

WSPÓLZALEŻNOŚĆ SKŁADU MINERALNEGO I NIEKTÓRYCH FIZYCZNYCH WŁASNOŚCI GLIN CEGLARSKICH

WSTĘP

Poznanie składu mineralnego skał ilastych jeszcze w chwili obecnej natrafia na duże trudności, wynikające m.in. z bardzo silnego ich rozdrobnienia. Dotychczas opracowano i wdrożono do badań minerałów ilastych szereg nowoczesnych metod wykorzystujących różne ich własności. M.in. stosuje się mikroskop polaryzacyjny, rentgenografię, termiczną analizę różnicową, termograwimetrię, dylatometrię, mikroskopię elektronową, elektronografię (dyfrakcję elektronową), spektrofotometrię w podczerwieni, analizę barwnikową i in. Dobre rezultaty otrzymuje się na ogół w przypadku identyfikowania minerałów w skale monomineralnej lub gdy występują one w przeważającej ilości, jak to ma miejsce w większości surowców ilastych stosowanych w ceramice szlachetnej oraz w produkcji materiałów ogniotrwałych. Iły i gliny ceglarskie charakteryzują się zwykle bardziej złożonym składem mineralnym, którego poznanie utrudnia dodatkowa obecność licznych domieszek minerałów nieilastych, m.in. kwarcu, skaleni, mik, węglanów wapnia i magnezu, związków żelaza oraz substancji organicznej i in.

Niniejszy artykuł jest wycinkiem prac badawczych prowadzonych w Katedrze Technologii Ceramiki Czerwonej i Kamionki AGH, mających na celu szczegółowe poznanie własności glin ceglarskich oraz ich technologiczną klasyfikację. Ze względu na pewne związki między składem mineralnym, a własnościami technologicznymi glin zbadano skład mineralny glin ceglarskich znanego pochodzenia i wieku, które cechują się stosunkowo dużym procentowym zużyciem w przemyśle ceramiki budowlanej w Polsce. Badania te miały na celu prześledzenie jakościowego składu mineralnego oraz jego zróżnicowania i wyjaśnienie odmiennego zachowania się surowców w czasie procesów technologicznych, a szczególnie w układzie glina – woda i w podwyższonych temperaturach.

CHARAKTERYSTYKA ZŁOŻ SUROWCÓW WZIĘTYCH DO BADAŃ

1. II pliczeński ze złoża Rudak.

Osady pliczenu poznane w szeregu odsłoneń i otworów wiertniczych na obszarze Mazowsza i Wielkopolski występują prawie zawsze na osadach miocenu.

Składają się one głównie z ilów i mułków o charakterystycznym szaro-niebieskawo-zielonym zabarwieniu, niekiedy z intensywnie czerwonymi plamami lub smugami. W mniejszym stopniu w osadach tych występują piaski. W ilach można spotkać związki żelaza w postaci syderytów, sferosyderytów, rozproszonego pirytu oraz kryształy gipsu. Natomiast węglany wapnia występują w znikomych ilościach, z wyjątkiem stropowych warstw, które mogą być zanieczyszczone konkreccjami wapiennymi pochodzącymi z utworów czwartorzędowych.

Omawiany surowiec (próbka nr 1) pochodzi ze złoża położonego w obrębie rozległego tarasu erozyjnego w pradolinie Wisły (pradolinie toruńsko-oberswaldzkiej) i stanowi górną część serii ilastej pliczenu.

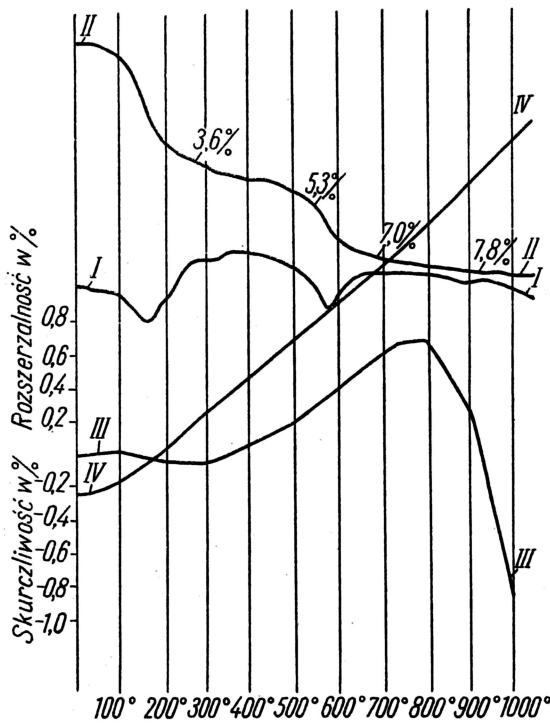
2. II zastoiskowy ze złoża Dobrzyniewo.

