

PIOTR WYSZOMIRSKI, KRZYSZTOF GALOS

SUROWCE
MINERALNE I CHEMICZNE
PRZEMYSŁU CERAMICZNEGO



UCZELNIANE WYDAWNICTWA NAUKOWO-DYDAKTYCZNE

KRAKÓW 2007

KU 0250 pozycja wydawnictw naukowych
Akademii Górniczo-Hutniczej im. St. Staszica w Krakowie

© Wydawnictwa AGH, Kraków 2007
ISBN 978-83-7464-116-6

© Piotr Wyszomirski, Krzysztof Galos

Redaktor Naczelny Uczelnianych Wydawnictw
Naukowo-Dydaktycznych AGH: *Jan Sas*

Z-ca Redaktora Naczelnego: *Beata Barszczewska-Wojda*

Komitet Naukowy UWND AGH:
Kazimierz Jeleń (przewodniczący)
Edward Fraś
Tadeusz Sawik
Ryszard Uberman
Adam Paweł Wojda
Mariusz Ziółko

Recenzent: *Prof. dr hab. inż. Leszek Stoch*
Prof. dr hab. Krzysztof Szamałek

Redakcja: *Dawid Skrabek*

Projekt okładki, strony tytułowej i redakcja techniczna: *Beata Barszczewska-Wojda*

Fotografia na okładce – udostępniona przez kierownictwo Strzeblowskich Kopalń Surowców Mineralnych w Sobótce (Dolny Śląsk) – przedstawia odkrywkową kopalnię skały skaleniowo-kwarcowej *Pagórki Zachodnie*.

Skład komputerowy: Wydawnictwo „jak” Andrzej Choczewski, www.jak.krakow.pl

Redakcja Uczelnianych Wydawnictw Naukowo-Dydaktycznych AGH
al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków
tel. 012 617 32 28, tel./faks 012 636 40 38
e-mail: redakcja@wydawnictwoagh.pl
<http://www.WydawnictwoAGH.pl>

Spis treści

Od autorów.....	7
Wstęp	9
<i>Bibliografia</i>	10
CZĘŚĆ I. WYBRANE METODY BADAŃ SUROWCÓW MINERALNYCH I CHEMICZNYCH.....	11
1. Analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym	13
1.1. Zjawiska świetlne i elementy optyki kryształów	13
1.2. Mikroskop polaryzacyjny i jego obsługa	18
<i>Bibliografia</i>	26
2. Analiza rentgenograficzna.....	28
2.1. Podstawy rentgenograficznej analizy fazowej.....	28
2.2. Analiza jakościowa	31
2.3. Analiza rentgenograficzna w badaniach roztworów stałych.....	33
2.4. Analiza rentgenograficzna w badaniach wielkości kryształitów	37
<i>Bibliografia</i>	38
3. Analiza termiczna	39
3.1. Analiza termiczna (DTA, TG, DTG) minerałów i surowców ilastych	43
3.2. Analiza termiczna węglanowych surowców wapnia i magnezu	44
3.3. Analiza termiczna boksytów	45
<i>Bibliografia</i>	46
4. Analiza granulometryczna (rozdział opracowała Krystyna Wodnicka).....	47
4.1. Analiza sitowa.....	48
4.2. Metody sedimentacyjne	49
4.3. Sposoby przedstawiania wyników analizy składu ziarnowego	52
<i>Bibliografia</i>	54
CZĘŚĆ II. PODSTAWOWE SUROWCE MINERALNE I CHEMICZNE PRZEMYSŁU CERAMICZNEGO	57
5. Surowce krzemionkowe.....	59
5.1. Wiadomości ogólne.....	59
5.2. Surowce krzemionkowe do produkcji szkła	60

5.3. Surowce do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych	65
5.4. Surowce krzemionkowe do produkcji ceramiki szlachetnej	70
5.5. Określanie składu mineralnego surowców krzemionkowych	72
<i>Bibliografia</i>	73
6. Surowce skaleniowe i pokrewne	75
6.1. Wiadomości ogólne	75
6.2. Surowce skaleniowe do produkcji wyrobów ceramicznych i szkła	79
6.3. Metody badania niektórych właściwości technologicznych surowców skaleniowych	85
<i>Bibliografia</i>	87
7. Surowce ilaste	88
7.1. Wiadomości ogólne	88
7.2. Kaoliny jako surowiec ceramiki szlachetnej	92
7.3. Ceramiczne ily kaolinitowe i pokrewne do produkcji płytek ceramicznych, szamotowych materiałów ogniotrwałych i innych wyrobów ceramicznych.....	96
7.4. Ily barwnie wypalające się do produkcji ceramiki budowlanej	101
7.5. Ily do produkcji kruszyw ceramicznych.....	109
7.6. Surowce bentonitowe jako surowiec mineralny wielu dziedzin przemysłu.....	111
7.7. Określanie składu mineralnego surowców ilastych.....	115
<i>Bibliografia</i>	117
8. Surowce boksytowe i inne surowce wysokoglinowe	119
8.1. Wiadomości ogólne	119
8.2. Boksyty surowe do produkcji cementów glinowych.....	120
8.3. Boksyty kalcynowane i koncentraty andaluzytowe do produkcji wysokoglinowych materiałów ogniotrwałych.....	122
8.4. Boksyty kalcynowane dla przemysłu materiałów ściernych.....	125
8.5. Określanie składu mineralnego surowców boksytowych.....	127
<i>Bibliografia</i>	128
9. Węglanowe surowce wapniowe	129
9.1. Wiadomości ogólne	129
9.2. Węglanowe surowce wapniowe do produkcji szkła.....	129
9.3. Węglanowe surowce wapniowe do produkcji budowlanych materiałów wiążących	133
9.4. Określanie składu mineralnego węglanowych surowców wapniowych	138
<i>Bibliografia</i>	140
10. Węglanowe surowce magnezowe	141
10.1. Wiadomości ogólne	141
10.2. Węglanowe surowce magnezowe do produkcji szkła	141
10.3. Węglanowe surowce magnezowe i ich pochodne do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych	145
10.4. Określanie składu fazowego węglanowych surowców magnezowych i ich pochodnych.....	150
<i>Bibliografia</i>	152

11. Siarczanowe surowce wapniowe	153
11.1. Wiadomości ogólne	153
11.2. Siarczanowe surowce wapniowe dla przemysłu budowlanych materiałów wiązących	154
11.3. Określanie składu mineralnego siarczanowych surowców wapniowych.....	159
<i>Bibliografia</i>	160
12. Surowce cyrkonowe	161
12.1. Wiadomości ogólne	161
12.2. Surowce cyrkonowe dla przemysłu ceramicznego.....	162
12.3. Określanie składu mineralnego surowców cyrkonowych	165
<i>Bibliografia</i>	166
SUPLEMENTY	169
I. Podstawowe cechy optyczne w obserwacjach mikroskopowych w świetle przechodzącym najważniejszych mineralów i faz syntetycznych występujących w surowcach ceramicznych	171
<i>Bibliografia</i>	171
II. Dane rentgenograficzne najważniejszych mineralów i faz syntetycznych występujących w surowcach, półproduktach i wyrobach ceramicznych.....	179
<i>Bibliografia</i>	179
III. Termogramy najważniejszych mineralów i faz syntetycznych występujących w surowcach ceramicznych	199
<i>Bibliografia</i>	199
IV. Wybrane układy fazowe	215
<i>Bibliografia</i>	215
V. Słownik wybranych pojęć, terminów i akronimów.....	221
<i>Bibliografia</i>	221
VI. Atlas fotografii wybranych surowców ceramicznych, złóż kopalin oraz zakładów produkcyjnych	238
Skorowidz	275



Od autorów

Niniejszy podręcznik powstał na podstawie wykładów z przedmiotu „Surowce mineralne” i – następnie – „Surowce mineralne i chemiczne”, które są od wielu lat prowadzone na Wydziale Inżynierii Materiałowej i Ceramiki Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Autorzy wyrażają przekonanie, że korzystać z niego będą nie tylko studenci tego kierunku, ale też kadra techniczna pracująca w przemyśle ceramicznym. Powinien być on także przydatny dla studentów kierunków Nauk o Ziemi. Być może książką tą zainteresują się również ekonomiści oraz osoby zajmujące się realizacją inwestycji związanych z zagospodarowaniem złóż krajowych kopalni ceramicznych i pozyskiwaniem z nich surowców odpowiedniej jakości.

O potrzebie przygotowania nowego opracowania z zakresu problematyki surowcowej utwierdziła nas opinia Profesora Leszka Stocha, który w swojej recenzji niniejszej książki napisał o głębokich przemianach zachodzących w ostatnich latach w zakresie gospodarki surowcowej, wywołanych transformacją gospodarczą, zmianami w technologiach wytwarzania i profilu produkcji wyrobów oraz ich asortymentu. Na przestrzeni ostatnich lat wyczerpaniu uległo wiele tradycyjnie eksploatowanych złóż kopalni ceramicznych, z drugiej zaś strony uruchomiono nowe kopalnie. Nastąpiło także szerokie otwarcie polskiego przemysłu na rynek światowy, przez co możliwy stał się m.in. dostęp do międzynarodowego rynku surowców, w tym do rodzajów i odmian surowców do tej pory w kraju nie stosowanych. Na aspekt ten wielokrotnie zwracał nam uwagę w trakcie licznych rozmów i dyskusji wybitny specjalista i niekwestionowany autorytet w tej dziedzinie – nieodżałowanej pamięci Profesor Andrzej Bolewski. Wyrażamy nadzieję, że zagadnienia te znalazły właściwe odzwierciedlenie w naszym podręczniku.

Nauka o surowcach mineralnych ma charakter interdyscyplinarny. Stąd też zaistniała potrzeba nawiązania w podręczniku do problematyki związanej z Naukami o Ziemi, a także z technologiami przeróbki mechanicznej i przetwarzania termicznego surowców ceramicznych. Wydaje się nam, że zamieszczony na końcu tej książki „Słownik wybranych pojęć, terminów i akronimów” będzie stanowić odpowiednią pomoc dla Czytelników, którzy na co dzień nie stykają się z tymi zagadnieniami.

Niniejsza książka powstała w Katedrze Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH w Krakowie. W czasie prac nad nią wielokrotnie zetknęliśmy się z życzliwością Koleżanek i Kolegów, wskazujących podczas licznych rozmów na celowość jej napisania. Charakter tej książki wymagał od nas także częstych konsultacji i rozmów z Pracownikami Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska

AGH oraz Instytutu Gospodarki Surowcami Mineralnymi i Energią PAN w Krakowie. Były to nie tylko merytoryczne dyskusje, ale też inne przejawy wszechstronnej pomocy. Szczególne podziękowania kierujemy pod adresem dr inż. Krystyny Wodnickiej, która dla potrzeb podręcznika przygotowała rozdział poświęcony analizie granulometrycznej. Składamy je także dr. inż. Markowi Muszyńskiemu, dr. Tadeuszowi Szydłakowi, mgr. Adamowi Gawłowi, mgr. inż. Janowi Kępińskiemu, mgr inż. Ewie Lewickiej i mgr. inż. Jarosławowi Szługajowi.

Jesteśmy ogromnie wdzięczni Kierownikowi naszej Katedry, Profesorowi Jerzemu Lisowi, za zachętę do napisania tego podręcznika oraz życzliwość okazywaną nam w czasie prac nad nim. Słowa podziękowania kierujemy też pod adresem władz dziekańskich Wydziału Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH – w szczególności w osobie Profesora Jana Chłopka – dostrzegających potrzebę wydania podręcznika poświęconego zagadnieniom surowcowym, które stanowią podstawę większości współczesnych technologii ceramicznych. Głęboką wdzięczność pragniemy wyrazić Recenzentom tej książki, Profesorowi dr. hab. inż. Leszkowi Stochowi oraz Profesorowi dr. hab. Krzysztofowi Szamałkowi. Ich wnikliwe uwagi pozwoliły na lepsze dopracowanie zakresu, treści i układu podręcznika.

Przygotowanie ilustracyjnej części tej książki nie byłoby możliwe bez życzliwej pomocy wielu osób i instytucji. Tak więc pragniemy złożyć – w kolejności umieszczenia tych materiałów w książce – serdeczne podziękowania przedstawicielom: KiZPPS Osiecznica, KPK Grudzeń Las, KiZWK Bukowa Góra, Strzeblowskich Kopalń Surowców Mineralnych w Sobótce, KSM Surmin-Kaolin w Nowogrodźcu, firmy Ekoceramika Suszki, Bolesławieckich Zakładów Materiałów Ogniotrwałych, firm Jaro w Jaroszowie oraz Geol-Min w Kielcach, Zakładów Magnezytowych „Grochów”, ZPG Dolina Nidy w Leszczach oraz KGiA Nowy Łąd w Niwnicach. Osobiste podziękowania kierujemy na ręce mgr. inż. Jerzego Kruczka, mgr. inż. Kazimierza Marczewskiego, mgr. inż. Pawła Tendery, a także dr. Reinharda Plüschke (Stephan Schmidt Meißen, Kamenz, Niemcy) i inż. Walerija W. Iljina (Donbasgeologija, Artiemowsk, Ukraina).

Kraków, lipiec 2007

Wstęp

Nauka o surowcach mineralnych jest nauką interdyscyplinarną. Jest ona nierozdzielnie związana z naukami mineralogicznymi (mineralogia, petrografia, geochemia), a także z górnictwem i przeróbką kopalin. Pod pojęciem **surowce mineralne** rozumie się nie tylko **pierwotne surowce mineralne**, które pochodzą ze środowiska przyrodniczego, ale też produkty ich bezpośredniego przerobu. Pierwsze z nich bywają określane jako **surowce mineralne sensu stricto**, a traktowane łącznie z surowcami pochodnymi stanowią **surowce mineralne sensu largo**. W przypadku przemysłu ceramicznego, a zwłaszcza najnowocześniejszych jego działów, pojęcie **surowiec ceramiczny** obejmuje także produkty głębokiego przerobu pierwotnych surowców mineralnych, charakteryzujące się wysoką koncentracją składnika użytecznego i bardzo dużą czystością. Przykładem takich głęboko przetworzonych metodami przeróbki i wzbogacania kopalin są piaski szklarskie najwyższej jakości, stosowane np. do produkcji szkła optycznego, gdzie udział niepożądanych tlenków barwiących, reprezentowanych zwłaszcza przez Fe_2O_3 , nie może przekraczać wartości rzędu tysięcznych części procenta. Jest on jednak zbyt wysoki w przypadku produkcji światłowodów, w których dopuszczalny udział Fe_2O_3 powinien mieścić na poziomie ppm (*parts per million*). Otrzymanie surowców o tak wysokiej czystości nie jest już możliwe przy zastosowaniu fizycznych względnie fizykochemicznych metod wzbogacania. W tym przypadku z surowców mineralnych otrzymywane są **surowce chemiczne** przy wykorzystaniu metod stosowanych w przemyśle chemicznym. Koszt wytwarzania tych surowców jest jednak znacznie wyższy w porównaniu z kosztami pozyskiwania surowców mineralnych. W związku z tym zakres ich stosowania jest stosunkowo ograniczony.

W świetle powyższych rozważań konieczne jest podanie niektórych, podstawowych definicji z zakresu nauk mineralogicznych, górnictwa i przeróbki kopalin.

Minerał to rodzima faza krystaliczna powstała w wyniku procesów geologicznych lub kosmologicznych, stanowiąca składnik skorupy ziemskiej. Nieobjęte powyższą definicją składniki Ziemi i innych ciał kosmicznych, tj. bezpostaciowe ciała stałe, ciekłe i gazowe, nazywamy **substancjami mineralnymi**. **Ciało krystaliczne** to ciało jednorodne i anizotropowe pod względem co najmniej jednej właściwości. **Kryształ** to takie ciało krystaliczne, które wykazuje prawidłową, wielościenną postać zewnętrzną samorzutnie wykształconą. **Skala** to rodzimy utwór wielomineralny, rzadziej monomineralny, powstały w wyniku działania procesów geologicznych lub – szerzej – kosmologicznych i stanowiący geologicznie wyodrębnioną jednostkę strukturalną skorupy ziemskiej. Minerale i skały przydatne do technicznego wykorzystania

określa się jako **minerały i skały użyteczne** lub **kopaliny użyteczne** (w skrócie **kopaliny**). **Złoże kopaliny** (w skrócie **złoże**) jest to takie naturalne nagromadzenie minerałów, skał oraz innych substancji stałych, gazowych i ciekłych, których wydobycie może przynieść korzyść gospodarczą. Eksploatacja złóż to zadanie górnictwa, którego produkt – **urobek (niesort) górniczy** w większości przypadków nie nadaje się do bezpośredniego wykorzystania. Na ogół jest on przerabiany w **zakładach przeróbki kopaliny**, gdzie – w zależności od rodzaju urobku – stosowane są m.in. procesy przygotowawcze (np. kruszenie, rozdrabnianie), klasyfikacji ziarnowej (sitowej, hydroklasyfikacji), wzbogacania grawitacyjnego, flotacji, wzbogacania magnetycznego i elektromagnetycznego, wzbogacania elektrostatycznego i in. Finalnymi produktami zakładów przeróbki kopaliny są **surowce mineralne**, a w szczególności **surowce ceramiczne**. Wśród nich – w zależności od powszechności występowania – wyróżnia się surowce o znaczeniu lokalnym i krajowym oraz surowce obrotu międzynarodowego.

Bibliografia

- Bolewski A. (red.), 1991–1994 – *Encyklopedia surowców mineralnych*. Wyd. CPPGSMiE PAN, Kraków.
- Bolewski A., Kubisz J., Manecki A., Żabiński W., 1990 – *Mineralogia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa.

CZEŚĆ I

WYBRANE METODY BADAŃ SUROWCÓW MINERALNYCH I CHEMICZNYCH



1. Analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym

Jedną z podstawowych metod badań minerałów, skał i surowców mineralnych jest metoda mikroskopowa przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego. Mikroskop polaryzacyjny został skonstruowany w pierwszej połowie XIX wieku, a w drugiej połowie tego stulecia stał się powszechnym narzędziem do badań minerałów i faz krystalicznych wielkości powyżej kilku μm . Badania przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego pozostają nadal podstawową metodą pozwalającą na identyfikację składników mineralnych badanego surowca, ustalania w nim ilościowych stosunków składników mineralnych, a także do pomiaru uziarnienia oraz określenia cech strukturalnych i teksturalnych. Większość minerałów skałotwórczych może być szybko zidentyfikowana na podstawie zestawu charakterystycznych cech optycznych, takich jak: barwa własna w płycie cienkiej, relief, pokrój, łupliwość, barwy interferencyjne czy rodzaj zbliźniaczeń. W niektórych tylko przypadkach konieczne jest wykonanie bardziej szczegółowych badań, np. pomiaru kąta ściemniania światła, kąta osi optycznych czy określenie znaku optycznego.

Aby móc zapoznać się z metodyką i tokiem badań mikroskopowych w świetle przechodzącym, niezbędne jest na wstępie zaznajomienie się z podstawami optyki kryształów (pochodną są cechy optyczne kryształów obserwowane pod mikroskopem), a także ze sposobem wykonywania preparatów mikroskopowych z badanych surowców oraz z budową i zasadami obsługi mikroskopu optycznego polaryzacyjnego do badań w świetle przechodzącym.

1.1. Zjawiska świetlne i elementy optyki kryształów

W badaniach mikroskopowych przy użyciu mikroskopu polaryzacyjnego do światła przechodzącego wykorzystuje się wiele zjawisk optycznych zachodzących w minerałach i w fazach syntetycznych przy przechodzeniu przez nie światła spolaryzowanego.

1.1.1. Załamanie światła

Fale świetlne (promienie świetlne) są częścią widma fal elektromagnetycznych rejestrowanych przez oko ludzkie. Rozchodzą się one w różnych ośrodkach z różną prędkością. Porównanie prędkości światła w danym ośrodku (np. w kryształach) z prędkością światła w próżni pozwala na wyznaczenie bezwzględnego współczynnika załamania światła. Częściej jednak

stosowany jest względny współczynnik załamania światła, uzyskiwany przez porównanie prędkości światła w danym ośrodku z prędkością światła w powietrzu (oba współczynniki są niemal identyczne). Promień świetlny przechodząc z jednego ośrodka do innego, ulega załamaniu wskutek zmiany prędkości fali świetlnej (częściowo promień ten ulega także odbiciu). Stosunek sinusów kąta padania (α) i kąta załamania (β) jest dla danej pary środowisk wielkością stałą i jest równy stosunkowi prędkości światła w pierwszym środowisku (V_0) i w drugim środowisku (V_1), stanowiąc współczynnik załamania światła (prawo Snelliusa):

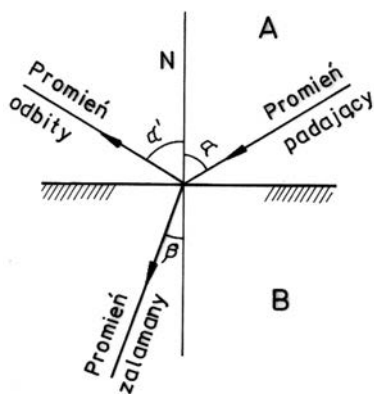
$$n = \sin\alpha / \sin\beta = V_0 / V_1$$

1.1.2. Podwójne załamanie światła

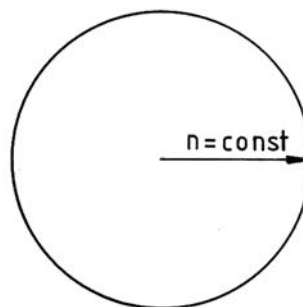
Promień świetlny przy przechodzeniu do tzw. ośrodka optycznie anizotropowego (ośrodkami tego typu jest większość kryształów) ulega podwójnemu załamaniu światła polegającemu na jednoczesnym załamaniu i rozszczepieniu tego promienia na dwa niezależne, spolaryzowane promienie (teoria Fresnela). Kryształy ze względu na zachowanie się promienia świetlnego i prędkość rozchodzenia się w nich światła dzieli się na:

- optycznie izotropowe,
- optycznie anizotropowe.

W kryształach optycznie izotropowych, do których należą wyłącznie kryształy krystalizujące w układzie regularnym oraz substancje amorficzne (bezipostaciowe), promień światła padającego na powierzchnię kryształu ulega pojedynczemu załamaniu, spełniając prawo Snelliusa (rys. 1.1). W kryształach promień światła rozchodzi się z taką samą prędkością we wszystkich kierunkach, tzn. współczynnik załamania światła jest we wszystkich kierunkach taki sam. Współczynnik ten oznacza się w tym przypadku symbolem n , a jego obrazem jest kula (w przekroju okrąg; rys. 1.2).



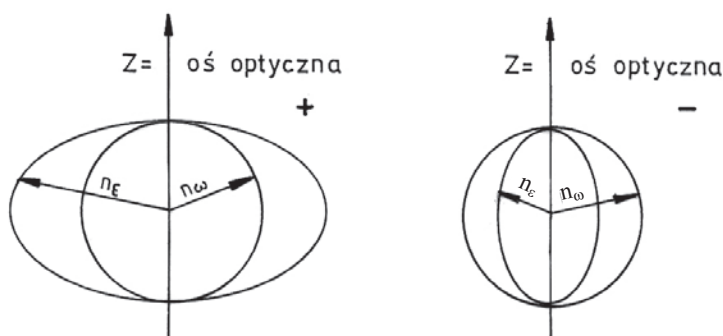
Rys. 1.1. Zachowanie się promienia świetlnego na granicy ośrodka optycznie rzadszego (A) i optycznie gęstszego (B)



Rys. 1.2. Powierzchnia współczynnika załamania światła w ośrodku optycznie izotropowym

Kryształy optycznie anizotropowe, do których należą kryształy krystalizujące w innych układach krystalograficznych aniżeli regularny, wykazują w różnych kierunkach odmienne właściwości optyczne, takie jak: prędkość rozchodzenia się światła czy współczynnik załamania światła. Występuje też w nich podwójne załamanie światła, tj. rozszczepienie promienia świetlnego padającego na kryształ na dwa spolaryzowane promienie. Wśród kryształów optycznie anizotropowych wyróżnia się kryształy optycznie jednoosiowe i dwuosiowe.

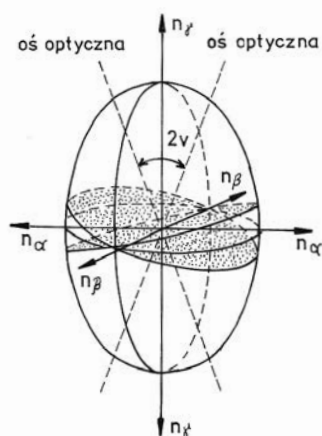
W kryształach jednoosiowych (należą do nich kryształy z układów: trygonalnego, tetragonalnego i heksagonalnego) padający na nie promień światła – z wyjątkiem jednego kierunku zgodnego z osią krystalograficzną Z – ulega rozszczepieniu na dwa promienie: zwyczajny o współczynniku załamania światła n_o (inaczej: n_o) i nadzwyczajny – n_e (n_e). Promień zwyczajny rozchodzi się we wszystkich kierunkach z tą samą prędkością, a nadzwyczajny ma prędkość zmienną w pewnym zakresie. Wartości współczynników załamania światła można według Fresnela odwzorować za pomocą elipsoidy obrotowej opisanej lub wpisanej do kuli, określanej terminem *indykatrysa*. Jej przekrój przedstawiono na rysunku 1.3.



Rys. 1.3. Dwupełkowe powierzchnie współczynników załamania światła w kryształach optycznie anizotropowych jednoosiowych (o dodatnim i ujemnym znaku optycznym)

W kryształach dwuosiowych (należą do nich kryształy z układów: rombowego, jednoskośnego i trójskośnego) promień światła na nie padający ulega rozszczepieniu na dwa promienie nadzwyczajne, wykazujące zmienną prędkość rozchodzenia się w kryształach i różne współczynniki załamania światła w zależności od kierunku padania promienia. W kryształach tych istnieją dwa kierunki padania promienia świetlnego, w których współczynniki załamania światła obu promieni rozszczepionych mają tę samą wartość. Kierunki te nazywamy osiami optycznymi. Współczynniki załamania światła w kryształach dwuosiowych oznaczamy symbolami: n_α , n_β i n_γ . Wartości współczynników załamania światła można w tym przypadku przedstawić za pomocą indyktrysy mającej kształt elipsoidy trójosiowej (rys. 1.4).

Zdolność rozszczepiania się promienia światła na powierzchni kryształu optycznie anizotropowego określa się terminem *dwójłomność*. W kryształach optycznie jednoosiowych jej miarą jest różnica współczynników załamania światła promienia nadzwyczajnego i zwyczajnego: $\Delta = n_e - n_o$, natomiast w kryształach dwuosiowych – różnica skrajnych wartości współczynników załamania światła: $\Delta = n_\gamma - n_\alpha$.

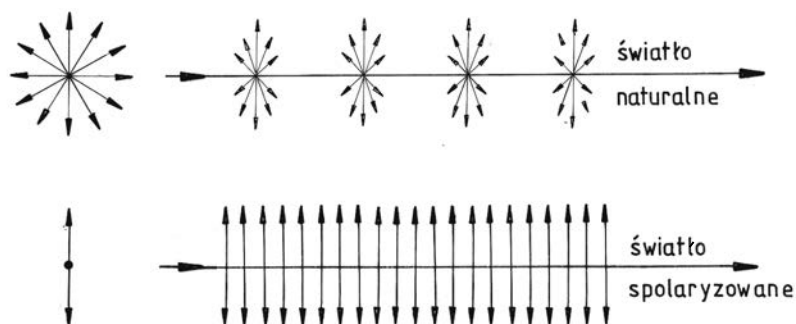


Rys. 1.4. Osie optyczne w indykatrixie kryształu dwuosowego

Źródło: Bolewski i in. 1990

1.1.3. Polaryzacja światła

Termin *polaryzacja* oznacza uporządkowanie drgań fali świetlnej. Naturalne światło jest niespolaryzowane, a drgania (opisywane za pomocą wektora elektrycznego) zachodzą z równym prawdopodobieństwem we wszystkich kierunkach w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku rozchodzenia się fali (rys. 1.5). Polaryzacja fali świetlnej związana jest z uporządkowaniem drgań wektorów natężenia pola elektromagnetycznego. Jeśli drgania fali zachodzą w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku rozchodzenia się fali tylko w jednym kierunku, to mamy do czynienia z falą spolaryzowaną liniowo, a płaszczyznę tę nazywamy płaszczyzną polaryzacji.



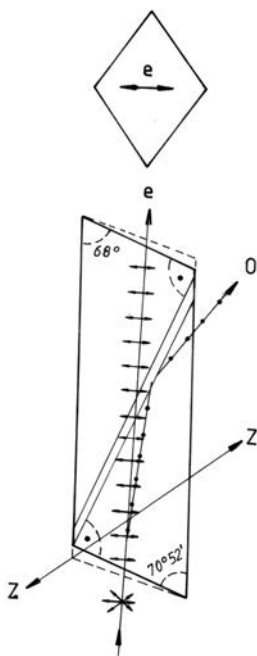
Rys. 1.5. Światło naturalne i światło spolaryzowane

Polaryzacja światła może zachodzić:

- przy odbiciu i załamaniu fali świetlnej na granicy dwóch ośrodków, gdy pada ona pod tzw. kątem Brewstera;

- przy przechodzeniu fali świetlnej przez ośrodki optycznie anizotropowe, co wiąże się z podwójnym załamaniem fali, tj. otrzymaniem dwóch spolaryzowanych promieni świetlnych drgających w płaszczyznach wzajemnie prostopadłych.

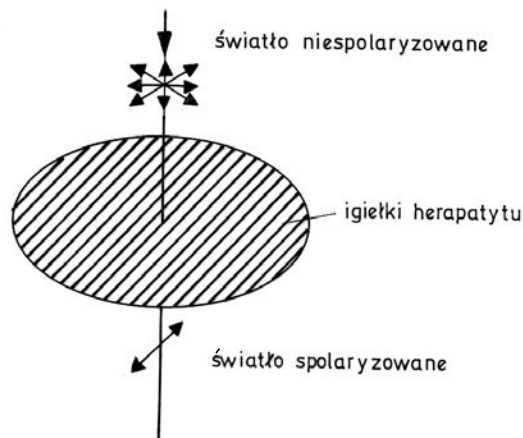
Światło spolaryzowane liniowo, niezbędne do badań w mikroskopie polaryzacyjnym, przez wiele lat otrzymywano wyłącznie drugim z wymienionych sposobów, przy czym jeden z powstających promieni był eliminowany poprzez jego załamanie i całkowite wewnętrzne odbicie. Urządzenia te noszą nazwę polaryzatorów. Pierwszym z nich był polaryzator Nicola (skonstruowany w roku 1828; w skrócie *nikol*) otrzymywany z odpowiednio oszlifowanego monokryształu kalcytu CaCO_3 zwanego *szpatem islandzkim* (rys. 1.6). Kalcyt jest kryształem anizotropowym, krystalizującym w układzie trygonalnym. Jego wysoka dwójłomność ($\Delta \approx 0,170$) umożliwia stosunkowo łatwe usunięcie jednego z dwóch spolaryzowanych promieni otrzymanych w wyniku zjawiska dwójłomności i – co się z tym wiąże – otrzymanie równoległej wiązki światła spolaryzowanego.



Rys. 1.6. Pryzmat Nicola

Źródło: Bolewski i in. 1990

Współcześnie do tego celu wykorzystuje się najczęściej polaroidy, tj. polaryzacyjne filtry umożliwiające otrzymanie światła liniowo spolaryzowanego. Są one wykonane z tworzywa sztucznego zawierającego wydłużone, igielkowe równoległe zorientowane kryształki substancji selektywnie pochłaniającej światło. Taką powszechnie stosowaną substancją jest jodosiarczan chininy (*herapatyt*) (rys. 1.7), umieszczany w uporządkowany sposób w macrycach acetylocelulozowych lub poliwinylowych.



Rys. 1.7. Uzyskanie światła spolaryzowanego w polaroidzie

1.2. Mikroskop polaryzacyjny i jego obsługa

1.2.1. Wykonywanie preparatów mikroskopowych do badań w świetle przechodzącym

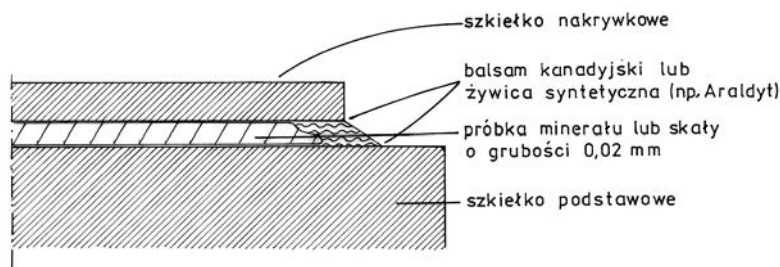
Preparaty mikroskopowe wykonywane z minerałów, skał lub surowców mineralnych i syntetycznych można podzielić na dwie grupy:

- płytki cienkie do badań mikroskopowych w świetle przechodzącym,
- zglądy (inaczej: preparaty polerowane) do badań w świetle odbitym.

W zdecydowanej większości surowców ceramicznych dominującymi fazami mineralnymi są składniki przezroczyste w płytce cienkiej, stąd też do ich analizy wykorzystuje się mikroskop do badań w świetle przechodzącym, a preparatami do nich używanymi są płytki cienkie. W płytce cienkiej możliwa jest także obecność faz nieprzezroczystych (np. tlenkowych minerałów żelaza). Ich dokładniejsze badanie możliwe jest przy zastosowaniu mikroskopu do światła odbitego, po uprzednim wykonaniu odpowiedniego preparatu mikroskopowego (zglądu).

Płytki cienkie wykonuje się z wybranych fragmentów minerałów, skał lub surowców, najczęściej wielkości rzędu 1,5–2,0 cm lub nieco większej. Próbkę zwięzłą nie wymagają utwardzenia, natomiast próbki rozsypliwie lub porowate należy najpierw utwardzić przy użyciu balsamu kanadyjskiego lub żywicy syntetycznych (np. *Epidian*). Za pomocą obrotowej, tarczowej piły diamentowej wycina się płytkę grubości ok. 1 mm. Następnie taką płytkę nakleja się na tzw. szkiełko podstawowe za pomocą balsamu kanadyjskiego ($n = 1,545$) lub – coraz częściej – żywicy syntetycznych (np. *Araldyt*). Z kolei naklejoną płytkę szlifuje się na obrotowych tarczach szlifierskich lub przy użyciu szlifierek automatycznych. Prace wykonawcze mające na celu uzyskanie odpowiedniej grubości preparatu, tj. 0,02 mm, wykonuje się ręcznie na tarczy obrotowej, a następnie na matowej płycie szklanej z zastosowaniem

proszków polerskich o coraz mniejszej granulacji. Ostatnie stadia szlifowania i wygładzania preparatu kontroluje się pod mikroskopem polaryzacyjnym, a właściwą grubość ustala się na podstawie obserwacji barw interferencyjnych występujących w preparacie faz mineralnych. Po osiągnięciu żądanej grubości, preparat oczyszcza się alkoholem etylowym, przykleja tzw. szkiełko nakrywkowe przy użyciu balsamu kanadyjskiego lub żywicy syntetycznej (rys. 1.8) i wreszcie suszy w temperaturze ok. +60°C.



Rys. 1.8. Przekrój przez preparat mikroskopowy do światła przechodzącego

1.2.2. Budowa mikroskopu polaryzacyjnego do badań w świetle przechodzącym

Do badań minerałów, skał i surowców mineralnych używa się mikroskopów polaryzacyjnych. Ze względu na drogę promieni świetlnych od ich źródła do oka obserwatora wyróżnia się mikroskopy do badań:

- w świetle przechodzącym,
- w świetle odbitym,
- uniwersalne, służące do badań zarówno w świetle przechodzącym, jak i odbitym.

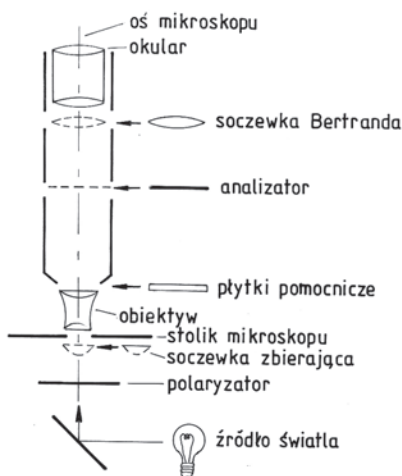
Mikroskopy do badań w świetle przechodzącym są przeznaczone do obserwacji minerałów, skał i surowców, w których większość składników w płytce cienkiej jest przezroczysta lub przejrzysta. Tak jest w przypadku zdecydowanej większości surowców ceramicznych, stąd też do ich badań wykorzystywana jest ta właśnie odmiana mikroskopów polaryzacyjnych. Składają się one z elementów optycznych i mechanicznych (rys. 1.9).

Najważniejszymi zespołami mechanicznymi są:

- podstawa,
- statyw,
- tubus,
- mechanizmy ruchu,
- stolik przedmiotowy.

Podstawa zapewnia mikroskopowi stabilność. Najczęściej jest w niej umieszczone urządzenie oświetlające. Statyw łączy wszystkie części mikroskopu w całość. Tubus to metalowa rura, w której z jednej strony znajduje się gniazdo do zakładania obiektywu lub zespołu obiektywów, a z drugiej strony otwór do wkładania wymiennego okularu.

Mechanizmy ruchu umożliwiają ustawienie ostrości obrazu. Są to zwykle dwie pokrętne śruby, jedna do zgrubnego ustawiania ostrości (śruba makrometryczna), druga do dokładnego ustawiania ostrości (śruba mikrometryczna). Stół przedmiotowy jest okrągły, obrotowy, zwykle z podziałką kątową na obwodzie, umożliwiającą odczyt kątów obrotu stolika.



Rys. 1.9. Bieg promienia świetlnego w mikroskopie optycznym do badań w świetle przechodzącym

Do najważniejszych elementów optycznych mikroskopu polaryzacyjnego zalicza się:

- obiektyw (obiektywy),
- okular,
- urządzenia oświetlające,
- urządzenia polaryzujące światło.

Obiektyw jest zespołem soczewek, który tworzy powiększony i odwrócony obraz pośredni badanego obiektu, powstający w płaszczyźnie ogniskowej okularu. Budowa obiektywów jest zróżnicowana – od prostych soczewek przez układy achromatyczne, kilkunastoczewkowe obiektywy planachromatyczne, aż po najbardziej złożone obiektywy planapochromatyczne.

W okularze powstaje obraz rzeczywisty lub urojony obrazu pośredniego utworzonego przez obiektyw. Można to osiągnąć stosując jedną soczewkę skupiającą, ale najczęściej – celem uniknięcia zniekształceń – używa się układów o co najmniej dwóch soczewkach. Często mikroskopy polaryzacyjne wyposażone są dodatkowo w okulary specjalne (np. okulary Ramsdena), umożliwiające dokonywanie pomiarów wielkości obiektów (wbudowane płytki z krzyżem, podziałką mikrometryczną itp.).

Do oświetlenia preparatów mikroskopowych używa się urządzeń oświetlających. Nowoczesne mikroskopy mają zwykle oświetlacze elektryczne umieszczone na stałe w podstawie. Ich najważniejszą częścią jest kondensator, tj. zestaw soczewek umieszczonych pod stolikiem mikroskopu.

Bardzo ważnym elementem optycznym są urządzenia polaryzujące światło – polaryzatory. Dawniej były to pryzmaty Nicola (*nikole*), obecnie stosuje się płytki polaroidowe (polaroidy) wykonane np. z herapatytu. W mikroskopach polaryzacyjnych używane są dwa polaroidy: polaryzator zwykle wbudowany w zespół soczewek kondensora oraz analizator o płaszczyźnie drgań fali zorientowanej prostopadle w stosunku do płaszczyzny drgań w polaryzatorze. Ten ostatni jest wbudowany w tubus, a wprowadza się go w bieg promieni za pomocą specjalnej dźwigni.

W mikroskopach polaryzacyjnych wysokiej klasy znajdują się też dodatkowe elementy optyczne umożliwiające badania w świetle zbieżnym (soczewka Lasaulx w kondensorze, soczewka Bertranda-Amiciego w tubusie). Istnieje ponadto możliwość wprowadzenia do tubusu płytek pomocniczych przeznaczonych do badań specjalnych (np. klin kwarcowy, gipsówka).

Przed przystąpieniem do badań mikroskopowych minerałów, skał czy surowców mineralnych, niezbędne jest właściwe przygotowanie mikroskopu polaryzacyjnego. Polega ono na sprawdzeniu właściwych ustawień wszystkich jego elementów, szczególnie elementów optycznych. Zaliczyć tu należy takie czynności, jak:

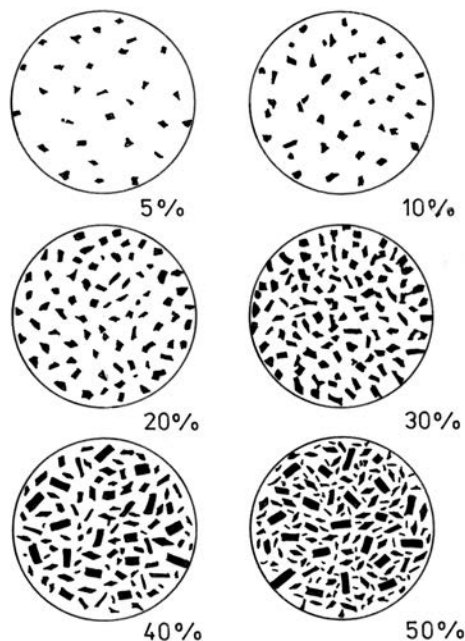
- centrowanie mikroskopu – oś optyczna mikroskopu musi pokrywać się z osią obrotu stolika przedmiotowego; czynność sprowadzenia osi obrotu stolika na krzyż nitkowy okularu nazywa się centrowaniem mikroskopu, dokonuje się tego przez przesuw soczewki obiektywowej w dwóch prostopadłych kierunkach za pomocą śrub lub kluczy centrujących;
- ustalenie płaszczyzn drgań w polaroidach – dokonuje się tego np. przez umieszczenie na stoliku biotyту przy wyłączonym analizatorze; kierunek łupliwości biotyту w pozycji, w której wykazuje on najciemniejszą barwę pleochroiczną, jest głównym kierunkiem drgań w polaryzatorze;
- sprawdzenie dokładności skrzyżowania polaroidów – przy włączonym polaryzatorze, bez preparatu na stoliku mikroskopu, wsuwa się do tubusa analizator; jeśli pole widzenia jest całkowicie zaciemnione, oznacza to właściwe skrzyżowanie polaroidów, jeśli tak nie jest, doprowadza się do tego przez nieznaczny obrót obracalnego analizatora.

1.2.3. Tok badań mikroskopowych w świetle przechodzącym

Badania mikroskopowe w świetle przechodzącym równoległe spolaryzowanym wykonuje się:

- przy jednym polaroidzie,
- przy polaroidach skrzyżowanych.

Warto w tym miejscu nadmienić, że poza podstawowymi rodzajami badań w świetle przechodzącym, omówionymi poniżej a umożliwiającymi identyfikację jakościową faz występujących w badanym materiale, możliwe jest także ustalenie ilościowego składu mineralnego. Do orientacyjnej oceny ilościowej, szczególnie w przypadku faz wyraźnie odróżniających się od innych, korzysta się z tabel oceny wizualnej (rys. 1.10). Dokładne wyniki osiąga się za pomocą analizy planimetrycznej preparatów mikroskopowych. Stosuje się do tego specjalne okulary i saneczki do mocowania preparatu albo – częściej – specjalne urządzenia zwane stolikami integracyjnymi. Obecnie rozwiązania te są w coraz większym stopniu wspomagane techniką komputerową.



Rys. 1.10. Skala wizualnej oceny udziału faz mineralnych metodą mikroskopową

Poza badaniami mikroskopowymi w świetle równoległym, możliwe są także obserwacje w świetle zbieżnym (konoskopowe). Pozwalają one m.in. odróżnić kryształy jednoosiowe od dwuosiowych, optycznie dodatnie od optycznie ujemnych, określić wartości kąta między osiami optycznymi w kryształach dwuosiowych. Do otrzymania światła zbieżnego niezbędne jest wprowadzenie w bieg promienia świetlnego w kondensorze soczewki Lasaulx, a do obserwacji – soczewki Bertranda–Amiciego w tubusie. Badania w świetle zbieżnym są badaniami dodatkowymi, uzupełniającymi obserwacje w świetle równoległym. Nie są one jednak rutynowo wykorzystywane w analizie mikroskopowej surowców ceramicznych.

Badania mikroskopowe przy jednym polaroidzie

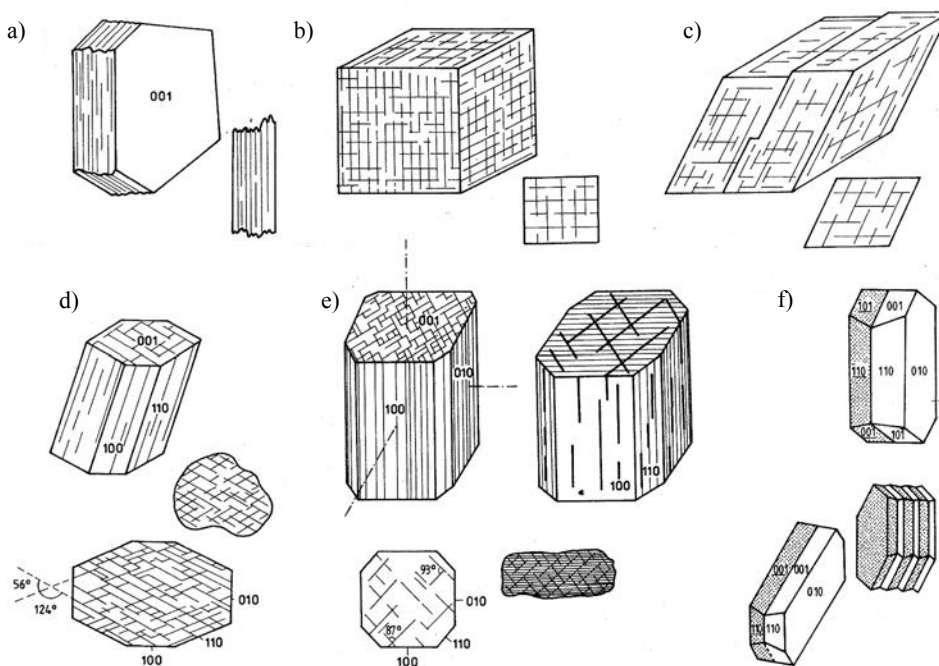
W rutynowych badaniach mikroskopowych płytek cienkich w świetle przechodzącym określone są następujące cechy:

- obserwacja kształtu i wielkości ziaren mineralnych, kątów między ścianami i krawędziami kryształów, kątów między śladami płaszczyzn łupliwości (rys. 1.11),
- określenie barwy własnej minerału w płytce cienkiej;
- badanie obecności i charakteru pleochroizmu;
- określenie reliefu ziaren mineralnych i oceny wartości współczynników załamania światła.

Pokrój badanych kryształów – wydłużony, pręcikowy, blaszkowy, izometryczny itd.
– może być jedną z ważnych cech diagnostycznych, szczególnie w powiązaniu z innymi cechami

mikroskopowymi. Pomiar wielkości poszczególnych ziaren można przeprowadzić przy użyciu okularu z podziałką mikrometryczną.

Barwa własna badanego minerału w płytce cienkiej może być bardzo zróżnicowana – od przezroczystej poprzez słabą (bladą), aż po intensywną (dość rzadką w przypadku badań faz mineralnych występujących w surowcach ceramicznych). Kryształy niektórych minerałów wykazują pleochroizm, polegający na zmianie intensywności lub odcienia barwy tego kryształu w płytce cienkiej podczas obrotu preparatu. Zjawisko to jest wynikiem zdolności niektórych kryształów anizotropowych do odmiennego absorbowania światła o różnej długości fali w zależności od kierunku jego rozchodzenia się i od kierunku jego drgań. W kryształach jednoosiowych mogą być obserwowane dwie charakterystyczne barwy pleochroiczne, a w kryształach dwuosiowych – trzy takie barwy.

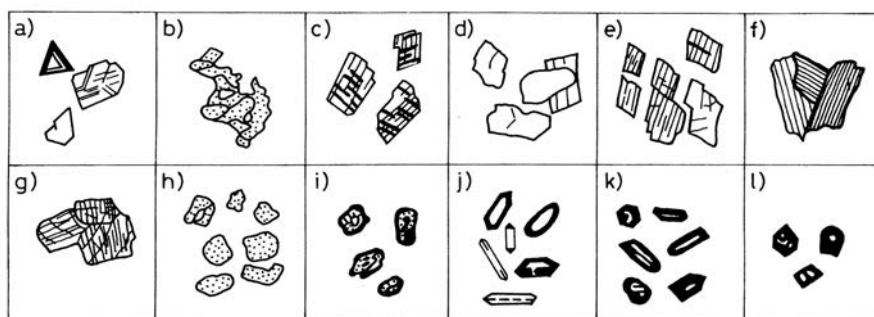


Rys. 1.11. Łupliwość (a–e) i zblizniaczenia (f) w kryształach w obserwacjach makro- i mikroskopowych: a – jednosystemowa (miki), b – dwusystemowa (ortogonalna – halit), c – dwusystemowa (diagonalna – minerały węglanowe), d – dwusystemowa (diagonalna – amfibole), e – dwusystemowa i trójsystemowa (diagonalna – pirokseny), f – zblizniaczenia minerałów

Źródło: Pichler, Schmitt-Riegraf 1987

Przy badaniu kryształów przy jednym polaroidzie można określić także ich względny lub bezwzględny współczynnik załamania światła, przejawiający się m.in. tzw. *reliefem*. W preparatach mikroskopowych kryształy zanurzone są zazwyczaj w balsamie kanadyjskim o współczynniku załamania światła $n = 1,545$. Kryształy wykazujące zdecydowanie wyższy od niego współczynnik załamania światła mają wyraźny relief dodatni, tj. ich powierzch-

nia sprawia wrażenie wypukłej względem otoczenia (rys. 1.12). Gdy natomiast kryształ ma współczynnik załamania światła niższy aniżeli balsam kanadyjski, to ujawnia on relief ujemny (wklęsły względem otoczenia). Im większa jest różnica współczynników, tym relief jest wyraźniejszy (bardziej wypukły lub wklęsły). Stąd można zgrubnie szacować wartość współczynnika załamania światła badanego kryształu. W przypadku wysokiej dwójłomności kryształu może on w pewnym położeniu stolika mikroskopu ulegać wyraźnemu ściemnieniu (mocniejszy relief), a w innym – rozjaśnieniu (słabszy relief). Współczynniki załamania światła w sposób względny można także określać na podstawie tzw. smugi Beckego. Przy podnoszeniu tubusa mikroskopu pierwotnie ostry zarys ziaren rozmywa się, przesuwając w kierunku środka ziarna o wyższym współczynniku załamania światła, a przy obniżaniu tubusa – do środka ziarna o współczynniku niższym.



Rys. 1.12. Relief (wzrastający od a do l) niektórych minerałów obserwowany na kontakcie z balsamem kanadyjskim: a – fluoryt, b – opal, c – mikroklin, d – kwarc, e – anortyt, f – muskowit, g – piroksen, h – oliwin, i – granat, j – cyrkon, k – rutyl, l – kasyteryt

Źródło: Bolewski, Żabiński (red.) 1988

Badania mikroskopowe przy polaroidach skrzyżowanych

W badaniach w świetle przechodzącym przy skrzyżowanych polaroidach określa się przede wszystkim:

- charakter badanego kryształu – izotropowy czy anizotropowy;
- w przypadku kryształów anizotropowych:
 - rodzaj barwy interferencyjnej,
 - kąt znikania (ściemniania) światła,
 - obecność lub brak zbliźniaczeń oraz – jeśli one występują – ich charakter.

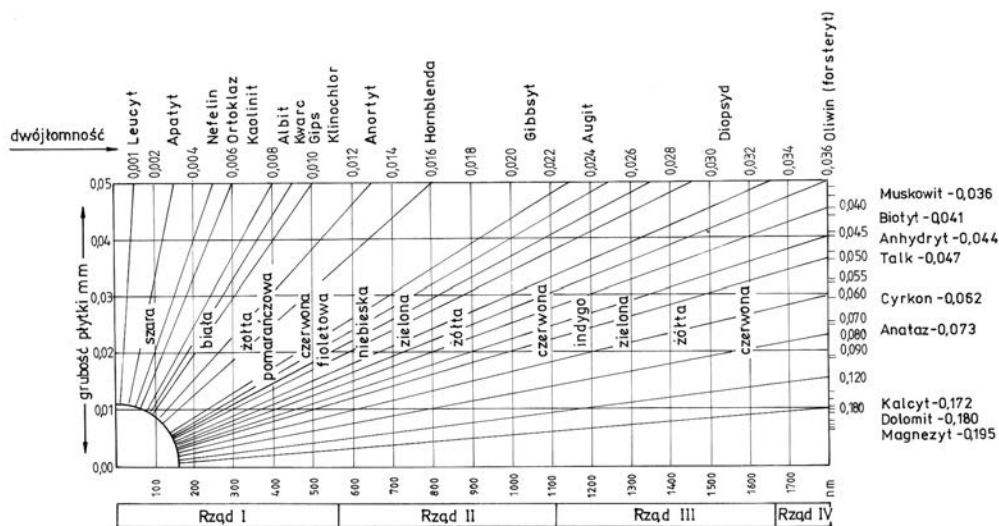
Pole widzenia (bez preparatu mikroskopowego) przy skrzyżowanych polaroidach jest ciemne. Podobny obraz obserwuje się dla ciał optycznie izotropowych oraz w badaniach ciał optycznie anizotropowych, w przypadku gdy wiązka światła przechodzi równolegle do ich osi optycznej. We wszystkich innych przypadkach kryształy optycznie anizotropowe, obserwowane przy skrzyżowanych polaroidach, ulegają przy obrocie o 360° czterokrotnemu rozjaśnieniu, wykazując odpowiednią barwę interferencyjną, oraz czterokrotnemu ściemnieniu. W ten sposób łatwo można odróżnić kryształy optycznie izotropowe od anizotropowych

(za wyjątkiem kryształów anizotropowych wyciętych prostopadle do osi optycznej, gdyż wykazują wtedy efekt izotropii optycznej).

Barwy interferencyjne przy polaroidach skrzyżowanych wykazują wyłącznie kryształy optycznie anizotropowe. Jakość tych barw jest uzależniona od następujących czynników:

- dwójłomności (tj. maksymalnej różnicy współczynników załamania światła),
- kierunku przecięcia kryształu,
- grubości preparatu.

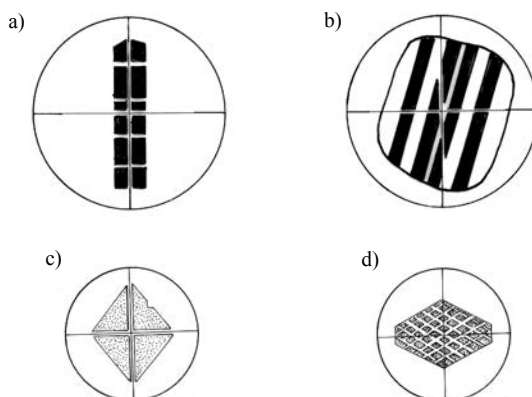
Barwy interferencyjne wykazują cykle zwane rzędami barw interferencyjnych (rys. 1.13). Pierwszy rząd stanowią barwy powstające na skutek różnicy dróg optycznych nieprzekraczającej 550 μm . W kolejności są to barwy: staloszara, szara, biała, żółta, pomarańczowa i czerwona pierwszego rzędu. Drugi rząd barw interferencyjnych występuje przy różnicy dróg optycznych 550–1100 μm ; w kolejności są to barwy: niebieska, zielona, żółta i czerwona. W trzecim rzędzie (1100–1650 μm) reprezentowane są te same barwy, choć już wyraźnie słabiej nasycone, a więc pastelowe. Barwy interferencyjne w sąsiedztwie granicy między barwami pierwszego i drugiego rzędu ostro odcinają się od siebie. Stąd są one nazywane żywymi barwami interferencyjnymi. Obserwacja barw interferencyjnych przy znajomości grubości preparatu mikroskopowego, która w standardowych płytkach cienkich wynosi 0,02 mm, pozwala na określenie dwójłomności badanego kryształu, a więc jednej z kluczowych cech diagnostycznych minerałów i innych faz krystalicznych. Pomocny w tym jest diagram Michel Levy’ego ilustrujący związek między różnicą dróg optycznych, grubością preparatu i dwójłomnością (rys. 1.13).



Rys. 1.13. Kolejność barw interferencyjnych klina kwarcowego (diagram Michel Levy’ego) między skrzyżowanymi polaroidami w świetle białym*

* Tabelę barw interferencyjnych w kolorze podano w Suplemencie I na stronie 178.

Jeśli okular mikroskopu jest wyposażony w krzyż nitkowy ustawiony zgodnie z kierunkami drgań skrzyżowanych polaroidów, to kąt, jaki tworzy ten krzyż z widocznym kierunkiem krystalograficznym (np. zarys kryształu, ślady płaszczyzn zblźniaczeń), określa się jako kąt znikania (ściemniania) światła. Zasadniczo wyróżnia się trzy rodzaje ściemniania światła: proste, symetryczne oraz skośne (rys. 1.14). Wartość kąta znikania (ściemniania) światła jest niekiedy bardzo ważną cechą diagnostyczną, pozwalającą nawet na określenie charakteru chemicznego roztworu stałego (np. plagioklazów).



Rys. 1.14. Znikanie światła: a – proste, b – skośne (na przykładzie zblźniaczenia wielokrotnego), c, d – symetryczne

Źródło: Bolewski i in. 1990

Zblźniaczenia (*zrosty bliźniacze*) obserwowane są najczęściej wśród skaleni, co ułatwia identyfikację poszczególnych ich odmian. Charakterystyczne są zwłaszcza wielokrotne zblźniaczenia plagioklazów (rys. 1.14). Zblźniaczenia podwójne i wielokrotne (polisyntetyczne) są także częste m.in. w piroksenach czy amfibolach, a wielokrotne – w minerałach węglanowych, np. w kalcycie.

Podstawowe, mikroskopowe cechy rozpoznawcze minerałów i faz krystalicznych występujących w najważniejszych surowcach ceramicznych zestawiono w Suplemencie I.

Bibliografia

- Bolewski A., Kubisz J., Manecki A., Żabiński W., 1990, *Mineralogia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- Bolewski A., Żabiński W. (red.), 1988, *Metody badań minerałów i skał*. Wyd. Geol., Warszawa.

- Borkowska M., Smulikowski K., 1973, *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Chodyniecka L., Kapuściński T., 2001, *Podstawowe metody rozpoznawania mineralów i skał*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Dubińska E., Bagiński B., 1995, *Minerały skalotwórcze w płytkach cienkich – Vademecum*. Wyd. Wydziału Geologii Uniw. Warszawskiego, Warszawa.
- Łapot W., 1995, *Krystalooptyka*. Skrypt nr 500. Wyd. Uniwersytetu Śląskiego, Katowice.
- Pichler H., Schmitt-Riegraf C., 1987, *Gesteinbildende Minerale in Dünnschliff*. F. Enke Verlag, Stuttgart.
- Ratajczak T., Magiera J., Skowroński A., Tumidajski T., 1998, *Ilościowa analiza mikroskopowa skał*. Skrypt Uczelniany nr 1534. Wyd. AGH, Kraków.

2. Analiza rentgenograficzna

W badaniach surowców mineralnych duże znaczenie ma analiza rentgenograficzna. Przyczyniło się do tego w dużym stopniu wprowadzenie proszkowej metody rentgenograficznej (*metoda DSH*) opracowanej w latach trzydziestych XX wieku przez Debye'a, Scherrera i Hulla do praktyki badawczej. W przeciwieństwie do rentgenograficznych metod badania struktury monokryształów, które znacznie wcześniej zastosowano w krytalografii i w naukach mineralogicznych, metodę DSH zaczęto szeroko wykorzystywać dopiero po drugiej wojnie światowej. Stała się ona nieodzownym narzędziem w analizie składu fazowego i ocenie właściwości użytkowych surowców mineralnych, a zwłaszcza surowców ilastych.

2.1. Podstawy rentgenograficznej analizy fazowej

W rentgenograficznej analizie fazowej wykorzystuje się zjawisko dyfrakcji (*ugięcia*) promieni rentgenowskich, które zachodzi na elementach struktury ciała krystalicznego. Spełnia więc ono rolę trójwymiarowej siatki dyfrakcyjnej. Zależność kierunków interferencyjnie wzmocnionego promieniowania rentgenowskiego od odległości międzypłaszczyznowych określa równanie Braggów–Wulfa:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\Theta$$

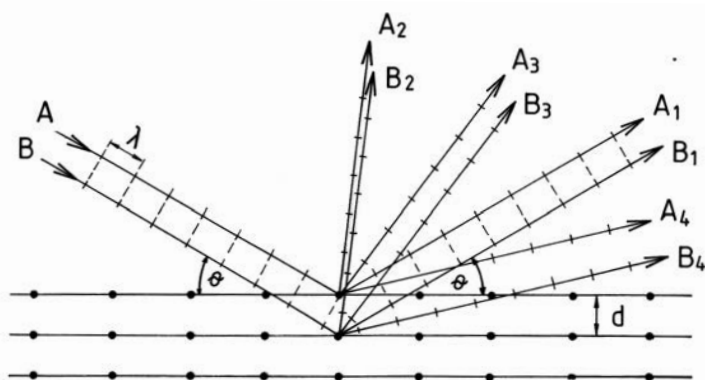
gdzie:

- d_{hkl} – odległość między płaszczyznami sieciowymi,
- Θ – kąt odbłyску stanowiący kąt między kierunkiem wiązki pierwotnej i płaszczyzną preparatu,
- λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego (w metodzie DSH jest ono promieniowaniem monochromatycznym),
- n – rząd dyfrakcji (kolejne liczby całkowite 1, 2, 3,...)

Zależność ta widoczna jest także na rysunku 2.1. W praktyce ze wzoru Braggów–Wulfa wyznacza się wartość d :

$$d = \lambda / 2\sin\Theta$$

gdzie $d = d_{hkl} / n = d_{nh \ nk \ nl}$



Rys. 2.1. Związek pomiędzy odległością międzypłaszczyznową d , kątem odbłyску Θ i długością fali promieniowania rentgenowskiego λ (zależność Braggów-Wulfa). Wiązka promieni rentgenowskich

A i B ulega ugięciu na węzłach sieci przestrzennej i następnie:

- a – wzmocnieniu w wyniku interferencji w fazach zgodnych (promienie A_1 i B_1), b – osłabieniu spowodowanym interferencją w fazach niezgodnych (promienie A_2 i B_2 , A_3 i B_3 , A_4 i B_4). Jedynie promienie (a) są rejestrowane na rentgenogramach

Ponadto w analizie rentgenograficznej ważne znaczenie ma intensywność interferencyjnie wzmocnionych promieni rentgenowskich, która zależy od wielu właściwości analizowanego ciała krystalicznego.

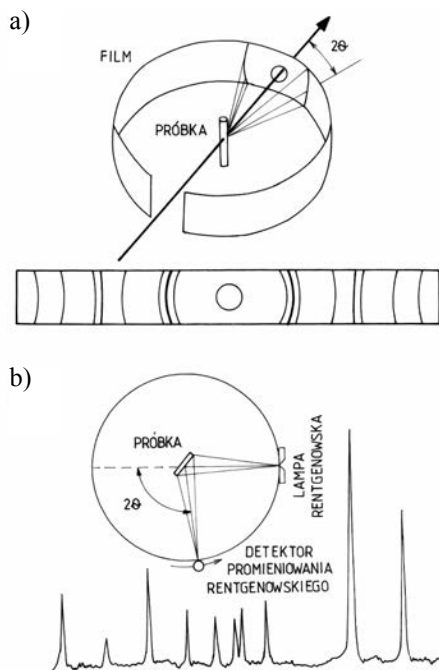
Rentgenograficzną analizę fazową metodą prozkową DSH umożliwia aparatura, która zapewnia:

- wytwarzanie monochromatycznego promieniowania rentgenowskiego (generator, lampa rentgenowska, filtr absorpcyjny wzgl. monochromator krystaliczny),
- rejestrację interferencyjnie wzmocnionego promieniowania rentgenowskiego przy wykorzystaniu detekcji filmowej lub licznikowej z użyciem np. licznika Geigera–Müllera lub scyntylacyjnego (*dyfraktometria rentgenowska*) (rys. 2.2).

Aktualnie najczęściej wykorzystywana jest dyfraktometria rentgenowska, której zaletami są m.in.: łatwość rejestracji refleksów¹⁾ niskokątowych (jest to szczególnie istotne w analizie surowców ilastych), łatwość pomiaru intensywności refleksu (co jest ważne z punktu widzenia analizy ilościowej), możliwość analizy profilu linii dyfrakcyjnej (co stanowi podstawę rentgenowskiej metody oznaczania wielkości krystalitów i stopnia uporządkowania substancji słabo krystalicznych). Niedogodnością dyfraktometrii rentgenowskiej jest natomiast potrzeba użycia stosunkowo dużej masy próbki do sporządzenia preparatu oraz niemożność jednoczesnego zarejestrowania pełnego zakresu pomiarowego.

Wyposażenie krajowych laboratoriów rentgenograficznych najczęściej stanowią dyfraktometry produkcji niemieckiej (*VEB Freiburger Präzisionsmechanik*, aparaty serii HZG), holenderskiej (*Philips*; aparaty różnych typów) i b. ZSRR (*Burevestnik*, aparaty serii DRON).

¹⁾ Termin *refleks* bywa stosowany wymiennie z określeniem *pik* (ang. *peak*), względnie *linia dyfrakcyjna*.



Rys. 2.2. Rejestracja rentgenogramów w metodzie proszkowej DSH z wykorzystaniem detekcji filmowej (a) i licznikowej (b)

Próbki przeznaczone do analizy metodą proszkową DSH powinny być rozdrobnione do uziarnienia ok. $5\ \mu\text{m}$. Stosowanie wyraźnie drobniejszego materiału w standardowej analizie dyfraktometrycznej jest niepożądane, gdyż pojawia się już wówczas efekt poszerzenia profilu piku dyfrakcyjnego. Do sporządzenia typowego, płaskiego preparatu należy przeznaczyć 100–500 mg próbki. W analizie jakościowej i ilościowej należy stosować taki sposób przygotowania preparatu, aby nie wystąpił efekt tekstury.

Zwykle preparaty wykonuje się przez zaprasowanie rozdrobnionej próbki w:

- standardowym, jednostronnie otwartym uchwycie,
- obustronnie otwartym, z wymiennym dnem (ładowanie od tyłu),
- uchwycie umożliwiającym wsypywanie próbki z boku.

Dwa ostatnie sposoby są szczególnie zalecane do wykonywania preparatów przeznaczonych do analizy ilościowej.

W niektórych przypadkach celowo sporządza się preparaty o teksturze równoległej poprzez sedimentację cząstek z zawiesin wodnych (*preparaty orientowane*). Taką metodykę stosuje się w analizie rentgenograficznej minerałów ilastych, których identyfikację przeprowadza się przede wszystkim poprzez określenie wartości d_{001} pierwszego, niskokątowego refleksu dyfrakcyjnego. Rentgenogramy tych minerałów rejestruje się badając preparaty w stanie powietrzno-suchym, po nasyceniu glikolem etylenowym i po ich przeprażeniu.

2.2. Analiza jakościowa

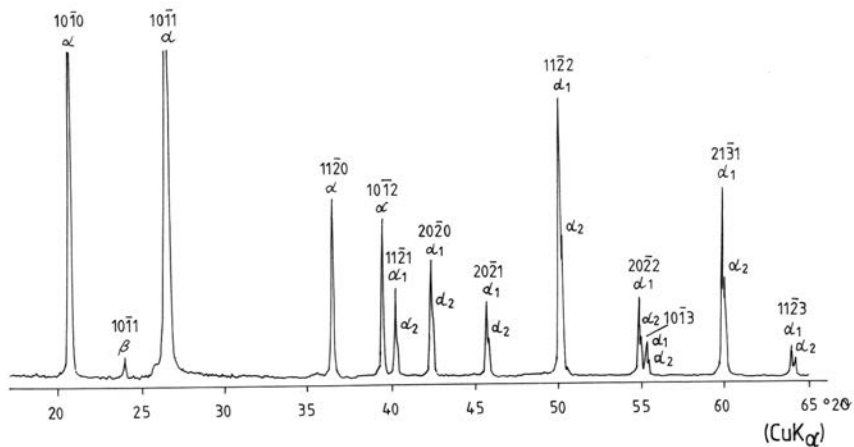
Identyfikacja minerałów metodą proszkową DSH opiera się na założeniu, że każdą substancję krystaliczną charakteryzuje zbiór odległości międzypłaszczyznowych d . Zbiór ten, uszeregowany według malejących wartości liczbowych i uzupełniony intensywnościami odpowiednich refleksów, stanowi cechę rozpoznawczą minerałów. Wartości d oblicza się – korzystając z odpowiednich tablic (np. Giller 1966, Gawęł, Muszyński 1996) – na podstawie odczytanych z rentgenogramu kątowych położań pików dyfrakcyjnych Θ . Wartości d uzupełnia się szacunkową oceną intensywności danego refleksu. W analizie jakościowej jej miarą może być np. wysokość pików na dyfraktogramie.

Zbiory wartości d charakterystycznych dla poszczególnych minerałów i faz syntetycznych zestawione są w kartotekach (np. JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) i publikowane zarówno w tradycyjnej formie (opracowania książkowe), jak i na komputerowych nośnikach pamięci. Na ich podstawie zostały opracowane w ostatnich latach komputerowe systemy identyfikacji minerałów (np. program XRAYAN autorstwa H. Marciniaka i R. Diduszki). Interpretacja dyfraktogramu rentgenowskiego jest podstawową czynnością wykonywaną po zakończeniu pomiaru polegającą na przyporządkowaniu kolejnym refleksom odpowiadającym im kątom odbłyску Θ , a następnie odległości międzypłaszczyznowych d oraz względnych intensywności I . Tradycyjną identyfikację przeprowadza się dwustopniowo. Polega ona na:

- stwierdzeniu zgodności wartości d i I kilku – najczęściej pięciu – pików dyfrakcyjnych analizowanej próbki z danymi wzorcowymi określonego minerału. Te ostatnie są ujęte w indeksie rentgenowskim katalogu (tzw. *klucz rentgenowski*), którym się posługujemy. Pozwala to na wstępną identyfikację analizowanego minerału,
- stwierdzeniu zgodności wszystkich pozostałych pików zarejestrowanych w zakresie pomiarowym z danymi wzorcowymi określonego minerału.

Niekiedy mniej wprawny interpretator dyfraktogramów napotyka na trudności wynikające z niedoskonałej monochromatyzacji promieniowania rentgenowskiego. Jak już wspomniano na początku tego rozdziału, do tego celu najczęściej są używane filtry absorpcyjne. Umożliwiają one usunięcie w znacznym, ale nie w całkowitym stopniu składowej K_{β} z widma promieniowania rentgenowskiego. Filtry nie pozwalają też na usunięcie składowej K_{α_2} , której obecność zaznacza się na dyfraktogramach w zakresie wyższych wartości kąta 2Θ . W efekcie następuje rozszczepienie profili pików dyfrakcyjnych pochodzących od tej samej rodziny płaszczyzn sieciowych. Zjawisko to jest dobrze widoczne na przykładzie dyfraktogramu β -kwarcu (rys. 2.3). Tak więc dla wartości $2\Theta_{\text{CuK}\alpha} > 60^\circ$ obserwuje się dwa izolowane piki α_1 i α_2 o stosunku intensywności 2:1, dla zakresu $2\Theta = 60\text{--}40^\circ$ – deformację profilu pików od strony większej wartości kątowej, podczas gdy dla wartości $2\Theta < 40^\circ$ profil pików jest w zasadzie symetryczny.

W przypadku mieszaniny minerałów należy pamiętać, że przy małej zawartości określonego składnika na dyfraktogramie pojawiają się tylko jego najmocniejsze piki, a gdy jest ona bliska progu wykrywalności – zaledwie jeden. Zdaniem Kubisza i in. (1988) liczba składników mieszaniny, możliwych do zidentyfikowania metodami rentgenowskimi, jest ograniczona (6–10). Wykrywalność minerałów w mieszaninie zmienia się w szerokim zakresie, zwykle w granicach 0,5–40%. Przykładowe progi wykrywalności wybranych faz mineralnych podano w tabeli 2.1.



Rys. 2.3. Dyfraktogram rentgenowski β -kwarcu w zakresie kątowym $2\Theta_{\text{CuK}\alpha} = 17\text{--}65^\circ$

Tabela 2.1

Progi wykrywalności rentgenowskiej wybranych faz mineralnych w ich mieszaninie

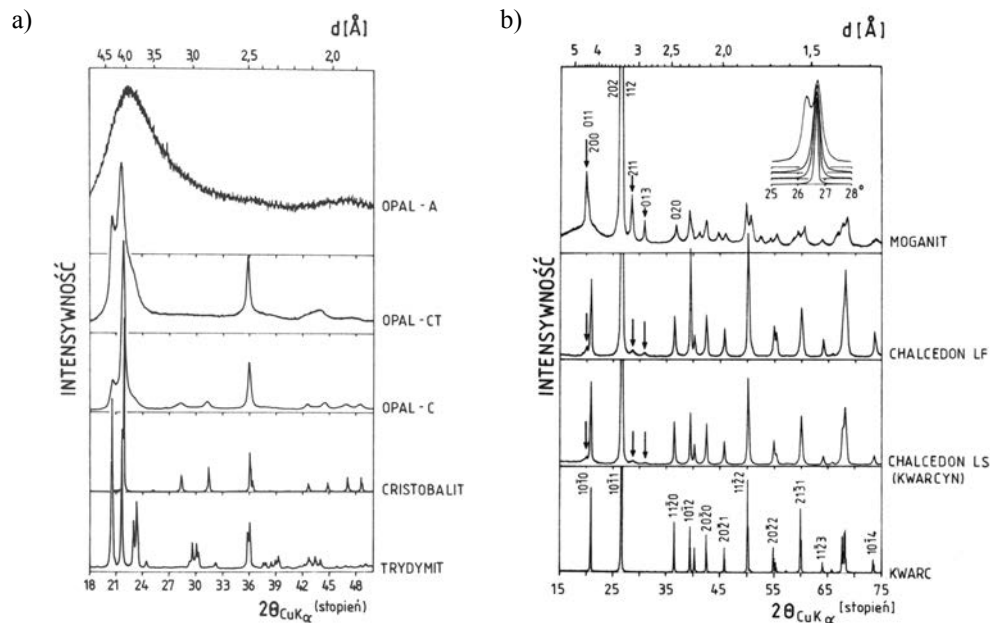
Źródło: Pawloski 1985

Minerał	Próg wykrywalności [% mas.]	Minerał	Próg wykrywalności [% mas.]
Biotyt	5,0	Klinoptilolit	5,0
Cristobalit	1,0	β -kwarc	0,5
Dolomit	0,5	Montmorillonit	5,0
Hornblenda	2,0	Muskowit	3,0
Illit	7,0	Skaleń	2,0
Kalcyt	0,5	Szkło	40,0
Kaolinit	5,0		

Generalnie, najniższą wykrywalnością charakteryzuje się substancja o niskim stopniu krystaliczności, a zwłaszcza substancja amorficzna. Przejście tej ostatniej do substancji w pełni krystalicznej zaznacza się też wyraźnie na dyfraktogramach rentgenowskich. Obecność substancji amorficznej charakteryzuje rozmyte pasmo dyfrakcyjne, podczas gdy dla substancji w pełni krystalicznej typowe są ostre piki dyfrakcyjne. Zjawisko to można dobrze prześledzić na przykładzie wybranych faz mineralnych SiO_2 (rys. 2.4).

