

STEFAN WOLFKE  
Akademia Górniczo-Hutnicza

## ZAGADNIENIE ROZPUSZCZALNYCH SOLI SIARCZANOWYCH PRZY DOKUMENTOWANIU ZŁÓŻ SUROWCÓW IŁASTYCH CERAMIKI BUDOWLANEJ

W niniejszym artykule ujęto syntetyczne omówienie zagadnień związanych ze szkodliwym działaniem rozpuszczalnych soli siarczanowych w surowcach i wyrobach ceramiki budowlanej. Praca została wykonana na podstawie materiałów z dokumentacji geologicznych złóż ceramiki budowlanej, literatury naukowej oraz własnych badań autora, przeprowadzonych w ramach pracy doktorskiej pt.: „Ustalenie szkodliwej zawartości rozpuszczalnych soli siarczanowych w typowych glinach ceglarskich”.

### WYSTĘPOWANIE ROZPUSZCZALNYCH SOLI SIARCZANOWYCH W IŁACH I GLINACH CEGLARSKICH

W iłach i glinach ceglarskich, wykorzystywanych przez przemysł ceramiki budowlanej, występują bardzo często domieszki rozpuszczalnych soli siarczanowych w ilości od śladów do 3<sup>o</sup>/<sub>o</sub>.

E. Amrein (1) i A. Gavoroff (7) podają, iż spotyka się je w iłach i glinach przeważnie jako:

## ZESTAWIENIE SUROWCÓW ILASTYCH CERAMIKI BUDOWLANEJ POD WZGLĘDEM ZAWARTOŚCI ROZPUSZCZALNYCH SIARCZANÓW

l.p.	Zespół złóż wg stratygrafii	Najczęściej produkowane asortymenty	Najczęściej występujące sole siarczanowe	Przykład złoża zawierającego znaczną ilość rozpuszczalnych siarczanów
1	Iły jurajskie, dogger	cegła pełna, dziurawka,	$MgSO_4$ , $CaSO_4$	Gnaszyn k. Częstochowy, Marianów, pow. Końskie, Michałina k. Częstochowy, Łuków, woj. lubelskie,
2	Iły triasowe, kajper	cegła pełna, dziurawka, klinkier budowlany,	$CaSO_4$ , $MgSO_4$	Miedary pow. Tarnowskie Góry,
3	Hołupki karbońskie (na wychodniach)	cegła pełna, dziurawka, klinkier budowlany,	$MgSO_4$ , $K_2SO_4$ , $CaSO_4$ , $Na_2SO_4$	Kozłowa Góra pow. Tarn. Góry, Dąbrowa Górnicza pow. Będzin,
4	Iły miocenijskie facji morskiej	cegła pełna, dziurawka, kratówka, dachówka, gąsior, sączki ceramiczne,	$CaSO_4$ , mniejsze ilości $K_2SO_4$ , $MgSO_4$ , $Na_2SO_4$	Bonarka-Kraków, Chodenice k. Bochni, Chmielów, k. Tarnobrzegu,
5	Iły miocenijskie facji lądowej	cegła pełna, dziurawka, kratówka, dachówka, sączki ceramiczne, klinkier budowlany	$CaSO_4$ , mniejsze ilości $K_2SO_4$ , $Na_2SO_4$	Gozdnicza pow. Żagań,
6	Iły pliocenijskie	cegła pełna, dziurawka, kratówka, dachówka, sączki ceramiczne, klinkier budowlany,	$CaSO_4$ , mniejsze ilości $K_2SO_4$ , $Na_2SO_4$	Mosina pow. Poznań, Czacz pow. Kościan,
7	Iły czwartorzędowe zastoiszkowe	cegła pełna, dziurawka, kratówka, sączki ceramiczne,	$CaSO_4$ , $K_2SO_4$ (małe ilości do 0,1% $SO_3$ )	—
8	Gliny czwartorzędowe, zwałowe, zwierzelinowe i mady	cegła pełna	ślady do 0,05% $SO_3$	—
9	Czwartorzęd — lessy	cegła pełna, klinkier drogowy	ślady	—

