odniesienia, tygielki platynowe.

Analiza chemiczna została wykonana w *Activation Laboratories Ltd. ACTLABS* (Kanada) przy zastosowaniu metody XRF (pierwiastki główne) oraz metod INAA i ICP-AES (pierwiastki podrzędne i śladowe). Badania te uzupełniono oznaczeniami zawartości węgla organicznego (TOC) metodą LECO stosując aparat CR-12 produkcji USA oraz analizą FeO metodą Jakoba zmodyfikowaną przez Narębskiego (1955).

Analizę granulometryczną przeprowadzono – po uprzednim oddzieleniu ziaren >100 μm metodą sitową na mokro – za pomocą analizatora rentgenowskiego SEDIGRAPH 5100 produkcji firmy *Micromeritics* (USA) zgodnie z metodyką podaną przez Kielskiego i Wodnicką (1992).

Ceramiczne cechy technologiczne – takie jak: skurczliwość wypalania, nasiąkliwość wodna po gotowaniu, wytrzymałość na ściskanie, wytrzymałość na zginanie, gęstość pozorną – oznaczono na próbkach wypalonych metodą tradycyjną w piecu silitowym w interwale 950–1250°C stosując szybkość ogrzewania 3°C/min. i przetrzymując je w maksymalnej temperaturze przez jedną godzinę.

2. Wyniki badań

2.1. Charakterystyka mineralogiczno-petrograficzna metodą mikroskopową

Iły

Zasadniczą masę tych skał tworzy mniej lub bardziej jednorodna mieszanina substancji ilastej (m.in. illit; fot. 3) – na ogół nierównomiernie i z różną intensywnością pigmentowanej na czerwobrunatno przez pelit hematytowy – oraz składników klastycznych (epiklastów). Ponadto często, choć z reguły pobocznie, występują w tych skałach nieregularne impregnacje, rozmyte żyłki, mikrokonkrecje oraz okruchy, utworzone z nieprzezroczystych lub przeświecających czerwobrunatno związków żelaza (hematyt?). Rozmiary ziarnistych form (mikrokonkrecji, okruchów) nie przekraczają 2 mm. Wyjątkowo, wyłącznie w niektórych fragmentach iłów ze Szkucina, pojawiają się w niewielkich ilościach (do 2,6% obj.) minerały węglanowe. Są one 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 przypadku agregatów nie przekraczające 1,5 mm. Udziały składników węglanowych o rozmiarach powyżej 0,5 mm, czyli tzw. marglu, są mniejsze od 1% obj.

Rozmiary składników klastycznych na ogół nie przekraczają górnej granicy frakcji aleurytowej (0,063 mm), a tylko podrzędnie (choć w zmiennej ilości w poszczególnych iłach) reprezentują frakcję psamitową, osiągając maksymalny rozmiar około 0,2 mm. Grubszy materiał jest rozsiany pośród drobniejszych ziaren, a niekiedy tylko koncentruje się w nieregularnych żyłkach lub laminach.

Dominującym składnikiem materiału klastycznego jest kwarc, któremu stale towarzyszą miki, na ogół w podrzędnych, lecz zmiennych ilościach (najliczniejsze są w iłach z Pałęgi), oraz w ilościach śladowych minerały ciężkie. Ponadto w części iłów stwierdza się niewielkie ilości skaleni (Chelsty, Pałęgi) i – jeszcze rzadziej – okruchów skał (Baranów).

Ziarna kwarcu są różnokształtne, przeważnie ostrokrawędziste, a tylko niektóre o większych rozmiarach wykazują zmienny stopień obtoczenia. Miki są reprezentowane przez hydromuskowit, któremu sporadycznie towarzyszą nieliczne blaszki muskowitu i/lub biotytu (Pałęgi, Kozów). W części 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 litoklastów rozpoznano obecność skał krzemionkowych oraz metamorficznych łupków kwarcowych i kwarcowo-mikowych, a wśród minerałów ciężkich – cyrkon, rutil, turmalin oraz leukoksen.

Przerosty

Podstawowymi składnikami tych utworów są: substancja ilasta oraz materiał klastyczny (epiklasty). Z reguły dominuje pierwsza z wymienionych, stanowiąc podstawową masę,

w której na ogół nierównomiernie i bezładnie jest rozmieszczony materiał klastyczny; wyjątkowo w Pałęgach koncentruje się on też w równoległych mikrolaminach. Ponadto w niektórych spośród tych utworów obserwuje się niewielkie ilości nieprzezroczystych i czerwono-brunatno przeświecających związków żelaza (hematyt i/lub goethyt?). Występują one w formie drobnych impregnacyjnych skupień, rozmytych mikrożyłek, mikrokonkrecji oraz wyjątkowo – rombokształtnych pseudomorfoz, przypuszczalnie po ankerycie. W przeroście ze Szkucina obecne są ponadto niewielkie ilości minerałów węglanowych. Są one wykształcone w formie mikrytu, a także sparytu. Tworzą różnokształtne skupienia (częściowo typu mikrokonkrecji o maksymalnej wielkości około 1,2 mm) oraz podrzędnie są rozsiane jako pojedyncze ziarna w ilastym tle. Rozmieszczenie tych minerałów w skale jest nierównomierne.

Rozmiary składników klastycznych – podobnie jak w iłach – na ogół nie przekraczają górnej granicy frakcji aleurytowej, tj. 0,063 mm. Podrzędnie występują ziarna o rozmiarach psamitowych; dochodzą do około 0,2 mm wielkości, a wyjątkowo – osiągają rozmiar 0,45 mm (Pałęgi). Ten grubszy materiał jest przeważnie przemieszany bezładnie wśród drobniejszych ziaren, a niekiedy tylko koncentruje się w laminach (Pałęgi).

W materiale klastycznym – analogicznie jak w iłach – dominuje kwarc, w stałym towarzystwie mik, i to często występujących w znacznych ilościach (Pałęgi, Szkucin). Wśród tych ostatnich pospolity jest niezmienny biotyt, niekiedy przeważający (Pałęgi, Szkucin, Chełsty) nad z reguły towarzyszącymi mu hydromuskowitem i zwykle mniej licznym muskowitem. Ponadto w części badanych utworów stwierdza się niewielkie przeważnie ilości skaleni (Pałęgi, Chełsty, a zwłaszcza Szkucin), na ogół słabo zachowanych (fot. 4). Najliczniejsze i najmniej zmienione są one w próbkę przerostu ze Szkucina. Jeszcze rzadziej niż skalenie występują okruchy skał (Baranów) – podobnie jak w iłach – reprezentowane przez mikrokrystaliczne skały krzemionkowe, łupki kwarcowe i kwarcowo-mikowe. Do stałych, lecz akcesorycznych składników (najliczniejszych w Pałęgach), należą minerały ciężkie: cyrkon, rutyl, turmalin, leukoksen, granat, apatyt, nieprzezroczyste minerały rudne.

2.2. Analiza rentgenograficzna

Dyfraktogramy rentgenowskie czerwonych kopalni ilastych oraz występujących w nich przerostów i wtrąceń zestawiono odpowiednio na rysunkach 2 i 3. Za wyjątkiem hematytu, który jest stałym składnikiem tych pierwszych (tab. 2) i w zasadzie nie ujawnia swej obecności w drugich z tych skał (tab. 3), skład mineralny badanych próbek jest bardzo podobny. Z minerałów ilastych bezsporna jest w nich obecność illitu (hydromiki), kaolinitu oraz minerału mieszanopakietowego illit/smektyt. Bardziej złożone w analizowanych próbkach jest zagadnienie minerałów ilastych charakteryzujących się pierwszym, niskokątowym refleksem o wartości 14 Å. Zgodnie z metodyką podaną przez Brindley'a i Browna (1980) wymaga ono przeprowadzenia analizy rentgenograficznej badanego materiału nie tylko w stanie surowym, ale też po jego nasyceniu glikolem etylenowym i po wyprażeniu, zwłaszcza w temperaturze 560°C. Badania szarozielonego przerostu pobranego w kopalni