Dane rentgenograficzne najbardziej typowych faz mineralnych i syntetycznych występujących w surowcach ceramicznych – a także w niektórych półproduktach i wyrobach – zestawiono w Suplemencie II niniejszej książki²⁾.

²⁾ Bardziej obszerny ich zestaw Czytelnik znajdzie w specjalistycznych opracowaniach, np. skrypt AGH nr 1463 autorstwa Gawła i Muszyńskiego (1996).



Rys. 2.4. Dyfraktogramy rentgenowskie minerałów grupy SiO₂ (Flörke i in. 1991):
 a – różne odmiany opalu, cristobalit, trydymit; b – minerały rodziny kwarcu

Większość minerałów występujących w surowcach ceramicznych jest na ogół łatwo rozróżnialna w standardowej analizie rentgenograficznej. Wyjątkiem są minerały ilaste, z których w surowcach ilastych najczęściej spotyka się minerały grupy kaolinitu, illitu, smektytu, chlorytu, a także minerały o strukturze mieszanopaketowej. Przyczyną tego zjawiska jest m.in. ich podobieństwo strukturalne. W analizie rentgenograficznej minerałów ilastych ważny jest zakres niskokątowy, a zwłaszcza położenie pierwszego pików dyfrakcyjnego. Zagadnienie to zostanie szerzej omówione w rozdziale poświęconym surowcom ilastym.

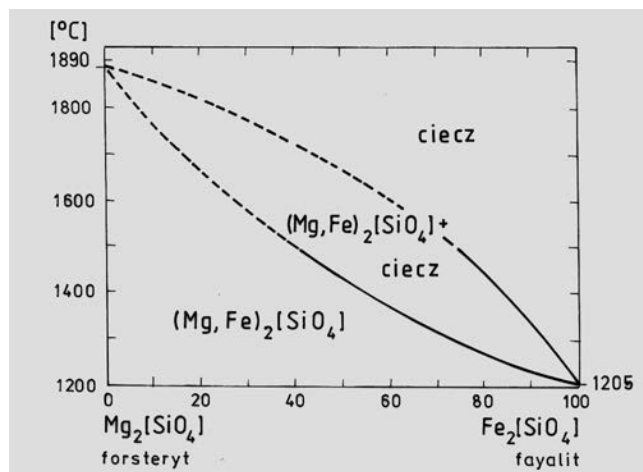
Metodą rentgenograficzną można też przeprowadzić analizę ilościową składu mineralnego, porównując intensywność linii danego minerału z linią czystego minerału (wzorca). Do tego celu stosowane są głównie: metoda wzorca wewnętrznego i metoda wzorca zewnętrznego. Są to jednak odrębne zagadnienia, które wykraczają poza zakres tego podręcznika.

2.3. Analiza rentgenograficzna w badaniach roztworów stałych

W niektórych przypadkach fazy krystaliczne występujące w surowcach mineralnych mają charakter roztworów stałych, zarówno ciągłych, jak i nieciągłych. Ich skład chemiczny często wpływa w znacznym stopniu na jakość tych surowców.

Klasycznymi przykładami są m.in.:

- roztwór stały forsterytu $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ i fayalitu $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ (oliwiny) (rys. 2.5),
- roztwór stały peryklazu MgO i wüstytu FeO (rys. 2.6);
- roztwór stały magnezytu MgCO_3 i syderytu FeCO_3 .



Rys. 2.5. Roztwór stały forsteryt $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ – fayalitu $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ (oliwiny)

Źródło: wg Levina i in. 1974

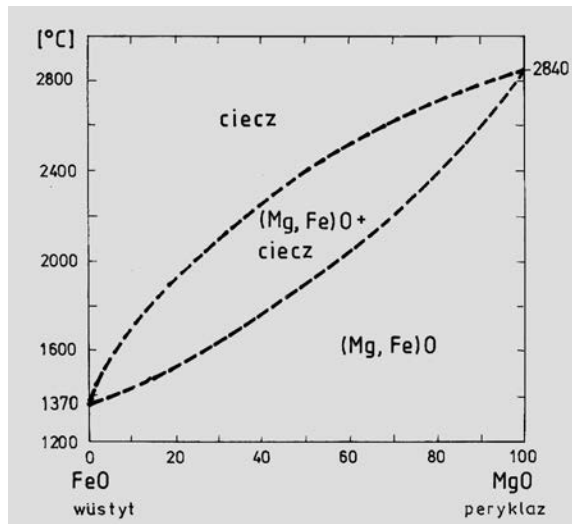
W powyższych roztworach ma miejsce diadochia izowalentna $\text{Mg}^{2+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$, która jest m.in. następstwem zbliżonej wartości promieni jonowych Mg^{2+} ($0,66 \text{ \AA}^3$) i Fe^{2+} ($0,74 \text{ \AA}$).

Surowce zasobne w oliwiny są stosowane do produkcji forsterytowych wyrobów ogniotrwałych. W oliwinach stanowiących ich podstawowy składnik fazowy wymagany jest wysoki udział cząsteczki forsterytowej (Fo). Temperatura topienia czystego $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ jest bowiem wysoka (1890°C) w przeciwieństwie do fayalitu $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$ (1205°C).

W magnezytach krystalicznych, które stanowią jeden z ważnych surowców do produkcji zasadowych wyrobów ogniotrwałych, często wymagany jest umiarkowany udział cząsteczki syderytowej. Jej obecność wpływa na poprawę spiekalności klinkieru magnezytowego w procesie obróbki termicznej. Pewien spadek ogniotrwałości zwykłej, spowodowany obecnością jonów Fe^{2+} w strukturze peryklazu (rys. 2.6), jest w tym przypadku akceptowany w technologii materiałów ogniotrwałych.

W obu podanych przypadkach do oceny jakości stosowanych surowców mineralnych przydatna jest metoda rentgenograficzna. Wiadomo bowiem, że zmiana parametrów sieciowych komórki elementarnej roztworu stałego jest w przybliżeniu funkcją liniową jego składu chemicznego (*reguła Vegarda*).

³⁾ Angstrom, tj. 10^{-10} m, inaczej 0,1 nm.



Rys. 2.6. Roztwór stały peryklaz MgO – wüstyt FeO

Źródło: wg Levina i in. 1974

Dokładny pomiar parametrów komórki elementarnej przeprowadza się często metodą wzorca wewnętrznego. Polega ona na wprowadzeniu określonej ilości substancji wzorcowej o dokładnie znanej wartości odległości między płaszczyznami sieciowymi do badanej próbki. Substancja wzorcowa (np. metaliczny krzem, SiO_2 , NaCl) powinna charakteryzować się możliwie wysokosymetryczną strukturą i niskim współczynnikiem absorpcji promieniowania rentgenowskiego. Ponadto powinna ona dawać intensywne piki dyfrakcyjne położone w bezpośrednim sąsiedztwie wybranych pików analitycznych badanej fazy i nienakładające się na refleksy poszczególnych składników próbki. Zależność między udziałem cząsteczki fayalitowej (Fa) w oliwinie i parametrami a, b, c jego komórki elementarnej jest następująca (Suturin i in. 1971):

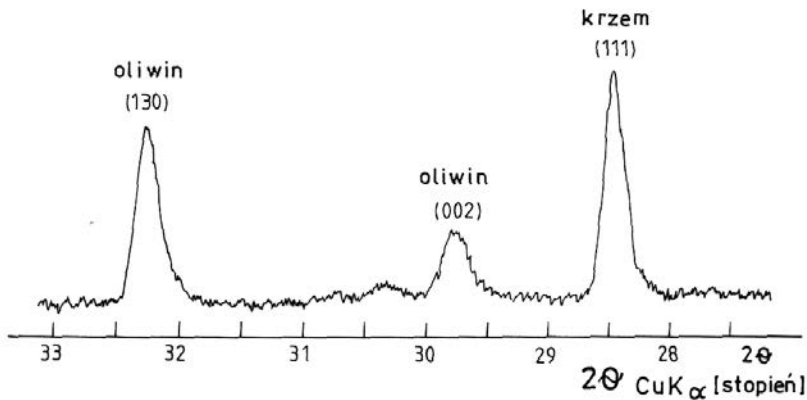
$$\text{Fa} = -3813,808 + 47,799a + 228,233b + 286,890c \pm 2,5\%$$

Pomiar parametrów komórki elementarnej, zwłaszcza w przypadku substancji niskosymetrycznych, nie należy do łatwych. W związku z tym często wykorzystuje się fakt, że położenie niektórych pików dyfrakcyjnych roztworu stałego zmienia się liniowo w zależności od jego składu chemicznego. Właściwością wyróżniającą dla oliwinów jest odległość między płaszczyznami sieciowymi (d_{130}). Zależność ta jest następująca (Yoder, Sahama 1957):

$$\text{Fo} (\% \text{ mol}) = 4233,91 - 1494,59d_{130}$$

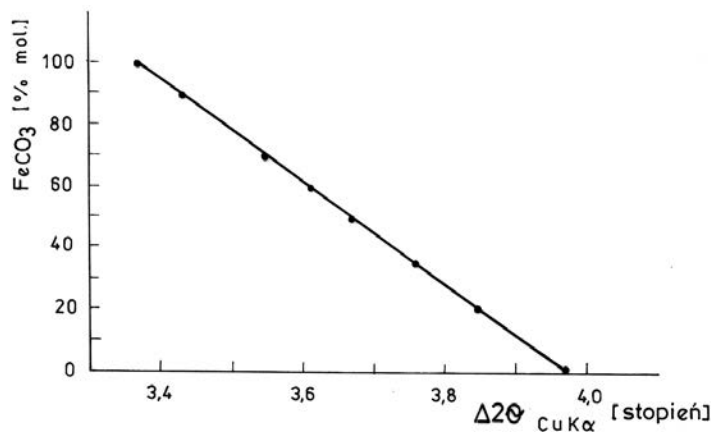
gdzie d_{130} – odległość między płaszczyznami sieciowymi (130) oliwinu.

Warto nadmienić, że dla czystego forsterytu ($\text{Fo} = 100$) wartość $d_{130} = 2,7659 \text{ \AA}$, zaś dla czystego fayalitu ($\text{Fo} = 0$) $d_{130} = 2,8328 \text{ \AA}$. W badaniach tych zalecany wzorec wewnętrzny jest metaliczny krzem, którego pik dyfrakcyjny 111 leży w bezpośrednim sąsiedztwie piku 130 oliwinu (rys. 2.7).



Rys. 2.7. Fragment dyfraktogramu rentgenowskiego oliwiny $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ ze wzorcem wewnętrznym (metaliczny Si)

Jak już wcześniej wspomniano, pewien udział żelaza w strukturze magnezytu jest akceptowany z technologicznego punktu widzenia. Charakter chemiczny roztworu stałego $\text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3$ można też określić na podstawie badań rentgenograficznych. Położenie refleksu 10 $\bar{1}$ 4 magnezytu zmienia się bowiem w zależności od udziału Fe^{2+} w jego strukturze. Precyzyjny pomiar położenia tego refleksu, wykonany przy użyciu wzorca wewnętrznego (może być nim np. fluorek kadmu CdF_2 , którego pik dyfrakcyjny 111 leży blisko refleksu 10 $\bar{1}$ 4 magnezytu), umożliwia zatem określenie na podstawie krzywej kalibracyjnej (rys. 2.8) udziału molowego FeCO_3 w roztworze stałym $\text{MgCO}_3 - \text{FeCO}_3$.



Rys. 2.8. Krzywa kalibracyjna do określenia udziału cząsteczki FeCO_3 w $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ metodą rentgenograficzną (Rosenberg 1963). $\Delta 2\theta_{\text{Cu}} = 2\theta_{\text{magnezyt } (10\bar{1}4)} - 2\theta_{\text{CdF}_2 (111)}$

Podane przykłady są jednymi z licznych przypadków zastosowania metody rentgenograficznej do badania roztworów stałych, które często stanowią składniki fazowe surowców ceramicznych.

2.4. Analiza rentgenograficzna w badaniach wielkości kryształitów

Możliwości metody rentgenograficznej w badaniach wielkości kryształitów dotyczą zakresu od 0,1 μm do 0,001 μm (tj. do 1 nm). W przedziale tym obserwuje się bowiem poszerzenie dyfrakcyjne B refleksów rentgenowskich, które jest uzależnione od wielkości kryształitów D. Zależność ta została ustalona przez Scherrera w roku 1918, który podał następujący wzór:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{B \cdot \cos \theta_B}.$$

gdzie:

- D – pozorna rentgenograficzna wielkość kryształitu [\AA],
- B – poszerzenie dyfrakcyjne stanowiące szerokość maksimum interferencyjnego [radian],
- K – wielkość stała uzależniona od symetrii kryształitów,
- λ – długość fali promieniowania rentgenowskiego [\AA],
- Θ_B – kąt odbłyску [stopień].

Dla kryształów z układu regularnego wielkość K różni się niewiele od jedności i dla celów praktycznych przyjmuje się, że $K = 1$.

Dyskusja wzoru Scherrera prowadzi do wniosku, iż dla ziaren o wielkości ok. 1 μm poszerzenie piku dyfrakcyjnego jest zupełnie niemierzalne na rentgenogramie. W związku z tym wartość rzędu 0,1 μm przyjmuje się jako górną granicę wielkości ziaren, którą można określić metodą rentgenograficzną.

Szerokość linii dyfrakcyjnych zależy od wielu parametrów trudnych do skontrolowania. Są to: kształt ogniska lampy rentgenowskiej, absorpcja promieniowania przez preparat i in. Aby uniknąć tych niedogodności, stosuje się metodę wzorców. Wzorce powinny charakteryzować się takim uziarnieniem, aby poszerzenie wybranej linii wzorca, spowodowane wielkością ziarna, było mniejsze od zakresu mierzalności. Omawiana linia wzorca powinna ponadto znajdować się w bezpośrednim sąsiedztwie refleksu analitycznego badanej substancji. W takim przypadku poszerzenie linii dyfrakcyjnej B można obliczyć z prostej zależności podanej przez Scherrera:

$$B = \beta - \beta_0,$$

gdzie:

- β – szerokość połówkowa refleksu analitycznego badanej substancji,
- β_0 – szerokość połówkowa wybranego refleksu wzorca.

Wielkość kryształitu, wyznaczona ze wzoru Scherrera, odnosi się do wymiaru prostopadłego do płaszczyzny (hkl) dającej refleks pod kątem Θ . W przypadku zatem substancji wysoko symetrycznych krystalizujących w układzie regularnym, które na ogół tworzą ziarna izometryczne, można przyjąć, że ich wymiary we wszystkich kierunkach są do siebie zbliżone. W związku z tym rentgenograficzna metoda badania wielkości kryształitów jest najbardziej

przydatna dla substancji krystalizujących w układzie regularnym. Zakres wielkości ziaren, dla którego metoda rentgenograficzna jest użyteczna, odnosi się zwłaszcza do cząstek nanometrycznych.

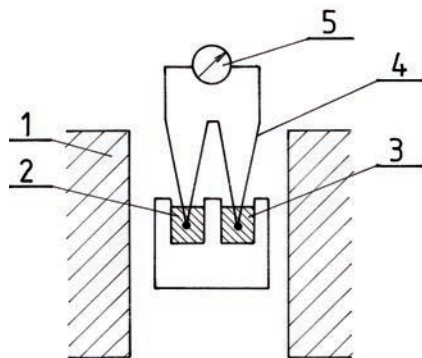
Bibliografia

- Brown G.E., 1986, *Quantitative analysis of mineral mixtures using linear programming*. Clays Clay Miner. 34, No 3, 330–338.
- Chojnacki J., 1966, *Metalografia strukturalna*. Wyd. Śląsk, Katowice.
- Fang J.H., Zevin L., 1985, *Quantitative X-ray diffractometry of carbonate rocks*. Sediment. Petrol. 55, No 4, 611–613.
- Flörke O.W., Graetsch H., Martin B., Röller K., Wirth R., 1991, *Nomenclature of micro- and non-crystalline silica minerals, based on structure and microstructure*. N. Jb. Mineral. Abh. 163, 19–42.
- Gaweł A., Muszyński M., 1996, *Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenograficzną*. Skrypt AGH nr 1463. Wyd. AGH, Kraków.
- Gaweł A., Wyszomirski P., 1996, *Analiza rentgenograficzna*. W: H. Kościółko, R. Wyrwicki (red.), *Metodyka badań kopalni ilastych*. Wyd. PIG, Warszawa-Wrocław, 76–96.
- Giller J.L., 1966, *Tablicy meżploskostnykh rasstojanij*. Izd. Nedra, Moskwa.
- Goldsmith J.R., Graf D.L., Witters J., Northrop D.A., 1962, *Studies in the system CaCO₃–MgCO₃–FeCO₃: 1. Phase relations; 2. A method for major element spectrochemical analysis; 3. Composition of some ferroan dolomites*. J. Geol. 70, 6, 659–688.
- JCPDS, *International Centre for Diffraction Data. Mineral Powder Diffraction File*.
- Kubisz J., Nedoma J., Żabiński W., 1988, *Rentgenograficzna analiza fazowa*. W: A. Bolewski, W. Żabiński (red.), *Metody badań minerałów i skał*. Wyd. II uzupełnione. Wyd. Geol., Warszawa, 246–289.
- Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F., 1974, *Phase diagrams for ceramists*. Publ. by Amer. Cer. Soc., Columbus, Ohio, USA.
- Marciniak H., Diduszko R., 1988–1994, XRAYAN (program komputerowy do wspomaganie identyfikacji fazowej).
- Pawloski G.A., 1985, *Quantitative determination of mineral content of geological samples by X-ray diffraction*. Am. Miner. 70, 663–667.
- Rosenberg P.E., 1963, *Synthetic solid solutions in the system MgCO₃, FeCO₃*. Am. Miner. 48, 1396–1400.
- Suturin A.N., Suturina T.A., Šestakov J.G., 1971, *O vzaimosvjazi parametrov kristalličeskoj rešetki i stepeni železistosti olivinov*. Dokl. AN SSSR 197, 1159–1160.
- Yoder H.S., Sahama T.G., 1957, *Olivine X-ray determinative curve*. Am. Miner. 42, 7/8, 475–491.

3. Analiza termiczna

Analiza termiczna jest wykorzystywana – najczęściej łącznie z analizami: mikroskopową i rentgenograficzną – do określenia składu fazowego surowców mineralnych. Metody termiczne polegają na rejestrowaniu zmian niektórych właściwości fizycznych bądź składu chemicznego substancji mineralnych, jakie zachodzą w czasie ich ogrzewania lub chłodzenia. Rejestrować można m.in. zmiany:

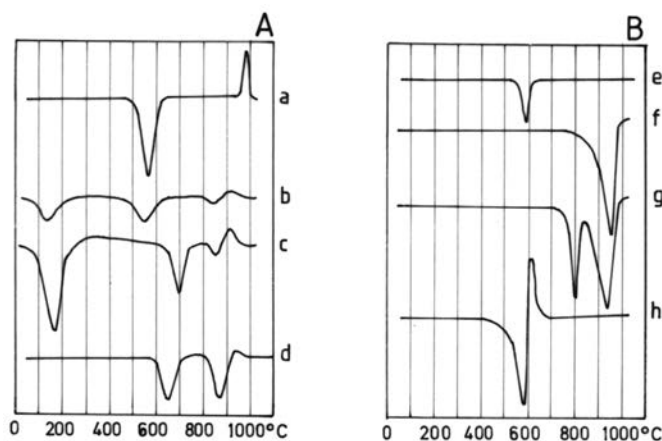
- różnicy temperatury między próbką badaną i próbką termicznie obojętną – termiczna analiza różnicowa (DTA),
- masy próbki – termogravimetria (TG, DTG),
- wymiarów liniowych (lub objętości) próbki – termodylatometria (TD),
- ilości ciepła pochłanianego lub wydzielanego przez próbkę – różnicowa kalorymetria scanningowa (DSC),
- ilości i rodzaju produktów gazowych wydzielających się z próbki (EGA),
- właściwości optycznych, magnetycznych, elektrycznych itd.



Rys. 3.1. Schemat aparatury DTA: 1 – piec, 2 – substancja badana, 3 – substancja wzorcowa, 4 – termopary, 5 – rejestrator różnicy temperatur

Najwcześniej do identyfikacji metodami termicznymi składników fazowych występujących w surowcach mineralnych zastosowano termiczną analizę różnicową (rys. 3.1). Jak już podano, polega ona na rejestrowaniu zmian różnicy temperatur ΔT , jaka powstaje pomiędzy próbką badaną a substancją termicznie obojętną w czasie ich ogrzewania (lub chłodzenia)

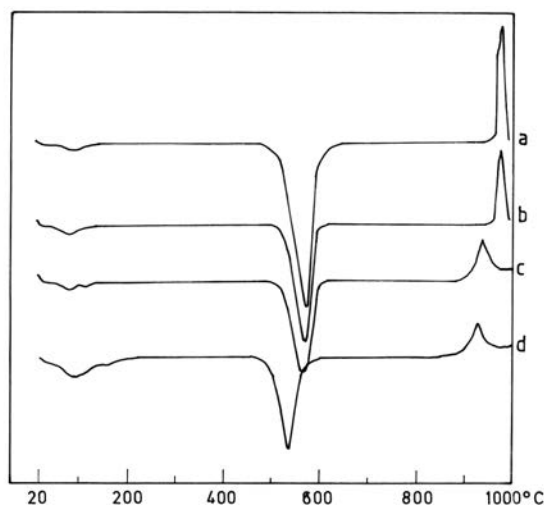
w określonym interwale temperatur. Różnica ta jest wynikiem zachodzących w badanej substancji reakcji endo- lub egzotermicznych, które powodują obniżenie lub podwyższenie jej temperatury T_p w stosunku do temperatury T_s substancji wzorcowej, termicznie obojętnej. Ta ostatnia musi być tak dobrana, aby w zakresie temperatur przeprowadzenia pomiaru nie podlegała jakimkolwiek przemianom chemicznym lub fizycznym. Najczęściej stosuje się do tego celu $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO lub prażony kaolinit. Technika termicznej analizy różnicowej polega na ciągłym i równomiernym ogrzewaniu lub studzeniu próbki badanej i obojętnej, w których zanurzone są końcówki termopar (zwykle Pt-PtRh) połączone w układzie różnicowym (rys. 3.1). Do ogrzewania stosuje się piec elektryczny, w którym umieszczone są tygielki (ceramiczne lub platynowe) z próbkami: badaną i wzorcową. Wynik analizy rejestrowany jest zwykle w postaci wykresu przedstawiającego różnicę temperatur obu próbek jako funkcję temperatury mierzonej w próbce wzorcowej, tj. $\Delta T = f(T_s)$. Jeżeli w czasie ogrzewania nie zachodzą w badanej próbce przemiany połączone z pobieraniem lub wydzielaniem ciepła, wykres stanowi poziomą linią prostą. Jeżeli natomiast w pewnej temperaturze próbka ulega przemianie endo- lub egzotermicznej, to wówczas jej ogrzewanie ulega chwilowemu zahamowaniu lub przyspieszeniu w porównaniu z próbką wzorcową. Powoduje to wytworzenie się między obu tymi próbkami różnicy temperatur $\Delta T = T_p - T_s$, ujemnej lub dodatniej. Zostaje ona zarejestrowana na krzywej DTA jako efekt termiczny zwany też pikiem. Aparatura pomiarowa jest skonstruowana w ten sposób, że efekty endotermiczne są zwrócone w dół, a egzotermiczne – w górę (rys. 3.2).



Rys. 3.2. Krzywe DTA (wyidealizowane) niektórych minerałów występujących w surowcach ceramicznych (wg Bolewskiego i in. 1990; rysunek zmodyfikowany). A: a – kaolinit, b – illit, c – Na-montmorillonit, d – chloryt (klinochlor), B: e – kwarc, f – kalcyt, g – dolomit, h – syderyt

W rutynowej analizie DTA określoną fazę mineralną charakteryzują parametry, z których najczęściej rozpatruje się temperaturę maksimum reakcji. Trzeba jednak pamiętać, że dla danej substancji temperatura ta często nie ma wartości stałej; zależy bowiem od różnych czynników strukturalnych i eksperymentalnych. Przykładowo, w analizie dobrze uporządkowanego kaolinitu T_c pik egzotermiczny jest rejestrowany w temperaturze bliskiej 1000°C , zaś kaolinitu

o zaburzonej strukturze, tj. kaolinitu D w ok. 950°C wzgl. niższej i ma nieco odmienny kształt (rys. 3.3). Podobnie zmienia się położenie endotermicznego efektu dehydroksylacji, które odpowiada niższej temperaturze w przypadku kaolinitu D.



Rys. 3.3. Krzywe DTA kaolinitu o różnym stopniu uporządkowania struktury: a, b – kaolinit o dobrze uporządkowanej strukturze (*kaolinit Tc*), c – kaolinit o zaburzonej strukturze (*kaolinit D*), d – kaolinit o silnie zaburzonej strukturze (*fire clay mineral, kaolinit D*)

Źródło: Jasmund, Lagaly 1993

Najbardziej pospolite przemiany związane z pobieraniem lub wydzielaniem ciepła zestawiono w tabelach 3.1 i 3.2. Ogólnie można wyróżnić wśród nich:

- reakcje chemiczne: dysocjacja z wydzielaniem faz gazowych, utlenianie, spalanie, synteza,
- przemiany fizyczne: głównie przemiany polimorficzne.

W badaniach termicznych surowców ceramicznych wykorzystuje się też analizę termogravimetryczną, którą w wielu rozwiązaniach konstrukcyjnych połączono z urządzeniem różniczkującym jej efekty (różniczkowa analiza termogravimetryczna – DTG). W krajowych laboratoriach zajmujących się problematyką surowców mineralnych często wykorzystywane są derywatografy. Są to aparaty skonstruowane przez węgierskich badaczy (F. Paulik, J. Paulik, L. Erdey), które umożliwiają równoczesne przeprowadzenie termicznej analizy różnicowej, analizy termogravimetrycznej i wynikającej z niej różniczkowej analizy termogravimetrycznej.

Analiza termiczna pozwala na rejestrację składników termicznie czynnych. Większość podstawowych surowców ceramicznych – a więc surowce krzemionkowe, surowce węglanowe (zarówno wapniowe jak i magnezowe), surowce siarczanowe, surowce glinowe reprezentowane przez boksyty, surowce grafitowe, a zwłaszcza surowce ilaste są zbudowane ze składników, które w analizie termicznej ujawniają efekty pozwalające na jednoznaczną, jakościową ich identyfikację.

Tabela 3.1

Endotermiczne efekty minerałów

Źródło: wg Bolewskiego i in. 1990

Typ procesu		Przykłady		
Reakcje chemiczne	dysocjacja związana z wydzielaniem fazy gazowej	H ₂ O	dehydratacja soli uwodnionych	gips 180°C, 210°C
			dehydroksylacja: wodorotlenków krzemianów	goethyt 350°C kaolinit 580°C
		CO ₂	rozkład węglanów	kalcyt 950°C
	dysocjacja bez wydzielania fazy gazowej		rozpad sieci krystalicznej	montmorillonit ok. 850°C
Procesy fizyczne	przemiany polimorficzne		przejście odmian niskowysokotemperaturowe	β-kwarc w α-kwarc 573°C
	zmiana stanu skupienia		topienie	halit 800°C
	utrata wody zaadsorbowanej powierzchniowo (wilgoci)	H ₂ O		większość minerałów w stanie naturalnym; ok. 100°C
	utrata wody zaadsorbowanej wewnątrznie (wody śródwęzłowej)	H ₂ O		montmorillonit 150–220°C

Tabela 3.2

Egzotermiczne efekty minerałów

Źródło: wg Bolewskiego i in. 1990

Typ procesu		Przykłady		
Reakcje chemiczne	utlenianie		utlenianie jonu S ²⁻ w siarczankach do SO ₂	piryt 450–500°C
			utlenianie jonów niżej do wyżej wartościowych, np. Fe ²⁺ do Fe ³⁺	syderyt 600°C
			spalanie	substancja organiczna 300–500°C
	synteza		krystalizacja nowych faz ze stałych produktów rozpadu termicznego minerałów	kaolinit 980 °C
Procesy fizyczne	przemiany polimorficzne		przejście odmian wysokowysokotemperaturowe	α-kwarc w β-kwarc 573°C

W przeciwieństwie do tego niektóre składniki surowców ceramicznych nie dają efektów termicznych, co uniemożliwia ich rozpoznanie. Do minerałów termicznie nieczynnych zalicza się przede wszystkim skalenie, hematyt oraz tlenkowe minerały tytanu (rutyl, anataz, brookit).

W wielu przypadkach analiza termiczna, zwłaszcza termogravimetryczna, bezpośrednio lub w połączeniu z innymi metodami analizy fazowej (np. z metodą rentgenograficzną i mikroskopową) oraz z analizą chemiczną jest przydatna dla celów analizy ilościowej wzgl. półilościowej. Ponadto metody termiczne pozwalają na dokonanie szacunkowej oceny udziału substancji organicznej. Substancja ta występuje często w surowcach ilastych wpływając niejednokrotnie w istotny sposób na ich właściwości technologiczne (np. właściwości reologiczne).

Rutynowe analizy surowców ceramicznych: termogravimetryczne (TG, DTG) i termiczna różnicowa (DTA), są wykonywane w zakresie temperatur 20–1000°C w atmosferze powietrza przy szybkości ogrzewania 10°C/min. Istotne jest też podanie masy próbki (m_s) oraz określenie warunków wykonania analizy, takich jak: czułość wagi oraz wzmocnienie krzywych DTG i DTA. Wzmocnienie obu tych krzywych wyrażone jest ułkami o stałych wartościach: 1/50, 1/30, 1/25, 1/20, 1/15, 1/10, 1/5, 1/3, 1/2, 1/1 i jest proporcjonalne do wartości tego ułamka; bywa też określane wartością napięcia prądu: na ogół 50–500 μ V i 1–5 mV.

W analizie termicznej surowców ceramicznych stosuje się z reguły próbki w stanie powietrzno-suchym. Określenie wilgotności analizowanego materiału jest szczególnie istotne w badaniach surowców ilastych. Wartość dehydratacji jest bowiem jedną z cech diagnostycznych; ilość wody higroskopijnej znajduje odbicie w wielkości dehydratacji: najmniejszej – dla minerałów grupy kaolinitu, największej – dla minerałów grupy smektytu i pośredniej – dla illitu. Obok rutynowych pomiarów termicznych wykonywanych w atmosferze powietrza można też je przeprowadzać w próżni lub w atmosferze gazu obojętnego (azot, argon).

W dalszej części tego rozdziału omówiono możliwości analizy termicznej w badaniach niektórych surowców ceramicznych (surowce ilaste, surowce węglanowe, boksyty). Przykładowe termogramy wybranych składników mineralnych występujących w tych surowcach – wraz z krótkim ich omówieniem – podano zaś w Suplemencie III.

3.1. Analiza termiczna (DTA, TG, DTG) minerałów i surowców ilastych

Efekty endotermiczne rejestrowane w badaniach surowców ilastych metodą termicznej analizy różnicowej DTA są związane z:

- dehydratacją, tj. z odparowaniem wody higroskopijnej zaadsorbowanej na ziarnach mineralnych oraz z usunięciem wody drobinowej zawartej między pakietami minerałów ilastych,
- dehydroksylacją minerałów ilastych i zniszczeniem ich struktury,
- przemianą polimorficzną β -kwarcu w α -kwarc,
- dysocjacją termiczną minerałów węglanowych (kalcyt, dolomit, syderyt),
- dehydratacją minerałów będących uwodnionymi substancjami chemicznymi (np. gips, goethyt).

Efekty egzotermiczne są zaś spowodowane:

- spalaniem substancji organicznej,
- utlenianiem jonu siarczkowego do siarczanowego (co zachodzi np. podczas ogrzewania pirytu) wzgl. utlenianiem Fe^{2+} do Fe^{3+} (co ma np. miejsce w czasie ogrzewania syderytu),
- syntezą nowych faz (np. mullitu, krzemianów wapnia, magnezu wzgl. żelaza) powstających głównie ze stałych produktów rozpadu termicznego minerałów ilastych.

Przykładowe krzywe termicznej analizy różnicowej minerałów – zarówno ilastych, jak i nieilastych – występujących w surowcach ilastych przedstawiono na rysunku 3.2.

Analiza termogravimetryczna TG surowców ilastych polega najczęściej na rejestracji ubytku masy, który zachodzi w próbce z reguły w wyniku:

- dehydratacji i dehydroksylacji,
- spalania substancji organicznej,
- dysocjacji termicznej domieszkowych minerałów węglanowych.

Znacznie rzadziej rejestrowany jest przyrost masy, który ma np. miejsce w wyniku utleniania Fe^{2+} do Fe^{3+} . Reakcje zachodzące podczas przemian polimorficznych oraz syntezy nowych faz nie wiążą się ze zmianami masy. W związku z tym krzywa termogravimetryczna TG – podobnie jak wynikająca z niej różniczkowa krzywa termogravimetryczna DTG – ma w odniesieniu do tych reakcji charakter linii poziomej.

W identyfikacji minerałów ilastych i wyznaczaniu ich udziału w surowcach ilastych najbardziej przydatna jest – wynikająca z analizy termogravimetrycznej TG – znajomość wartości dehydratacji (dh) i wartości dehydroksylacji (dho), zakresu temperatury, w którym procesy te mają miejsce oraz występowanie (wzgl. brak) na krzywej DTA efektu egzotermicznego związanego z syntezą nowych faz.

Określenie udziału minerałów ilastych w surowcu ilastym na podstawie analizy termogravimetrycznej jest bardzo proste jedynie w przypadku występowania jednego z tych minerałów. Niekiedy ma to miejsce np. w kaolinach, w których kaolinitowi towarzyszy tylko kwarc. Wówczas postępowanie ogranicza się do odczytania wartości dehydroksylacji dho z krzywej TG i wyznaczenia udziału kaolinitu z ilorazu $\text{dho}_s/\text{dho}_k$, gdzie: dho_s – wartość dehydroksylacji surowca kaolinowego [%] i dho_k – wartość dehydroksylacji kaolinitu w zakresie 400–800°C, wynosząca 12%. W przypadku bardziej złożonego składu mineralnego konieczna jest znajomość wartości dehydroksylacji badanego surowca ilastego (dho_s) oraz wydzielonej z niego frakcji o uziarnieniu $<2 \mu\text{m}$ (dho_r), a także przyjęcie założenia, że frakcja $<2 \mu\text{m}$ zawiera 90, 80 lub 70% mas. minerałów ilastych. Zdaniem Wyrwickiego (1988) w wielomineralnych surowcach ilastych najbliższe rzeczywistości jest założenie 80%, z jednym zaś minerałem ilastym – założenie 90%. Wreszcie, gdy udział minerałów nieilastych we frakcji $<2 \mu\text{m}$ jest stosunkowo duży, to najbardziej właściwe jest przyjęcie założenia 70%.

3.2. Analiza termiczna węglanowych surowców wapnia i magnezu

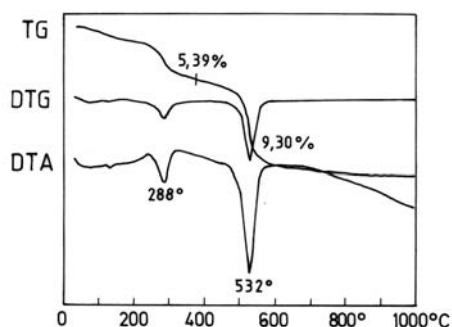
Termogramy najważniejszych minerałów występujących w węglanowych surowcach wapnia i magnezu przedstawiono w Suplemencie III. Zostały one wykonane w warunkach standardowych. W termicznych badaniach surowców węglanowych na charakter termogramu

wpływa w dużym stopniu wielkość ciśnienia parcjalnego CO_2 . Przykładowo, badania rozkładu termicznego CaCO_3 wskazują, że ze wzrostem ciśnienia CO_2 (w obecności gazu obojętnego, np. azotu) temperatury maksimum efektu endotermicznego na krzywych DTA i DTG przesuwają się od ok. 900°C do ok. 970°C . Do innych czynników wpływających na obraz termogramu CaCO_3 należy zaliczyć m.in. masę próbki i jej uziarnienie oraz szybkość ogrzewania.

Z surowcowego punktu widzenia istotnym zagadnieniem jest też rozkład termiczny magnezytów, stanowiących ważny surowiec przemysłu materiałów ogniotrwałych. Do produkcji klinkierów magnezytowych (magnezytu spieczonego) stosuje się w tej technologii dwa rodzaje surowca, tj. magnezyty krystaliczne i zbite (skrytokrystaliczne). Badania termiczne magnezytów krystalicznych (Suplement III, rys. III.7a) i zbitych (Suplement III, rys. III.7b) ujawniają różnice w temperaturze maksimum pików dysocjacji termicznej MgCO_3 . Jest ona niższa dla magnezytów zbitych (ok. 630°C) w porównaniu z krystalicznymi ($650\text{--}670^\circ\text{C}$), co jest związane ze zróżnicowaną wielkością ziaren substancji krystalicznej. Sproszkowana próbka, która jest przedmiotem badań w analizie termicznej, składa się bowiem z ziaren polikrystalicznych. W przypadku magnezytów zbitych kryształy te są mniejsze w porównaniu z magnezytami krystalicznymi. Powoduje to, że dla tych pierwszych proces dysocjacji termicznej zachodzi w nieco niższej temperaturze. Ponadto, na krzywej DTA magnezytów krystalicznych, które z reguły zawierają niewielką domieszkę izomorficzną Fe^{2+} , po pikie endotermicznym pojawia się niewielki efekt egzotermiczny spowodowany utlenianiem żelaza.

3.3. Analiza termiczna boksytów

W badaniach składu mineralnego boksytów metody termiczne stanowią – obok metody rentgenograficznej i mikroskopowej – ważną grupę metod analizy fazowej. Przykładowy termogram boksytu surowego Istrian Bauxite (Chorwacja) stosowanego w krajowej technologii cementów wysokoglinowych przedstawiono na rysunku 3.4, zaś najważniejszych wodorotlenków i uwodnionych tlenków glinu – w Suplemencie III. Analiza boksytu surowego Istrian Bauxite wykazała obecność boehmitu jako głównej fazy (pik endotermiczny w przedziale $450\text{--}650^\circ\text{C}$ z maksimum w 532°C) przy znaczącej ilości gibbsytu (mniejszy pik endotermiczny w przedziale $200\text{--}350^\circ\text{C}$ z maksimum w 288°C). Porównanie maksimum efektów termicznych tych faz (dotyczy to zwłaszcza gibbsytu) z termogramami wzorcowymi (Suplement III) wskazuje na wyraźne ich przesunięcie w kierunku niższych temperatur. Wiąże się to prawdopodobnie z obecnością domieszki izomorficznej Fe^{3+} w strukturze tlenkowych i wodorotlenkowych minerałów glinu. Fazom tym towarzyszy w omawianym boksycie niewielka ilość goethytu, o czym może świadczyć m.in. wyraźny ubytek masy w temperaturze ok. 400°C , który jest zauważalny na krzywej TG. Na temperaturę dehydroksylacji goethytu wpływa jednak w dużym stopniu jej rozdrobnienie i rozproszenie, a także obecność domieszki izomorficznej Al^{3+} , która może przekraczać nawet 30% mol. Analiza termiczna boksytu nie daje zatem pełnej informacji o składzie fazowym tego surowca i wymaga uzupełnienia m.in. analizą rentgenograficzną. Dotyczy to też takich występujących w nim faz, jak anataz, który jest nieaktywny w analizie termicznej, oraz kwarc. Ten ostatni występuje w omawianym boksycie w niewielkiej ilości, która tylko nieznacznie przewyższa próg detekcji rentgenograficznej (0,5% mas.). Tak niska zawartość kwarcu jest zaś niewykrywalna w analizie termicznej.



Rys. 3.4. Termogram (DTA, TG, DTG) boksytu surowego Istrian Bauxite (Chorwacja)

Źródło: Galos, Wyszomirski 2001

Bibliografia

- Bolewski A., Kubisz J., Manecki A., Żabiński W., 1990, *Mineralogia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Galos K., Wyszomirski P., 2001, *Niektóre surowce przemysłu materiałów ogniotrwałych – charakterystyka mineralogiczno-technologiczna*. Ceramika/Ceramics 64, s. 116.
- Jasmund K., Lagaly G. [Hrsg.], 1993, *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag, Darmstadt.
- Kulp J.L., Kent P., Kerr P.F., 1951, *Thermal study of the Ca-Mg-Fe carbonate minerals*. Amer. Miner. 36, Nos. 9/10, 643–670.
- Langier-Kuźniarowa A., 1967, *Termogramy minerałów ilastych*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Murad E., Schwertmann U., 1983, *The influence of aluminium substitution and crystallinity on the Mössbauer spectra of goethite*. Clay Miner. 18, No. 3, 301–312.
- Stoch L., 1967, *Fizykochemiczne podstawy interpretacji wyników termicznej analizy różnicowej*. Prace Miner. 7. Kom. Nauk Miner. O/PAN Kraków. Wyd. Geol., Warszawa.
- Stoch L., 1988, *Metody termiczne*. W: A. Bolewski, W. Żabiński [red.] – *Metody badań minerałów i skal*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Wilburn F.W., Sharp J.H., Tinsley D.M., McIntosh R.M., 1991 – *The effect of procedural variables on TG, DTG and DTA curves of calcium carbonate*. J. Therm. Anal. 37, No 9, 2003–2019.
- Wyrwicki R., 1988, *Analiza derywatograficzna skal ilastych*. Wyd. Uniw. Warszawskiego, Warszawa.
- Wyrwicki R., 1996, *Analiza derywatograficzna*. W: H. Kościówko, R. Wyrwicki (red.) – *Metodyka badań kopalni ilastych*. Wyd. PIG, Warszawa – Wrocław.
- Wyszomirski P., 2004 – *Możliwości analizy termicznej w badaniach surowców ceramicznych*. Materiały Konferencyjne IV Szkoły Analizy Termicznej SAT'04. Zakopane 13–16.04.2004, 167–188.

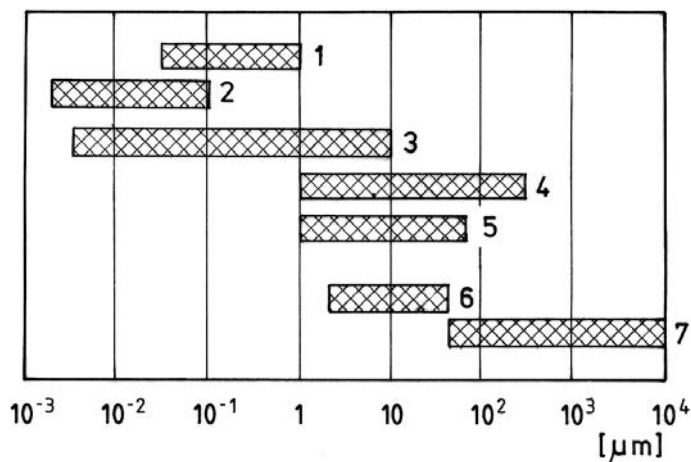
4. Analiza granulometryczna

(Rozdział opracowała Krystyna Wodnicka)

W technologii ceramicznej znajomość składu ziarnowego surowców, przygotowanych z nich zestawów oraz otrzymanych produktów jest zagadnieniem niezwykle ważnym. Znaczenie znajomości składu ziarnowego wynika m.in. z jego wpływu na kształtowanie się tekstury wyrobów i przebieg wysokotemperaturowych procesów w czasie obróbki cieplnej. Jest ona szczególnie istotna w odniesieniu do surowców ilastych i decyduje o ich właściwościach użytkowych, którymi m. in. są: plastyczność, skurczliwość suszenia, właściwości sorpcyjne i katalityczne.

Skład ziarnowy określa się głównie za pomocą analizy sitowej i metod sedymentacyjnych. W szczególnych przypadkach używane są także metody: mikroskopowa (zarówno optyczna, jak i elektronowa) oraz rentgenograficzna (rys. 4.1).

W niniejszym rozdziale przedstawiono najważniejsze zagadnienia dotyczące analiz metodami: sitową i sedymentacyjną.



Rys. 4.1. Zakres stosowania różnych metod badania uziarnienia: 1 – ultrawirówka, 2 – metoda rentgenograficzna, 3 – mikroskop elektronowy, 4 – mikroskop optyczny, 5 – analiza sedymentacyjna, 6 – mikrosita, 7 – analiza sitowa

4.1. Analiza sitowa

Analiza sitowa jest najstarszą metodą określania składu ziarnowego. Metodą tą oznacza się ziarna o rozmiarach od 5–125 000 μm (125 mm), stosując sita o znormalizowanych rozmiarach oczek. Sita mają postać siatki o oczkach kwadratowych, a bok kwadratu stanowi nominalny wymiar sita. Siatki sit mogą być tkane z drutu albo mieć postać płyty perforowanej (z otworami o obrysie kwadratowym lub kołowym) wzgl. płytek elektroformowanych. Rozmiary oczek oraz wymagania techniczne sit podają międzynarodowe normy ISO, jak też normy stosowane w poszczególnych krajach (tab. 4.1).

Tabela 4.1

Zestawienie porównawcze nominalnych wymiarów sit (w mm) o wielkości oczka poniżej 4 mm wg normy polskiej PN, międzynarodowej ISO i amerykańskiej ASTM

PN-86/M-94001	ISO-565 (1987)	ASTM E-11 (1995)
4,0	4,00	4,00 (5)*
3,2	3,35	3,35 (6)
	2,80	2,80 (7)
2,5	2,36	2,36 (8)
2,0	2,00	2,00 (10)
1,6	1,70	1,70 (12)
	1,40	1,40 (14)
1,25	1,18	1,18 (16)
1,00	1,00	1,00 (18)
0,80	0,85	0,85 (20)
	0,71	0,71 (25)
0,63	0,60	0,60 (30)
0,50	0,50	0,50 (35)
0,40	0,425	0,425 (40)
0,32	0,355	0,355 (45)
	0,300	0,300 (50)
0,25	0,250	0,250 (60)
0,20	0,212	0,212 (70)
	0,180	0,180 (80)
0,16	0,150	0,150 (100)
0,12	0,125	0,125 (120)
0,10	0,106	0,106 (140)
0,080	0,090	0,090 (170)
	0,075	0,075 (200)
0,063	0,063	0,063 (230)
0,050	0,053	0,053 (270)
	0,045	0,045 (325)
0,040	0,038	0,038 (400)

* Wartości w nawiasie oznaczają liczbę oczek na cal bieżący (ang. *mesh*).

Analiza sitowa polega na rozdzieleniu badanego materiału na frakcje ziarnowe określone rozmiarami oczek odpowiednich sit. Odbywa się to na zestawie sit o wzrastającym od dołu wymiarze oczek. Na powierzchni górnego sita umieszczana jest badana próbka. Zestaw sit jest zamknięty od dołu szczelnym pojemnikiem, a od góry pokrywą. Liczba sit i rozmiar oczek stosowanych w analizie zależy od uziarnienia materiału i celu przeprowadzenia badań. Materiał, który przechodzi przez oczka danego sita, stanowi nadawę do następnego sita.

Rozsiewanie przeprowadza się ręcznie lub mechanicznie przy użyciu wytrząsarek, na sucho lub na mokro. Na sucho rozsiewa się na ogół ziarna grube. Efektywność rozsiewania na sucho zależy od: rodzaju badanego materiału, czasu rozsiewania, siły, częstotliwości, kierunku i amplitudy wstrząsu. Czas rozsiewania nie jest jednakowy dla wszystkich materiałów i zależy od wielkości ziaren, ich kształtu i gęstości materiału, nominalnych rozmiarów oczek sita, początkowej objętości nadawy oraz intensywności rozsiewania. Za zakończenie procesu rozsiewania na sucho przyjmuje się moment, w którym w ciągu jednej minuty ilość substancji przesianej jest mniejsza od 0,1% mas. nadawy. Ważąc pozostałości na każdym sicie, po ich kolejnym zsumowaniu, otrzymujemy dane do wykreślenia krzywej sumacyjnej.

Surowce zawierające ziarna bardzo drobne, pomiędzy którymi mają miejsce oddziaływania kohezyjne, rozsiewa się na mokro, przemywając wodą cały zestaw sit poddawanych mechanicznym wibracjom. W podobny sposób można postępować z pojedynczymi sitami. Przed przystąpieniem do rozsiewania na mokro, badany materiał nawilża się przez określony czas. Rozsiewanie na mokro można prowadzić albo do całkowitego wymycia podziarna i oznaczenia go z różnicy nadawy i sumy mas nadziarna wszystkich frakcji, albo też poprzez gromadzenie cieczy z podziarnem, oddzielenie ziaren od cieczy przez dekantację i filtrację.

4.2. Metody sedymentacyjne

Podstawę teoretyczną wszystkich metod sedymentacyjnych stanowi prawo Stokesa, które stwierdza, że w środowisku lepkiem ziarna opadające pod wpływem siły grawitacji poruszają się ruchem jednostajnym z prędkością zależną od ich wielkości. Po upływie czasu t z wysokości h z prędkością opadania $v = h/t$ sedymentuje frakcja ziarnowa, której średnica ziaren wynosi:

$$d = \sqrt{\frac{h}{ct}}$$

gdzie c jest stałym współczynnikiem równania Stokesa wynoszącym:

$$c = \frac{\Delta\rho g}{18\eta}$$

w którym:

- $\Delta\rho$ – różnica gęstości ziaren i cieczy sedymentacyjnej,
- η – współczynnik lepkości dynamicznej cieczy sedymentacyjnej,
- g – przyspieszenie ziemskie.

Kryteria, dla których prawo Stokesa jest spełnione, są następujące:

- ziarna poruszają się w danym ośrodku ruchem laminarnym (liczba Reynoldsa $Re < 0,2$),
- nie występują oddziaływania pomiędzy ziarnami (brak koagulacji),
- ruch zachodzi w ośrodku o nieskończonej rozciągłości.

Pozycję ziaren w czasie sedymentacji określa reguła maksymalnego rzutu, mówiąca, że ziarno ustawia się tak, aby jego rzut prostokątny na płaszczyznę poziomą miał możliwie największą powierzchnię.

Górny zakres stosowalności metod sedymentacyjnych uwarunkowany jest wartością liczby Reynoldsa, która określa granicę między ruchem laminarnym i turbulentnym ziaren w zawieszynie. Ziarna większe osiadają ze zbyt dużą prędkością, powodując turbulენტne zaburzenia ośrodka. Dolna granica stosowalności metod sedymentacyjnych dotyczy ziaren o wielkości ok. $0,1 \mu\text{m}$ i wynika z wpływu zakłóceń na swobodną sedymentację spowodowanych ruchami Browna i fluktuacjami termicznymi.

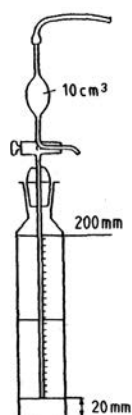
Przygotowanie materiału do analizy sedymentacyjnej z reguły jest bardziej pracochłonne aniżeli sama analiza, zaś nieodpowiednie przygotowanie próbki może sprawić, że otrzymane wyniki będą fałszywe. Podstawowym warunkiem uzyskania prawidłowych wyników jest sporządzenie stabilnej, zdyspergowanej zawiesiny. Pierwszym, ważnym zadaniem jest dobór odpowiedniej cieczy sedymentacyjnej, która doskonale zwilża ziarna analizowanego materiału, nie reaguje z nimi i nie powoduje ich koagulacji. W przypadku surowców ilastych należy sporządzić zawiesinę zawierającą odizolowane ziarna mineralne, w miejsce zazwyczaj występujących ich agregatów różnej wielkości i trwałości. W analizie ziarnowej surowców ilastych sporządza się zawiesiny wodne z użyciem wody destylowanej. Dla zapewnienia ich stabilności i dyspersji stosuje się dodatkowe zabiegi takie jak: pozostawienie zawiesiny na pewien okres czasu, gotowanie, stosowanie elektrolitów działających dyspergująco (np. polifosforan sodu) oraz ultradźwięków.

Znane są dwa sposoby postępowania pozwalające wykorzystać prawo Stokesa do oznaczania składu ziarnowego. Jeden polega na śledzeniu zmian stężenia zawiesiny na określonym poziomie w zależności od czasu lub wysokości opadania, drugi – to rejestracja w funkcji czasu ilości osadu na dnie naczynia pomiarowego.

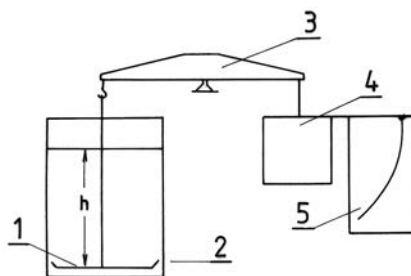
Jednym z najprostszych urządzeń jest pipeta zaproponowana w 1928 r. przez Andreasena (rys. 4.2). Pomiar polega na pobieraniu próbek zawiesiny, po upływie ustalonego czasu, do naczynka wagowego, w którym się je suszy. Metoda obarczona jest wieloma błędami takimi jak: zakłócenie stężenia w czasie pobierania zawiesiny, brak termostatyacji pomiaru, czynniki subiektywne, itp.

Lepszym rozwiązaniem aparaturowym jest waga sedymentacyjna, której zasadę działania przedstawiono na rysunku 4.3. Na szalce umieszczonej w cylindrze pomiarowym osiadają sedymentujące ziarna. Przyrost masy osadu jest rejestrowany w funkcji czasu, zaś z krzywej osiadania wylicza się rozkład wielkości ziaren.

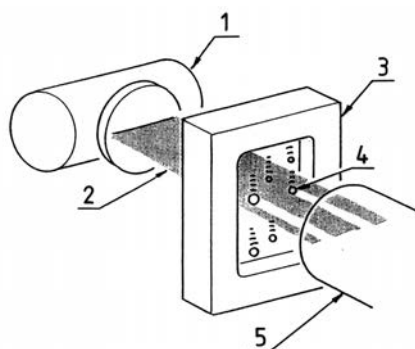
Przełom w dziedzinie pomiaru składu ziarnowego drobnych ziaren nastąpił od momentu opracowania konstrukcji analizatorów rentgenowskich i laserowych. Jednym z najbardziej nowoczesnych urządzeń rentgenowskich tego typu jest analizator SediGraph 5100 produkcji amerykańskiej firmy Micromeritics (rys. 4.4). Zasada jego działania polega na precyzyjnym pomiarze zmian natężenia ciągłego (a więc o różnej długości fali) promieniowania rentgenowskiego małej mocy, po jego przejściu przez naczynie pomiarowe wypełnione cieczą z sedymentującymi ziarnami.



Rys. 4.2. Pipeta Andreasena



Rys. 4.3. Schemat wagi sedymentacyjnej:
1 – szalka, 2 – cylinder z zawiesiną, 3 – belka wagi, 4 – układ kompensacji przyrostu masy, 5 – rejestrator



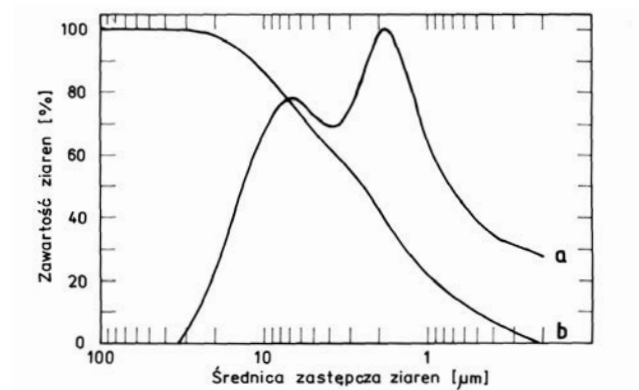
Rys. 4.4. Schemat działania rentgenowskiego analizatora uziarnienia SediGraph 5100:
1 – źródło promieniowania rentgenowskiego, 2 – wiązka promieni rentgenowskich, 3 – naczynie pomiarowe, 4 – opadające ziarna, 5 – detektor promieniowania rentgenowskiego

Promieniowanie rentgenowskie nie ulega – praktycznie rzecz biorąc – rozproszeniu i odbiciu, zatem mierzona wielkość pochłaniania zależy jednoznacznie od wielkości ziaren i ilości analizowanego materiału. Naczynie pomiarowe przyjmuje zmienne położenie poruszając się pionowo, prostopadle do kierunku emitowanego promieniowania rentgenowskiego. Umożliwia to znaczne skrócenie pomiaru poprzez zmniejszenie czasu, po którym wiązka promieni rentgenowskich napotyka ziarna określonej wielkości. Intensywność promieniowania rejestrowana przez detektor jest funkcją koncentracji ziaren substancji stałej w cieczy. Proces ich sedymentacji zależy w dużej mierze od lepkości cieczy i jej gęstości, dlatego w urządzeniu SediGraph 5100 utrzymywana jest stała temperatura w układzie pomiarowym i mieszającym z dokładnością do $0,2^{\circ}\text{C}$. Urządzenie to przeznaczone jest do badania składu ziarnowego w zakresie $300 - 0,1 \mu\text{m}$. Operacje napełniania i opróżniania naczynia pomiarowego, przemywania i właściwej analizy wykonywane są w sposób całkowicie zautomatyzowany. Program pracy umożliwia dostęp do wszystkich czynności i wyników analiz poprzez menu funkcyjne z wieloma różnymi opcjami. W związku z możliwością wyboru

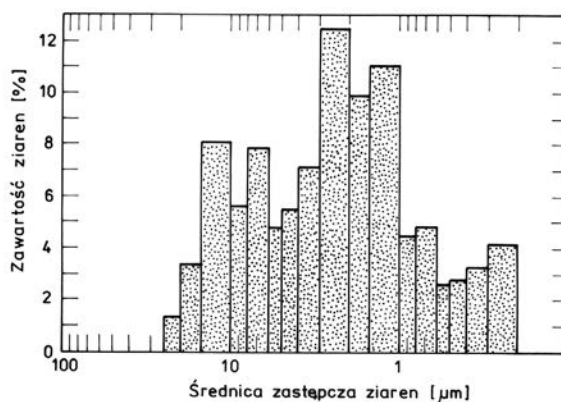
intensywności promieniowania rentgenowskiego, cieczy sedymentacyjnej, prędkości pomiaru oraz sposobu dyspersji próbki urządzenie wykorzystywane jest do dokładnego oznaczania składu ziarnowego różnych substancji.

4.3. Sposoby przedstawiania wyników analizy składu ziarnowego

Wyniki analizy składu ziarnowego przedstawiane są w postaci tabelarycznej lub graficznej jako krzywe kumulacyjne i populacyjne oraz histogramy. Przykładowe wyniki analizy ziarnowej kaolinu szlamowanego KOC produkcji zakładów SURMIN-KAOLIN w Nowogrodzcu (Dolny Śląsk), wykonanej za pomocą analizatora rentgenowskiego SediGraph 5100, zestawiono w tabeli 4.2 oraz przedstawiono graficznie w postaci krzywej populacyjnej i krzywej kumulacyjnej (rys. 4.5) oraz histogramu (rys. 4.6).



Rys. 4.5. Krzywa populacyjna (a) i kumulacyjna (b) składu ziarnowego kaolinu szlamowanego KOC



Rys. 4.6. Histogram składu ziarnowego kaolinu szlamowanego KOC

Tabela 4.2

Wyniki analizy granulometrycznej kaolinu szlamowanego KOC wykonanej za pomocą analizatora rentgenowskiego SediGraph 5100

Średnica zastępcza ziaren [μm]	Skumulowana zawartość ziaren drobniejszych [%]	Zawartość ziaren w przedziałach [%]	Skumulowana powierzchnia ziaren [m ² /g]	Powierzchnia ziaren w przedziałach [m ² /g]
60,0	100,0	0,0	0	0
		0,0		0
50,0	100,0	0,0	0	0
		0,0		0
40,0	100,0	0,4	0	0
		0,4		0
30,0	99,6	0,5	0	0,001
		0,5		0,001
25,0	99,1	1,4	0,001	0,001
		1,4		0,001
20,0	97,2	3,4	0,002	0,005
		3,4		0,005
15,0	94,3	8,1	0,007	0,019
		8,1		0,019
10,0	86,2	5,7	0,026	0,020
		5,7		0,020
8,0	80,6	7,9	0,046	0,037
		7,9		0,037
6,0	72,7	4,8	0,083	0,029
		4,8		0,029
5,0	67,9	5,5	0,112	0,044
		5,5		0,044
4,0	62,4	7,2	0,156	0,080
		7,2		0,080
3,0	55,2	12,5	0,236	0,157
		12,5		0,157
2,0	42,7	9,9	0,393	0,132
		9,9		0,132
1,5	32,8	11,1	0,525	0,204
		11,1		0,204
1,0	21,7	4,5	0,729	0,115
		4,5		0,115
0,8	17,2	4,9	0,844	0,160
		4,9		0,160
0,6	12,3	2,6	1,004	0,110
		2,6		0,110
0,5	9,7	2,8	1,114	0,143
		2,8		0,143
0,4	6,9	3,3	1,257	0,218
		3,3		0,218
0,3	3,6	3,0	1,475	0,199
		3,0		0,199
0,2	0,6		1,674	

Krzywa kumulacyjna składu ziarnowego, zwana również krzywą sumacyjną, przedstawiona jest w układzie współrzędnych, w którym na osi odciętych zaznaczono średnicę zastępczą ziaren wyrażoną w μm , a na osi rzędnych procentową zawartość w badanym materiale ziaren o średnicach mniejszych od wybranej średnicy D . Krzywa kumulacyjna jest funkcją ciągłą. Średnica ziaren naniesiona jest w skali logarytmicznej, co umożliwia bardziej szczegółowe przedstawienie danych w zakresie ziaren najdrobniejszych. Zaletą takiego przedstawienia wyników jest możliwość oszacowania udziału dowolnej frakcji (klasy) ziarnowej w analizowanej próbce.

Krzywe kumulacyjne nie zawsze dostatecznie wyraźnie ujawniają subtelne cechy rozkładu ziaren np. w przypadku rozkładów dwu- i wielomodalnych. Dlatego stosowany jest też inny typ wykresów obrazujących zależność funkcji częstości od wielkości ziaren. Otrzymuje się je np. poprzez graficzne zróżniczkowanie krzywej kumulacyjnej, a uzyskany wykres nosi nazwę krzywej populacyjnej lub różniczkowej. Powierzchnia pod nią odpowiada udziałowi frakcji ziarnowej w określonym zakresie wielkości ziaren.

Najprostszym wykresem obrazującym rozkład wielkości ziaren w materiale jest histogram. Przedstawia on w formie słupków procentową zawartość ziaren o wielkościach mieszczących się w wybranych przedziałach uziarnienia. Wysokość słupka odpowiada udziałowi frakcji ziarnowej zawartej w przedziale określonym jego szerokością. Ta ostatnia nie powinna być zbyt duża, gdyż wpływa to ujemnie na rozdzielczość opisanej metody przedstawiania wyników rozkładu wielkości ziaren.

Graficzne wykresy rozkładu wielkości ziaren stanowią podstawę do wyznaczenia wielkości reprezentujących całą zbiorowość, którymi są: mediana i wartość modalna (moda).

Medianę definiuje się jako taką średnicę, dla której zawartość ziaren większych od niej jest równa zawartości ziaren drobniejszych. Można ją łatwo wyznaczyć z krzywej kumulacyjnej odpowiadającej rzędnej równej 50%.

Moda określa średnicę ziaren, przy której funkcja częstości osiąga maksimum i odpowiada ekstremum na krzywej populacyjnej. Innymi słowy, wartość modalna określa średnicę ziaren o największej częstości występowania w badanym materiale.

Znajomość składu ziarnowego jest szczególnie istotna z punktu widzenia charakterystyki surowców ilastych. Pozwala ona na ilościowe określenie w nich udziału frakcji ilastej ($< 0,002$ mm), mułkowej (inaczej pyłowej; $0,002 - 0,05$ mm), piaszczystej ($0,05 - 2,0$ mm) i żwirowej ($> 2,0$ mm). Stanowi to podstawę petrograficznej klasyfikacji surowców ilastych, jak też umożliwia wnioskowanie o ich przydatności w różnych dziedzinach przemysłu ceramicznego.

Bibliografia

Allen T., 1993, *Particle size measurement*. Chapman & Hall, London.

Kielski A., Wodnicka K., 1992, *Badania składu ziarnowego surowców, mieliw i mas ogniotrwałych za pomocą Sedigraphu model 5100*. Szkło i Ceramika 1.

- Nadachowski F., Jonas S., Wodnicka K., 2003, *Zarys ceramografii*. Ceramika/Ceramics 82, Kraków.
- Pampuch R., Haberkowicz K., Kordek M., 1992, *Nauka o procesach ceramicznych*. PWN Warszawa.
- Sikora W.S., 1996 – *Analiza granulometryczna*. W: H. Kościówko, R. Wyrwicki R. [red.], *Metodyka badań kopalni ilastych*. Wyd. PIG., Warszawa–Wrocław.
- Stoch L., Sikora W.S., Kordek J., 1988, *Analiza granulometryczna*, W: A. Bolewski, W. Żabiński [red.] – *Metody badań mineralów i skał*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Sysoł M., 1964, *Uogólnione prawo Stokesa dla brył spójnych*. Zesz. Nauk. AGH, Rozprawy 33.



CZEŚĆ II

PODSTAWOWE SUROWCE MINERALNE I CHEMICZNE PRZEMYSŁU CERAMICZNEGO



5. Surowce krzemionkowe

5.1. Wiadomości ogólne

Surowcami krzemionkowymi nazywamy surowce, których głównym – a niekiedy niemal wyłącznym – składnikiem mineralnym są minerały grupy SiO_2 . Najbardziej rozpowszechnionym minerałem tej grupy jest niskotemperaturowa odmiana kwarcu (β -kwarc). Obok niego, w niektórych surowcach krzemionkowych, występuje skrytokrystaliczna odmiana kwarcu – chalcedon oraz bezpostaciowa modyfikacja SiO_2 – opal. Ta ostatnia substancja mineralna ma charakter żelu i zawiera w swej strukturze zmienne ilości H_2O . Z petrograficznego punktu widzenia surowce krzemionkowe są reprezentowane głównie przez skały osadowe, zarówno luźne (piaski kwarcowe), jak i zwięzłe (piaskowce kwarcytowe, chalcedonity itp.). W mniejszym stopniu wykorzystywane są skały pochodzenia pomagmowego, np. hydrotermalnego (kwarc żyłowy), oraz niektóre skały metamorficzne (kwarcyty, łupki kwarcytowy). Surowce krzemionkowe wysokiej czystości są stosowane przede wszystkim w przemyśle szklarskim. Ważne jest także zastosowanie do produkcji ceramiki szlachetnej, natomiast ich znaczenie jako surowca do wytwarzania krzemionkowych materiałów ogniotrwałych wyraźnie się zmniejszyło w ostatnich kilkunastu latach. Niewielkie ilości surowców krzemionkowych używa się również w przemyśle emalierskim. Niższej jakości piaski kwarcowe są stosowane do produkcji betonów komórkowych, wyrobów wapienno-piaskowych i dla celów chemii budowlanej.

Piaski kwarcowe są luźnymi skałami średniookruchowymi o wielkości ziaren w przedziale od 0,1 do 2,0 mm. W ich skład wchodzi minerały odporne na wietrzenie, wśród których dominuje kwarc. Piaski kwarcowe są najbardziej rozpowszechnionymi, luźnymi skałami osadowymi występującymi na powierzchni Ziemi i w górnej części skorupy ziemskiej. Powstawały one w wyniku wietrzenia skał magmowych, metamorficznych lub osadowych wyróżniających się dużą zawartością kwarcu. W procesach prowadzących do powstania piasków kwarcowych niezbędne jest działanie czynników chemicznych takich jak H_2O , CO_2 , kwasy humusowe, które powodują rozkład innych – poza kwarcem – minerałów skałotwórczych reprezentowanych przez skalenie, miki, amfibole, pirokseny.

Piaskowce kwarcytowe składają się z alloogenicznych¹⁾ ziaren głównie kwarcu oraz składników autigenicznych, stanowiących spoiwo wiążące luźny osad w litą skałę. Składniki autigeniczne mogą wytrącać się z wody w trakcie sedymentacji materiału okruchowego,

¹⁾ Specjalistyczne terminy zostały objaśnione w *Słowniku wybranych pojęć, terminów i akronimów* zamieszczonym w Suplemencie V.

bądź też powstawać w okresie późniejszym, np. poprzez ich doprowadzenie z zewnątrz już w trakcie diagenety osadu. Mineralami autigenicznymi w piaskowcach kwarcowych mogą być: kwarc wykształcony w formie obwódek regeneracyjnych na ziarnach allogenicznym lub w formie samodzielnych ziaren, a także chalcedon i opal. W małych ilościach mogą w nich występować także wodorotlenki żelaza i minerały ilaste. W rozważaniach surowcowych silnie zdiagnozowane piaskowce kwarcytowe są często nazywane kwarcytami. Petrograficzna nazwa *kwarcyty* dotyczy metamorficznych skał krzemionkowych zbudowanych niemal wyłącznie z kwarcu. W wielu technologiach mianem tym przyjęto natomiast określać wszystkie związane skały krzemionkowe zasobne w kwarc, zarówno osadowe (piaskowce kwarcytowe), jak i metamorficzne (kwarcyty właściwe).

Kwarc żyłowy jest najczęściej skałą pochodzenia hydrotermalnego, która może występować w utworach metamorficznych, jak też w masywach magmowych (np. granitoidowych).

Łupki kwarcytowe są produktami przeobrażenia (metamorfizmu) piaskowców lub mułowców krzemionkowych i ilastych. Ich głównym składnikiem jest kwarc w formie zającą się ziaren, któremu często towarzyszą zmienne ilości serycytu, tj. drobnoziarnistej odmiany muskowitu.

Chalcedonity spongiolitowe są skałami osadowymi pochodzenia organicznego powstałymi w wyniku przekształcenia opalowych szczątków gąbek (łac. *Spongiae*).

Ziemia okrzemkowa (skała luźna) i diatomit (skała zwięzła) to skały krzemionkowe, których głównym składnikiem są opalowe szkielety mikroorganizmów zwanych okrzemkami. Cechują się dużą porowatością, co predestynuje je do produkcji ceramicznych materiałów termoizolacyjnych, ale przede wszystkim w do wytwarzania materiałów filtracyjnych, sorbentów i nośników katalizatorów. W Polsce brak wysokiej jakości złóż ziemi okrzemkowej i diatomitów, a surowce importowane stosowane są w kierunkach pozaceramicznych. Podobnym, choć niższej jakości surowcem jest ziemia krzemionkowa zwana inaczej opoką lekką, której złoża są znane w Polsce. Tym niemniej jej znaczenie jako surowca do produkcji ceramicznych materiałów termoizolacyjnych ma już tylko znaczenie historyczne.

5.2. Surowce krzemionkowe do produkcji szkła

Podstawowymi surowcami krzemionkowymi do produkcji szkła są odmiany piasków kwarcowych, z których produkowane są piaski szklarskie. Otrzymywane w wyniku wzbogacania piaski szklarskie wyróżniają się wysoką zawartością SiO_2 przekraczającą w najlepszych gatunkach nawet 99,5% oraz nieznaczną domieszką tlenków barwiących (głównie Fe_2O_3 i TiO_2), a także innych składników (Al_2O_3 , CaO , K_2O , Na_2O). Uziarnienie piasków szklarskich mieści się w granicach 0,1–0,5 mm (tylko w przypadku klasy specjalnej w zakresie 0,1–0,315 mm), co oznacza, że do ich produkcji używane są piaski drobnoziarniste.

5.2.1. Kryteria jakościowe

Na właściwości technologiczne piasków szklarskich w istotny sposób wpływa typ i stopień zdefektowania ziaren kwarcu. Tradycyjnie przemysł szklarski wysuwa wymagania dotyczące przede wszystkim zawartości SiO_2 , tlenków barwiących (tab. 5.1) oraz uziarnienia (najczęściej 0,1–0,5 mm).

Tabela 5.1

Wymagania odnośnie składu chemicznego piasków szklarskich

Źródło: BN-80/6811-01

Klasa piasku	Zawartość [% mas.]					
	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	SO ₃
	min.	maks.				
Sp	99,5	0,006	0,02	0,15	0,1	0,01
1	99,5	0,010	0,02	0,20	0,1	0,01
1a	99,4	0,015	0,03	0,30	0,1	0,01
2	99,3	0,020	0,05	0,40	0,1	0,01
3	98,5	0,030	0,08	0,80	0,2	0,02
4	98,5	0,050	0,08	0,80	0,2	0,02
5	97,5	0,080	0,10	0,80	0,3	0,05
6	95,0	1,000	0,20	3,50	1,5	0,15

Szybkość procesu topienia piasków szklarskich jest m.in. uzależniona od wielkości ziaren kwarcu i związanej z nią powierzchni ich rozwinięcia. Większe ziarna topią się wolniej, co wpływa na zmniejszenie wydajności wanien szklarskich; zbyt drobne wykazują tendencję do zatrzymywania pęcherzyków powietrza w szkłe, co zmusza do bardziej skomplikowanego klarowania masy szklanej. Z praktyki technologicznej wiadomo jednak, że piaski mogą topić się rozmaicie, dając szkła o różnej jakości, mimo iż jednakowo spełniają normatywne wymagania dotyczące składu ziarnowego i chemicznego. Różnice wielkości powierzchni rozwinięcia ziaren kwarcu pochodzących z tych samych frakcji ziarnowych piasków szklarskich z różnych złóż nie są bowiem zbyt wielkie. Na szybkość topienia piasków wyraźny wpływ wywiera natomiast zjawisko zdefektowania ziaren kwarcu.