$CaSO_4 \cdot 2H_2O$  — siarczan wapnia dwuwodny,  
 $CaSO_4 \cdot Na_2SO_4$  — siarczan wapniowo-sodowy,  
 $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  — siarczan magnezu sześciowodny,  
 $MgSO_4 \cdot 7H_2O$  — siarczan magnezu siedmiowodny,  
 $MgSO_4 \cdot 12H_2O$  — siarczan magnezu dwunastowodny,  
 $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$  — siarczan sodu dziesięciowodny,  
 $Na_2SO_4 \cdot 3K_2SO_4$  — sól podwójna siarczanu sodowo-potasowego,  
 $K_2SO_4$  — siarczan potasu,  
 $K_2SO_4 \cdot MgSO_4$  — siarczan potasowo-magnezowy,  
 $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$  — siarczan glinu osiemnastowodny itd.

Ponadto rozpuszczalne sole siarczanowe mogą powstać lub być wprowadzone wtórnie do surowców ilastych. Mogą się one tworzyć przez utlenienie zawartej w surowcu pirytu i markasytu przy procesie hałdowania lub po odsłonięciu złoża (15). Wprowadzone mogą być np. przez wody infiltrujące z głębszych partii złoża, zawierających siarczany do warstw przypowierzchniowych złoża, nie zawierających tych soli.

W procesie wypalania wyrobów ceramiki budowlanej siarczany zawarte w surowcach ilastych ulegają częściowo dysocjacji termicznej. Podczas tego procesu mogą powstawać nowe związki siarczanowe drogą syntezy między składnikami chemicznymi surowców ilastych ( $CaO$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$  i  $K_2O$ ) a gazami dymowymi, zawierającymi tlenki siarki, pochodzące z węgla lub z rozkładu siarczków ( $SO_2$ ,  $SO_3$ ). Kierunek przebiegu tych reakcji zależy od szeregu parametrów m.in. od składu chemicznego i mineralnego surowca, temperatury wypalania, składu chemicznego paliwa i gazów dymowych, ilości wody zawartej w surowcu itd. Badaniem tych procesów zajmowało się szereg autorów m.in. W. E. Brownell (3), B. Butterworth (4), P. Leusden (9), T. Paul (11), L. Stegmüller, P. Ney, W. Schmieid (16) i T. M. Mike (10).

Z powyższego wynika, iż ustalenie zawartości w kopalnie rozpuszczalnych siarczanów i ich składu chemicznego jest nie wystarczające do pełnej oceny jakości surowców występujących w danym złożu.

Należy oprócz tego stwierdzić w jakiej postaci i ilości będą one występować w gotowym wyrobie, wyprodukowanym w ustalonych warunkach technologicznych.

W złożach ilów i glin ceglarskich sole siarczanowe występują w całej masie kopaliny, albo tylko w pewnych warstewkach lub przerostach. Spotykamy je jako konkretne krystaliczne, dochodzące nieraz do znacznych rozmiarów oraz jako drobne kryształki, równomiernie rozmieszczone w masie skalnej. Niekiedy występują one w tym samym złożu w różnej formie obok siebie. Z tego powodu ustalenie ilościowe rozmieszczenia rozpuszczalnych soli siarczanowych w złożu i wydzielenie partii złoża o różnej zawartości tych soli jest zadaniem bardzo trudnym. Zadanie to komplikuje fakt przemieszczania się tych soli pod wpływem wód przypowierzchniowych i powierzchniowych, w odsłoniętych partiach złoża. Stanowi to dużą przeszkodę przy prowadzeniu selektywnej eksploatacji złoża, mającej na celu eliminację surowców zawierających znaczną ilość rozpuszczalnych siarczanów. W obecnym stanie naszego przemysłu ceramiki budowlanej, przy braku laboratoriów zakładowych i kontroli międzyoperacyjnej, tego rodzaju eksploatacja selektywna jest praktycznie nie do przeprowadzenia.