Osady zastoiskowe są największą pod względem wydobywania grupą surowców ceramiki czerwonej i występują licznie na wielu terenach położonych w obrębie Niżu Polskiego oraz w niektórych dolinach i kotlinach Sudetów. Zostały one dość obszernie scharakteryzowane w licznej literaturze związanej z ich genezą, wiekiem i wykorzystaniem. Osady te wiążą się z różnymi okresami zlodowaceń, najliczniej jednak występują w granicach zasięgu zlodowacenia północnopolskiego i środkowopolskiego. Przeważnie charakteryzują się strukturą warstwową, od której noszą nazwę ilów wstęgowych. Osady zastoiskowe mogą być również nie warstwowane. Są one dość zróżnicowane pod względem geologicznych warunków występowania, wykształcenia litologicznego, stratygrafii i własności technologicznych.

Złoże Dobrzyniewo (próbka nr 2) należy do plejstocenu (zlodowacenie środkowopolskie) i zbudowane jest z mułków i ilów naprzemian warstwowanych, niekiedy o słabym odcieniu brązowym, ku dołowi z wyraźną przewagą frakcji mułkowej.

3. Część doświadczalna.

W celu określenia składu mineralnego opisanych ilów zastosowano: termiczną analizę różnicową, termograwimetrię, dylatometrię, badania rentgenograficzne i analizę barwnikową. Termiczną analizę różnicową i termograwimetryczną wykonano przy użyciu urządzenia „Derivatografu” systemu F. Paulik, J. Paulik



Ryc. 1. Kompleksowe termogramy ze złoża cegielni „Rudak” (próbka Nr 84/VI). I — I krzywa TAR, II — II krzywa TAW, III — III krzywa dylatometryczna, IV — IV krzywa wzrostu temperatury.

TAR (I—I). Ok. 150°C wyraźna reakcja endotermiczna, ok. 220°C b. słaba reakcja endotermiczna, 220°C — 540°C reakcja egzotermiczna, 340°C słaba reakcja endotermiczna, 580°C wyraźna reakcja endotermiczna, 930°C słaba reakcja egzotermiczna. Charakterystyczne reakcje endotermiczne w temp. 150°, 580° oraz reakcje egzotermiczne w temp. 220° do 540° wskazują na obecność w badanej próbce minerałów grupy illitów z domieszką substancji bitumicznej i wodorotlenków żelaza.

TAW (II—II). 20—280°C: 3,6% intensywny efekt związany z utratą wody adsorpcyjnej oraz wody z przestrzeni międzypakietowych illitów. 540°C: 5,3% utrata ciężaru związana ze spalaniem substancji bitumicznych. 650°C: 7,0% dalsza dehydratacja minerałów ilastych, 930°C: 7,8% następuje ustalenie się ciężaru próbki.

Dylatometr (III—III). 20—120°C łagodna rozszerzalność, 300°C: —0,05% łagodna skurczliwość, 800°C: +0,66% wyraźna rozszerzalność, 1000°C: —0,78% najpierw łagodna, potem wyraźna skurczliwość. Przebieg krzywej dylatometrycznej świadczy o występowaniu minerałów grupy illitów.