Defekty te można podzielić na dwie grupy:

1) defekty strukturalne:

- lokalna deformacja sieci przestrzennej,
- budowa mozaikowa ziaren,

2) defekty ziaren:

- budowa agregatowa ziaren,
- pęknięcia,
- wzrostki,
- inkluzje ciekłe i gazowe.

O obecności lokalnych deformacji sieci przestrzennej kwarcu świadczy m.in. zjawisko falistego ściemniania światła, które obserwuje się w badaniach metodą mikroskopu optycznego przy skrzyżowanych polaroidach. Odzwierciedleniem bardzo dużej koncentracji defektów strukturalnych jest budowa mozaikowa kryształów kwarcu. W piaskach kwarcowych część ziaren wykazuje budowę agregatową, składającą się z wielu drobniejszych osobników. Od kwarcu o budowie mozaikowej agregaty odróżniają się wyraźnymi granicami międzyziarnowymi, w nich także niekiedy występuje faliste ściemnianie światła.

Występowanie defektów strukturalnych wiąże się m. in. z obecnością niewielkich ilości podstawień izomorficznych typu $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + \text{R}^+$ (gdzie $\text{R}^+ = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{Li}^+$). W czasie ogrzewania zestawów szklarskich kwarc ulega przemianie polimorficznej, przechodząc z β -kwarcu w α -kwarc. Ilość podstawień Al^{3+} za Si^{4+} w kwarcu wpływa na temperaturę tej przemiany fazowej, a pojawienie się większej ilości jonów Al^{3+} może znacznie ją obniżyć. Przemiana ta jest związana ze zmianą objętości. Powstające wówczas naprężenia powodują pękanie ziaren, co prowadzi do zwiększenia ich powierzchni rozwinięcia, a tym samym – do zwiększenia reaktywności kwarcu. Im wyższy zatem stopień zdefektowania struktury tego minerału związany z obecnością podstawień Al^{3+} , tym niższa jest temperatura procesu prowadzącego do zwiększenia reaktywności kwarcu.

Wyraźny wpływ na przebieg procesu topienia wywierają też inkluzje ciekłe lub gazowe, często występujące w ziarnach kwarcu. Ziarna takie ujawniają zazwyczaj mleczną barwę w badaniach przy użyciu lupy binokularnej. Wzrost ciśnienia gazu lub pary wodnej w inkluzjach w podwyższonej temperaturze powoduje pękanie ziaren kwarcu na mniejsze fragmenty, co przyspiesza ich reakcję z pozostałymi składnikami zestawu szklarskiego.

Wybór piasków kwarcowych najbardziej podatnych na wzbogacanie oraz właściwej metody wzbogacania zależy m.in. od form występowania w tych piaskach zanieczyszczeń, którymi są głównie tlenki barwiące (Fe_2O_3 , TiO_2) i Al_2O_3 . Ten ostatni składnik występuje najczęściej w minerałach ilastych, a także w mających tu mniejsze znaczenie skaleniach i mikach.

Tlenki barwiące mogą występować jako:

- samodzielne ziarna tlenków i wodorotlenków o wielkości poniżej 0,06 mm,
- tlenki i wodorotlenki tworzące otoczki na powierzchni ziaren kwarcu lub wypełniające szczeliny spękań tych ziaren,
- składniki chemiczne minerałów ilastych, minerałów ciężkich, wrostków innych minerałów w ziarnach kwarcu, mik i skaleni stanowiących relikty skał macierzystych.

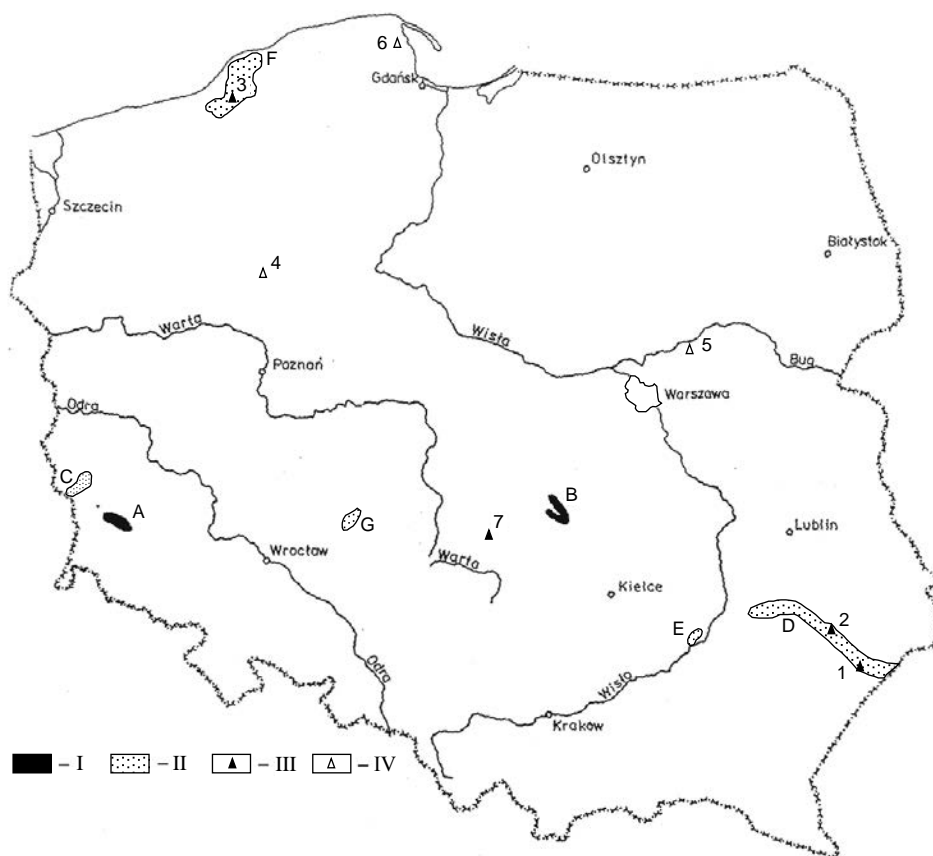
W ostatniej grupie ważne znaczenie mają minerały ciężkie, będące minerałami allogenicznymi o gęstości przekraczającej $3,0 \text{ g/cm}^3$, odpornymi na transport i wietrzenie. Najczęściej występującymi w piaskach szklarskich minerałami ciężkimi są: cyrkon, rutil i pozostałe odmiany polimorficzne TiO_2 (anataz, brookit), a także staurolit, minerały grupy andaluzytu, fosforanowe minerały pierwiastków ziem rzadkich (ksenotym, monacyt), granaty, magnetyt, ilmenit, oraz – niekiedy – turmalin, biotyt, pirokseny i amfibole²⁾.

Znajomość formy występowania zanieczyszczeń w piaskach szklarskich pozwala na wybór właściwej metody ich wzbogacania. Tak więc minerały ilaste można usunąć przez płukanie wodą, niekiedy także drogą flotacji. Minerały ciężkie wydzielano przez wiele lat przy użyciu stołów koncentracyjnych, które ostatnio zastępowane są bardziej efektywnymi separatorami zwojowymi (spiralnymi). Część minerałów ciężkich wykazująca właściwości magnetyczne może być usunięta metodami separacji magnetycznej i elektromagnetycznej. Otoczki tlenków i wodorotlenków żelaza na powierzchniach ziaren kwarcu usuwa się przez mechaniczne ich ocieranie, co ma miejsce m.in. podczas płukania piasków wodą. W celu uzyskania bardziej szlachetnych gatunków piasków szklarskich stosuje się także trawienie chemiczne.

²⁾ Wzory chemiczne tych minerałów podano w Suplemencie I, natomiast dokładna charakterystyka minerałów krzemianowych została przedstawiona m.in. w książce M. Handke *Krystalochemia krzemianów*, Kraków 2005.

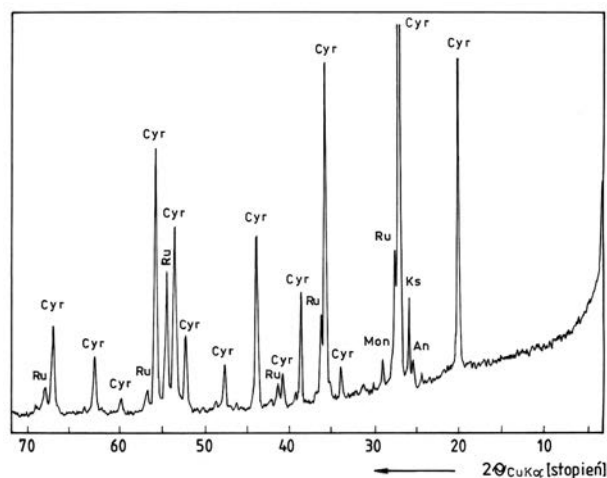
5.2.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Najważniejsze krajowe złoża wysokogatunkowych piasków kwarcowych są zlokalizowane w rejonie Bolesławca (Dolny Śląsk) i Tomaszowa Mazowieckiego (woj. łódzkie). Są to kopaliny, z których po odpowiedniej przeróbce uzyskuje się piaski szklarskie klasy 1–4. Do historii przeszła eksploatacja złóż piasków kwarcowych średniej jakości w rejonie Tarnobrzega (złoża Świniary) i Żar (złoża w rejonie Lutynki), których zasoby uległy praktycznie wyczerpaniu. Ponadto na terenie całego kraju znanych jest wiele wystąpień czwartorzędowych piasków odpowiadających klasie 6 piasków szklarskich. Spośród nich eksploatowane są przez wiele lat złoża takich piasków w Ujściu nad Notecią i Wyszku nad Bugiem (rys. 5.1).



Rys. 5.1. Uproszczona mapa występowania w Polsce złóż piasków szklarskich (wg Niecica i Poręby 2003, zmodyfikowana): I – obszary złożowe w utworach kredowych (A – rejon Osiecznicy, B – Niecka Tomaszowska), II – obszary złożowe w utworach trzeciorzędowych (C – rejon Lutynki, D – Roztocze, E – rejon tarnobrzegi, F – rejon pomorski, G – rejon Ostrzeszowa), III – ważniejsze złoża w utworach kredowych i trzeciorzędowych (1 – Koziejówka, 2 – Terespol, 3 – Sulechowo, 6 – Puck, 7 – Bełchatów), IV – ważniejsze złoża w utworach czwartorzędowych (4 – Ujście Noteckie, 5 – Wyszaków, Mostówka)

W okolicach Bolesławca znajduje się wiele złóż piasków i słabozwężłych piaskowców kwarcowych wieku kredowego, z których najważniejsze to Osiecznica (obecnie eksploatowane, fot. 5.1*), Kleszczowa, Parowa, Ołobole. Złoża te, pod warunkiem odpowiedniego wzbogacenia kopaliny, mogą dostarczyć piaski szklarskie najwyższych klas (1–3). W Osiecznicy funkcjonuje nowoczesny zakład produkcji piasków szklarskich. Urobek górniczy poddawany jest w nim kruszeniu (fot. 5.2), sortowaniu, hydroklasyfikacji i wreszcie – wzbogacaniu grawitacyjnemu w separatorach spiralnych (dawniej na stołach koncentracyjnych). W stanie naturalnym kopalinę z tego złoża stanowi słabozwężły, rozsypliwy piaskowiec względnie piasek o barwie od białej do jasnoszarej. Lokalnie spotyka się w nim partie o odcieniu brunatnym, który pochodzi od substancji humusowej. Podstawowy składnik mineralny – β -kwarc – występuje w formie ziaren przezroczystych, ziaren o mlecznym zabarwieniu oraz ich agregatów. Lepiszcze stanowi substancja ilasta o charakterze kaolinowym (w ilości kilku %) wykorzystywana do produkcji surowców kaolinowych, a zanieczyszczenia to minerały ciężkie. Te ostatnie są reprezentowane głównie przez takie minerały jak cyrkon, rutyl, anatyz i in. (rys. 5.2).



Rys. 5.2. Dyfraktogram rentgenowski minerałów ciężkich wydzielonych z piasku kwarcowego ze złoża Osiecznica podczas jego przeróbki na piasek szklarski. An – anatyz, Cyr – cyrkon, Ks – ksenotym, Mon – monacyt, Ru – rutyl

W rejonie Tomaszowa Mazowieckiego znajdują się duże złoża piasków i piaskowców szklarskich wieku kredowego, z których możliwe jest uzyskanie piasków szklarskich klas 3–5. Ich zasoby stanowią ok. 60% krajowych zasobów tej kopaliny. Aktualnie eksploatowane są złoża Biała Góra i Grudzeń–Las (fot. 5.3, 5.4), a ostatnio przystąpiono do eksploatacji kolejnego złoża Piaskownica–Zajączków. W stanie naturalnym piaski z Białej Góry są skałą słabozwężłą o barwie jasnokremowej. Podstawowym ich składnikiem mineralnym jest kwarc

* Fotografie do poszczególnych rozdziałów znajdują się w atlasie na str. 237–273.

występujący w formie ziaren bezbarwnych oraz wykazujących mleczne zabarwienie. Z reguły ziarna tego minerału nie mają uszkodzeń mechanicznych, tylko nieliczne wykazują spękania. Obok kwarcu w omawianym surowcu występują ziarna skaleni z reguły silnie skaolinityzowane, a także minerały ciężkie. Te ostatnie na ogół są reprezentowane przez cyrkon, minerały grupy TiO_2 (zwłaszcza rutil), turmalin oraz minerały nieprzezroczyste. Piaski z Białej Góry są poddawane przeróbce polegającej na kruszeniu, sortowaniu, hydroklastyfikacji oraz – od niedawna – wzbogacaniu grawitacyjnemu w separatorach spiralnych.

5.3. Surowce do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych

Najbardziej zróżnicowane pod względem genetycznym rodzaje surowców krzemionkowych wykorzystuje przemysł krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Zaliczamy do nich przede wszystkim kwarcyty³⁾. W niewielkich ilościach są lub mogą być do tych celów wykorzystywane: chalcedony, kwarc żyłowy (zob. podrozdz. 5.4), piaski kwarcowe i łupki kwarcytowy.

5.3.1. Kryteria jakościowe

Przydatność przemysłowa surowców krzemionkowych do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych jest uwarunkowana ich strukturą oraz składem mineralnym i chemicznym. Czynniki te decydują o szybkości przemian surowca krzemionkowego w czasie ogrzewania, która jest jednym z podstawowych parametrów określających jego przydatność do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych. Trwałymi, krystalicznymi odmianami SiO_2 w warunkach zbliżonych do istniejących na powierzchni skorupy ziemskiej są: β -kwarc, γ -trydymit, β -cristobalit. Odmianami występującymi w wysokich temperaturach panujących w procesach przemysłowych są: α -kwarc, α -trydymit i α -cristobalit (rys. IV.1 w Suplemencie IV). Odmiany polimorficzne SiO_2 znacznie różnią się gęstością (tab. 5.2).

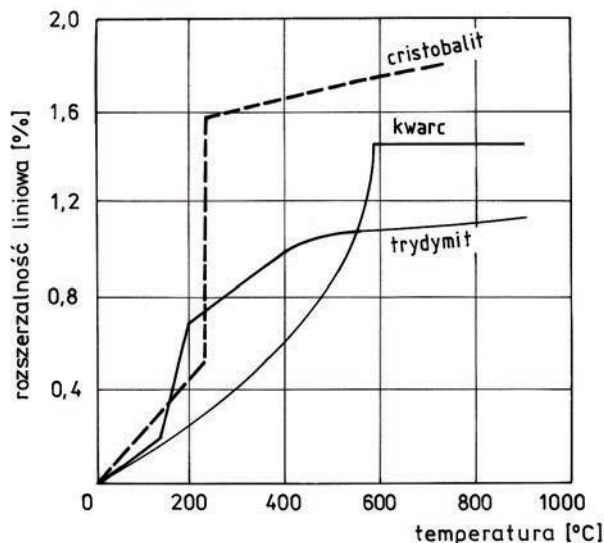
Tabela 5.2

Gęstość poszczególnych odmian krystalicznych SiO_2

Odmiana wysokotemperaturowa		Odmiana niskotemperaturowa	
Nazwa	Gęstość (g/cm^3)	Nazwa	Gęstość (g/cm^3)
α -cristobalit	2,21–2,23	β -cristobalit	2,32
α -trydymit	2,23	β -trydymit	2,26–2,28
		γ -trydymit	2,27
α -kwarc	2,51–2,53	β -kwarc	2,65

³⁾ Kwarcyty w ujęciu technologicznym to kwarcyty *sensu stricto* (a więc skały metamorficzne) oraz silnie zdiagenezowane piaskowce o spoiwie krzemionkowym.

Trydymit, w porównaniu z innymi odmianami SiO_2 , w najmniejszym stopniu zmienia swą objętość przy ogrzewaniu lub studzeniu (a więc w warunkach panujących w procesach wysokotemperaturowych), podczas gdy produkty zawierające znaczne ilości cristobalitu są bardzo wrażliwe na szybkie zmiany temperatur (rys. 5.3). Trydymit jest więc najbardziej pożądanym składnikiem krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych (fot. 5.5). W przypadku wyrobów o wysokim udziale kwarcu, a zwłaszcza cristobalitu, szybkie chłodzenie i ogrzewanie wyrobów powoduje powstawanie w nich drobnych rys i spękań, które znacznie osłabiają wytrzymałość mechaniczną produktów i ich odporność na działanie żużli.



Rys. 5.3. Rozszerzalność liniowa kwarcu, trydymitu i cristobalitu podczas ogrzewania

Gęstość odmian polimorficznych kwarcu jest znacznie wyższa w porównaniu z trydymitem i cristobalitem. Biorąc to pod uwagę, jako kryterium podatności surowców krzemionkowych do ulegania przemianom (trydymityzacji), przyjęto ich gęstość po wypaleniu w ciągu jednej godziny w temperaturze 1460°C . W zależności od szybkości przemian polimorficznych SiO_2 wyróżnia się zatem w Polsce cztery odmiany tych surowców:

- bardzo wolno przemieniające się: gęstość po wypaleniu $> 2,50 \text{ g/cm}^3$
- wolno przemieniające się: gęstość po wypaleniu $2,50\text{--}2,45 \text{ g/cm}^3$
- średnio przemieniające się: gęstość po wypaleniu $2,45\text{--}2,40 \text{ g/cm}^3$
- szybko przemieniające się: gęstość po wypaleniu $< 2,40 \text{ g/cm}^3$

Do niedawna za najlepsze do produkcji wyrobów krzemionkowych uważano surowce wolno i średnio przemieniające się w procesie wypalania. Aktualnie za przydatne do wytwarzania omawianych produktów uważa się wszystkie surowce krzemionkowe bez względu na ich podatność do ulegania przemianom, pod warunkiem, że wykazują one wysoką zawartość SiO_2 . Wprowadzenie bowiem do zestawów surowcowych niewielkich ilości niektórych tlen-

ków (tzw. mineralizatorów) powoduje, że w czasie wypalania uformowanych z nich wyrobów powstają większe ilości pożądanego trydymitu.

Ze względu na strukturę wyróżnia się następujące odmiany kwarcytów:

- kwarcyty cementowe składające się z ziaren kwarcu o wielkości najczęściej 0,1–2,0 mm, które są związane drobnoziarnistym spoiwem krzemionkowym występującym w ilości 5–80% (fot. 5.6). Spoiwo to może mieć charakter krystaliczny (kwarcowy), skrytokrystaliczny (chalcedonowy) lub bezpostaciowy (opalowy). Wyróżnia się tu dwie podgrupy:
 - kwarcyty kontaktowe, które składają się z dużej ilości prawie stykających się ze sobą ziaren kwarcu, a jedyne wolne przestrzenie wypełnione są spoiwem, którego zawartość waha się w przedziale 5–30%,
 - kwarcyty podstawowe, w których ziarna kwarcu są rozsiane wśród przeważającego spoiwa krzemionkowego, a to ostatnie występuje w ilości 30–80%,
- kwarcyty krystaliczne, w których zawartość spoiwa jest bardzo niewielka – poniżej 5% (fot. 5.7).

Z reguły szybkość przemian zachodzących w kwarcytach cementowych podczas ich wypalania jest większa aniżeli w przypadku kwarcytów krystalicznych.

Do szkodliwych zanieczyszczeń surowców krzemionkowych stosowanych w przemyśle materiałów ogniotrwałych należą tlenki glinu, tytanu i alkalia. Najczęściej składniki te pochodzą z iłów zanieczyszczających surowiec krzemionkowy; mogą być więc w prosty sposób usunięte przez jego płukanie wodą. Tlenki te, występując nawet w niewielkich ilościach, tworzą z SiO_2 niskotopliwe stopy obniżające ogniotrwałość (rys. IV.2, IV.3, IV.4 w Suplemencie IV), zwłaszcza pod obciążeniem. W związku z tym łączna ich zawartość w surowcu zwykle nie powinna przekraczać 1% (tab. 5.3). Z kolei domieszki w postaci CaO , FeO i MnO tworzą z krzemionką dwie niemieszające się ciecze (zjawisko likwacji) o temperaturze krzepnięcia tylko nieznacznie niższej od temperatury krzepnięcia czystego stopu krzemionkowego (rys. IV.5 w Suplemencie IV). Domieszki te zatem, nie pogarszając właściwości ogniotrwałych wyrobów krzemionkowych, równocześnie przyspieszają przemianę kwarcu w pożądanym ze względów technologicznych kierunku (trydymityzacja). Takie tlenki (mineralizatory), ze względu na ich korzystne działanie, są celowo wprowadzane do mas krzemionkowych. Niewielkie domieszki tlenków żelaza wpływają także korzystnie na wzrost wytrzymałości mechanicznej i spadek porowatości wyrobów krzemionkowych. Dzięki działaniu mineralizatorów następuje związanie pojedynczych ziaren surowca krzemionkowego w jednolitą masę oraz przemiana α -kwarcu w wysokotemperaturowe odmiany SiO_2 – przede wszystkim w trydymit. Występowanie różnych domieszek w sposób istotny modyfikuje przebieg tych przemian. Przy braku mineralizatorów lub nieznacznej ich ilości z α -kwarcu w przeważającej części powstaje cristobalit, a w trakcie tej przemiany ziarna α -kwarcu silnie pękają, co jest szkodliwe zwłaszcza w aspekcie wytrzymałości mechanicznej wyrobu krzemionkowego. Obecność pewnej ilości mineralizatorów powoduje, że α -kwarc ulega przemianie głównie w trydymit. W związku z tym w technologii produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych do zestawów surowcowych wprowadza się na ogół mieszaninę dwóch mineralizatorów: CaO (w formie mleka wapiennego $\text{Ca}(\text{OH})_2$) oraz Fe_2O_3 . Ten ostatni składnik jest najczęściej stosowany w formie zgorzeli, będącej produktem odpadowym w procesie walcowniczym.

Tabela 5.3

Najważniejsze parametry jakościowe surowców krzemionkowych do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych

Źródło: BN-74/6761-08

Wymagania	Kwarcyty		Piaskowce kwarcytowe			Kwarc żyłowy	
	KwSi99	KwSi98	KpSi99	KpSi98	KpSi97	KSi99	KSi98
SiO ₂ w stanie surowym, min. (%)	99	98	99	98	97	99	98
Al ₂ O ₃ +TiO ₂ +alkalia, maks. (%)	0,5	0,8	0,5	1,0	2,2	0,4	1,0
Fe ₂ O ₃ w stanie surowym, maks. (%)	0,2–0,5		0,1–0,4	0,3–0,6	0,4–0,8	0,1–0,3	0,3–0,5
Gęstość po wypaleniu w 1460°C (g/cm ³)	2,55–2,63		2,55–2,63			2,55–2,60	
Gęstość pozorna po wypaleniu w 1460°C (g/cm ³)	2,48–2,55		2,35–2,50			2,40–2,50	

5.3.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

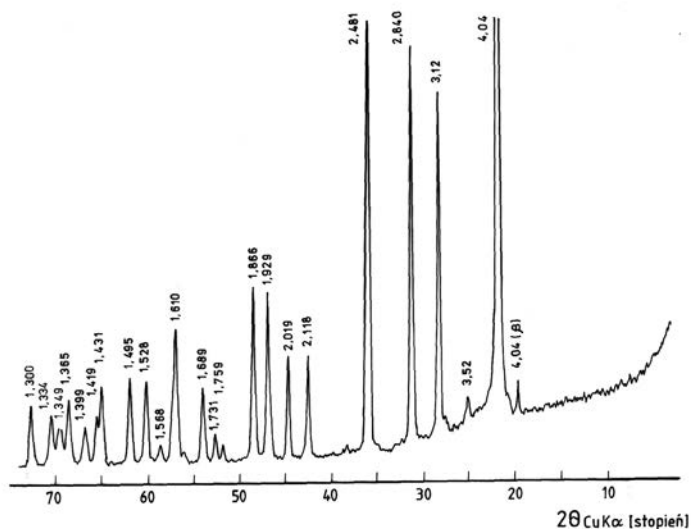
Wśród kwarcytów do niedawna największe zainteresowanie przemysłu budziły mioceneskie kwarcyty cementowe (fot. 5.6) z okolic Bolesławca. Utwory te występują wśród osadów piaszczystych w formie nieregularnych ławic i soczewek. Eksploatowano je m.in. w złożach Marek i Edek w Kleszczowej, stosując do produkcji wyrobów krzemionkowych najwyższej jakości. Ich zasoby uległy jednak wyczerpaniu, stąd na przełomie lat 80. i 90. XX wieku zaprzestano ich eksploatacji, a niewielkie ilości pozyskiwane są jako tzw. wysiewka ze starych hałd.

Kwarcyty krystaliczne (z petrograficznego punktu widzenia – piaskowce kwarcytowe) wieku dewońskiego i kambryjskiego występują w regionie świętokrzyskim (fot. 5.7). Przez dziesięciolecia były one eksploatowane w wielu kamieniołomach dla potrzeb przemysłu materiałów ogniotrwałych, jednak ich użytkowanie zostało zaniechane ze względu na wyczerpanie zasobów lub zbyt niską jakość surowca. Jedynym wykorzystywanym obecnie do tych celów surowcem jest kwarcyt ze złoża Bukowa Góra w Łącznej koło Kielc (fot. 5.8), którego eksploatację rozpoczęto w 1975 roku. Po usunięciu zanieczyszczeń ilastych poprzez płukanie, otrzymywany jest surowiec o wysokiej czystości chemicznej, ale stosunkowo trudno przemieniający się w procesie wypalania.

Jako uzupełniający surowiec krzemionkowy w polskim przemyśle materiałów ogniotrwałych stosowany jest od wielu lat kwarcyt ze złoża Owrucz na Ukrainie. Charakteryzuje się on większą szybkością przemian w porównaniu z kwarcytem z Bukowej Góry, stąd jest chętnie stosowany przez krajowy przemysł. Występują w nim niewielkie domieszki muskowitu, rutylu, magnetytu i hematytu. Ten ostatni jest zwykle równomiernie rozproszony w skale, powodując charakterystyczne czerwono-fioletowe jej zabarwienie.

Innym surowcem krzemionkowym, przydatnym do produkcji krzemionkowych wyrobów ogniotrwałych, są chalcedony spongiolitowe wieku jurajskiego. Obok podstawo-

wego składnika mineralnego tych skał – chalcedonu (fot. 5.9) – występują w nich jeszcze niewielkie ilości kwarcu detrytycznego, znaczne niekiedy ilości pierwotnego opalu, a także tlenki żelaza i minerały węglanowe. Chalcedonity są eksploatowane w pobliżu Inowłódza koło Tomaszowa Mazowieckiego (złoże Teofilów), gdzie występują w postaci cienkich i pokruszonych ławic w piaskach i ilach. Za najlepszą dla przemysłu materiałów ogniotrwałych uznano odmianę jasnoniebieską, zwartą, o przełamie muszlowym. Chalcedonity dzięki swej kryptokrystalicznej strukturze przeobrażają się bardzo szybko w czasie wypalania. Po wyprażeniu zawierają jednak zwykle jako główny składnik niepożądany cristobalit (rys. 5.4). Z tych powodów zaniechano ich stosowania do produkcji wyrobów krzemionkowych. Warto jednak nadmienić, że mogą być one stosowane jako aktywny dodatek do cementu ze względu na znaczny udział chalcedonu i opalu. Aktualnie głównym kierunkiem ich wykorzystania jest produkcja kruszyw filtracyjnych, a inne perspektywiczne kierunki zastosowania to wypełniacze do farb i lakierów oraz szkliva ceramiczne. W tym ostatnim przypadku cenna jest podatność tego surowca do tworzenia się podczas prażenia pożądanej w szklivach fazy cristobalitowej.



Rys. 5.4. Dyfraktogram rentgenowski chalcedonitu ze złoży Teofilów wyprażonego w 1460 °C przez 1 godzinę. Wszystkie linie dyfrakcyjne (wartości w Å) odpowiadają β-cristobalitowi

Przez dziesięciolecia naturalnym materiałem ogniotrwałym, a także surowcem do produkcji mas i zapraw ogniotrwałych, był łupek kwarcytowy z Jegłowej koło Strzelina na Dolnym Śląsku. Łupek kwarcytowy występujący w metamorficznej osłonie strzelińskiego masywu granitoidowego jest zbudowany z ziaren kwarcu z niewielką domieszką serycytu, stanowiącego drobnołuseczkową odmianę muskowitu. Sposób ułożenia tych składników nadaje skale teksturę równoległą. W niektórych partiach złoży występują większe ilości turmalinu o charakterystycznej czarnej barwie i igiełkowym pokroju. Do 1971 roku z łupku

kwarcytowego wycinano kształtki stosowane w stanie surowym jako wykładzina pieców obrotowych w hutach metali nieżelaznych, a także niektórych pieców stalowniczych, cementowych i wapienniczych. O możliwości stosowania łupku kwarcytowego w stanie naturalnym w charakterze materiału ogniotrwałego decydowały takie cechy, jak: dobra podzielność, duża wytrzymałość mechaniczna, podatność do obróbki ręcznej i mechanicznej, wysoka ogniotrwałość pod obciążeniem, mała rozszerzalność liniowa oraz pewna niewielka porowatość. Ta ostatnia pozwala na kompensację wzrostu objętości wypalonego surowca, który jest rezultatem przemiany polimorficznej kwarcu w podwyższonej temperaturze. Występujący w łupku serycyt stapia się w temperaturze ok. 1000°C, tworząc rodzaj nieprzepuszczalnej polewy, chroniącej przed działaniem popiołów, żużli i gazów. Produkcja kształtek z łupku kwarcytowego została zaniechana ze względu na trudności w uzyskiwaniu bloków odpowiedniej wielkości. Po zaprzestaniu tej produkcji z łupku wytwarzano mieliwa do krzemionkowych zapraw i mas ogniotrwałych. Ich użytkowanie w tej branży stało się jednak w ostatnich latach marginalne.

Do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych można także stosować wysokiej czystości piaski kwarcowe, po uprzednim poddaniu ich procesowi aktywizacji. Są to jednak surowce trudno przemieniające się w procesie wypalania, stąd do tej pory były wykorzystywane przez ten przemysł w minimalnym stopniu. Większe znaczenie w tej branży miały i częściowo mają surowce kwarcowe otrzymywane z kwarcu żyłowego. Ich głównym kierunkiem zastosowań ceramicznych, szczególnie w ostatnim czasie, jest jednak produkcja porcelany, stąd surowiec ten został omówiony w podrozdziale 5.4.

5.4. Surowce krzemionkowe do produkcji ceramiki szlachetnej

Surowce krzemionkowe są jednymi z głównych składników mas ceramicznych do produkcji porcelany i innych wyrobów ceramiki szlachetnej. Najczęściej są tu stosowane surowce kwarcowe otrzymywane z kwarcu żyłowego lub pegmatytowego o bardzo wysokiej czystości chemicznej.

5.4.1. Kryteria jakościowe

Podstawowymi surowcami krzemionkowymi dla ceramiki szlachetnej są surowce kwarcowe o dużej reaktywności otrzymywane z kwarcu pegmatytowego lub żyłowego. Znajdują tu zastosowanie przede wszystkim odmiany bardzo wysokiej czystości (powyżej 99,5% SiO₂) i bardzo niskiej zawartości tlenków barwiących: zwykle poniżej 0,01% Fe₂O₃ oraz poniżej 0,01% TiO₂ (gatunek E wg normy BN-80/6714-19). Niekiedy w przemyśle ceramiki szlachetnej i szklarskim użytkuje się odmiany o nieco większej zawartości tych domieszek, ale ich przydatność jest odpowiednio mniejsza. Inne parametry surowca mają mniejsze znaczenie, ponieważ w masie ceramicznej jest on używany wraz z innymi składnikami w formie drobnziarnistej mączki.

Surowiec najwyższej jakości jest otrzymywany najczęściej w wyniku selektywnej eksploatacji np. żył kwarcowych. Gdy zachodzi potrzeba, materiał po rozdrobnieniu jest jeszcze

poddawany separacji ręcznej (np. na podstawie różnic w barwie, ale coraz rzadziej ma to miejsce), może być także kalcynowany, a także uszlachetniany metodą flotacji (najczęściej dotyczy to kwarcu pegmatytowego). W ceramice szlachetnej surowiec krzemionkowy jest jednym z głównych składników stanowiącym 20–30% masy ceramicznej w przypadku porcelany twardej i 25–45% w odniesieniu do porcelany miękkiej. Surowce do produkcji porcelany muszą być zmielone ze względu na konieczność sporządzenia mas możliwie dokładnie shomogenizowanych. W związku z tym składnik krzemionkowy jest używany w formie mączek kwarcowych różnych sortymentów (np. o uziarnieniu $< 40 \mu\text{m}$, $< 63 \mu\text{m}$, $< 75 \mu\text{m}$, $< 125 \mu\text{m}$), uzyskiwanych najczęściej przez zmielenie kwarcu żyłowego lub pegmatytowego, rzadziej piasków szklarskich wysokiej czystości lub kwarcytów.

5.4.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Jak już wspomniano, podstawowymi surowcami krzemionkowymi do produkcji mączek kwarcowych dla ceramiki szlachetnej i pokrewnych działów ceramiki są: kwarc żyłowy oraz kwarc pegmatytowy. W Polsce znane są wystąpienia kwarcu żyłowego, brak natomiast krajowych złóż pegmatytów, z których można byłoby otrzymać surowiec wysokiej jakości. Kwarc żyłowy odznacza się niekiedy bardzo wysoką czystością, szczególnie w centralnej części żył. Wykorzystanie tego surowca powinno więc mieć ze względów ekonomicznych charakter kompleksowy. Odmiany najwyższej czystości należy stosować do produkcji mączek dla ceramiki szlachetnej, niekiedy także szkła kwarcowego, niższej czystości – dla celów chemii budowlanej oraz do produkcji żelazokrzemu, najbardziej zanieczyszczone – do produkcji kruszyw łamanych.

W Polsce żyły kwarcowe występują głównie w Sudetach, gdzie stwierdzono do tej pory siedem wystąpień o znaczeniu złożowym. Od lat najważniejszym złożem jest żyła w Rozdrożu Izerskim o grubości dochodzącej do 60 m, przecinająca gnejsy i łupki krystaliczne. Jest ona eksploatowana od dziesiątków lat w kopalni Stanisław (fot. 5.10), położonej na wysokości około 1060 m n.p.m (najwyższa odkrywkowa kopalnia w Europie). W złożu tym występują grubokrystaliczne odmiany kwarcu od mlecznobiałych przez różowawe do brunatnawych i fioletowych. Obecne są niewielkie ilości mik i innych minerałów, a niekiedy także nacieki wodorotlenków żelaza. Zawartość SiO_2 w różnych odmianach kwarcu żyłowego mieści się w przedziale 85,6–99,9%, ale w większości przypadków przekracza 99%. Zawartość Fe_2O_3 w najczystszych odmianach nie przekracza 0,1%.

Od kilku lat ponownie eksploatowana jest żyła kwarcowa w Taczalinie koło Legnicy (fot. 5.11). Również tu występuje kilka odmian kwarcu, m.in. gruboziarnista mlecznobiała, drobnoziarnista szarawa, czy biaława z brunatnymi naciekami. Najlepsze odmiany surowca są zbliżone do najczystszych odmian ze złoża Stanisław, zwraca jednak uwagę nieco wyższa na ogół zawartość Al_2O_3 .

Uruchomienie nowoczesnego zakładu przerobczego w Mikołajowicach, wykorzystującego kopaliny ze złóż Stanisław i Taczalin⁴⁾, pozwala na uzyskiwanie szerokiego asortymentu

⁴⁾ Od roku 2004 produkcja w tych kopalniach i w zakładzie przerobczym została czasowo wstrzymana ze względów ekonomicznych; możliwe jest jej podjęcie przez nowego inwestora.

surowców kwarcowych, poczynając od wysokiej czystości mączek kwarcowych dla porcelany, które do niedawna były w większości przedmiotem importu, poprzez grysy i grysiki do tynków szlachetnych, aż po kamień kwarcowy do produkcji żelazokrzemu.

W ostatnich latach wznowiono także eksploatację żyły kwarcowej w Kraskowie koło Świdnicy. Czystość chemiczna występującego tam kwarcu jest jednak nieco niższa, stąd wytwarzane z niego sortymenty kwarcowe znajdują zastosowanie głównie do produkcji żelazokrzemu i tynków szlachetnych.

5.5. Określanie składu mineralnego surowców krzemionkowych

Do określania składu mineralnego surowców krzemionkowych wykorzystywane są głównie badania mikroskopowe w świetle przechodzącym oraz dyfraktometria rentgenowska. Badania mikroskopowe są niekiedy poprzedzane obserwacjami przy użyciu lupy binokularnej. Analiza termiczna dostarcza informacji, które uzupełniają wiedzę uzyskaną dzięki zastosowaniu dwóch pierwszych metod badawczych.

Obserwacje mikroskopowe pozwalają opisać zarówno składnik główny, jakim jest jeden z minerałów grupy SiO_2 (β -kwarc, chalcedon, opal lub in.), jak i niektóre fazy niepożądane (np. skalenie, miki, minerały ciężkie). Kryształy kwarcu w obserwacjach mikroskopowych są przezroczyste, wykazują brak reliefu (współczynniki załamania światła $n_o=1,544$, $n_e=1,553$), słabą dwójłomność ($\Delta=0,009$) wyrażającą się stalowoszarymi barwami interferencyjnymi, brak łupliwości oraz brak przejawów wietrzenia chemicznego. Pozwala to na ogół na łatwe odróżnienie kwarcu od innych minerałów, chociaż niekiedy świeży nefelin może wykazywać zbliżone cechy optyczne. Charakterystycznym dla kryształów kwarcu i dość często występującym zjawiskiem jest tzw. faliste ściemnianie (wygaszanie) światła świadczące o deformacji sieci przestrzennej tego minerału. Polega ono na tym, że podczas obserwacji przy skrzyżowanych polaroidach przekroje poszczególnych ziaren kwarcu nie wygaszają światła jednocześnie na całej powierzchni, lecz w postaci lokalnych plam przesuwających się strefowo w obrębie danego przekroju w czasie obrotu stolika mikroskopu. Często widocznym w obserwacjach mikroskopowych efektem jest budowa mozaikowa kryształów kwarcu świadcząca o dużej koncentracji defektów strukturalnych. Wyraża się ona obecnością agregatów różnie optycznie zorientowanych, nieregularnych, wzajemnie zazębionych, drobnych ziaren. Niektóre ziarna kwarcu, np. w piaskach szklarskich, wykazują budowę agregatową, co oznacza, że składają się one z wielu małych osobników. W kryształach kwarcu pochodzących z głębinowych skał magmowych częste są wrostki gazowe i ciekłe, a w pochodzących ze skał wylewnych – wrostki szkliwa. Są one przyczyną mlecznej barwy ziaren kwarcu, która jest już widoczna w badaniach przy użyciu lupy binokularnej. Ponadto, obecność większej ilości podstawień izomorficznych Al^{3+} w strukturze kwarcu wpływa na wzrost jego reaktywności, co można badać m.in. metodą termicznej analizy różnicowej.

Chalcedon jest kryptokrystalicznym agregatem kwarcowym z submikroskopowymi próżniami powodującymi obniżenie gęstości, twardości i współczynników załamania światła. W płycie cienkiej jest bezbarwny i pozbawiony reliefu. Dwójłomność ma bardzo zbliżoną do

kwarcu ($\Delta=0,007-0,009$). Cechą charakterystyczną jest mikrostruktura włóknista z agregatami o promienistym, wachlarzowatym lub sferolitycznym ułożeniu włókien kwarcowych.

Opal jest optycznie izotropowy, w płycie cienkiej bezbarwny, o dość silnym reliefie ujemnym ($n=1,37-1,46$). Nie przejawia też łupliwości. Ten zespół cech optycznych zwykle pozwala na rozpoznanie opalu w płycie cienkiej, chociaż w skałach osadowych w stanie rozdrobnionym jest trudny do odróżnienia od innych substancji bezpostaciowych.

Minerały ciężkie występujące w piaskach szklarskich, takie jak cyrkon, rutil, a także staurolit, andaluzyt, granaty, magnetyt, ilmenit, turmalin, bada się również za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego. Obserwacje te zwykle jednak poprzedza się obserwacjami pod lupą binokularną, które dostarczają informacji na temat pokroju ziaren, ich barwy, połysku, przezroczystości, łupliwości.

Dyfraktometria rentgenowska jest uniwersalną metodą analizy składu mineralnego surowców krzemionkowych. Pozwala ona jednoznacznie zidentyfikować kwarc, w tym jego skrytokrystaliczną formę – chalcedon, a także minerały domieszkowe występujące w ilościach przekraczających próg wykrywalności tej metody (rozdz. 2). Wartości głównych refleksów d_{hkl} kwarcu i minerałów podrzędnych – takich jak minerały ilaste, minerały ciężkie, kalcyt – są znacząco odmienne. Wyjątkiem jest illit, którego jeden z intensywnych refleksów jest bardzo zbliżony do głównego, wskaźnikowego piku kwarcu ($d=3,34 \text{ \AA}$). Najsilniejszy refleks illitu ma jednak wartość ok. 10 \AA .

Metody termiczne mają uzupełniające znaczenie w badaniu surowców krzemionkowych. β -kwarc ulega odwracalnej przemianie polimorficznej w odmianę α w temperaturze ok. 573°C , co na krzywej DTA zaznacza się podczas ogrzewania efektem endotermicznym. W przypadku występowania domieszkowych minerałów ilastych na efekt ten nakładają się efekty endotermiczne związane z dehydroksylacją kaolinitu lub illitu. Metody termiczne mogą być pomocne zatem przy diagnozowaniu minerałów podrzędnych występujących w tych surowcach, głównie minerałów ilastych, a także węglanowych.

Bibliografia

- Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2000–2004*. Praca zbiorowa pod red. R. Neya i T. Smakowskiego. Wyd. Pracownia Polityki Surowcowej IGSMiE PAN, Kraków, 2006.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991, *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973, *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Drożdż M., 1997, *Kierunki rozwoju wyrobów krzemionkowych dla koksowni w Chrzanowskich Zakładach Materiałów Ogniotrwałych*. Mat. Ogn. 49,1.
- Dymel J., 1972, *Kwarc izerski jako surowiec do produkcji mączek kwarcowych dla przemysłu ceramicznego*. Prz. Geol. 20, 2.

- Galos K., Glapa W., Wyszomirski P., 2005, *Górnictwo i przeróbka kopalni krzemionkowych*. W: Ney R. (red.) – *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce krzemionkowe i skaleniowe*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Glapa W., Frankiewicz W., Lewicka E., 2003, *Przeróbka kruszyw naturalnych i piasków przemysłowych*. W: Ney R. (red.) – *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Kruszywa naturalne i piaski przemysłowe*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Handke M., 2005, *Krystalochemia krzemianów*. Ucz. Wyd. Nauk.-Dydakt. AGH, Kraków.
- Kielski A., 1969, *Ogólna technologia ceramiki*. Skrypt AGH nr 152, Kraków.
- Kozłowski S., 1986, *Surowce skalne Polski*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Maziarz E., Drożdż M., 1986, *Ocena krajowej bazy surowców krzemionkowych przydatnych do produkcji wyrobów ogniotrwałych*. *Mat.Ogn.* 38,3.
- Nadachowski F., 1995, *Zarys technologii materiałów ogniotrwałych*. Śląskie Wydawnictwa Techniczne, Katowice.
- Nieć M., Poręba E., 2003, *Złoża piasków przemysłowych*. W: Ney R. (red.), *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Kruszywa naturalne i piaski przemysłowe*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Ratajczak T., Wyszomirski P., 1991, *Charakterystyka mineralogiczno-surowcowa chalcodonitów spongiolitowych z Teofilowa nad Pilicą*. *Gosp. Sur. Min.* 7, 1.
- Stoch L., Łączka M. Waclawska I., 1986, *Surowce krzemionkowe o wysokiej czystości*. *Gosp. Sur. Min.* 2, 3–4.
- Wyszomirski P., 1985, *Surowce krzemionkowe*. *Mat. Dydaktyczne Zakł. Sur. Ceram.* IGiSM AGH, Kraków.

6. Surowce skaleniowe i pokrewne

6.1. Wiadomości ogólne

Surowce skaleniowe¹⁾ są ważnymi i najczęściej stosowanymi w przemyśle ceramicznym surowcami zasobnymi w alkalia ($K_2O + Na_2O$), spełniającymi rolę topników. Tlenki te są w nich związane głównie w formie skaleni potasowych (ortoklaz, mikroklin, sanidyn, adular) i sodowo-wapniowych. Te drugie tworzą ciągły roztwór stały (plagioklasy) między skrajnymi ich członami, tj. albitem i anortytem. Z surowcowego punktu widzenia z plagioklazów interesujące są jedynie człony zasobne w albit z uwagi na to, że charakteryzują się one niską temperaturą topienia. Skład chemiczny skaleni, jak też skaleniowców (leucyt, nefelin) występujących w niektórych kopalinach stosowanych jako surowce zasobne w alkalia, podano w tabeli 6.1.

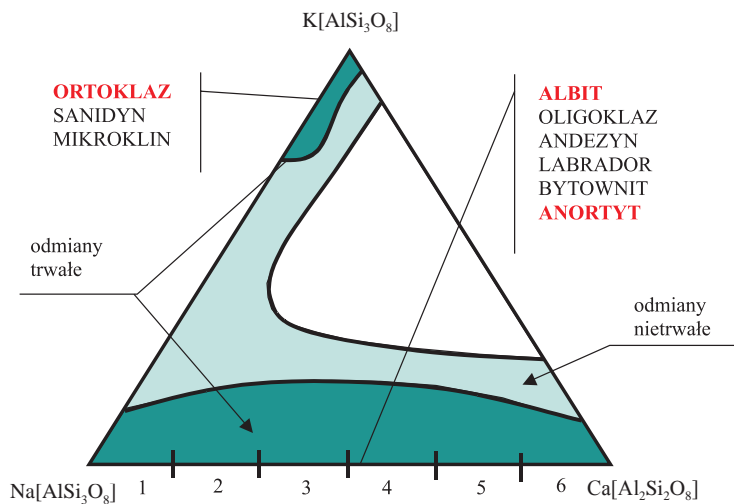
Tabela 6.1

Teoretyczny skład chemiczny minerałów grupy skaleni i skaleniowców w % mas.

Minerał	K_2O	Na_2O	CaO	Al_2O_3	SiO_2
Skalenie:					
– Skaleń potasowy $K[AlSi_3O_8]$ (ortoklaz, mikroklin, sanidyn, adular)	16,9	–	–	18,4	64,7
– Skaleń sodowy $Na[AlSi_3O_8]$ (albit)	–	11,8	–	19,4	68,8
– Skaleń wapniowy $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (anortyt)	–	–	20,1	36,6	43,3
Skaleniowce:					
– Leucyt $K[AlSi_2O_6]$	21,5	–	–	23,5	55,0
– Nefelin $KNa_3[AlSiO_4]_4^*$	8*	15*	–	33*	44*

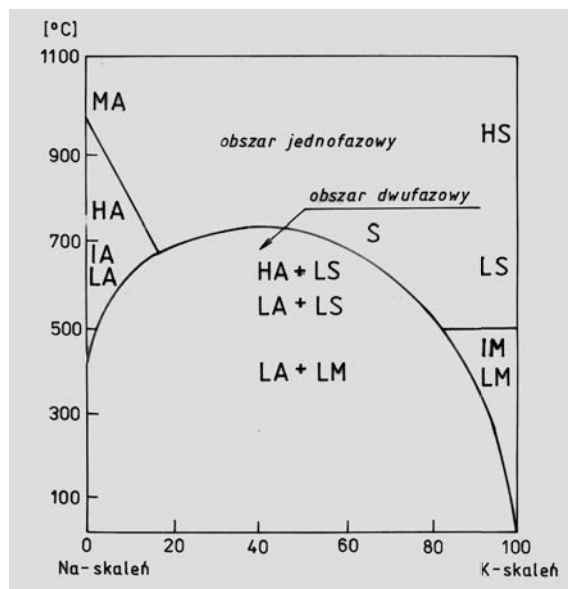
* przybliżony wzór i orientacyjne zawartości składników chemicznych

¹⁾ Termin *surowce skaleniowe* używany jest najczęściej w szerokim tego słowa znaczeniu, obejmując nim surowce skaleniowe *sensu stricto* (zawierające maks. 69% SiO_2) oraz surowce skaleniowo-kwarcowe.



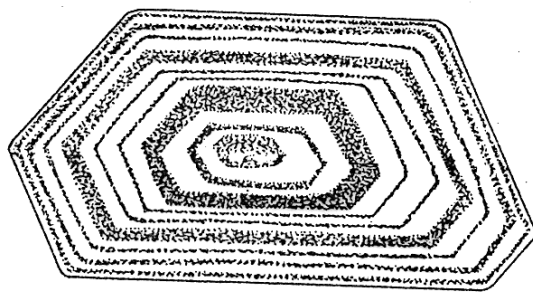
Rys. 6.1. Układ trójskładnikowy $K[AlSi_3O_8]$ – $Na[AlSi_3O_8]$ – $Ca[Al_2Si_2O_8]$

Skaleni są glinokrzemianami potasu, sodu i wapnia. Należą one do układu trójskładnikowego: $K[AlSi_3O_8]$ (skałen potasowy: ortoklaz (Or), mikroklin (Mi) wzgl. sanidyn) – $Na[AlSi_3O_8]$ (skałen sodowy: albit (Ab)) – $Ca[Al_2Si_2O_8]$ (skałen wapniowy anortyt (An)) (rys. 6.1). Człony serii $K[AlSi_3O_8]$ – $Na[AlSi_3O_8]$ to skaleni alkaliczne, zaś serii $Na[AlSi_3O_8]$ – $Ca[Al_2Si_2O_8]$ są skaleniami sodowo-wapniowymi (plagioklasy). Skaleni potasowe występują w trzech odmianach polimorficznych, co jest wynikiem różnic w stopniu ich uporządkowania strukturalnego. Maleje on w następującej kolejności: mikroklin, ortoklaz, sanidyn. Ponadto wyróżnia się adular, który stanowi odmianę morfologiczno-genetyczną. Skaleni alkaliczne tworzą ciągły roztwór stały (kryształy mieszane), który jest trwały tylko w wysokich temperaturach ($>700^\circ C$) (rys. 6.2). Obniżenie temperatury powoduje jego rozpad i powstanie charakterystycznej struktury odmieszania, tj. struktury pertytowej, określanej często skrótowną nazwą *pertyty* (charakteryzującej się przewagą skaleni potasowego) lub struktury antypertytowej (*antypertyty*). W tych ostatnich skaleni sodowy przeważa nad skaleniem potasowym. Nie wszystkie jednak pertyty powstają w wyniku procesu odmieszania; niektóre z nich stanowią produkt metasomatycznego oddziaływania roztworów zasobnych w sól na wcześniej wykrystalizowane skaleni potasowe. Z drugiej strony plagioklasy stanowią ciągły w zasadzie szereg izomorficzny; poszczególne jego człony noszą odrębne nazwy mineralogiczne: albit, oligoklaz, andezyn, labrador, bytownit, anortyt. Kryształy skaleni mają najczęściej pokrój płytkowy, listewkowy lub słupkowy. Powszechne są zblźniaczenia: od podwójnych (utworzonych niekiedy przez kryształy ortoklazu) po wielokrotne (mikroklin, plagioklasy). W plagioklazach pospolita jest też budowa pasowa (zonalna) (rys. 6.3). Barwa czystych skaleni jest zawsze jasna; zupełnie świeże są bezbarwne. Drobne wrostki, produkty odmieszania i wietrzenia, a także podstawienia izomorficzne nadają im barwy białe, żółtawe, zielonawe, różowe, czerwone, brunatne lub szare (tab. 6.2).



Rys. 6.2. Subsolidus w układzie fazowym Na-skażeń – K-skażeń w warunkach niskiego ciśnienia. Oznaczenia: MA – monalbit*, HA – albit wysokotemperaturowy, IA – albit średniotemperaturowy, LA – albit niskotemperaturowy, HS – sanidyn wysokotemperaturowy, LS – sanidyn niskotemperaturowy, IM – mikroklin średniotemperaturowy, LM – mikroklin niskotemperaturowy, S – krzywa granicznej rozpuszczalności (*solvus*)

Źródło: Smith 1974



Rys. 6.3. Budowa pasowa plagioklazów

Skaleniowce są glinokrzemianami przestrzennymi (szkieletowymi), zbliżonymi pod względem chemicznym do skałeni alkalicznych, od których różnią się większym podstawieniem izomorficznym Si^{4+} przez Al^{3+} . W związku z tym w składzie chemicznym zawierają one mniej krzemionki niż skałenie alkaliczne (tab. 6.1). Najbardziej rozpowszechnionymi skaleniowcami są: nefelin $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$ i leucyt $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$. Należą do minerałów

* Niewystępująca w przyrodzie odmiana albitu o strukturze jednoskośnej trwała wyłącznie w wysokich temperaturach rzędu 1050°C (Borkowska, Smulikowski 1973).

jasnych; są bezbarwne, białe, szare, zielonkawe, różowawe, czerwone, niebieskawe, brunatne, żółtawe. Występowanie skalenionców jest ściśle związane ze skałami magmowymi niedosyconymi krzemionką, a zasobnymi w alkalia. Krystalizują z magmy w miejsce skaleni alkalicznych lub razem z nimi. Są składnikami m.in. syenitów nefelinowych (fojaitów), fonolitów, cieszynitów i skał pokrewnych oraz law skalenioncowych (np. leucytytów, nefelinitów) i innych skał alkalicznych.

Tabela 6.2

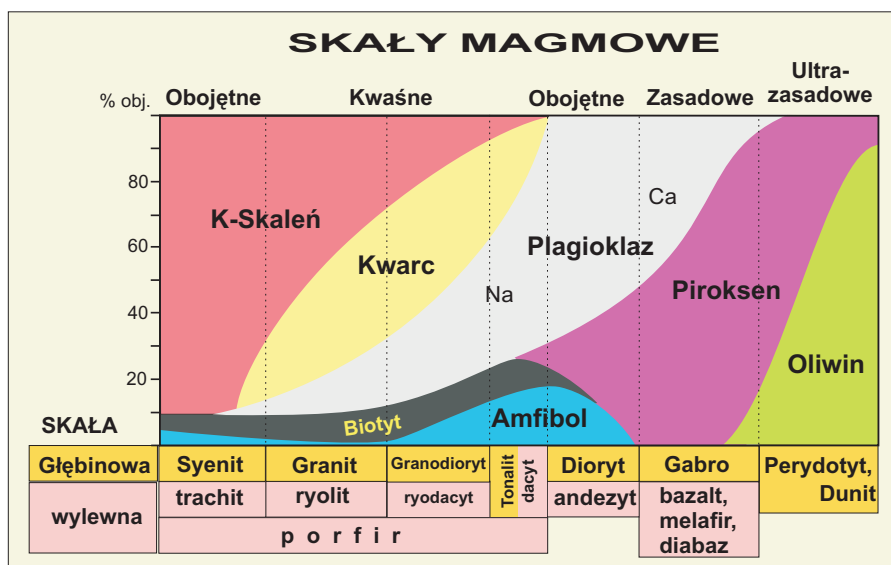
Podstawowe cechy makroskopowe minerałów grupy skaleni przydatne w ich identyfikacji

Cecha minerału	Skalenie potasowe			Skalenie sodowo-wapniowe (plagioklasy)	
	Sanidyn	Ortoklaz	Mikroclin	Albit	Anortyt
	K[AlSi ₃ O ₈]			Na[AlSi ₃ O ₈]	Ca[Al ₂ Si ₂ O ₈]
Barwa	bezbarwna, biaława, szarawa	czerwonawa, biaława, kremowo-biała	biała, szarawa, żółtawa, czerwonawa, zielona (amazonit)	dla albitu: biała, kremowobiała, białoszara, ze wzrostem zawartości wapnia – szara, ciemnoszara. Barwa labradoru: zielononiebieska (pseudochromatyzm)	
Połysk	szklisty, tłusty	szklisty, perłowy	szklisty, perłowy	szklisty, tłustawy, perłowy, migotliwy (labrador)	
Łupliwość	doskonała (001) oraz nieco słabsza (010); ślady jednej i drugiej łupliwości przecinają się pod kątem prostym w sanidynie i ortoklacie, pod kątem zbliżonym do prostego w mikroclinie oraz różniącym się o 1–4° – w plagioklazach				
Twardość	6	6	6	we wszystkich plagioklazach 6 – 6,5	
Gęstość [g/cm ³]	2,5–2,6	2,5–2,6	2,5–2,6	2,63	2,76

Źródłem surowców skalenionowych mogą być skały pochodzenia magmowego i metamorficznego, jak też osadowego. W zależności od genezy i warunków powstania oraz stopnia przeobrażenia skały te różnią się składem mineralnym i chemicznym. Ilość i rodzaj skaleni, a także innych składników mineralnych (kwarc, miki, minerały ilaste, podrzędnie występujące tlenkowe minerały żelaza i tytanu) oraz ich uziarnienie determinują podatność kopaliny na uszlachetnianie i warunkują dobór technologii wzbogacania, wpływając na parametry otrzymywanych surowców.

Najcenniejsze gatunki surowców skalenionowych uzyskuje się w wyniku przeróbki niektórych typów pegmatytów, reprezentowanych zwłaszcza przez pegmatyty granitowe. Skały te powstały na etapie pomagmowym w zakresie temperatur 800–600°C i wyróżniają się strukturą gruboziarnistą. Pegmatyty granitowe zawierają w swoim składzie głównie kwarc i skalenie potasowe, a także miki (muskowit, biotyty). Surowce skalenionowe są także pozyskiwane z kwaśnych skał magmowych, zarówno głębinowych (leukogranity, granity), jak i wylewnych (ryolity zwane w starszej literaturze porfirami kwarcowymi). Znaczenie surowcowe mają ponadto skały magmowe o pośrednim składzie chemicznym (syenity, zwłaszcza syenity nefelinowe (fojaity), trachity, fonolity), skały piroklastyczne (niektóre tufy i tufity) oraz skały osadowe (piaskowce arkozowe,

arkozy). Pierwsze z nich zawierają – obok skaleni – minerały z grupy skaleniowców, a zwłaszcza nefelin $\text{KNa}_3[\text{AlSiO}_4]_4$. Skład mineralny skał magmowych, które w największym stopniu są wykorzystywane do produkcji surowców zasobnych w alkalia, przedstawiono na rysunku 6.4.



Rys. 6.4. Skład mineralny skał magmowych

Źródło: http://home.agh.edu.pl/~szydlak/klasyfikacja_magmo.htm

Surowce skaleniowe są stosowane głównie w przemyśle ceramicznym jako topniki do produkcji wyrobów o spieczonym czerepie (porcelana stołowa i elektrotechniczna, półporcelana (porcelit), płytki *gres porcellanato* i in.), a także w przemyśle szklarskim. W tym ostatnim są przede wszystkim nośnikami Al_2O_3 . W Polsce te dziedziny przemysłu są użytkownikami ok. 95% surowców skaleniowych. Pozostałą, nieznaczną część wykorzystują przemysły: emalierski i materiałów ściernych.

Wśród różnych dziedzin przemysłu ceramicznego największym zużyciem surowców skaleniowych wyróżnia się w ostatnich latach przemysł płytek ceramicznych, a zwłaszcza płytek gres porcellanato. Wiąże się to z dynamicznym rozwojem tej wytwórczości w Polsce, a także z dużym udziałem omawianych surowców w masach ceramicznych przeznaczonych do ich produkcji, przekraczającym nawet 50%.

6.2. Surowce skaleniowe do produkcji wyrobów ceramicznych i szkła

6.2.1. Kryteria jakościowe

W przemyśle ceramicznym najwyższe wymagania stawiane są surowcom skaleniowym do produkcji porcelany stołowej i elektrotechnicznej (tab. 6.3).

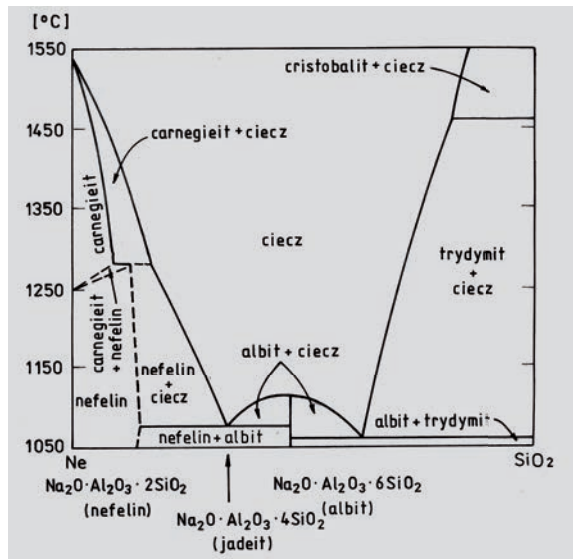
Tabela 6.3

Wymagania w odniesieniu do surowców skaleniowych *sensu stricto* przeznaczonych dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego

Źródło: Szymański 1989

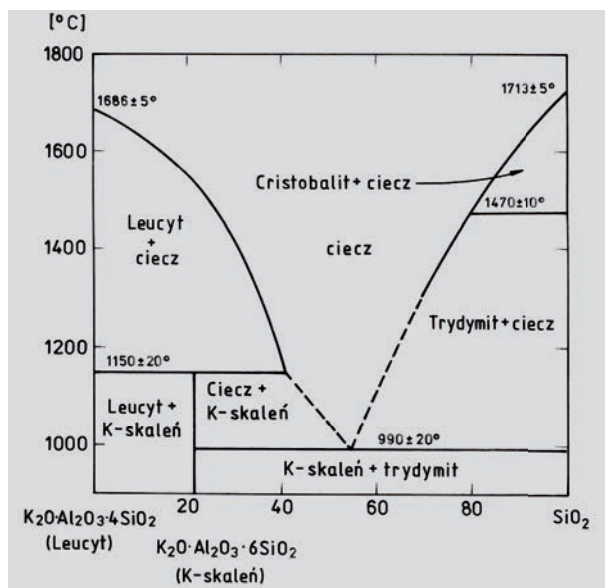
Parametr	Porcelana elektrotechniczna	Porcelana stołowa	Szkoło i inne wyroby ceramiczne
$Fe_2O_3+TiO_2$ [%, maks.]	0,2	0,2	0,5
K_2O/Na_2O (min.)	5	2	1,2
Na_2O/CaO (min.)	5,25	5,25	5,25
$Al_2O_3/(K_2O+Na_2O)$	1,4–1,6	1,3–1,6	1,3–1,6

Podobnie jak i przy wytwarzaniu innych wyrobów ceramicznych, surowce te spełniają rolę topników. Z tego więc względu w surowcach skaleniowych nie powinien występować anortyt $Ca[Al_2Si_2O_8]$, którego temperatura topienia jest wysoka ($1550^\circ C$). Temperatura topienia skaleni alkalicznych jest znacznie niższa. Skaleń sodowy $Na[AlSi_3O_8]$ topi się kongruentnie w temperaturze $1118^\circ C$ (rys. 6.5), natomiast skaleń potasowy $K[AlSi_3O_8]$ – inkongruentnie w $1150^\circ C$, tworząc leucyt $K[AlSi_2O_6]$ i stop wzbogacony w krzemionkę (rys. 6.6). W czasie wypalania wyrobów porcelanowych powstający kosztom skaleni stop krzemianowy oddziałuje na fazę stałą i częściowo ją rozpuszcza. Proces ten rozpoczyna się w temperaturze ok. $1150^\circ C$. Faza stała w tych wyrobach składa się głównie z kwarcu i mullitu pierwotnego (zwanego też, z uwagi na cechy morfologiczne, mullitem łuskowym). Ten ostatni powstaje w tworzywie porcelanowym w wyniku termicznego rozkładu kaolinitu.



Rys. 6.5. Układ fazowy $Na[AlSiO_4] - SiO_2$

Źródło: Ehlers 1972



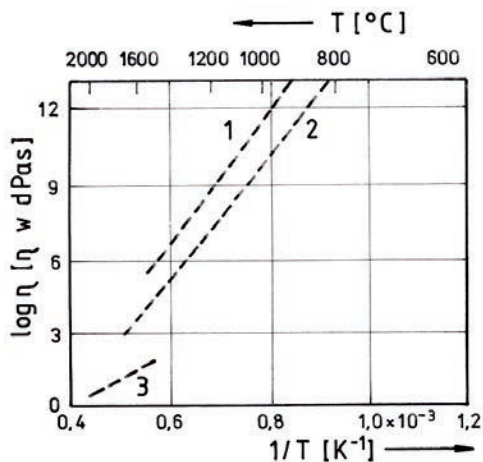
Rys. 6.6. Układ fazowy $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6] - \text{SiO}_2$

Źródło: wg Levina i in. 1974

Oddziaływanie stopu krzemianowego prowadzi do pożądanego zagęszczenia i obniżenia porowatości tworzywa ceramicznego. Z fazy ciekłej krystalizuje także mullit wtórny o charakterystycznym, igielkowym pokroju (fot. 6.1). Jego obecność zapewnia wyrobom porcelanowym i innym silnie spieczonym wyrobom ceramicznym odpowiednią wytrzymałość mechaniczną i korzystne właściwości elektryczne oraz odporność chemiczną i termiczną.

Tradycyjnie do produkcji porcelany stołowej i elektrotechnicznej chętniej stosowane są surowce skaleniowe charakteryzujące się przewagą K_2O nad Na_2O . Wymagania te wynikają z przesłanek technologicznych. Wyroby porcelanowe, które są wyrobami cienkościennymi, mogą ulegać deformacji podczas długotrwałego wypalania w piecu tunelowym. Wiąże się to ze znacznym udziałem fazy ciekłej w tworzywie porcelanowym, zwłaszcza w końcowym etapie tego procesu. Udział ten dochodzi wówczas do ok. 60%. Stop skaleniowy powinien zatem odznaczać się dużą lepkością, która stosunkowo mało zmienia się w zależności od temperatury. W porównaniu ze skalem sodowym warunki takie lepiej spełnia stop powstający w wyniku rozkładu skalenia potasowego (rys. 6.7). Te korzystne właściwości spowodowane są m.in. inkongruentnym charakterem tego ostatniego procesu (rys. 6.6) i związaną z tym dużą lepkością fazy ciekłej. Przeciwdziała ona deformacji tworzywa w wysokich temperaturach w toku procesu jego wypalania. Tworzywa porcelanowe, które zostały wyprodukowane z zestawów surowcowych zawierających surowiec skaleniowy o stosunkowo wysokiej wartości modułu $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$, nie są tak wrażliwe na wahania temperatury wypalania w porównaniu z zastosowaniem w zestawie surowca skaleniowego o niskiej wartości tego modułu. Stąd też surowce skaleniowe charakteryzujące się przewagą K_2O nad Na_2O są powszechnie stosowane w tradycyjnych technologiach przemysłu porcelany stołowej (tab. 6.3). W jeszcze większym

stopniu produkcja porcelany elektrotechnicznej wymaga stosowania surowców skaleniowych zasobnych w skalenie potasowe. Jest to istotne zwłaszcza w przypadku porcelany wysokonapięciowej. Obecność sodu w fazie szklistej pogarsza bowiem właściwości elektryczne tworzywa i jest przyczyną jego starzenia się.



Rys. 6.7. Zależność lepkości stopów krzemianowych od temperatury dla: 1 – K-skalenia, 2 – Na-skalenia, 3 – Ca-skalenia

Źródło: Salmang, Scholze 1982

Wyczerpywanie się złóż wysokogatunkowych kopalin skaleniowych o dużej zawartości K_2O zmusza do wprowadzania zmian w technologii produkcji niektórych wyrobów ceramicznych. Jest to m.in. przyczyną coraz szerszego stosowania surowców zasobnych w alkalia o większej, aniżeli dotąd, zawartości Na_2O . Takie możliwości istnieją np. w technologii produkcji porcelany i płytek gres porcellanato metodą szybkościowego wypalania. Ponadto, w przypadku wytwarzania niektórych, niższej jakości płytek ceramicznych możliwe jest stosowanie surowców skaleniowych-kwarcowych o podwyższonej zawartości Fe_2O_3 . Takim surowcem są np. frakcje drobnoziarniste oddzielane podczas produkcji z granitów kruszywa łamanego dla celów budownictwa drogowego i kolejowego.

Surowce skaleniowe i skaleniowcowe stosowane w przemyśle szklarskim, w przeciwieństwie do przemysłu ceramiki szlachetnej i technicznej, stanowią nośnik Al_2O_3 i Na_2O . Powinny więc charakteryzować się wysoką zawartością albitu (w przypadku surowców skaleniowych) lub nefelinu (w przypadku surowców skaleniowcowych otrzymywanych zwłaszcza ze syenitów nefelinowych). Stopy uzyskane ze skalenia sodowego wyróżniają się ponadto większą – w porównaniu ze skaleniem potasowym – reaktywnością względem kwarcu. Surowce skaleniowe i skaleniowcowe przeznaczone dla przemysłu szklarskiego powinny charakteryzować się możliwie niską temperaturą topienia przy odpowiednio wysokiej i stabilnej zawartości Al_2O_3 . Pierwszy z tych warunków zadecydował, że są one stosowane w przemyśle szklarskim w szerszym zakresie aniżeli techniczny tlenek glinu, który – co prawda – wyróżnia się dużą czystością chemiczną, ale topi się w bardzo wysokiej temperaturze rzędu $2050^\circ C$.

Od surowców zasobnych w alkalia, stosowanych zarówno w przemyśle ceramicznym, jak i szklarskim, wymaga się niskiej zawartości tlenków barwiących takich jak Fe_2O_3 i TiO_2 . Przykładowo, w surowcach do produkcji porcelany udział Fe_2O_3 nie powinien przekraczać 0,15% mas., zaś TiO_2 – 0,05% mas. (sumarycznie 0,2% mas.; tab. 6.3). Jeszcze bardziej ostre wymagania stawiane są surowcom skaleniowym i skaleniowcowym do produkcji wysokogatunkowych szkieł, np. szkła do wytwarzania ekranów kolorowej TV ($\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,08\%$ mas.). Otrzymanie surowców o tak korzystnych parametrach wymaga wielostopniowej separacji magnetycznej i flotacji uprzednio rozdrobnionej (kruszenie, mielenie) kopaliny. Taka technologia jest stosowana tylko przez niektórych producentów surowców skaleniowych i skaleniowcowych najwyższej jakości.

6.2.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Krajowe i importowane surowce skaleniowe

Największym krajowym dostawcą surowców skaleniowych, oferowanych w postaci grysów i mączek skaleniowo-kwarcowych, są Strzeblowskie Kopalnie Surowców Mineralnych w Sobótce (Dolny Śląsk) (fot. 6.2, 6.3). Są one pozyskiwane z leukogranitu (fot. 6.4), który poddawany jest procesowi kruszenia i przesiewania oraz mielenia i klasyfikacji ziarnowej. W związku ze znaczną zmiennością jakości kopaliny stabilność składu chemicznego poszczególnych gatunków (tab. 6.4) jest uzyskiwana poprzez mieszanie w odpowiednich proporcjach urobku górniczego pochodzącego z różnych partii złoża. Zawartość Fe_2O_3 w najlepszych, aktualnie produkowanych gatunkach została obniżona przez producenta do 0,2–0,3% mas.

Wśród zagranicznych dostawców surowców skaleniowych na rynek polski od kilku ostatnich lat dominują Czechy. Sprowadzane surowce to w głównej mierze koncentraty skaleni potasowych pozyskiwane z okrucowych złóż piasków i żwirów skaleniowych na drodze mielenia i separacji elektromagnetycznej (złóż Halámky na południu Czech) oraz surowce o charakterze sodowo-potasowym produkowane z granitu aplitowego w procesie prostej przeróbki mechanicznej (złóż Krásno w zachodnich Czechach; fot. 6.5).

W ostatnich latach jednym z ważniejszych dostawców surowców skaleniowych na rynek polski, głównie o charakterze sodowym, stała się też Turcja. Przedmiot importu z tego kraju stanowią zarówno surowce w stanie nieprzetworzonym, poddane jedynie podstawowym operacjom przeróbczym (kruszenie i mielenie), o których atrakcyjności decyduje wysoka zawartość alkaliów i niski udział tlenków barwiących w kopalinie, jak również najwyższej klasy – pozyskiwane metodą flotacyjną – koncentraty skalenia sodowego. Uzyskane w wyniku tego ostatniego procesu surowce zawierają nie więcej aniżeli 0,01–0,04% mas. Fe_2O_3 oraz maksymalnie 0,02–0,05% mas. TiO_2 .