Autor na podstawie własnych, wieloletnich badań i badań wykonanych w ramach pracy zbiorowej w Katedrze Technologii Ceramiki Czerwonej i Kamionki AGH (17) oraz analizy danych z dokumentacji geologicznych, zestawiał wstępnie poszczególne grupy złóż ceramiki budowlanej występujące w Polsce, w kolejności według zawartych w nich soli siarczanowych i ich szkodliwego działania. Zestawienie to (tab. I) obejmuje jedynie typowe najzłagodniejsze, o dużej ilości zasobów grupy surowców ceglarskich. Grupy złóż zestawiono od najgorszych jakościowo (pod względem zawartych w nich siarczanów) do najlepszych. W zestawieniu tym nie brano pod uwagę innych własności chemicznych, fizycznych i technologicznych surowców.

## SZKODLIWE DZIAŁANIE ROZPUSZCZALNYCH SOLI SIARCZANOWYCH W CERAMICZNYCH MATERIAŁACH BUDOWLANYCH

Rozpuszczalne sole siarczanowe obecne w ceramicznych materiałach budowlanych mogą powodować szkodliwe zmiany, jak: powstawanie na ich powierzchni wykwitów i nalotów krystalicznych, łuszczenie się wyrobów oraz w niektórych przypadkach zupełne

## WŁAŚCIWOŚCI CHEMICZNE I FIZYCZNE ROZPUSZCZALNYCH SIARCZANÓW

Sól siarczanowa	Ciężar cząsteczkowy	Barwa, układ krystalograficzny	Rozpuszczalność w gorącej H <sub>2</sub> O (100°C)	Tworzy następujące hydraty
Siarczan magnezu MgSO <sub>4</sub>	120,38	bezbarwny, krystaliczny	73,8 g	MgSO <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O MgSO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O MgSO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O
Siarczan sodu Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	142,05	bezbarwny, rombowy, jednoskośny lub heksagonalny	42,5—42,7 g	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 10H <sub>2</sub> O Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> · 7H <sub>2</sub> O
Siarczan potasu K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	174,25	bezbarwny, rombowy lub heksagonalny	24,1 g	nie tworzy hydratów
Siarczan wapnia CaSO <sub>4</sub>		bezbarwny, rombowy lub jednoskośny	0,1819 g	CaSO <sub>4</sub> · 2H <sub>2</sub> O

Tabela III

## PROPONOWANY ZAKRES BADAŃ SUROWCÓW ILASTYCH CERAMIKI BUDOWLANEJ NA SZKODLIWE DZIAŁANIE ROZPUSZCZALNYCH SIARCZANÓW

Rodzaj badań	Grupy surowców					Uwagi
	I	II	III	IV	V	
<b>Zakres badań wskaźnikowych</b>						
1. Badanie na skłonność do tworzenia się wykwitów	+	+	+	-	-	dla wszystkich próbek wskaźnikowych, wypalonych w temp. 900 °C
2. Oznaczenie ilościowe SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (SO <sub>3</sub> ) %	+	+	+	-	-	dla wszystkich próbek wskaźnikowych, skomasowanych w granicach istniejących i projektowanych poziomów eksploatacyjnych, wypalonych w temp. 900 °C
3. Oznaczenie ilościowe Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	+	+	-	-	-	jak wyżej
<b>Zakres badań pełnych</b>						
1. Badanie na skłonności do tworzenia się wykwitów	+	+	+	+	-	dla wszystkich próbek pełnych, wypalonych w temp. 900 °C
2. Oznaczenie ilościowe SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (SO <sub>3</sub> ) %	+	+	+	+	-	j. w.
3. Oznaczenie ilościowe Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup>	+	+	+	-	-	dla wszystkich próbek pełnych i schudzonych w warunkach laborat., wypalonych w minimalnej temperaturze wypалу technologicznego
<b>Zakres badań przemysłowych</b>						
1. Badanie na skłonność do tworzenia się wykwitów	+	+	+	+	+	wyroby pochodzące z próby przemysłowej
2. Oznaczenie ilościowe SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (SO <sub>3</sub> ) %	+	+	+	-	-	j. w.
3. Oznaczenie ilościowe Mg <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> i całkowitej zawartości SO <sub>3</sub> %	+	+	+	-	-	j. w.
4. Badanie wszechstronne wyrobów składowanych w odpowiednich warunkach przez okres 3-6 miesięcy	+	+	-	-	-	j. w.