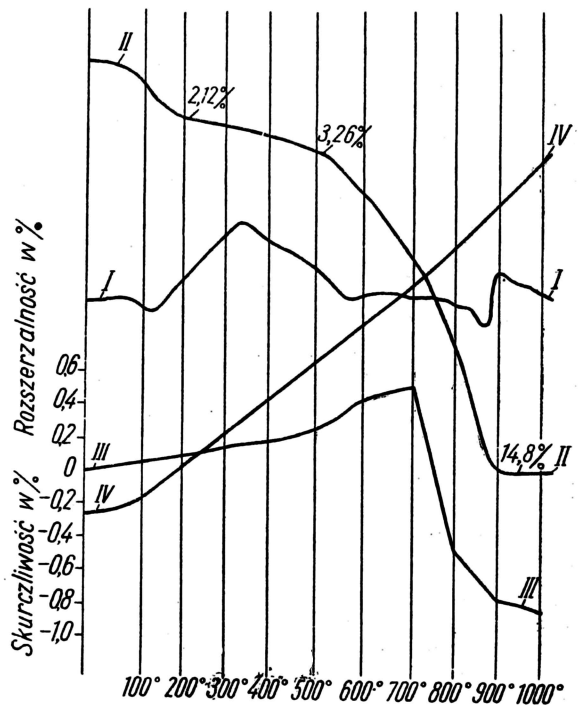
Fig. 1. Complex thermograms of deposit from brickyard „Rudak” (sample No 84/VI). I — I TAR curve, II — II TAW curve, III — III dilatometrical curve, IV — IV curve of temperature increase.

TAR (I—I). About 150°C — distinct endothermal reaction, about 220°C — very feeble endothermal reaction, 220°C — 540°C — exothermal reaction, 340°C — feeble endothermal reaction, 580°C — distinct endothermal reaction, 930°C — feeble exothermal reaction. Characteristic endothermal reactions in temp. 150°, 580°C and exothermal reactions in temp. from 220°C to 540°C show, in sample investigated, the presence of minerals from illite group, with an admixture of bituminous substance and iron hydroxydes.

TAW (II—II). 20—280°C: 3,6 per cent intense effect connected with loss of adsorption water and of water from pack interstices of illites. 540°C: 5,3 per cent loss of weight connected with burning of bituminous substances. 650°C: 7,0 per cent successive dehydration of clayey minerals, 930°C: 7,8 per cent stabilization of weight of sample.

Dilatometer (III—III). 20—120°C gentle dilatability, 300°C: —0,05 per cent gentle contractility, 800°C: +0,66 per cent distinct dilatability, 1000°C: —0,78 per cent first gentle, then distinct contractility. Course of dilatometrical curve proves the occurrence of minerals from illite group.

Dilatometer (III—III). 20—400°C: +0,17 gentle dilatability, —700°C: +0,51 distinct dilatability, —1000°C: —0,80 distinct contractility. Course of dilatometrical curve proves the occurrence of clay minerals from illite and montmorillonite groups in the raw material studied.



Ryc. 2. Kompleksowe termogramy łu wstęgowego ze złoża „Dobrzyniewo” (próbka Nr 105/VIII). I — I krzywa TAR, II — II krzywa TAW, III — III krzywa dylatometryczna, IV — IV krzywa wzrostu temperatury.

TAR (I—I). 120°C wyraźna reakcja endotermiczna, 150°—540°C wyraźna reakcja egzotermiczna, 580°C reakcja endotermiczna, 860°C wyraźna reakcja endotermiczna, 690°C słaba reakcja endotermiczna, 900°C reakcja egzotermiczna. Charakterystyczne reakcje endotermiczne ok. 120°, 580°, 690° i 860°C oraz reakcje egzotermiczne w zakresie 150—540° i ok. 900°C wskazują na obecność w badanym łu minerałów grupy illitów i w mniejszym stopniu montmorylonitów oraz dość znacznej ilości węglanów. Charakterystyczny efekt egzotermiczny z maksimum ok. 350°C przypisać należy obecności substancji organicznej.

TAW (II—II). 20—200°C: 2,12% intensywny efekt związany z utratą wody z przestrzeni międzypakietowych illitów i montmorylonitów. —500°C: 3,26% stopniowa utrata ciężaru związana ze spalaniem substancji bitumicznych. —960°C: 14,80% następnym intensywnym efektem związany z dalszą dehydratacją illitów i montmorylonitów (oddawanie wody związanej strukturalnie) oraz dysocjacji węglanów. Powyżej 960°C następuje ustalenie ciężaru próbki.