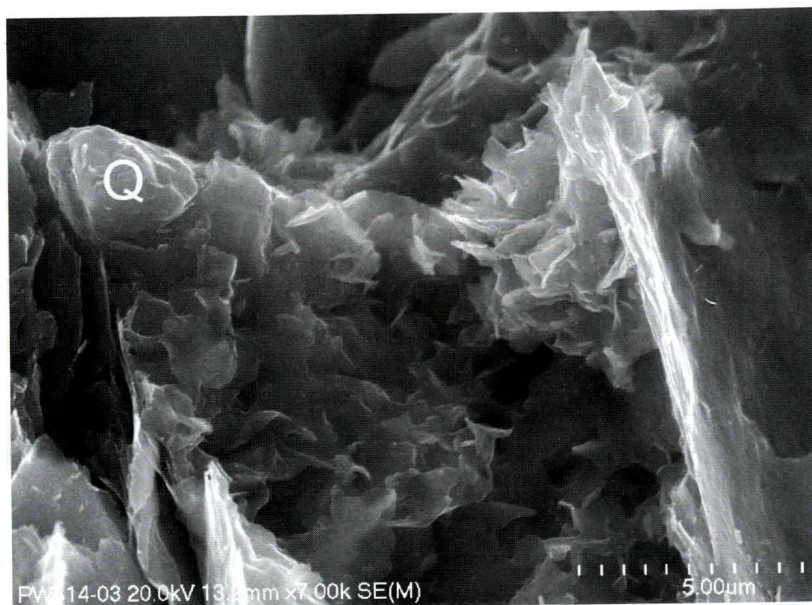
Fot. 1. Wtrącenie ilaste barwy szarzielonej w czerwonej kopalinie ilastej z Baranowa

Phot. 1. A clayey grey greenish interlayer in the red clayey raw material from Baranów



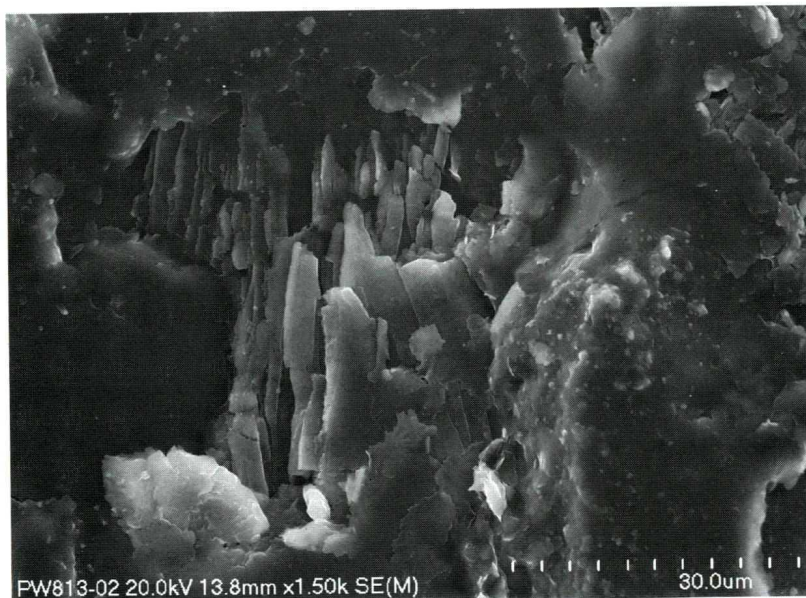
Fot. 2. Szarzielone ławice ilaste, piaszczysto-ilaste i piaszkowcowe występujące w czerwonej kopalinie ilastej w złożu Pałęgi (stan z października 2006 r.)

Phot. 2. Grey greenish clayey, sandy-clayey and sandy interlayers occurring in the red clayey raw material from Pałęgi (photographed in October 2006)



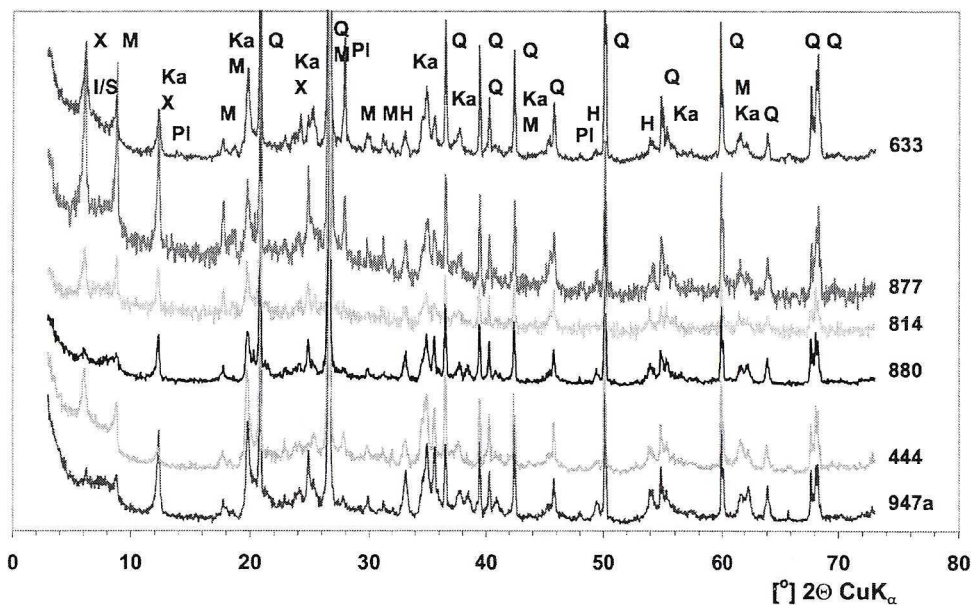
Fot. 3. Skupienie autigenicznych osobników illitu z pojedynczymi ziarnami kwarcu w czerwonym ile triasowym z Pałegi – próbka 814. SEM

Phot. 3. Aggregate of authigenic plates of illite with single grains of quartz occurring in Triassic red clay from Pałegi – sample 814. SEM



Fot. 4. Intensywnie zwiertzały skałeń potasowy z przerostu barwy szarozielonej występującego w czerwonym ile triasowym z Pałegi – próbka 813. SEM

Phot. 4. Highly weathered K-feldspar from a grey greenish interlayer occurring in the Triassic red clay from Pałegi – sample 813. SEM



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie czerwonych kopalin ilastych triasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich

947a – Baranów, 444 – Chelsty, 880 – Kozów, 814 – Pałęgi, 877 – Pałęgi, 633 – Szkucin
 Stosowane oznaczenia: H – hematyt, I/S – minerał mieszanopacketowy illit/smektyt, Ka – kaolinit, M – illit, mika (hydromika), PI – plagioklaz, Q – kwarc, X – wermikulit i/lub wermikulit/chloryt i/lub chloryt/smektyt i/lub chloryt

Fig. 2. XRD patterns of Triassic red clayey raw materials of the northern margin of the Holy Cross Mts
 947a – Baranów, 444 – Chelsty, 880 – Kozów, 814 – Pałęgi, 877 – Pałęgi, 633 – Szkucin
 Symbols: H – hematite, I/S – mixed layered illite/smectite, Ka – kaolinite, M – illite, mica (hydromica), PI – plagioclase, Q – quartz, X – vermiculite and/or vermiculite/chlorite and/or chlorite/smectite and/or chlorite

w Pałęgach z IV poziomu eksploatacyjnego (próbka 876) wskazują, że refleks 14 \AA nie ulega zmianie po nasyceniu próbki glikolem etylenowym, znika natomiast po prażeniu w 560°C (rys. 4). To ostatnie może być spowodowane przesunięciem tego refleksu do wartości 10 \AA (w opisywanym przypadku ma miejsce jego koincydencja z refleksem illitu o tej samej wartości), co jest charakterystyczne dla wermikulitu. Analogiczny test (rys. 5) przeprowadzony dla uśrednionej próbki czerwonego iłu pobranego z tego samego złoża (próbka 815) wskazuje, że refleks 14 \AA nie ulega zmianie po jej nasyceniu glikolem etylenowym, zaś po prażeniu w 560°C staje się on wyraźnie słabszy przy równoczesnym pojawieniu się niewielkiego, rozmytego refleksu około 12 \AA . Wskazuje to na występowanie minerału ilastego o strukturze mieszanopacketowej chloryt/smektyt. Wydaje się zatem, że pik rentgenowski 14 \AA w analizowanych próbkach jest wynikiem koincydencji pierwszych, niskokątowych refleksów pochodzących od wermikulitu i minerału mieszanopacketowego wermikulit/chloryt, a także – być może – od chlorytu/smektytu oraz chlorytu. Ten ostatni jest na

TABELA 2

Wyniki oszacowania metodą rentgenograficzną ilościowego składu mineralnego czerwonych kopaliny ilastych triasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich

TABLE 2

XRD quantitative estimation of the mineral content of the red clays from the northern margin of the Holy Cross Mts

Próbka	Minerał [% mas.]						
	Q	Pl	H	M	X	Ka	I/S + substancja amorficzna
Baranów – 947a	20	3	3	7	5	2	60
Chełsty – 444	20	5	5	10	13	3	44
Kozów – 880	20	p.p.w.	5	5	5	2	63
Pałęgi – 814	15	p.p.w.	3	10	15	5	52
Pałęgi – 877	25	7	8	20	20	10	10
Szkucin – 633	30	15	5	10	15	5	20

Stosowane oznaczenia: H – hematyt, I/S – illit/smektyt, Ka – kaolinit, M – muskowit i/lub illit, Pl – plagioklaz, Q – kwarc, X – wermikulit/chloryt i/lub chloryt/smektyt i/lub chloryt, p.p.w. – zawartość poniżej progu wykrywalności metodą XRD.