Uwaga: próby przemysłowe dla surowców grupy I i II zaleca się wykonywać nie tylko w granicach projektowanych i istniejących poziomów eksploatacyjnych, ale również dla wszystkich wydzielonych w złożu gatunków surowca.

Tabela IV

## DOPUSZCZALNA ZAWARTOŚĆ ZWIĄZKÓW SIARKI W WYROBACH CERAMIKI BUDOWLANEJ

Lp.	Rodzaj wyrobów	Zawartość MgSO <sub>4</sub> , Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Zawartość CaSO <sub>4</sub>	Ogólna zawartość rozp. SO <sub>3</sub>	Wyniki badań na wykwyty po 7 dniach
1	Dachówki, gęsiory, płyty ściennie okładzinowe, cegła kominówka, kanalizacyjna i lićówka	0,05%	0,2%	0,12%	dopuszczalne nieznaczne naloty i plamy na powierzchni wyrobów
2	Cegła pełna, cegła dziurawka, sitówka, kratówka i wszystkich rodzaj pustaki stropowe	0,15%	1%	0,6%	dopuszczalne nieznaczne wykwyty
3	Sączki ceramiczne	0,15%	1%	0,6%	j. w.
4	Klinkier i półklinkier budowlany	nie ustala się		—	dopuszczalne wykwyty i naloty na powierzchni wyrobów
5	Kruszywa ceramiczne	nie ustala się		—	nie ustala się

Uwaga: Oznaczenie zawartości soli siarczanowych należy wykonać metodą perkolatorową wg RN-58 MB i PMB. Badaniu należy poddawać wypalone próbki laboratoryjne o składzie masy roboczej (schudzone) lub gotowe wyroby.

zniszczenie struktury. Procesy te mogą wystąpić jedynie w obecności wilgoci, w fazie płynnej. Woda bowiem powoduje — rozpuszczanie się soli siarczanowych w masie wyrobu oraz wskutek dyfuzji w kapilarach i porach, przemieszczenia się ich z wnętrza wyrobu na jego powierzchnię. Na powierzchni i przy powierzchni tworzywa ceramicznego następuje parowanie wody i krystalizacja soli przeważnie w postaci hydratów. Towarzyszy temu często bardzo poważny przyrost objętości krystalizujących soli, wskutek czego następuje mechaniczne niszczenie struktury wyrobów. Poza tym na powierzchni występują wykwitwy i naloty, powodujące oszpeccenie elewacji budynków oraz niszczenie zaprawy i wyprawy w elementach budowlanych.

Sole siarczanowe mogą również niszczyć inne materiały budowlane, znajdujące się w kontakcie z nimi, jak: elementy betonowe, tynki, stal zbrojeniową itp.

Skutki korozji materiałów budowlanych pod wpływem soli siarczanowych mogą wystąpić dopiero po dłuższym okresie ich pracy w elementach budowlanych, nieraz po kilku miesiącach, a nawet i latach (21).

Szkodliwe działanie soli siarczanowych zależy przede wszystkim od ich własności fizycznych i chemicznych: rozpuszczalności w wodzie, zdolności do tworzenia hydratów i temperatury dysocjacji termicznej.

W tab. II zestawiono niektóre własności soli siarczanowych (5, 12) występujących najczęściej w surowcach ilastych. Podano je w kolejności od najszkodliwszych do najmniej szkodliwych.

**Siarczan magnezu** jest najlepiej rozpuszczalną solą w wodzie, występującą w surowcach ilastych i posiada skłonność do tworzenia licznych hydratów. W wyrobach ceramicznych powoduje on bardzo szkodliwe zmiany. Spotyka się często w literaturze wypowiedzi, iż już 0,01%  $MgSO_4$  może powodować niszczenie struktury. W surowcu ilastym występuje stosunkowo rzadko, natomiast może tworzyć się wtórnie podczas procesu wypalania wyrobów ceramicznych. Czysty siarczan magnezu ulega dysocjacji termicznej w temp. 1124 °C. Występuje on najczęściej w ilach jurajskich doggeru, w ilach triasowych kajpru i w niektórych złożach iłupków karbońskich (grupa 1, 2 i 3 w tab. I).