Dylatometr (III—III). 20—400°C: +0,17 łagodna rozszerzalność, —700°C: +0,51 wyraźna rozszerzalność, —1000°C: —0,80 wyraźna skurczliwość. Przebieg krzywej dylatometrycznej potwierdza występowanie minerałów ilastych grupy illitów i montmorylonitów w badanym surowcu.

Fig. 2. Complex thermograms of varved clay from deposit „Dobrzyniewo” (sample No 105/VIII). I — I TAR curve, II — II TAW curve, III — III dilatometrical curve, IV — IV curve of temperature increase.

TAR (I—I). 120°C distinct endothermal reaction, 150°—540°C distinct exothermal reaction, 580°C endothermal reaction, 860°C distinct endothermal reaction, 690°C feeble endothermal reaction, 900°C exothermal reaction. Characteristic endothermal reactions about 120°C, 580°, 690°, and 860°C, and exothermal reactions in the range 150—540°C and about 900°C show, in the clay investigated, the presence of minerals from illite group and, in lesser degree, montmorillonites as well as fairly considerable amount of carbonates. Characteristic exothermal effect with its maximum amounting about 350°C should be referred to the presence of organic substance.

TAW (II—II). 20—200°C: 2,12 per cent intense effect connected with loss of water from pack interstices of illites and montmorillonites. —500°C: 3,26 per cent gradual loss of weight connected with burning of bituminous substance. —960°C: 14,80 per cent next intense effect connected with successive dehydration of illites and montmorillonites (giving back of structurally combined water) and with dissociation of carbonates. Over 960°C stabilizing of weight of sample.

Tabela I

BADANIA PRZEPROWADZONE NA PRÓBKACH O GRANULACJI PONIŻEJ 0,02 MM W STANIE POWIETRZNO-SUCHYM

Barwnik	Nazwa surowca	
	II plicieński Rudak	II zastoiskowy Dobrzyniewo
Chryzoidyna Chryzoidyna+HCl	pomarańczowy ceglasty	jasny, terrakota ciemniejszy, terrakota fioletowoniebieski
Błękit metylenu	niebieskofioletowy	niebieskofioletowy
Błękit metylenu + KCl	niebieskofioletowy	niebieskozielony
Charakter mineralny	hydromiki	hydromiki zmontmorylonityzowane

Tabela II

WYNIKI UZYSKANE Z RENTGENOWSKIEJ DYFRAKCJI ANALIZY FAZOWEJ

Nr próbki	Nazwa surowca	Skład mineralny
1	II plicieński Rudak	Kwarc, minerał z grupy muskowitu, minerał z grupy kaolinitu, minerał z grupy montmorylonitów, mała ilość skalenia
2	II zastoiskowy Dobrzyniewo	Kwarc, skałen (mało), minerały z grupy illitów, montmorylonitów, kaolinit.

il L. Erdey, znajdującego się w Instytucie Geologicznym, które pozwala na rejestrowanie krzywych termicznej analizy różnicowej w ścisłym powiązaniu w czasie i temperaturze z krzywymi analizy termogravimetrycznej tej samej próbki. Badania wykonano na próbkach w stanie powietrzno-suchym, przesianych przez sito 0,06 mm, w atmosferze otoczenia (powietrza), stosując wzrost temperatury około 10 °C/min.

Badania dylatometryczne wykonano za pomocą dylatometru różnicowego typu W. Stegera opisanego przez Hardersa i Kienowa. W omawianym aparacie zamiast rur kwarcowych zastosowano rury z materiału ogniotrwałego o zwiększonej zawartości Al₂O₃, których średni współczynnik rozszerzalności w zakresie 20° – 1000 °C wynosił $\alpha_r = 4,6 \cdot 10^{-6} |^{\circ}\text{C}^{-1}|$.

Badania przeprowadzono na próbkach uformowanych metodą płastyczną w temperaturze 20° – 1000 °C, przy szybkości wzrostu temperatury ok. 4 °C/min. Kompleksowe termogramy z badań termicznych omówionych surowców przedstawiono na ryc. 1 i 2.

Analizę barwnikową wykonano metodą opisaną przez Wiedeniejewą i Wikulową. Stosowano następujące barwniki:

- 0,01% roztwór chryzoidyny,
- 0,01% roztwór chryzoidyny z dodatkiem 5% roztworu HCl,
- 0,001% roztwór błękitu metylenowego,
- 0,001% roztwór błękitu metylenowego z dodatkiem nasyconego roztworu KCl.