Najwyższej czystości surowce skaleniowe pozyskiwane są w krajach skandynawskich głównie na drodze wzbogacania flotacyjnego i magnetycznego. Prekursorem produkcji flotacyjnych koncentratów skaleniowych w Europie jest Finlandia, dostarczająca na rynek – m.in. polski – znany, otrzymywany z pegmatytów granitowych surowiec marki FFF (*Finnish Flotation Feldspar*). Wyjściowa kopalina charakteryzuje się wysoką zawartością skaleni, stabilnym składem mineralnym i niskim udziałem tlenków żelaza (maks. 0,1% mas.). Oferowane gatunki surowca skaleniowego są stosowane przede wszystkim do produkcji szkła, gdzie pełnią rolę

nośnika Al_2O_3 , a także – dzięki wysokiej zawartości alkaliów – wprowadzane są jako topnik do szkliv ceramicznych. Na drodze flotacji urobku pegmatytowego wytwarzane są również koncentraty skaleniowe w Norwegii (surowce skaleniowe: potasowy Norfloat K i sodowy Norfloat Na), z których korzysta polski przemysł ceramiczny i szklarski.

Tabela 6.4

Skład chemiczny surowców skaleniowych i skaleniowcowych stosowanych w polskim przemyśle ceramicznym i szklarskim

Składnik	Surowiec skaleniowo-kwarcowy			Surowiec skaleniowy		Surowiec skaleniowcowy
	Mączka M-0,2/I/2 Strzeblowskie KSM	Mączka Ž65K20 KMK Granit (Czechy)	Kalemaden (Turcja)	Mączka FFF K8 28M SP Minerals (Finlandia)	Mączka po flotacji Esan (Turcja)	Mączka gatunek szklarski North Cape Minerals (Norwegia)
	[% mas.]					
SiO_2	75,0	73,3	71,2	65,8	71,5	57,0
Al_2O_3	14,0	14,4	16,4	19,1	17,6	23,8
K_2O	4,0	9,2	0,5	8,2	0,3	9,0
Na_2O	3,5	1,8	9,1	4,8	9,8	7,9
Fe_2O_3	<0,50	0,18	0,12	0,10	0,05	0,10
TiO_2	<0,05	0,05	0,05	0,004	0,04	0,10
CaO	<0,50	0,31	0,54	1,30	0,30	1,30
MgO	<0,50	0,05	0,13	0,003	0,20	n.o.
K_2O/Na_2O	1,1	5,1	0,05	1,7	0,03	1,1

n.o. – nie oznaczono

Surowce skaleniowe z odpadów granitowych

Źródło surowców skaleniowych niższej jakości mogą stanowić różnego rodzaju odpady przemysłu surowców skalnych. W związku z deficytem potasowych surowców skaleniowych na rynku krajowym wielokrotnie i na szeroką skalę podejmowano badania nad możliwością ich pozyskiwania z drobnych frakcji ziarnowych (zwykle 0–2 mm, 0–4 mm, niekiedy 0–16 mm, 0–25 mm lub 0–30 mm), powstających w procesie produkcji kruszyw łamanych, głównie granitowych, przykładowo w dolnośląskich kopalniach Gniewków i Rogoźnica (fot. 6.6, 6.7). Przeprowadzone prace wykazały, że przy zastosowaniu właściwych procesów przeróbki możliwe jest uzyskanie odpowiedniej jakości koncentratów skaleniowych dla przemysłu szklarskiego i ceramicznego (tab. 6.5). Koncentraty te były wykorzystywane w polskim przemyśle ceramicznym w latach 1995–98.

Aktualnie dużym zainteresowaniem tego przemysłu, zwłaszcza producentów płytek ceramicznych, cieszą się drobnoziarniste odpady granitowe, odbierane przez użytkowników

w stanie surowym. Ze względu na wysoką zawartość Fe_2O_3 przekraczającą nawet 2% (tab. 6.5) znajdują one zastosowanie w zestawach surowcowych do produkcji płytek ceramicznych o ciemnej barwie.

Tabela 6.5

Skład chemiczny odpadów granitowych i otrzymanych z nich w procesie separacji elektromagnetycznej mączek skaleniowo-kwarcowych o uziarnieniu 0,1–0,5 mm

Źródło: Ciechański, Sokołowski 1995

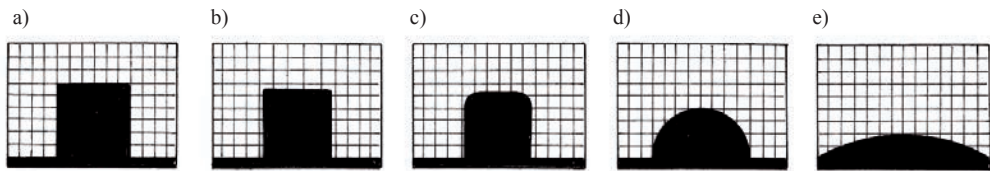
Składnik	Gniewków		Graniczna		Rogoźnica II	
	odpad	mączka	odpad	mączka	odpad	mączka
	[% mas.]					
SiO_2	72,43	75,94	74,15	77,02	73,67	77,56
Al_2O_3	13,62	12,98	13,15	13,25	13,61	13,10
Fe_2O_3	2,63	0,36	2,00	0,10*	2,18	0,16
TiO_2	0,22	0,03	0,26	0,08	0,02	0,004
CaO	1,30	1,33	1,57	1,55	1,27	1,02
MgO	0,32	0,09	0,68	–	0,39	0,33
K_2O	4,90	4,97	4,30	4,00	5,16	5,18
Na_2O	3,37	3,60	3,40	3,95	3,09	3,27
strata prażenia	1,12	0,42	0,49	0,31	0,64	0,31

* po II stopniu separacji

6.3. Metody badania niektórych właściwości technologicznych surowców skaleniowych

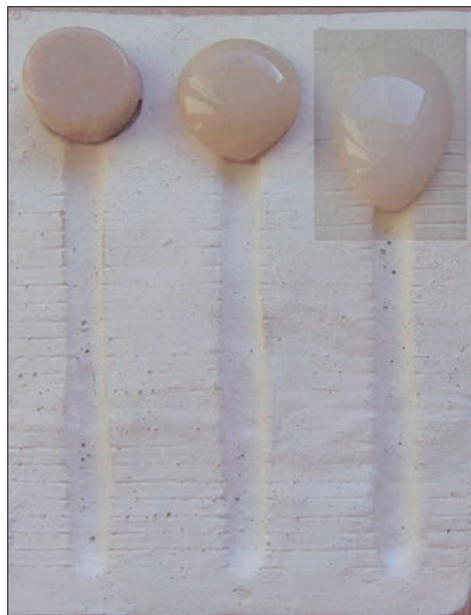
Ważną właściwością decydującą o przydatności surowców skaleniowych do produkcji wyrobów ceramicznych jest – obok składu chemicznego – ich zachowanie się podczas ogrzewania. Charakterystyczne cechy termiczne tych surowców najczęściej są rejestrowane przy zastosowaniu mikroskopu wysokotemperaturowego. Badania te można wykonać posługując się metodyką badań szklivi i topników ceramicznych (wg normy BN-81/7001-01), a także – metodyką badań popiołów ze spalania węgla kamiennego i brunatnego (PN-82/G-04535). Badania metodą mikroskopu wysokotemperaturowego polegają na obserwacji i fotograficznej rejestracji zmian konturów próbki, zachodzących wraz ze wzrostem temperatury. Umożliwiają one określenie wartości charakterystycznych temperatur, takich jak: temperatura spiekania, mięknięcia, topienia i płynięcia (rys. 6.8).

Jak już podano w podrozdziale 6.2.1, ważnym parametrem technologicznym surowców skaleniowych jest lepkość otrzymanych z nich stopów krzemianowych. Pomiar bezwzględnej wartości lepkości w wysokich temperaturach jest jednak trudny do przeprowadzenia; nie bez znaczenia jest też wysoki koszt takich badań. W związku z tym do oceny lepkości surowców skaleniowych stosuje się tzw. wiskozymetr rynnowy (rys. 6.9).



Rys. 6.8. Pastylka surowca skaleniowego w analizie metodą mikroskopu wysokotemperaturowego. Temperatura: a – otoczenia, b – maksymalnego spiczenia, c – początku mięknięcia, d – topienia, e – płynięcia

Jest to płytka ceramiczna wykonana z masy porcelanowej lub szamotowej, wypalona na biskwit, w której odcisnięty jest jeden lub kilka rowków o długości od 80 do 150 mm i głębokości 2–3 mm. Próbkę badanego surowca skaleniowego w postaci pastylki wprowadza się do zagłębienia na początku rowka. Płytkę pomiarową umieszcza się w piecu pod kątem 45° względem podłoża. Dla danej serii pomiarów parametry wypalania, takie jak: szybkość ogrzewania, maksymalna temperatura i czas przetrzymywania w maksymalnej temperaturze powinny być stałe. Stała musi być też masa badanych próbek. Po wypaleniu i ostudzeniu płytki pomiarowej mierzy się długość strugi powstałej w wyniku stopienia każdego surowca. Im dłuższa jest struga powstałego stopu (a więc nastąpił szybszy spływ), tym jego lepkość jest mniejsza. Metoda badania spływu stopu polega więc na pomiarze płynności stopionego surowca skaleniowego w danej temperaturze, która jest odwrotnością lepkości.



Rys. 6.9. Zróżnicowana rozplywność surowców skaleniowych określona przy użyciu wiskozymetru rynnego

Bibliografia

- Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2000-2004*. Praca zbiorowa pod red. R. Ney i T. Smakowskiego. Wyd. Pracownia Polityki Surowcowej IGSMiE PAN, Kraków 2006.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991, *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973, *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Ciechański S., Sokołowski M., 1995, *Możliwości i warunki zagospodarowania odpadów z eksploatacji i przeróbki surowców skalnych*. Mat. Konf. „Problemy zagospodarowania odpadów mineralnych”, Wisła, 91–106.
- Ehlers E.G., 1972, *The interpretation of geological phase diagrams*. W.H. Freeman and Company. San Francisco.
- Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F., 1974, *Phase diagrams for ceramists*. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, USA.
- Lewicka E., Glapa W., Wyszomirski P., 2005, *Górnictwo i przeróbka kopalin skaleniowych*. W: R. Ney (red.): *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce krzemionkowe i skaleniowe*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Salmang H., Scholze H., 1982, *Keramik. Teil 1: Allgemeine Grundlagen und wichtige Eigenschaften*. Springer-Verlag. Berlin–Heidelberg–New York.
- Smith J.V., 1974, *Feldspar minerals, 1. Crystal structure and physical properties*. Springer Verlag. Heidelberg.
- Szymański A., 1989, *Technical mineralogy and petrography*. PWN Warszawa, Elsevier Amsterdam–Oxford–New York–Tokyo.
- http://home.agh.edu.pl/~szydlak/klasifikacja_magmo.htm

7. Surowce ilaste

7.1. Wiadomości ogólne

Surowcami ilastymi nazywamy surowce, których głównymi – a niekiedy niemal wyłącznie – składnikami mineralnymi są minerały ilaste. Dla wielu zastosowań wymagają one przeróbki kopaliny (np. kaolinów pierwotnych, piaskowców kaolinitowych). Skały ilaste są skałami osadowymi pochodzenia sedymentacyjnego lub wietrzeniowego, które zawierają ponad 50% frakcji pelitowej (tj. o uziarnieniu poniżej 0,01 mm). Występują one pospolicie w częściach skorupy ziemskiej objętych procesami wietrzenia (głównie chemicznego) w warunkach umiarkowanego klimatu. Minerały ilaste w większości reprezentowane są przez krzemiany i glinokrzemiany warstwowe (*fylokrzemiany* i *fyloglinokrzemiany*), zawierające w warstwie oktaedrycznej jony glinu i – niekiedy magnezu oraz żelaza. W surowcach ilastych dla ceramiki najczęściej występującymi minerałami ilastymi są: minerały grupy kaolinitu – kaolinit, haloizyt i dickit, hydromiki – głównie illit, smektyty – montmorillonit, beidellit i pokrewne, a także chloryty oraz minerały o strukturze mieszanopakietowej (głównie typu illit/smektyt). Specyficzna budowa wewnętrzna minerałów ilastych oraz mała wielkość ich ziaren sprawiają, że surowce ilaste wykazują plastyczność po zarobieniu wodą. Klasyfikacja strukturalna minerałów ilastych opiera się na typie pakietu, wielkości jego ładunku oraz sposobie obsadzenia warstwy oktaedrycznej (tab. 7.1).

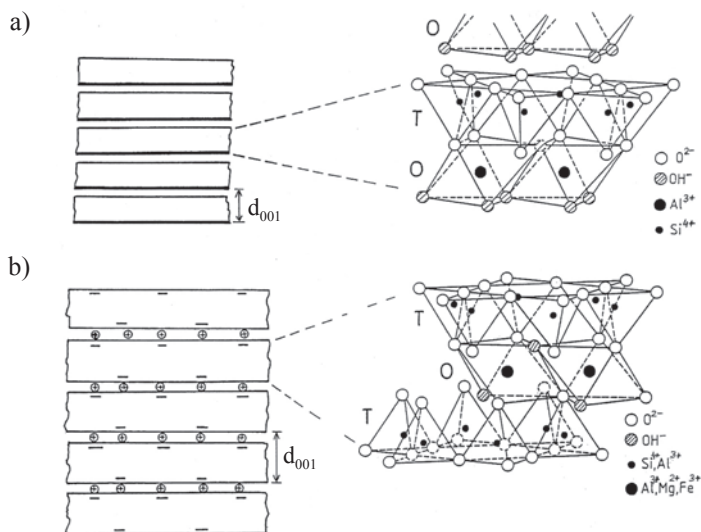
Tabela 7.1

Charakterystyka najważniejszych minerałów ilastych

Źródło: Jasmund, Lagaly 1991

Typ pakietu	Grupa	Ładunek pakietu	Odległość między-płaszczyznowa d_{001} (Å)	Przykłady minerałów
1:1	kaolinitu	0	ok. 7	kaolinit, haloizyt
2:1	smektytu	od -0,2 do -0,6	12,5–15,0	montmorillonit, beidellit
2:1	illitu (hydromik)	-1	ok. 10	illit
2:1:1	chlorytu	zmienny	ok. 14	klinochlor

Minerały grupy kaolinitu są hydroksykrzemianami glinu o strukturze pakietowej typu 1:1 i braku ładunku pakietu (tab. 7.1, rys. 7.1). Pakiety w strukturze tego minerału mogą być ułożone w odmienny sposób, stąd też spotyka się kaolinit o różnym stopniu uporządkowania struktury: trójskośny o uporządkowanej strukturze (kaolinit Tc) i pseudojednoskośny o zaburzonej strukturze (kaolinit D¹⁾). Wielkość ziaren kaolinitu mieści się zwykle w przedziale 2–10 μm, przy czym odmiany o uporządkowanej strukturze są z reguły bardziej gruboziarniste, a odmiany o strukturze zaburzonej – bardziej drobnoziarniste (rys. 7.2).

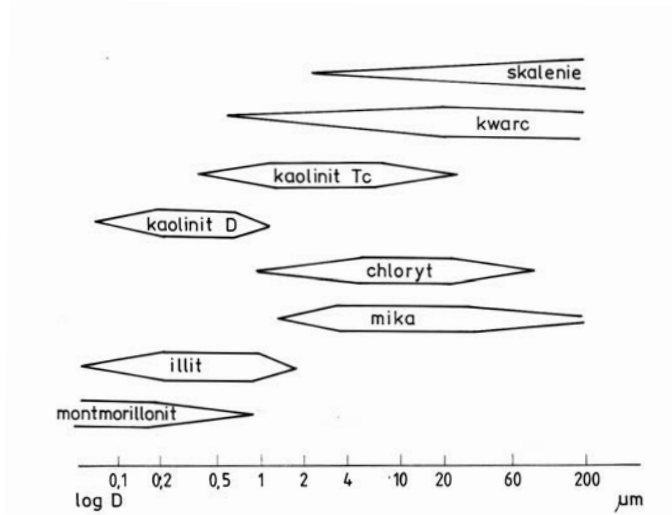


Rys. 7.1. Fragment struktury minerałów ilastych (Jasmund, Lagaly 1993): a) – o pakiecie typu 1:1, b) – o pakiecie typu 2:1. T – warstwa tetraedryczna, O – warstwa oktaedryczna, d₀₀₁ – odległość między pakietami

Kaolinit cechuje się stałym składem chemicznym, zgodnie z ogólnym wzorem $Al_4[(OH)_8Si_4O_{10}]$ i zawiera 46,54% SiO₂, 39,50% Al₂O₃ i 13,96% H₂O. Inne minerały tej grupy: dickit i nakryt, różnią się od kaolinitu jedynie strukturą krystaliczną i przynależnością do układu krystalograficznego. Haloizyt od kaolinitu różni się tylko sposobem ułożenia pakietów, który dla tego pierwszego minerału jest całkowicie nieuporządkowany. Odległości międzypłaszczyznowe d₀₀₁ dla minerałów grupy kaolinitu wynoszą ok. 7 Å.

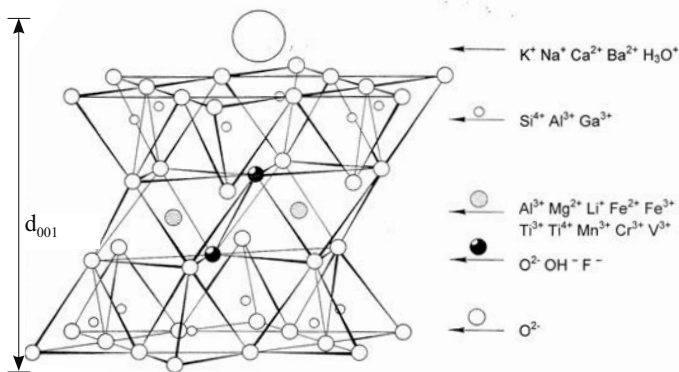
Hydromiki są hydroksyglinokrzemianami glinu i żelaza, rzadziej magnezu, cechującymi się pakietami typu 2:1 i ładunkiem ok. –1. Najważniejszym minerałem ilastym tej grupy jest illit, będący minerałem o strukturze miki (rys. 7.3), ale zawierającym w porównaniu z nią mniej potasu, zastąpionego częściowo przez jon hydroniowy H₃O⁺, a więcej krzemu. Tworzy on zwykle ziarna o wielkości rzędu 0,5–2 μm. Jego skład chemiczny zmienia się w dość szerokich granicach (uproszczony wzór: $(K, H_3O^+)Al_2[(OH)_2]AlSi_3O_{10}$). Odległość międzypłaszczyznowa d₀₀₁ dla minerałów grupy illitu wynosi ok. 10 Å.

¹⁾ Określany w starszej literaturze jako kaolinit pM.



Rys. 7.2. Zakresy wielkości ziaren minerałów występujących w skałach ilastych

Źródło: Stoch 1974

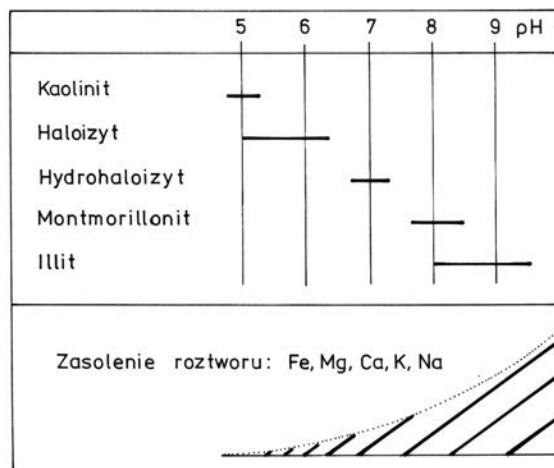


Rys. 7.3. Struktura muskowitu
Objaśnienia: d_{001} – odlegość między pakietami

Źródło: Grim 1953

Smektyty (minerały grupy smektytu, dawniej nazywane minerałami grupy montmorillonitu) są także hydroksyglinokrzemianami warstwowymi glinu, żelaza i magnezu, cechującymi się pakietami typu 2:1 (rys. 7.1) i ładunkiem od $-0,2$ do $-0,6$. Wskutek tego struktura smektytu jest strukturą pęczniącą. Smektyty tworzą na ogół ziarna o wielkości poniżej $0,5 \mu\text{m}$, stąd wykazują największą plastyczność spośród wszystkich minerałów ilastych. Ich skład chemiczny jest bardzo zróżnicowany. Wykazują one diadochię głównie w warstwie oktaedrycznej, a także w tetraedrycznej. Charakteryzują się zdolnością przyjmowania drobin wody oraz kationów wymiennych (głównie wapniowych i magnezowych, rzadziej sodowych), kompensujących ładunek pakietu, do przestrzeni międzypakietowych. Odległości międzypłaszczyznowe d_{001} dla smektytów wapniowych wynoszą ok. 15 \AA , a dla smektytów sodowych ok. $12,5 \text{ \AA}$.

Kopaliny ilaste są urozmaiconą grupą skał powszechnie występujących na terenie Polski. Zwykle określa się je terminem *ił* lub *gлина* (ten ostatni w naukach o Ziemi stosowany jest głównie w odniesieniu do morenowych czwartorzędowych utworów polodowcowych), niekiedy także określenie *glinka*, *ilowiec*, *łupek ilasty*. Ich geneza wiąże się z wietrzeniem chemicznym w strefie klimatu umiarkowanego. Rodzaj powstających minerałów ilastych wynika z typu wietrzejącej skały macierzystej oraz chemizmu (pH, stężenie jonów metali w roztworach wodnych) środowiska wietrzeniowego i sedymentacyjnego (rys. 7.4). Przykładowo, kaolinit powstaje przy pH ok. 5 i niskim stężeniu alkaliów i ziem alkalicznych, illit przy pH > 8 i znacznym stężeniu pierwiastków alkalicznych, a smektyty w warunkach pośrednich. Do rzadkości należą jednak skały ilaste, w których występuje tylko jeden minerał ilasty. W większości przypadków skały ilaste odznaczają się urozmaiconym składem mineralnym. Oprócz minerałów ilastych zawierają one z reguły znaczne ilości kwarcu oraz – w mniejszym stopniu – większe detrytyczne łuski mik. W zmiennych ilościach mogą występować w nich niezwiertzałe skalenie, minerały węglanowe (kalcyt, dolomit), tlenkowe i siarczkowe minerały żelaza (np. goetyt, hematyt, piryt), tytanu (anataz) oraz gips. Zazwyczaj obecna jest także substancja organiczna, której ilość może być bardzo zróżnicowana.



Rys. 7.4. Trwałość minerałów ilastych w środowisku ich powstawania w warunkach różnego pH

Źródło: Stoch 1974

Ze względu na przeważającą zawartość określonego minerału ilastego wyróżnia się następujące, najważniejsze rodzaje surowców ilastych:

- surowce ilaste zasobne w kaolinit (kaoliny, ily kaolinitowe białe i jasno wypalające się, ogniotrwałe ily kaolinitowe, ogniotrwałe łupki kaolinitowe),
- ily (gliny) barwnie wypalające się (kamionkowe, dla ceramiki budowlanej, szklivne, do produkcji kruszyw lekkich, do produkcji cementu) często o charakterze polimineralnym, niekiedy z illitem jako głównym składnikiem,
- surowce ilaste zasobne w smektyty (bentonity, ily bentonitowe, ily montmorillonitowe).

Aktualnie w Polsce eksploatuje się ponad 400 złóż kopalin ilastych, przy czym zdecydowaną większość (96%) stanowią złoża kopalin ilastych dla ceramiki budowlanej (cegły, pustaki, dachówki itp.). Wykorzystywane są kopaliny o różnym składzie mineralnym, odmiennym wieku i zróżnicowanej genezie. Szlachetniejsze ich odmiany są przeznaczane do produkcji surowców ilastych dla ceramiki szlachetnej i elektrotechnicznej, płytek ceramicznych, ceramicznych wyrobów sanitarnych, szamotowych wyrobów ogniotrwałych oraz wyrobów kamionkowych i klinkierowych. W niewielkim stopniu są wykorzystywane do produkcji kruszyw lekkich lub do produkcji cementu. Ograniczone zastosowanie w ceramice – głównie jako plastyfikatory niektórych surowców i mas ceramicznych – mają surowce ilaste zasobne w smektyty. Ich głównym przeznaczeniem jest odlewnictwo, gdzie pełnią rolę składników wiążących masy formierskie. Generalnie jednak są one wykorzystywane – zarówno w stanie surowym, jak i po przetworzeniu – w wielu dziedzinach przemysłu i gospodarki, m.in. do sporządzania płuczek wiertniczych, do wybielania, dezodoryzacji i oczyszczania olejów roślinnych i zwierzęcych, oczyszczania i filtracji piwa i wina, do produkcji detergentów, ściółki (podsypki higieniczne) dla zwierząt domowych, a także jako nośniki pestycydów i katalizatorów i in.

7.2. Kaoliny jako surowiec ceramiki szlachetnej

Podstawowymi surowcami ilastymi do produkcji ceramiki szlachetnej (porcelana, porcelit) są surowce biało wypalające się. Główne znaczenie odgrywają kaoliny szlamowane, chociaż w przypadku produkcji wyrobów fajansowych i porcelitowych ważne są także ily biało lub jasno wypalające się. Kaoliny szlamowane wyróżniają się wysoką zawartością Al_2O_3 (powyżej 32%) i nieznaczną domieszką tlenków barwiących, głównie Fe_2O_3 i TiO_2 , nieprzekraczającą 1,5%. Preferowane są odmiany bardziej plastyczne, o odpowiednio wysokiej wytrzymałości na zginanie.

7.2.1. Kryteria jakościowe

Kaoliny szlamowane uzyskuje się przez przeróbkę kaolinów pierwotnych (rezydualnych) lub wtórnych, a także piasków i piaskowców kaolinitowych. Podstawowym parametrem ich przydatności jest zawartość Al_2O_3 , która powinna przekraczać 32% (co odpowiada udziałowi kaolinitu w surowcu w ilości ok. 80%, tab. 7.2). Drugim istotnym parametrem jest zawartość tlenków barwiących: udział Fe_2O_3 z reguły nie może przekraczać 1,0%, a sumaryczna zawartość $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$ powinna być niższa od 1,5%. Niska zawartość tlenków barwiących jest przyczyną wysokiej białości po wypaleniu, która przekracza 75%. Ważnym parametrem jest także plastyczność, oceniana na podstawie wytrzymałości na zginanie po wysuszeniu, która powinna wynosić przynajmniej ok. 2 MPa. Pozostaje ona w ścisłej zależności od udziału smektytów i minerałów ilastych o strukturze mieszanopakietowej (rys. 7.5), a także od tego, z jaką odmianą kaolinitu mamy do czynienia: grubiej ziarnistym kaolinitem Tc o uporządkowanej strukturze, czy drobniejszym kaolinitem D o zaburzonej strukturze (rys. 7.6). Do przeprowadzenia tej oceny najbardziej przydatna jest metoda rentgenograficzna (rys. 7.7). Gatunki kaolinów przeznaczonych dla ceramiki szlachetnej, elektrotechnicznej i sanitarnej charakteryzują się z reguły zawartością frakcji poniżej 5 μm rzędu 85%, a poniżej 2 μm rzędu 60%, podczas gdy w gatunkach do produkcji płytek ceramicznych udział frakcji o uziarnieniu poniżej 2 μm jest

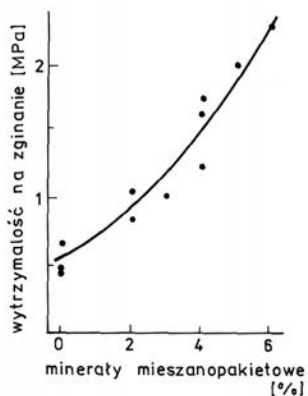
mniejszy i wynosi ok. 40%. Udział ziaren >63 µm na ogół nie przekracza kilku procent. Istotnym elementem jest zapewnienie stabilności parametrów jakościowych i ich powtarzalności.

Tabela 7.2

Parametry jakościowe kaolinów szlamowanych dla przemysłu ceramicznego produkowanych przez KSM Surmin-Kaolin i KPK Grudzeń-Las

Parametr	KSM Surmin-Kaolin				KPK Grudzeń-Las
	KOC	FKW	KOS	KSP	Grudzeń-Las
Skład chemiczny:					
Al ₂ O ₃ [%, min.]	34,3	33,7	33,3	22,4	28,4
Fe ₂ O ₃ [%, maks.]	0,51	0,52	0,35	0,29	1,25
TiO ₂ [%, maks.]	0,51	0,50	0,36	0,33	0,67
Uziarnienie:					
Zawartość ziaren >45 µm [%, maks.]	0,3	0,5	0,2	9,2	5,0*
Zawartość ziaren <2 µm [%, min.]	61	62	63	39	n.o.
Wytrzymałość na zginanie [MPa, min.]	0,7	3,1	0,8	n.o.	1,4
Białość po wypaleniu w 1230°C [%]	88	83	90	89	barwa białokremowa

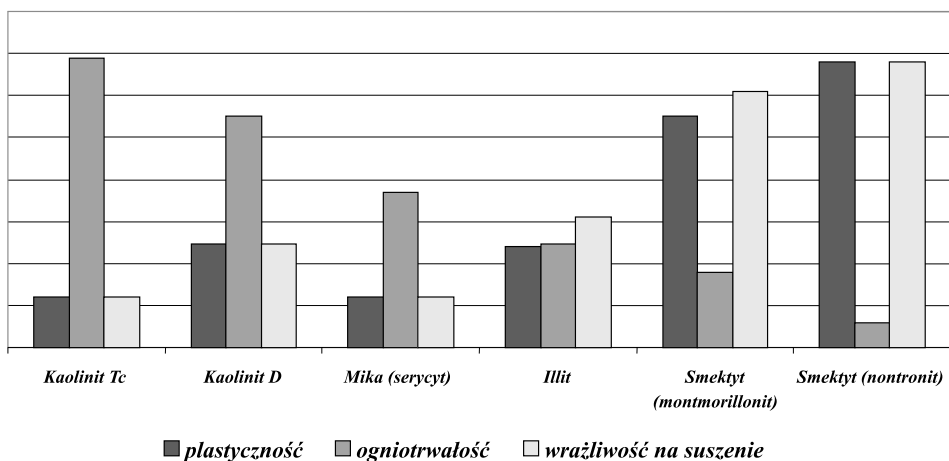
* > 63 µm, n.o. – nie oznaczono



Rys. 7.5. Wytrzymałość na zginanie surowców kaolinowych w zależności od udziału minerałów ilastych o strukturze mieszanopakietowej

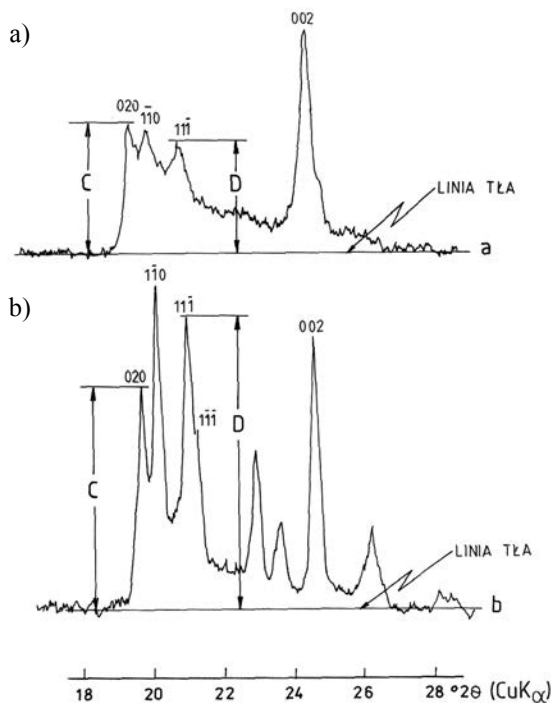
Źródło: Jasmund, Lagaly 1993

Zróżnicowane cechy kaolinu szlamowanego pochodzącego z różnych źródeł, szczególnie wielkość i wykształcenie ziaren kaolinitu decydujące o plastyczności surowca, a także właściwości powierzchniowe powodują, że gatunki kaolinu wytwarzane przez różnych producentów są porównywalne tylko w ograniczonym stopniu. Stąd bierze się zwyczaj utrzymywania specyficznych nazw handlowych poszczególnych gatunków kaolinu szlamowanego.



Rys. 7.6. Porównanie plastyczności, ogniotrwałości i wrażliwości na suszenie wybranych minerałów ilastych

Źródło: Kuch 1989



Rys. 7.7. Fragmenty dyfraktogramów rentgenowskich kaolinitu D (a) i Tc (b) z zaznaczonymi intensywnościami refleksów o wskaźnikach 020 (odcinek C) i 111 (odcinek D) używanych do wyznaczania renegograficznego wskaźnika stopnia uporządkowania struktury

Źródło: Stoch 1974

7.2.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Wśród kopalin stosowanych do produkcji kaolinów szlamowanych dla przemysłu ceramiki szlachetnej tradycyjnie wyróżnia się:

- kaoliny pierwotne (rezydualne) (fot. 7.1), będące rezultatem wietrzenia chemicznego (kaolinizacji) granitów, rzadziej gnejsów, arkoz itp. występujące *in situ* na skale macierzystej,
- kaoliny wtórne (osadowe), w przypadku gdy zwietrzelina uległa rozmyciu i niedalekiemu transportowi.

Do grupy kopalin kaolinitowych zaliczane są także skały piaszczysto-ilaste (piaskowce kaolinitowe; fot. 7.2), z których można uzyskać kaolin szlamowany. W Polsce udokumentowanych jest aktualnie 13 złóż kopalin kaolinowych, przy czym aż 10 to dolnośląskie złoża kaolinów pierwotnych i wtórnych w rejonie Strzegomia, Świdnicy i Strzelina, które obecnie nie są wykorzystywane (do 1989 r. eksploatowane było złożo Andrzej w Żarowie).

Najważniejszą kopaliną, z której pozyskuje się w Polsce kaoliny szlamowane dla przemysłu ceramicznego, są piaski i piaskowce kaolinitowe wieku kredowego, z których w procesie szlamowania kaolinit jest oddzielany od frakcji piaszczystej. Głównym źródłem surowców wykorzystywanych do produkcji szerokiej gamy kaolinów szlamowanych jest eksploatowane od ponad 40 lat złożo słabo zwięzłych piaskowców i piasków kaolinitowych Maria III (fot. 7.3) w Nowogrodzcu koło Bolesławca (Dolny Śląsk). Złożo to ma zasoby sięgające 75 mln t, a zawartość kaolinitu w kopalinie dochodzi do 20%. Jest to dobrze wykształcony gruboziarnisty kaolinit Tc (fot. 7.4), o – niestety – bardzo małej plastyczności (wytrzymałość na zginanie zaledwie rzędu 0,7 MPa). Główny składnik szkodliwy – żelazo – występuje na ogół w tej kopalinie w formie takich minerałów, jak: hematyt, goethyt i syderyt. Po wzbogaceniu surowiec kaolinitowy zawiera zwykle 75–80% kaolinitu i ok. 9% illitu, a reszta to kwarc. Jego skład chemiczny jest następujący: 33–35% Al_2O_3 , 0,3–0,5% Fe_2O_3 i 0,3–0,5% TiO_2 , przy białości po wypaleniu z reguły w przedziale 85–90%. W sąsiedztwie złoża Maria III funkcjonuje nowoczesny, pod koniec lat 90. XX wieku gruntownie zmodernizowany zakład przerobczy firmy KSM „Surmin-Kaolin” (fot. 7.5) produkujący różne gatunki kaolinów. Zastosowanie nowoczesnej technologii oraz znaczna elastyczność układu wzbogacania umożliwia otrzymywanie ponad 10 gatunków kaolinów wzbogaconych, głównie dla przemysłu ceramicznego, ale także dla przemysłu szklarskiego, do produkcji białego cementu, dla przemysłu papierniczego, jak również dla przemysłu gumowego, tworzyw sztucznych, farb i lakierów. W procesie produkcji wykorzystuje się także odpadową substancję ilastą o charakterze kaolinitowym z pobliskiego zakładu produkcji piasków szklarskich w Osiecznicy, którą otrzymuje się w wyniku przeróbki piasków kwarcowych wysokiej czystości. Wobec niskiej plastyczności kaolinów z KSM „Surmin-Kaolin” i związanej z nią niską wytrzymałością na zginanie surowce te są w ograniczonym stopniu wykorzystywane w ceramice szlachetnej, przy znacznym ich użytkowaniu w przemyśle płytek ceramicznych. W ceramice szlachetnej stosowane są natomiast głównie kaoliny importowane, które przy porównywalnych z kaolinami z KSM „Surmin-Kaolin” udziałami Al_2O_3 i tlenków barwiących, cechują się wyraźnie lepszą plastycznością (wytrzymałość na zginanie co najmniej 1,0 MPa, a nawet rzędu 3 MPa). Kaoliny szlamowane sprowadzane są z Niemiec (Saksonia, Bawaria) i Republiki Czeskiej, oraz – w mniejszej ilości – z Wielkiej Brytanii i Hiszpanii. Z Ukrainy importuje się natomiast kaoliny surowe.

Od kilku lat kaolin szlamowany otrzymywany jest też w wyniku płukania piasków szklarskich w trzech najważniejszych ich kopalniach: Osiecznica koło Bolesławca (patrz wyżej) oraz Biała Góra i Grudzeń-Las koło Tomaszowa Mazowieckiego. W dwóch ostatnich zakładach pozyskiwane są kaoliny przydatne głównie dla przemysłu płytek ceramicznych, niezbyt plastyczne, o zmiennej, niekiedy podwyższonej zawartości żelaza (nawet powyżej 2% Fe_2O_3).

7.3. Ceramiczne ily kaolinitowe i pokrewne do produkcji płytek ceramicznych, szamotowych materiałów ogniotrwałych i innych wyrobów ceramicznych

Szeroka grupa iłó (glin) ceramicznych wykorzystywanych w przemyśle płytek ceramicznych, wyrobów sanitarnych, porcelitowych i kamionkowych oraz szamotowych materiałów ogniotrwałych cechuje się znacznym zróżnicowaniem cech jakościowych. Najczęściej głównym ich składnikiem ilastym jest kaolinit, choć dość częsty jest także udział illitu i w mniejszym stopniu – smektytów.

7.3.1. Kryteria jakościowe

Iły ceramiczne w zależności od swoich parametrów jakościowych i charakterystyki mineralogicznej mogą znajdować różnorodne zastosowania w przemyśle ceramicznym. Tradycyjnie wyróżnia się wśród nich trzy podstawowe grupy iłó, które wydzielane są ze względu na ich przydatność technologiczną. Są to: ily ogniotrwałe, ily białe względnie jasno wypalające się (porcelitowe, fajansowe) oraz ily kamionkowe. Podział ten nie może być jednak sztywny, bo przykładowo ily klasyfikowane podczas dokumentowania złóó jako ily ogniotrwałe przydatne do produkcji szamotowych materiałów ogniotrwałych, mogą niekiedy z powodzeniem znajdować zastosowanie także w innych branżach ceramicznych: do produkcji płytek ceramicznych, wyrobów sanitarnych itp. O przydatności iłó ceramicznych w danej dziedzinie przemysłu ceramicznego decyduje jednak zespół cech, nieco odmienny dla każdego zastosowania.

W strukturze krystalicznej kaolinitu w zasadzie nie występują domieszki izomorficzne żelaza. Jeśli udział w surowcu ilastym faz akcesorycznych zawierających tlenki barwiące (szczególnie Fe_2O_3) jest odpowiednio niski, to wpływa to korzystnie na barwę surowców kaolinitowych w stanie surowym i po wypaleniu. W związku z tym, w przypadku zawartości tlenków barwiących ($\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$) we frakcji poniżej 63 μm w ilości rzędu 2%, surowce te zaliczane są do surowców ilastych białó lub jasno wypalających się. Są one przydatne m.in. do produkcji ceramicznych płytek fajansowych i gres porcellanato, wyrobów porcelitowych czy wyrobów sanitarnych. Nie jest to jednak jedyny warunek. Ważne jest także, by stopień białóci po wypaleniu w temperaturze 1300°C przekraczał 50%, a w temperaturze 1200°C – 60% (tab. 7.3). Głównym składnikiem ilastym omawianych iłó jest kaolinit, pobocznym – illit, a pozostałymi – niezwiétrzały muskowitz i drobnoziarnisty kwarc.

Tabela 7.3

Właściwości ważniejszych gatunków iłów biało wypalających się dostarczanych przez producentów krajowych

Parametr	Surmin-Kaolin TC1/WB	Ekoceramika Bołko BB1W	Ekoceramika Janina JB1W	BZMO Czerwona Woda CWW
Strata prażenia [%]	10,7	10–13	9,7	7,4
Al ₂ O ₃ [%]	29,9	26–28	29,3	21,0
Fe ₂ O ₃ [%]	0,74	0,7–0,9	0,61	1,20
TiO ₂ [%]	0,81	0,7–0,8	0,65	0,95
Odsiew na sicie 63 μm [%]	3,9	3–5	2–6	8,5
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	2,0	1,6–2,0	3,0	2,9
Białość [%]	77 (1230°C)	75 (1250°C)	75 (1230°C)	77 (1230°C)

Surowcami ilastymi dla przemysłu materiałów ogniotrwałych są surowce, których głównym składnikiem ilastym jest kaolinit. Takimi surowcami są kaoliny, ily kaolinitowe i łupki kaolinitowe.

W ostatnim czasie wykorzystanie kaolinów jako surowca dla przemysłu materiałów ogniotrwałych zostało znacznie zredukowane, a znaczenie łupków ogniotrwałych zanikło wobec zaniechania ich pozyskiwania w niektórych kopalniach węgla kamiennego. Praktycznie jedynym surowcem ilastym wykorzystywanym dla tego celu pozostają ily kaolinitowe. Wykazują one wysoką ogniotrwałość po wypaleniu, ponieważ kaolinit w temperaturze ok. 1000°C przechodzi w fazę spinelową (mullitopodobną), kosztem której tworzy się w wyższych temperaturach (rzędu 1200°C) mullit i cristobalit. Dodatkową zaletą kaolinitu jest duża stałość składu chemicznego, co powoduje, że praktycznie nie zawiera on w swej strukturze jonów wpływających na obniżenie ogniotrwałości, takich jak żelazo czy alkalia. W zależności od udziału kaolinitu i związanej z tym zawartością Al₂O₃ wyróżnia się cztery gatunki iłów ogniotrwałych (tab. 7.4), które cechują się zróżnicowaną ogniotrwałością w zakresie 1650–1750°C, wyrażaną w jednostkach sP (stożki pirometryczne: 1sP=10°C, np. 165 sP = 1650°C). Zawartość żelaza kształtuje się na umiarkowanym poziomie 2–3% Fe₂O₃.

Zawartość kaolinitu w iłach ogniotrwałych najwyższej jakości (gatunek G1) może przekraczać 70%, a składnikami pobocznymi są: illit (10–35%), bardzo drobne ziarna kwarcu (od kilku do ponad 20%), niekiedy substancja organiczna i inne składniki mineralne. Kaolinit występujący w iłach ogniotrwałych reprezentuje często odmianę o nieuporządkowanej strukturze (kaolinit D), co sprawia, że cechują się one wysoką plastycznością. W tradycyjnych metodach produkcji szamotowych materiałów ogniotrwałych aspekt ten miał duże znaczenie, obecnie – w związku ze stosowaniem półsuchych metod formowania – jest on już mniej istotny.

Tabela 7.4

Właściwości podstawowych gatunków iłów ogniotrwałych dostarczanych przez producentów krajowych

Wymagania	Iły jaroszewskie JARO – kop. Rusko-Jaroszew				Iły opoczyńskie F. Jopek – kop. Zapniów
	G1	G2	G3	G4	G3
Strata prażenia [% maks.]	11–14	11–14	9–14	9–14	9,7
Al ₂ O ₃ , po wyprażeniu [% min.]	37	35	29	23	29,8
TiO ₂ , po wyprażeniu [% maks.]	1	1,4	1,7	2,2	1,4
Fe ₂ O ₃ , po wyprażeniu [% maks.]	2,2–2,7	2,4–2,8	2,2–3,0	2,2–3,0	1,8
Ogniotrwałość zwykła [sP, min.]	175	173	169	165	169
Zawartość ziaren >63 μm [% maks.]	2	3	8	8	3

Tabela 7.5

Właściwości ważniejszych gatunków iłów kamionkowych dostarczanych przez producentów krajowych

Parametr	Ekoceramika Zebrzydowa gat. Standard II	Glinkop Żarnów odmiana jasnoszara	F. Jopek Zapniów odmiana G3S biała	Glinkop Chelsty	Marywil Baranów	CRH Klinkier Patoka
Strata prażenia [%]	5,5–9,5	9,7	9,7	4–8	5,6	7,9
Al ₂ O ₃ [%]	20–23	20,3	28,5	13–17	17,2	18,9
Fe ₂ O ₃ [%]	1,5–2,2	1,3	1,3	3–9	8,0	7,5
TiO ₂ [%]		1,1	1,3	0,2–1,2	0,9	0,6
Pozostałość na sicie 63 μm [%]	<15	10,1	n.o.	<15	3,5	7,6
Wytrzymałość na zginanie [MPa]	4,0	4,0–4,5	>2,5	>2,0	2,9	n.o.
Nasiąkliwość po wypaleniu [%]	8,0 (1200°C)	6,0 (1250°C)	n.o.	2,6 (1150°C)	3,8 (1100°C)	0,9 (1200°C)

n.o. – nie oznaczono

Iły kamionkowe są surowcami bardzo dobrze spiekającymi się w zakresie temperatur 1000–1300°C, dającymi po wypaleniu tworzywo ceramiczne o czerepie spieczonym, odznaczające się małą nasiąkliwością (po wypaleniu w 1200°C co najwyżej 5%, a w 1300°C co najwyżej 4%), a przy tym dużą odpornością na oddziaływanie czynników mechanicznych i chemicznych. Pod względem składu mineralnego są to iły kaolinitowe, kaolinitowo-illitowe lub kaolinitowo-illitowo-smektytowe. Iły z przewagą illitu różnią się od odmian kaolinitowych wyższą zawartością alkaliów (nawet do 6,5%), a także Fe_2O_3 , CaO i MgO. Iły kamionkowe wykazują wytrzymałość na zginanie z reguły przekraczającą 2,0 MPa, przy czym wyróżnia się tu odmiany bardzo plastyczne – wykazujące wytrzymałość na zginanie powyżej 3 MPa (np. iły Zebrzydowa, Żarnów) – oraz plastyczne. Pozostałość na sicie 63 μm zwykle nie przekracza 15%, a nasiąkliwość po wypaleniu w temperaturze ok. 1200°C dla iłów dobrze spiekających się wynosi 6–8%, a dla iłów bardzo dobrze spiekających się (zwykle zawierających dużo alkaliów i Fe_2O_3) jest mniejsza od 4%, a niekiedy nawet od 2% (tab. 7.5).

7.3.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Złóża iłów biało i jasno wypalających się wieku górnokredowego (santon) występują w okolicach Bolesławca, Nowogrodźca i Węglińca na Dolnym Śląsku. Eksploatowane były już w średniowieczu, początkowo odkrywkowo, potem metodą podziemną i znane pod nazwą glinek bolesławieckich. Zawartość kaolinitu w iłach biało wypalających się kształtuje się zwykle w przedziale 20–40%, pokrewnego mu dickitu do 20%, illitu do 14%, a niezwiertzałego muskowitu 1–15%. Zawartość kwarcu jest zróżnicowana: zwykle 15–30%, ale w odmianach wymagających wzbogacenia nawet rzędu 80%. Są to zwykle iły silnie zapiaszczone, zawierające gruboziarnisty kaolinit o dobrze uporządkowanej strukturze i w związku z tym mało plastyczne. Zawierają 0,4–1,3% Fe_2O_3 i 0,5–1,0% TiO_2 . W ostatnich latach bolesławieckie iły ceramiczne eksploatowane były wyłącznie w kopalniach podziemnych Bolko i Janina, ale ostatecznie zaniechano ich wydobycia w 1997 r. W 2004 r. w Suszkach uruchomiono kopalnię odkrywkową i zakład przeróbczy, co spowodowało pojawienie się na rynku nowych krajowych gatunków iłów biało wypalających się pod nazwą Janina (fot. 7.6). W 2006 r. uruchomiono zakład przeróbczy przy kopalni Czerwona Woda i rozpoczęto produkcję kolejnego surowca ilastego biało wypalającego się o tej nazwie (fot. 7.7). Innym surowcem biało wypalającym się jest granulát wytwarzany w ostatnich latach w KSM Surmin-Kaolin na bazie iłów biało wypalających się z KWB Turów w Turossowie oraz kopaliny kaolinowej ze złoża Maria III. Tym niemniej rosnące zapotrzebowanie przemysłu ceramicznego – a zwłaszcza przemysłu płytek ceramicznych – na tego typu surowce skutkowało w ostatnich latach poważnym ich importem, głównie z Ukrainy (fot. 7.8–7.11), Niemiec (fot. 7.12, 7.13), w mniejszym stopniu z Czech i Wielkiej Brytanii.

Złóża iłów ceramicznych udokumentowanych jako iły ogniotrwałe są znane w Polsce w kilku obszarach: Niecki Strzegomskiej, rejonie Opoczno-Przysucha, Żar, Bolesławca i Bogatyni. W Niecce Strzegomskiej występuje obszar złożowy iłów ogniotrwałych najwyższej jakości – iłów jaroszowskich. W jego obrębie udokumentowano trzy złoża, w tym eksploatowane od dziesiątków lat złożo Rusko-Jaroszów (fot. 7.14). Kaolinitowe iły ogniotrwałe w gatunkach G_1 – G_4 cechują się wysoką plastycznością związaną z bardzo drobnym uziarnie-

niem (fot. 7.15), dużym udziałem kaolinitu D (zwykle powyżej 70%), dobrą spiekalnością w temperaturze ok. 1300°C, ale też znacznym zróżnicowaniem parametrów jakościowych. Procentowy udział poszczególnych gatunków w serii złożowej wynosi: G₁ – 12%, G₂ – 35%, G₃ – 35%, G₄ – 18%. Iły jaroszowskie są wykorzystywane nie tylko w stanie surowym, ale też po wyprażeniu (fot. 7.16) jako tzw. palonki ogniotrwałe. Rezerwowe złoża – Lusina-Udanin i Różana – cechują się podobnymi do iłów jaroszkowskich parametrami jakościowymi kopaliny. Zasoby złóż w Niece Strzegomskiej – rzędu 45 mln t – stanowią ok. 80% udokumentowanych zasobów tej kopaliny w Polsce. Wobec malejącego zapotrzebowania przemysłu materiałów ogniotrwałych na te ily, rozpoczęto stosowanie wybranych gatunków do produkcji kamionkowych płytek ceramicznych i – w mniejszym stopniu – do wytwarzania ceramiki sanitarnej. Czynnikiem ograniczającym szersze ich zastosowanie są nienajlepsze właściwości reologiczne.

Drugim obszarem występowania iłów kaolinitowych jest rejon Opoczno-Przysucha w północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich. Znajdują się tu 4 złoża iłów wieku jurajskiego, występujących w serii rudonośnej, z których eksploatowane jest obecnie tylko złożo Kryznanówka-Zapniów (aktualnie eksploatacja podziemna; fot. 7.17). W serii złożowej wydobywane są tylko ily gatunków G₃–G₄ (przy 65% udziale gatunku G₄), charakteryzujące się średnią plastycznością, zawartością Al₂O₃ nieprzekraczającą 30% oraz udziałem kaolinitu ok. 55%, dobrze spiekające się w temperaturze rzędu 1200–1300°C. Aktualnie nie znajdują one w zasadzie zastosowania w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Spełniają jednak w wysokim stopniu wymagania stawiane iłom kamionkowym, stąd są stosowane do produkcji kamionkowych płytek ceramicznych. Inne rejony występowania iłów ogniotrwałych mają już praktycznie biorąc znaczenie historyczne (ily lubuskie, bolesławieckie, turowskie).

Złoża iłów kamionkowych znane są w Polsce w trzech regionach: świętokrzyskim, górno- i dolnośląskim. W północnym obrzeżeniu Gór Świętokrzyskich ily kamionkowe należą do retu (trias) i liasu (jura). Iły triasowe o charakterystycznym czerwonym zabarwieniu eksploatowane są od końca XIX w. w okolicy Suchedniowa ze złoża Baranów. Głównymi ich składnikami są kaolinit, illit i kwarc. Od niedawna ily triasowe wydobywane są także w kopalniach Chelsty, Pałegi (fot. 7.18) i Kozów, a od dłuższego czasu w kopalni Patoka (fot. 7.19) koło Lublińca. Są to ily barwy intensywnie czerwonej, w których głównym składnikiem ilastym jest illit z domieszką smektytów i minerałów mieszanopakietowych oraz podrzędnie występującym kaolinitem. Liasowe ily kamionkowe występują koło Skarżyska-Kamiennej (np. Parszów, złożo obecnie nie eksploatowane), oraz koło Przysuchy (Zawada) i Żarnowa (Żarnów II, inaczej Paszkowice). W tym ostatnim złożu, eksploatowanym metodą podziemną (fot. 7.20), występują odmiany jasnoszare zawierające ok. 20% Al₂O₃ i 1,3% Fe₂O₃, przydatne do produkcji płytek ceramicznych z kamionki porcelanowej (*gres porcellanato*), oraz odmiany szare zawierające ok. 18% Al₂O₃ i 2,7% Fe₂O₃, używane do produkcji tradycyjnych podłogowych płytek kamionkowych i ściennych płytek fajansowych. Głównymi składnikami tych iłów są: kaolinit o średnim stopniu uporządkowania struktury, illit i kwarc. Kamionkowe ily ceramiczne występują również w nadkładzie złoża węgla brunatnego w KWB Bełchatów. Ich jakość jest jednak zmienna, stąd możliwości zastosowania – poza ceramiką budowlaną – są ograniczone.

Na Dolnym Śląsku znane są ily kamionkowe wieku górnokredowego (santon) i trzeciorzędowego (miocen). Iły santonieckie współwystępują w niecce bolesławieckiej z omówionymi wcześniej iłami biało i jasno wypalającymi się, ale nie mają obecnie większego znaczenia praktycznego. Ważniejsze są ily miocenijskie, zalegające w formie soczewkowatych pokładów o miąższości od kilku do kilkunastu metrów. Wydobywane są one w Zebrzydowej i Ołdzy-

chowcie koło Nowogrodzka oraz w Gozdnicy; występują także w KWB Turów. Zawierają zwykle ok. 50% kaolinitu oraz kwarc, zmienne ilości illitu i minerału mieszanopakietowego illit/smektyt. Odrębnym rodzajem iłu wykorzystywanego jako ił kamionkowy jest odmiana pstra (płomienista) mio-plioceńskich iłów poznańskich. Surowiec ten jest eksploatowany m.in. w Krańcu koło Brzegu Dolnego i Słowianach koło Nowogrodzka (fot. 7.21).

7.4. Iły barwnie wypalające się do produkcji ceramiki budowlanej

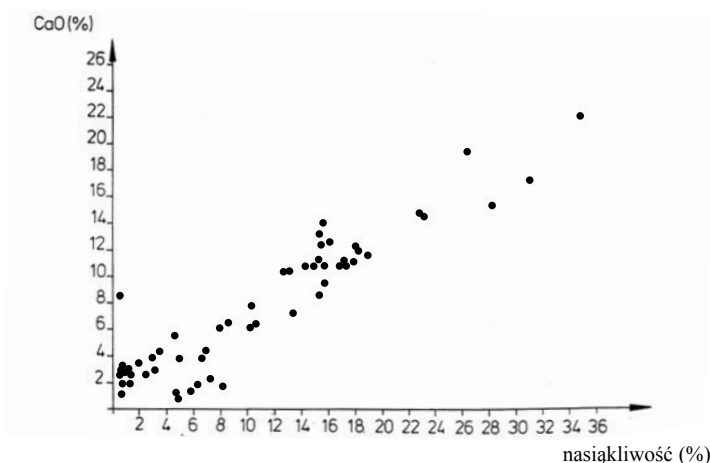
Surowce ilaste ceramiki budowlanej są wyjątkowo różnorodną grupą surowców ilastych pod względem składu mineralnego, charakteru petrograficznego, genezy i wieku. Jako taki surowiec traktowana jest każda kopalina ilasta, z której można wyprodukować dobry jakościowo wyrób. Wyroby ceramiki budowlanej cechują się barwnym i silnie porowatym czerepem, spełniając odpowiednie wymagania pod względem wytrzymałości mechanicznej i odporności na działania klimatyczne.

7.4.1. Kryteria jakościowe

Jedną z najważniejszych cech jakościowych iłów ceramiki budowlanej jest ich plastyczność, na którą wpływa skład mineralny, a mianowicie zawartość poszczególnych minerałów ilastych (smektyty – najbardziej plastyczne, kaolinit – najmniej plastyczny) (rys. 7.6), jak również kwarcu jako składnika schudzającego²⁾. Miarą plastyczności surowców ilastych jest tzw. woda zarobowa, tj. taka ilość wody, którą należy dodać do surowca ilastego w stanie powietrzno-suchym, aby uzyskać masę podatną do formowania (z reguły co najmniej 20%). Związana z nią jest także skurczliwość suszenia (wartości od 6% dla pełnej cegły budowlanej do 12–14% dla dachówek). Im bardziej plastyczny surowiec ilasty, tym większa jest wartość wody zarobowej i skurczliwość suszenia, a także wytrzymałość na zginanie. Z reguły w surowcach ilastych ceramiki budowlanej obecne są duże ilości illitu, przy zróżnicowanym udziale smektytu, znacznie podwyższającym plastyczność, lecz zarazem wyraźnie obniżającym wytrzymałość otrzymanego tworzywa ceramicznego na ściskanie. Zwykle mniejsze znaczenie ma inny minerał ilasty – kaolinit, który podwyższa temperaturę spiekania, a zarazem obniża plastyczność surowca.

Ze składników nieilastych największe znaczenie – z uwagi na możliwość praktycznego wykorzystania kopaliny ilastej do produkcji ceramiki budowlanej – ma obecność kalcytu CaCO_3 , który jest częstym i powszechnym składnikiem tych surowców. Obniża on plastyczność, skurczliwość suszenia, temperaturę topienia, a także zmniejsza interwał spiekania. Z reguły wpływa na podwyższenie nasiąkliwości wyrobów (rys. 7.8). Równocześnie jego obecność sprawia, że nawet przy wysokiej zawartości żelaza czerep wypalonego tworzywa jest jasny (np. żółty, a nie czerwony). Wysoce niepożądana i szkodliwa jest obecność dużych ziaren kalcytu o wielkości $>0,5$ mm (tzw. *margiel*), która powoduje powstawanie odprysków czerepu ceramicznego, a niekiedy nawet jego rozsypanie się.

²⁾ W przypadku zbyt dużej plastyczności do surowca ilastego wprowadzana jest dodatkowa ilość piasku kwarcowego. Jako uzupełniający składnik schudzający stosowane są także niekiedy popioły lotne ze spalania węgla kamiennego i brunatnego w elektrowniach i elektrociepłowniach.



Rys. 7.8. Zależność nasiąkliwości po wypaleniu w 1000°C od zawartości CaO w surowcu ilastym do produkcji ceramiki budowlanej

Źródło: wg Bendera i Händle 1982

Biorąc za podstawę udział kalcytu, wyróżnia się kopaliny (surowce) ilaste:

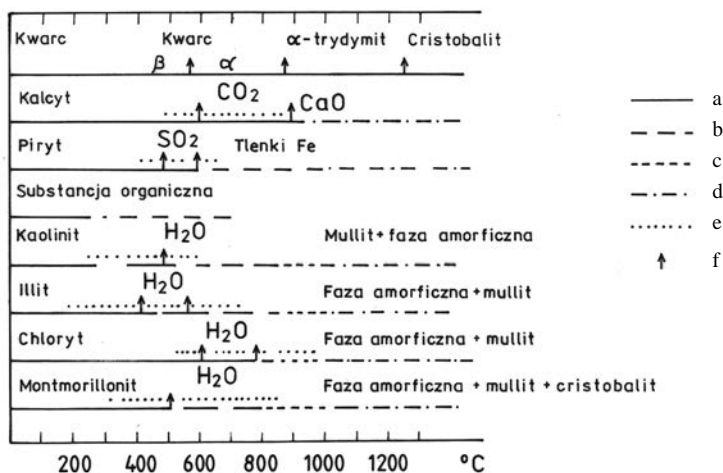
- wapniste, zawierające kalcyt w ilości przekraczającej 10% mas.,
- słabowapniste, w których zawartość kalcytu wynosi 10–2% mas.,
- bezwapienne, zawierające poniżej 2% mas. kalcytu.

Obecność tlenków i wodorotlenków żelaza, niekiedy innych związków żelaza w surowcach ilastych ceramiki budowlanej, kształtuje się zwykle na poziomie kilku, a niekiedy nawet kilkunastu procent. Z innych składników szczególnie szkodliwy wpływ na przydatność surowca ilastego dla celów ceramiki budowlanej ma obecność gipsu $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, pirytu FeS_2 i dolomitu $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$. Z tych składników tworzą się po wypaleniu łatwo rozpuszczalne w wodzie sole siarczanowe, ujawniające się w wyrobach w formie białych wykwitów. Są one przyczyną obniżenia jakości wyrobów (łuszczenie, korozja siarczanowa). Dodatkowo siarczki żelaza przyczyniają się do wzrostu porowatości tworzywa ceramicznego. Wzrost ten może być także spowodowany obecnością substancji organicznej, co z jednej strony przyczynia się do poprawy ich właściwości izolacyjnych, ale z drugiej może prowadzić do obniżenia wytrzymałości i mrozoodporności wyrobu ceramicznego.

Przemiany termiczne zachodzące w fazach mineralnych występujących w surowcach ceramiki budowlanej przedstawiono na rysunku 7.9.

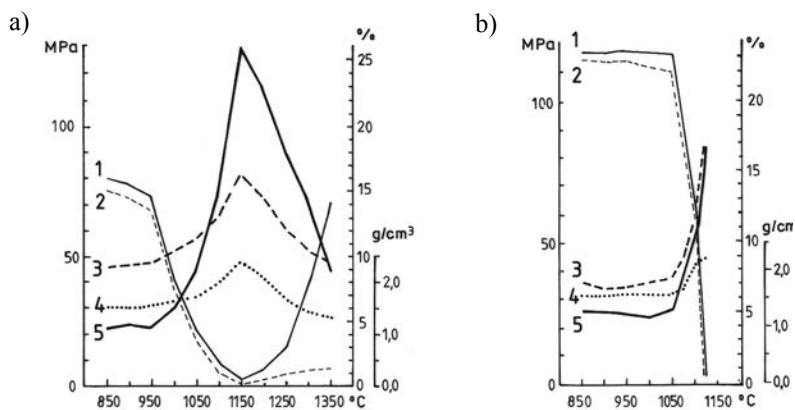
W ich wyniku następują zmiany właściwości technologicznych wypalonego surowca ilastego, takich jak: nasiąkliwość, skurczliwość całkowita, wytrzymałość na ścislenie, gęstość. Często są one przedstawiane w postaci tzw. krzywych wypalania surowca ilastego³⁾ (rys. 7.10), które wskazują na zakresy temperatur, w których możliwe jest uzyskanie poszczególnych rodzajów tworzywa ceramicznego (tworzywo porowate, spieczone, spęcznione).

³⁾ Krzywe wypalania surowca nie są równoznaczne ze stosowanymi w przemyśle ceramicznym krzywymi wypalania wyrobów.



Rys. 7.9. Przemiany termiczne zachodzące podczas wypalania w fazach mineralnych występujących w surowcach ilastych ceramiki budowlanej; a – faza trwała w szerokim zakresie temperatur, b – faza o dużej reaktywności, c – faza nowopowstała, często niestabilna, d – ustabilizowany zakres trwałości nowych faz, e – uwalnianie składników gazowych, f – temperatura, w której zachodzi przemiana fazowa lub intensywne wydzielanie fazy gazowej

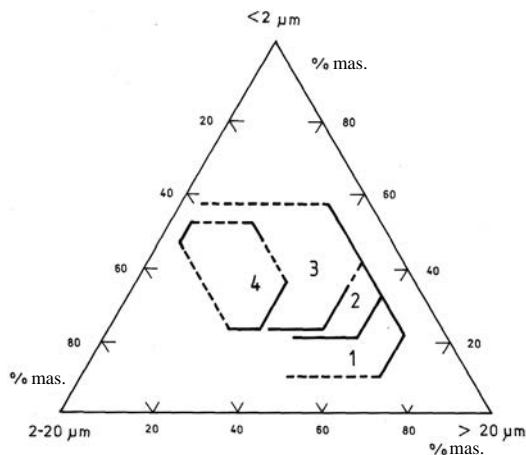
Źródło: wg Bendera i Händle 1982



Rys. 7.10. Przykładowe krzywe wypalania surowców ilastych (patrz przyp. 3 na str. 102): a – bezwapiennego, b – wapnistego. 1 – nasiąkliwość po gotowaniu (% mas.), 2 – nasiąkliwość zwykła (na zimno) (% mas.), 3 – skurczliwość całkowita (%), 4 – gęstość (g/cm^3), 5 – wytrzymałość na ściskanie (MPa)

Źródło: Kościówko, Wyrwicki 1996

Ważną cechą surowców ilastych ceramiki budowlanej jest też skład ziarnowy. Na tej podstawie można określić ich przydatność do produkcji różnych sortymentów wyrobów, co na ogół przeprowadza się stosując diagram Winklera (rys. 7.11).



Rys. 7.11. Klasyfikacja surowców ilastych ceramiki budowlanej z punktu widzenia składu ziarnowego (Winkler 1954). Surowce ilaste przydatne do produkcji: 1 – cegły pełnej, 2 – wyrobów drażonych, 3 – dachówki, 4 – pustaków cienkościennych

7.4.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Polska jest krajem zasobnym w kopaliny ilaste ceramiki budowlanej. Aktualnie udokumentowanych jest ponad 1200 złóż kopaliny tego typu o łącznych zasobach ok. 2 mld m³. Łączne wydobycie surowców ilastych ceramiki budowlanej kształtowało się w ostatnich latach na poziomie 2,5–3,0 mln m³/r. Jest ono skoncentrowane w województwach: mazowieckim, śląskim, podkarpackim, małopolskim, i dolnośląskim.

Pod względem geologicznym kopaliny ilaste ceramiki budowlanej reprezentowane są w zdecydowanej większości przez utwory trzecio- i czwartorzędowe, wśród których – z punktu widzenia ilości udokumentowanych złóż i poziomu eksploatacji (tab. 7.6) – przeważają czwartorzędowe iły zastoiskowe (tj. powstałe w jeziorach zastoiskowych na przedpolu lodowca) (rys. 7.12), mio-plioceńskie iły poznańskie i mioceńskie iły morskie (rys. 7.13).

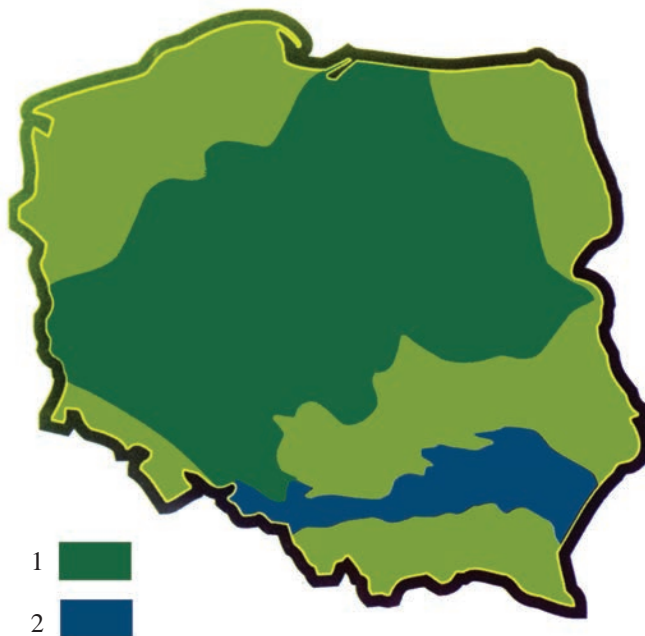
Tabela 7.6

Udział najważniejszych odmian kopaliny ilastych w łącznym wydobyciu surowców ilastych ceramiki budowlanej w Polsce

Typ kopaliny	Udział 1994 [%]	Udział 2001 [%]
Iły zastoiskowe	28,3	29,3
Iły poznańskie	21,8	24,3
Iły morskie zapadliska przedkarpackiego	16,4	22,3
Iły triasowe	2,7	11,4
Iły jurajskie	5,1	8,0
Mady rzeczne	2,8	0,6
Pozostałe	22,9	4,1



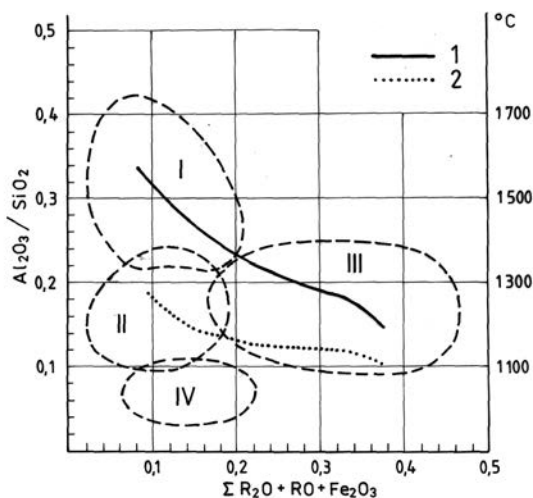
Rys. 7.12. Zastoisko warszawskie jako jeden z najważniejszych rejonów występowania ilów i mułków zastoiskowych w Polsce: 1 – obszar zastoiska warszawskiego, 2 – zastoisko starsze, 3 – zastoisko młodsze, 4 – ważniejsze złoża i obszary złożowe
 Źródło: wg Różyckiego 1961 *vide* Nieć, Ratajczak 2004



Rys. 7.13. Występowanie trzeciorzędowych kopalin ilastych ceramiki budowlanej w Polsce: 1 – mio-plioceńskie jeziorne iły poznańskie, 2 – mioceńskie iły morskie zapadliska przedkarpackiego

Niewielkie znaczenie z punktu widzenia udziału w bazie zasobowej, ale poważne jeśli chodzi o poziom użytkowania, mają w ostatnich latach ility triasowe (udział w łącznym wydobyciu 5–11% przy dwuprocentowym udziale w zasobach) oraz ility jurajskie (do 8% udziału w produkcji, 5% udziału w zasobach).

Systematycznie maleje znaczenie czwartorzędowych iłów aluwialnych, glin lessowych i glin zwałowych, trzeciorzędowych i kredowych iłolupków karpaccich, czy wreszcie iłów i iłolupków karbońskich. Dzieje się tak w wyniku tendencji rozwoju użytkowania złóż kopalin dobrej jakości i o stosunkowo dużych zasobach, a obu tych warunków łącznie nie spełniają zwykle złoża wyżej wymienionych kopalin ilastych. Poszczególne typy kopalin ilastych wykazują pewne zróżnicowanie składu chemicznego, co znalazło odzwierciedlenie w znanym w przemyśle ceramiki budowlanej diagramie Tokarskiego i in. (1964) (rys. 7.14).

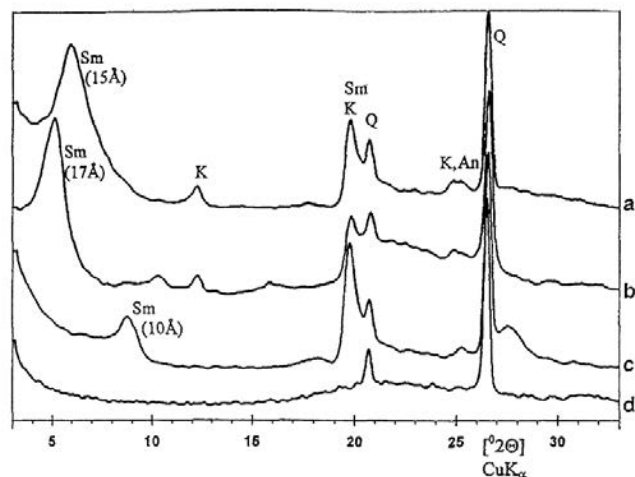


Rys. 7.14. Podział krajowych surowców ilastych ceramiki budowlanej ze względu na ich skład chemiczny i właściwości termiczne: I – karbońskie łupki ilaste i starsze ility jurajskie, II – ility mio-plioceńskie, III – ility miocenu morskiego i ility zastoiskowe, IV – lessy, gliny zwałowe i zwietrzelinowe oraz mady; 1 – temperatura topienia, 2 – temperatura spiekania

Źródło: Tokarski i in. 1964

Główne odmiany surowców ilastych stosowanych w krajowym przemyśle ceramiki budowlanej są wykorzystywane w różnych regionach kraju. ility i mułki zastoiskowe występują przede wszystkim w północnej części Polski, głównie w rejonie Białegostoku i Ełku, w okolicach Warszawy, a także na Pomorzu, m. in. w rejonie Kwidzyna, Gniewu, Lęborka i Złocieńca. Utwory zastoiskowe cechuje rytmiczność sedimentacji wyrażająca się naprzemianległym ułożeniem warstw mułkowych i iłowych. Zawartość frakcji mułkowej i iłowej jest niekiedy bardzo zróżnicowana, zwraca jednak uwagę niski udział ziaren o wielkości powyżej 2 mm. Głównymi minerałami ilastymi są minerały grupy illitu, niekiedy z większą domieszką smektytu. Są to z reguły ility wapniste o zawartości kalcytu często przekraczającej 10%. Minerale ten koncentruje się na ogół w bardzo drobnych frakcjach ziarnowych i dlate-

iłów wyróżnia się na ogół podwyższonym udziałem minerałów grupy smektytu (rys. 7.16); stąd ich duża plastyczność i korzystne właściwości sorpcyjne. Z kolei dla szarej odmiany iłów poznańskich charakterystyczna jest podwyższona zawartość substancji organicznej.



Rys. 7.16. Dyfraktogramy rentgenowskie iłu poznańskiego o charakterze smektytowym z KWB Adamów: a – próbka surowa, b – próbka po nasyceniu glikolem etylenowym, c – próbka po wyprażeniu w 560°C, d – próbka po wyprażeniu w 1000°C; Sm – smektyt, K – kaolinit, Q – kwarc, An – anataz

Iły mioceńskie zapadliska przedkarpackiego (rys. 7.13) są najczęściej wykształcone jako iły krakowieckie (fot. 7.22). Z minerałów ilastych zawierają one przede wszystkim illit, któremu towarzyszą chloryty i minerały o strukturze mieszanopakietowej illit/smektyt (rys. 7.15b). Ponadto występują w nich minerały nieilaste takie jak: kwarc, minerały węglanowe (kalcyt, dolomit), tlenkowe i siarczkowe minerały żelaza oraz substancja organiczna. Udział kalcytu na ogół przekracza 10%, co decyduje o wapnistym charakterze tych iłów. W większości przypadków minerał ten jest wykształcony w drobnoziarnistej, pyłastej formie. W związku z tym szkodliwe oddziaływanie węglanu wapnia jest niewielkie i w praktyce sprowadza się do wzrostu nasiąkliwości wypalonych wyrobów ceramicznych i rozjaśnienia ich barwy.