**Siarczan sodu** jest częściej spotykaną domieszką w surowcach ilastych. Rozpuszcza się on również dobrze w wodzie i zależnie od warunków krystalizacji tworzy dwa hydraty. Przy wypalaniu wyrobów ceramicznych ulega rozpadowi w niższych temperaturach niż siarczan magnezu, przechodząc ze składnikami mineralnymi surowców ilastych w nisko topliwe krzemiany. Wydzielający się przy tym  $SO_3$  może reagować z zawartym w surowcu wolnym  $CaO$  i  $MgO$  dając wtórnie siarczan wapnia i magnezu. Procesy te nie są jeszcze szczegółowo zbadane. Siarczan sodu powoduje obfite wykwitwy w wyrobach ceramiki budowlanej i niszczy ich strukturę, podobnie jak siarczan magnezu. Występuje on w trzeciorzędowych ilach miocénskich facji morskiej i iłupkach karbońskich (grupa 4 i 5 w tab. I).

**Siarczan potasu** w surowcach ilastych spotykany jest w niewielkich ilościach. Nie tworzy on hydratów przy krystalizacji i w okresie wypalania wyrobów rozkłada się w stosunkowo niskiej temperaturze. Podobnie jak siarczan sodu może on przyczyniać się do wtórnego powstawania siarczanu magnezu i wapnia. W małych ilościach spotykany jest w wielu surowcach ilastych obok innych soli siarczanowych.

**Siarczan wapnia** jest najtrudniej rozpuszczalną solą w wodzie i najpospoliciej występującą w surowcach ilastych. Wielu autorów twierdzi, iż jest on mało szkodliwą solą. W przypadku dużej zawartości powoduje ona jedynie wykwitwy nie niszcząc struktury wyrobów ceramicznych (6, 15). Siarczan wapnia szczególnie często występuje w trzeciorzędowych ilach miocénskich facji morskiej, rzadziej lądowej oraz w ilach plioceńskich (grupa 4, 5, 6 w tab. I).

Szkodliwe działanie rozpuszczalnych siarczanów w wyrobach ceramicznych zależy od szeregu czynników, jak np.:

a) od charakteru chemicznego rozpuszczalnych siarczanów oraz ilości, w jakiej występują one w surowcu ilastym;

b) od składu mineralnego i chemicznego surowców ilastych, a szczególnie od domieszek węglanów, pirytu, markasytu i związków organicznych;

c) od warunków technologicznych, w jakich produkuje się wyroby z surowców zawierających rozpuszczalne siarczany (przerób masy, suszenie, warunki wypalania, atmosfera i temperatura w piecu itp.);

d) od chemicznej postaci, w jakiej przedostają się rozpuszczalne siarczany do gotowych wyrobów oraz od własności fizycznych i chemicznych tych wyrobów (porowatość, nasiąkliwość, wytrzymałość mechaniczna, zawartość wolnego  $CaO$  i  $MgO$  itp.);

e) od warunków, w jakich wyroby ceramiki budowlanej, zawierające rozpuszczalne siarczany będą pracować (izolacja od wilgoci, cyrkulacja wilgoci w elementach budowlanych, zmiany temperatury otoczenia itp.).

Zagadnienie szkodliwego działania rozpuszczalnych soli siarczanowych, a szczególnie ustalenie jaka ich zawartość jest dopuszczalna w surowcu, stanowi skomplikowany problem dotychczas definitywnie nie rozwiązany. Stwarza to wiele niekonsekwencji przy ustalaniu jakości dokumentowanych złóż ceramiki budowlanej przez geologów.

Stosowane za granicą normy ustalające dopuszczalną zawartość siarczanów odnoszą się tylko do gotowych wyrobów i ich poszczególnych asortymentów. Są one na ogół bardzo ostre i wymagają od producentów stosowania takich zabiegów technologicznych oraz środków unieszkodliwiających, aby gotowe wyroby spełniały warunki normatywne.