TABELA 3

Wyniki oszacowania metodą rentgenograficzną ilościowego składu mineralnego szarozielonych przestków i wtrąceń z triasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich

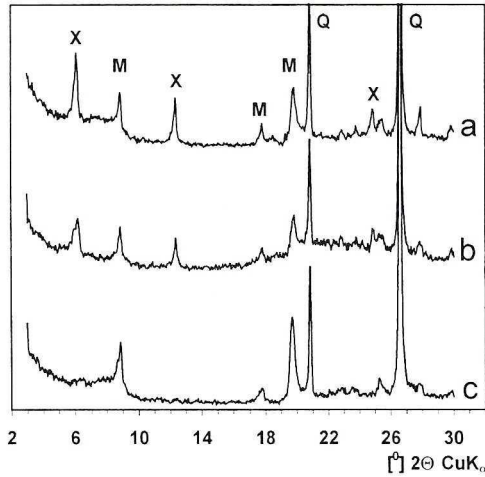
TABLE 3

XRD quantitative estimation of the mineral content of the greenish grey clay interlayers and nests from the northern margin of the Holy Cross Mts

Próbka	Minerał [% mas.]							
	Q	Pl	H	M	X	Ka	C	I/S + substancja amorficzna
Baranów – 947b	27	2	p.p.w.	8	7	10	p.p.w.	46
Chełsty – 344	27	3	p.p.w.	10	13	3	p.p.w.	44
Chełsty – 449	25	2	p.p.w.	10	13	3	p.p.w.	47
Kozów – 869*	30	2	2	10	p.p.w.	20	p.p.w.	36
Pałęgi – 813	25	p.p.w.	p.p.w.	20	20	7	p.p.w.	28
Pałęgi – 876	35	7	p.p.w.	12	15	5	p.p.w.	26
Szkucin – 959	30	15	p.p.w.	10	15	5	5	20

* Barwa szarobieżowa.

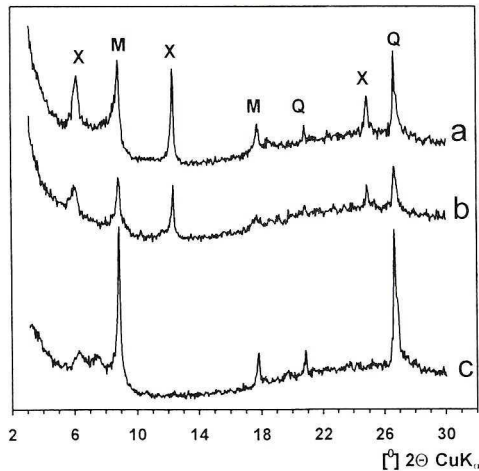
Stosowane oznaczenia: C – kalcyt, H – hematyt, I/S – illit/smektyt, Ka – kaolinit, M – muskowit i/lub illit, Pl – plagioklaz, Q – kwarc, X – wermikulit/chloryt i/lub chloryt/smektyt i/lub chloryt, p.p.w. – zawartość poniżej progu wykrywalności metodą XRD.



Rys. 4. Fragment dyfraktogramu rentgenowskiego szarzielonego przerostu z Pałęg (próbka 876) w stanie powietrzno-suchym (a), po nasyceniu glikolem etylenowym (b) i po prażeniu w 560°C (c)
Stosowane oznaczenia: M – illit, mika (hydromika), Q – kwarc, X – wermikulit i/lub wermikulit/chloryt i/lub chloryt/smektyt i/lub chloryt

Fig. 4. Fragment of an XRD pattern of greenish grey interlayer from Pałęg (sample 876): air-dried (a), after saturation with ethylene glycol (b) and after heating at 560°C (c)

Symbols: M – illite, mica (hydromica), Q – quartz, X – vermiculite and/or vermiculite/chlorite and/or chlorite/smectite and/or chlorite



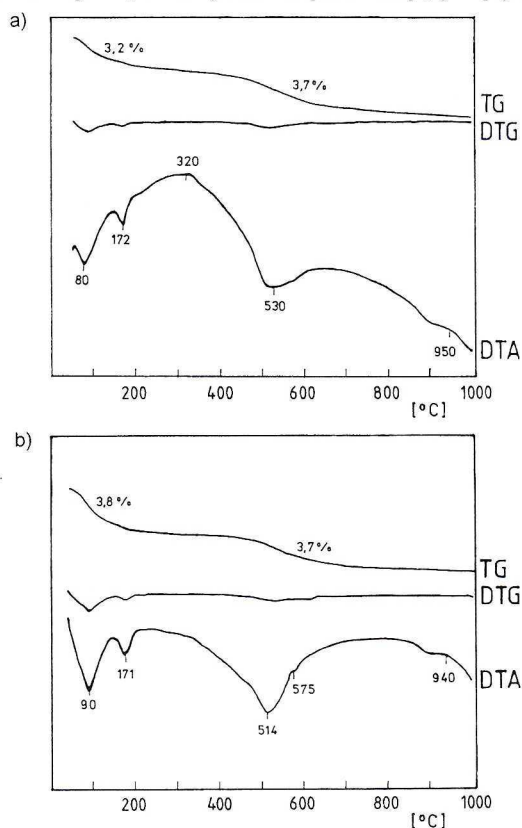
Rys. 5. Fragment dyfraktogramu rentgenowskiego czerwonej kopaliny ilastej z Pałęg (próbka 815) w stanie powietrzno-suchym (a), po nasyceniu glikolem etylenowym (b) i po prażeniu w 560°C (c)
Stosowane oznaczenia: M – illit, mika (hydromika), Q – kwarc, X – wermikulit i/lub wermikulit/chloryt i/lub chloryt/smektyt i/lub chloryt

Fig. 5. Fragment of an XRD pattern of red clayey raw material from Pałęg (sample 815): air-dried (a), after saturation with ethylene glycol (b) and after heating at 560°C (c)

Symbols: M – illite, mica (hydromica), Q – quartz, X – vermiculite and/or vermiculite/chlorite and/or chlorite/smectite and/or chlorite

2.3. Analiza termiczna

Termogramy czerwonych kopaliny ilastych oraz występujących w nich szarozielonych lub szarobeżowych przerostów i wtrąceń wykazują bardzo duże podobieństwo. Obrazują to przykładowe pary krzywych DTA odnoszące się do złóż: Chełsty (rys. 6a, b) i Pałęgi (rys. 7a, b). W pierwszym przypadku, w początkowym zakresie termogramu zarejestrowano dwa efekty endotermiczne związane z dehydratacją minerałów ilastych z maksimami w 80–90°C (pierwszy etap dehydratacji smektytów wzgl. minerałów mieszanopakietowych illit/smektyt) i około 170°C (dehydratacja illitu i wermikulitu wraz z drugim etapem dehydratacji smektytów z dwuwartościowym kationem wymiennym). Kolejny, rozmyty zwłaszcza w przypadku próbki czerwonego iłu, efekt endotermiczny z maksimum w 514–530°C spowodowany jest dehydroksylacją minerałów ilastych. Poszerzenie tego efektu wiąże się zapewne z koincydencją pików pochodzących od kilku minerałów ilastych. Stosunkowo niska temperatura maksimum tego efektu zdaje się wskazywać na przeważający wpływ illitu. Bardzo słaby