Iły triasowe charakteryzują się na ogół czerwonym zabarwieniem spowodowanym podwyższonym udziałem hematytu. Minerały ilaste są reprezentowane przez illit, któremu towarzyszą chloryt i kaolinit. Skład ten uzupełnia kwarc. Spotykane są odmiany bezwapienne i wapniste. Iły te są eksploatowane na dwóch obszarach złożowych: krakowsko-wieluńskim, a zwłaszcza na terenie północnego obrzeżenia Gór Świętokrzyskich, m.in. z niedawno udostępnionych złóż w okolicy Radoszyc (np. Pałęgi i Kozów).

Podstawowymi składnikami mineralnymi iłów jurajskich są illit i kwarc, które reprezentowane są w zmiennych proporcjach. Obok tych głównych składników występują w znacznie mniejszej i zróżnicowanej ilości: kalcyt, dolomit, syderyt, chloryt, siarczkowe minerały żelaza (piryt, markasyt), gips, uwodnione tlenki żelaza oraz substancja organiczna. Tak złożony skład mineralny wymaga stosowania nowych rozwiązań technologicznych,

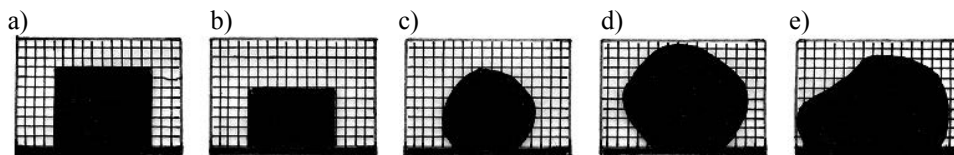
które umożliwiają otrzymanie dobrego gatunkowo wyrobu z surowca zawierającego podwyższony niekiedy udział niepożądanych składników. Iły jurajskie są aktualnie eksploatowane w dużej ilości w okolicy Częstochowy (Gnaszyn, Kawodrza), Wielunia (Mokrsko) i Olesna (Czerwone Osiedle).

7.5. Iły do produkcji kruszyw ceramicznych

Do produkcji kruszyw ceramicznych (głównie keramzytu⁴⁾) stosuje się surowce ilaste wykazujące zdolność do pęcznienia pod wpływem temperatury. Otrzymywany w wyniku przetwórstwa takich iłów keramzyt wykazuje bardzo niską gęstość pozorną, co predestynuje to kruszywo przede wszystkim jako materiał izolacyjny i drenujący.

7.5.1. Kryteria jakościowe

Do wytwarzania kruszyw ceramicznych o niskiej gęstości objętościowej typu keramzytu stosowane są surowce ilaste wykazujące zdolność do powiększania objętości pod wpływem wysokich temperatur tj. do termicznego pęcznienia. Zjawisko to ma miejsce wówczas, gdy fazy mineralne zawarte w surowcu ilastym osiągają pod wpływem temperatury stan piroplastyczny, a wydzielające się wtedy gazy mają dostateczną prężność, aby spowodować wzrost objętości zamkniętych porów. Gazy te (np. para wodna, dwutlenek węgla, dwutlenek siarki, tlen) w zależności od składu mineralnego iłu, mogą pochodzić z wody fizycznie związanej, rozkładu minerałów ilastych, rozkładu minerałów pobocznych, oraz z wysokotemperaturowych reakcji fizykochemicznych. Zdolność pęcznienia jest określana przez tzw. współczynnik pęcznienia, który jest stosunkiem objętości spęcznionej próbki do jej objętości w stanie niewypalonym (rys. 7.17).



Rys. 7.17. Obraz próbki termicznie pęczniącego surowca ilastego w mikroskopie wysokotemperaturowym. Temperatura: a – otoczenia, b – maksymalnego spieczenia, c – początku pęcznienia, d – maksymalnego spęcznienia, e – po maksymalnym spęcznieniu przed stopieniem

Współczynnik ten w niektórych, rzadkich przypadkach może osiągać wartość nawet 15. Za surowce przydatne do produkcji keramzytu – najbardziej popularnego kruszywa lekkiego wytwarzanego z surowców ilastych – uważa się takie, które wykazują współczynnik pęcznienia większy niż 2,5. Ważnym parametrem jest również możliwie szeroki interwał pęcznienia surowca ilastego (stanowiący różnicę między temperaturą mięknięcia a temperaturą maksymalnego spęcznienia), który powinien wynosić co najmniej 50°C. Istotnym warunkiem

⁴⁾ W Polsce upowszechniła się nazwa *keramzyt*, w literaturze zagranicznej funkcjonują terminy: *haydite*, *leca* i in.

określającym przydatność surowca ilastego do produkcji kruszyw lekkich jest osiągnięcie maksymalnego spiecznienia w temperaturze do 1300°C, za czym przemawiają względy ekonomiczne. Zawartość frakcji ziarnowej poniżej 2 µm powinna przekraczać 40%. Obecność frakcji powyżej 2 mm jest niedopuszczalna (tab. 7.7). Pożądanym składnikiem jest substancja organiczna w ilości co najmniej 1–2%.

Tabela 7.7

Wymagania stawiane surowcom ilastym do produkcji keramzytu

Źródło: Galos, Wyszomirski 2004

Parametr	Wartość graniczna
Uziarnienie:	
< 0,002 mm [min. %]	40
0,002–0,05 mm [maks. %]	30
0,05–2,0 mm [maks. %]	20
> 2 mm	niedopuszczalne
Skład chemiczny:	
SiO ₂ [%]	50–65
Al ₂ O ₃ [%]	15–25
Fe ₂ O ₃ [%]	3,5–10
CaO+MgO [maks. %]	7
Na ₂ O+K ₂ O [%]	3,5–5,0
SO ₃ całkowite [maks. %]	3,0
Strata prażenia [min. %]	5,0
Współczynnik termicznego pęcznienia	≥ 2,5
Temperatura maksymalnego pęcznienia [°C]	1300
Zakres temperatury spiekania [min. °C]	50

7.5.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

W Polsce udokumentowano do tej pory 8 złóż ilów do produkcji keramzytu o łącznych zasobach ok. 52 mln t. Produkcja keramzytu w Polsce jest wciąż słabo rozpowszechniona. Wydobycie surowców ilastych wykorzystywanych do ich wytwarzania prowadzone było w ostatnich latach z dwóch złóż (Gniew, Budy Mszczonowskie) na łącznym poziomie 100–150 tys. m³/r.

Bazę surowcową do produkcji kruszyw lekkich stanowią w Polsce głównie średnio pęczniące odmiany plejstoceniowych ilów zastoiskowych warwowych oraz mio-plioceniowych ilów poznańskich. Iły warwowe to iły typowo wapienne, zawierające niekiedy nawet do 25% CaCO₃. Kalcyt występuje w nich w postaci rozproszonej, jak również w formie kongregacji (tzw. *margiel*). Fakt ten, jak i zwykle wąski interwał spiekania (niekiedy tylko 10–20°C), powodują znaczne trudności w produkcji z tego surowca kruszyw w piecu obrotowym. Odmiany mniej zamarglowane są bardziej przydatne do produkcji keramzytu. Niezbędny jest jednak

odpowiedni wstępny przerób takiego surowca celem otrzymania produktu wysokiej jakości. Iły poznańskie cechują się znaczną zmiennością składu mineralnego i chemicznego. Są to zwykle iły bezwapniste, żelaziste, o zmiennej plastyczności, z częstymi przewarstwieniami mułków, a nawet piasków. Stąd są one surowcem wymagającym selektywnej eksploatacji celem eliminacji odmian mułkowych i piaszczystych.

Produkcja keramzytu prowadzona jest w Polsce w dwóch zakładach: w Gniewie koło Tczewa oraz w Mszczonowie. Zakład w Gniewie użytkuje ił warwowy z pobliskiego złoża Gniew. Głównym jego składnikiem jest illit, pobocznymi minerałami ilastymi – smektyty i chloryt, a nieilastymi – kwarc i kalcyt (ten ostatni w ilości nawet 8–9%). W surowcu występuje także 5–6% substancji organicznej. Temperatura pęcznienia tego surowca wynosi 1260–1280°C, a interwał pęcznienia zaledwie 20–40°C. Zwraca uwagę bardzo wysoki udział frakcji < 2 µm wynoszący 73–78%. Iły są leżakowane, a następnie poddawane wstępnemu przerobowi (rozdrobienie, ujednorodnienie), po czym surowiec ilasty trafia do pieca dwubębnowego. Powstające w strefie pęcznienia w temperaturze przekraczającej 1200°C kulki keramzytowe są kierowane do chłodników bębnowych, a następnie rozsiewane na poszczególne frakcje ziarnowe. Gęstość pozorna keramzytu z Gniewu dla większości frakcji mieści się w przedziale 250–480 kg/m³.

Zakład w Mszczonowie jako surowiec wykorzystuje selektywnie eksploatowane iły poznańskie w pobliskiej kopalni Budy Mszczonowskie. Iły są leżakowane, a celem poprawy najważniejszej cechy technologicznej, tj. właściwości pęczniących, stosuje się dodatki wzbogacające, zawierające głównie substancję organiczną (np. węgiel brunatny, odpady rafineryjne). Po zabiegach rozdrobnienia i ujednorodnienia surowiec kierowany jest do pieca jednobębnowego, a następnie do chłodnika bębnowego. Otrzymywane kruszywo o gęstości pozornej w przedziale 400–900 kg/m³ jest rozsiewane na różne frakcje ziarnowe.

7.6. Surowce bentonitowe jako surowiec mineralny wielu dziedzin przemysłu

Bentonity w ujęciu petrograficznym są skałami ilastymi, powstałymi w wyniku montmorillonizacji szkliwa wulkanicznego, występującego w osadach piroklastycznych, takich jak tufy lub tufity. Zbudowane są przede wszystkim z minerałów grupy smektytu (głównie montmorillonitu), którym towarzyszą resztki materiału piroklastycznego, reprezentowane przez takie minerały jak np. sanidyn, biotyt, kwarc, minerały ciężkie, a także szkliwo wulkaniczne, opal cristobalitowy i zeolity. Pokrewne bentonitom są iły bentonitowe i iły montmorillonitowe, różniące się od nich udziałem innych – poza smektytami – minerałów ilastych. W technice pojęcie *bentonit* używane jest w szerokim znaczeniu jako ogólne określenie kopalin zasobnych w smektyty.

Wspólną cechą bentonitów – a zwłaszcza ich odmian zawierających Na-smektyty – jest podatność na dyspergowanie wodą, zdolność sorbowania kationów i substancji organicznych, zdolność pęcznienia oraz tworzenia zawiesin tiksotropowych, które przez długi czas nie ulegają sedimentacji. Te właściwości określają przydatność technologiczną bentonitów w wielu różnych dziedzinach, m.in. w odlewnictwie, wiertnictwie, budownictwie, rolnictwie, a także w ceramice.

7.6.1. Właściwości i kryteria jakościowe

Szczególnie ceniony jest naturalny biały bentonit o wysokiej czystości chemicznej i niskiej zawartości żelaza (dla minerałów smektytowych zwykle typowy jest podwyższony udział tego składnika chemicznego). Decyduje to o jego wykorzystaniu w produkcji surowców i wyrobów ceramicznych, detergentów, papieru, wina, a także farmaceutyków, kosmetyków i in., gdzie istotną rolę odgrywa barwa produktów. W technologii ceramicznej obecność nawet niewielkiej ilości smektytu w znaczący sposób wpływa na poprawę plastyczności mas ceramicznych (rys. 7.6), a także powoduje obniżenie temperatury mięknięcia i ułatwia spiekanie. Zastosowanie białego bentonitu pozwala uniknąć niepożądanego zabarwienia czerepu ceramicznego po wypaleniu, zwłaszcza w wyrobach ceramiki szlachetnej. Może być on wprowadzany jako odrębny składnik lub razem z kaolinem, przede wszystkim w procesie jego szlamowania. Prowadzi to do otrzymania takich gatunków kaolinu szlamowanego, które wyróżniają się wysoką wytrzymałością na zginanie po wysuszeniu (np. krajowy gatunek FKW; tab. 7.2.) i związaną z tym parametrem dużą plastycznością.

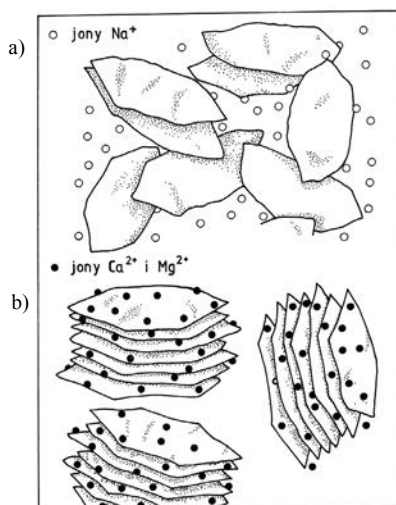
Tradycyjnie najstarszym kierunkiem wykorzystania bentonitów było odtłuszczanie wełny (ang. *fulling*, stąd termin *ziemia fulerska*). Od wielu lat stosowane są też w wiertnictwie jako składnik płuczek, w odlewnictwie do mas formierskich, oraz jako dodatek w procesie aglomeracji rud żelaza, a także w mniejszym zakresie – do odbarwiania olejów. W latach osiemdziesiątych i dziewięćdziesiątych XX wieku rozwinęły się nowe dziedziny użytkowania tych surowców, takie jak: produkcja ściółek higienicznych dla zwierząt domowych, wytwarzanie materiałów izolacyjnych dla budownictwa inżynierskiego, a także sorbentów modyfikowanych powierzchniowo lub za pomocą substancji organicznych. Te ostatnie stosowane są m.in. jako flokulanty w oczyszczaniu ścieków przemysłowych z części organicznych, olejów i tłuszczów, części stałych lub metali ciężkich, w przemyśle spożywczym, papierniczym, samochodowym, elektronicznym, tekstylnym, w zakładach produkujących farby i lakiery, pokrycia metali oraz w przemyśle garbarskim. Stosunkowo nowym kierunkiem zastosowania bentonitów aktywowanych jest ich użycie jako składników pasz dla zwierząt hodowlanych w celu sorpcji zanieczyszczeń grzybami. Zarówno bentonity sodowe, jak i wapniowe, na coraz większą skalę wykorzystywane są w rolnictwie jako nośniki preparatów owadobójczych. Najniższej jakości gatunki kopalin zasobnych w smektyty są natomiast wykorzystywane do produkcji nawozów organicznych.

W celu poprawy właściwości sorpcyjnych i katalitycznych surowców bentonitowych stosowanych jako sorbenty mineralne wykorzystywane są różne metody ich aktywacji, np.:

- wymiana jonowa polegająca na zastąpieniu naturalnych kationów wymiennych smektytów (najczęściej Ca^{2+} i Mg^{2+}) innymi kationami (np. Na^+); prowadzi ona m.in. do wzrostu powierzchni właściwej surowca (rys. 7.18),
- aktywacja kwasowa polegająca na traktowaniu surowca roztworami kwasów nieorganicznych (np. HCl , H_2SO_4), w wyniku której otrzymywane są ziemie odbarwiające,
- aktywacja termiczna polegająca na ogrzewaniu w różnych temperaturach, w wyniku czego następuje desorpcja wody zaadsorbowanej na powierzchni smektytów i udostępnienie ich kwasowych centrów aktywnych.

Do najbardziej zaawansowanych pod względem technologicznym metod otrzymywania nowych gatunków bentonitów modyfikowanych należą technologie wytwarzania tzw.

organobentonitów o właściwościach hydrofobowych, a także smektytów podpieranych (ang. *pillared smectites*) oraz nanokompozytów. Organobentonity, otrzymywane przez wprowadzenie na pozycje wymienne w Na-smektycie cząsteczek organicznych o ładunku dodatnim, znajdują zastosowanie m.in. jako składnik zagęszczający do farb i płuczek wiertniczych oraz jako środek żelujący w przemyśle kosmetycznym i farmaceutycznym. Smektyty podpierane wykazują selektywne właściwości katalityczne i sorpcyjne w odniesieniu do związków organicznych, np. toksycznych jonów i związków chemicznych. Nanokompozyty powstają w wyniku rozbicia agregatów Na-montmorillonitu na pojedyncze pakiety (tzw. nanocząstki jednowymiarowe), które są poddawane modyfikacji za pomocą związków organicznych, a następnie oddziaływaniu polimerów. Otrzymane produkty o podwyższonej wytrzymałości mechanicznej i odporności termicznej wykorzystywane są m. in. do produkcji plastikowych elementów konstrukcyjnych nadwozi w przemyśle samochodowym.



Rys. 7.18. Schematyczny obraz ułożenia pakietów w Na-smektycie (a) oraz w Ca,Mg-smektycie (b)

7.6.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

W Polsce właściwych bentonitów, tj. zawierających min. 75% smektytu, jest niewiele. Częstsze są natomiast ily bentonitowe i montmorillonitowe (50–75% smektytu) o stosunkowo dużym udziale minerałów nieilastych. Występują one głównie w południowej części Polski: Górnośląskim Zagłębiu Węglowym, Zapadlisku Przedkarpackim, Karpatach, na Dolnym Śląsku i na Kielecczyźnie, a także na obszarach występowania iłów serii poznańskiej. Kopaliny te były pozyskiwane okresowo: do 1975 r. ze złóż Chmielnik i Trepcza, w latach 1966–92 w KWK* Milowice w Sosnowcu (później KWK Czerwona Gwardia, a następnie

* Kopalnia Węgla Kamiennego.

KWK Saturn), w okresie 1962–87 – ze złoża Chmielnik-Ciecierze oraz w latach 1991–96 – ze złoża Krzeniów. Łączna krajowa produkcja górnicza do końca lat osiemdziesiątych XX wieku zmieniała się w przedziale 70–120 tys. t/r. Początek lat dziewięćdziesiątych przyniósł szybki spadek, a następnie całkowity zanik wydobycia. Wiązało się to m.in. z restrukturyzacją polskiego górnictwa węgla kamiennego i likwidacją niektórych kopalń (m.in. KWK Saturn), a także z niską jakością produktów otrzymywanych z krajowych kopalń smektytowych (złoża Chmielnik-Ciecierze). Z kolei w przypadku złoża Krzeniów mankamentem zwietrzliny bentonitowej jest jej ciemna, szarobrazowa barwa, która wyklucza wykorzystanie w niektórych działach przemysłu (np. w ceramice szlachetnej).

Obecnie niemal całość produkcji surowców bentonitowych w Polsce bazuje na imporcie surowych bentonitów z zagranicy. W ostatnich kilku latach utrzymywał się on w przedziale 25–30 tys. t/r. Dostawy bentonitów do Polski są od dawna zdominowane przez Słowację (45–75% importu), pochodząc w większości ze złoża Jelšovy Potok, uznawanego za jedno z najcenniejszych złóż tego surowca w Europie Środkowej.

Tabela 7.8

Charakterystyka kopaliny bentonitowej ze złoża Jelšovy Potok

Źródło: Wyszomirski, Lewicka 2005

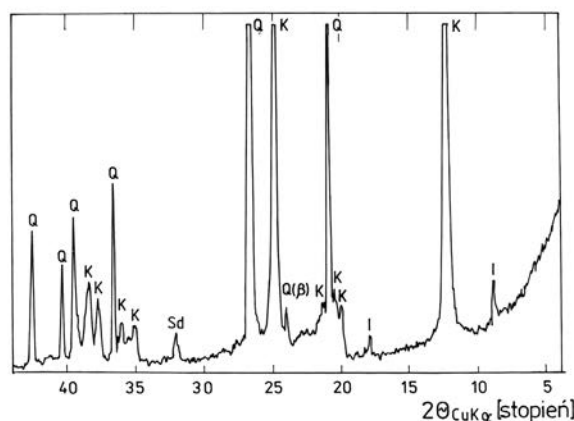
Parametr	Wielkość
Skład chemiczny [%]:	
SiO ₂ całkowita	57,0–61,0
SiO ₂ wolna (crystalit)	6,8–8,8
Al ₂ O ₃	18,8–20,2
Fe ₂ O ₃	2,0–2,8
FeO	0,1–0,5
TiO ₂	0,15–0,20
CaO	1,96–2,54
MgO	3,0–4,0
K ₂ O	0,10–0,75
Na ₂ O	0,3–0,45
P ₂ O ₅	0,09–0,10
Wilgotność [%]	maks. 33
Gęstość nasypowa [g/cm ³]	1,73
Wskaźnik plastyczności [%]	73,6
Pojemność wymiany kationów [mmol/100 g]	80
Zdolność wymiany jonowej CEC [mol/kg]	0,414
Kationy wymienne [mol/kg]:	
Ca ²⁺	0,38–0,49
Mg ²⁺	0,16–0,21
K ⁺	0,018–0,032
Na ⁺	0,004–0,012
Zawartość Ca-montmorillonitu [%]	maks. 75–85

Bentonit ze złoża Jelšový Potok stanowi jeden z produktów intensywnego wietrzenia chemicznego tufów ryolitowych, powstałych w rezultacie trzeciorzędowej aktywności wulkanicznej w środkowej Słowacji. W złożu tym obserwuje się strefowość w przekroju pionowym. W górnej jego części występuje montmorillonit pozbawiony innych domieszek mineralnych, podczas gdy w niżej zalegających warstwach mineralowi temu towarzyszą: kaolinit, cristobalit, a także zeolity (głównie klinoptilolit). Charakter skały macierzystej bentonitów – którymi były tufy ryolitowe – korzystnie wpływa na właściwości tej kopaliny, co jest m.in. widoczne w niskiej zawartości tlenków żelaza (tab. 7.8). Powoduje to, że bentonity z Jelšovego Potoku reprezentują najbardziej cenioną w przemyśle – zwłaszcza ceramicznym – białą ich odmianę.

7.7. Określanie składu mineralnego surowców ilastych

Do określania składu mineralnego surowców ilastych wykorzystywane są głównie dyfraktometria rentgenowska i metody termiczne. Metody badań mikroskopowych w świetle przechodzącym mają w ich przypadku ograniczone znaczenie z uwagi na bardzo małą wielkość ziaren głównych składników, tj. minerałów ilastych. Niekiedy jednak obserwuje się pod mikroskopem charakterystyczne formy, np. agregaty kolumnowe kaolinitu (tzw. *robaki kaolinitowe*). Analiza mikroskopowa dostarcza natomiast obszernych informacji na temat składników nieilastych występujących w tych surowcach, np. kwarcu i mik, a także nieprzezroczystych i słabo przeświecających minerałów żelaza.

Dyfraktometria rentgenowska jest najbardziej przydatną metodą identyfikacji fazowej surowców ilastych. Na ich dyfraktogramach występują – obok refleksów ogólnych od płaszczyzn d_{hkl} – tzw. refleksy podstawowe minerałów ilastych pochodzące od płaszczyzn d_{001} rejestrowane w zakresie niskokątowym. Te ostatnie są najbardziej intensywne i mają największą wartość diagnostyczną (tab. 7.9). Przykładowy dyfraktogram jednego z surowców ilastych, tj. kaolinu surowego z Wyszonowic (Dolny Śląsk) przedstawia rysunek 7.19.



Rys. 7.19. Dyfraktogram rentgenowski kaolinu surowego z Wyszonowic.
Objaśnienia: I – illit, K – kaolinit, Q – kwarc, Sd – syderyt

Intensywność refleksów rentgenowskich minerałów ilastych można zwiększyć przygotowując tzw. preparaty orientowane, które otrzymuje się poprzez sedymentację próbki z zawiesiny wodnej. Jest to szczególnie przydatne do identyfikacji minerałów ilastych występujących w surowcu w niewielkiej ilości. Podobieństwo struktur niektórych minerałów ilastych powoduje, że niekiedy ich jednoznaczna identyfikacja wymaga przeprowadzenia dodatkowej obróbki wyjściowego materiału i wykonania jego analizy rentgenograficznej (rys. 7.16). Przykładem jest nasywanie próbki glikolem etylenowym, co pozwala odróżnić np. smektyt sodowy od wermikulitu sodowego, czy też chloryty pęczniejące od kolapsujących (tab. 7.9). Innym sposobem jest prażenie próbki związane z zapadaniem się sieci krystalicznej, co zaznacza się na dyfraktogramach rentgenowskich przesunięciem niektórych refleksów podstawowych lub ich zanikiem (tab. 7.9).

Tabela 7.9

Przybliżone wartości d_{001} [Å] pierwszego niskokątowego refleksu krzemianów i glinokrzemianów warstwowych (fyllokrzemianów i fylloglinokrzemianów)

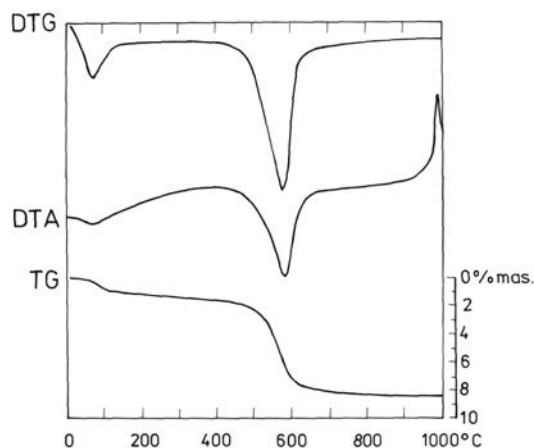
Źródło: Brindley, Brown 1980

Grupa minerałów	Próbka analizowana:			
	w stanie powietrzno-suchym	po nasyceniu glikolem etylenowym	po prażeniu przez 1 godzinę w:	
			300–350°C	500–600°C
Kaolinitu (z wyjątkiem hydrohaloizytu)	7	7	7	znika
Hydrohaloizyt	10	11	7	znika
Smektyty:				
Smektyt sodowy	12,5	17	10	10
Smektyt wapniowo-magnezowy	15	17	10	10
Miki i illit	10	10	10	10
Chloryty:				
Chloryty pęczniejące	14	14	14	14
Chloryty pęczniejące	14	16–17	14	14
Chloryty kolapsujące*	14	14	10	10

* od ang. *collapse* – zapadać się

Metody termiczne są drugą ważną grupą metod identyfikacji fazowej surowców ilastych. Każdy z głównych minerałów ilastych wykazuje charakterystyczne efekty na krzywych termicznej analizy różnicowej DTA i ujawnia typowe ubytki masy rejestrowane na krzywych termogravimetrycznych TG. Niektóre składniki nieilaste w surowcach ilastych mogą być także identyfikowane metodami termicznymi (w szczególności minerały węglanowe). Przykładowy termogram kaolinu surowego przedstawia rysunek 7.20. Bliższe dane dotyczące identyfikacji tych minerałów metodami termicznymi przedstawiono w Suplemencie III.

Uzupełniającą metodą identyfikacji minerałów ilastych może być też zdolność odbarwiania roztworu błękitu metylenowego przez te minerały, która dla kaolinitu i illitu jest bardzo słaba, natomiast wybitnie intensywna w przypadku smektytów.



Rys. 7.20. Termogram (DTA, TG, DTG) kaolinu surowego z Wyszonic

Bibliografia

- Bender W., Händle F. (Ed.), 1982, *Brick und tile making*. Bauverlag GmbH. Wiesbaden u. Berlin.
- Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2000–2004*. Praca zbiorowa pod red. R. Ney i T. Smakowskiego. Wyd. Pracownia Polityki Surowcowej IGSMiE PAN, Kraków 2006.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991, *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- Brindley G.W., Brown G., 1980, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Miner Soc., London.
- Galos K., Wyszomirski P., 2004, *Przetwórstwo termiczne surowców ilastych*. W: Ney R. (red.) – *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce ilaste*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Grim R.E., 1953, *Clay mineralogy*. Mc Graw–Hill, London.
- Jasmund K., Lagaly G. (Hrsg.), 1993, *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verlag. Darmstadt.
- Kielski A., 1969, *Ogólna technologia ceramiki*. Skrypt AGH nr 152, Kraków.
- Kłapyta Z., 1991, *Własności powierzchniowe sorbentów mineralnych*. W: *Sorbenty mineralne Polski* (pod redakcją W. Żabińskiego). Wyd. AGH, Kraków.
- Kościówko H., Wyrwicki R. (red.), 1996, *Metodyka badań kopalini ilastych*. Wyd. PiG, Warszawa – Wrocław.

- Kowalenko W., Mojsiejenko J., Roszak W., 1972, *Sztuczne kruszywa lekkie*. Wyd. Arkady, Warszawa.
- Kozłowski S., 1986, *Surowce skalne Polski*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Kozłowski S. (red.), 1982, *Surowce kaolinowe. Monografie surowców mineralnych Polski*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Kozydra Z., Wyrwicki R., 1970, *Surowce ilaste*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Kuch P., 1989, *New technology = new raw materials?* CFI/ Ber. DKG 66, 5/6.
- Lewicka E., Wyszomirski P., 2004, *Przeróbka kopalni ilastych*. W: Ney R. (red.) – *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce ilaste*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Nieć M., Ratajczak T., 2004, *Złoże kopalni ilastych do produkcji ceramiki budowlanej, kruszyw lekkich i cementu*. W: Ney R. (red.) – *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce ilaste*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Sikora W.S., Helios-Rybicka E. 1994, *Surowce ilaste*. Skrypty uczelniane AGH nr 1404. Wyd. AGH, Kraków.
- Stoch L., 1974, *Minerały ilaste*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Stoch L., Sikora W.S., Budek L., 1978, *Mineralogy and technological properties of kaolinite sandstones (sedimentary kaolins) from the Maria III deposit at Oldrzychów (Lower Silesia)*. Mineralogia Polonica 9, No. 1.
- Tokarski Z., Kałwa M., Przybyłek A., Ropska H., Wolfke S., 1964, *Surowce ceramiki budowlanej*. Prace Kom. Nauk Techn. O/PAN Kraków, Ceramika 1.
- Winkler H.G.F., 1954, *Bedeutung der Korngrößenverteilung und des Mineralbestandes von Tonen für die Herstellung grobkeramischer Erzeugnisse*. Ber. Dt. Keram. Ges. 31, 337–343.
- Wyszomirski P., Lewicka E., 2005, *Bentonity jako uniwersalny surowiec wielu dziedzin przemysłu*. Gosp. Sur. Min. 23, 1.

8. Surowce boksytowe i inne surowce wysokoglinowe

8.1. Wiadomości ogólne

Boksyty to drobno- i kryptoziarniste skały osadowe pochodzenia chemicznego, stanowiące mieszaninę głównie tlenowodorotlenków i wodorotlenków glinu: gibbsytu (hydrargilitu) $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$, diasporu $\alpha\text{-AlOOH}$ i boehmitu $\gamma\text{-AlOOH}$, które zawierają też domieszki goethytu $\alpha\text{-FeOOH}$, hematytu Fe_2O_3 , minerałów grupy SiO_2 (kwarc, chalcedon, opal), kaolinitu, anatazu i in. Udział poszczególnych minerałów glinu jest bardzo różny w poszczególnych złożach, podobnie jak rodzaj i ilość domieszek. W zależności od składu mineralnego mogą to być skały miękkie i plastyczne albo też twarde i zwięzłe. Pozyskuje się je ze złóż laterytowo-osadowych lub krasowych (*terra rossa*), powstających w wyniku wietrzenia chemicznego w klimacie tropikalnym. Złoża typu laterytowo-osadowego występują głównie w pasie okołorównikowym, a podstawowym składnikiem mineralnym jest zwykle gibbsyt w towarzystwie boehmitu. Złoża typu *terra rossa*, związane ze skrasowiałymi skałami węglanowymi, znane są głównie z krajów śródziemnomorskich, Uralu i Chin, a ich skład mineralny jest zróżnicowany. W Polsce złoża boksytów nie są znane.

Boksyty są niemal wyłącznym źródłem pierwotnym surowców do produkcji aluminium metalicznego. Około 95% eksploatowanych boksytów jest przetwarzanych na aluminię (techniczny tlenek glinu) Al_2O_3 metodą Bayera, a 90% produkcji aluminy kierowane jest do elektrolizy w celu otrzymania aluminium metalicznego. Tylko ok. 5% boksytów znajduje inne zastosowanie niż produkcja aluminy. Tymi kierunkami zużycia są: materiały ogniotrwałe, materiały ściernie (tzw. elektrokorund), cementy glinowe i związki chemiczne glinu. Do tych celów przeznaczane są na ogół boksyty wyższej jakości, szczególnie pod względem zawartości Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 i TiO_2 . Technologia ich wykorzystania nie umożliwia bowiem usunięcia tych zanieczyszczeń, jak ma to miejsce w przypadku produkcji aluminy. Wśród ceramicznych zastosowań boksytów w formie surowej wymienić należy produkcję cementów glinowych. Z kolei w przemyśle materiałów ogniotrwałych i materiałów ściernych stosowane są boksyty kalcynowane. Do Polski wszystkie gatunki boksytów surowych i kalcynowanych są sprowadzane z zagranicy.

Inną pokrewną grupą surowców są koncentraty trzech krzemianów glinu – andaluzytu, cyanitu (dystenu) i sillimanitu – które są polimorfami o identycznym składzie chemicznym $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. W ostatnich trzydziestu latach w światowej gospodarce zdecydowanie dominuje andaluzyt, stąd aktualnie cała ta grupa surowcowa jest określana mianem grupy andaluzytu.

Wszystkie odmiany polimorficzne substancji $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$ są traktowane jako źródło mullitu, po wypaleniu przechodzą bowiem w tę wysokoognotrwałą fazę. Minerale grupy andaluzytu występują zwykle w glinonośnych utworach metamorficznych i są rezultatem przeobrażenia skaleni i mik. W sprzyjających warunkach ich koncentracja może sięgać 30%. Największe złoża tych kopalin znane są z RPA, Francji, USA, Chin i Indii. W Polsce nie występują. Całość potrzeb przemysłu ceramicznego (zwłaszcza przemysłu materiałów ogniotrwałych) jest zaspokajana importem.

8.2. Boksyty surowe do produkcji cementów glinowych

Cementy glinowe wytwarzane są z dwóch podstawowych składników surowcowych: wapienia jako nośnika CaO oraz – w zależności od klasy cementu – aluminy Al_2O_3 lub boksytu jako nośnika Al_2O_3 . Boksyty stosowane są do wytwarzania cementów glinowych średnich klas, przy czym wykorzystywane są dwie główne ich odmiany: wysoko- i niskożelazowa, znacznie różniące się zawartością Al_2O_3 i Fe_2O_3 .

8.2.1. Kryteria jakościowe

Wymagania stawiane boksytom surowym do produkcji cementu glinowego są znacznie łagodniejsze niż w przypadku surowców przeznaczonych do wytwarzania boksytów kalcynowanych dla przemysłu materiałów ogniotrwałych lub materiałów ściernych. Wyróżnia się wśród nich dwie zasadnicze odmiany: wysokożelazową i niskożelazową, które są stosowane do odpowiednich rodzajów cementów glinowych. Boksyty wysokożelazowe cechują się zawartością Al_2O_3 w granicach 45–59%, przy zawartości Fe_2O_3 w granicach 22–24% i SiO_2 do 6%. Z kolei boksyty niskożelazowe zawierają zwykle ponad 70% Al_2O_3 , przy zawartości Fe_2O_3 w granicach 7–8% i SiO_2 do 2% (tab. 8.1). Szczególnie istotna w przypadku boksytów do produkcji cementów glinowych jest zawartość krzemionki, a ściślej ujmując – stosunek $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:SiO}_2$, który powinien przekraczać wartość 10:1. Wysoka zawartość krzemionki wpływa bowiem ujemnie na zdolność cementu do szybkiego jego wiązania.

Tabela 8.1

Charakterystyka chemiczna europejskich boksytów surowych przeznaczonych do produkcji cementów glinowych

Źródło: Galos 1999

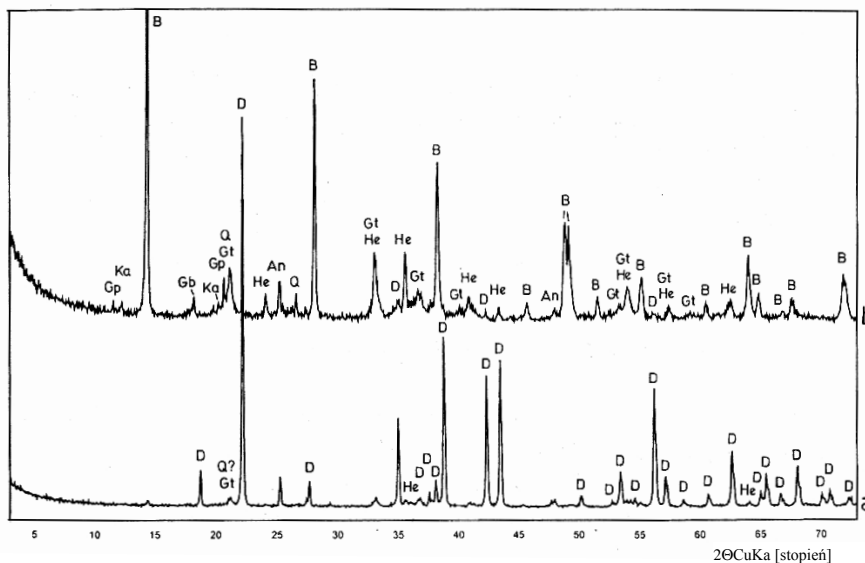
Składnik	Istrian Bauxite (Chorwacja)	Sofresit (Bośnia)	Halimba (Węgry)	Helicon odmiana wysokożelazowa (Grecja)	Helicon standard (Grecja)
Al_2O_3	54,9	59,2	56,1	56,0	71,8
SiO_2	2,7	1,0	2,7	4,5	1,5
Fe_2O_3	23,0	24,5	24,3	23,5	8,2
CaO	1,1	1,2	1,0	–	1,4
strata prażenia	13,4	11,9	12,6	12,0	14,8

Z kolei tlenek żelaza wpływa korzystnie na te właściwości, ale jego nadmiar może wywierać negatywny wpływ na ogniotrwałość i wytrzymałość cementu. W związku z tym stosunek $Al_2O_3:Fe_2O_3$, nawet dla boksytów wysokożelazowych, powinien przekraczać wartość 2,2.

W zależności od sposobu produkcji cementu glinowego, różne są właściwości fizyczne, którymi powinien się cechować użytkowany boksyt. Jeśli wypalanie prowadzone jest w piecu obrotowym, a wsad – tj. boksyt i wapień – są uprzednio mielone i mieszane, skład ziarnowy ma mniejsze znaczenie. Jednakże przy produkcji wysokożelazowego cementu glinowego w piecu szybowym wymagane jest użycie kawałkowego boksytu boehmitowego lub – najlepiej – diasporowego, charakteryzującego się mniejszą stratą prażenia.

8.2.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Produkcja boksytów surowych przydatnych i użytkowanych do produkcji cementów glinowych prowadzona jest zarówno w Europie, jak i Ameryce Południowej, Australii i Azji południowo-wschodniej. Skład chemiczny i mineralny boksytów pochodzących od poszczególnych producentów jest bardzo zróżnicowany. W Europie największe znaczenie mają producenci greccy, których zakłady zlokalizowane są na północ od Zatoki Korynckiej. Dostarczają oni zarówno wysokożelazowe boksyty diasporowo-boehmitowe, jak też boksyty diasporowe o wybitnie wysokiej zawartości Al_2O_3 (tab. 8.1, rys. 8.1, fot. 8.1). Innymi ważnymi europejskimi producentami boksytów do produkcji cementów glinowych są: Bośnia, Chorwacja i Węgry, gdzie występują boksyty boehmitowe, wysokożelazowe (tab. 8.1). Mniejsze ilości tego typu boksytów są pozyskiwane m.in. we Francji i Włoszech.



Rys. 8.1. Przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie boksytów surowych: a – *Greek Helicon Bauxites premium*, b – *Istrian Bauxite*; An – anatyz, B – boehmit, D – diaspor, Gb – gibbisyty, Gp – gips, Gt – goethyt, He – hematyt, Ka – kaolinit, Q – kwarc

Źródło: Galos, Wyszomirski 2001

W Polsce importowane boksyty surowe są użytkowane do produkcji cementów glinowych od 1970 r., gdy wytwarzanie takich cementów podjęto w zakładzie Górka w Trzebinii. Przez wiele lat do produkcji niższych gatunków ogniotrwałych cementów glinowych stosowane były głównie wysokożelazowe boksyty węgierskie, później też chorwackie i bośniackie. Od niedawna użytkowane są boksyty greckie, w tym odmiany niskożelazowe, stosowane również do produkcji najlepszych gatunków cementów glinowych. Rozwój produkcji cementów glinowych w zakładzie Górka skutkuje wzrostem zużycia boksytów do ponad 30 tys. t/r. w ostatnich latach.

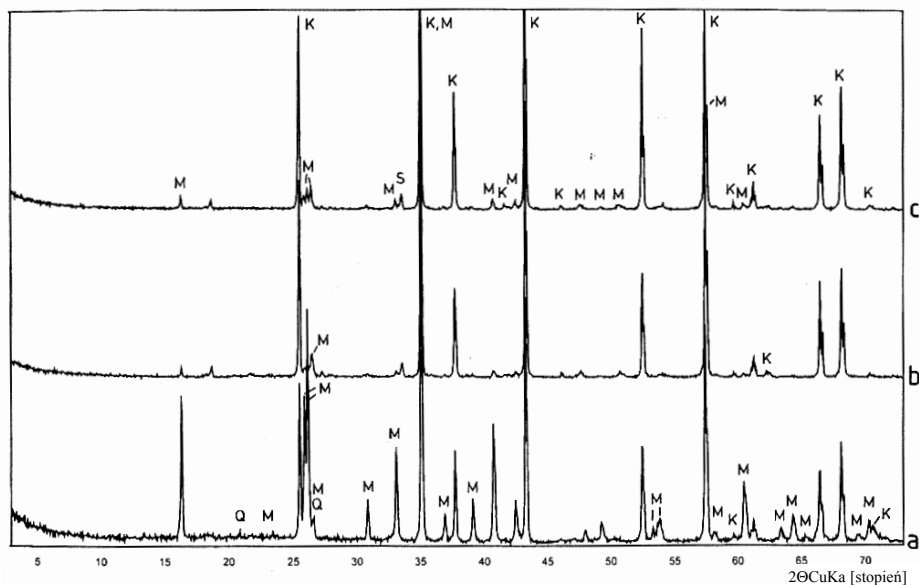
8.3. Boksyty kalcynowane i koncentraty andaluzytowe do produkcji wysokoglinowych materiałów ogniotrwałych

Wyroby wysokoglinowe, tj. o wysokiej zawartości Al_2O_3 , są jedną z głównych grup wyrobów ogniotrwałych. Do końca lat 80. XX wieku ich produkcja w Polsce bazowała głównie na tzw. palonkach wysokoglinowych, wytwarzanych w kraju z węgierskiej aluminy kalcynowanej oraz krajowego kaolinu. Zmiana systemu polityczno-gospodarczego kraju, a częściowo także obniżenie światowych cen boksytów kalcynowanych (prażonych) i koncentratów andaluzytu skutkowało rozwojem stosowania tego typu surowców, które zaczęto importować dla potrzeb krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych od początku lat 90.

8.3.1. Kryteria jakościowe

Odmiany boksytów surowych wysokiej jakości, przeznaczone dla przemysłu materiałów ogniotrwałych, są kalcynowane w piecach obrotowych lub szybowych w temperaturze ok. 1650°C . W wyniku tego procesu gibbsyt, boehmit i diaspor ulegają przemianom fazowym tworząc przede wszystkim korund Al_2O_3 . W wyniku reakcji Al_2O_3 z minerałami grupy SiO_2 powstaje też mullit $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, któremu towarzyszą zmienne ilości fazy amorficznej. Materiał ulega także znacznemu zagęszczeniu. Kontrola gęstości kalcynatu, a także jego składu fazowego, przeprowadzana najczęściej metodą rentgenograficzną (rys. 8.2), jest szczególnie ważna, gdyż stabilność wymiarów otrzymanych później wyrobów zależy od właściwej przemiany wyjściowych faz w korund i mullit.

Boksyt surowy przeznaczony do produkcji kalcynatu dla przemysłu materiałów ogniotrwałych zawiera zwykle 59–61% Al_2O_3 , maks. 2% Fe_2O_3 , maks. 2,5% TiO_2 i 1,5–5,5% SiO_2 . Po kalcynacji zawartość Al_2O_3 sięga min. 86% (najlepiej 88–90%), przy zawartości Fe_2O_3 maks. 2,5%, TiO_2 maks. 4%, SiO_2 do 7%. Strata prażenia nie powinna przekraczać 0,5%. Jak najniższa powinna być też zawartość alkaliów (0,02–0,6%). Obecność TiO_2 ma niekorzystny wpływ na właściwości wypalanych produktów na bazie boksytów. Podwyższona zawartość Fe_2O_3 sprzyja powstawaniu niskotopliwych ferrytów. Z kolei obecność alkaliów wpływa na pojawienie się niepożądanego fazy szklistej o niskiej temperaturze topienia.



Rys. 8.2. Dyfraktogramy rentgenowskie boksytów kalcynowanych: a – *MSL Minerals SA* (Brazylia), b – *Shanxi standard* (Chiny), c – *Shanxi JX* (Chiny); K – korund, M – mullit, Mc – monticellit, Q – kwarc, S – faza spinelowa

Źródło: Galos, Wyszomirski 2001

W wyjściowych boksytach krzemionka powinna być związana przede wszystkim w minerałach ilastych, przy maksymalnym ograniczeniu udziału minerałów grupy SiO_2 .

Wymaga się także, aby gęstość boksytów kalcynowanych zdecydowanie przekraczała wartość $3,10 \text{ g/cm}^3$ (tab. 8.2).

Tabela 8.2

Charakterystyka jakościowa boksytów kalcynowanych dla przemysłu materiałów ogniotrwałych

Źródło: Galos 1999

Parametr	RASC Linden (Gujana)	MSL Minerals SA (Brazylia)	Shanxi (Chiny) produkt z pieca obrotowego	Shanxi (Chiny) produkt z pieca szybowego
Skład chemiczny [% mas.]				
Al_2O_3	89,1	86,3	90,0	86–88
SiO_2	6,5	9,3	3,5	6,5–7,2
Fe_2O_3	1,2	1,8	1,2	1,0–1,5
TiO_2	3,0	2,2	3,6	3,4–3,9
Gęstość [g/cm^3]	3,15	3,20–3,30	3,35	3,15

Surowce zawierające minerały grupy andalazytu są używane do produkcji tworzyw z udziałem mullitu. Po wypaleniu każdy z nich ulega przemianom fazowym do mullitu

$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ z wydzieleniem nadmiarowej krzemionki w formie cristobalitu. Temperatura tej reakcji jest różna dla różnych polimorfów. Najłatwiej ulega jej cyanit (dysten), co ma miejsce w temperaturze 1350–1380°C. Wskutek prażenia objętość produktu zwiększa się aż o 18%, w związku z czym surowiec ten wymaga wstępnej kalcynacji. Andaluzyt ulega mullityzacji w temperaturze 1380–1410°C, przy wzroście objętości o 5%, a sillimanit w temperaturze 1545°C przy wzroście objętości o 7%. Odmiany te mogą być zatem stosowane w stanie surowym do produkcji wyrobów ogniotrwałych.

Tabela 8.3

Właściwości wybranych gatunków koncentratów surowców grupy andaluzytu

Źródło: Galos 1999

Parametr	Koncentraty andaluzytu				Koncentrat cyanitu	Koncentrat sillimanitu
	Randalusite Premium (RPA)	Macle (RPA)	Hernic 59 (RPA)	Kerphalite KA (Francja)	Kyanite Mining Corp. (USA)	Indian Rare Earths (Indie)
Skład chemiczny [% mas.]						
Al_2O_3	60,0	59,7	59,0	59,0	54-61	60,1
SiO_2	37,9	38,9	38,6	38,5	37–44	36,9
Fe_2O_3	0,7	0,7	0,8	0,9	0,2–0,9	0,5
TiO_2	0,15	0,10	0,16	0,24	0,67	0,32
CaO	0,15	0,13	0,15	0,09	0,03	
MgO	0,12	0,10	0,18	0,13	0,01	
Uziarnienie [mm]	2–8	0–1	1–4	0,3–1,6		0,1–0,2

Na jakość wyrobów wysokoglinowych w istotny sposób wpływa zawartość w koncentraty andaluzytowych składników o charakterze topników (alkalia, Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO, CaO), przyczyniających się do powstawania fazy szklistej, poważnie obniżającej ogniotrwałość i odporność na korozję. Surowce grupy andaluzytu powinny zawierać co najmniej 54% Al_2O_3 i maks. 42% SiO_2 oraz maks. 1% Fe_2O_3 , 1% TiO_2 , 0,2% CaO i 0,2% MgO (tab. 8.3). Pod względem składu mineralnego typowe koncentraty zawierają około 97% andaluzytu oraz do 3% innych minerałów.

8.3.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Ze względu na wysokie wymagania jakościowe stawiane boksytom dla przemysłu materiałów ogniotrwałych, ilość ich producentów jest silnie ograniczona, a łączna wielkość produkcji światowej jedynie nieco przekracza 1 mln t/r. W chwili obecnej ich produkcja jest prowadzona w kilku zaledwie krajach, a na rynku międzynarodowym znaczenie mają wyłącznie

boksyty z Chin (ponad 80% dostaw), Gujany i Brazylii. Pod względem składu mineralnego surowe boksyty gujańskie (fot. 8.2) i brazylijskie przeznaczone dla przemysłu materiałów ogniotrwałych zawierają głównie gibbsyt, podczas gdy boksyty chińskie – przede wszystkim diaspor. Boksyty południowoamerykańskie są uboższe w Al_2O_3 , TiO_2 i alkalia w stosunku do chińskich. Po kalcynacji skład fazowy także znacząco różni się: surowiec z Gujany zawiera 60–70% korundu, ponad 15% mullitu i ok. 12% fazy szklistej, surowiec brazylijski 55–65% korundu, 30–35% mullitu i poniżej 10% fazy szklistej, a surowiec chiński – pochodzący głównie z prowincji Shanxi (fot. 8.4) i Guizhou – 70–80% korundu, poniżej 10% mullitu i do 20% fazy szklistej (fot. 8.3). Występują przy tym różnice, również w zakresie gęstości pozornej po kalcynacji, w zależności od typu pieca, w którym prowadzono wypalanie (fot. 8.5). Różni się także istotnie granulacja produktu. Boksyty południowoamerykańskie są dostarczane w postaci drobnej frakcji 1–4 mm. Z kolei boksyty chińskie są zwykle sprzedawane w formie kawałkowej (50–80 mm), przeznaczonej do dalszego kruszenia i frakcjonowania. Powstają jednak zakłady przerobcze, głównie w chińskich portach, zajmujące się przygotowaniem materiału kierowanego na eksport pod kątem odpowiedniej granulacji i innych wymogów jakościowych. Dzięki temu stopniowo usuwana jest główna wada boksytów chińskich, a mianowicie znaczna zmienność parametrów jakościowych.

Boksyty kalcynowane w krajowym przemyśle materiałów ogniotrwałych rozpoczęto stosować stosunkowo niedawno, tj. pod koniec lat 80. XX wieku. Obecnie sprowadzanych jest 15–20 tys. t/r. tego typu boksytów, przy czym 90% stanowią różne gatunki boksytów chińskich, importowane w dużej części za pośrednictwem firm niemieckich zajmujących się ich konfekcjonowaniem i zapewnianiem stabilności parametrów. Jakość tych boksytów ulega stopniowej poprawie: obecnie minimalna zawartość Al_2O_3 wynosi 86%. Uzupełniająco sprowadzane są boksyty brazylijskie i gujańskie.

Wśród surowców grupy andaluzytu początkowo największe znaczenie gospodarcze miały koncentraty sillimanitowe. Od lat 70. nastąpił rozwój produkcji koncentratów andaluzytowych w RPA i Francji. Z kolei produkcja koncentratów cyanitu rozwinęła się w USA, Rosji, Chinach i na Ukrainie. Łączna światowa produkcja surowców grupy andaluzytu sięga 600 tys t/r, przy czym ponad połowę stanowią koncentraty andaluzytowe. Praktycznie wyłącznymi dostawcami tych surowców na rynek światowy pozostają południowoafrykańscy i francuscy producenci koncentratów andaluzytu (ponad 250 tys. t/r.) oraz amerykański producent koncentratów cyanitu (ok. 30 tys. t/r.).

W Polsce użytkowanie koncentratów andaluzytu rozpoczęto na początku lat 90. Są one stosowane przede wszystkim do produkcji wysokoglinowych materiałów ogniotrwałych, m.in. w zakładach w Skawinie, Żarowie i Krakowie. Poziom użytkowania waha się w przedziale 10–20 tys. t/r., przy czym większość dostaw pochodzi z RPA i Francji.

8.4. Boksyty kalcynowane dla przemysłu materiałów ściernych

Boksyty kalcynowane dla przemysłu materiałów ściernych są podstawowym surowcem do produkcji jednego z podstawowych surowców ściernych, tzw. elektrokorundu normalnego.

8.4.1. Kryteria jakościowe

Odmiany surowych boksytów wysokiej jakości, przeznaczone dla przemysłu materiałów ściernych, są kalcynowane w umiarkowanej temperaturze około 1100°C. W wyniku tego procesu następuje dehydratacja i dehydroksylacja minerałów glinu oraz minerałów ilastych, jednak ich przemiany fazowe w kierunku korundu i mullitu oraz wysokotemperaturowych odmian krzemianów glinu niejednokrotnie nie zachodzą w pełni. Ważne jest, aby otrzymany kalcynat nie wchodził ponownie w reakcję z wodą. Otrzymane gatunki boksytów kalcynowanych dla przemysłu materiałów ściernych są półproduktem do dalszego przetwórstwa. W wyniku ich topienia w piecach elektrycznych w temperaturze przekraczającej 2000°C, w obecności koksu i opiółków żelaza, następuje redukcja tlenków żelaza i krzemu i w dalszej kolejności synteza żelazokrzemu, który jest oddzielany elektromagnetycznie. Produktem końcowym jest tzw. elektrokorund normalny (alumina topiona brązowa) zawierający 94–98% Al_2O_3 , który stanowi jeden z podstawowych surowców przemysłu materiałów ściernych.

Boksyt surowy przeznaczony – po uprzedniej kalcynacji – dla przemysłu materiałów ściernych zawiera zwykle min. 55% Al_2O_3 , maks. 6% Fe_2O_3 , maks. 2,5% TiO_2 i maks. 5% SiO_2 . Po kalcynacji zawartość Al_2O_3 sięga min. 82%, przy zawartości Fe_2O_3 maks. 10%, TiO_2 2–5% i SiO_2 do 7% (tab. 8.4). Jak najniższa powinna być też zawartość alkaliów i ziem alkalicznych tworzących fazę szklistą o niskiej temperaturze topienia. Zawartość TiO_2 powinna mieścić się w przedziale 2–5%, co pozwala osiągnąć odpowiednią twardość ziaren. Wysoka zawartość Fe_2O_3 ma mniejsze znaczenie, gdyż składnik ten jest usuwany w procesie dalszego przetwórstwa boksytu kalcynowanego.

Tabela 8.4

Skład chemiczny boksytów kalcynowanych dla przemysłu materiałów ściernych

Źródło: *Raw materials...*, 1998

Skład chemiczny (% mas.)	Australia	Chiny	Gujana	Gwinea
Al_2O_3	83–85	86–89	86–89	89–91
SiO_2	4,5–5,5	4,5–6,0	4,5	1,0–2,0
Fe_2O_3	6–9	1–2	3,5–5,0	4–5
TiO_2	3,3–3,5	4,0–4,5	3,0–4,0	3,8–4,5
CaO	0,01–0,02	0,1–0,2	0,02–0,03	0,01–0,02

8.4.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Ilość producentów wytwarzających boksyty kalcynowane dla przemysłu materiałów ściernych jest znacznie szersza aniżeli w przypadku boksytów dla przemysłu materiałów ogniotrwałych. Łączna wielkość produkcji światowej dochodzi do 2 mln t/r. Jest ona prowadzona m.in. w Australii, Chinach, Gwinei, Gujanie i Brazylii, a w krajach europejskich głównie w Grecji i na Węgrzech. Wysoką zawartością Al_2O_3 cechują się m.in. gatunki z Chin, Gujany i Gwinei (tab. 8.4). Pod względem parametrów jakościowych, a zwłaszcza zawartości SiO_2 , gatunki z Gwinei zdecydowanie górują nad innymi boksytami.

Boksyty kalcynowane w krajowym przemyśle materiałów ściernych stosowane są od lat 60. XX wieku, gdy uruchomiono zakład materiałów ściernych „Korund” w Kole. Obecnie sprowadzanych jest 10–15 tys. t/r. tego typu boksytów, głównie z Chin i Grecji, uprzednio z Węgier i Australii.

8.5. Określanie składu mineralnego surowców boksytowych

Do określania składu mineralnego boksytów surowych wykorzystywane są głównie dyfraktometria rentgenowska i metody termiczne, a także analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym.

Dyfraktometria rentgenowska jest jedną z podstawowych metod badań składu fazowego boksytów surowych. Pozwala na identyfikację tlenowodorotlenków i wodorotlenków glinu występujących w badanym surowcu, a także określenie obecności i rodzaju pozostałych faz, zwłaszcza związków żelaza, związków SiO_2 , TiO_2 oraz innych minerałów akcesorycznych, pod warunkiem ich obecności w ilości przekraczającej próg wykrywalności danej fazy.

Metody termiczne są drugą, ważną grupą metod identyfikacji fazowej boksytów surowych. Każdy z tlenowodorotlenków i wodorotlenków glinu wykazuje charakterystyczne efekty na krzywej termicznej analizy różnicowej DTA (por.: Suplement III). Ubytki masy na krzywej TG związane z poszczególnymi efektami pozwalają na przybliżone określenie zawartości poszczególnych minerałów glinu. Na krzywej DTA diasporu widoczny jest silny efekt endotermiczny w temperaturze ok. 530°C związany z dehydroksylacją i rozpadem struktury, z czym wiąże się 15% ubytek masy. Na krzywej DTA boehmitu podobny, silny efekt endotermiczny w temperaturze ok. 550°C jest także związany z dehydroksylacją i rozpadem struktury, przy podobnym ubytku masy. Na krzywej DTA gibbsytu bardzo silny efekt endotermiczny spowodowany dehydroksylacją pojawia się w znacznie niższej temperaturze (ok. 350°C), co związane jest z ubytkiem masy rzędu 35% (rys. III.1–3). Niektóre inne składniki boksytów surowych mogą być także zidentyfikowane metodami termicznymi. Dotyczy to zwłaszcza takich minerałów żelaza jak goethyt (rys. III.4).

Analiza mikroskopowa może dostarczyć informacji na temat struktury boksytu (wielkość, kształt i wykształcenie ziaren minerałów glinu i żelaza oraz ich agregatów), a także występowania innych składników, np. kwarcu, anatazu, gipsu. Ponadto obserwacje makroskopowe pozwalają na określenie barwy surowca (im bardziej brunatna, tym wyższa zawartość tlenków żelaza) oraz jego granulacji i zwięzłości, co decyduje o przydatności technologicznej, zwłaszcza do produkcji cementów glinowych.

Do określenia składu mineralnego boksytów kalcynowanych wykorzystywane są głównie dyfraktometria rentgenowska i obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym. Metoda rentgenograficzna umożliwia stwierdzenie obecności i określenie względnego udziału w surowcu dwóch głównych składników fazowych, tj. korundu i mullitu, a niekiedy także innych faz, np. nieprzereagowanego kwarcu, spinelu (pod warunkiem występowania w ilości przewyższającej próg wykrywalności danej fazy).

Badania mikroskopowe w świetle przechodzącym pozwalają na stwierdzenie obecności w surowcu trzech głównych składników fazowych: korundu, mullitu oraz fazy szklistej, wielkości ziaren i formy wykształcenia korundu i mullitu oraz ich udziału ilościowego (określonego np. metodą planimetryczną). Obserwacje te umożliwiają także dokonanie oceny stopnia jednorodności surowca, jego porowatości oraz mikrostruktury i mikrotekstury, które to czynniki mają także wpływ na przydatność technologiczną boksytu kalcynowanego, zwłaszcza w przypadku produkcji wysokoglinowych materiałów ogniotrwałych.

Bibliografia

- Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2000–2004*. Praca zbiorowa pod red. R. Neya i T. Smakowskiego. Wyd. Pracownia Polityki Surowcowej IGSMiE PAN, Kraków 2006.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991, *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973, *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Galos K., 1999, *Surowce krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych w świetle przemian gospodarczych*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Galos K., 2000, *Surowce importowane dla krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych w świetle aktualnych potrzeb ilościowych i jakościowych. Część II. Boksyty kalcynowane i surowce grupy andaluzytu*. Ceramika – Materiały Ogniotrwałe 52,1.
- Galos K., 2000, *Forecast of mineral raw materials utilisation in domestic refractory industry in the nearest future*. Gosp. Sur. Min. 16,4.
- Galos K., Wyszomirski P., 2001, *Niektóre surowce przemysłu materiałów ogniotrwałych – charakterystyka mineralogiczno-technologiczna*. Ceramika 64, Kraków.
- Kielski A., 1969, *Ogólna technologia ceramiki*. Skrypt AGH nr 1521, Kraków.
- Kozłowski S., 1986, *Surowce skalne Polski*. Wyd. Geol., Warszawa.
- McCracken W., 1998, *Bauxite – A refractory workhorse*. Am. Ceram. Soc. Bull. 77, 11.
- Raw materials for the refractories industry*, 4th Edition, 1998, IMIL London.

9. Węglanowe surowce wapniowe

9.1. Wiadomości ogólne

Węglanowymi surowcami wapniowymi nazywamy surowce, których głównym – niekiedy niemal wyłącznym – składnikiem mineralnym jest kalcyt CaCO_3 . Zawiera on teoretycznie 56,03% CaO i 43,97% CO_2 . Skały, w których podstawowym składnikiem jest kalcyt, określane są zwykle mianem wapieni. Pokrewnymi skałami są margle zawierające poza kalcytem znaczące ilości minerałów ilastych, a także opoki zawierające minerały grupy SiO_2 , jako drugi główny – poza kalcytem – składnik. Do ważnych węglanowych skał wapniowych należą ponadto marmury kalcytowe powstałe w wyniku przeobrażenia (metamorfozy) wapieni.

Polska jest zasobna w węglanowe skały wapniowe, reprezentowane głównie przez wapienie, których złoża są zlokalizowane niemal wyłącznie w jej części centralnej i południowej. W chwili obecnej eksploatowanych jest ponad 40 złóż wapieni i margli. W przemyśle ceramicznym surowce węglanowe są przede wszystkim wykorzystywane do produkcji budowlanych materiałów wiążących (wapienie, margle, opoki, kreda pisząca) oraz produkcji szkła (mączki wapienne z wapieni i marmurów kalcytowych).

9.2. Węglanowe surowce wapniowe do produkcji szkła

W Polsce podstawowymi węglanowymi surowcami wapniowymi wykorzystywanymi do produkcji szkła są marmury kalcytowe i wapienie. Mączki wapienne wytwarzane na ich bazie stanowią tradycyjny surowiec tego przemysłu.

9.2.1. Kryteria jakościowe

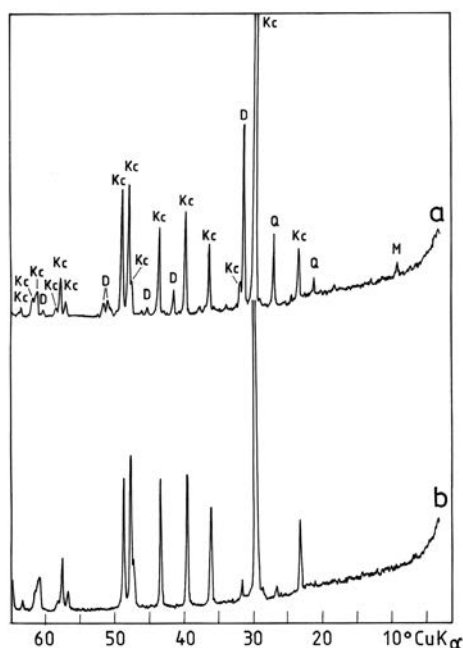
Głównym czynnikiem determinującym przydatność wapieni i marmurów kalcytowych jako surowca wyjściowego do produkcji mączki wapiennej dla przemysłu szklarskiego jest – poza odpowiednio wysoką zawartością głównego składnika kalcytu CaCO_3 – obecność minerałów stanowiących z surowcowego punktu widzenia zanieczyszczenia i będących nośnikami tlenków barwiących. Są to głównie minerały żelaza: hematyt $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, goethyt $\alpha\text{-FeOOH}$, a także minerały z grupy serpentynu $(\text{Mg,Fe})_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8]$ i in. Obecność tych zanieczyszczeń sprawia, że pomimo bardzo dużych zasobów wapieni w Polsce otrzymanie mączki wapiennej spełniającej wymagania przemysłu szklarskiego pod względem zawartości Fe_2O_3 (tab. 9.1) nastęrcza duże trudności.

Tabela 9.1

Wymagania odnośnie składu chemicznego mączki wapiennej dla przemysłu szklarskiego

Źródło: BN-74/6812-01

Gatunek	Zawartość składników [% mas.]		
	CaO	Fe ₂ O ₃ (maks.)	części nierozpuszczalne w HCl (maks.)
S	54,0–55,5	0,05	1,00
E	54,0–55,5	0,06	2,00
G1	54,0–55,5	0,10	2,00
G2	>50,0	0,40	4,00

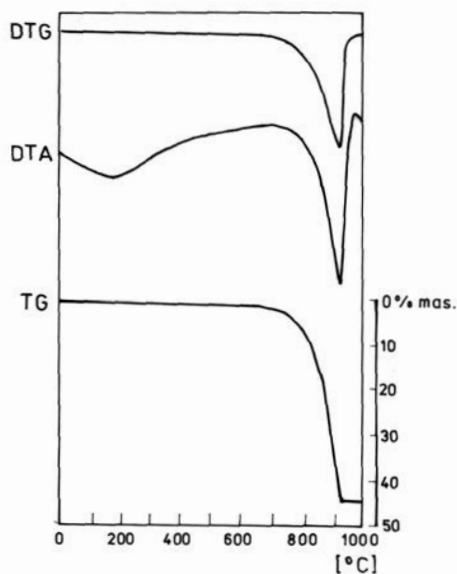


Rys. 9.1. Dyfraktogramy rentgenowskie wapienia krystalicznego z Wojcieszowa (a) i wapienia z Sitkówki (b); D – dolomit, Kc – kalcyt, M – mika, Q – kwarc

Obecność w wapieniach i marmurach kalcytowych tlenku magnezu MgO, wynikająca z występowania w kopalinie pewnych ilości dolomitu $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$ (rys. 9.1) i minerałów grupy serpentynu, wpływa ujemnie na przydatność tego surowca do produkcji mączek wapiennych przeznaczonych do produkcji specjalnych gatunków szkła (szkło optyczne, światłowodowy). W przypadku innych szklarskich zastosowań tych mączek, wyższa zawartość MgO nie ma większego znaczenia. W przeciwieństwie do analizy rentgenograficznej, która umożliwia detekcję dolomitu w ilości rzędu 0,5% w mączce kalcytowej (rys. 9.1a), tak mała zawartość tej domieszki nie jest wykrywalna w analizie termicznej (rys. 9.2).

Struktura i tekstura omawianych surowców oraz forma mineralna zanieczyszczeń decyduje o możliwości ich usuwania. Możliwość ta istnieje w przypadku zanieczyszczeń ilastych, które można łatwo usunąć przez płukanie wodą. Stąd niekiedy możliwe jest usunięcie znaczących ilości związków żelaza występujących w wapieniach w formie nacieków w szczelinach i spękaniach. Minerale grupy serpentynu, zawierające z reguły w swej strukturze niepożądane żelazo, występują zazwyczaj w marmurach kalcytowych i przekrystalizowanych wapieniach w formie przerostów i wtrąceń. Ich usunięcie w procesach przeróbki mechanicznej jest praktycznie niemożliwe. Nie jest także możliwe usuwanie z nich występującego ubocznie dolomitu, co ma często miejsce w metasomatycznie zmienionych wapieniach oraz w marmurach kalcytowych.

Mączki wapienne na bazie wapieni i marmurów kalcytowych wytwarzane są w Polsce w dwóch odmianach: gruboziarnistej (powyżej 30% pozostałości na sicie 0,10 mm) oraz drobnoziarnistej (min. 70% ziaren mniejszych od 0,075 mm). Wymagania te, podobnie jak w zakresie składu chemicznego mączek, określa norma BN-74/6812-01.



Rys. 9.2. Termogram (DTA, TG, DTG) wapienia krystalicznego z Wojcieszowa

9.2.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Pomimo dużej bazy zasobowej wapieni w Polsce, krajowe surowce do produkcji wapniowych mączek węglanowych do szkła są stosunkowo ograniczone. Wynika to przede wszystkim ze zbyt wysokiej – w stosunku do stawianych wymagań – zawartości Fe_2O_3 i innych tlenków barwiących w większości występujących w kraju skał wapiennych. Potencjalne usuwanie tych tlenków, celem obniżenia ich zawartości w surowcu, jest najczęściej trudne pod względem technologicznym i ekonomicznie nieopłacalne.

Tradycyjnym krajowym źródłem do produkcji mączek wapiennych przeznaczonych do produkcji szkła są od wielu lat:

- wapienie dewońskie regionu świętokrzyskiego, w których w wielu złożach zawartość Fe_2O_3 mieści się w zakresie 0,1–0,3% (np. Trzuskawica, Sitkówka, Ostrówka);
- niektóre odmiany wapieni górn jurajskich regionu świętokrzyskiego – w pojedynczych złożach zawartość Fe_2O_3 w kopalinie kształtuje się na poziomie poniżej 0,3%, lecz zaznacza się znaczna zmienność zawartości tlenków barwiących (praktyczne znaczenie mają jedynie złoża Sobków i Bukowa);
- kambryjskie wapienie krystaliczne rejonu Wojcieszowa (tzw. wapienie wojcieszowskie) na Dolnym Śląsku, gdzie zawartość Fe_2O_3 w niektórych partiach kompleksu kształtuje się na poziomie 0,3–0,4%.

Najważniejszym w chwili obecnej źródłem mączek wapiennych są wapienie dewońskie rejonu Sitkówki koło Kielc. Są one eksploatowane m.in. przez zakłady w Trzuskawicy, które wytwarzają z nich, poza szerokim asortymentem innych wyrobów wapienniczych, także mączki wapienne dla przemysłu szklarskiego. Wapienie te charakteryzują się strukturą pelitową, dużą zwięzłością i małą porowatością (fot. 9.1). Żelazo jest w nich w dużej części związane z obecnością minerałów ilastych stanowiących powierzchniowe zanieczyszczenia i naskorupienia. Mogą być one usuwane przez płukanie wodą, dzięki czemu zawartość Fe_2O_3 ulega obniżeniu do poziomu nie przekraczającego 0,1% (odpowiada to gatunkowi G1 mączek wapiennych). Dzięki zastosowaniu odpowiednich procesów kruszenia i mielenia, podczas których nie dochodzi do kontaminacji rozdrabnianego wapienia żelazem pochodzącym z urządzeń przerobczych (jest to możliwe przy użyciu odpowiednich okładzin kruszarek i młynów oraz mielników krzemionych lub ceramicznych), uzyskiwany jest wysoki poziom czystości w finalnych mączkach szklarskich. Na bazie wapieni dewońskich ze złoża Trzuskawica wytwarzana jest obecnie większość mączek wapiennych dla krajowego przemysłu szklarskiego. Inne zakłady eksploatujące wapienie dewońskie w regionie świętokrzyskim nie produkują w chwili obecnej takich mączek.

Innym surowcem wapiennym do produkcji mączek szklarskich są niektóre odmiany wapieni jurajskich w regionie świętokrzyskim. Są to na ogół czyste wapienie pelityczne, stosunkowo miękkie, charakteryzujące się wyjątkowo wysoką zawartością CaCO_3 oraz bardzo niskim niekiedy udziałem tlenków barwiących. Należą do nich m.in. wapienie ze złoża Sobków, z których zakłady w Trzuskawicy pozyskują gatunek E szklarskiej mączki wapiennej. Możliwości otrzymania mączek wysokiej czystości istnieją także z wapieni jurajskich ze złoża Bukowa.

Tradycyjnie mączki wapienne dla przemysłu szklarskiego pozyskiwano także z kambryjskich wapieni krystalicznych rejonu Wojcieszowa na Dolnym Śląsku (wapienie wojcieszowskie, fot. 9.2, 9.3), a dokładnie z niektórych ich odmian barwy białej. Jako zanieczyszczenia zawierają one głównie minerały grupy serpentynu, a także hematyt i goethyt. Minerały te na ogół są rozproszone w skale, co praktycznie uniemożliwia ich usunięcie, a tym samym zmniejszenie zawartości żelaza. Co więcej, obecność minerałów grupy serpentynu powoduje, iż surowiec ten zawiera także dość dużo niepożądanego krzemionki wchodzącej w skład części nierozpuszczalnych w HCl, których zawartość jest – zgodnie z wymogami przemysłu szklarskiego (tab. 9.1) – limitowana. W Wojcieszowie produkcja mączek wapiennych w gatunku G2 była przez wiele lat możliwa dzięki starannej, selektywnej eksploatacji wapienia. Ostatnio czasie została ona jednak zaniechana.

9.3. Węglanowe surowce wapniowe do produkcji budowlanych materiałów wiążących

Do produkcji budowlanych materiałów wiążących takich jak różne odmiany cementu portlandzkiego oraz wapna palonego i hydratyzowanego, stosuje się głównie węglanowe surowce wapniowe. Należą do nich przede wszystkim wapienie pochodzenia organicznego (zwłaszcza kreda piząca) i chemicznego, a także margle i opoki.