Istnieje szereg mniej lub bardziej radykalnych metod unieszkodliwiania siarczanów w toku procesu produkcji. Podają je w swoich publikacjach m.in. E. Amrein (2) i autor (19). Prace o tej tematyce były również prowadzone w Instytucie Przemysłu Szkła i Ceramiki w Warszawie (8) oraz przez niedawno zmarłego prof. dr W. Wawryka (18).

#### METODYKA BADAŃ ZAWARTOŚCI I SZKODLIWEGO DZIAŁANIA SOLI SIARCZANOWYCH

Badania zawartości siarczanów oraz ich szkodliwego działania w surowcach i wyrobach ceramiki budowlanej należy prowadzić w sposób kompleksowy. Można podzielić je na dwie główne grupy:

a) badania dotyczące ustalenia zawartości soli siarczanowych w kopalnie i ich charakteru chemicznego,

b) badania dotyczące szkodliwego działania tych soli w wyrobach ceramicznych, które mają być produkowane z danej kopaliny.

Pierwsza grupa badań w zasadzie nie powoduje żadnych trudności. Obejmuje ona przeważnie oznaczenie chemiczne soli siarczanowych w przeliczeniu na procent  $SO_3$  i ustalenie w jakiej postaci sole te występują w kopalnie (rodzaj kationu). Metodyka tych badań jest szeroko opisana w literaturze naukowej i fachowej oraz jest ujęta w niektórych normach. W kraju mamy normę resortową dotyczącą oznaczenia rozpuszczalnych soli siarczanowych w glinach ceglarskich (M.B. i P.M.B. RN-58). Autor w swoim artykule (20) podał ogólne zasady skróconego i pełnego badania surowców ilastych na zawartość rozpuszczalnych soli siarczanowych.

Druga grupa badań obejmuje określenie szkodliwego działania siarczanów w próbkach wypalonych, w warunkach laboratoryjnych i przemysłowych. Metodyka tych badań nie jest ściśle określona. Często zdarza się, iż zostają one w ogóle pominięte przy ustalaniu jakości surowców ilastych, a z reguły ograniczają się do oznaczenia skłonności na tworzenie się wykwitów w wypalonych próbkach laboratoryjnych i gotowych wyrobach. Ostatnio została wydana norma resortowa dotycząca metodyki badania na wykwitwy (RN-62 M.B. i P.M.B.).



Zdaniem autora ten zakres badań nie wystarcza do możliwie pełnej oceny jakości dokumentowanej kopaliny pod kątem szkodliwej zawartości w niej rozpuszczalnych siarczanów. Badania te powinny być rozszerzone, a poza tym przy ocenie ich wyników należałoby uwzględnić następujące aspekty:

a) pochodzenie geologiczne, skład mineralny i chemiczny kopaliny,

b) rodzaj asortymentu, który ma być produkowany,

c) warunki technologiczne produkcji, przewidziane dla danego asortymentu, ze szczególnym uwzględnieniem składu masy roboczej i warunków wypalania (woda zarobowa, surowce schudzające, paliwo technologiczne itp.),

d) zawartość soli siarczanowych w wyrobach wyprodukowanych z badanej kopaliny w ściśle ustalonych warunkach technologicznych.

Autor proponuje przyjąć jako najważniejszą podstawę do oceny jakości kopaliny wyniki prób przemysłowych wykonanych z poszczególnych gatunków surowca występującego w złożu oraz z surowców pobranych z istniejących lub projektowanych poziomów eksploatacyjnych. W związku z tym powinna być opracowana instrukcja do prowadzenia próby przemysłowej z surowców zawierających znaczne ilości rozpuszczalnych siarczanów. W instrukcji tej należałoby ująć zalecenia wykonywania specjalnych badań dla wyrobów zawierających najbardziej szkodliwe siarczany. Badania te mogłyby polegać np. na poddaniu działaniu atmosferycznemu gotowych wyrobów przez okres 3–6 miesięcy z jednoczesnym ich zraszaniem wodą raz na dobę. Po tym okresie wyroby należałoby wszechstronnie przebadać, uwzględniając szczególnie zmiany w strukturze, własności mechaniczne, nasiąkliwość, mrozoodporność itd. W przypadku nie stwierdzenia po tym okresie szkodliwych zmian można by przyjąć wynik próby za pozytywny. Opracowanie takiej instrukcji musiałyby być poprzedzone odpowiednimi badaniami wykonanymi przez zainteresowane instytucje.