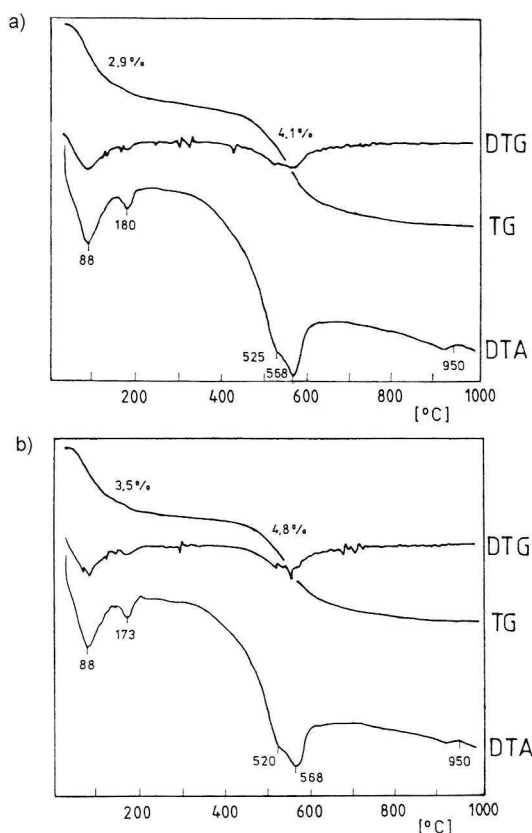


Rys. 6. Termogramy czerwonej kopaliny ilastej z Chełsty (próbka 444) (a) i występujących w niej szarozielonych wtrąceń (próbka 449) (b)

Fig. 6. Thermograms of a red clayey raw material from Chełsty (sample 444) (a) and its greenish grey interlayers (sample 449) (b)

efekt egzotermiczny rozpoczynający się w temperaturze 905°C (rys. 6a) względnie w 893°C (rys. 6b) jest związany z krystalizacją nowych faz powstałych w wyniku rozkładu termicznego minerałów ilastych. Jedyną różnicą ujawniającą się w analizie termicznej czerwonego łu z Chełst – w porównaniu z szarozielonymi, występującymi w nim wtrąceniami – jest obecność w pierwszym przypadku szerokiego, rozmytego efektu egzotermicznego w zakresie temperatur od około 200 do około 400°C. Jest to zapewne związane z występowaniem nieznacznej ilości substancji organicznej, na co wskazują wyniki analizy termogravimetrycznej TG w omawianym zakresie temperatur, a także wyniki oznaczenia zawartości węgla organicznego (tab. 4). Ta ostatnia jest nieco mniejsza od 0,2% mas., co – zdaniem Łuczak-Wilamowskiej i Wyrwickiego (2000) – stanowi próg wykrywalności substancji organicznej metodą DTA.

Jeszcze większe podobieństwo termogramów stwierdzono w przypadku próbek pochodzących z Pałęg (rys. 7a, b). W odniesieniu do krzywych DTA wykazują one jedynie



Rys. 7. Termogramy czerwonej kopaliny ilastej z Pałęg (próbka 814) (a) i występujących w niej szarozielonych wtrąceń (próbka 813) (b)

Fig. 7. Thermograms of a red clayey raw material from Pałegi (sample 814) (a) and its greenish grey interlayers (sample 813) (b)

TABELA 4

Główne składniki chemiczne szarzielonych przerostów i wtrąceń występujących w czerwonych ilach triasowych, w porównaniu z tymi ilami

TABLE 4

Main chemical components of the greenish grey clay interlayers and nests and of their parental Triassic red clays as well

Składnik chemiczny	Zawartość [% mas.]												
	Baranów		Chelsty			Kozów		Pałęgi		Pałęgi		Szkucin	
	przerost 947b	ił 947a	przerost 344	przerost 449	ił 444	przerost 869*	ił 880	przerost 813	ił 814	przerost 876	ił 877	przerost 959	ił 633
SiO ₂	64,53	58,61	63,90	63,64	59,64	56,52	64,93	67,03	61,21	60,31	62,23	64,82	67,35
Al ₂ O ₃	19,30	19,11	16,01	16,13	16,33	24,48	16,95	17,09	17,17	18,74	16,21	14,86	13,63
Fe ₂ O ₃ całk., w tym:	2,52	8,60	4,63	3,98	8,39	2,75	6,83	3,35	7,44	3,65	6,47	3,90	6,27
FeO	0,63	p.p.w.	0,45	0,35	0,66	0,22	p.p.w.	0,15	0,36	0,45	0,54	0,27	0,45
TiO ₂	1,03	1,02	0,89	0,85	0,84	1,59	0,87	0,91	0,89	0,94	0,93	0,86	0,75
CaO	0,23	0,27	0,57	0,60	0,60	0,21	0,25	0,35	0,34	0,58	0,46	3,01	0,28
MgO	1,65	1,76	1,72	1,77	1,75	0,98	1,08	1,81	2,26	2,58	2,40	2,21	1,69
MnO	0,02	0,03	0,05	0,05	0,08	0,01	0,04	0,09	0,09	0,05	0,06	0,10	0,06
K ₂ O	2,92	2,74	3,22	3,27	3,44	3,86	2,71	2,54	2,90	3,53	2,72	2,75	2,39
Na ₂ O	0,13	0,11	0,37	0,32	0,23	0,15	0,03	0,09	0,15	0,27	0,37	0,36	0,29
P ₂ O ₅	0,11	0,11	0,06	0,08	0,08	0,16	0,11	0,11	0,09	0,17	0,15	0,09	0,08
Strata prażenia, w tym:	7,17	7,34	8,01	8,27	7,55	8,76	6,03	6,71	6,65	8,21	6,76	7,40	8,04
S	0,011	0,080	0,007	< 0,001	0,006	0,016	0,011	0,016	n.o.	0,010	0,015	0,001	n.o.
C _{org.}	0,03	0,05	< 0,01	0,07	0,14	0,06	< 0,01	< 0,01	0,07	0,04	< 0,01	0,09	0,08
Suma	99,61	99,70	99,43	98,56	98,93	99,27	99,83	100,08	99,19	99,03	98,76	100,30	100,83

* Barwa szarobezowa.

p.p.w. – zawartość poniżej progu wykrywalności.

n.o. – nie oznaczono.

nieznaczne różnice temperatur maksimum efektów termicznych. W porównaniu natomiast z próbkami z Chełst zaznacza się jedynie pewna rozdzielczość efektu endotermicznego dehydroksylacji minerałów ilastych polegająca na zaznaczeniu się maksimum w 520–525°C i w 568°C. Pierwsze z nich wiąże się zapewne z obecnością smektytów o żelazistym charakterze; kationy żelaza w warstwie oktaedrycznej tego minerału wyraźnie bowiem obniżają temperaturę tego piku endotermicznego (Stoch 1974). Drugie maksimum efektu endotermicznego należy zaś przypisać illitowi.

Barwa szarozielonych względnie szarobeżowych przerostów i wtrąceń po przeprowadzeniu analiz termicznych, które – jak wcześniej podano – zostały wykonane w warunkach utleniających, uległa zmianie przechodząc w jasnoczerwoną.

2.4. Badania składu chemicznego

Porównanie składu chemicznego czerwonych iłów z występującymi w nich przerostami i wtrąceniami wykazuje, że podstawowa różnica dotyczy całkowitej zawartości żelaza (tab. 4). Jest ona wyraźnie mniejsza w tych ostatnich utworach. Żelazo występuje głównie jako Fe^{3+} . Na ogół nie zauważa się wyraźnego zróżnicowania w zawartości żelaza dwuwartościowego. Należy jednak pamiętać, że metoda Jakoba oznaczenia zawartości FeO jest stosunkowo mało dokładna w odniesieniu do skał osadowych, a więc także do badanych utworów. Żelazo dwuwartościowe jest zapewne zawarte w minerałach ilastych i mikach, nie stwierdzono bowiem obecności samodzielnych faz mineralnych je zawierających. Zmienność udziałów SiO_2 i Al_2O_3 wiąże się głównie z pewnym zróżnicowaniem zawartości kwarcu i minerałów ilastych w badanych próbkach. Wszystkie analizowane próbki charakteryzują się wybitnie małym udziałem substancji organicznej spowodowanym procesami utleniającymi (Marynowski i in. 2006), które zachodziły zwłaszcza w górnej części badanych profilów. Znajduje to odzwierciedlenie w całkowitej zawartości węgla organicznego (TOC). Jest ona zdecydowanie niska i mieści się na poziomie setnych części procenta lub jest mniejsza od tej wartości. Jedynie w przypadku czerwonej kopaliny ilastej z Chełst udział ten jest nieco większy i wynosi 0,14% mas.