9.3.1. Kryteria jakościowe

Wyjątkowe bogactwo naszego kraju w surowce wapienne o wysokiej zawartości CaCO_3 (rys. 9.3), zwłaszcza południowej jego części, ogranicza zainteresowanie przemysłu wapienniczego odmianami przejściowymi w kierunku dolomitów, margli czy opok. Opoki i margle są natomiast przedmiotem zainteresowania przemysłu cementowego, podobnie jak słabo zwięzła kreda piząca.



Rys. 9.3. Uproszczona mapa występowania w Polsce węglanowych surowców wapniowych dla przemysłu budowlanych materiałów wiążących. Skąły wieku: 1 – kambryjskiego, 2 – dewońskiego, 3 – triasowego, 4 – jurajskiego, 5 – kredowego, 6 – trzeciorzędowego

Źródło: Nieć, Tchórzewska 2001 ze zmianami

Do produkcji różnych gatunków wapna użytkuje się w Polsce wapienie stosunkowo wysokiej czystości. Znajdują tu zastosowanie wapienie w formie kamienia wapiennego klas 3 i 4 (tab. 9.2).

Tabela 9.2

Kamień wapienny stosowany w przemyśle cementowym i wapienniczym

Źródło: fragment normy BN-88/6715-03

Wymagania	Klasa													
	3				4				5					
	Gatunek													
	01	02	03	04	01	02	03	04	01	02	03	04	05	
Zawartość CaCO ₃ [% mas., min.]	97	95	93	90	97	95	93	90	97	95	93	90	82	
Zawartość MgCO ₃ [% mas., maks.]	1,3	2,0	3,0	4,0	1,3	2,0	3,0	4,0	1,3	2,0	3,0	4,0	6,5	
Zawartość SiO ₂ i części nierozpuszczalnych w HCl [% mas., maks.]	0,7	1,5	2,0	3,0	0,7	1,5	2,0	3,0	1,2	2,0	3,0	3,5	–	
Wymiary ziaren lub kawałków [mm]	30–120				30–80				0–50					
Nadziarno [% maks.]	8				5				10					
Podziarno [% maks.]	10				10				–					

Głównym składnikiem fazowym czystych wapieni jest kalcyt CaCO₃. Oprócz niego wapienie często zawierają w podrzędnej ilości: dolomit, minerały grupy SiO₂ (kwarc, chalcedon, opal), minerały ilaste, minerały siarczanowe oraz tlenki i wodorotlenki żelaza. Do wypalania w piecach szybowych używa się z reguły kamienia wapiennego klasy 3 (30–120 mm), a do wypalania w piecach obrotowych – kamienia klasy 4 (30–80 mm). Istotna jest odpowiednia wytrzymałość mechaniczna wapieni, szczególnie przy wypalaniu wapna w piecach szybowych, stąd chętniej są tu wykorzystywane twarde odmiany wapieni (np. dewońskich, jurajskich skalistych). Do produkcji wapna stosuje się gatunki 01 do 04 (tab. 9.2), przy czym ten ostatni stosunkowo rzadko. Oznacza to, że minimalna zawartość CaCO₃ w kamieniu wapiennym do produkcji wapna powinna wynosić przynajmniej 93%, a niekiedy przekraczać 97%. Istotnym parametrem jest też zawartość MgCO₃ (związanego w dolomicie CaMg[CO₃]₂, a więc nie stanowiącego odrębnej fazy), która w zależności od gatunku nie powinna być większa niż 1,3–4,0%. Rozkład cząsteczki MgCO₃ w dolomicie w czasie wypalania zachodzi w niższej temperaturze niż rozkład CaCO₃, co obniża aktywność chemiczną wypalanego kamienia wa-

piennego, a tym samym pogarsza jakość wapna palonego. Ponadto większy udział peryklazu MgO, który powstaje w tym procesie, jest przyczyną nierównomiernych zmian objętości produktu.

W przemyśle cementowym do produkcji klinkieru cementowego wykorzystuje się znacznie częściej zróżnicowane odmiany węglanowych surowców wapniowych. Optymalnym surowcem do produkcji cementów portlandzkich są margle wapniste i margle zawierające zwykle 70–80% CaCO₃, pozbawione skupień pirytu, krzemieni itp. Jednym z głównych składników mineralnych margli jest kalcyt, któremu towarzyszą niewielkie ilości innych minerałów węglanowych. Wśród minerałów ilastych jako drugiej ważnej grupy składników margli, spotyka się illit, kaolinit, minerały grupy smektytu i chlorytu (rys. 9.4). Częstym składnikiem margli jest też kwarc, rzadziej skalenie oraz minerały ciężkie. Wartościowym surowcem przemysłu cementowego są ponadto opoki, a więc skały przejściowe między wapieniami i skałami krzemionkowymi. Charakteryzują się one znaczną zawartością opalu i chalcedonu. Najczęściej są to opoki wapniste zawierające 65–75% CaCO₃, 18–25% SiO₂ oraz 4–5% Al₂O₃.

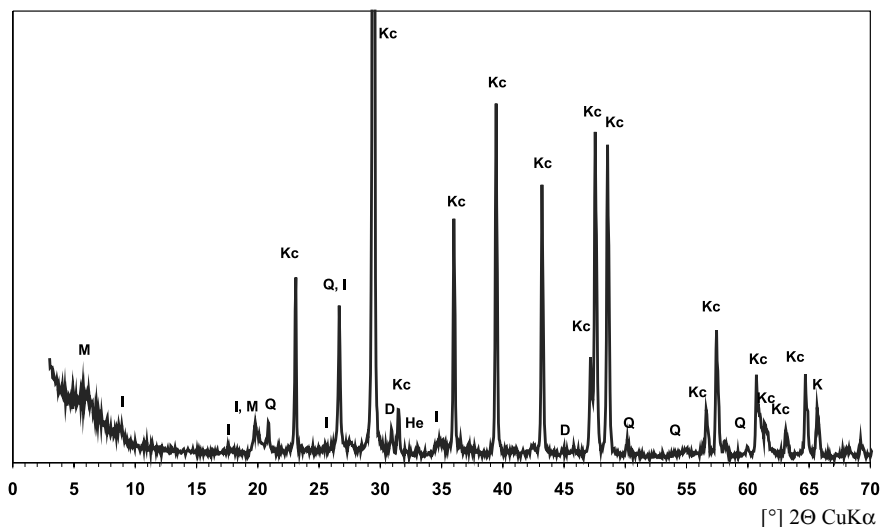
Współcześnie klinkier cementu portlandzkiego z reguły jest produkowany z co najmniej dwuskładnikowego zestawu, a mianowicie z tzw. surowca wysokiego oraz tzw. surowca niskiego (tab. 9.3). Jako surowca wysokiego używa się wapieni czystych lub marglistych (fot. 9.4). W przypadku wspólnej eksploatacji wapieni do produkcji cementu i wapna, dla celów przemysłu cementowego chętniej wykorzystuje się odmiany bardziej miękkie i reprezentujące drobniejszą frakcję (np. klasa 5: 0–50 mm). Wskazane jest też użytkowanie stosunkowo miękkich odmian wapieni (np. kreda pisząca, wapienie triasowe, margle), co obniża koszty przemiału i homogenizacji wsadu do produkcji klinkieru. Szkodliwa jest obecność konkrecji (żargonowo: buł) krzemiennych, wyróżniających się znaczną twardością. Do produkcji klinkieru cementu portlandzkiego szczególnie ceniona jest kreda pisząca, będąca słabo zdiagenizowanym mułem kokkolitowym o bardzo drobnym uziarnieniu (2–5 μm) (fot. 9.5).

Oprócz wymaganej odpowiedniej zawartości CaCO₃ surowce wapniowe przeznaczone dla przemysłu cementowego powinny charakteryzować się odpowiednimi wartościami modułów: krzemowego (krzemianowego), glinowego, nasycenia i hydraulicznego. Wyrażają one wzajemny stosunek procentowych udziałów tlenków krzemu, glinu i żelaza.

Określają je następujące zależności:

- moduł krzemowy: $MK = SiO_2 / (Al_2O_3 + Fe_2O_3)$
- moduł glinowy: $MG = Al_2O_3 / Fe_2O_3$
- moduł nasycenia: $MN = [CaO - (1,65Al_2O_3 + 0,35 Fe_2O_3)] / 2,8 SiO_2$
- moduł hydrauliczny: $MH = CaO / (SiO_2 + Al_2O_3 + Fe_2O_3)$

Mieszanka surowcowa przeznaczona do produkcji klinkieru cementu portlandzkiego powinna się charakteryzować zawartością CaCO₃ w granicach 75–82%, wartością modułu hydraulicznego MH w zakresie 1,7–2,4, modułu krzemowego MK w przedziale 1,7–3,5, modułu glinowego MG w zakresie 1,0–3,0 i modułu nasycenia MN w przedziale 0,89–0,98.



Rys. 9.4. Dyfraktogram rentgenowski marglu Folwark koło Opola;
D – dolomit, I – illit, He – hematyt, Kc – kalcyt, M – montmorillonit, Q – kwarc

Tabela 9.3

Ogólna klasyfikacja surowców cementowych

Źródło: Cieśliński i in. 1979

Nazwa surowca	Zawartość CaCO ₃ [% mas.]	Nazwa grupy surowców
Wapień wysoki	100–95	surowce wysokie
Wapień marglisty	95–90	
Margiel wapnisty	90–80	
Margiel naturalny	80–75	surowce średnie
Margiel	75–40	
Margiel ilasty	40–15	
Ił marglisty	15–5	surowce niskie
Ił	5–0	

Poza surowcem wysokim, celem skorygowania składu mieszaniny surowcowej używa się dodatków surowców niskich (iły, iły margliste, margle ilaste) lub specjalnych (np. zasobnych w Fe₂O₃). Ważne jest, aby shomogenizowany wsad do produkcji klinkieru cementowego, poza spełnieniem wymagań w zakresie modułów, charakteryzował się ograniczoną zawartością składników szkodliwych: MgO, siarki, alkaliów, P₂O₅. Zbyt duży udział MgO (powyżej 2,5%) jest przyczyną znacznych zmian objętości cementu portlandzkiego w czasie jego wiązania. Zawartość SO₃ we wsadzie nie powinna przekraczać 1%. Obecność tego składnika prowadzi do korozji siarczanowej w twardniejącym i wiążącym zaczynie cementowym. Szczególnie szkodliwe są wyraźne wahania zawartości siarki, co powoduje zmienny udział

SO₃ w cemencie. Warto jednak pamiętać, że siarka jest głównie wprowadzana do klinkieru cementu portlandzkiego wraz z paliwami użytymi do jego wypalania (np. mazut zawiera ok. 3% S). Obecność większych ilości alkaliów (powyżej 1%) powoduje szybkie zużywanie się zasadowych wyrobów ogniotrwałych w strefie spiekania pieca obrotowego, w którym wypalany jest klinkier cementowy. Mogą też powstawać narosty utrudniające przemieszczanie się wsadu surowcowego i przepływ gazów. Zawartość P₂O₅ nie powinna przekraczać 1%, gdyż tworzy on nierozpuszczalne fosforany wapnia, co z kolei wpływa na zmniejszenie udziału alitu 3CaO·SiO₂ w produkcji, obniżając właściwości użytkowe cementu.

9.3.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Polska jest krajem bogatym w kopaliny wapienne i pokrewne dla przemysłu budowlanych materiałów wiążących. Ich łączne zasoby w ponad 100 złożach sięgają 10 mld ton, jednak część z nich nie może być zagospodarowana ze względów ekonomicznych, geologiczno-górnictwowych czy też środowiskowych.

W Polsce dla przemysłu budowlanych materiałów wiążących eksploatowane są wapień i skały pokrewne (margle, opoki, kreda pisząca) pochodzące z różnych formacji geologicznych, poczynając od kambru (krystaliczne wapień wojcieszowskie) po kredę (kreda pisząca) i trzeciorzęd. Kopaliny te występują głównie w środkowej i wschodniej części Polski południowej (rys. 9.3), przy czym wyróżnić można trzy zasadnicze regiony: śląsko-krakowsko-wieluński, świętokrzyski i lubelski.

W pozostałych regionach kraju, a więc w regionie karpackim, dolnośląskim i w Polsce północnej występuje deficyt węglanowych surowców wapieniowych. Czynne tam są tylko pojedyncze ich kopalnie (Wojcieszów na Dolnym Śląsku (fot. 9.3), Bielawy-Wapienno na Kujawach, Leszna Górna w Karpatach).

Najbardziej zasobny w omawiane surowce jest region świętokrzyski (tab. 9.4). Występują w nim wapień dewoński oraz wapień i margle jurajskie. Wapień dewoński o dużej zwięzłości stanowią bazę surowcową cementowni Nowiny (złoże Kowala; wapień i margle) oraz zakładów wapienniczych Truskawica (fot. 9.1) i Miedzianka (złoże Ostrówka). Na bazie wapieni i margli jurajskich produkowane jest m.in. wapno i wyroby wapiennicze w Bukowej oraz cement w Małogoszczy (fot. 9.6) i Ożarowie (złoże Gliniany-Duranów).

W regionie śląsko-krakowsko-wieluńskim eksploatowane są utwory triasu, jury i kredy. Triasowe wapień (fot. 9.4) są wykorzystywane głównie na Śląsku Opolskim, np. w cementowni Góraździe i zakładach wapienniczych Opolwów w Tarnowie Opolskim. Wapień jurajskie są surowcem cementowni Warta w Działoszynie oraz Rudniki koło Częstochowy. Margle kredowe są eksploatowane w rejonie Opola przez cementownię Góraździe (złoże Opole-Folwark) i przez cementownię Odra (złoże Odra II).

W regionie lubelskim występują bogate złoża utworów wieku kredowego. Dwie lokalne cementownie – Chełm i Rejowiec – wykorzystują kredę piszącą ze złoża Chełm (fot. 9.5) oraz margle i opoki ze złoża Rejowiec.

W Polsce północnej eksploatacja wapieni prowadzona jest jedynie na Kujawach, w rejonie Inowrocławia. Ze złóż wapieni jurajskich Barcin-Piechcin korzysta kombinat cementowo-

wapienniczy Kujawy. Jedyny producent białego cementu portlandzkiego – cementownia Wejherowo koło Gdyni, swego czasu korzystała z lokalnych złóż wapieni jeziornych (kredy jeziornej). Obecnie biały cement jest w niej produkowany na bazie surowców dowożonych z południa Polski.

Tabela 9.4

Zestawienie ważniejszych złóż wapieni i skał pokrewnych eksploatowanych dla potrzeb przemysłu materiałów wiążących

Typ surowca	Region	Przykłady złóż i kierunków ich użytkowania	
		w przemyśle wapienniczym	w przemyśle cementowym
Wapienie dewońskie	świętokrzyski	Ostrówka, Trzuskawica	Kowala
Wapienie karbońskie	śląsko-krakowski	Czatkowice	–
Wapienie triasowe	opolski	Góraźdże	Góraźdże, Tarnów Opolski
	śląsko-krakowski	Płaza	–
Wapienie i margle jurajskie	świętokrzyski	Bukowa	Leśnica-Małogoszcz, Gliniany-Duranów, Wierzbica
	śląsko-krakowski	–	Działoszyn-Trębaczew, Rudniki
	kujawski	Barcin-Piechcin	Barcin-Piechcin
Kreda pisząca	lubelski	–	Chełm
Opoki kredowe	lubelski	–	Rejowiec
Margle kredowe	lubelski	–	Rejowiec
	opolski	–	Odra II, Opole-Folwark

9.4. Określanie składu mineralnego węglanowych surowców wapieniowych

Do określania składu mineralnego węglanowych surowców wapieniowych wykorzystywane są zarówno mikroskopia optyczna w świetle przechodzącym, jak też dyfraktometria rentgenowska i metody termiczne. Rutynowe obserwacje mikroskopowe w świetle przechodzącym pozwalają na stwierdzenie obecności w surowcu minerałów węglanowych (główną cechą diagnostyczną są charakterystyczne wysokie barwy interferencyjne III rzędu), tym niemniej praktycznie nie pozwalają na jednoznaczne odróżnienie minerałów węglanowych, szczególnie kalcytu i dolomitu, cechujących się bardzo zbliżonymi wartościami współczynników

załamania światła i dwójłomności. Obserwacje mikroskopowe dostarczają także informacji na temat rodzaju i udziału minerałów niewęglanowych, szczególnie tlenkowych minerałów żelaza (hematyt, goethyt), minerałów grupy serpentynu, a także kwarcu i innych minerałów grupy SiO_2 , niekiedy również mik, skaleni itp. Identyfikacja niektórych faz, występujących w surowcach pokrewnych takich jak margle, jest jednak niemożliwa głównie z uwagi na wybitnie małe rozmiary ziaren minerałów ilastych. Badania mikroskopowe dostarczają ponadto danych na temat struktury surowca, a więc m.in. wielkości ziaren minerałów węglanowych i domieszkowych, oraz wielkości i rozkładu porów.

Innego rodzaju informacje o surowcach węglanowych uzyskuje się na podstawie analizy rentgenograficznej. Analiza ta pozwala na jednoznaczne określenie rodzaju minerału węglanowego. Obecność faz niewęglanowych jest możliwa do stwierdzenia tą metodą pod warunkiem ich występowania w ilości przekraczającej rentgenograficzny próg wykrywalności danej fazy. Praktycznie rzecz biorąc, obecność małych ilości kwarcu, mik i/lub minerałów ilastych jest związana z pojawieniem się jedynie najsilniejszych linii dyfrakcyjnych tych faz na dyfraktogramie rentgenowskim (rys. 9.1, 9.4). Progi ich rentgenograficznej wykrywalności są jednak mocno zróżnicowane (tab. 2.1). Problemem natomiast jest obecność opalu w opokach, którego podwyższone nawet ilości są niewykrywalne metodą rentgenograficzną.

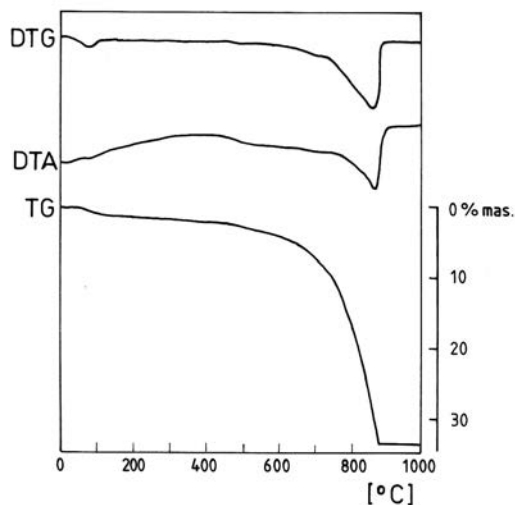
W przypadku występowania dwóch minerałów węglanowych możliwe jest określenie ich stosunku ilościowego. Dotyczy to szczególnie kalcytu i dolomitu, dla których wielkość tę można wyznaczyć na podstawie stosunku intensywności refleksów rentgenowskich $10I_4$ kalcytu i dolomitu:

$$x = \text{wysokość piku } 3,04 \text{ \AA} \text{ kalcytu} / \text{wysokość piku } 2,89 \text{ \AA} \text{ dolomitu}$$

Wymienione linie dyfrakcyjne są najsilniejsze dla tych minerałów i pojawiają się na dyfraktogramie rentgenowskim już dla udziału danej fazy nieznacznie przekraczającego 0,5%.

Do określenia składu fazowego węglanowych surowców wapniowych stosowana jest także analiza termiczna. Temperatury maksimum efektu endotermicznego poszczególnych węglanów są zróżnicowane, co pozwala na ich rozróżnienie (Suplement III). Identyfikacja składu fazowego mieszaniny tą metodą jest jednak utrudniona w przypadku współwystępowania kalcytu z małymi ilościami innych minerałów węglanowych (dolomit, syderyt) oraz minerałów ilastych. Spowodowane jest to m.in. przesunięciem maksimum temperatury rozkładu termicznego kalcytu w kierunku niższych temperatur (z ok. 900°C nawet do ok. 750°C). Z drugiej strony metody termiczne pozwalają na stwierdzenie w surowcach węglanowych obecności uwodnionych tlenków i/lub wodorotlenków żelaza. Z uwagi na ich amorficzny często charakter, nie wszystkie z tych faz są wykrywalne metodami rentgenograficznymi.

W węglanowych surowcach wapniowych metody termiczne pozwalają na określenie w nich udziału kalcytu. Umożliwia to analiza ubytku masy rejestrowana na krzywej TG, co wiąże się z rozkładem termicznym tego minerału. Dla czystego kalcytu ubytek ten wynosi 43,96% (rys. 9.2), stąd na zasadzie proporcji można wyliczyć procentowy jego udział w danej próbce. Przykładowo, w marglu ubytek masy związany z dysocjacją kalcytu wynosi 30–35% (rys. 9.5).



Rys. 9.5. Termogram (DTA, TG, DTG) marglu Folwark koło Opola

Bibliografia

- Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2000–2004*. Praca zbiorowa pod red. R. Neya i T. Smakowskiego. Wyd. Pracownia Polityki Surowcowej IGSMiE PAN, Kraków 2006.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991, *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973, *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Cieśliński W., Bethke S., Tchórzewska D., 1979, *Baza surowcowa polskiego przemysłu cementowego i wapienniczego*. Cement–Wapno–Gips 32, 1.
- Kielski A., 1969, *Ogólna technologia ceramiki*. Skrypt AGH nr 152, Kraków.
- Kozłowski S., 1986, *Surowce skalne Polski*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Kurdowski W., 1981, *Poradnik technologa przemysłu cementowego*. Wyd. Arkady, Warszawa.
- Nieć M., Tchórzewska D., 2001, *Złoże wapieni i kopaliny wapieniowych*. W: *Surowce mineralne Polski. Surowce Skalne. Surowce węglanowe*. Seria monograficzna pod red. R. Neya. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Sulikowski J., 1981, *Cement – produkcja i zastosowanie*. Wyd. Arkady, Warszawa.
- Wyszomirski P., Helios-Rybicka E., 1991, *Surowce węglanowe*. Mat. Dydaktyczne Zakł. Sur. Ceram. IGiSM AGH, Kraków.

10. Węglanowe surowce magnezowe

10.1. Wiadomości ogólne

Węglanowymi surowcami magnezowymi nazywamy surowce, których głównym – a niekiedy niemal wyłącznym – składnikiem mineralnym jest dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ lub magnezyt MgCO_3 . Dolomit zawiera teoretycznie 30,41% CaO, 21,86% MgO i 47,73% CO_2 , podczas gdy magnezyt 47,81% MgO i 52,19% CO_2 . Nazwy powyższych minerałów są zbieżne z nazwami skał, których są głównym składnikiem. Tak więc skały zbudowane niemal wyłącznie z minerału dolomitu nazywamy dolomitami (skałami dolomitowymi), zaś głównie z magnezytu – magnezytami. Z petrograficznego punktu widzenia węglanowe surowce magnezowe są reprezentowane przez skały osadowe (dolomity pierwotne), skały metamorficzne (marmury dolomitowe) lub metasomatyczne (dolomity wtórne, magnezyty). Geneza tych skał jest zróżnicowana, z czym wiąże się m.in. charakter mineralny domieszek występujących w poszczególnych surowcach węglanowych.

Polska jest zasobna w kopaliny dolomitowe, przy czym ich występowanie jest ograniczone tylko do południowej części kraju. Aktualnie eksploatowanych jest około 20 złóż dolomitów i jedno złożo magnezytu. W przemyśle ceramicznym węglanowe surowce magnezowe reprezentowane przez dolomity są przede wszystkim wykorzystywane do produkcji szkła (mączki dolomitowe z dolomitów i marmurów dolomitowych). Dawniej ograniczone ilości magnezytu krajowego były wykorzystywane do produkcji magnezytu prażonego dla przemysłu materiałów ogniotrwałych oraz magnezytu kalcynowanego. Obecnie surowce te pochodzą w całości z importu. Z drugiej strony w przemyśle materiałów ogniotrwałych stosuje się wytwarzane w kraju dolomity prażone.

10.2. Węglanowe surowce magnezowe do produkcji szkła

W ostatnich latach wyraźnie wzrosło w przemyśle szklarskim znaczenie mączek dolomitowych wytwarzanych na bazie marmurów dolomitowych. Wiąże się to m.in. z rozwojem produkcji szkła płaskiego metodą float.

10.2.1. Kryteria jakościowe

Duża krajowa baza zasobowa dolomitów i marmurów dolomitowych nie gwarantuje w pełni uzyskania odpowiedniej czystości mączek dolomitowych dla przemysłu szklarskiego.

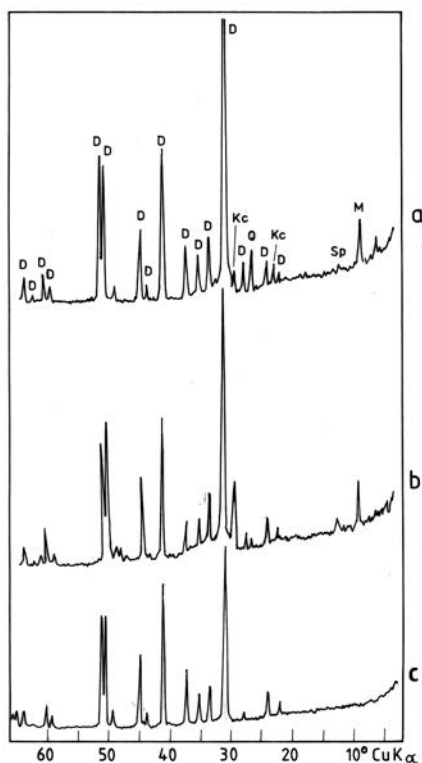
Stawia on bowiem tym surowcom wysokie wymagania, podobnie jak w przypadku mączek wapiennych. Przykładowo, w mączkach dolomitowych przeznaczonych do wytwarzania szkieleł najwyższej jakości zawartość Fe_2O_3 nie może przekraczać 0,05%. Aktualnie w wyróżnianych przez normę BN-80/6714-17 gatunkach 1 i 1S udział tego składnika powinien być mniejszy od 0,2% mas., a w gatunkach 2 i 2S – niższy od 0,4% (tab. 10.1). Właśnie te gatunki są najczęściej użytkowane przez krajowy przemysł szklarski.

Tabela 10.1

Skład chemiczny surowców dolomitowych dla przemysłu szklarskiego

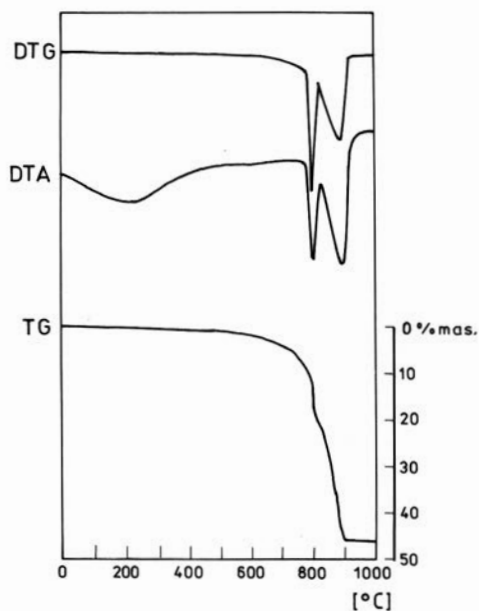
Źródło: fragment normy BN-80/6714-17

Gatunek	Zawartość składników [% mas.]		
	MgO	Fe_2O_3 [maks.]	$MgCO_3+CaCO_3$ [min.]
1 i 1S	19–23	0,2	97
2 i 2S	19–23	0,4	95



Rys. 10.1. Dyfraktogramy rentgenowskie marmurów dolomitowych z Rędzin (a) i Ołdrzychowic (b) oraz dolomitu węgierskiego (c); D – dolomit, Kc – kalcyt, M – mika, Q – kwarc, Sp – minerały grupy serpentynu

Do wytwarzania szkła najwyższej jakości (np. szkła kineskopowego) używane są importowane – głównie z Węgier i Słowacji – mączki dolomitowe o zawartości Fe_2O_3 rzędu setnych części procenta. Żelazo występuje w surowcach dolomitowych w formie własnych minerałów tlenkowych (hematyt, goethyt), w strukturze minerałów grupy serpentynu (rys. 10.1), jak również może stanowić domieszkę izomorficzną w mineralu dolomicie $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$, podstawiając w nim jon Mg^{2+} . To ostatnie zjawisko jest bardzo rozpowszechnione, co powoduje, że większość krajowych dolomitów jest nieprzydatna do produkcji mączek dolomitowych wysokiej klasy dla przemysłu szklarskiego. Nie ma bowiem możliwości usunięcia żelaza ze struktury krystalicznej dolomitu metodami przeróbki mechanicznej. Z reguły nie jest także możliwe usunięcie serpentynu, bardzo często tworzącego wtrącenia i wrostki w kryształach dolomitu. Obecność minerałów będących nośnikami żelaza – a także innych domieszkowych minerałów (kwarc, kalcyt, mika) – można zidentyfikować głównie metodami: mikroskopową i rentgenograficzną (rys. 10.1). Dominujący udział dolomitu w omawianych surowcach zaznacza się również w badaniach metodą termiczną, w których ubytek masy na krzywej TG (rys. 10.2) jest zbieżny z udziałem CO_2 w czystym dolomicie.



Rys. 10.2. Termogram (DTA, TG, DTG) marmuru dolomitowego z Rędzin

Mączki dolomitowe uzyskiwane z marmurów dolomitowych cechują się także odpowiednim uziarnieniem. Dawniej w przemyśle szklarskim stosowano odmiany zawierające głównie frakcje drobniejsze od 0,15 mm, aktualnie częściej używane są odmiany bardziej gruboziarniste, w których większość ziaren mieści się w przedziale 0,125–0,5 mm. Wynika to z lepszego i bardziej równomiernego przebiegu topienia masy szklanej z udziałem tego składnika.

10.2.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Pomimo dużej bazy zasobowej dolomitów w Polsce, zlokalizowanej w jej południowej części, krajowe źródła do produkcji mączek dolomitowych dla przemysłu szklarskiego są bardzo ograniczone. Wynika to przede wszystkim ze zbyt wysokiej – w stosunku do stawianych wymagań – zawartości Fe_2O_3 i innych tlenków barwiących w większości krajowych dolomitów. Potencjalne możliwości usuwania tych tlenków są zaś często technologicznie bardzo ograniczone i ekonomicznie nieopłacalne.

Praktycznie jedynym krajowym źródłem do produkcji mączek dolomitowych dla przemysłu szklarskiego są niektóre odmiany marmurów dolomitowych z Dolnego Śląska. Liczne złoża dolomitów dewońskich w Górach Świętokrzyskich oraz dolomitów dewońskich i triasowych w regionie śląsko-krakowskim nie mogą znaleźć zastosowania dla tego celu ze względu na zbyt wysoką zawartość żelaza, występującego w znacznej części w formie domieszki diadochowej Fe^{2+} w strukturze krystalicznej dolomitu. Obiecujące pod względem dość niskiej zawartości Fe_2O_3 jest tylko złożo Chełmce koło Kielc.

Od wielu lat kopalnią do produkcji mączek dolomitowych jest marmur dolomitowy ze złoża Rędziny na Dolnym Śląsku (fot. 10.1). W złożu tym, mającym formę wkładek marmurów dolomitowych w seriach łupkowych, występują rozmaite odmiany tych marmurów: białe, szare, różowe, wiśniowe i inne, przy czym tylko dwie pierwsze odmiany są przydatne do produkcji mączek szklarskich. Kilkadziesiąt lat temu uzyskiwano z kopaliny z tego złoża mączki o wybitnie niskiej zawartości żelaza (nawet 0,04% Fe_2O_3). Obecnie, wobec znacznego wyczerpania zasobów kopaliny najwyższej czystości, możliwa jest na ogół produkcja w przyległym zakładzie przerobczym w Pisarzowicach mączki dolomitowej w gatunkach 2 i 2S (tab. 10.1). W kryształach dolomitu o przeciętnej wielkości rzędu 0,3 mm (fot. 10.2) występują w zróżnicowanej ilości wtrącenia minerałów grupy serpentynu, które lokalnie nadają skale specyficzne zielonkawe zabarwienie. W odmianach bardziej zanieczyszczonych pojawia się nawet powstały w wyniku wietrzenia hematyt, a także pirokseny, kwarc i mika (serycyt) (rys. 10.1). Wskutek tego skład chemiczny marmurów dolomitowych z Rędzin jest bardzo zmienny, a w celu uzyskania gatunków szklarskich niezbędna jest selektywna i uważna eksploatacja złoża.

Głównym obecnie źródłem mączek dolomitowych dla przemysłu szklarskiego jest złożo marmuru dolomitowego Odrzychowice-Romanowo koło Kłodzka. Złożo ma budowę soczewkową ze zróżnicowaną zawartością niepożądanych minerałów towarzyszących. W największej ilości występują one w brzeżnych partiach złoża (minerały grupy serpentynu, związki żelaza i manganu), co powoduje, że kopalina z tych części złoża praktycznie nie znajduje zastosowania do produkcji mączek szklarskich. Tlenki żelaza i manganu występują także w większej ilości w spękanych i zwietrzałych partiach złoża. Dolomit powstał tu wtórnie w wyniku metasomatozy wapieni, stąd częstym składnikiem towarzyszącym jest kalcyt, zwykle w ilości 1–5% (rys. 10.1). W złożu występuje kilka odmian marmurów dolomitowych, a do najważniejszych zaliczyć należy odmiany: białą, szarą i różową. Do produkcji mączek szklarskich jest przydatna głównie odmiana biała, zawierająca śladowe jedynie ilości wrostków serpentynu w kryształach dolomitu (fot. 10.3), oraz – w mniejszym stopniu – odmiana szara. Z najlepszych partii złoża możliwe jest uzyskanie urobku do produkcji mączek szklarskich

gatunków 1 i 1S, z pozostałych części złoża zawierających dolomity wysokiej czystości – mączek gatunków 2 i 2S. W zakładzie w Odrzychowicach wytwarzane są grysy odpowiedniej czystości, natomiast obecny ich producent – „Kambud” Odrzychowice – uruchomił ostatnio także własny przerób grysów na mączki w przemiałowni w Jasicach koło Sandomierza (do tej pory mączki na bazie grysów z Odrzychowic wytwarzały inne przemiałownie na terenie Polski). W ostatnich latach produkcję mączek szklarskich rozwinięto też na bazie kopaliny ze złoża marmuru dolomitowego w Nowym Waliszowie koło Kłodzka. Tu jednak pozyskuje się wyłącznie mączki w gatunkach 2 i 2S.

10.3. Węglanowe surowce magnezowe i ich pochodne do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych

Surowce węglanowe w formie surowej nie są przydatne w przemyśle materiałów ogniotrwałych. Ich przetwarzanie termiczne polegające na kalcynacji i otrzymaniu faz tlenkowych, a następnie na spiekaniu kalcynatu, prowadzi do otrzymania surowców zawierających głównie wysokoogniotrwałe fazy: MgO (peryklaz) i CaO (wapno). W związku z tym, surowcami do produkcji zasadowych materiałów ogniotrwałych są: magnezyty prażone otrzymywane z magnezytów (inaczej: klinkierzy magnezytowe) i ich substytuty – magnezje prażone otrzymywane z wody morskiej lub solanek (nazywane też klinkierami magnezjowymi), oraz dolomity prażone wytwarzane z dolomitów surowych. W coraz większym stopniu do stosowania w tym przemyśle wprowadza się też magnezyty i magnezje topione, otrzymywane w piecach elektrycznych w temperaturze rzędu 2800°C.

10.3.1. Kryteria jakościowe

W zależności od źródła pozyskiwania wyróżniamy magnezyty prażone (powstające z prażenia magnezytów) oraz magnezje prażone (produkowane z wody morskiej lub solanek). Wymagania przemysłu materiałów ogniotrwałych w odniesieniu do magnezytów i magnezji są zmienne w czasie, z tendencją do użytkowania surowców o coraz wyższej czystości. Aktualnie gatunki wysokiej jakości cechują się zawartością MgO co najmniej 96,5–97,0%, gęstością objętościową min. 3,40 g/cm³, stosunkiem molowym CaO:SiO₂ (C:S) min. 3:1, zawartością SiO₂ maks. 0,6% oraz zawartością B₂O₃ maks. 0,015%. Z reguły magnezyty prażone charakteryzują się niższą zawartością MgO i wyższą zawartością Al₂O₃, Fe₂O₃ i SiO₂ w porównaniu z magnezjami pochodzącymi z wody morskiej czy solanek. Zawartość CaO jest bardziej zmienna w zależności od rodzaju produktu, lecz ogólnie biorąc jest ona wyższa w przypadku klinkierów produkowanych z magnezytów. Poza dążeniem do jak najwyższej zawartości MgO, co warunkuje uzyskanie w surowcu bardzo wysokiego udziału wysokoogniotrwałego peryklazu MgO, bardzo ważnym parametrem jest gęstość, decydująca o odporności wyrobów z udziałem magnezytów i magnezji prażonych na korozję w piecach przemysłowych. Innym, niezwykle ważnym parametrem jest stosunek molowy CaO:SiO₂ (oznaczany skrótem C:S). Gdy stosunek ten nie przekracza wartości 2, w klinkierze pojawiają się niskotopliwe fazy krzemianowe – monticellit CaMg[SiO₄] o temperaturze inkongruentnego

rozkładu 1498°C i merwinitu $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$ o temperaturze topienia 1575°C. Gdy natomiast stosunek C:S przekracza wartość 2, wymienione fazy nie powstają, pojawia się natomiast wysokoogniotrwały krzemian dwuwapniowy $\text{Ca}_2[\text{SiO}_4]$ o temperaturze topienia 2130°C (rys. IV.5 w Suplemencie IV).

Problemem związanym z regułą z magnezjami produkowanymi z wody morskiej lub solanek jest podwyższona koncentracja niektórych pierwiastków śladowych takich jak np. bor, który zdecydowanie pogarsza właściwości ogniotrwałe wyrobów magnezjowych, tworząc niskotopliwe fazy borków magnezu i wapnia. Problem ten zaś nie dotyczy magnezytów prażonych.

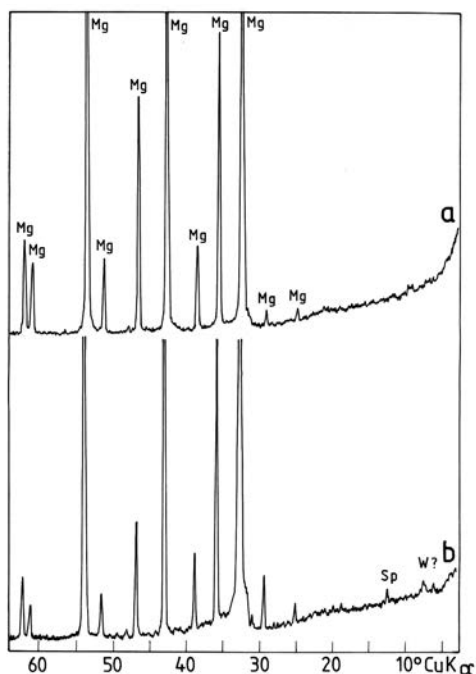
Jakość magnezytów prażonych, pomijając szczegóły procesu technologicznego, zależy od ich genezy. Wyróżnia się dwie główne odmiany magnezytów surowych: krystaliczną i zbitą. Głównym składnikiem mineralnym magnezytów krystalicznych, powstałych w wyniku metasomatycznego przeobrażenia dolomitów pod wpływem roztworów wodnych bogatych w Mg^{2+} , jest minerał magnezyt, który w tym przypadku z reguły zawiera diadochowe podstawienia jonów Fe^{2+} w swojej strukturze. Kryształy te stanowią zatem roztwory stałe magnezytu MgCO_3 i syderytu FeCO_3 .

Inne ważne składniki mineralne magnezytów krystalicznych to dolomit oraz tlenkowe minerały żelaza. Wielkość ziaren magnezytu jest dość znaczna: od kilkudziesięciu μm do kilku mm (fot. 10.4). Przez wiele lat do produkcji magnezytów prażonych wykorzystywano takie odmiany magnezytów, w których udział cząsteczki syderytowej mieścił się w przedziale 5–30% mol. (tzw. breunneryt). Obecność żelaza znacznie bowiem ułatwia spiekanie, a tym samym uzyskanie klinkieru o wysokiej gęstości. W ostatnim czasie dąży się jednak do ograniczenia udziału żelaza w surowcu, tak aby ograniczyć zawartość w klinkierze niskotopliwych ferrytów, a wysoki stopień spieczenia osiąga się innym prowadzeniem procesu spiekania (brykietowanie, dłuższy czas spiekania).

Magnezyty zbite powstały w wyniku metasomatycznego przeobrażenia serpentynitów. Spotyka się je najczęściej w formie nieregularnych żył barwy białej lub żółtej w masywach serpentynitowych. Podstawowym ich składnikiem są ziarna magnezytu wielkości rzędu kilkudziesięciu μm (fot. 10.5). Ponadto występują znaczące ilości minerałów grupy SiO_2 (opal, chalcedon, rzadziej kwarc), dolomit, minerały grupy serpentynu (rys. 10.3), oraz – zwykle w bardzo małej ilości – talk i tlenkowe minerały żelaza. Ten typ magnezytów z reguły jest nieprzydatny lub przydatny w ograniczonym stopniu do produkcji magnezytów prażonych. Wiąże się to z podwyższoną zawartością SiO_2 i CaO , co przyczynia się do powstawania w czasie prażenia znacznych ilości niskotopliwych faz krzemianowych wapnia i magnezu.

Znaczenie dolomitów jako surowców do produkcji zasadowych wyrobów ogniotrwałych wyraźnie wzrosło w ostatnich latach. Znaczącej zmianie uległa natomiast rola poszczególnych odmian stosowanych dolomitów: wybitnie ograniczone zostało stosowanie wysokożelazowych dolomitów tzw. ankerytowych, natomiast wzrosło znaczenie czystych odmian dolomitów. W procesie produkcji dolomitu prażonego (klinkieru dolomitowego) powstają finalnie dwie wysokoogniotrwałe fazy: MgO ($T_f = 2840^\circ\text{C}$) i CaO ($T_f = 2570^\circ\text{C}$). W tym procesie występują dwa zasadnicze etapy: dekarbonatyzacja wyjściowego węglanu z utworzeniem mieszaniny tlenków CaO i MgO oraz ich spiekanie. Obecność zanieczyszczeń (głównie SiO_2 , Fe_2O_3 i Al_2O_3) powoduje reakcje między nimi a CaO , poczynając od 900°C , w wyniku

czego powstają niskotopliwe fazy ferrytowe i glinianowe (głównie glinian trójwapniowy $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ o temperaturze topienia 1539°C , ferryt dwuwapniowy $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($T_f=1438^\circ\text{C}$) i brownmilleryt $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ ($T_f=1415^\circ\text{C}$). Obecność tych faz w klinkierze dolomitowym wpływa szkodliwie m.in. na odporność wyrobów dolomitowych na korozję w konwertorach tlenowych i kadziach stalowniczych. Stąd w nowoczesnych zastosowaniach tych wyrobów udział niektórych domieszek (w tym Fe_2O_3) powinien być ograniczony do minimum, mimo że wyraźnie ułatwiają one spiekanie w fazie produkcji klinkieru dolomitowego.



Rys. 10.3. Dyfraktogramy rentgenowskie: a – magnezytu krystalicznego Lovinobana (Słowacja), b – magnezytu zbitego Braszowice (Dolny Śląsk); Mg – magnezyt, Sp – minerały grupy serpentynu, W – wermikulit

Jeśli chodzi o krzemionkę obecną w dolomicie, to w temperaturze $1100\text{--}1200^\circ\text{C}$ tworzy ona z CaO przejściowy ortokrzemian (*monokrzemian*) wapnia $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, powodujący rozluźnienie tekstury (dopiero w wyższych temperaturach powstaje równowagowa faza $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$). Z tych względów SiO_2 uważane jest za domieszkę utrudniającą spiekanie. Tak więc obecnie stosowane w przemyśle materiałów ogniotrwałych surowe dolomity muszą cechować się niskim udziałem SiO_2 i Al_2O_3 , przy nieznacznej zawartości Fe_2O_3 i, oczywiście, jak najwyższej zawartości MgO. Znajduje to potwierdzenie w normie BN-86/6761-16 (tab. 10.2) określającej wymagania jakościowe dla dolomitów stosowanych jako topniki w hutnictwie oraz w przemyśle materiałów ogniotrwałych (do produkcji dolomitu

prażonego). Wyróżnia ona sześć gatunków dolomitów surowych dla hutnictwa i przemysłu materiałów ogniotrwałych, z których trzy mogą stanowić surowiec do wytwarzania odpowiednich gatunków dolomitu prażonego:

- najwyższej jakości gatunek DK zawierający min. 19% MgO, maks. 1,0% SiO₂ i maks. 1,3% Fe₂O₃ służy w przemyśle materiałów ogniotrwałych do produkcji najwyższej jakości dolomitu prażonego w gatunku DKS przeznaczonego do wytwarzania formowanych wyrobów dolomitowych,
- gatunki DM1 i DM2 zawierające odpowiednio min. 17,5% i 16,0% MgO, maks. 2,0% i 2,8% SiO₂ oraz maks. 3,0% i 6,5% Fe₂O₃ (mają one cechy dolomitów ankerytowych) przeznaczone do wytwarzania dolomitu prażonego gatunków DMS1 i DMS2, który wykorzystywany jest w masach dolomitowych niższej jakości.

Tabela 10.2

Ważniejsze wymagania stawiane dolomitom surowym i prażonym dla przemysłu materiałów ogniotrwałych

Źródło: wg norm BN-86/6761-16 i BN-75/6761-13

Parametr	Gatunki dolomitów surowych		
	DM1	DM2	DK
MgO [%, min.]	17,5	16	19
SiO ₂ [%, maks.]	2,0	2,8	1,0
Al ₂ O ₃ [%, maks.]	0,5	1,0	0,7
Fe ₂ O ₃ [%, maks.]	3,0	6,5	1,3
	Gatunki dolomitów prażonych		
	DMS1	DMS2	DKS
Strata prażenia [%, maks.]	2,5	2,5	1,0
MgO [%, min.]	30	27	34
SiO ₂ [%, maks.]	3,5	5,3	2,5
Al ₂ O ₃ +Fe ₂ O ₃ [%, maks.]	7,0	12,0	4,5
w tym Fe ₂ O ₃ [%, maks.]	6,0	10,5	3,5
Gęstość pozorna [g/cm ³ , min.]	n.n.	n.n.	2,9
Porowatość otwarta [%, maks.]	n.n.	n.n.	10

* n.n. – nie normuje się

Dolomity prażone cechują się często wysoką ogniotrwałością (ogniotrwałość zwykła przekraczająca nawet 2000°C), jak również dobrą odpornością na wstrząsy cieplne – lepszą od pokrewnych wyrobów magnezytowych. Zasadniczym problemem technologicznym jest jednak wybitna skłonność CaO do hydratacji, co stanowi podstawową przeszkodę w szerszym stosowaniu tych stosunkowo tanich surowców w przemyśle materiałów ogniotrwałych. W celu jej ograniczenia stosuje się wiele zabiegów technologicznych, takich jak np. smołowanie i wygrzewanie w 300–400°C.

10.3.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

Za najbardziej przydatne do produkcji magnezytu prażonego dla przemysłu materiałów ogniotrwałych uznawane są magnezyty krystaliczne, charakteryzujące się zwykle wyższą zawartością Fe_2O_3 i niższą SiO_2 w porównaniu z magnezytami zbitymi. Niestety, w Polsce występują tylko złoża magnezytów zbitych na Dolnym Śląsku, a najbliższe złoża magnezytów krystalicznych znane są na Słowacji i w Austrii. Magnezyty zbite występują w rejonie Żąbkowic Śląskich (złoże Braszowice, fot. 10.6) oraz Sobótki (złoże Wiry). Mimo wieloletnich prób ich zastosowania w przemyśle materiałów ogniotrwałych, praktycznie nie nadają się one dla tych celów ze względu na zbyt wysoką zawartość SiO_2 . Eksploatacja złoża Wiry została zaniechana z końcem lat 90., a złożo Braszowice jest eksploatowane głównie w celu pozyskiwania surowca dla przemysłu chemicznego oraz do produkcji nawozów magnezowych. Jedynym źródłem magnezytów i magnezji prażonych, a ostatnio także topionych, znajdujących zastosowanie w przemyśle materiałów ogniotrwałych, jest import.

Zdecydowaną większość importu stanowią nadal magnezyty prażone. Głównymi ich dostawcami są ostatnio Brazylia, Słowacja i Chiny (fot. 10.7), dawniej były nimi także Koreańska Republika Ludowo-Demokratyczna, b. Jugosławia (fot. 10.8) i in. Poza tym sprowadzanych jest kilka tys. t/r magnezji prażonych z wody morskiej i solanek – głównie z Irlandii, Holandii i Izraela, a ponadto kilka tys. t/r magnezytów topionych – przede wszystkim z Chin.

W Polsce, pomimo jej zasobności w złoża skał dolomitowych, do produkcji dolomitu prażonego dla przemysłu materiałów ogniotrwałych przydatne są głównie dolomity regionu śląsko-krakowskiego (łącznie 9 złóż). Jedno złożo takich dolomitów znane jest w regionie świętokrzyskim, ale nie jest wykorzystywane dla tego celu. Są to głównie dolomity triasowe (reprezentowane przez dolomity diploporowe i kruszconośne), w mniejszej części – dolomity dewońskie. W chwili obecnej tylko dwa spośród tych złóż są wykorzystywane do produkcji dolomitu prażonego: Brudzowice i Żelatowa (fot. 10.9).

W złożu Brudzowice koło Siewierza występują zarówno dolomity triasowe, jak i dewońskie. Różnią się one diametralnie pod względem litologicznym i strukturalnym, w mniejszym stopniu pod względem składu chemicznego, co ma zasadniczy wpływ na przydatność poszczególnych odmian dla przemysłu materiałów ogniotrwałych. Dolomity triasowe są zwykle drobnokrystaliczne, barwy szaro-żółtej o zróżnicowanej zwięzłości, o porowatości otwartej 2–20% i gęstości pozornej 2,4–2,7 g/cm³. Charakteryzują się one niejednorodnością składu chemicznego w odniesieniu do Fe_2O_3 i SiO_2 , zawierając przeciętnie 19% MgO. W ich obrębie wyróżniono pięć podstawowych odmian: mikroziarnistą (mikrytową) zwartą, drobnziarnistą mikroporowatą, oolitową mikroporowatą, gruboziarnistą porowatą i gruzelkową pseudooolitową kawernistą. Dolomity dewońskie są natomiast grubokrystaliczne, rzadziej kryptokrystaliczne, barwy popielatej i szarej, wybitnie zwięzłe o porowatości 1–4% i gęstości pozornej 2,7–2,8 g/cm³. Odnaczają się one dużą czystością i stabilnością składu chemicznego, zawierając przeciętnie ponad 20% MgO, przy bardzo niskiej zawartości SiO_2 i Fe_2O_3 . Złoże Brudzowice stanowi w chwili obecnej największą, udokumentowaną bazę zasobową dolomitów dla przemysłu materiałów ogniotrwałych. Dolomit prażony nie jest jednak wytwarzany na miejscu. Kamień dolomitowy odpowiedniej jakości jest kierowany do prażalni dolomitu w PMO „Komex” w Krakowie oraz w Hucie Katowice (obecnie Mittal Steel Poland), gdzie otrzymywane są odpowiednie gatunki dolomi-

tu prażonego (DKS, DMS1, DMS2). Aktualnie eksploatowany jest dolomit triasowy, który wykazuje dobrą spiekalność. Po wyczerpaniu jego zasobów konieczne będzie korzystanie z wysokiej czystości dolomitu dewońskiego, który jednak wykazuje gorszą spiekalność. Produkcja dolomitu prażonego wymagać będzie zatem dwuetapowego procesu spiekania z pośrednim etapem brykietowania.

Złoże dolomitów triasowych Żelatowa tworzą ławice dolomitu diploporowego i niżej zalegającego dolomitu kruszczońskiego.

W złożu wyróżnia się trzy poziomy:

- najwyższy – dolomitów diploporowych jasnokremowych, drobnoziarnistych, pseudoolitowych lub oolitowych, o wysokiej porowatości otwartej rzędu 20% i gęstości pozornej 2,1–2,3 g/cm³;
- środkowy – dolomitów kruszczośnych z przewagą odmian kryptokrystalicznych porowatych i jamistych, o porowatości 10–20% i gęstości pozornej 2,2–2,5 g/cm³;
- dolny – dolomitów kruszczośnych z przewagą odmian krystalicznych, o niskiej porowatości poniżej 10% i gęstości pozornej powyżej 2,6 g/cm³.

Pod względem składu chemicznego najlepszą jakością cechują się dolomity diploporowe o zawartości MgO zwykle powyżej 20%, a najniższą – dolomity kruszczośne poziomu środkowego. W zakładzie Żelatowa tradycyjnie wytwarzano dolomit prażony w gatunkach DMS1 i DMS2 (tab. 10.2), jednak produkcja ta została zaniechana kilka lat temu.

10.4. Określanie składu fazowego węglanowych surowców magnezowych i ich pochodnych

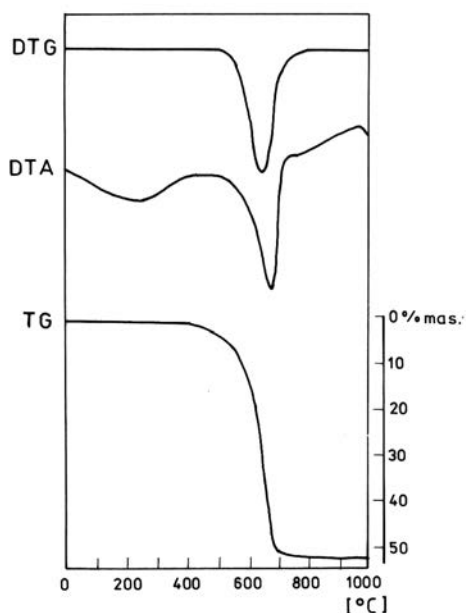
Do określania składu mineralnego surowców węglanowych wykorzystywane są zarówno mikroskopia optyczna w świetle przechodzącym, jak też dyfraktometria rentgenowska i metody termiczne. Możliwości określania składu mineralnego węglanowych surowców magnezowych metodą mikroskopową są analogicznie jak w przypadku węglanowych surowców wapniowych (podrozdz. 9.4).

Inny jest natomiast przebieg badań mikroskopowych magnezytów prażonych (klinkierów magnezytowych). Ich głównym składnikiem fazowym jest peryklaz MgO. Faza ta krystalizuje w układzie regularnym, stąd też ma charakter optycznie izotropowy. Wykazuje ona także wybitnie dodatni relief spowodowany wysoką wartością współczynnika załamania światła ($n = 1,735$). Często zawiera wtrącenia zmiennych ilości mikro- lub submikroskopowych wydzieleni magnezjoferrytu MgO·Fe₂O₃ o barwie od żółtej do intensywnie brunatnej. W przypadku występowania naprężeń termicznych w klinkierze magnezytowym kryształy peryklazu wykazują anomalną anizotropię optyczną, co zaznacza się pojawieniem barw interferencyjnych. Podrzednymi fazami występującymi w klinkierze magnezytowym są: forsteryt Mg₂[SiO₄], monticellit CaMg[SiO₄] i merwinitt Ca₃Mg[SiO₄]₂. W badaniach magnezytów prażonych zwraca się uwagę nie tylko na skład fazowy, ale też na wielkość

kryształów peryklazu oraz udział i rozmieszczenie niepożądanych faz domieszkowych, a także porów.

Innego rodzaju informacje o surowcach węglanowych pochodzą z analizy rentgenograficznej czy termicznej. Również w tym przypadku możliwości określania składu mineralnego węglanowych surowców magnezowych są bardzo podobnie jak dla węglanowych surowców wapniowych (podrozdz. 9.4), chociaż zaznacza się pewna ich specyfika.

Analiza rentgenograficzna magnezytu pozwala na określenie stopnia diadochowego podstawienia jonu Mg^{2+} przez Fe^{2+} w strukturze krystalicznej tego minerału, w zależności od czego zmienia się położenie refleksu $10\bar{1}4$. Precyzyjny pomiar położenia tego refleksu, wykonany przy użyciu wzorca wewnętrznego (np. fluoru kadmu CdF_2 , którego refleks 111 leży blisko refleksu $10\bar{1}4$ magnezytu), umożliwi zatem określenie na podstawie krzywej kalibracyjnej (rys. 2.8) udziału molowego $FeCO_3$ w roztworze stałym $(Mg, Fe)CO_3$.



Rys. 10.4. Termogram (DTA, TG, DTG) magnezytu krystalicznego Lovinobana (Słowacja)

Badania termiczne magnezytów krystalicznych i zbitych ujawniają różnice w temperaturze rozkładu termicznego magnezytu. Jest ona niższa dla magnezytów zbitych (rzędu $630^{\circ}C$) w porównaniu z krystalicznymi (650 – $670^{\circ}C$, rys. 10.4), co jest związane ze zróżnicowaną wielkością ziaren magnezytu. Dodatkowo, na krzywej DTA magnezytu zawierającego domieszkę żelaza po pikie endotermicznym pojawia się niewielki efekt egzotermiczny związany z utlenieniem FeO do Fe_2O_3 . Metody termiczne nie znajdują natomiast zastosowania do badań magnezytów prażonych. Te ostatnie zawierają bowiem przede wszystkim fazy tlenkowe (zwłaszcza magnezu), które są nieaktywne w analizie termicznej.

Bibliografia

- Bieda W., Strama J., 1979, *Perspektywy zagospodarowania dolomitu*. Mat. Ogn. 31, 3.
- Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2000–2004*. Praca zbiorowa pod red. R. Neya i T. Smakowskiego. Wyd. Pracownia Polityki Surowcowej IGSMiE PAN, Kraków 2006.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991, *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973, *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Gajewski Z., 1970, *Budowa geologiczna i znaczenie gospodarcze dolnośląskich złóż magnezytów oraz perspektywy ich poszukiwań*. Prz. Geol. 18, 6.
- Grzelak E., Kukła H., 1969, *Dolomit oldrzychowicki jako surowiec do produkcji mączek dla przemysłu szklarskiego*. Prz. Geol. 17, 3.
- Insley H. Frechette D., 1955, *Microscopy of ceramics and cements*. Academic Press, New York, USA.
- Kapuściński T., Łukwiński L., Probierz M., 1996, *Nowe wyniki badań mineralogiczno-technologicznych dolomitów ze złóż Brudzowice i Żelatowa*. Mat.Ogn. 48, 1.
- Kielski A., 1969, *Ogólna technologia ceramiki*. Skrypt AGH nr 152, Kraków.
- Kozłowski S., 1986, *Surowce skalne Polski*. Wyd. Geol. Warszawa.
- Maziarz E., Baran W., 1985, *Stan zasobowy, eksploatacja i przeróbka dolomitu*. Mat. Ogn. 37, 1.
- Wyszomirski P., Helios-Rybicka E., 1991, *Surowce węglanowe*. Mat. Dydaktyczne Zakł. Sur. Ceram. IGiSM AGH, Kraków.

11. Siarczanowe surowce wapniowe

11.1. Wiadomości ogólne

Siarczanowe surowce wapniowe to surowce mineralne, których podstawowymi składnikami są minerały siarczanowe: gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i anhydryt $\beta\text{-CaSO}_4$. Nazwy tych minerałów są zbieżne z nazwami skał (surowców): skały zbudowane niemal wyłącznie z gipsu nazywamy gipsami lub skałami gipsowymi, skały utworzone niemal wyłącznie z anhydrytu to anhydryty lub skały anhydrytowe. W ostatnim czasie do siarczanowych surowców wapniowych zaczęto zaliczać także te spośród surowców syntetycznych, których głównymi składnikami są siarczany wapnia. Do najważniejszych spośród nich wymienić należy tzw. desulfogipsy powstające podczas odsiarczania mokrą metodą wapienną gazów odlotowych elektrowni węglowych, oraz tzw. fosfogipsy, powstające w procesie produkcji kwasu fosforowego.

Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ teoretycznie zawiera 32,57% CaO, 46,50% SO_3 i 20,93% H_2O . Często występują w nim wrostki innych minerałów będących nośnikami SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , MgO, NaCl i CO_2 . Domieszkami w skałach gipsowych są najczęściej kwarc, kalcyt, dolomit, minerały ilaste, wodorotlenki i uwodnione tlenki żelaza, rzadziej substancja bitumiczna. Stąd skały gipsowe mają na ogół odcień szary, żółty lub brunatny. Gips niekiedy tworzy duże kryształy określane jako selenit, wykształcone np. w formie podwójnych bliźniaków (tzw. *jaskółczych ogonów*) o wielkości dochodzącej nawet do kilku metrów. Z kolei zbite, białawe lub lekko zabarwione drobnoziarniste skupienia gipsu to kamień dekoracyjny i rzeźbiarski znany pod nazwą alabaster. Gips powstaje jako produkt ewaporacji wody morskiej w temperaturach niższych niż anhydryt. Tworzy się również w wyniku hydratacji anhydrytu w strefach wietrzenia, a także wietrzenia siarczków i innych minerałów.

Anhydryt $\beta\text{-CaSO}_4$ teoretycznie zawiera 41,19% CaO i 58,81% SO_3 . W przyrodzie występują zwykle odmiany bardzo czyste, jedynie z wrostkami innych minerałów będących nośnikami SiO_2 , Al_2O_3 , MgO i CO_2 . Skały anhydrytowe są zwykle drobnokrystaliczne, występując głównie w formie skupień ziarnistych, zbitych. Makroskopowo są bezbarwne, białe, szare, niebieskawe, różowawe. Odmiany drobnoziarniste anhydrytu przydatne dla rzeźbiarstwa są określane terminem *vulpinit*. Anhydryty powstają wskutek ewaporacji wody morskiej, niekiedy w wyniku niskotemperaturowych procesów hydrotermalnych i jako produkt ekshalacji wulkanicznych.

Gips i anhydryt są fazami, które mogą w odpowiednich warunkach ulegać wzajemnej przemianie. Tak więc wskutek wietrzenia anhydrytu tworzą się poanhydrytowe skały gipso-

we lub skały anhydrytowo-gipsowe. Z kolei w wyniku wzrostu temperatury i ciśnienia gips przechodzi w anhydryt.

Gips w temperaturze ok. 128°C ulega częściowej dehydratacji do półwodzianu $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, który zarobiony wodą szybko przekształca się ponownie w gips. Zjawisko to znane było już w starożytnym Egipcie, stąd jest to najdawniej używany budowlany materiał wiążący. Także we współczesnych czasach siarczanowe surowce wapniowe są wykorzystywane jako budowlane materiały wiążące (spoiwa z gipsu prażonego) oraz do produkcji wyrobów gipsowych (np. płyty gipsowe i gipsowo-kartonowe na bazie gipsu prażonego). Gips i anhydryt w formie surowej są stosowane głównie w przemyśle cementowym jako regulator czasu wiązania, w niewielkim zakresie także jako wypełniacze w przemyśle papierniczym oraz farb i lakierów.

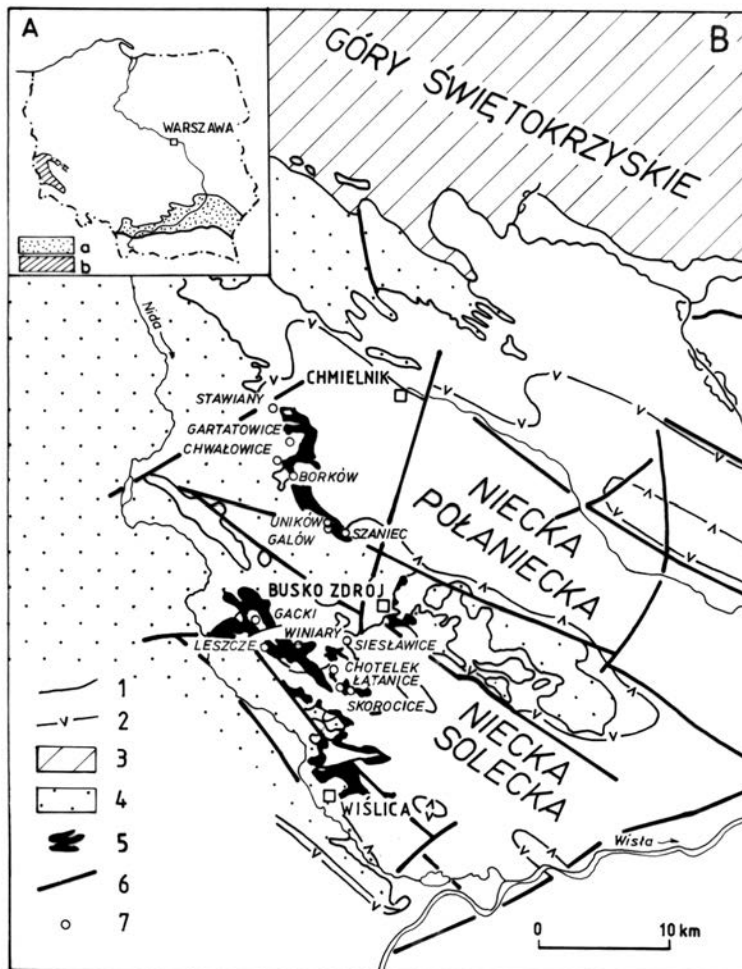
11.2. Siarczanowe surowce wapniowe dla przemysłu budowlanych materiałów wiążących

Do połowy lat 90. XX wieku podstawowym siarczanowym surowcem wapniowym, wykorzystywanym przez krajowy przemysł budowlanych materiałów wiążących, były duże złoża gipsów mioceńskich zapadliska przedkarpackiego udokumentowanych koło Pińczowa (tzw. gipsy nadnidziańskie). Surowcem o dużym znaczeniu były też anhydryty i gipsy występujące w złożach niecki północnosudeckiej (rys. 11.1). Systematyczny wzrost ilości gipsu syntetycznego z procesu odsiarczania spalin, zaznaczający się zwłaszcza od połowy lat 90., wpłynął na intensywny rozwój użytkowania siarczanowych surowców wapniowych w tym przemyśle, związany głównie z produkcją płyt gipsowo-kartonowych.

11.2.1. Kryteria jakościowe

Główne krajowe naturalne surowce siarczanowe, jakimi są gipsy nadnidziańskie, cechują się różnicowaną czystością. Odmiany grubokrystaliczne mogą niekiedy zawierać nawet 99% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, natomiast w odmianach zbitych zawartość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z reguły nie przekracza 95%. Przykładowo, w obecnie eksploatowanych złożach Leszcze (tab. 11.1, fot. 11.1) i Borków-Chwałowice średnia zawartość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ wynosi 90–92%, zaś przedział zmienności 85–95%. Innymi składnikami mineralnymi kopalni gipsowych są najczęściej: kwarc, minerały węglanowe (kalcyt, dolomit), minerały ilaste, wodorotlenki i uwodnione tlenki żelaza, niekiedy substancja bitumiczna. Stąd skały gipsowe są najczęściej szarawe, żółtawe lub brunatnawe.

Skały gipsowe, gipsowo-anhydrytowe i anhydrytowe niecki północnosudeckiej cechują się także zmienną jakością. W złożu Nowy Ląd w pobliżu powierzchni występują bardzo czyste gipsy zawierające powyżej 95% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. W środkowej części tego złoża obecne są natomiast niemal czyste anhydryty (fot. 11.2). W złożu występują także gipso-anhydryty i anhydryto-gipsy o średniej zawartości siarczanów wapnia ok. 93%, przy udziale gipsu w przedziale 10–85%. W złożu Lubichów przeciętna zawartość siarczanów wapnia jest jeszcze niższa – ok. 87%.



Rys. 11.1. Obszary występowania gipsów i anhydrytów w Polsce (A) ze szczególnym uwzględnieniem niecki nidzieńskiej (B); a – zapadlisko przedkarpackie, b – niecka północnosudecka; 1 – zasięg utworów mioceńskich (baden), 2 – zasięg gipsów, 3 – utwory paleozoiczne, 4 – utwory mezozoiczne, 5 – wychodnie gipsów, 6 – uskoki, 7 – złoża gipsu

Źródło: Kasprzyk 1994, Galos i in. 2002

Gipsy syntetyczne nieco różnią się właściwościami od gipsów naturalnych. Najbardziej zbliżone do gipsu naturalnego pod względem składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych są gipsy syntetyczne powstające podczas odsiarczania gazów mokrą metodą wapienną (desulfogipsy, inaczej REA-gipsy¹⁾ lub gipsy FGD²⁾). Stanowią niemal czysty dwu-

¹⁾ REA – od niem. *Rauchschwefelunganlage*.

²⁾ FGD – od ang. *flue gas desulphurisation*.

wodny siarczan wapniowy. Właściwie zaprojektowane i eksploatowane instalacje odsiarczania spalin mokrą metodą wapienną dostarczają gipsy syntetyczne o stabilnych właściwościach spełniających wymagania jakościowe zarówno dla produkcji cementu, jak i materiałów budowlanych (tab. 11.1). Gipsy syntetyczne z odsiarczania spalin cechują się tylko nieco wyższą temperaturą dehydratacji, co ma pewien wpływ na właściwości technologiczne tego surowca. Stosunkowo duża ich wilgotność, a z drugiej strony pylenie wskutek powierzchniowego wysychania powodują, że niekiedy surowiec ten musi być poddany dodatkowej obróbce (np. granulowanie). Gipsy syntetyczne powstające w procesie odsiarczania spalin po spalaniu węgla brunatnego charakteryzują się z reguły niższą białością aniżeli gipsy naturalne i gipsy syntetyczne z elektrowni spalających węgiel kamienny.

Tabela 11.1

Przykładowe parametry jakościowe gipsu naturalnego i gipsów syntetycznych z odsiarczania spalin otrzymywanych w Polsce

Źródło: Roszczyniański, Gawlicki 1997

Parametr	Gips naturalny – złożo Leszcze	Gips z odsiarczania z elektrowni spalają- cej węgiel kamienny – elektrownia Opole	Gips z odsiarczania z elektrowni spalającej węgiel brunatny – elektrownia Bełchatów
Skład chemiczny:			
Strata prażenia w 400°C [%]	19,50	20,66	20,52
SO ₃ [%]	43,43	45,24	45,24
CaO [%]	31,85	32,08	31,80
SiO ₂ [%]	2,87	0,44	0,88
Al ₂ O ₃ [%]	1,05	0,25	0,30
Fe ₂ O ₃ [%]	0,48	0,15	0,20
MgO [%]	0,15	0,04	0,03
K ₂ O [%]	0,05	0,04	0,03
Na ₂ O [%]	0,08	0,06	0,07
TiO ₂ [%]	0,02	0,01	0,01
Sr [ppm]	2340	147	235
C pierwiastkowy [ppm]	n.o.*	1500	1200
Właściwości fizyczne:			
Gęstość [g/cm ³]	2,75	2,73	2,71
Wilgotność [%]	0,7	7,5	9,3
Białość [%]	81	78	55
pH	5–8	5–8	5–8

* nie oznaczono

Inne ogromne wtórne źródło gipsu, tj. fosfogipsy, są wciąż traktowane jako odpad i zagospodarowane jedynie w minimalnym stopniu (do 1% wytwarzanych odpadów). Jest to spowodowane m.in. podwyższoną zawartością pierwiastków promieniotwórczych i innych niepożądanych związków, a także wynika z częstej niestabilności składu chemicznego. Ich wykorzystanie wymagałoby m.in. wypłukania szkodliwych składników, a także granulowania (dla potrzeb transportu i składowania). Niektóre fosfogipsy, tj. fosfogipsy poapatytowe, charakteryzują się jednak wyraźnie podwyższonym udziałem pierwiastków ziem rzadkich REE i stąd traktowane są jako potencjalne ich źródło.

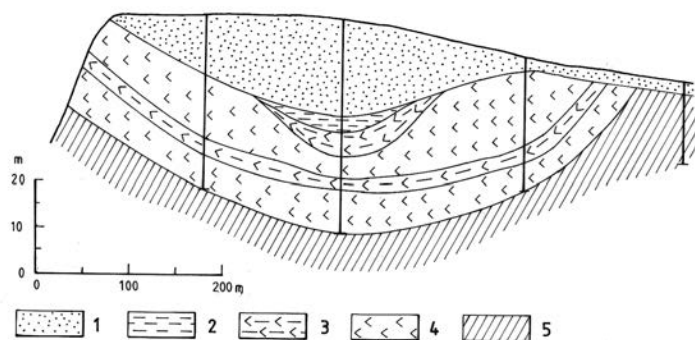
Siarczanowe surowce wapniowe są podstawowym materiałem do produkcji wielu materiałów budowlanych. W większości zastosowań używany jest gips prażony (kalcynowany) (fot. 11.3), a tylko do produkcji cementu oraz w mniejszym stopniu – w przemyśle papierniczym oraz farb i lakierów – stosuje się te surowce w formie surowej. W tym ostatnim przypadku przeróbka kopaliny jest prosta i polega na jej kruszeniu i mieleniu (fot. 11.4). W ujęciu ilościowym największy udział w łącznym zużyciu surowców siarczanowych ma produkcja:

- cementu (kamień gipsowy lub anhydrytowy jako kilkuprocentowy dodatek),
- spoiw i suchych mieszanek gipsowych,
- płyt gipsowo-kartonowych.

W ostatnich latach gipsy otrzymywane z odsiarczania spalin mokrą metodą wapienną stały się równorzędnym substytutem gipsu naturalnego. Są one bowiem bardzo zbliżone do gipsu naturalnego pod względem składu chemicznego i właściwości fizykochemicznych. W przeciwieństwie do tego przemysłowe wykorzystanie fosfogipsów nadal stanowi nierozwiązany problem.