Przy ustaleniu zakresu badań autor proponuje opręć się na podanym podziale złóż ceramiki budowlanej według tab. I. Pod względem zawartości rozpuszczalnych soli siarczanowych i ich szkodliwości orientacyjnie można wydzielić następujące grupy złóż ceramiki budowlanej w Polsce:

**Grupa 1** — ility jurajskie doggeru, zawierające z reguły znaczne ilości siarczanu magnezu, wapnia i potasu, pirytu, węglanów i części organicznych. Przy ich dokumentowaniu należy zachować jak najdalej idącą ostrożność, przyjmując iż przeważnie one są niskiej jakości i nieprzydatne do produkcji ceramicznych materiałów budowlanych o czerepie porowatym. Nie zaleca się inwestowania nowych zakładów ceramiki budowlanej na podstawie tych złóż.

**Grupa 2** — ility karbońskie i ility triasowe kajpru, bardzo często zawierające siarczan magnezu obok siarczanu wapnia, potasu i sodu, pirytu, węglanów i części organicznych. Wymagają również ostrożności przy dokumentowaniu i możliwie wszechstronnych badań.

**Grupa 3** — ility miocenijskie facji morskiej i lądowej, zawierające znaczne ilości siarczanu wapnia i w niektórych przypadkach siarczanu potasu, sodu i niewielkie ilości siarczanu magnezu. Szkodliwe działanie soli siarczanowych występuje stosunkowo rzadko w wyrobach z nich wyprodukowanych. Z ility tej grupy produkuje się szeroki wachlarz wysokiej jakości asortymentów ceramiki budowlanej. Zaleca się jednak dokładne ich badanie na zawartość rozpuszczalnych soli siarczanowych oraz ich szkodliwe działanie.

**Grupa 4** — gliny i ility czwartorzędowe: zastoińskie, zwałowe i zwietrzelinowe oraz mady zawierające przeważnie bardzo małe ilości siarczanu wapnia i potasu lub ich ślady. W niektórych z tych surowców występują znaczne ilości węglanów i pirytu. Z reguły w wyprodukowanych z nich wyrobach nie spotyka się szkodliwego działania rozpuszczalnych soli siarczanowych.

**Grupa 5** — ility przeważnie zawierają tylko ślady soli siarczanowych.

Na podstawie powyższego podziału proponuje się następujący zakres badań podanych w tab. III.

Zakres badań podany został przez autora dla przemysłowej kategorii rozpoznania złoża, tj. A + B. Dla niższych kategorii rozpoznania proponuje się nie ograniczać zakresu badań, lecz ilość wykonywanych prób w odniesieniu do obszaru i zasobów dokumentowanego złoża.

W celu ułatwienia oceny wyników badań zawartości rozpuszczalnych soli siarczanowych w wypalonych próbkach laboratoryjnych i w gotowych wyrobach, autor proponuje kierować się podanymi w tab. IV dopuszczalnymi ilościami soli siarczanowych dla różnych asortymentów. Zostały one przez autora ustalone na podstawie literatury, własnych badań i analiz danych z dokumentacji geologicznej krajowych surowców ility ceramiki budowlanej. Wartości te są orientacyjne i należy je przyjmować z zastrzeżeniem, iż mogą istnieć od nich znaczne odstępstwa.

Wszystkie propozycje i wnioski podane przez autora w niniejszej pracy, zanim zostaną przyjęte do realizacji, wymagają szerokiego przedyskutowania i skonfrontowania z opinią zainteresowanych stron.