Przedziały zawartości pierwiastków podrzędnych i śladowych w badanych iłach są na ogół szerokie (tab. 5). Zaznaczają się one szczególnie wyraźnie w przypadku pierwiastków ziem rzadkich, dla których różnice między minimalną i maksymalną zawartością są niemal trzykrotne, a w niektórych przypadkach zakres ten przekraczają. Jedną z przyczyn tego faktu jest podwyższony udział w badanych skałach minerałów ciężkich, a zwłaszcza cyrkonu. Jak bowiem wiadomo, struktura tego ostatniego charakteryzuje się dużą zdolnością do przyjmowania domieszek izomorficznych, a wśród nich pierwiastków ziem rzadkich REE (Taylor, McLennan 1985). Powoduje to, że w niektórych przypadkach obserwuje się większą zawartość REE w badanych kopalinach w porównaniu ze średnią ich zawartością w osadach ilastych (tab. 5). W analizowanych próbkach obserwuje się wyraźne wzbogacenie – za wyjątkiem kopaliny ze Szkucina – w wanad. Jest ono szczególnie duże w przypadku szarozielonych przerostów występujących w Baranowie, a zwłaszcza w Pałęgach. W tym

TABELA 5

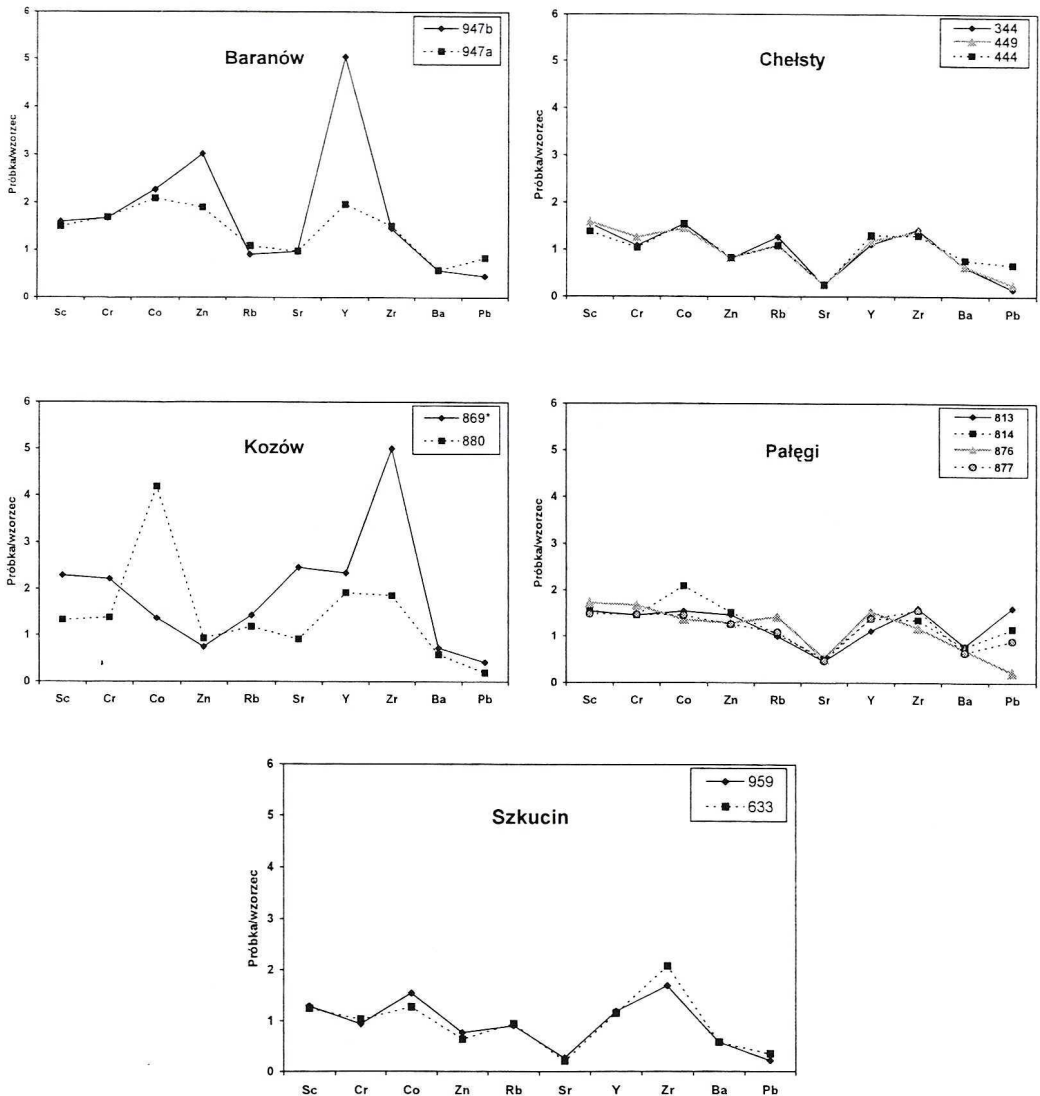
Zawartości podrzędnych i śladowych składników chemicznych szarozielonych przerostów i wtrąceń występujących w czerwonych ilach triasowych, w porównaniu z zawartościami w tych ilach, oraz przedziały ich zmienności w osadach ilastych

TABLE 5

Content of minor and trace elements of the greenish grey clay interlayers and nests and of their parental Triassic red clays as well, and their variation in clay sediments

Pierwiastek	Liczba atomowa	Zawartość [ppm]												Zmienność zawartości w analizowanych utworach [ppm]	Średnia zawartość w osadach ilastych (Kabata-Pendias, Pendias 1993) [ppm]	
		Baranów		Chelsty			Kozów		Pałęgi		Pałęgi		Szkucin			
		przerost 947B	il 947A	przerost 344	przerost 449	il 444	przerost 869#	il 880	przerost 813	il 814	przerost 876	il 877	przerost 959			il 633
Be	4	10	8	2	2	2	4	4	3	4	4	3	2	2	<1-10	2-6
Sc	21	17,6	16,5	17,1	17,5	15,2	25,2	14,6	17	17,1	19,0	16,3	14,2	13,7	9,5-25,2	12-15
V	23	1725	163	103	120	100	140	103	108	100	2288	88	342	79	65-2288	80-110
Cr	24	114	115	74	86	71	151	94	99	99	114	100	64	70	42-151	80-120
Co	27	25	23	17	16	17	15	46	17	23	15	16	17	14	14-46	14-20
Ni	28	189	163	45	38	41	53	97	81	97	67	75	32	31	28-189	40-90
Cu	29	23	22	33	125	41	11	11	112	23	34	25	11	26	22-125	40-60
Zn	30	302	190	82	83	83	75	93	146	152	129	126	77	64	64-302	80-120
As	33	18	16	10	6	6	9	10	11	14	10	10	3	5	5-18	13
Se	34	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<0,5	<3	<3	12-15
Br	35	<1	<1	<1	2	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<0,5	<1	<1-2	5-10
Rb	37	100	120	140	120	120	157	130	110	115	157	120	100	104	80-157	120-200
Sr	38	166	166	41	43	43	420	155	79	89	89	81	47	36	36-420	300-450
Y	39	131	51	29	31	34	61	50	29	36	40	36	31	30	29-131	25-35
Zr	40	233	241	228	221	207	801	298	257	215	189	250	271	333	189-801	60-470*
Mo	42	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<2	<5	<5	2-2,6
Ag	47	<0,5	<0,5	<5	<5	<0,5	0,7	0,5	0,3	0,4	<0,3	<0,5	<0,5	<0,5	<0,3-0,7	0,05-0,90*
Cd	48	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	<0,5	0,9	<0,5	1,2	1,0	0,8	1,6	<0,5	<0,5	<0,5-1,6	0,8**
Sb	51	0,5	1,1	0,6	0,7	1,1	0,8	1,0	0,4	1,1	0,7	1,0	0,3	0,9	0,5-1,1	1,2-2
Cs	55	10,3	10,6	7,8	6,4	7,7	16,5	18,9	6,3	9,1	9,9	7,0	5,9	5,4	4,2-18,9	5-10
Ba	56	327	330	360	365	441	414	331	449	438	399	369	334	332	286-449	500-800
REE:																
La	57	48,7	45,9	43,2	40,2	38,8	88,1	48,4	44,3	42,5	40,8	38,7	37,9	37,0	30,6-88,1	30-90
Ce	58	89	86	70	69	74	187	88	84	84	78	77	80	70	61-187	55-80
Nd	60	43	33	25	26	39	80	34	31	32	32	32	26	30	25-80	24-35
Sm	62	15,7	6,8	5,8	6,2	6	16,1	8,9	6,4	6,9	7,6	6,9	7,1	5,9	5,6-16,1	6-6,5
Eu	63	4,7	1,7	1,1	1,3	1,5	2,6	2,2	1,3	1,3	1,6	1,3	1,6	1,1	1,1-4,7	1-1,8
Tb	65	2,8	0,9	<0,5	<0,5	0,9	1,3	1,2	0,6	0,6	1,0	0,6	0,8	0,6	<0,5-2,8	0,9-1,1
Yb	70	5,8	4,2	3,7	3,4	3,1	6,3	4,1	3,4	3,4	3,4	3,4	3,4	2,9	2,5-5,8	2,6-3,6
Lu	71	0,9	0,6	0,5	0,5	0,5	0,9	0,6	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,4-0,9	0,7
Hf	72	6,3	5,9	7,2	6,4	5	16,3	7,1	6	5,8	4,2	5,9	6,4	7,5	4,2-16,3	2,8-6
Ta	73	1	1	<1	<1	1	2	1	<1	n.o.	2	2	1	<1	<1-2	0,8-1,5
W	74	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	<3	3	<3	<1	<3	<3	1,8-2
Ir [ppb]	77	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<1	<5	<5	0,1-1,4*
Au [ppb]	79	30	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	46	<5	<1	<5	<5-46	3-4
Hg	80	<1	<1	<1	<1	<1	n.o.	<1	n.o.	n.o.	n.o.	n.o.	<1	n.o.	<1	0,4*
Pb	82	14	26	<5	8	21	13	6	50	36	7	28	7	11	<5-50	20-40
Bi	83	<2	<2	<2	<2	<2	2	<2	5	5	<2	<2	<2	<10	<10	0,5
Th	90	10,8	11,3	12,5	11,8	10,7	24,1	15,0	11,5	11,1	12,3	12,1	10,8	10,8	7,4-24,1	9,6-12
U	92	22	3,6	2,6	6,2	2,0	5,3	4,3	3,5	2,9	3,4	2,3	2,3	1,8	1,8-6,2	2-8*