11.2.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

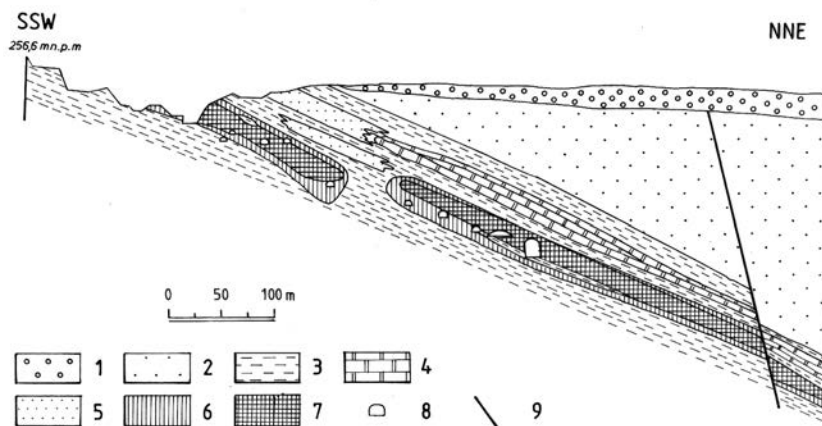
Polska dysponuje wielkimi zasobami gipsów, związanymi głównie z utworami morskimi miocenu północnego obrzeżenia zapadliska przedkarpackiego (niecka nidziańska) (rys. 11.1). Zasoby złóż płytko zalegających w tym regionie są oceniane na miliardy ton, zaś zasoby udokumentowane wynoszą ok. 175 milionów ton. Są one udostępniane metodą odkrywkową. W profilu gipsów nadnidziańskich można wyróżnić dwie, wyraźnie odróżniające się części: dolną z dużymi kryształami gipsu (gipsy selenitowe) i górną ze zbitymi i łupkowymi odmianami skał gipsowych (rys. 11.2). Jakość kopaliny jest stosunkowo stabilna. Zawartość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w gipsach niecki nidziańskiej wynosi na ogół 85–95% (gipsy selenitowe są z reguły czystsze od gipsów zbitych), zaś domieszkę stanowią głównie substancja ilasta, kwarc i tlenkowe minerały żelaza. Z eksploatowanych obecnie dwóch złóż (Leszcze i Borków-Chwałowice) większe wydobycie pochodzi ze złoża Leszcze, z którego gipsy zaczęto pozyskiwać w 1984 roku. Średnia zawartość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ w tym złożu wynosi 92%. Po zakończeniu jego eksploatacji zostanie podjęta działalność górnicza na terenie sąsiedniego złoża Winiary. W północnej części niecki nidziańskiej gipsy są natomiast pozyskiwane od 1978 roku ze złoża Borków-Chwałowice. Dostarcza ono kopaliny, w której zawartość $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zmienia się w przedziale 74,4–93,3% przy średnim udziale wynoszącym ok. 90%.



Rys. 11.2. Przekrój geologiczny przez złożę gipsu Leszczce; 1 – nadkład, 2 – il gipsowy o zawartości $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ poniżej 65%, 3 – gips o zawartości $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ od 65 do 85%, 4 – gips o zawartości $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ powyżej 85%, 5 – podłoże

Źródło: Tchórzewska, Stalmach 1981

Na obszarze Dolnego Śląska skały siarczanowe wieku cechsztyńskiego występują głównie w niecce północnosudeckiej i na terenie monokliny przedsudeckiej. Ze względu na korzystne warunki zalegania znaczenie gospodarcze mają przede wszystkim anhydryty i gipsy niecki północnosudeckiej. Łączne zasoby złóż rozpoznanych w tym rejonie wynoszą ponad 80 mln ton. Zalegają one płytko przede wszystkim na NW od Lwówka Śląskiego. Eksploatowane tam złożę Nowy Łąd ma maksymalną miąższość ok. 65 m, zaś średnio wynosi ona 20 m. Stropową i spągową partię złoża tworzą prawie wyłącznie gipsy powstałe w wyniku hydratacji skał anhydrytowych, natomiast wewnętrzną – anhydryt drobnokrystaliczny (rys. 11.3).



Rys. 11.3. Przekrój geologiczny przez złożę anhydrytu i gipsu Nowy Łąd w Niwnicach koło Lwówka Śląskiego; Czwartorzęd: 1 – piaski, żwiry i gliny; trias: 2 – piaskowce; perm (cechsztyn): 3 – łupki ilaste, 4 – wapienie dolomityczne, 5 – piaskowce, 6 – gipsy, 7 – anhydryty, 8 – wyrobiska podziemne, 9 – uskoki

Źródło: Janeczek i in. 1991

Gips eksploatowany jest odkrywkowo, natomiast wydobycie anhydrytu jest prowadzone metodą podziemną systemem komorowym, osiągając głębokość 140–150 m. Na terenie niecki północnosudeckiej jest ponadto eksploatowane od 1987 roku złożo anhydrytu Lubichów. Jego seria złożowa o miąższości do 42 m występuje najczęściej na głębokości poniżej 250 m.

Wielkie złoża skał anhydrytowo-gipsowych występują też na obszarze monokliny przed-sudeckiej, m.in. w rejonie działalności kopalń Legnicko-Głogowskiego Okręgu Miedziowego. Nie są one jednak – jak dotąd – udokumentowane i eksploatowane. Inne złoża skał siarczanowych występujące w Polsce mają obecnie jedynie znaczenie historyczne.

Ogromnym i potencjalnym, a poczynając od 1994 r. faktycznie użytkowanym źródłem surowców siarczanowych, są gipsy syntetyczne powstające w procesie odsiarczania spalin ze spalania węgla kamiennego i brunatnego. Otrzymywanie takiego gipsu jest praktycznie możliwe tylko w dużych instalacjach odsiarczania gazów odpylonych z zastosowaniem metody mokrej wapiennej. Takie instalacje uruchomiono od roku 1994 kolejno w elektrorowniach Bełchatów, Jaworzno III, Opole, Konin, Połaniec, Łaziska, Kozienice, Dolna Odra. Ich zdolności produkcyjne gipsu przekraczają 1300 tys. ton w skali roku.

Innym ogromnym wtórnym źródłem gipsu są fosfogipsy stanowiące odpad powstający w procesie produkcji kwasu fosforowego mokrą metodą ekstrakcyjną z fosforytów i apatytów. Są one obecnie wytwarzane przez zakłady chemiczne w Policach koło Szczecina, Gdańsku i Wizowie koło Bolesławca. Łączna masa fosfogipsów na składowiskach tych zakładów przekracza już 70 mln. Ze względu na parametry jakościowe (podrozdz. 11.2.1) ich przydatność jako substytutu gipsu naturalnego jest ograniczona.

11.3. Określanie składu mineralnego siarczanowych surowców wapniowych

Do określania składu mineralnego siarczanowych surowców wapniowych wykorzystywane są głównie badania mikroskopowe w świetle przechodzącym oraz dyfraktometria rentgenowska. Metody termiczne dostarczają jedynie informacji uzupełniających.

Obserwacje mikroskopowe pozwalają opisać zarówno składniki główne (gips, anhydryt), jak i większość składników domieszkowych (minerały węglanowe, kwarc, tlenkowe minerały żelaza). Gips i anhydryt różnią się między sobą licznymi cechami optycznymi, przede wszystkim wartością współczynników załamania światła oraz dwójłomnością, a także kątem pomiędzy głównymi płaszczyznami łupliwości ($41,5^\circ$ dla gipsu, niemal 90° dla anhydrytu) i kątem wygaszania (skośne dla gipsu, proste dla anhydrytu). Gips (fot. 11.5) ma zbliżone cechy optyczne m.in. do skaleni potasowych, od których odróżnia się inną łupliwością oraz charakterem zbliźniaczeń (często tworząc zbliźniaczenia podwójne). Z kolei anhydryt ma cechy optyczne podobne do jasnych mik i amfiboli (fot. 11.5, 11.6), wykazując jednak odmienną łupliwość oraz pokrój kryształów. Metoda mikroskopowa jest bardzo przydatna w badaniach naturalnych surowców siarczanowych. Małe rozmiary kryształitów ograniczają natomiast jej stosowanie w odniesieniu do syntetycznych surowców siarczanowych pochodzących z procesu odsiarczania spalin oraz fosfogipsów.

Dyfraktometria rentgenowska jest uniwersalną metodą badania składu mineralnego surowców siarczanowych. Pozwala ona jednoznacznie zidentyfikować minerały siarczanowe,

a także minerały domieszkowe występujące w ilościach powyżej progu wykrywalności tej metody (tab. 2.1). Główne refleksy d_{hkl} są bowiem znacząco odmienne dla gipsu i anhydrytu, jak też dla minerałów domieszkowych takich jak kwarc, kalcyt, dolomit czy minerały ilaste.

Metody termiczne mają uzupełniające znaczenie w badaniu surowców siarczanowych. Proces dehydratacji gipsu ma miejsce w przedziale temperatur od ok. 40° do ok. 350°C (Suplement III). W przeciwieństwie do tego minerału β -anhydryt stanowiący składnik surowców mineralnych jest fazą termicznie nieczynną, trwałą do 1180°C. Metody termiczne mogą też być pomocne przy diagnozowaniu minerałów podrzędnych występujących w siarczanowych surowcach wapniowych, głównie minerałów węglanowych i ilastych.

Bibliografia

- Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2000–2004*. Praca zbiorowa pod red. R. Neya i T. Smakowskiego. Wyd. Pracownia Polityki Surowcowej IGSMiE PAN, Kraków 2006.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991, *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973, *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Galos K., Szlugaj J., 2001, *Supply and demand of gypsum raw materials in Poland*. Gosp. Sur. Min. 17, 4.
- Galos K., Szlugaj J., Wyszomirski P., 2002, *Gospodarka surowcami gipsowymi w Polsce*. Cement–Wapno–Beton VII/LXIX, 4.
- Galos K., Szlugaj J., Wyszomirski P., 2002, *Krajowa baza naturalnych i syntetycznych surowców siarczanowych*. Cement-Wapno-Beton VII/LXIX, 5.
- Janeczek J., Kozłowski K., Żaba J., 1991, *Zbieramy minerały i skały*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Kasprzyk A., 1994, *Distribution of strontium in the Badenian (Middle Miocen) gypsum deposits of the Nida area, southern Poland*. Geol. Quarterly 38, 3.
- Kielski A., 1969, *Ogólna technologia ceramiki*. Skrypt AGH nr 152, Kraków.
- Kozłowski S., 1986, *Surowce skalne Polski*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Roszczyński W., Gawlicki M., 1997, *Kierunki zagospodarowania produktów odsiarczania spalin*. Materiały VII Konferencji „Aktualia i perspektywy gospodarki surowcami mineralnymi”. Polanica Zdrój
- Szlugaj J., Wyszomirski P., 2006, *Pozyskiwanie wapniowych surowców siarczanowych*. W: Ney R. (red.) – *Surowce mineralne Polski. Surowce skalne. Surowce siarczanowe*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Tchórzewska D., Stalmach E., 1981, *Złoża gipsu i anhydrytu*. Cement-Wapno-Gips XXXIV, 11–12.

12. Surowce cyrkonowe

12.1. Wiadomości ogólne

Głównymi minerałami cyrkonu są: minerał o tej samej nazwie tj. cyrkon $Zr[SiO_4]$ oraz baddeleyit ZrO_2 . Koncentraty tych minerałów, jak również tzw. cyrkonia syntetyczna ZrO_2 , są podstawowymi surowcami cyrkonowymi. Minerał cyrkon $Zr[SiO_4]$ teoretycznie zawiera 67,23% ZrO_2 . Jest on rozpowszechnionym minerałem pobocznym i akcesorycznym wielu skał magmowych i metamorficznych. Ze względu na wysoką twardość i odporność na wietrzenie, często ulega koncentracji w skałach okruchowych. Są to piaski o wysokiej zawartości minerałów ciężkich (poza cyrkonem także m.in. minerałów tytanu: ilmenitu, rutyłu, anatazu), które są obecnie wyłącznym źródłem pozyskiwania koncentratów cyrkonu. Baddeleyit ZrO_2 jest minerałem występującym znacznie rzadziej, m.in. w syenitach, skałach magnetytowo-piroksenowych oraz węglanowych skałach magmowych (karbonatyty). Te ostatnie są ostatnio jedynym, bardzo jednak ograniczonym źródłem pozyskiwania koncentratów baddeleyitu. W wielu dziedzinach przemysłu coraz szersze zastosowanie znajduje syntetyczny tlenek cyrkonu (cyrkonia), otrzymywany najczęściej drogą topienia cyrkonu $Zr[SiO_4]$ w piecu elektrycznym, podczas którego krzemionka oddzielana jest w formie gazowej.

W Polsce całość krajowego zapotrzebowania na surowce cyrkonowe jest pokrywana importem. Ostatnie lata przyniosły wybitny rozwój zastosowań surowców cyrkonowych, głównie mączek cyrkonowych, jako zmetniaczy do szkliv ceramicznych, użytkowanych zwłaszcza w produkcji płytek ceramicznych i wyrobów sanitarnych. Jest to w chwili obecnej najważniejszy – co do ilości – kierunek użytkowania surowców cyrkonowych zarówno na świecie, jak i w kraju. Tradycyjnie ważnym ich użytkownikiem pozostaje krajowy przemysł materiałów ogniotrwałych, w którym są one stosowane od kilku dziesięcioleci. W 1977 r. uruchomiono produkcję wyrobów topionych korundowo-cyrkonowych, przeznaczonych głównie do wanien szklarskich, w zakładach Górka w Trzebini. Od lat 90. XX wieku największe znaczenie jako użytkownik koncentratów cyrkonu mają zakłady materiałów ogniotrwałych w Skawinie, które podjęły produkcję analogicznych wyrobów topionych, jak też betonów i zapraw korundowo-cyrkonowych. Ostatnio podejmowane są próby produkcji magnezjowych wyrobów ogniotrwałych z kilkuprocentowym dodatkiem ZrO_2 , a także z większym, nawet 20% dodatkiem cyrkonianu wapnia, jak również wyrobów dolomitowo-cyrkonowych. W niewielkiej ilości w krajowym przemyśle materiałów ogniotrwałych wykorzystywane są ponadto cyrkonie syntetyczne, przeznaczone do wytwarzania elementów suwakowego zamknięcia

kadzi stalowniczych. Mniejszymi użytkownikami cyrkonu i cyrkonii pozostają: przemysł materiałów ściernych i producenci barwników ceramicznych, a wyłącznie w odniesieniu do koncentratów cyrkonu – także odlewnictwo. Rozwijają się wreszcie bardzo specjalistyczne zastosowania cyrkonu, a szczególnie cyrkonii, jak np.:

- ceramika PZT (cyrkoniano-tytaniany ołowiu) i PLZT (cyrkoniano-tytaniany ołowiu domieszkowane lantanem) jako materiały piezoelektryczne;
- elektrolity stałe z układu CaO-ZrO_2 jako elementy sond elektrochemicznych dla metalurgii;
- elektrolity w tlenkowych ogniwach paliwowych;
- membrany na bazie roztworów stałych $\text{Ce}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ jako elementy systemu diagnostyki pokładowej pojazdów;
- nanokrystaliczne, zagęszczone materiały otrzymywane z nanoproszku ZrO_2 stabilizowanego Y_2O_3 lub TiO_2 ;
- pigmenty na bazie $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ i ZrO_2 otrzymywane m.in. z użyciem mineralizatorów w postaci związków fluoru, których struktura jest modyfikowana jonami V, Y, In, Ga i in.

12.2. Surowce cyrkonowe dla przemysłu ceramicznego

12.2.1. Kryteria jakościowe

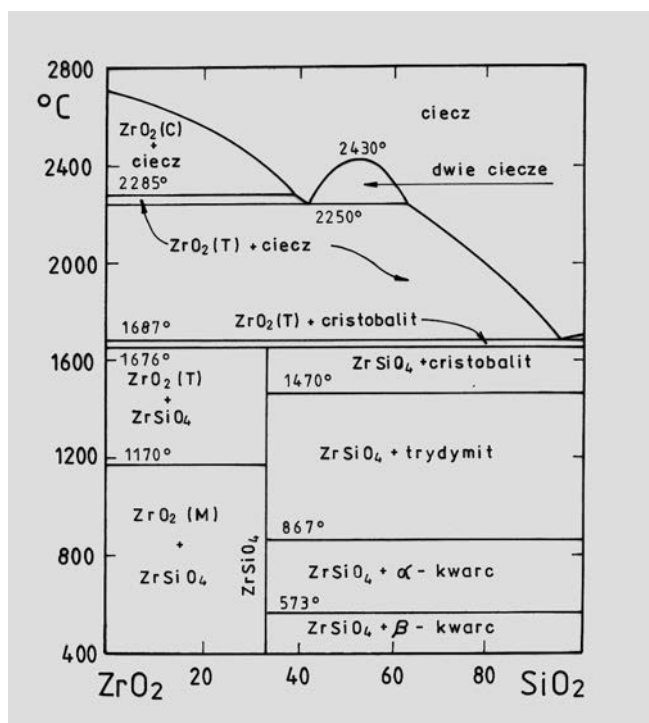
Minerał cyrkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ w temperaturze ok. 1676°C rozkłada się inkongruentnie z wydzieleniem kryształów ZrO_2 oraz cieczy bogatej w krzemionkę (rys. 12.1). Ta ostatnia cechuje się wysoką lepkością i nie pogarsza znacząco właściwości ogniotrwałych. Cyrkon charakteryzuje się także niskim współczynnikiem rozszerzalności termicznej, niską zwilżalnością przez ciekły metal, wysoką twardością i dużą gęstością. Dzięki temu wykazuje znaczną odporność na wstrząsy termiczne, korozję i agresywne działanie czynników chemicznych, np. kwaśnych żużli. Cechy te powodują, że koncentraty cyrkonu są wykorzystywane nie tylko do produkcji materiałów ogniotrwałych, lecz także w odlewnictwie i do wytwarzania materiałów ściernych.

Z kolei cyrkon dodany w ilości kilkunastu procent do zestawu surowcowego do produkcji szkliwa ceramicznego lub szkła technicznego wykazuje zdolność ich zmętniania. W konsekwencji obserwuje się dynamiczny wzrost stosowania tego surowca do produkcji szkliw przeznaczonych zwłaszcza do płytek ceramicznych i wyrobów sanitarnych, który jedynie okresowo jest ograniczany wskutek wahań cen tych surowców.

Od koncentratów cyrkonu przydatnych do produkcji materiałów ogniotrwałych wymaga się jak najwyższej zawartości ZrO_2 : najczęściej min. 66,0%, niekiedy 65,5% $\text{ZrO}_2(+\text{HfO}_2)$ ¹⁾ (tab. 12.1). Koncentraty te powinny się cechować jak najniższą zawartością topników: alkaliów, CaO , MgO i Fe_2O_3 ; łączny ich udział nie powinien przekraczać 0,3%.

Koncentrat cyrkonu o uziarnieniu 1,0–0,1 mm znajduje zastosowanie przede wszystkim w przemyśle materiałów ogniotrwałych, materiałów ściernych i w odlewnictwie.

¹⁾ W strukturze cyrkonu $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ powszechnie występuje domieszka izomorficzna hafnu Hf, a także innych pierwiastków.



Rys. 12.1. Układ dwuskładnikowy ZrO_2-SiO_2 ; M – odmiana jednoskośna, T – odmiana tetragonalna, C – odmiana regularna

Źródło: wg Levina i in. 1974

Tabela 12.1

Skład chemiczny typowych surowców cyrkonowych i baddeleyitowych

Źródło: Galos 1999

Surowiec	Składnik [% mas.]				
	ZrO ₂	Fe ₂ O ₃ (maks.)	TiO ₂ (maks.)	Al ₂ O ₃ (maks.)	U+Th (maks.)
Koncentraty cyrkonowe:					
– australijskie	65,5–66,5	0,05–0,20	0,12–0,25	0,3–1,1	0,04–0,05
– południowoafrykańskie	>65,0	<0,10	<0,15		
– amerykańskie	66,4	0,04	0,12	0,5	0,035
– indyjskie	>65,5	0,08	0,15	1,2	
– ukraińskie	>65,7	0,09	0,40	1,4	0,033
Koncentrat baddeleyitu:					
– południowoafrykański	>99,0	0,06	0,20	0,03	0,075

Do tych celów użytkowane są także niekiedy odmiany mielone do uziarnienia np. 45–75 μm . Koncentrat cyrkonowy stosowany jako zmętniacz szkliv ceramicznych (zwykle w ilości 12–14% masy szkliva) jest wcześniej mikronizowany tak, aby mediana uziarnienia mieściła się w przedziale 5–9 μm . Czystość koncentratów cyrkonowych do produkcji mikronizowanych mączek do szkliv ceramicznych musi być wysoka w zakresie tlenków barwiących: $<0,05\%$ Fe_2O_3 i $<0,1\%$ TiO_2 .

Cyrkon ZrO_2 , pozyskiwana w formie naturalnego baddeleyitu (obecnie znaczenie marginalne) lub syntetycznego ZrO_2 otrzymywanego z minerału cyrkonu, wykazuje temperaturę topienia rzędu 2680–2720°C (rys. 12.1). Charakteryzuje się ona także wieloma innymi korzystnymi właściwościami, jak np. wysoka twardość, wytrzymałość mechaniczna, niskie przewodnictwo cieplne, wysoka odporność na korozję i erozję, wysokie przewodnictwo jonowe. Cyrkon występuje w trzech odmianach polimorficznych: regularnej (2680–2280°C), tetragonalnej (2280–1170°C) i jednoskośnej ($<1170^\circ\text{C}$). Przy obniżeniu temperatury przemiana fazy regularnej w tetragonalną ma charakter przemiany kontrolowanej przez dyfuzję, natomiast przejście fazy tetragonalnej w jednoskośną jest bezdyfuzyjne i zarazem deformacyjne. W jego wyniku dochodzi do zmiany objętości o ok. 3,5%, co powoduje powstanie naprężeń i pękanie materiału. Wiąże się z tym niska odporność tego surowca na wstrząsy cieplne. Aby temu zapobiec, wykorzystuje się zjawisko stabilizacji wysokotemperaturowych odmian poprzez dodatek tlenków, których kationy tworzą substytucyjne roztwory stałe. Rolę takiego stabilizatora spełnia najczęściej tlenek itru, a także magnezu i wapnia, ponadto tantalu, niobu oraz niektórych pierwiastków ziem rzadkich. W zależności od rodzaju i ilości stabilizatora, najczęściej otrzymuje się: częściowo stabilizowany tlenek cyrkonu (PSZ – *partially stabilized zirconia*) stanowiący mieszaninę dużych ziaren fazy regularnej i mniejszych – fazy tetragonalnej i jednoskośnej, oraz tetragonalne polikryształy tlenku cyrkonu (TZP – *tetragonal zirconia polycrystals*). Czystość chemiczna cyrkonii jest pochodną jakości cyrkonu użytego do jej produkcji. Zwykle syntetyczne cyrkonie niestabilizowane zawierają powyżej 99,0%, a niekiedy nawet powyżej 99,5% ZrO_2 (+ HfO_2), oraz do 0,1% Fe_2O_3 , 0,2% TiO_2 i 0,03% Al_2O_3 . Zawartość ZrO_2 (+ HfO_2) w cyrkoniiach stabilizowanych jest odpowiednio mniejsza w związku z obecnością domieszek CaO , MgO , Y_2O_3 itp. Powyższe cechy powodują, że cyrkonie, a szczególnie ich odmiany stabilizowane, są użytkowane w przemyśle materiałów ogniotrwałych oraz w przemyśle materiałów ściernych, i – w mniejszym stopniu – jako pigmenty ceramiczne.

12.2.2. Źródła zaopatrzenia w surowce

W Polsce brak złóż cyrkonu o znaczeniu przemysłowym. Mimo prowadzonych badań nie wdrożono do praktyki przemysłowej procesu pozyskiwania koncentratów cyrkonu z frakcji minerałów ciężkich wydzielanych podczas wzbogacania piasków szklarskich (np. w Osiecznicy). Całość krajowego zapotrzebowania na koncentraty cyrkonu i mączki cyrkonowe, wynoszącego obecnie 1–2 tys. t/r., jest zaspokajana importem. Koncentraty cyrkonowe sprowadzane są głównie z Australii, RPA i Ukrainy, zaś mączki cyrkonowe – z krajów zachodnioeuropejskich, RPA i Australii. Niewielka jest natomiast wielkość importu cyrkonii syntetycznej z Francji, Wielkiej Brytanii, Niemiec, a ostatnio z Chin. Jest ona rzędu kilkudziesięciu t/r. Koncentraty baddeleyitu nie są aktualnie do Polski sprowadzane.

Koncentraty cyrkonu są pozyskiwane wyłącznie z piasków kwarcowych o podwyższonej koncentracji minerałów ciężkich (1–15%). Występują one głównie w krajach tropikalnych na współczesnych plażach oceanicznych i wydmach przybrzeżnych. Koncentrat minerałów ciężkich jest wydzielany z tych piasków drogą wzbogacania grawitacyjnego, zazwyczaj w separatorach spiralnych (zwojowych). Dalsze, kombinowane procesy wzbogacania magnetycznego, elektrostatycznego, ponownie grawitacyjnego, rzadziej flotacji, pozwalają na otrzymanie odrębnych koncentratów cyrkonu, a także rutylu, ilmenitu, monacytu, niekiedy też anatazu, leukoksenu, ksenotymu i in. Niekiedy uzyskany koncentrat cyrkonu w celu dalszej poprawy jakości jest dodatkowo trawiony kwasem solnym lub prażony.

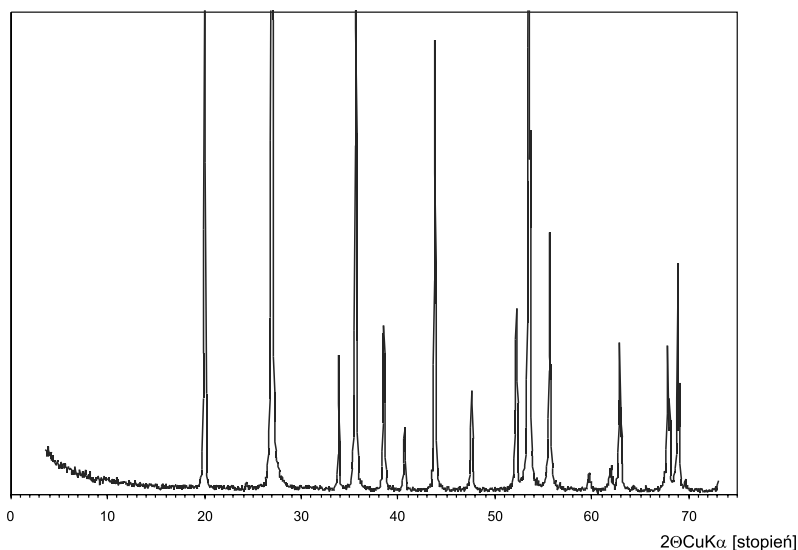
Większość światowej produkcji koncentratów cyrkonu skoncentrowana jest na wschodnim i zachodnim wybrzeżu Australii, na wschodnim wybrzeżu RPA oraz na Florydzie (USA); mniejsze ilości są pozyskiwane w niektórych innych krajach strefy okołorównikowej. Poza tym wykorzystywane są do tych celów m.in. tzw. piaski wietrzeniowe pogrzebane (np. Volnihirsk na Ukrainie). Łączna światowa produkcja koncentratów cyrkonu sięga 1 mln t/r.

Podaż koncentratów baddeleyitu jest bardzo ograniczona wobec skąpych źródeł surowca do ich produkcji oraz konkurencji ze strony cyrkonii syntetycznej wytwarzanej z cyrkonu. Przez wiele lat były one pozyskiwane jako produkt uboczny w procesie wytwarzania apatyty i koncentratu rud miedzi w kopalniach kompleksu Palabora (RPA) oraz w zakładzie Kowdor na półwyspie Kola (Rosja). Po początkowym etapie flotacji apatyty ubocznie otrzymywano produkt zawierający siarczki miedzi, magnetyt oraz baddeleyit. Ten ostatni był następnie oddzielany z zastosowaniem wzbogacania grawitacyjnego i magnetycznego. Po wyczerpaniu w RPA zasobów rudy zasobnej w baddeleyit, jedynym światowym dostawcą takich koncentratów stała się w ostatnim czasie rosyjska firma Kowdor w ilości nie przekraczającej 10 tys. t/r.

Cyrkonია syntetyczna produkowana jest najczęściej poprzez topienie koncentratów cyrkonu w piecu elektrycznym. Jej czystość zależy od jakości stosowanych koncentratów. Światowa podaż cyrkonii syntetycznej wyraźnie wzrosła w ostatnich latach do ponad 50 tys t/r. Jej produkcja jest skupiona w USA, Japonii, krajach Europy Zachodniej, Chinach, Indiach, RPA i Rosji. W zależności od potrzeb wytwarzane są gatunki handlowe zawierające odmianę jednoskośną, a także częściowo lub całkowicie stabilizowane.

12.3. Określanie składu mineralnego surowców cyrkonowych

Do określenia składu mineralnego surowców cyrkonowych wykorzystywane są głównie badania mikroskopowe w świetle przechodzącym (fot. 12.1) oraz dyfraktometria rentgenowska (rys. 12.2). Wobec wysokiej z reguły czystości surowców cyrkonowych przydatność tych metod jest jednak ograniczona. Obserwacje mikroskopowe pozwalają też stwierdzić obecność wrostków innych minerałów w ziarnach cyrkonu, ich charakter i rodzaj. Z kolei badania rentgenograficzne umożliwiają m.in. określenie struktury cyrkonii, szczególnie jej odmian stabilizowanych jonami różnych pierwiastków.



Rys. 12.2. Dyfraktogram rentgenowski australijskiego piasku cyrkonowego. Wszystkie linie dyfrakcyjne odpowiadają cyrkonowi $Zr[SiO_4]$

Bibliografia

- Barański J., Witek J., Sołtys P., 2007, *Zastosowanie bloków monolitycznych o wysokiej odporności na ścieranie w trzonach hutniczych pieców grzewczych*. Materiały Ceramiczne 59,1.
- Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi Polski i Świata 2000–2004*. Praca zbiorowa pod red. R. Neya i T. Smakowskiego. Wyd. Pracownia Polityki Surowcowej IGSMiE PAN, Kraków 2006.
- Bolewski A., Budkiewicz M., Wyszomirski P., 1991, *Surowce ceramiczne*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- Dziubak C., 2005, *Mineralizatory i modyfikatory barwy pigmentów ceramicznych*. Ceramika/Ceramics 91, Kraków.
- Galos K., 1999, *Surowce krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych w świetle przemian gospodarczych*. Wyd. IGSMiE PAN, Kraków.
- Galos K., 2000, *Surowce importowane dla krajowego przemysłu materiałów ogniotrwałych w świetle aktualnych potrzeb ilościowych i jakościowych. Część III. Grafity i surowce cyrkonowe*. Ceramika – Materiały Ogniotrwałe 52, 2.

- Pyda W., Pyda A., 2005, *Wpływ środowiska spiekania na strukturę roztworów stałych dwutlenku cyrkonu stabilizowanych tlenkiem wapnia*. Ceramika/Ceramics 91, Kraków.
- Surowce Mineralne Świata. Wanad – V, Tytan – Ti, Cyrkon – Zr, Hafn – Hf*. Praca zbiorowa pod redakcją A. Bolewskiego. Wyd. Geol., Warszawa 1982.
- Szutkowska M., 2005, *Odporność na pękanie spieków ceramicznych stosowanych na ostrza narzędzi skrawających*. Prace Inst. Obróbki Skrawaniem nr 85.



SUPPLEMENTY



I. Podstawowe cechy optyczne w obserwacjach mikroskopowych w świetle przechodzącym najważniejszych minerałów i faz syntetycznych występujących w surowcach ceramicznych*

Bibliografia

- Bielankin D.S., Iwanow B.W., Łapin W.W., 1957, *Petrografia kamieni sztucznych*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Bolewski A., Manecki A., 1993, *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE, Warszawa.
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973, *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Chodyniecka L., Kapuściński T., 2001, *Podstawowe metody rozpoznawania minerałów i skal*. Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice.
- Dubińska E., Bagiński B., 1995, *Minerały skalotwórcze w płytkach cienkich – Vademecum*. Wyd. Wydziału Geologii Uniw. Warszawskiego, Warszawa.
- Handke M., 2005, *Krystalochemia krzemianów*. Uczelniane Wydawnictwo Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.
- Insley H. Frechette D., 1955, *Microscopy of ceramics and cements*. Academic Press, New York, USA.

* Podano w kolejności według systematyki minerałów International Mineralogical Association przedstawionej w podręczniku A. Bolewskiego i A. Maneckiego *Mineralogia szczegółowa*, Warszawa 1993.

Tabela I

Podstawowe cechy optyczne w obserwacjach mikroskopowych w świetle przechodzącym najważniejszych minerałów i faz syntetycznych występujących w surowcach ceramicznych

Minerał	Barwa	Pleochroizm	Łupliwość lub charakter spękań	Zakres wartości współczynnika załamania światła	Dwójłomność Δ	Znikanie (ściemnianie) światła	Charakter optyczny
Tlenki, wodorotlenki i tlenowodorotlenki:							
Peryklaz MgO	bezbarwny	brak	nieprawidłowy	1,735	0	–	
Wapno CaO	bezbarwny	brak	nieprawidłowy	1,836	0	–	
Korund Al ₂ O ₃	bezbarwny	brak	brak	1,760–1,772	0,008–0,009	–	(–)
Rutyl TiO ₂	żółty do czerwono-brunatnej	słaby, czasem wyraźny	dokładna	2,605–2,901	0,286–0,296		(+)
Anataz TiO ₂	żółty do brunatno-czarnej	słaby	wyraźna	2,583–2,741	0,117–0,158		(+)
Brookit TiO ₂	żółty lub brunatny	bardzo słaby	niewyraźna	2,488–2,561	0,073		(–)
Spinel MgAl ₂ O ₄	bezbarwny	brak	brak	1,712–1,723	0	–	
Chromit FeCr ₂ O ₄	brunatnoczarny	brak	brak	2,07–2,16	0	–	
Magnezjoferyt MgFe ₂ O ₄	szaroczerwony	brak	brak	2,38	0	–	
Brucyt Mg(OH) ₂	bezbarwny	brak	doskonała	1,560–1,600	0,012–0,020	proste	(+)
Gibbsyt (hydrargilit) γ -Al(OH) ₃	bezbarwny	brak	spękania równoległe	1,500–1,580	0,015–0,020	Z/y=21°	(+)

Tabela I cd.

Diaspor α -AlOOH	bezbarwny	brak	spekania nieprawidłowe	1,682–1,780	0,040–0,050	proste	(+)
Boehmit γ -AlOOH	bezbarwny	brak	spekania równoległe	1,640–1,670	0,015	proste	(+)
Goethyt α -FeOOH	żółty do ciemnoczerwono pomarańczowego	silny od żółtego do ciemnoczerwono pomarańczowego	łupliwość dwukierunkowa	2,260–2,515	0,138–0,240		(-)
Węglany:							
Kalcyt CaCO_3	bezbarwny	brak	romboedryczna	1,486–1,658	0,172	proste	(-)
Dolomit $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$	bezbarwny	brak	romboedryczna	1,500–1,679	0,179	proste	(-)
Magnezyt MgCO_3	bezbarwny	brak	romboedryczna	1,509–1,700	0,191	proste	(-)
Syderyt FeCO_3	bezbarwny	brak	romboedryczna	1,635–1,875	0,240	proste	(-)
Siarczany:							
Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	bezbarwny	brak	doskonała	1,519–1,530	0,009–0,010	skośne	(+)
Anhydryt CaSO_4	bezbarwny	brak	łupliwość dwukierunkowa	1,569–1,618	0,040–0,045	proste	(+)
Fosforany:							
Apatyt $\text{Ca}_5[\text{F,Cl,OH}](\text{PO}_4)_3$	bezbarwny	brak	wyraźna	1,624–1,667	0,001–0,007	proste	(-)
Monacyt $\text{Ce}[\text{PO}_4]$	bezbarwny do żółtego	bardzo słaby	wyraźna	1,774–1,851	0,045–0,075		(+)
Ksenotym $\text{Y}[\text{PO}_4]$	bezbarwny do białozółtego	bardzo słaby	wyraźna	1,721–1,816	0,095		(+)

Tabela I cd.

Minerał	Barwa	Pleochroizm	Łupliwość lub charakter spękań	Zakres wartości współczynnika załamania światła	Dwójtomność Δ	Znikanie (ściemnianie) światła	Charakter optyczny
Krzemiany wyspowe (monokrzemiany):							
Cyrykon $Zr[SiO_4]$	bezbarwny	brak	niewyraźna	1,923–2,015	0,042–0,065	proste	(+)
Oliwin $(Mg,Fe)_2[SiO_4]$	bezbarwny	brak	nieprawidłowe	1,635–1,879	0,035–0,052	proste	(+)
Monticellit $CaMg[SiO_4]$	bezbarwny	brak	niewyraźna	1,639–1,674	0,012–0,020	proste	(–)
Merwinit $Ca_3Mg[SiO_4]_2$	bezbarwny, bladezielony	brak	dobra	1,708–1,718	0,010	proste	(+)
Krzemiany wyspowe zawierające inny anion (oksymonokrzemiany):							
Andaluzyt $Al_2[O]SiO_4]$	bezbarwny lub różowawy	brak, niekiedy słaby	spękania prostopadłe	1,629–1,650	0,009–0,011	proste	(–)
Sillimanit $Al_2[O]SiO_4]$	bezbarwny lub żółtawy	brak	nieprawidłowe	1,654–1,683	0,020–0,022	proste	(+)
Cyanit (dysten) $Al_2[O]SiO_4]$	bezbarwny	brak	nieprawidłowe	1,712–1,734	0,012–0,016	$Z y=5-8^\circ$	
Mullit $Al_4^{VI}Al_4^{IV}[O_3](O_{0,5}, OH, F)_3Si_3AlO_{16}]$	bezbarwny	brak	wyraźna	1,642–1,679	0,012–0,026		(+)
Krzemiany łańcuchowe (inokrzemiany) – grupa piroksenów:							
Hypersten $(Mg,Fe)_2[Si_2O_6]$	zielonawo-brunatny	słaby od zielonego do brunatnego	wyraźna	1,700–1,715	0,011–0,018	proste	(–)

Tabela I cd.

Diopsyd $\text{CaMg}[\text{Si}_2\text{O}_6]$	bezbarwny	brak	wyraźna	1,664–1,721	0,004–0,031	$Z/y=36-46^\circ$	(-)
Augit $(\text{Ca,Na})(\text{Mg,Fe,Al,Ti})_2$ $[(\text{Si,Al})_2\text{O}_6]$	bezbarwny lub słabo zabarwiony	brak	wyraźna	1,671–1,761	0,018–0,033	$Z/y=32-58^\circ$	(-)
Krzemiany wstęgowe (diinokrzemiany) – grupa amfiboli:							
Hornblenda $(\text{Ca,Na,K})_2(\text{Mg,Fe,Al})_3$ $[(\text{OH,F})_2(\text{Si,Al})_4\text{O}_{11}]_2$	zielony, brunatny	wyraźny w odcieniach zieleni	wyraźna słupkowa	1,615–1,705	0,014–0,026	$Z/y=13-24^\circ$	(-)
Krzemiany i glinokrzemiany warstwowe (fjlokrzemiany i fjloglinokrzemiany):							
Minerały ilaste							
Kaolinit $\text{Al}_4[(\text{OH})_8\text{Si}_4\text{O}_{10}]$	bezbarwny	brak	nieoznaczalne	1,553–1,570	0,005	nieoznaczalne	(-)
Illit $(\text{K,H}_3\text{O})\text{Al}_2[(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$	bezbarwny	brak	nieoznaczalne	1,540–1,570	0,025–0,030	nieoznaczalne	(-)
Montmorillonit $(\text{Al,Mg})_2[(\text{OH})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}]\text{Na}(\text{H}_2\text{O})$	bezbarwny	brak	nieoznaczalne	1,480–1,600	0,020–0,030	nieoznaczalne	(-)
Minerały grupy chlorytu							
Klinochlor $(\text{Mg,Al,Fe})_{12}[(\text{OH})_{16}(\text{Si,Al})_8\text{O}_{20}]$	białozółty	brak lub niewyraźny	niewyraźna	1,571–1,599	0,005–0,011	proste	(+)

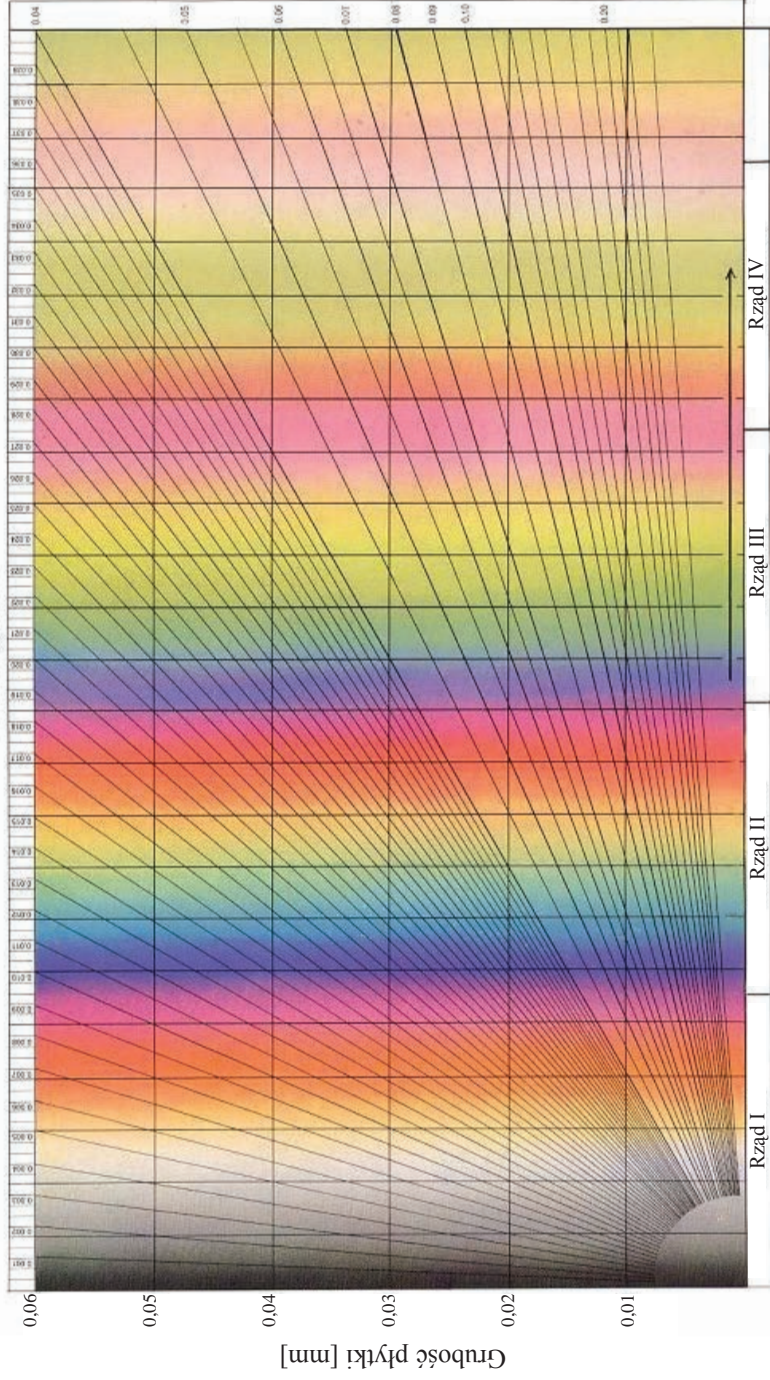
Tabela I cd.

Minerał	Barwa	Pleochroizm	Łupliwość lub charakter spękań	Zakres wartości współczynnika załamania światła	Dwójtomność Δ	Znikanie (ścienianie) światła	Charakter optyczny
<i>Minerały grupy serpentynu</i>							
Antygoryt (Mg,Fe) ₆ [(OH) ₈ Si ₄ O ₁₀]	bezbarwny, bladozielony	brak, niekiedy bladozielonkawy	doskonała	1,558–1,574	0,004–0,007	proste	(–)
Chryzotyl (Mg,Fe) ₆ [(OH) ₈ Si ₄ O ₁₀]	bezbarwny, bladożółty	brak, niekiedy słaby	nie wykazuje	1,532–1,556	0,013–0,017	proste	(–)
<i>Minerały grupy talku i pirofyllitu</i>							
Talk Mg ₃ [(OH) ₂ Si ₄ O ₁₀]	bezbarwny	brak	doskonała	1,539–1,600	0,050	proste	(–)
<i>Miki</i>							
Muskowit KAl ₂ [(OH,F) ₂ AlSi ₃ O ₁₀]	bezbarwny	brak	jednokierunkowa	1,582–1,616	0,036–0,049	proste	(–)
Biotyt K(Mg,Fe) ₃ [(OH,F) ₂ AlSi ₃ O ₁₀]	żółtobrunatny	silny od jasno-żółtego do brunatnego	jednokierunkowa	1,525–1,696	0,040–0,080	proste	(–)
Krzemiany i glinokrzemiany przestrzenne (tektokrzemiany i tektoglinokrzemiany):							
<i>Minerały grupy SiO₂</i>							
β-kwarc SiO ₂	bezbarwny	brak	nieprawidłowy	1,544–1,553	0,009	proste względem Z	(+)

Tabela I cd.

Chalcedon SiO_2	bezbarwny	brak	nieprawidłowy	1,540–1,550	0,007–0,009	proste	(+)
Opal $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	bezbarwny	brak	nieprawidłowy	1,370–1,460	0	–	
Trydymit SiO_2	bezbarwny	brak	niewyraźna	1,471–1,483	0,003–0,004	–	(+)
Cristobalit SiO_2	bezbarwny	brak	brak	1,482–1,489	0,003–0,005	–	(–)
Grupa skaleni							
Ortoklaz $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$	bezbarwny	brak	łupliwość dwukierunkowa pod kątem 90°	1,518–1,525	0,007	proste względem Z	(–)
Albit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ Anortyt $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$	bezbarwny bezbarwny	brak brak	łupliwość dwukierunkowa pod kątem 90°	1,425–1,536 1,575–1,588	0,011 0,013	Z/y=+20° Z/y= –38°	(+) (–)
Grupa skalenionców							
Leucyt $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$	bezbarwny	brak	nieprawidłowy	1,508–1,509	0,001	–	
Nefelin $\text{KNa}_3[\text{AlSi}_4\text{O}_{14}]$	bezbarwny	brak	wyraźna	1,526–1,546	0,003–0,005	–	(–)

Dwójłomność



Rys. I.1. Tabela barw interferencyjnych (diagram Michel-Levy'ego)

Źródło: http://www.geology.um.maine.edu/geodynamics/AnalogueWebsite/Projects2005/Naus_Thijssen_2005/images/background/michel_levy_chart.jpg

II. Dane rentgenograficzne najważniejszych minerałów i faz syntetycznych występujących w surowcach, półproduktach i wyrobach ceramicznych*

Bibliografia

Gaweł A., Muszyński M., 1996, *Tablice do identyfikacji minerałów metodą rentgenograficzną*. Skrypt AGH nr 1463. Wyd. AGH. Kraków.

* Podano w kolejności według systematyki minerałów International Mineralogical Association przedstawionej w podręczniku A. Bolewskiego i A. Maneckiego *Mineralogia szczegółowa*, Warszawa 1993.

Część A. Klucz do katalogu danych rentgenograficznych

d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	d_{hkl}	I	Faza
15.152	100	4.444	100	3.021	100	2.597	100	2.488	100	Beidellit
14.925	100	4.505	80	5.000	60	3.021	60	1.499	50	Ca-montmorillonit
13.889	100	4.444	80	3.546	50	1.520	50	1.479	50	Nontronit
10.101	100	3.367	100	2.660	80	2.451	80	2.179	80	Biotyt (1M)
7.634	100	4.292	100	3.067	75	2.874	45	2.688	35	Gips
7.299	100	3.650	70	4.566	50	1.536	50	2.268	30	Chryzotyl (2Mc ₁)
7.299	100	3.636	75	2.519	15	2.421	10	6.944	6	Antygoryt (6M)
7.194	100	1.488	90	3.584	80	1.621	70	4.367	60	Kaolinit Tc
7.092	100	3.559	100	4.405	60	2.326	40	2.494	30	Kaolinit D
7.092	100	3.546	80	14.286	60	4.739	60	2.841	55	Klinochlor
6.098	100	3.165	65	2.347	55	1.859	30	1.848	25	Boehmit
5.525	100	4.525	90	2.770	90	2.169	90	3.922	70	Andaluzyt
4.854	100	4.367	70	2.387	55	4.310	50	2.451	40	Gibbsyt
4.425	100	7.519	90	3.636	90	1.481	90	2.558	80	Haloizyt
4.274	100	4.082	90	3.802	90	2.959	60	2.494	60	α -trydymit
4.184	100	2.451	50	2.695	35	1.718	20	2.188	15	Goethyt
4.149	100	2.532	80	1.642	60	1.460	50	2.070	30	α -cristobalit
4.115	100	4.329	90	3.817	50	2.976	25	3.861	20	β -trydymit
4.049	100	2.488	20	2.841	12	3.135	11	1.869	7	β -cristobalit
3.984	100	2.315	55	2.132	50	2.079	45	1.634	40	Diaspor
3.584	100	7.143	90	2.320	90	4.115	80	2.500	80	Dickit
3.521	100	1.890	35	2.375	20	1.701	20	1.667	20	Anataz
3.509	100	2.899	90	3.460	80	1.661	30	1.894	30	Brookit
3.497	100	2.849	25	2.326	20	2.208	20	1.869	15	Anhydryt
3.448	100	2.558	60	1.761	45	4.545	25	2.146	25	Ksenotym
3.413	100	3.367	35	1.279	30	2.203	30	2.545	20	Sillimanit
3.390	100	3.425	95	2.208	60	5.376	50	2.545	50	Mullit
3.344	100	4.255	20	1.818	12	1.541	9	2.457	8	β -kwarc
3.344	100	10.000	90	5.025	50	2.004	50	4.484	15	Illit (2M ₁)
3.322	100	9.901	95	2.564	55	1.992	45	2.985	35	Muskowit (2M ₁)
3.311	100	3.774	80	4.219	70	3.236	65	3.289	60	Ortoklaz

Część A cd.

3.300	100	4.425	45	2.519	45	1.712	40	2.066	20	Cyrkon
3.268	100	3.436	85	5.376	80	2.915	70	2.841	70	Leucyt
3.247	100	1.686	60	2.488	50	2.188	25	1.623	20	Rutyl
3.205	100	3.185	75	4.032	60	3.257	55	3.115	45	Anortyt
3.185	100	4.032	60	3.215	55	3.663	30	3.155	30	Albit
3.185	100	3.344	65	1.961	55	1.934	50	1.931	50	Cyanit
3.165	100	2.849	60	2.618	20	3.690	15	1.848	15	Baddeleyit
3.086	100	2.874	70	3.300	50	4.167	25	3.509	25	Monacyt
3.040	100	2.283	15	2.096	15	1.912	15	1.876	15	Kalcyt
3.003	100	4.184	70	3.268	70	2.882	70	2.342	60	Nefelin
2.890	100	2.193	15	1.786	12	2.016	10	1.805	10	Dolomit
2.825	100	2.732	75	1.842	50	3.448	35	2.778	30	Apatyt hydroksylowy
2.817	100	3.413	60	2.725	60	2.770	50	2.265	30	Apatyt fluorowy
2.793	100	1.730	35	1.739	30	3.597	25	2.347	20	Syderyt
2.770	100	2.849	90	1.949	50	1.842	50	2.309	30	Apatyt chlorowy
2.755	100	2.545	70	1.727	55	1.869	40	1.468	35	Ilmenit
2.740	100	2.101	45	1.701	35	2.500	15	1.938	12	Magnezyt
2.703	100	2.519	70	1.695	45	1.842	40	3.690	30	Hematyt
2.695	100	1.757	70	3.436	60	2.415	45	2.315	40	Markasyt
2.674	100	2.451	80	4.695	50	2.653	45	2.212	40	Merwinit
2.667	100	3.636	40	2.584	40	4.184	35	2.933	35	Monticellit
2.500	100	2.833	85	1.779	75	1.773	65	3.559	55	Fayalit
2.488	100	4.587	60	1.529	60	9.259	45	3.135	40	Talk
2.457	100	2.513	80	3.876	75	1.748	70	2.762	65	Forsteryt
2.439	100	2.020	65	1.429	55	1.555	45	2.857	40	Spinel
2.404	100	1.701	45	2.778	30	1.451	15	1.389	15	Wapno
2.364	100	4.762	90	1.795	55	1.572	35	1.495	15	Brucyt
2.105	100	1.488	50	0.860	15	1.217	12	2.433	10	Peryklaz
2.083	100	2.551	90	1.600	80	3.484	75	1.374	50	Korund
1.634	100	2.710	85	2.427	65	2.212	50	1.916	40	Piryt

Część B. Wzorcowe dane rentgenograficzne

Tlenki, wodorotlenki i tlenowodorotlenki

Peryklaz MgO

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
2.433	10	1.488	50	1.217	12	0.966	2	0.860	15
2.105	100	1.271	4	1.054	5	0.942	15	0.811	3

Wapno CaO

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
2.778	30	1.451	15	1.202	6	1.075	15	0.926	6	0.813	10
2.404	100	1.389	15	1.104	6	0.982	9	0.850	6	0.802	15
1.701	45										

Korund α -Al₂O₃

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.484	75	1.513	6	1.160	1	1.017	2	0.905	4	0.814	4
2.551	90	1.511	8	1.147	6	0.998	12	0.899	8	0.807	11
2.381	40	1.404	30	1.138	2	0.985	1	0.888	1	0.799	7
2.165	1	1.374	50	1.126	6	0.982	4	0.880	4	0.797	12
2.083	100	1.337	2	1.125	4	0.943	1	0.870	2	0.793	12
1.965	2	1.276	4	1.099	8	0.942	1	0.858	12		
1.739	45	1.239	15	1.083	4	0.935	4	0.850	4		
1.600	80	1.235	8	1.078	8	0.917	4	0.846	4		
1.546	4	1.190	8	1.043	12	0.907	12	0.831	20		

Hematyt α -Fe₂O₃

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.690	30	1.637	1	1.259	8	1.056	7	0.932	2	0.844	5
2.703	100	1.603	5	1.227	4	1.043	1	0.921	2	0.839	3
2.519	70	1.600	10	1.214	2	1.040	3	0.908	5	0.809	4
2.294	3	1.486	30	1.189	5	0.989	4	0.900	1	0.801	4
2.208	20	1.453	30	1.163	5	0.972	1	0.895	3		
2.079	3	1.350	3	1.142	7	0.961	5	0.879	6		
1.842	40	1.312	10	1.104	7	0.958	4	0.865	1		
1.695	45	1.307	6	1.076	2	0.951	5	0.854	3		

Baddeleyit ZrO₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
5.076	6	2.500	3	1.992	6	1.661	8	1.546	8	1.427	3
3.690	15	2.342	1	1.859	3	1.656	12	1.538	8	1.420	7
3.636	12	2.331	5	1.848	15	1.650	10	1.508	6	1.416	4
3.165	100	2.283	1	1.818	15	1.647	5	1.495	7	1.361	2
2.841	60	2.212	12	1.802	12	1.645	7	1.477	8	1.350	1
2.618	20	2.188	6	1.783	4	1.610	7	1.451	2		
2.604	12	2.179	5	1.692	11	1.592	4	1.447	3		
2.538	12	2.020	7	1.678	1	1.582	4	1.433	1		

Część B cd.

Rutyl TiO₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.247	100	1.479	10	1.200	2	1.036	6	0.889	8	0.787	2
2.488	50	1.453	10	1.170	6	1.027	4	0.877	8		
2.299	8	1.425	2	1.148	4	0.970	2	0.874	8		
2.188	25	1.361	20	1.115	2	0.964	2	0.844	6		
2.053	10	1.346	12	1.094	8	0.943	2	0.829	8		
1.686	60	1.304	2	1.082	4	0.907	4	0.820	12		
1.623	20	1.244	4	1.043	6	0.901	4	0.812	2		

Anataz TiO₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.521	100	1.493	4	1.189	2	1.018	2	0.914	2	0.827	4
2.433	10	1.481	12	1.172	2	1.007	2	0.897	4	0.810	2
2.375	20	1.364	6	1.167	6	0.997	2	0.889	2	0.797	4
2.331	10	1.339	6	1.161	4	0.955	4	0.882	2	0.793	2
1.890	35	1.279	2	1.060	2	0.946	4	0.880	2		
1.701	20	1.264	10	1.052	4	0.924	2	0.847	2		
1.667	20	1.252	4	1.044	4	0.919	2	0.831	2		

Brookit TiO₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.509	100	2.342	4	1.894	30	1.610	12	1.451	12	1.312	2
3.460	80	2.331	4	1.852	15	1.597	2	1.443	6	1.285	2
2.899	90	2.294	6	1.832	4	1.541	8	1.435	10	1.238	10
2.732	4	2.252	8	1.757	4	1.495	10	1.416	10	1.211	2
2.475	25	2.242	15	1.692	20	1.473	4	1.364	6		
2.410	15	2.132	15	1.661	30	1.466	10	1.335	8		
2.370	6	1.969	15	1.650	6	1.462	12	1.319	4		

Ilmenit FeTiO₃

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.731	30	1.727	55	1.333	5	1.155	9	0.981	3	0.877	2
2.755	100	1.653	2	1.284	1	1.119	8	0.972	7	0.868	4
2.545	70	1.637	9	1.272	8	1.088	1	0.962	6	0.864	2
2.347	2	1.621	3	1.245	3	1.075	8	0.943	1	0.861	6
2.237	30	1.506	30	1.229	2	1.066	1	0.934	2	0.855	5
2.179	2	1.468	35	1.211	4	1.052	3	0.923	6		
2.105	2	1.435	1	1.203	3	1.015	1	0.916	5		
1.869	40	1.376	3	1.188	6	1.004	3	0.890	8		
1.832	1	1.342	12	1.175	1	0.987	1	0.881	1		

Część B cd.

Spinel $MgAl_2O_4$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.651	35	1.650	10	1.233	8	1.053	12	0.904	6	0.825	15
2.857	40	1.555	45	1.218	2	1.010	8	0.887	2	0.812	2
2.439	100	1.429	55	1.167	6	0.952	2	0.882	2	0.792	2
2.336	4	1.366	4	1.133	2	0.934	8	0.861	2	0.781	12
2.020	65	1.279	4	1.080	6	0.928	2	0.847	8		

Brucyt $Mg[OH]_2$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.762	90	1.495	15	1.183	10	1.007	8	0.900	1	0.787	4
2.725	6	1.374	15	1.119	2	0.954	2	0.898	2		
2.364	100	1.362	2	1.092	4	0.951	6	0.892	2		
1.795	55	1.311	12	1.034	6	0.945	8	0.864	6		
1.572	35	1.192	2	1.030	2	0.908	4	0.816	4		

Gibbsyt (*hydrargilit*) $\gamma-Al[OH]_3$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.854	100	2.421	15	2.024	3	1.592	7	1.381	6	1.179	4
4.367	70	2.387	55	1.996	25	1.587	7	1.362	10	1.145	4
4.310	50	2.347	4	1.965	6	1.575	8	1.332	7	1.093	3
3.356	15	2.288	15	1.805	30	1.553	3	1.325	4	1.082	4
3.311	30	2.247	20	1.751	30	1.484	4	1.300	3		
3.185	25	2.193	2	1.736	4	1.458	30	1.232	3		
3.106	12	2.165	25	1.698	4	1.441	15	1.227	2		
2.463	25	2.083	4	1.684	30	1.412	15	1.217	6		
2.451	40	2.049	40	1.658	9	1.403	12	1.212	7		

Diaspor $\alpha-AlOOH$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.717	12	2.315	55	1.678	3	1.422	12	1.279	1	1.140	3
3.984	100	2.132	50	1.634	40	1.401	6	1.256	4	1.100	1
3.215	10	2.079	45	1.608	12	1.376	15	1.242	5	1.093	3
2.558	30	1.901	3	1.570	4	1.340	5	1.218	2		
2.433	3	1.815	8	1.522	6	1.330	6	1.203	4		
2.387	5	1.733	3	1.479	20	1.304	3	1.178	1		
2.358	8	1.712	15	1.431	7	1.289	6	1.174	7		

Boehmit $\gamma-AlOOH$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
6.098	100	1.661	12	1.370	2	1.161	4	0.981	2	0.890	2
3.165	65	1.527	6	1.312	15	1.134	6	0.951	2	0.866	2
2.347	55	1.453	15	1.304	4	1.115	2	0.931	2	0.861	2
1.980	6	1.435	10	1.224	2	1.092	2	0.925	2	0.831	2
1.859	30	1.412	2	1.209	2	1.046	2	0.911	2	0.829	4
1.848	25	1.397	2	1.178	4	1.028	2	0.903	2		
1.770	6	1.383	6	1.171	2	0.990	2	0.894	2		

Część B cd.

Goethyt α -FeOOH

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.975	12	2.451	50	1.802	6	1.563	10	1.359	3	1.151	1
4.184	100	2.304	1	1.773	1	1.508	8	1.346	1	1.144	1
3.378	10	2.252	12	1.718	20	1.468	2	1.318	3	1.126	1
2.695	35	2.188	15	1.689	6	1.453	5	1.292	1		
2.584	12	2.088	1	1.658	3	1.420	2	1.266	1		
2.525	4	2.012	2	1.603	4	1.393	3	1.244	1		
2.488	10	1.919	5	1.563	8	1.370	2	1.199	1		

Siarczki

Piryt FeS₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.125	35	1.916	40	1.447	25	1.155	6	0.989	6	0.856	8
2.710	85	1.634	100	1.242	12	1.106	6	0.958	12	0.826	4
2.427	65	1.565	12	1.211	12	1.043	25	0.903	15	0.816	4
2.212	50	1.502	20	1.182	8	1.006	8	0.879	8	0.798	6

Markasyt FeS₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.436	60	2.053	5	1.531	7	1.357	1	1.211	2	1.095	4
2.874	2	1.912	30	1.520	6	1.346	1	1.206	7	1.092	12
2.710	35	1.757	70	1.502	9	1.316	3	1.190	7		
2.695	100	1.718	10	1.437	6	1.307	2	1.157	8		
2.415	45	1.692	20	1.429	15	1.300	2	1.145	1		
2.315	40	1.675	15	1.403	2	1.297	2	1.111	2		
2.222	1	1.595	25	1.366	12	1.214	5	1.105	1		

Węglany

Kalcyt CaCO₃

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.861	12	1.876	15	1.441	5	1.179	3	1.024	1	0.956	1
3.040	100	1.626	4	1.422	3	1.153	3	1.012	2	0.943	2
2.849	3	1.605	8	1.357	1	1.143	1	0.989	1	0.937	2
2.494	12	1.587	2	1.339	2	1.125	1	0.984	1		
2.283	15	1.524	5	1.297	2	1.062	1	0.978	1		
2.096	15	1.517	4	1.284	1	1.047	3	0.977	3		
1.927	5	1.511	3	1.247	1	1.045	4	0.965	2		
1.912	15	1.473	2	1.235	2	1.035	2	0.963	4		

Część B cd.

Dolomit $\text{CaMg}[\text{CO}_3]_2$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.032	1	2.066	3	1.745	1	1.431	1	1.238	1	1.143	1
3.704	4	2.016	10	1.567	2	1.412	1	1.232	1	1.122	1
2.890	100	2.004	1	1.546	4	1.389	2	1.202	1	1.110	1
2.667	4	1.848	3	1.541	1	1.344	1	1.193	1	1.104	1
2.538	3	1.805	10	1.495	1	1.335	1	1.182	1	1.096	1
2.404	7	1.786	12	1.464	2	1.297	1	1.172	1	1.095	1
2.193	15	1.779	2	1.443	2	1.269	1	1.167	1		

Magnezyt MgCO_3

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
2.740	100	1.511	4	1.239	1	1.052	2	0.894	1	0.798	2
2.500	15	1.488	6	1.202	1	1.014	1	0.883	2		
2.320	4	1.406	4	1.179	1	0.969	2	0.876	2		
2.101	45	1.372	4	1.159	1	0.957	2	0.863	1		
1.938	12	1.353	8	1.130	1	0.945	1	0.846	1		
1.770	4	1.339	8	1.101	1	0.919	4	0.835	1		
1.701	35	1.252	4	1.067	4	0.913	8	0.826	1		

Syderyt FeCO_3

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.597	25	1.795	12	1.427	11	1.227	3	1.087	3	0.935	2
2.793	100	1.739	30	1.397	6	1.200	5	1.082	5	0.931	6
2.564	1	1.730	35	1.381	3	1.198	4	1.067	4	0.926	3
2.347	20	1.529	3	1.355	11	1.174	2	0.982	5		
2.132	20	1.506	12	1.282	5	1.125	4	0.973	5		
1.965	20	1.439	3	1.259	1	1.115	1	0.966	2		

Siarczany

Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
7.634	100	2.494	11	1.992	4	1.664	6	1.439	5	1.272	1
4.292	100	2.475	1	1.965	3	1.645	4	1.435	3	1.267	1
3.802	15	2.451	6	1.901	15	1.621	9	1.429	2	1.248	3
3.175	4	2.404	4	1.880	12	1.600	1	1.418	3	1.244	2
3.067	75	2.294	1	1.866	3	1.585	4	1.401	2	1.233	3
2.874	45	2.217	15	1.812	12	1.534	2	1.366	5	1.232	2
2.786	10	2.141	2	1.799	6	1.520	1	1.344	1		
2.732	2	2.088	25	1.786	9	1.513	1	1.332	2		
2.688	35	2.075	15	1.779	12	1.499	1	1.326	4		
2.597	6	2.049	6	1.709	1	1.495	1	1.323	4		
2.532	2	2.033	1	1.684	3	1.460	3	1.279	1		

Część B cd.

Anhydryt CaSO₄

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.876	5	2.183	8	1.748	10	1.425	2	1.238	1	1.148	1
3.497	100	2.088	8	1.733	1	1.418	1	1.217	3	1.145	1
3.125	2	1.992	4	1.647	15	1.399	3	1.200	2	1.106	7
2.849	25	1.938	3	1.595	2	1.397	3	1.178	1		
2.793	3	1.919	1	1.565	4	1.366	1	1.167	4		
2.475	7	1.869	15	1.524	3	1.319	4	1.166	5		
2.326	20	1.852	3	1.515	1	1.297	1	1.164	5		
2.208	20	1.751	11	1.490	5	1.277	6	1.149	1		

Fosforany

Apatyt chlorowy Ca₅[PO₄]Cl

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
3.922	5	2.849	90	2.551	10	2.041	5	1.842	50	1.689	20
3.425	20	2.770	100	2.309	30	1.949	50	1.812	20	1.610	10
3.086	10	2.653	20	2.160	5	1.908	20	1.770	10		

Apatyt fluorowy (Ca,Fe)₅[PO₄](F,Cl)

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
8.130	10	3.413	60	2.265	30	2.053	5	1.805	10	1.543	2
5.236	5	3.155	10	2.532	5	1.992	5	1.783	10	1.531	2
4.695	2	3.086	15	2.294	5	1.942	30	1.754	10	1.506	2
4.082	5	2.817	100	2.262	20	1.887	10	1.712	15	1.497	2
3.876	5	2.770	50	2.146	5	1.873	5	1.642	5	1.475	10
3.497	5	2.725	60	2.132	2	1.835	30	1.608	5	1.449	10

Apatyt hydroksylowy Ca₅[PO₄](OH,F,Cl)

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
8.264	8	3.106	15	2.299	4	1.901	8	1.718	8	1.499	4
5.291	4	2.825	100	2.283	10	1.883	10	1.653	4	1.481	2
4.115	6	2.778	30	2.160	4	1.842	50	1.613	6	1.453	8
3.906	4	2.732	75	2.062	2	1.812	10	1.600	2	1.445	4
3.448	35	2.632	15	1.996	4	1.795	10	1.541	2		
3.165	6	2.545	4	1.949	30	1.761	6	1.513	2		

Część B cd.

Monocyt Ce[PO₄]

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
5.208	12	2.398	5	1.799	9	1.339	9	1.099	4	0.935	3
4.831	7	2.342	5	1.761	15	1.330	9	1.086	2	0.918	3
4.651	15	2.252	3	1.736	25	1.307	3	1.074	2	0.901	3
4.167	25	2.188	15	1.689	12	1.280	6	1.064	3	0.883	2
4.082	9	2.151	25	1.645	7	1.261	2	1.046	4	0.867	3
3.509	25	2.132	25	1.623	7	1.245	3	1.034	2	0.846	3
3.300	50	2.020	3	1.600	7	1.233	9	1.025	2	0.832	2
3.086	100	1.961	25	1.536	12	1.189	3	1.014	2	0.824	3
2.994	15	1.934	7	1.462	5	1.168	6	1.000	2	0.814	2
2.874	70	1.894	12	1.422	3	1.153	3	0.990	2	0.804	2
2.611	15	1.869	15	1.385	3	1.145	2	0.966	2	0.797	3
2.439	15	1.859	15	1.368	5	1.121	4	0.952	3		

Ksenotym Y[PO₄]

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.545	25	1.821	15	1.379	12	1.099	8	0.934	4	0.829	3
3.448	100	1.761	45	1.342	8	1.088	8	0.926	10	0.811	2
2.747	10	1.721	15	1.280	12	1.076	10	0.911	8	0.805	7
2.558	60	1.681	8	1.232	12	1.011	6	0.882	6	0.786	2
2.433	20	1.608	6	1.217	1	0.982	8	0.866	8		
2.262	10	1.541	12	1.148	8	0.977	4	0.861	1		
2.146	25	1.506	6	1.133	8	0.955	6	0.853	2		
1.927	12	1.429	12	1.112	2	0.946	8	0.835	3		

Krzemiany wyspowe (*monokrzemiany*)

Cyrkon Zr[SiO₄]

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.425	45	1.908	12	1.381	10	1.107	6	0.975	6	0.899	6
3.300	100	1.751	12	1.362	8	1.100	6	0.971	6	0.891	6
2.653	8	1.712	40	1.290	6	1.068	2	0.958	2	0.887	8
2.519	45	1.650	12	1.259	8	1.059	8	0.953	2	0.856	6
2.336	10	1.548	4	1.248	4	1.050	8	0.932	2	0.853	2
2.217	8	1.495	4	1.188	12	1.044	8	0.920	2	0.833	4
2.066	20	1.477	8	1.167	2	1.001	2	0.916	4	0.826	1

Część B cd.

Forsteryt $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
5.102	20	2.315	12	1.808	4	1.531	2	1.393	12	1.252	1
4.310	4	2.268	55	1.789	5	1.515	10	1.387	9	1.248	3
3.876	75	2.247	35	1.748	70	1.511	9	1.376	2	1.245	3
3.717	25	2.160	20	1.739	20	1.504	11	1.366	1	1.241	3
3.497	25	2.028	7	1.730	6	1.499	20	1.351	20	1.232	1
3.472	20	1.949	6	1.669	15	1.495	30	1.346	15	1.227	2
3.003	12	1.942	5	1.634	15	1.477	30	1.316	11	1.222	2
2.994	15	1.873	8	1.618	15	1.468	3	1.312	9	1.217	1
2.762	65	1.862	3	1.600	2	1.464	3	1.294	5	1.206	1
2.513	80	1.855	2	1.587	4	1.437	4	1.266	2		
2.457	100	1.838	1	1.570	11	1.410	2	1.263	1		
2.347	12	1.832	1	1.567	8	1.397	12	1.256	3		

Fayalit $\text{Fe}_2[\text{SiO}_4]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
5.236	6	2.353	10	1.704	12	1.431	15	1.250	2	1.135	5
4.386	9	2.309	20	1.678	15	1.420	8	1.248	3	1.131	1
3.968	11	2.304	20	1.650	15	1.408	10	1.205	5	1.119	4
3.788	7	2.193	9	1.626	15	1.397	3	1.203	3	1.115	3
3.559	55	2.155	7	1.605	9	1.377	6	1.193	1	1.099	2
3.067	6	2.070	8	1.587	6	1.372	9	1.185	4	1.096	12
3.049	7	1.984	5	1.536	11	1.340	12	1.183	3	1.081	2
2.833	85	1.923	5	1.534	10	1.337	12	1.176	8	1.076	2
2.632	30	1.842	12	1.522	25	1.325	5	1.174	7		
2.618	20	1.832	10	1.515	30	1.316	3	1.167	1		
2.564	45	1.779	75	1.490	3	1.287	6	1.160	4		
2.500	100	1.773	65	1.460	9	1.284	6	1.156	6		
2.410	25	1.764	6	1.439	2	1.271	1	1.151	4		

Monticellit $\text{CaMg}[\text{SiO}_4]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
5.556	15	3.185	15	3.545	30	1.916	15	1.721	15
4.184	35	2.933	35	2.404	25	1.818	30	1.704	5
3.846	10	2.667	100	2.353	7	1.776	10	1.686	5
3.636	40	2.584	40	2.208	7	1.751	7	1.600	15

Merwinit $\text{Ca}_3\text{Mg}[\text{SiO}_4]_2$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
6.623	12	3.745	1	2.717	15	2.320	15	2.212	40	2.033	30
4.695	50	3.322	25	2.674	100	2.310	20	2.174	12	2.020	30
4.386	2	3.165	10	2.653	45	2.283	12	2.169	15	1.908	30
4.329	3	3.030	25	2.513	1	2.262	6	2.062	12	1.873	25
3.876	11	2.755	35	2.451	80	2.227	11	2.058	11	1.658	15

Część B cd.