Badania rentgenograficzne przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego, wyposażonego w licznik Geigera-Müllera, stosując anodę kobaltową z filtrem Fe.

4. Omówienie wyników kompleksowych badań składu mineralnego.

II plicieński Rudak wykazuje na termogramie reakcje endotermiczne ok. 150 °C, z przegięciem w temperaturze ok. 200 °C, następnie w 340° i 580 °C oraz reakcje egzotermiczne od 220 do 540 °C i w 930 °C. Wskazują one, iż głównym składnikiem mineralnym badanego iłu są minerały z grupy illitów. Reakcja endotermiczna ok. 340 °C świadczy o obecności w surowcu wodorotlenków żelaza, natomiast reakcja egzotermiczna od 220 do 540 °C związana jest z obecnością substancji organicznych.

Tabela III

Surowiec	II plicieński Rudak	II zastoiskowy Dobrzyniewo
Własności		
Stwierdzone minerały	Kaolinit, minerały z grupy muskowitu, montmorylonitu, kwarc, wodorotlenki żelaza, skałen, substancja organiczna.	Minerały grupy illitów, montmorylonitu, kaolinitu, ewentualnie chlorydów, kwarc, kalcyt, skałen, substancja organiczna.
Zawartość frakcji < 1 μ w %	do 73	do 30
Skurczliwość suszenia w %	9,5	8,3
Wytrzymałość na zgniatanie w stanie wysuszonym w kg/cm ²	ok. 220	ok. 106
Wytrzymałość na rozzerwanie w stanie wysuszonym w kg/cm ²	46	13
Skurczliwość całkowita w 900 °C w %	10,8	9,9
Wytrzymałość na zgniatanie po wypaleniu w 900 °C w kg/cm ²	480	300
Temperatura spiekania w °C	1250	1100
Interwał między temperaturą spiekania a topnienia w °C	ok. 150	ok. 70

Krzywa termogravimetryczna cechuje się dwoma załamaniami odpowiadającymi reakcjom na krzywej TAR. Uwagę zwraca fakt znacznego ubytku ciężaru próbki w zakresie do 200 °C, co może świadczyć o obecności w surowcu również minerałów z grupy montmorylonitów. Na prawdopodobieństwo występowania minerałów tej grupy wskazywać może również przegięcie krzywej TAR ok. 200 °C.

Krzywa dylatometryczna wykazuje małą skurczliwość (ok. 200 °C), a następnie obserwuje się wzrost wymiarów do temperatury ok. 750 °C. Powyżej temp. 800 °C następuje najpierw stopniowa, a następnie silna skurczliwość. Z przebiegu krzywej dylatometrycznej można wnioskować o obecności minerałów grupy illitów, montmorylonitów oraz kwarcu. Metoda barwienia wykazała występowanie w ił Rudak minerałów hydromikowych, natomiast we frakcji poniżej 5 μ (wydzielonej z tego samego surowca) dodatkowo minerałów grupy montmorylonitów. Na podstawie rentgenograficznej analizy strukturalnej stwierdzono obecność minerału z grupy muskowitu, kaolinitu, montmorylonitów, kwarcu i skaleni.

II zastoiskowy Dobrzyniewo wykazał na krzywej TAR charakterystyczne reakcje endotermiczne ok. 120°, 580° i 680 °C oraz egzotermiczne od 150 do 540 °C i w 900 °C. Wskazują one na obecność w badanych ił

przede wszystkim minerałów grupy illitów. Słaba reakcja endotermiczna ok. 690 °C pochodzić może od dehydratacji minerałów grupy montmorylonitów. Reakcję tę i następną słabą reakcję endotermiczną ok. 800 °C i reakcję egzotermiczną w 900 °C można by przypisać obecności w surowcu minerałów grupy chlorytów. Efekt egzotermiczny od 150 do 540 °C wskazuje na obecność substancji organicznych, natomiast efekt endotermiczny ok. 860 °C ponadto na występowanie węglanów.