– barwa szarobeżowa, n.o. – nie oznaczono, * Wedepohl 1978, ** Polański 1988



Rys. 8. Diagramy pajęcze koncentracji wybranych pierwiastków śladowych w szarzielonych przerostach i wtórzeniach występujących w czerwonych kopalniny ilastych triasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich (linie ciągłe) w porównaniu z tymi ilamami (linie przerywane)
 Wyniki oznaczeń znormalizowano w odniesieniu do wzorca Cody Shale SCo-1 (USGS...)
 * Barwa szarobeżowa

Fig. 8. Spider diagrams of some trace elements of the greenish grey interlayers and nests occurring in Triassic red clayey raw materials of the northern margin of the Holy Cross Mts (solid line) in comparison with these clays (broken line)
 The results of determination are normalized to the standard Cody Shale SCo-1 (USGS...)
 * Grey beige colour

TABELA 6

Wyniki analizy granulometrycznej czerwonych kopalin ilastych i występujących w nich szarzielonych przerostów i wtrąceń z triasu północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich wraz z ich nazwami według normy PN-86/B-02480

TABLE 6

Results of grain size analyses of Triassic red clays from the northern margin of the Holy Cross Mts and greenish grey interlayers and nests occurring in them as well as rock names according to the Polish standard PN-86/B-02480

Frakcja ziarnowa [μm]	Próbka													
	Baranów		Chelsty			Kozów		Pałęgi				Szkucin		
	przerost 947b	ił 947a	przerost 344	przerost 449	ił 444	przerost 869*	ił 880	przerost 813	ił 814	przerost 876	ił 877	przerost 959	ił 633	
	% mas.													
>50	1,0	0,5	3,5	2,5	0,7	3,1	3,8	4,2	2,7	1,6	2,7	4,1	6,6	
50-2	63,4	57,8	74,4	75,4	72,9	35,2	49,3	77,8	80,7	83,5	71,5	77,7	65,8	
<2	35,6	41,7	22,1	22,1	26,4	61,7	46,9	18,0	16,6	14,9	25,8	18,2	27,6	
Suma	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	
	μm													
Mediana	2,89	3,59	6,64	6,18	5,34	1,03	2,25	9,47	9,37	8,92	5,84	8,34	6,67	
Moda	4,98	4,75	11,12	6,01	11,88	1,81	1,68	13,74	14,48	11,09	14,36	8,71	12,16	
Nazwa skały wg PN-86/B-02480	ił pylasty	ił pylasty	glina pylasta zwięzła	glina pylasta zwięzła	glina pylasta zwięzła	ił	ił	glina pylasta	glina pylasta	glina pylasta	glina pylasta zwięzła	glina pylasta	glina pylasta zwięzła	

* Barwa szarobeżowa.

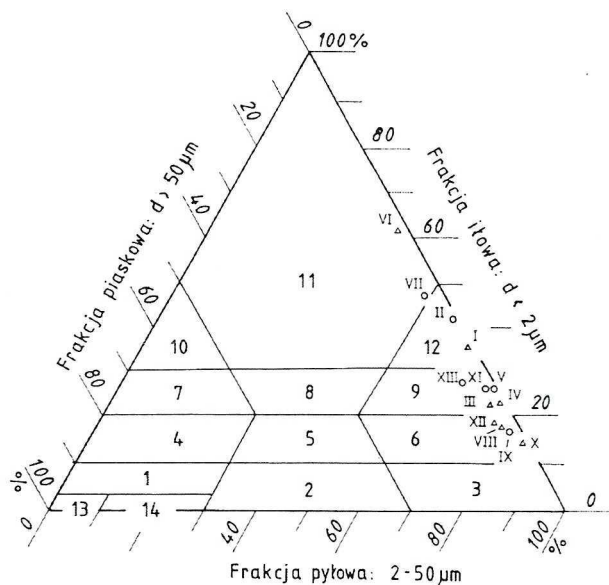
ostatnim przypadku udział wanadu jest niemal dwudziestokrotnie większy w porównaniu ze znaną z danych literaturowych górną granicą średniej zawartości tego pierwiastka w osadach ilastych (tab. 5). Najprawdopodobniej jego źródłem są miki wanadonośne. Pełne wyjaśnienie omawianego zagadnienia wymaga jednak wydzielenia frakcji monomineralnych z analizowanych skał ilastych i przeprowadzenia dokładnych ich badań chemicznych. Z innych pierwiastków podrzędnych i śladowych zwraca uwagę wyraźnie podwyższona zawartość cynku, obserwowana w kopalinach ilastych z Pałęg, a zwłaszcza w szarozielonych przerostach występujących w złożu w Baranowie. Wiąże się to zapewne z ogólnie przyjętym, sorpcyjnym mechanizmem koncentracji tego pierwiastka przez minerały ilaste, który w niektórych przypadkach prowadzi do wyraźnego wzrostu zawartości cynku w skałach ilastych. Porównując z kolei między sobą skład chemiczny czerwonych iłów i szarozielonych przerostów (tab. 5, rys. 8) obserwuje się w zasadzie zgodność w odniesieniu do takich pierwiastków jak: Sc, Cr, Co, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Pb. Odstępstwo jest widoczne jedynie w odniesieniu do skał ilastych z Baranowa (Zn, Y), Kozowa (Co, Zr) i – w mniejszym stopniu – z Pałęg (Co). Różnicowanie w zawartości Zr i Y związane jest – jak już wcześniej wspomniano – z obecnością cyrkonu $Zr[SiO_4]$, natomiast w zawartości Co – zapewne ze zmiennymi udziałami Mn w badanych skałach ilastych.

2.5. Analiza składu ziarnowego

Wyniki analizy składu ziarnowego badanych próbek zostały zestawione w tabeli 6. Pod względem składu ziarnowego – zgodnie z klasyfikacją skał klastyczno-ilastych według normy PN-86/B-02480 – badane utwory odpowiadają przeważnie glinom pylastym bądź zwięzłym, a rzadziej iłom pylastym lub iłom (rys. 9). Różnice te znajdują też swoje odzwierciedlenie w wartościach mody, a zwłaszcza mediany (tab. 6). Ta ostatnia przyjmuje najmniejsze wartości (rzędu 1–2 μm) dla kopaliny ilastej z Kozowa. W pozostałych jednak przypadkach wartość mediany jest wyraźnie podwyższona dochodząc w przypadku kopaliny z Pałęg niemal do 10 μm . Ponadto stwierdzono, że składy ziarnowe zasadniczej skały poszczególnych złóż – tj. czerwonej kopaliny ilastej – i w występujących w niej szarozielonych przerostach są z reguły bardzo zbliżone, co powoduje, że ich punkty projekcyjne mieszczą się w tych samych polach na diagramie klasyfikacyjnym (rys. 9).

3. Wyniki badań ceramicznych cech technologicznych na przykładzie szarozielonych przerostów w czerwonej kopalinie ilastej z Pałęg

Badania te przeprowadzono metodą krzywych wypalania. Stanowią je – umieszczone na jednym wykresie – krzywe ilustrujące zależności od temperatury takich cech jak: skurczliwość wypalania (oznaczono ją wg BN-85/7011-11), porowatość otwarta i nasiąkliwość wodna po gotowaniu N_g (BN-82/7001-08), wytrzymałość na ściskanie R_c (PN-EN 772-1:2001), wytrzymałość na zginanie R_g (BN-83/7011-22), gęstość pozorna ρ_p (PN-EN 993-1:1998).