## LITERATURA

1. Amrein E. — Ausblühungen an grobkeramischen Produkten. Schweizerische Tonwaren Industrie, 1956, nr 6.
2. Amrein E. — Die Bekämpfung von Ausblühungen. Ibidem 1959, nr 12; 1960, nr 1.
3. Brownell W. E. — Efflorescence resulting from pyrite in clay raw material. Journal of American Soc. Ceram. Abstract 1961, nr 7/1.
4. Butterworth B. — Contributions to the study of efflorescence. Trans. of British, 1954, nr 9.
5. Cwietkow A. J., Walaszczichina E. J. — Tiermoanaliticheskie charakteristiki sulfatnych minerałow. AN SSSR, Trudy Inst. Geol. Nauk, 1955, nr 45.
6. Galer J. — O solach rozpuszczalnych występujących w glinie. Mat. budow. 1953, nr 4.
7. Gavoroff A. — Ou en est le probleme des efflorescences. Schweizerische Tonwaren Industrie, 1953, nr 3.
8. Kubiczek K. — Ustalenie szkodliwego wpływu siarczanów na wyroby ceramiczne. Sprawozdanie Inst. Przem. Szkła i Ceramiki. Warszawa 1958.
9. Leusden P. — Ursachen den Kondensation in Ziegelein. Ziegelindustrie, 1960, nr 2.
10. Mike T. M., Brownell W. E. — Effect of sulfur dioxide atmospheres on efflorescence. Journal of the American Ceramic Society, 1955, no 7.
11. Paul T. — Die Entstehung von Sulfaten beim Brandt mit schwefelhaltiger Kohle. Silikat Technik, 1955, nr 10.
12. Poradnik fizyko-chemiczny. Praca zbiorowa. Wydawn. Naukowo-Techniczne, Warszawa 1962, str. 834, 882, 912, 914, 938, 940.
13. RN-MB i PMB-58 Analiza chemiczna glin. Oznaczenie rozpuszczalnych siarczanów w glinach i wyrobach ceglarskich.
14. RN-MB i PMB-61 Badanie skłonności do występowania wykwitów i nalotów soli rozpuszczalnych na wyrobach ceglarskich.
15. Salmang H. — Die Keramik-Phisikalische und chemische Grundlegan. Springer Verlag, 1958.
16. Stegmüller L., Ney P., Schmied W. — Die Bildung von Ausblühungensalze auf Ziegel erzeugnissen auf Grund von Reaktionen nach dem Brande. Ziegelindustrie, 1958, nr 1/8.
17. Tokarski Z., Kałwa M., Przybyłek A., Ropska H., Wolfke S. — Surowce ceramiki budowlanej. PAN 1964.
18. Wawryk W. — Próby unieszkodliwiania w surowcu ceramiki czerwonej rozpuszczalnych soli magnezowych. Mat. Budow. 1952, nr 2.

19. Wolfke S. — Półtechniczna próba odniżenia zawartości rozpuszczalnych soli siarczanowych w wyrobach ceramiki budowlanej zmodyfikowaną metodą Perkiewicza. „Ceramika Budowlana” 1961, nr 5/6, 1962, nr 1/2.
20. Wolfke S. — Ustalenie metodyki i zakresu badań technologiczno-ceramicznych dla dokumentowania złóż surowców ilastych ceramiki budowlanej. „Technika Poszukiwań”, nr 2/3.
21. Wolfke S. Metody zabezpieczenia budynków przed działaniem rozpuszczalnych soli siarczanowych. Przegl. budow. i budown. mieszk.”, 1963, nr 5.

### SUMMARY

The article is a synthetic discussion of problems connected with the harmful influence of soluble sulphate salts found in raw materials and stonewares of construction ceramics.

The work has been done on materials from geological documentation of ceramic raw material deposits, on literature and on the author's own investigations made in the scope of his doctoral work „Determination of harmful contents of soluble sulphate salts in typical brick clays”.

### РЕЗЮМЕ

Статья представляет обобщение вопросов, связанных с вредным влиянием растворимых сульфатов на качество сырья и изделий строительной керамики.

Работа основывается на геологических отчетах по оценке месторождений сырья для строительной керамики, научной литературе и собственных исследованиях автора, проведенных в рамках докторской диссертации на тему „Определение вредной примеси растворимых сульфатов в типичных глинах для производства кирпича”.