Na krzywej termogravimetrycznej obserwuje się do 200 °C pierwszy efekt związany z odejściem wody adsorpcyjnej i międzypakietowej illitów, z kolei mały ubytek ciężaru próbki do 500 °C związany ze spalaniem się substancji organicznych. Powyżej tej temperatury następuje intensywny efekt spowodowany dehydratacją minerałów ilastych oraz dysocjacją węglanów. Przebieg krzywej dylatometrycznej wskazuje na obecność minerałów grupy illitów, przypuszczalnie montmorylonitów, kwarcu oraz węglanów.

Metoda barwienia potwierdziła występowanie w surowcu hydromik zmontmorylonityzowanych; badania rentgenograficzne wykazały obecność minerałów grupy illitów, montmorylonitów, kaolinitu, kwarcu, skalenia i kalcytu.

Dodatkowe wykonanie zdjęcia próbek przeprażonych pozwoliłoby na wypowiedzenie się, czy znalezioną linię 7 Å należałoby przypisać kaolinitowi, czy też chlorytom. Jak wynika z podanych uwag — określenie

SUMMARY

The knowledge of mineral composition of clay rocks meets still at present with great difficulties arising, inter alia, from a strong comminution. So far, a series of modern methods has been elaborated and introduced into the study on clay minerals, and various properties of these latter have been used for this purpose.

The article represents a part of investigatory works carried on at the Chair of Red Ceramics and Stone-ware Technology; Academy of Mine and Metallurgy in Cracow. The purpose of the study is to investigate in detail the properties of brick clays and to establish their technological classification. On account of some relations existing between mineral composition and technological properties of clays there has been investigated mineral composition of brick clays of known origin and age, which are characteristic of relatively percentage use in the construction ceramics industry in Poland.

The investigations aimed to trace the qualitative mineral composition, its differentiations, and explanation of different behaviour of raw materials during technological processes, mainly, however, in a relation clay — water, and in the increased temperatures.

składu mineralnego iłu wstęgowego Dobrzyniewo jest nietatwe i wymaga dodatkowych badań.

Dla wykazania współzależności składu mineralnego i niektórych własności fizycznych zbadanych i omówionych wyżej surowców w tab. III zestawiono niektóre charakteryzujące je wielkości.

Na podstawie uzyskanych wyników badań stwierdzono:

1) występowanie w obu odmiennych wiekiem surowcach minerałów z grupy hydromik, kaolinitu, hydromik zmontmorylonityzowanych (montmorylonitów), kwarcu, skalenia oraz substancji organicznej;

2) występowanie węglanów w ile zastoiskowym, natomiast ich brak w ile płocieńskim, w którym dodatkowo stwierdzono obecność wodorotlenków żelaza;

3) znaczne zróżnicowanie obu surowców pod względem własności technologicznych, stwierdzone różnicę niewątpliwie związane są z ich odmiennym składem mineralnym, chemicznym i granulometrycznym.

I tak na własności w stanie wysuszonym, np.: skurczliwość suszenia, wytrzymałość na zgniatanie i rozrywanie wpływ ma przede wszystkim stopień rozdrobnienia surowca oraz obecność minerałów z grupy montmorylonitów. Natomiast zachowanie się surowców w podwyższonej temperaturze (skurczliwość całkowita, temperatura spiekania, interwał między temperaturą spiekania i topnienia, wytrzymałość na zgniatanie) zależy przede wszystkim od zawartości topników, jak również kwarcu i minerałów grupy kaolinitu, podwyższających wskaźniki cieplne surowców.

РЕЗЮМЕ

Изучение минерального состава глинистых пород связано еще в настоящее время с серьезными затруднениями, вызванными сильным измельчением составных компонентов и другими причинами. На практике применяется ряд современных методов исследования глинистых минералов, использующих их различные свойства.

В статье описываются некоторые работы Кафедры технологии красной керамики Горно-Металлургической академии, проводимые с целью детального изучения свойств и технологической классификации глин, применяемых для производства кирпича. В связи с наблюдающейся зависимостью технологических свойств от минерального состава исследовался состав глин известного происхождения и возраста, которые широко применяются в строительной керамике Польши.

Целью исследований являлось изучение качественного минерального состава глин и их различного поведения во время технологических процессов, особенно в системе глина — вода и в условиях повышенной температуры.