Rys. 9. Klasyfikacja skał drobnoziarnistych (klastyczno-ilastych) według normy PN-86/B-02480 wraz z punktami projekcyjnymi (I – XIII) badanych kopalin ilastych z północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich.

Oznaczenie pól: 1 – piasek gliniasty (Pg), 2 – pył piaszczysty ($\pi\pi$), 3 – pył (π), 4 – glina piaszczysta (Gp), 5 – glina (G), 6 – glina pylasta (G π), 7 – glina piaszczysta zwięzła (Gpz), 8 – glina zwięzła (Gz), 9 – glina pylasta zwięzła (G π z), 10 – il piaszczysty (Ip), 11 – il (I), 12 – il pylasty (I π), 13 – piasek (P), 14 – piasek pylasty (P π).

Numerы próbek: I – 947b, II – 947a, III – 344, IV – 449, V – 444, VI – 869, VII – 880, VIII – 813, IX – 814, X – 876, XI – 877, XII – 959, XIII – 633

(kółkami oznaczono ily czerwone, a trójkątami – szarozielone przerosty)

Fig. 9. Classification of fine-grained clastic-clayey rocks according to the Polish standard PN-86/02480 together with projection points (I–XIII) of the studied clayey raw materials of northern margin of the Holy Cross Mts

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

Sample numbers: I – 947b, II – 947a, III – 344, IV – 449, V – 444, VI – 869, VII – 880, VIII – 813, IX – 814, X – 876, XI – 877, XII – 959, XIII – 633

(clays are marked with circles and interlayers – with triangles)

Wyznaczone właściwości (tab. 7) i uzyskane krzywe wypalania (rys. 10a, 10b) są typowe dla ilów bezwapiennych. Potwierdza to m.in. ich porównanie z modelowymi krzywymi wypalania, podanymi przez Wyrwickiego (1996). W zakresie temperatur 950–1050°C szarozielone przerosty, jak i czerwona kopalina ilasta ulegają powolnym przemianom, które wyrażają się stopniowym wzrostem skurczliwości wypalania i gęstości pozornej, spadkiem nasiąkliwości oraz łagodnym wzrostem wytrzymałości na zginanie i wytrzymałości na ściskanie. W obu przypadkach uzyskane produkty wykazują cechy tworzywa porowatego

TABELA 7

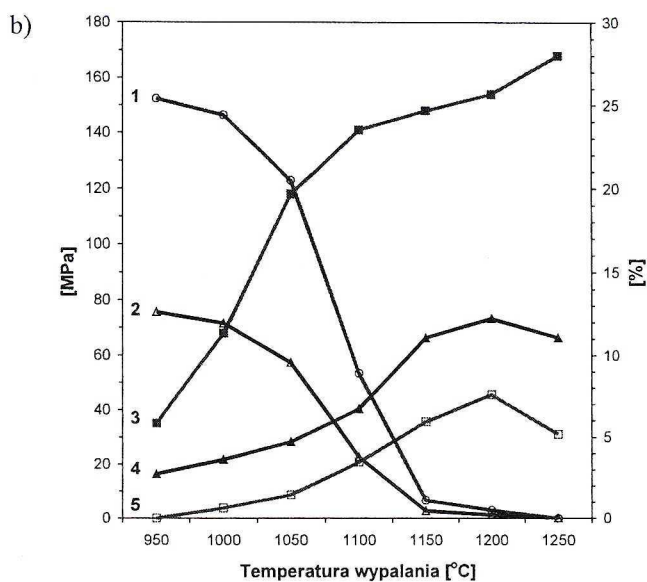
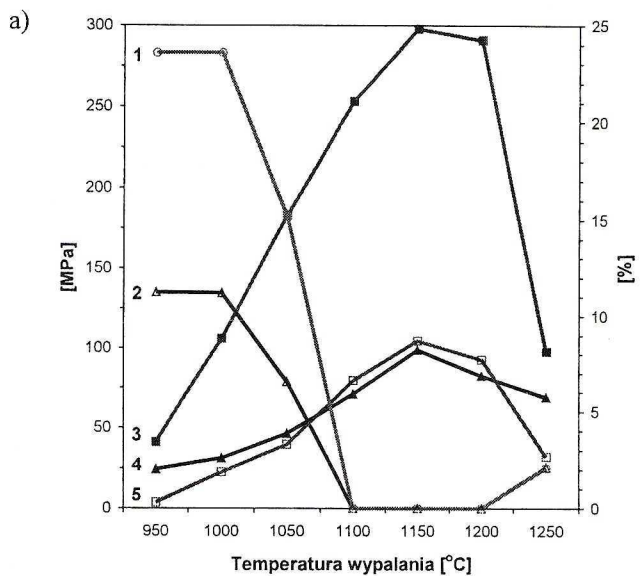
Podstawowe ceramiczne właściwości technologiczne szarozielonego przerostu (próbka 813), występującego w złożu Pałęgi w czerwonej kopalinie ilastej (próbka 815)

TABLE 7

Basic ceramic technological properties of a greenish grey interlayer (sample 813) occurring in the Pałęgi deposit in the red clayey raw material (sample 815)

Parametr	Próbka	Temperatura wypalania [°C]						
		950	1000	1050	1100	1150	1200	1250
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	813	16,4 ±1,5	21,7 ±1,7	28,2 ±1,8	40,3 ±3,6	66,4 ±2,5	73,4 ±7,6	66,5 ±4,5
	815	24,3 ±0,8	31,2 ±1,5	46,5 ±3,8	71,0 ±5,3	98,8 ±5,3	82,5 ±4,7	69,1 ±6,7
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	813	35	68	118	141	148	154	168
	815	41	106	183	253	298	291	98
Nasiąkliwość [%]	813	12,62	11,94	9,55	3,79	0,45	0,21	0,02
	815	11,25	11,22	6,56	0,00	0,00	0,00	2,13
Gęstość pozorna [g/cm ³]	813	2,01	2,04	2,14	2,35	2,51	2,48	2,47
	815	2,10	2,10	2,32	2,64	2,58	2,50	2,31
Skurczliwość suszenia [%]	813	0,20	0,62	1,34	3,05	5,87	7,73	4,50
	815	0,50	1,90	3,30	6,60	8,70	7,70	2,70
Porowatość otwarta [%]	813	25,4	24,4	20,5	8,9	1,1	0,5	0,0
	815	23,6	23,6	15,2	0,0	0,0	0,0	2,1

(tab. 7, rys. 10a, 10b). Zdecydowaną zmianę charakteru tworzywa obserwuje się w temperaturze 1100°C, zwłaszcza w odniesieniu do czerwonej kopaliny ilastej, w mniejszym zaś stopniu – do szarozielonych przerostów. Wiąże się to z postępującym zagęszczeniem tworzywa w wyniku procesu spiekania. Przekroczenie temperatury 1200°C prowadzi do pogorszenia jakości tworzywa w rezultacie zaczynającego się pęcznienia. Widać to na podstawie wartości omawianych parametrów oznaczonych na próbkach wypalonych w 1250°C. Porównując obie krzywe wypalania stwierdza się jednak, że ceramiczne parametry technologiczne szarozielonych wtrąceń są gorsze od zasadniczej treści złoża Pałęgi, tj. od czerwonej kopaliny ilastej. W omawianym przypadku zapewne wiąże się to jednak z bardziej piaszczystym – w porównaniu z podobnymi utworami z innych złóż – ich charakterem i mniejszym udziałem topników. Obserwacje przeprowadzone w zakładach górniczych wskazują jednak, że szarozielone przerosty ulegają pewnym przemianom – wyrażającymi się m.in. zmianą ich barwy na beżową i/lub czerwoną – w wyniku utlenienia pod wpływem czynników atmosferycznych podczas długotrwałego składowania. Prowadzą one też do



Rys. 10. Krzywe wypalania czerwonej kopaliny ilastej z Pałęg (a)
i występujących w niej szarzielonych przerostów (b)

1 – porowatość otwarta [%], 2 – nasiąkliwość wodna [%], 3 – wytrzymałość na ściskanie [MPa],
4 – wytrzymałość na zginanie [MPa], 5 – skurczliwość wypalania [%]

Fig. 10. Firing curves of red Triassic clayey raw material from Pałęg (a)
and its grey greenish interlayers (b)

1 – open porosity [%], 2 – water absorption [%], 3 – compressive strength [MPa],
4 – bending strength [MPa], 5 – firing shrinkage [%]

zmian ich składu ziarnowego, a zwłaszcza do rozpadu dużych agregatów ilastych. To zaś przyczynia się do poprawy jakości szarozielonych wtrąceń i przerostów w aspekcie ich wykorzystania jako surowca ceramicznego. Jest ona możliwa pod warunkiem znacznego podobieństwa składu mineralnego i chemicznego zielonoszarych wtrąceń i przerostów w porównaniu z czerwonymi kopalinami ilastymi, co zostało wykazane w niniejszej pracy.

Podsumowanie i wnioski końcowe

1. Szarozielone przerosty i wtrącenia występujące w zasadniczej masie kopaliny ilastej barwy czerwonej wykazują daleko idące podobieństwa w zakresie ich składu mineralnego. Zasadnicza różnica polega jedynie na obecności hematytu w tych ostatnich. Pod względem rodzaju i udziału minerałów ilastych (traktowanych łącznie z mikami) utwory te mają charakter wybitnie polimineralny. Ponadto, niemal z reguły nie zawierają minerałów węglanowych stanowiąc kopaliny bezwapienne. Spośród innych minerałów nieilastych – oprócz kwarcu – występują na ogół relikty skaleni oraz akcesoryczne minerały ciężkie.
2. Z analizy składu ziarnowego wynika, że kopaliny te w całości charakteryzują się podwyższonym udziałem frakcji pyłowej, co znajduje m.in. odzwierciedlenie w stosunkowo dużych – dochodzących do 10 μm – wartościach mediany.
3. Cechą charakterystyczną szarozielonych przerostów i wtrąceń, jak i zasadniczej masy kopaliny ilastej barwy czerwonej, jest bardzo mała zawartość substancji organicznej. Jest to korzystną cechą obu typów tych kopaliny z uwagi na ceramiczne właściwości technologiczne.
4. Brak faz mineralnych zawierających żelazo dwuwartościowe prowadzi do wniosku, że jest ono związane w strukturze minerałów ilastych.
5. Charakter krzywych wypalania szarozielonych przerostów i wtrąceń, jak i czerwonej kopaliny ilastej – określony na przykładzie materiału próbkowego z Pałęg – jest typowy dla surowców bezwapiennych. Stwierdzone różnice w wartościach poszczególnych parametrów technologicznych, jak też w charakterystycznych temperaturach, spowodowane są różnicami w zawartości tlenków żelaza. Mniejszy ich udział w szarozielonych przerostach i wtrąceniach powoduje, że spiekają się one gorzej w porównaniu z zasadniczą masą kopaliny barwy czerwonej.

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

Autorzy wyrażają podziękowania mgr. Adamowi Gawłowi, dr. Tadeuszowi Szydłakowi i dr inż. Krystynie Wodnickiej (Akademia Górniczo-Hutnicza – Kraków), dr Ewie Koszowskiej i mgr Annie Łatkiewicz (Uniwersytet Jagielloński – Kraków) oraz dr. Józefowi Szajnowi (GEOL-MIN Kielce) za pomoc w przeprowadzeniu badań.

LITERATURA

- Barczuk A., 1979 – Studium petrograficzne utworów pstręgo piaskowca w północno-wschodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. Arch. Miner. 35, z. 2, 87–155.
- Brindley G.W., Brown G., 1980 – Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. Miner. Soc., London.
- Green-Kelly R., 1952 – Irreversible dehydration in montmorillonite. Clay Miner. Bull. 1, 221–227.
- Green-Kelly R., 1953 – Irreversible dehydration in montmorillonite. Part II. Clay Miner. Bull. 2, 52–56.
- Kabata-Pendias A., Pendias H., 1993 – Biogeochemia pierwiastków śladowych. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa.
- Kielski A., Wodnicka K., 1992 – Badania składu ziarnowego surowców, mieliw i mas ogniotrwałych za pomocą Sedigraphu model 5100. Mat. Ogn. 44, Nr 3, 65–70.
- Łuczak-Wilamowska B., Wyrwicki R., 2000 – Substancja organiczna w ilach poznańskich – metodyka ustalania ilości. Górn. Odkryw. 42, 2–3, 172–183.
- Marynowski L., Wyszomirski P., Kurkiewicz S., 2006 – Characteristics of organic matter from the Triassic clays of the Holy Cross Mts (Poland) – preliminary report. Miner. Polon. 37, No 2, 117–126.
- Narębski W., 1955 – Szybkie metody analizy sydertów ilastych. Biblioteka Zawodowa Geologa, Metody Pracy 19. Wyd. Geol. Warszawa.
- Polański A., 1988 – Podstawy geochemii. Wyd. Geol. Warszawa.
- Stoch L., 1974 – Minerale ilaste. Wyd. Geol. Warszawa.
- Szamałek K., 1983 – Charakterystyka mineralogiczna dolnotriasowych surowców ilastych ze Skoków (Góry Świętokrzyskie). Kwart. Geol. 27, nr 1, 69–86.
- Szamałek K., 1989 – Właściwości surowcowe na tle litologii skał ilastych triasu dolnego w północno-zachodnim obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. Biul. PIG 361, 55–106.
- Taylor S.R., McLennan S.M., 1985 – The continental crust: its composition and evolution. Blackwell Sci. Publ. Oxford.
- USGS Certificate of Analysis. Cody Shale, Sco-1 (Geochemical Reference Standards) – http://minerals.cr.usgs.gov/geo_chem_stand/codyshale.html
- Wedepohl K.H. (Ed.), 1978 – Handbook of geochemistry. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York.
- Wyrwicki R., 1996 – Badania metodą krzywych wypalania surowca. W: H. Kościółko, R. Wyrwicki (red.) – Metodyka badań kopalni ilastych. Wyd. PIG. Warszawa-Wrocław.
- Wyrwicki R., Szamałek K., 1986 – Litologia i własności surowcowe baranowskich glin kamionkowych. Kwart. Geol. 30, nr 3–4, 533–558.
- Wyszomirski P., (red.), 2004 – Charakterystyka itów triasowych z okolic Mniowa (woj. świętokrzyskie) jako surowca ceramicznego. AGH Kraków (materiały niepublikowane).
- Wyszomirski P., Galos K., 2005 – Czerwone iły triasowe rejonu Tarnowskie Góry–Kępno w aspekcie przydatności dla polskiego przemysłu ceramicznego. Gosp. Sur. Miner. 21, z. spec. 1, 149–166.
- Normy:
- BN-82/7001-08 – Ceramika. Metody badań. Oznaczanie nasiąkliwości i porowatości.
- BN-83/7011-22 – Ceramika. Metody badań. Pomiar wytrzymałości na zginanie.
- BN-85/7011-11 – Ceramika. Metody badań. Oznaczanie skurczliwości surowców i mas ceramicznych.
- PN-86/B-02480 – Grunty budowlane – określenia, symbole, podział i opis gruntów.
- PN-EN 993-1:1998 – Materiały ogniotrwałe. Metody badań zwartych formowanych wyrobów ogniotrwałych. Oznaczanie gęstości pozornej, porowatości otwartej i całkowitej.
- PN-EN 772-1:2001 – Metody badań elementów murowych – Część 1: Określenie wytrzymałości na ścislenie

MINERALOGICAL AND TECHNOLOGICAL CHARACTERISTICS OF INTERLAYERS AND NESTS IN THE TRIASSIC RED CLAYS OF THE NORTHERN MARGIN OF THE HOLY CROSS MTS**Key words**

Red clays, non-calcareous clays, greenish grey interlayers, Triassic, the Holy Cross Mts

Abstract

The Triassic red clays from the northern margin of the Holy Cross Mts contain greenish grey clayey interlayers and nests. All the three rock types are similar in their mineral composition except for the presence of hematite in the red clays. With regard to the kind and content of clay minerals (micas including), the rocks are distinctly polymineral. Almost as a rule they do not contain carbonate minerals, representing thus a non-calcareous variety of clayey rocks. Also, their content of organic matter is low, both in the main mass of the red clays and in their greenish grey interlayers and nests. The grain size distributions of the clays are generally characterized by elevated shares of the silt fraction, which result – among others – in relatively high median values, reaching 10 μm .

Firing curves of all the clay varieties are typical of non-calcareous raw materials. Some differences in the values of technological ceramic parameters and also in characteristic firing temperatures have been caused by variations in the content of iron oxides. As the latter are minor constituents in the greenish grey interlayers and nests, sintering of these clay varieties is inferior when compared to the basic mass of the red clayey raw material.