Krzemiany wyspowe zawierające inny anion (*oksymonokrzemiany*)

Andaluzyt Al^{VI}Al^{IV}[O|SiO₄]

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
5.525	100	2.488	20	2.179	10	1.855	20	1.715	10	1.541	30
4.525	90	2.481	20	2.169	90	1.852	10	1.681	10	1.529	10
3.922	70	2.463	50	2.033	10	1.812	20	1.667	5	1.513	10
3.521	60	2.375	20	1.976	20	1.805	20	1.634	10	1.508	10
3.484	40	2.353	20	1.946	10	1.792	20	1.610	5		
2.778	20	2.273	40	1.916	10	1.757	10	1.595	30		
2.770	90	2.257	40	1.890	20	1.754	30	1.548	10		

Sillimanit Al^{VI}Al^{IV}[O|SiO₄]

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
5.376	12	2.288	3	1.695	2	1.443	5	1.276	8	1.153	1
4.566	2	2.232	1	1.684	3	1.422	1	1.271	2	1.145	1
3.846	12	2.203	30	1.678	1	1.420	4	1.266	1	1.143	1
3.745	3	2.193	2	1.669	1	1.416	1	1.261	2	1.140	2
3.413	100	2.114	12	1.597	12	1.395	2	1.256	2	1.116	1
3.367	35	2.092	1	1.570	1	1.379	1	1.248	1	1.103	1
3.195	1	1.984	1	1.563	3	1.351	1	1.239	1	1.099	1
2.941	1	1.965	1	1.524	1	1.339	2	1.233	1	1.098	3
2.907	1	1.873	2	1.520	12	1.337	2	1.232	1	1.095	1
2.882	7	1.862	1	1.511	1	1.333	8	1.215	1	1.093	1
2.681	15	1.855	1	1.504	1	1.330	5	1.211	1		
2.545	20	1.832	2	1.495	1	1.326	3	1.192	1		
2.427	3	1.818	1	1.471	1	1.309	1	1.188	1		
2.421	20	1.786	2	1.462	1	1.307	1	1.185	1		
2.375	1	1.770	1	1.453	1	1.305	1	1.179	1		
2.309	2	1.706	7	1.449	1	1.279	30	1.170	1		

Cyanit (dysten) Al^{VI}Al^{VI}[O|SiO₄]

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
6.711	3	2.725	9	2.331	20	1.934	50	1.650	3	1.475	15
5.882	3	2.695	25	2.273	11	1.931	50	1.621	7	1.464	1
4.425	5	2.611	7	2.232	9	1.883	5	1.605	3	1.451	5
4.292	25	2.604	3	2.212	15	1.866	3	1.592	20	1.433	1
3.774	20	2.519	30	2.179	7	1.845	3	1.572	3	1.414	3
3.436	5	2.506	20	2.169	5	1.821	1	1.536	1	1.403	3
3.344	65	2.457	5	2.165	20	1.792	1	1.515	1	1.393	25
3.185	100	2.364	1	2.151	3	1.764	11	1.506	7	1.389	7
3.021	15	2.358	1	2.004	7	1.754	1	1.502	9	1.377	75
2.950	20	2.353	30	1.972	3	1.748	3	1.490	1		
2.786	1	2.347	30	1.961	55	1.675	9	1.477	5		

Część B cd.

Mullit $Al_4^{VI}Al_4^{IV}[O_3|(O_{0,5},OH,F)|Si_3AlO_{16}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
5.376	50	2.427	12	1.969	2	1.701	12	1.506	2	1.393	2
3.774	8	2.392	2	1.923	2	1.695	10	1.481	2	1.348	6
3.425	95	2.309	4	1.887	8	1.600	20	1.473	2	1.335	12
3.390	100	2.294	20	1.862	2	1.580	12	1.460	8		
2.882	20	2.208	60	1.842	10	1.565	2	1.443	15		
2.695	40	2.123	25	1.795	2	1.546	2	1.425	4		
2.545	50	2.105	8	1.712	6	1.524	35	1.404	8		

Krzemiany i glinokrzemiany warstwowe (*fyllokrzemiany i fylloglinokrzemiany*)

Grupa kaolinitu

Kaolinit D (*kaolinit pM, kaolinit 1Md*) $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
7.092	100	2.494	30	2.198	5	1.678	12	1.456	5	1.284	6
4.405	60	2.427	5	1.980	10	1.664	15	1.431	3		
3.559	100	2.375	20	1.887	6	1.541	3	1.377	3		
2.551	25	2.326	40	1.786	6	1.488	30	1.309	3		

Kaolinit Tc $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
7.194	100	2.755	20	2.237	5	1.988	35	1.709	25	1.572	10
4.484	35	2.564	35	2.217	10	1.972	20	1.689	25	1.553	30
4.367	60	2.551	25	2.198	20	1.953	20	1.681	25	1.546	40
4.184	45	2.538	35	2.188	20	1.938	35	1.669	40	1.536	40
4.132	35	2.519	10	2.174	5	1.919	20	1.661	40	1.513	5
3.846	40	2.494	45	2.151	10	1.905	5	1.656	10	1.506	5
3.745	25	2.387	25	2.132	20	1.898	25	1.650	40	1.488	90
3.584	80	2.347	40	2.114	10	1.869	20	1.634	30		
3.425	5	2.336	40	2.092	10	1.845	25	1.621	70		
3.378	35	2.304	5	2.079	5	1.838	35	1.608	30		
3.155	20	2.294	35	2.066	20	1.812	20	1.595	10		
3.106	20	2.252	20	1.996	35	1.789	25	1.585	60		

Dickit $Al_4[(OH)_8|Si_4O_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
7.143	90	3.584	100	2.558	70	1.972	70	1.761	20	1.610	40
4.444	70	3.425	50	2.525	5	1.934	10	1.718	20	1.590	20
4.367	70	3.257	30	2.500	80	1.898	40	1.686	40	1.575	20
4.255	40	3.096	40	2.381	50	1.862	40	1.669	40	1.558	40
4.115	80	2.933	40	2.320	90	1.848	30	1.650	70		
3.953	40	2.801	40	2.212	40	1.802	30	1.645	30		
3.788	70	2.653	10	2.105	30	1.789	40	1.626	30		

Część B cd.

Haloizyt $\text{Al}_4[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
7.519	90	2.558	80	2.062	10	1.284	70	1.021	20	0.838	20
4.425	100	2.358	60	1.678	80	1.232	70	0.963	20		
3.636	90	2.232	20	1.481	90	1.105	40	0.855	40		

Illit (polityp 2M₁) $(\text{K},\text{H}_3\text{O})\text{Al}_2[(\text{OH})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
10.000	90	3.891	8	3.205	15	2.558	12	2.004	50
5.025	50	3.717	12	2.985	15	2.506	8	1.499	12
4.484	15	3.460	12	2.865	12	2.463	8		
4.444	12	3.344	100	2.801	12	2.242	4		

Ca-montmorillonit $(\text{Al},\text{Mg})_2[(\text{OH})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}] \cdot \text{Ca}_{0,2}(\text{H}_2\text{O})_x$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
14.925	100	3.774	20	3.021	60	2.151	10	1.499	50	1.242	20
5.000	60	3.497	10	2.538	40	1.880	10	1.493	50		
4.505	80	3.300	10	2.262	10	1.701	30	1.285	20		

Beidellit $\text{Al}_2[(\text{OH})_2|\text{Al}_{0,5}\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}] \cdot (\text{Ca},\text{Na})_{0,5}(\text{H}_2\text{O})_4$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
15.152	100	2.597	100	2.160	20	1.650	100	0.970	20
5.025	80	2.488	100	2.092	20	1.490	100	0.862	20
4.444	100	2.381	40	1.890	20	1.280	60		
3.021	100	2.242	20	1.689	60	1.241	60		

Nontronit $\text{Fe}_2^{3+}[(\text{OH})_2|\text{Al}_{0,33}\text{Si}_{3,67}\text{O}_{10}] \cdot \text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
13.889	100	2.793	10	1.721	20	1.479	50	1.259	20
7.092	20	2.591	35	1.681	20	1.449	10	1.230	20
4.444	80	2.513	20	1.631	20	1.311	10		
3.546	50	2.268	10	1.520	50	1.280	10		

Chloryty

Klinochlor $(\text{Mg},\text{Al},\text{Fe})_{12}[(\text{OH})_{16}(\text{Si},\text{Al})_8\text{O}_{20}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
14.286	60	3.546	80	2.381	20	1.883	12	1.664	10	1.418	10
7.092	100	2.841	55	2.262	15	1.876	10	1.565	20	1.393	25
4.739	60	2.584	25	2.070	4	1.821	12	1.538	25		
4.608	15	2.538	40	2.028	15	1.739	4	1.502	6		
4.608	12	2.439	35	2.004	40	1.718	8	1.462	4		

Część B cd.

Grupa serpentynu

Antygoryt (polityp 6M) $\text{Mg}_6[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
8.065	3	4.630	2	2.571	2	2.208	2	1.815	6	1.560	3
7.299	100	4.274	1	2.519	15	2.169	5	1.783	4	1.541	3
6.944	6	4.016	2	2.457	3	2.151	5	1.754	1	1.536	3
6.494	4	3.636	75	2.421	10	2.128	1	1.736	3	1.524	4
6.098	2	3.509	6	2.392	3	2.037	1	1.689	1		
5.780	2	2.882	1	2.347	2	1.887	1	1.639	1		
4.673	2	2.591	1	2.237	2	1.832	3	1.585	1		

Chryzotyl (polityp 2Mc₁) $\text{Mg}_6[(\text{OH})_8|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
7.299	100	3.650	70	2.203	30	1.745	30	1.462	30	1.220	1
4.566	50	2.451	10	2.092	30	1.536	50	1.312	30		
4.049	10	2.268	30	1.828	30	1.506	30	1.222	1		

Grupa talku i pirofyllitu

Talk $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2|\text{Si}_4\text{O}_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
9.259	45	2.618	30	1.949	3	1.600	2	1.401	5
4.587	60	2.488	100	1.869	3	1.560	2	1.319	11
4.115	5	2.222	12	1.721	11	1.529	60	1.300	12
3.135	40	2.101	8	1.681	5	1.460	2	1.271	3

Miki

Muskowit (polityp 2M₁) $\text{KAl}_2[(\text{OH},\text{F})_2|\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
9.901	95	2.857	25	2.151	15	1.704	6	1.414	2	1.208	4
4.975	30	2.786	20	2.132	20	1.698	4	1.389	2	1.200	4
4.464	20	2.597	15	2.070	4	1.661	12	1.376	2	1.190	4
4.292	4	2.564	55	2.053	6	1.645	25	1.351	12	1.183	4
4.115	4	2.506	8	1.992	45	1.631	6	1.335	10	1.157	2
3.953	6	2.494	12	1.972	10	1.621	6	1.321	4	1.130	2
3.876	12	2.463	8	1.949	6	1.603	6	1.299	8	1.122	4
3.731	15	2.451	8	1.942	4	1.572	4	1.292	6	1.117	4
3.484	20	2.398	10	1.894	2	1.560	8	1.274	6		
3.344	25	2.387	25	1.873	4	1.541	4	1.267	4		
3.322	100	2.252	10	1.821	4	1.524	12	1.253	6		
3.195	30	2.237	4	1.745	4	1.504	30	1.245	8		
3.115	2	2.208	8	1.730	8	1.453	4	1.227	4		
2.985	35	2.188	4	1.709	6	1.425	2	1.221	6		

Część B cd.

Biotyt (polityp 1M) $K(Fe,Mg)_3[(OH,F)AlSi_5O_{10}]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
10.101	100	2.924	20	2.278	20	1.751	20	1.431	20
4.587	20	2.660	80	2.179	80	1.669	80	1.361	60
3.367	100	2.519	40	2.000	80	1.541	80	1.330	40
3.165	20	2.451	80	1.908	20	1.471	20	1.311	40

Krzemiany i glinokrzemiany przestrzenne (tektokrzemiany i tektoglinokrzemiany)

Minerały grupy SiO₂

β-kwarc SiO₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.255	20	1.818	12	1.418	1	1.200	2	1.081	2	0.987	1
3.344	100	1.802	1	1.381	6	1.198	1	1.064	1	0.978	1
2.457	8	1.672	4	1.376	7	1.185	3	1.047	1	0.977	1
2.283	8	1.658	2	1.372	8	1.181	3	1.044	1	0.963	1
2.237	4	1.608	1	1.289	2	1.153	1	1.035	1		
2.128	6	1.541	9	1.256	2	1.140	1	1.015	1		
1.980	4	1.453	1	1.229	1	1.115	1	0.990	1		

α-trydymit SiO₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.525	20	3.436	40	3.003	40	2.532	20	2.288	40	1.969	20
4.274	100	3.378	40	2.985	20	2.494	60	2.132	30	1.927	40
4.082	90	3.333	20	2.959	60	2.481	60	2.119	30	1.869	30
4.000	20	3.279	20	2.941	40	2.457	20	2.110	30	1.852	30
3.831	50	3.226	40	2.833	20	2.370	30	2.088	40		
3.802	90	3.165	20	2.762	40	2.331	30	2.075	40		
3.610	40	3.067	20	2.591	30	2.304	50	2.045	30		

β-trydymit SiO₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.329	90	3.247	4	2.611	2	2.137	2	1.828	2	1.517	2
4.237	2	3.215	2	2.538	1	2.119	4	1.783	4	1.511	2
4.115	100	3.175	1	2.500	15	2.088	8	1.715	2	1.488	1
3.861	20	3.125	1	2.488	12	2.049	8	1.695	12	1.466	2
3.817	50	3.086	1	2.387	2	2.033	1	1.653	2	1.443	2
3.676	2	3.049	1	2.342	2	1.976	1	1.634	8	1.436	2
3.636	4	3.021	4	2.309	15	1.942	1	1.600	10	1.435	2
3.460	2	2.976	25	2.294	2	1.905	1	1.546	2	1.412	2
3.401	4	2.950	2	2.237	2	1.873	2	1.534	10	1.403	4
3.300	1	2.778	8	2.203	2	1.855	2	1.529	1		

Część B cd.

α -cristobalit SiO₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.149	100	2.070	30	1.642	60	1.211	30	1.001	10
2.924	5	1.988	5	1.460	50	1.131	20	0.957	10
2.532	80	1.795	5	1.379	20	1.091	5	0.930	10
2.169	10	1.689	5	1.266	30	1.030	5		

β -cristobalit SiO₂

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
4.049	100	2.119	5	1.634	1	1.431	3	1.333	3	1.206	3
3.534	4	2.020	3	1.613	5	1.418	3	1.299	3	1.188	1
3.135	11	1.931	5	1.600	3	1.399	3	1.280	3	1.183	1
2.841	12	1.869	7	1.570	1	1.379	1	1.242	1		
2.488	20	1.757	1	1.567	1	1.364	3	1.233	1		
2.463	5	1.730	1	1.534	3	1.351	3	1.222	3		
2.342	1	1.689	3	1.495	5	1.346	1	1.211	3		

Skalenie

Ortoklaz K[AlSi₃O₈]

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
6.623	6	2.899	30	2.123	8	1.808	4	1.592	4	1.429	2
6.494	12	2.786	2	2.114	4	1.802	15	1.575	2	1.425	4
5.848	12	2.770	20	2.110	4	1.799	8	1.570	4	1.416	2
4.587	4	2.604	15	2.070	2	1.770	6	1.560	2	1.412	2
4.219	70	2.577	4	2.062	2	1.745	2	1.531	4	1.408	2
3.937	15	2.571	30	2.049	4	1.730	2	1.529	2	1.404	4
3.846	6	2.551	8	2.004	12	1.721	2	1.520	2	1.395	2
3.774	80	2.513	8	1.972	8	1.695	2	1.513	4	1.383	4
3.610	15	2.481	4	1.953	2	1.675	4	1.495	12	1.377	2
3.546	12	2.415	10	1.923	10	1.656	2	1.477	2	1.372	2
3.472	45	2.381	10	1.912	6	1.650	2	1.475	2	1.362	2
3.311	100	2.326	6	1.883	4	1.642	2	1.460	2		
3.289	60	2.262	2	1.855	4	1.631	2	1.456	2		
3.247	20	2.232	2	1.842	2	1.629	4	1.449	4		
3.236	65	2.208	2	1.838	2	1.623	2	1.447	4		
2.994	50	2.198	4	1.832	2	1.618	2	1.439	4		
2.933	8	2.165	25	1.821	2	1.605	2	1.433	2		

Część B cd.

Albit $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
6.369	9	2.924	15	2.123	7	1.802	5	1.458	4	1.280	3
5.917	2	2.865	9	2.114	5	1.783	10	1.437	3	1.267	4
5.587	3	2.841	3	2.088	2	1.754	3	1.431	4	1.256	2
4.032	60	2.639	7	2.079	4	1.742	4	1.427	4	1.225	3
3.861	11	2.564	12	2.033	1	1.718	6	1.414	2	1.221	2
3.774	25	2.538	2	2.000	2	1.686	2	1.395	3	1.214	2
3.690	20	2.494	2	1.980	3	1.667	3	1.389	2	1.176	2
3.663	30	2.439	9	1.927	2	1.595	2	1.379	3	1.164	2
3.509	10	2.433	5	1.894	7	1.585	3	1.377	3	1.136	1
3.484	5	2.410	4	1.890	8	1.572	3	1.372	2	1.131	1
3.367	10	2.387	3	1.848	7	1.560	3	1.362	2		
3.215	55	2.320	7	1.842	4	1.531	2	1.351	6		
3.185	100	2.278	2	1.828	9	1.508	3	1.344	3		
3.155	30	2.242	2	1.825	9	1.502	3	1.332	2		
2.967	20	2.188	5	1.821	9	1.464	5	1.328	3		

Anortyt $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
6.803	1	3.472	11	2.674	1	2.273	5	1.969	3	1.779	1
6.536	9	3.436	3	2.653	11	2.262	5	1.957	3	1.770	20
6.410	1	3.413	7	2.558	5	2.237	3	1.946	1	1.761	5
6.369	1	3.367	25	2.525	25	2.232	3	1.934	12	1.754	1
5.780	1	3.257	55	2.513	1	2.222	1	1.923	5	1.751	1
5.102	1	3.205	35	2.500	25	2.203	1	1.908	3	1.739	1
4.695	11	3.205	100	2.481	1	2.160	3	1.890	5	1.733	5
4.032	60	3.185	75	2.463	1	2.141	15	1.883	1	1.718	5
3.922	11	3.115	45	2.439	3	2.119	1	1.880	7	1.704	3
3.774	20	3.040	15	2.427	3	2.096	7	1.866	1	1.684	3
3.759	12	2.985	1	2.404	3	2.070	1	1.845	12		
3.690	1	2.950	25	2.387	5	2.033	1	1.838	15		
3.676	1	2.933	15	2.358	5	2.020	9	1.818	1		
3.623	25	2.899	7	2.326	7	2.004	3	1.812	3		
3.610	7	2.825	15	2.315	1	1.992	3	1.802	5		
3.509	3	2.801	7	2.299	1	1.984	3	1.799	7		

Część B cd.

Skaleniorce

Leucyt $K[AlSi_2O_6]$

d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I	d[Å]	I
9.524	40	3.268	100	2.604	20	2.012	20	1.664	55	1.381	35
6.579	12	3.215	8	2.488	30	1.980	8	1.629	40	1.374	40
5.525	50	3.155	8	2.364	65	1.942	20	1.605	35	1.361	30
5.376	80	3.086	35	2.331	30	1.919	20	1.585	40	1.353	30
4.739	40	3.040	30	2.309	30	1.876	20	1.570	30	1.342	15
4.329	20	2.915	70	2.268	8	1.862	20	1.534	35	1.325	20
3.788	30	2.841	70	2.193	8	1.838	20	1.527	35	1.319	20
3.610	40	2.809	55	2.160	30	1.786	20	1.481	40	1.305	50
3.521	35	2.688	8	2.128	50	1.727	40	1.414	30	1.294	50
3.436	85	2.639	40	2.066	30	1.672	20	1.408	15	1.274	30

Nefelin $KNa_3[AlSiO_4]_4$

4.184	70	2.882	70	2.299	40	1.880	40	1.621	40
3.831	10	2.571	50	2.119	10	1.842	10	1.600	30
3.268	70	2.488	40	2.079	40	1.789	40	1.560	60
3.175	30	2.392	30	1.980	5	1.761	5	1.520	30
3.003	100	2.342	60	1.931	50	1.701	30	1.460	10



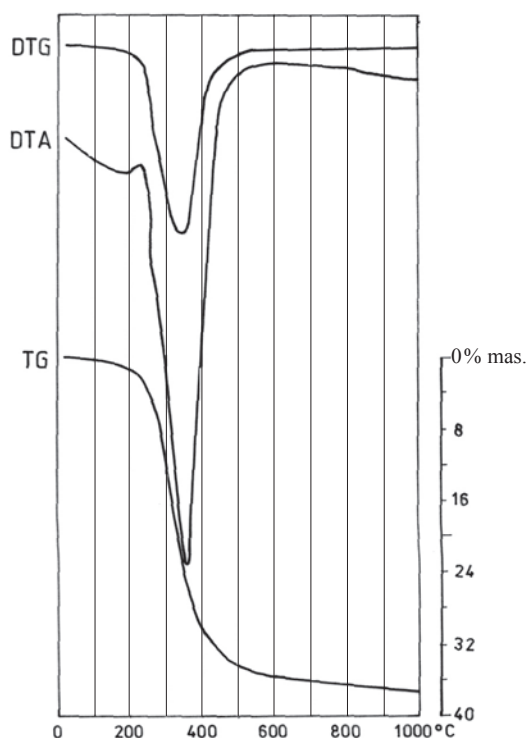
III. Termogramy najważniejszych minerałów i faz syntetycznych występujących w surowcach ceramicznych*

Bibliografia

- Langier-Kuźniarowa A., 1967, *Termogramy minerałów ilastych*. Wyd. Geol., Warszawa.
- Ratajczak T., Bahranowski K., Frankiewicz J.K., 1987, *Badania składu mineralnego skał towarzyszących węglom brunatnym w niektórych złożach*. Gosp. Sur. Miner. 3, z. 3–4, 527–590.
- Stoch L., 1988, *Metody termiczne*. W: *Metody badań minerałów i skał*. Praca zbiorowa pod red. A. Bolewskiego i W. Żabińskiego. Wyd. Geol., Warszawa.
- Wyrwicki R., 1988, *Analiza derywatograficzna skał ilastych*. Wyd. Uniw. Warszawskiego., Warszawa.
- Wyszomirski P., 2004, *Możliwości analizy termicznej w badaniach surowców ceramicznych*. Materiały Konferencyjne IV Szkoły Analizy Termicznej SAT'04. Zakopane 13–16.04.2004, 167–188.

* Podano w kolejności według systematyki minerałów International Mineralogical Association przedstawionej w podręczniku A. Bolewskiego i A. Maneckiego *Mineralogia szczegółowa*, Warszawa 1993.

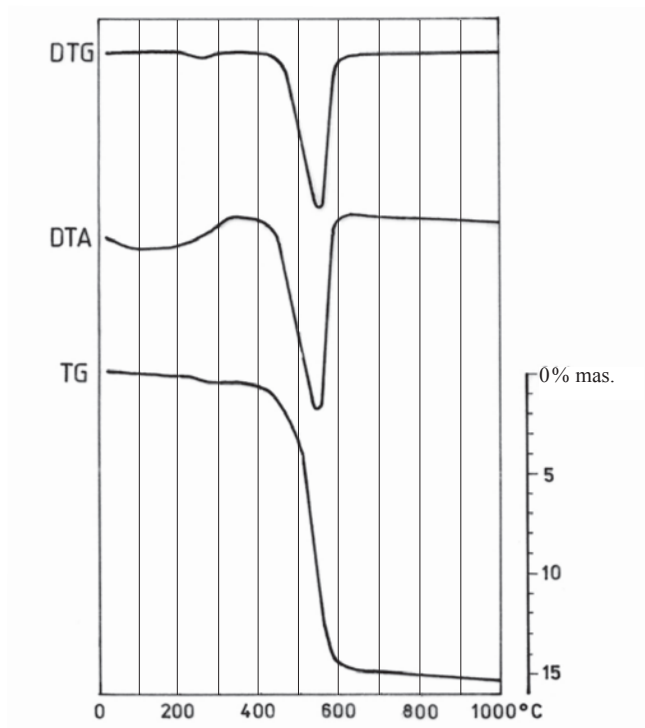
Gibbsyt ujawnia na krzywej TG silny efekt ubytku masy rzędu 35% w zakresie temperatur 200–450°C, którego maksimum ma miejsce w ok. 350°C (rys. III.1). Wiąże się on z dehydroksylacją tego minerału, która zaznacza się też na krzywej DTA wybitnie intensywnym efektem endotermicznym.



Rys. III.1. Termogram (DTA, TG, DTG) gibbsytu (hydrargillitu) ze złoża Czerszegtomaj (Węgry).
Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa:
 Al_2O_3 , m_s – 0,9658 g, TG – 500 mg, DTG – 1/15, DTA – 1/20

Źródło: Langier-Kuźniarowa 1967

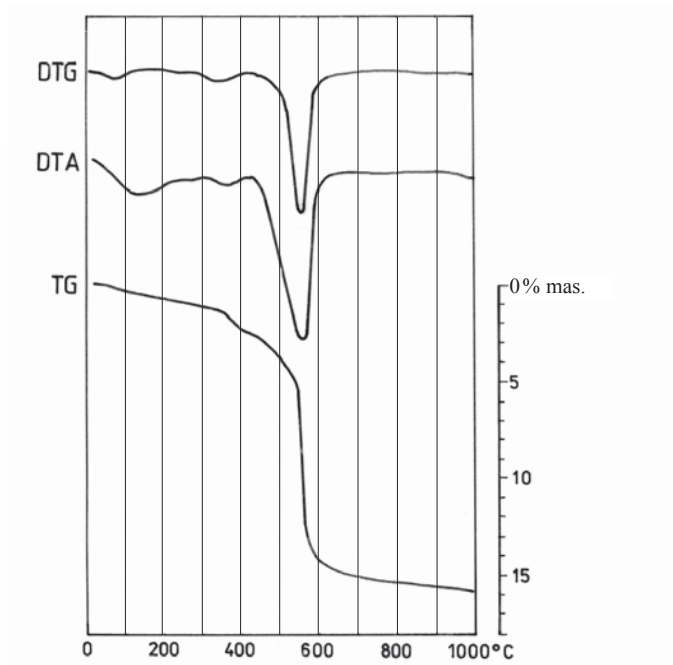
Diaspor ujawnia na krzywej TG wyraźny efekt ubytku masy rzędu 15% w zakresie temperatur 400–600°C, którego maksimum przypada w ok. 530°C (rys. III.2). Wiąże się on z dehydroksylacją tego minerału, która zaznacza się też na krzywej DTA intensywnym efektem endotermicznym.



Rys. III.2. Termogram (DTA, TG, DTG) diasporu ze złoża Kossoibrod (Ural, Rosja).
 Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa:
 Al_2O_3 , m_s – 1,0621 g, TG – 200 mg, DTG – 1/15, DTA – 1/20

Źródło: Langier-Kuźniarowa 1967

Boehmit – podobnie jak diaspor – ujawnia na krzywej TG wyraźny efekt ubytku masy rzędu 15% w zakresie temperatur 400–600°C, przy czym jego maksimum przypada w ok. 550°C (rys. III.3). Wiąże się on z dehydroksylacją tego minerału, która zaznacza się też na krzywej DTA intensywnym efektem endotermicznym.

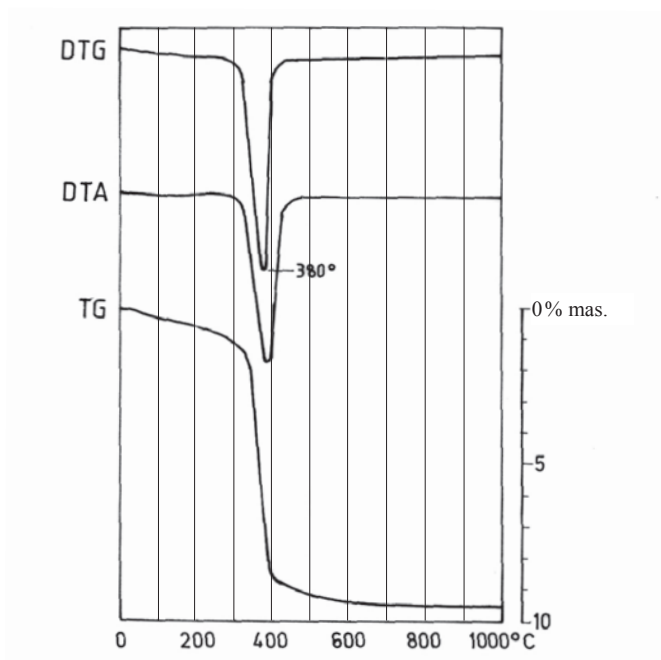


Rys. III.3. Termogram (DTA, TG, DTG) boehmitu (Węgry) .

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 0,8500 g, TG – 200 mg, DTG – 1/15, DTA – 1/20

Źródło: Langier-Kuźniarowa 1967

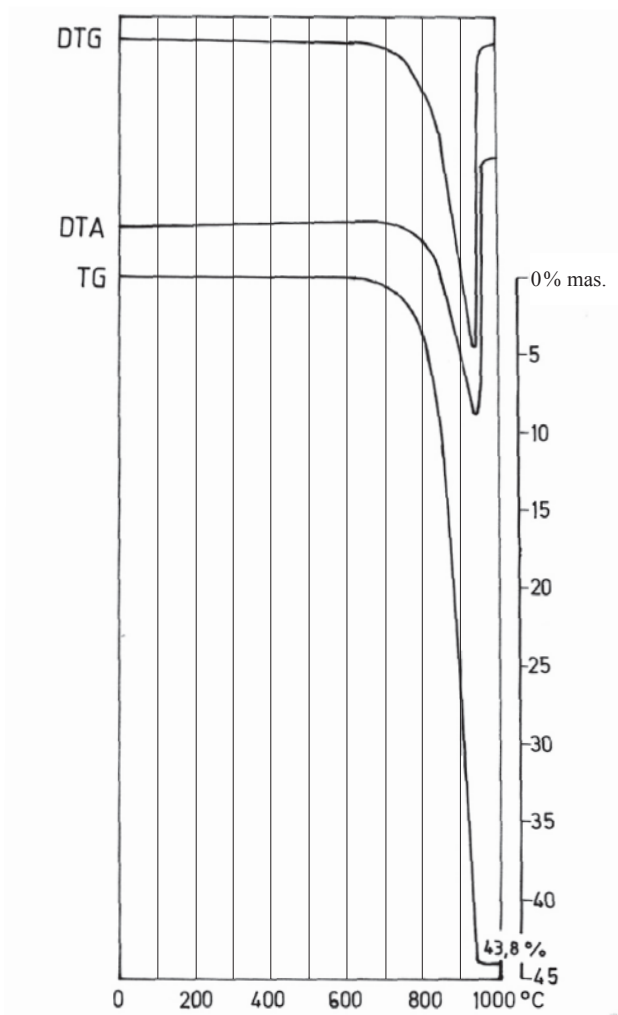
Goethyt ujawnia na krzywej TG wyraźny efekt ubytku masy w zakresie temperatur 200–700°C, którego maksimum przypada na 300–400°C (rys. III.4). Wiąże się on z dehidroksylacją tego minerału, która zaznacza się też na krzywej DTA intensywnym efektem endotermicznym.



Rys. III.4. Termogram (DTA, TG, DTG) goethytu.
Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 800 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/10

Źródło: Wyrwicki 1988

Kalcyt rozkłada się w zakresie temperatur 600–950°C z wydzieleniem ok. 44% CO₂. Efekt ten, widoczny na krzywej TG, jest stowarzyszony z intensywnym, asymetrycznym efektem endotermicznym DTA (rys. III.5).

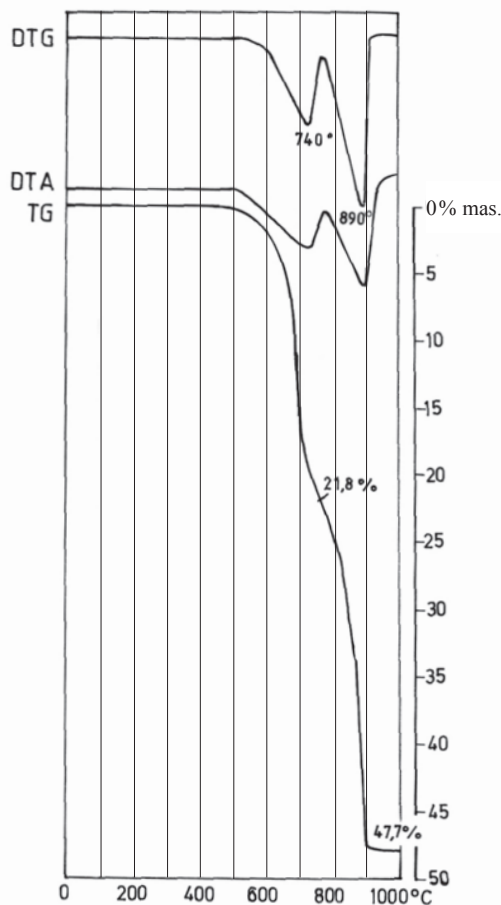


Rys. III.5. Termogram (DTA, TG, DTG) kalcytu.

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al₂O₃, m_s – 400 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/10

Źródło: Wyrwicki 1988

Dolomit wykazuje dwustopniowy rozkład podczas którego łącznie wydziela się ok. 47,7% CO_2 . Przyjmuje się, że rozpoczyna się on w temperaturze 480°C, a kończy w 900–920°C (rys. III.6). Wg Stocha (1988) pierwsza reakcja endotermiczna widoczna na krzywej DTA odpowiada rozkładowi dolomitu na CaO , MgO i CO_2 . Równocześnie zachodzi rekombinacja gazowego CO_2 i powstawanie CaCO_3 , który rozkłada się następnie w nieco wyższej temperaturze, dając drugi pik endotermiczny. Wielkość ubytku masy uwidacznia krzywa TG, zaś dwustopniowy charakter tego procesu – krzywa DTG.



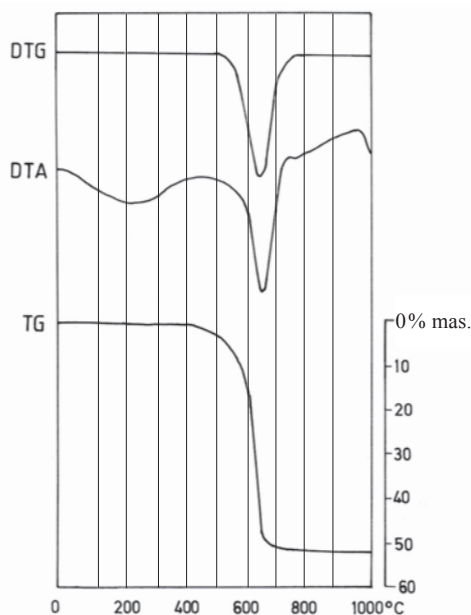
Rys. III.6. Termogram (DTA, TG, DTG) dolomitu.

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 400 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/10

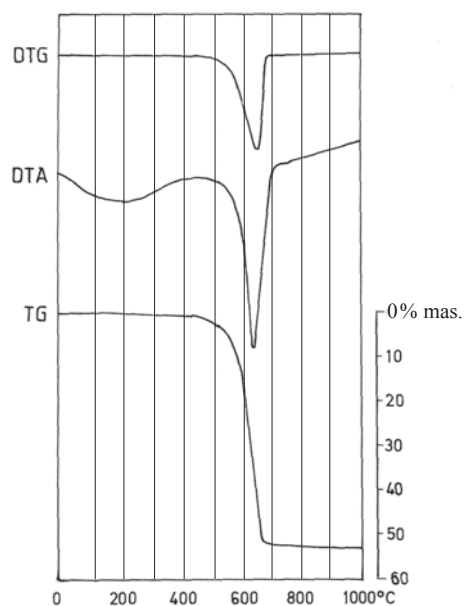
Źródło: Wyrwicki 1988

Magnezyt krystaliczny (rys. III.7a) w porównaniu z magnezytem zbitym (rys. III.7b) ujawnia różnicę w temperaturze maksimum efektu dysocjacji termicznej $MgCO_3$. Jest ona niższa dla magnezytów zbitych ($630^\circ C$) w porównaniu z krystalicznymi ($650\text{--}670^\circ C$), co jest związane ze zróżnicowaną wielkością ziaren substancji krystalicznej. Sproszkowana próbka, która jest przedmiotem badań w analizie termicznej, składa się bowiem z ziaren polikrystalicznych. W przypadku magnezytów zbitych kryształy te są mniejsze w porównaniu z magnezytami krystalicznymi. Powoduje to, że dla tych pierwszych proces dysocjacji termicznej zachodzi w nieco niższej temperaturze. Związany w tym procesem ubytek masy wynosi ok. 52,2%.

a)



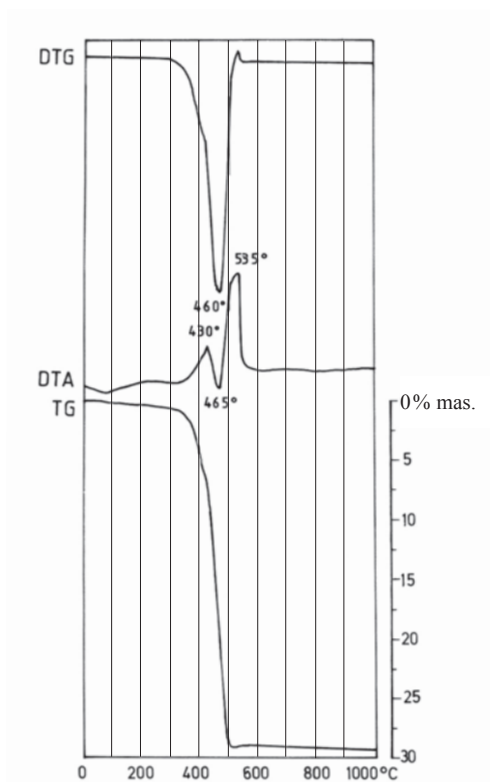
b)



Rys. III.7. Termogram (DTA, TG, DTG) różnych odmian magnezytów:

a – magnezyt krystaliczny z Lovinobani (Słowacja), b – magnezyt zbity z Braszowic k. Ząbkowic Śląskich (Dolny Śląsk). Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – $10^\circ C/min$, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 300 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/5

Syderyt ulega dysocjacji termicznej podczas jego ogrzewania z wydzielaniem ok. 38% CO_2 . Proces ten rozpoczyna się w temperaturze 300–380°C, a kończy w 540–560°C (rys. III.8). Zaznacza się on efektem intensywnego ubytku masy (TG, DTG) i reakcją endotermiczną na krzywej DTA. Jak wiadomo, rutynowa analiza termiczna jest prowadzona w atmosferze powietrza. W związku z tym bezpośrednio po rozkładzie syderytu na FeO i CO_2 następuje utlenienie FeO do Fe_2O_3 i związany z tym przyrost masy o ok. 6,2%. Uwidacznia się to na krzywej DTA w postaci wyraźnego efektu egzotermicznego.

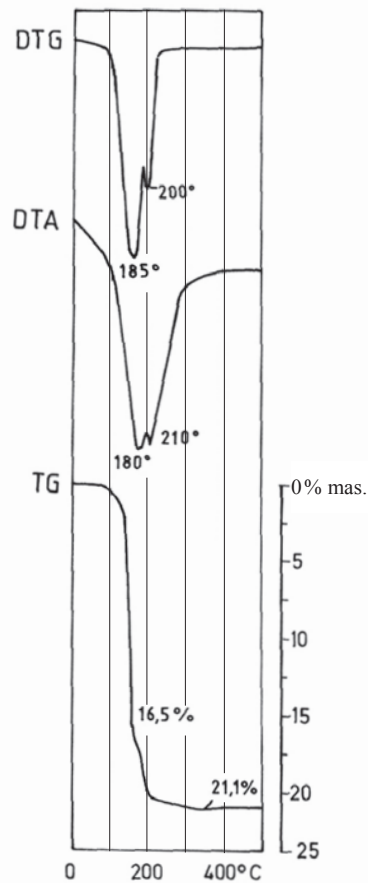


Rys. III.8. Termogram (DTA, TG, DTG) syderytu.

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 400 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/10

Źródło: Wyrwicki 1988

Gips podczas ogrzewania w zakresie 20–1000°C ujawnia tylko jedną reakcję termiczną. Rozpoczyna się ona już w temperaturze ok. 40°C i kończy w ok. 350°C (rys. III.9). Gips ulega dehydratacji w dwóch etapach przechodząc kolejno w półwodny i następnie bezwodny CaSO₄. Dwustopniowy charakter tego procesu zaznacza się na krzywej termogravimetrycznej TG, a zwłaszcza na krzywych DTA i DTG, wykazujących maksima w temperaturach odpowiednio 180° i 210°C oraz 165° i 200°C.

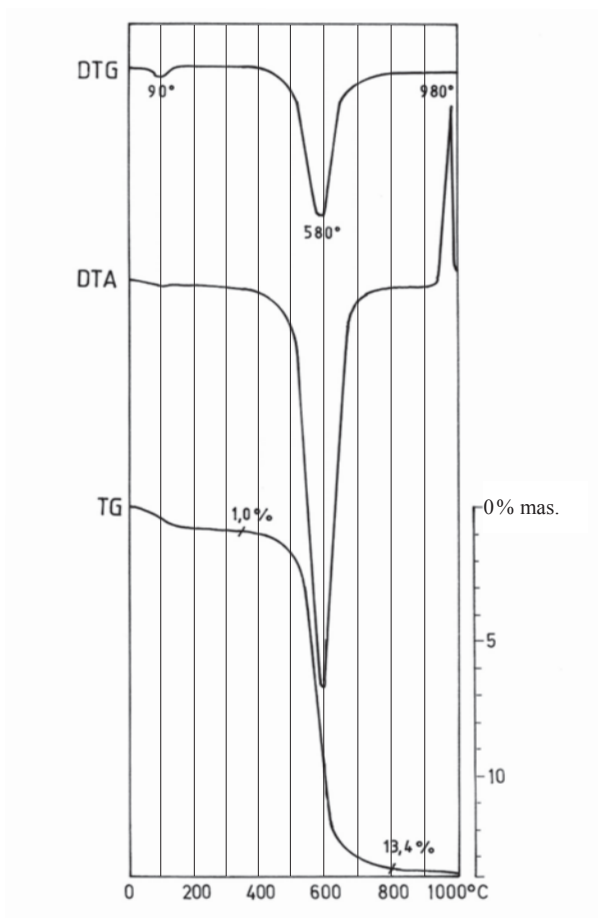


Rys. III.9. Termogram (DTA, TG, DTG) gipsu.

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al₂O₃, m_s – 500 mg, TG – 100 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/5

Źródło: Wyrwicki 1988

Kaolinit wyróżnia się bardzo małą (1–2%) wartością ubytku masy związanego z dehydratacją tego minerału (wartość dehydratacji d_h), dużą (ok. 12%) wartością ubytku masy w wyniku dehydroksylacji w zakresie 400–800°C z maksimum blisko 600°C (wartość dehydroksylacji d_{ho}) oraz charakterystycznym, stosunkowo intensywnym efektem egzotermicznym związanym z syntezą fazy spinelowej (mullitopodobnej) (rys. III.10).

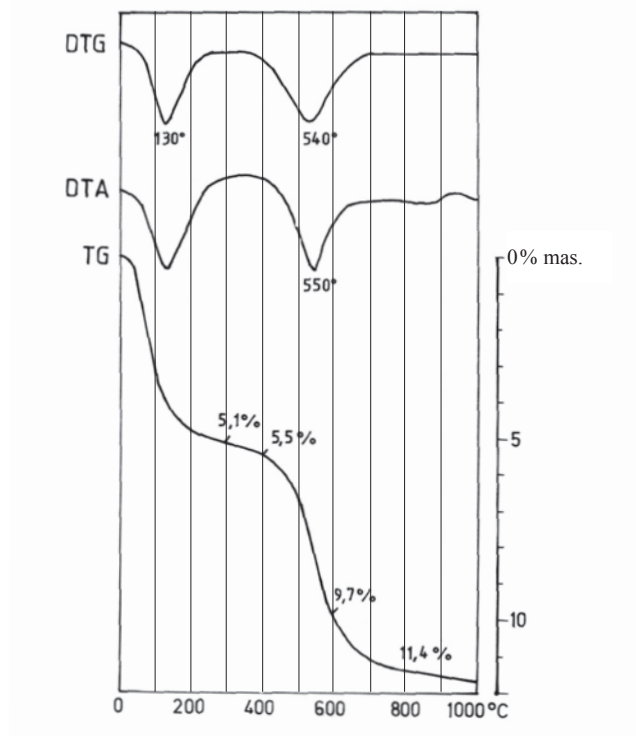


Rys. III.10. Termogram (DTA, TG, DTG) kaolinitu.

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 800 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/5

Źródło: Wyrwicki 1988

Illit ujawnia na krzywej TG zbliżone wartości dehydratacji i dehydroksylacji (rys. III.11). Pierwsza z nich wynosi ok. 5%. Wartość dehydroksylacji, wyznaczona w zakresie 400–800°C (z maksimum między 500° i 550°C) zbliżona jest też do ok. 5%. Widoczny na krzywej DTA efekt egzotermiczny – związany z syntezą fazy spinelowej – jest słabo zaznaczony i wyraźnie rozmyty. Z porównania krzywych DTA kaolinitu i illitu widać, że zakresy ich dehydroksylacji pokrywają się. Przykładowo, analizując mieszaninę kaolinitu i illitu rejestruje się tylko jeden efekt endotermiczny.

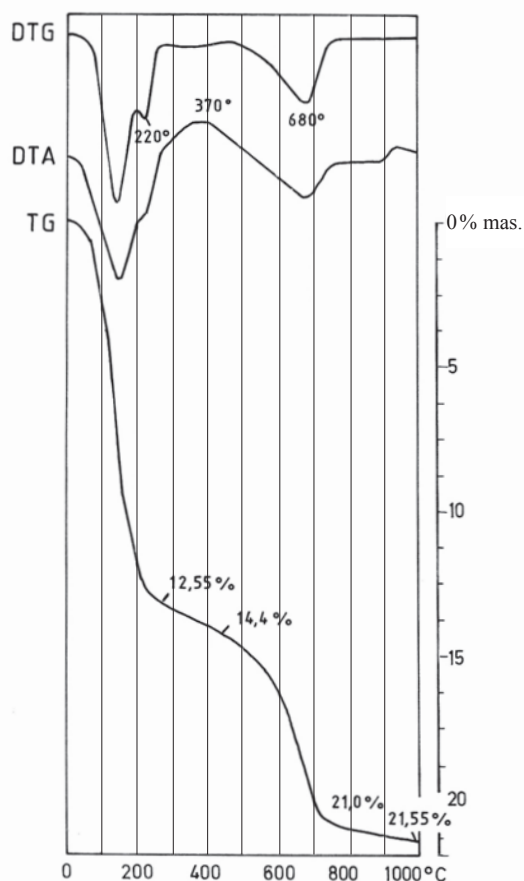


Rys. III.11. Termogram (DTA, TG, DTG) illitu.

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 500 mg, TG – 100 mg, DTG – 1/5, DTA – 1/5

Źródło: Wyrwicki 1988

Montmorillonit cechuje się dużą – zależną od rodzaju kationów wymiennych – wartością dehydratacji (d_h ok. 10–14%) i wyraźnie mniejszą – dehydroksylacji (d_{ho} ok. 4–6%) (rys. III.12). Ta ostatnia jest rejestrowana w zakresie 500–800°C (z maksimum między 600° i 700°C). Efekt egzotermiczny DTA pojawia się w temperaturze rzędu 950°C. Jest on związany z powstawaniem fazy spinelowej wzgl. innych faz krzemianowych (takich jak kordieryt, cristobalit, anortyt), w zależności od składu chemicznego montmorillonitu. Typowy montmorillonit ulega dehydroksylacji z maksimum tego procesu w zakresie 600–700°C. Szeroko rozpowszechnione zjawisko izomorfizmu w minerałach grupy smektytu wpływa m.in. na temperaturę i wartość ich dehydroksylacji. Tak więc np. beidellit, będący smektytem o większym – w porównaniu z montmorillonitem – udziale Al w warstwie tetraedrycznej, ulega dehydroksylacji już w 560°C.

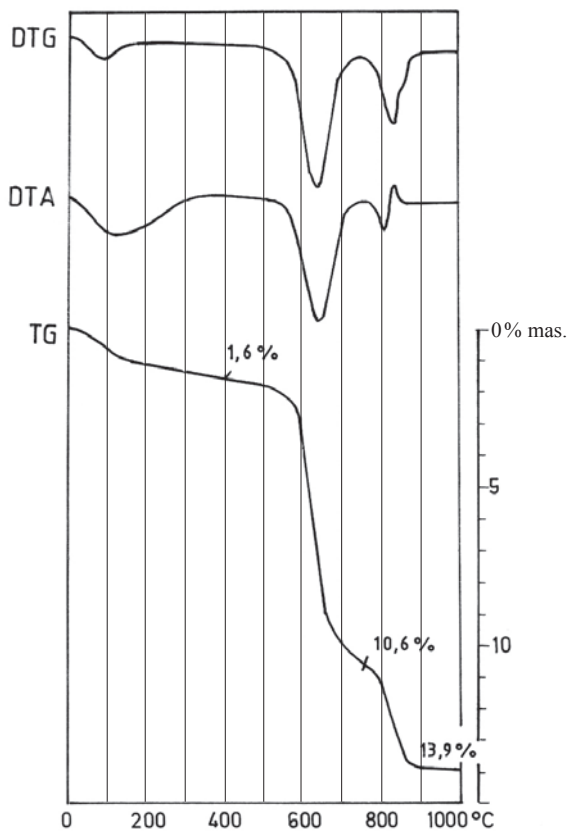


Rys. III.12. Termogram (DTA, TG, DTG) montmorillonitu.

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 500 mg, TG – 100 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/5

Źródło: Wyrwicki 1988

Chloryt to na ogół minerał o strukturze warstwowej trioktaedrycznej. W przeciwieństwie do chlorytów dioktaedrycznych ta ich odmiana najczęściej występuje w przyrodzie stanowiąc pospolity składnik łań i margli. W analizie DTA chloryt o uporządkowanej strukturze charakteryzuje się intensywnym efektem endotermicznym w zakresie 550–700°C i drugim, mniej intensywnym – w temperaturze ok. 800°C. Bezpośrednio po ostatnim z nich pojawia się słaby pik egzotermiczny związany z powstawaniem oliwinu. Efektem endotermicznym obserwowanym w analizie DTA odpowiada na krzywej TG ubytek masy o wartościach odpowiednio ok. 8% i ok. 3% (rys. III.13).

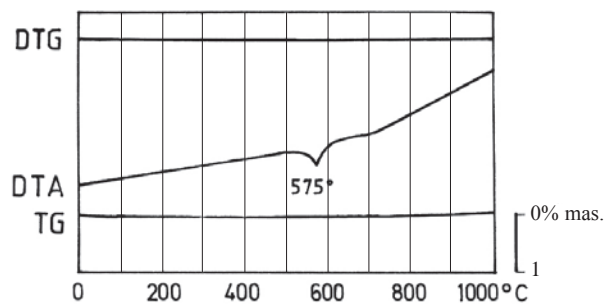


Rys. III.13. Termogram (DTA, TG, DTG) chlorytu (klinochlor).

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 800 mg, TG – 200 mg, DTG – 1/10, DTA – 1/10

Źródło: Wyrwicki 1988

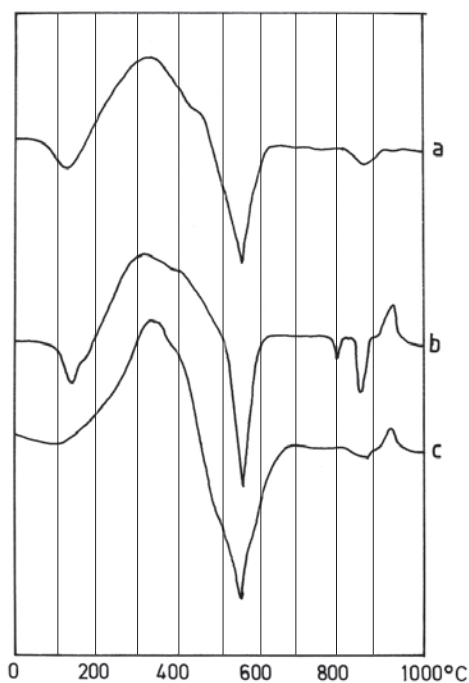
Kwarc zaznacza swoją obecność na krzywej DTA podczas jego ogrzewania w formie słabego efektu endotermicznego w temperaturze 573°C. Wiąże się on z przemianą polimorficzną $\beta \rightarrow \alpha$ tej fazy (rys. III.14). Ma ona odwracalny charakter co powoduje, że w trakcie studzenia zachodzi przejście $\alpha \rightarrow \beta$, uwidaczniające się pojawieniem efektu egzotermicznego. Przemianom tym nie towarzyszy zmiana masy.



Rys. III.14. Termogram (DTA, TG, DTG) β -kwarcu

Źródło: Wyrwicki 1988

Substancja organiczna w surowcach ilastych stanowi złożoną mieszaninę związków organicznych o różnym stopniu uwęglenia. Substancja ta oddziałuje na proces upłynniania wodnych zawiesin tych surowców; jest też przyczyną występującej niekiedy w procesie wypalania atmosfery redukcyjnej, co wpływa m.in. na barwę wyrobów i proces ich spiekania. Analiza termiczna jest wykonywana na ogół w atmosferze powietrza. W takich warunkach w analizie TG i DTG obecność substancji organicznej zaznacza się efektem ubytku masy, zaś w analizie DTA – rozległym z reguły efektem egzotermicznym (rys. III.15). Zakres temperatury spalania substancji organicznej zależy od stopnia jej uwęglenia i mieści się w przedziale od 200–250°C do 400–1000°C.



Rys. III.15. Krzywe termicznej analizy różnicowej DTA ilów miocenijskich z nadkładu złóż węgla brunatnych Łączki (a), Polska Nowa Wieś (b) i Siedlimowice (c).

Warunki pomiaru: szybkość ogrzewania – 10°C/min, atmosfera: powietrze, substancja wzorcowa: Al_2O_3 , m_s – 250 mg, DTA – 250 μV

Źródło: Ratajczak i in. 1987

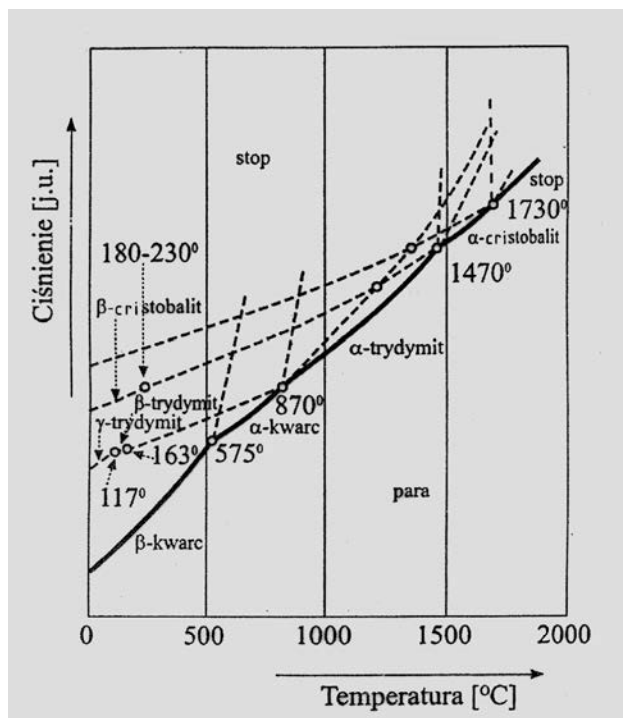
IV. Wybrane układy fazowe

Bibliografia

Cavalieri A.L., Pena P., De Aza S., 1990, *Mullita: Naturaleza de la fusion y rango de solucion solida*. Bd Soc. Esp. Ceram. y Vidr., 29, 3.

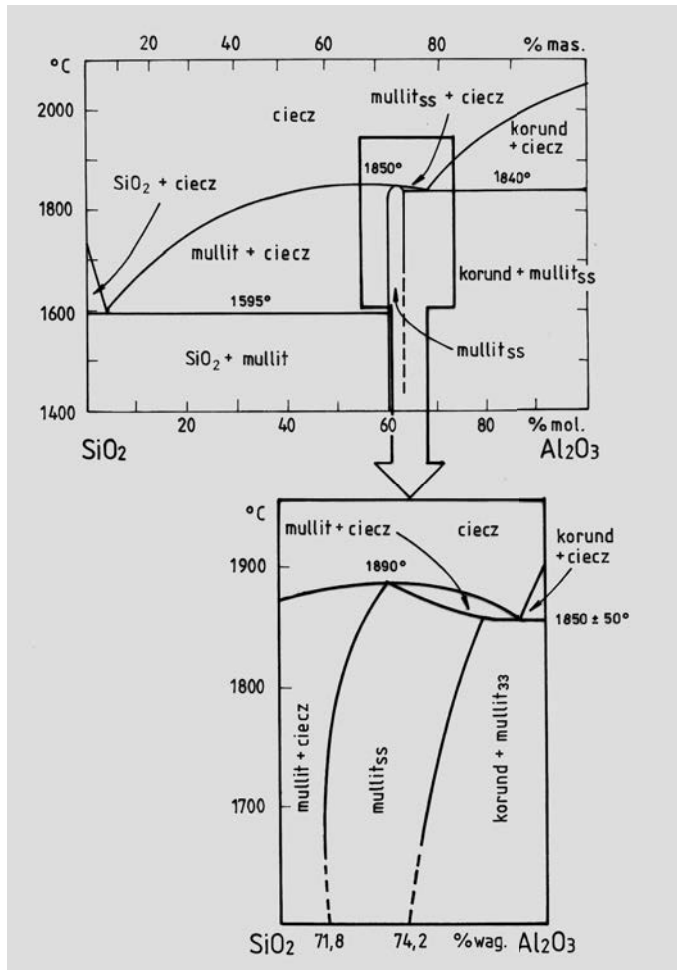
Handke M., 2005, *Krystalochemia krzemianów*. Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Kraków.

Levin E.M., Robbins C.R., McMurdie H.F., 1974, *Phase Diagrams for Ceramists*. The American Ceramic Society, Columbus, Ohio, USA.



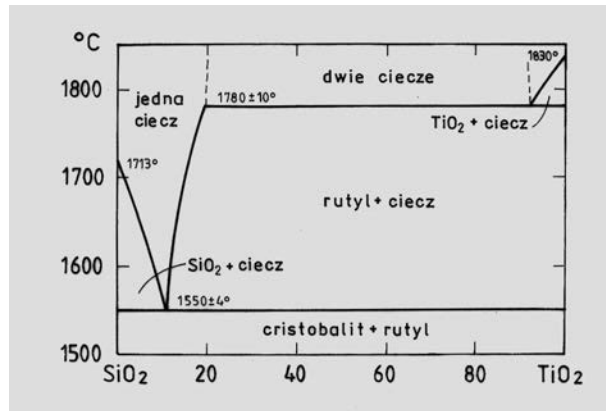
Rys. IV.1. Układ jednoskładnikowy SiO₂

Źródło: Fenner 1913, wg Handkego 2005, nieco zmodyfikowany



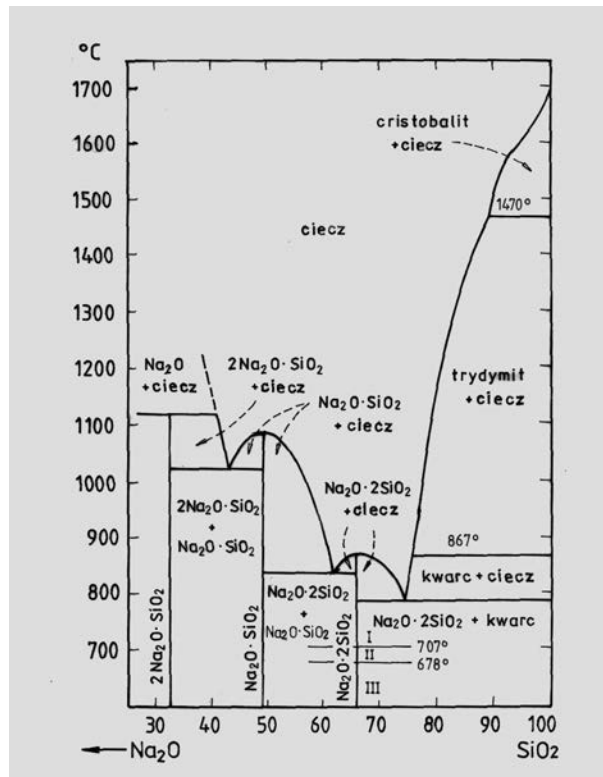
Rys. IV.2. Układ dwuskładnikowy SiO_2 - Al_2O_3 uzupełniony przez Cavalieri'ego i in. (1990)

Źródło: wg Levina i in. 1974



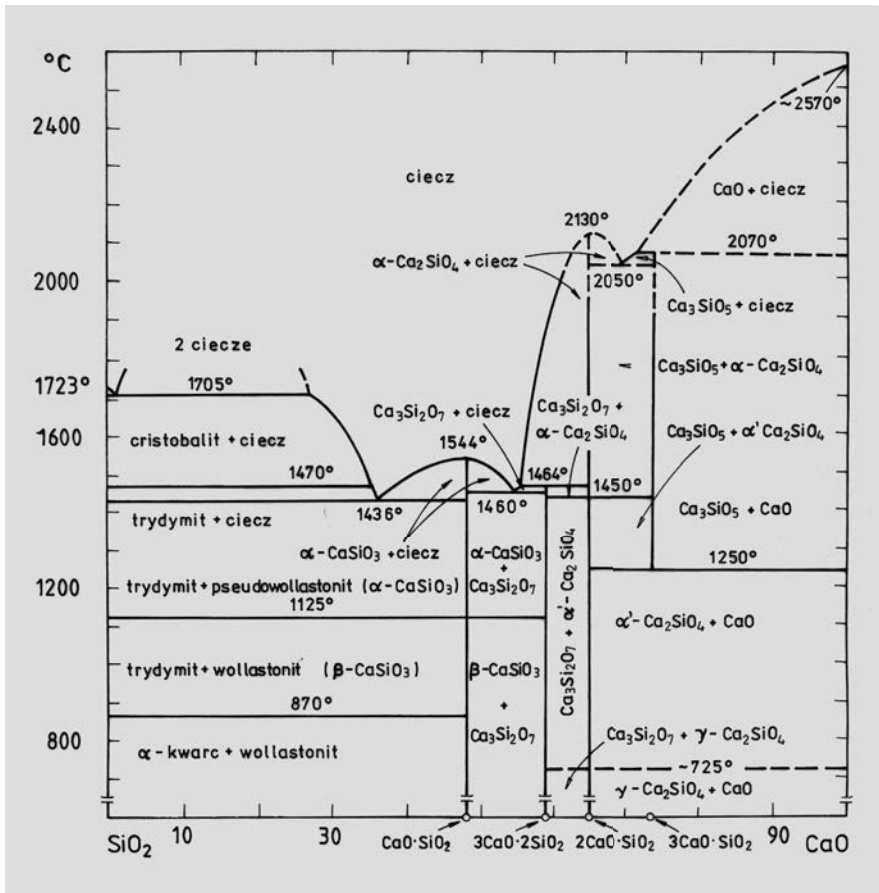
Rys. IV.3. Układ dwuskładnikowy SiO_2 - TiO_2

Źródło: wg Levina i in. 1974



Rys. IV.4. Układ dwuskładnikowy SiO_2 - Na_2O

Źródło: wg Levina i in. 1974



Rys. IV.5. Układ dwuskładnikowy SiO₂-CaO

Źródło: wg Levina i in. 1974



V. Słownik wybranych pojęć, terminów i akronimów

Bibliografia

- Bolewski A. [red.], *Encyklopedia surowców mineralnych*. A–G. Wyd. CPPGSMiE PAN. Kraków 1991.
- Bolewski A. [red.], *Encyklopedia surowców mineralnych*. H–O. Wyd. CPPGSMiE PAN. Kraków 1992.
- Bolewski A. [red.], *Encyklopedia surowców mineralnych*. P–S. Wyd. CPPGSMiE PAN. Kraków 1993.
- Bolewski A. [red.], *Encyklopedia surowców mineralnych*. Ś–Ż. Wyd. CPPGSMiE PAN. Kraków 1994.
- Bolewski A., Kubisz J., Manecki A., Żabiński W., *Mineralogia ogólna*. Wyd. Geol., Warszawa 1990.
- Borkowska M., Smulikowski K., *Minerały skalotwórcze*. Wyd. Geol., Warszawa 1973.
- Głapa W., Korzeniowski J.I., *Mały leksykon górnictwa odkrywkowego*. Wydawnictwa i Szkolenia Górnicze Burnat & Korzeniowski, Wrocław 2005.
- Kleczkowski A., Dziewański J., *Słownik geologiczny*. Wyd. Geol., Warszawa 1953.
- Mizerski W., Sylwestrzak H., *Słownik geologiczny*. Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2002.
- Praca Zbiorowa, *Encyklopedia Gazety Wyborczej*, Wyd. Nauk. PWN, Warszawa 2005.
- Praca Zbiorowa, *Słownik fizyczny*. PW Wiedza Powszechna, Warszawa 1984.
- Ryka W., Maliszewska A., *Słownik petrograficzny*. Wyd. Geol., Warszawa 1991.

Agregat – skupienie bardzo drobnych, często krystalicznych ziaren jednego lub więcej minerałów wzgl. ich odmian.

Aleuryty, aleurytowa frakcja – frakcja ziaren wielkości 0,1–0,01 mm.

Alit – $\text{Ca}_3[\text{O}/\text{SiO}_4]$ (skrótowy zapis: C_3S), syntetyczny składnik klinkieru cementu portlandzkiego.

Allogeniczny – utworzony w innym środowisku, wyodrębniony z niego, przetransportowany na nowe miejsce i tam osadzony.

Amorficzny – bezpostaciowy, niekrystaliczny.

Antypertyty → **struktura antypertytowa**

Aplit – drobnoziarnista magmowa skała żyłowa zbudowana głównie ze skaleni alkalicznego i kwarcu.

Arkoza – piaskowiec, którego szkielet ziarnowy składa się w 25–100% ze skaleni.

Autigeniczny, autogeniczny – skryształowany lub inaczej osadzony na miejscu powstania skały.

Baden – piętro wiekowe tradycyjnie wydzielane w miocenie środkowym (→ Tabela stratygraficzna uproszczona).

Balsam kanadyjski – żywica jodły kanadyjskiej używana do wykonywania preparatów mikroskopowych do badań w świetle przechodzącym.

Bayera metoda – metoda otrzymywania tlenku glinu drogą ługowania boksytów w autoklawach z użyciem wodorotlenku sodowego.

Belit – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (skrótowy zapis: C_2S), syntetyczny składnik klinkieru cementu portlandzkiego.

Breunneryt – $(\text{Mg},\text{Fe}^{2+})\text{CO}_3$, roztwór stały magnezytu i syderytu o zawartości 5–30% FeCO_3 .

Brownmilleryt – $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (skrótowy zapis: C_4AF), składnik klinkieru cementu portlandzkiego.

Browna ruchy – chaotyczne, niewielkie drgania drobnych cząstek zawieszonych w cieczy lub w gazie, dobrze widoczne przez mikroskop optyczny już przy stosunkowo niewielkim powiększeniu.

Brykietowanie – wytwarzanie większych kształtek z materiału drobnoziarnistego w wyniku formowania ciśnieniowego.

Budowa mozaikowa – budowa kryształów, która charakteryzuje się występowaniem domen o prawidłowej budowie, które są odchylone od siebie o niewielki kąt.

Budowa pasowa (zonalna) – budowa kryształów przejawiająca się obecnością koncentrycznie ułożonych warstw kryształu o różnym składzie chemicznym (jako efekt zmienności składu chemicznego minerałów tworzących roztwory stałe – np. plagioklasy).

Cechsztyń – dawne wydzielenie wiekowe w obrębie okresu permu, obejmujące środkową i późną jego część; okres intensywnej depozycji skał solnych (→ Tabela stratygraficzna uproszczona).

Dehydratacja – uwolnienie z minerałów wody krystalizacyjnej, tj. drobin H_2O występujących w strukturze minerału.

Dehydroksylacja – uwolnienie z minerałów grup hydroksylowych OH^- w formie drobin wody.

Dekarbonatyzacja – reakcja chemiczna rozkładu węglanów przebiegająca z wydzielaniem CO_2 w postaci gazowej i pozostałości w fazie stałej.

Dekarbonizacja → Dekarbonatyzacja

Desulfogips – gips syntetyczny z odsiarczenia gazów spalinowych w elektrowniach węglowych.

Diadochia – zdolność zastępowania się jonów w sieci krystalicznej wynikająca z powinowactwa krystalochemicznego: izowalentna – gdy zastępują się jony o tej samej wartościowości, heterowalentna – gdy zastępują się jony o różnej wartościowości.

Diageneza – ogół procesów przebiegających w luźnym osadzie w warunkach niskich temperatur i ciśnień od momentu jego zdeponowania, prowadzących do lityfikacji (konsolidacji) osadu.

Diagram Winklera – wykres w formie trójkąta równobocznego przedstawiający zależność między składem ziarnowym surowców ilastych ceramiki budowlanej a ich przydatnością do produkcji określonych wyrobów.

Dolomit diploporowy – odmiana dolomitów wieku środkowotriasowego występujących w regionie śląsko-krakowskim; nazwa pochodzi od występujących w nich szczątków glonów *Diploporia*.

Dolomit kruszonośny – odmiana dolomitów wieku środkowotriasowego występujących w regionie śląsko-krakowskim, nazwa pochodzi od występujących w nich siarczków cynku i ołowiu.

DSC – ang. *differential scanning calorimetry*, różnicowa kalorymetria skaningowa, jedna z metod analiz termicznej.

DSH metoda – rentgenograficzna metoda proszkowa Debye'a-Scherrera-Hulla.

DTA – ang. *differential thermal analysis*, termiczna analiza różnicowa, jedna z metod analizy termicznej.

DTG – ang. *differential thermogravimetry*, analiza termogravimetryczna różniczkowa, jedna z metod analizy termicznej.

Dysocjacja – rozkład substancji zachodzący w roztworze wodnym, np. kwasu na H^+ i anion reszty kwasowej, zasady na kation metalu i anion OH^- ; dysocjacja termiczna – rozkład substancji pod wpływem wysokiej temperatury, np. $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2 \uparrow$

EGA – ang. *evolved gas analysis*, analiza wydzielających się gazów, jedna z metod analizy termicznej.

Ekshalacje – wyziewy lotnych składników magmy na powierzchni Ziemi.

Elektrokorund – syntetyczny korund Al_2O_3 otrzymany przez stopienie tlenku glinu w elektrycznym piecu łukowym.

Ewaporacja – ulatnianie się pary wodnej (odparowanie), np. z powierzchni zbiornika wodnego, może być związane z powstawaniem skał osadowych pochodzenia chemicznego.

Facja – zespół cech charakteryzujących skały utworzone w różnych warunkach.

Facja metamorficzna – zespół skał, który osiągnął stan równowagi termodynamicznej, chemicznej, strukturalnej i teksturalnej w określonych warunkach metamorfizmu; wyróżnia się facje metamorfizmu regionalnego (np. amfibolitową, zieleńcową) i kontaktowego (np. hornfelsową).

Faza – część układu jednorodna pod względem fizycznym i chemicznym w całej swej objętości.

Faza krystaliczna – część przestrzeni wypełniona w sposób jednorodny materią krystaliczną.

FGD gips – ang. *flue gas desulphurization*, gips syntetyczny z odsiarczania spalin metodą moką wapienną.

Float metoda – jedna z metod produkcji szkła płaskiego, obecnie najczęściej stosowana.

Flotacja – metoda wzbogacania kopalin wykorzystująca różnice w zwilżalności ziaren różnych minerałów, polegająca na wynoszeniu ziaren minerałów hydrofobowych na pęcherzykach powietrza, pozwalając na ich oddzielenie od ziaren płonnych; zwykle w metodzie tej używa się odczynników flotacyjnych.

Fonolit – skała magmowa wylewna zbudowana głównie ze skaleniwców i skaleni.

Foyait – skała magmowa głębinowa zbudowana głównie ze skaleni alkalicznych i skaleniwców.

Gips prażony (kalcynowany) – spoiwo gipsowe, którego głównym składnikiem jest półwodny siarczan wapniowy $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$, otrzymany przez prażenie gipsu surowego w temperaturze około $150^\circ C$.

Glikol etylenowy – najprostszy alkohol dihydroksylowy o wzorze $C_2H_4(OH)_2$.

Glina – luźna skała okruczowa, składająca się z różnoziarnistych składników frakcji pelitowej (ilastej), aleurytowej, psamitowej i psefitowej, charakteryzująca się brakiem wysortowania, w stanie wilgotnym na ogół plastyczna; dawniej terminem tym określano wszystkie plastyczne skały ilaste – obecnie zastępowany jest on nazwą il.

Glina zwalowa – glina pochodzenia lodowcowego powstała w wyniku osadzania się materiału skalnego z wyciąpianego się lodu lodowcowego.

Gnejs – skała metamorficzna grubo- i średnioziarnista zbudowana głównie ze skaleni i kwarcu, charakteryzująca się wyraźnym, równoległym ułożeniem warstewek mik lub amfiboli.

Granit – jasna magmowa skała głębinowa o strukturze ziarnistej, której głównymi składnikami są skalenie potasowe, kwaśne plagioklasy, kwarc i – w mniejszej ilości – miki.

Gres porcellanato → **kamionka porcelanowa**.

Grys – kruszywo łamane granulowane o wielkości ziaren w przedziale 2–32 mm.

Grysik – kruszywo łamane o wielkości ziaren 0,1–2 mm.

Hydratacja, hydratyacja – proces uwodnienia minerałów i/lub związków chemicznych bezwodnych (np. anhydryt), w wyniku czego powstają minerały i/lub związki uwodnione (np. gips).

Hydroklasyfikacja – klasyfikacja (najczęściej rozdział frakcji ziarnowych) prowadzona w środowisku wodnym, w urządzeniach umożliwiających podział ziaren swobodnie opadających (np. klasyfikatory korytowe) lub wykorzystujących siłę odśrodkową (np. hydrocyklony, wirówki).

Hydrotermalne pochodzenia skały – skały powstałe w wyniku działania roztworów hydrotermalnych.

Hydrotermalne stadium – stadium zjawisk pomagmowych, zachodzące w temperaturach 400–100°C; procesy w nim zachodzące obejmują krystalizację z roztworów wodnych oraz przeobrażenia skał pod wpływem tych roztworów.

II – skała ilasta luźna lub słabo zwięzła, rozmakająca w wodzie, najczęściej plastyczna, o strukturze pelitowej.

II aluwialny – il powstający w środowisku rzeczonym.

II zastoiskowy, II warwowy – osad powstający w jeziorach zastoiskowych na przedpolu lodowca, złożony z drobnych warstewek na przemian jasnych i ciemnych.

IIłupek – lupek ilasty.

IIowiec – zwięzła skała ilasta nie wykazująca łupkowatości, na ogół nierozmakająca w wodzie.

Inkluzje ciekłe i gazowe – wrostki ciekłe i gazowe w minerałach.

Izomorficzne domieszki, izomorficzne podstawienia – podstawienia jonów przez inne wykazujące powinowactwo krystalochemiczne w sieci krystalicznej.

Kalcynacja – proces rozkładu termicznego minerałów z wydzielaniem gazu, np. CO₂ (minerały węglanowe) lub H₂O (minerały ilaste, minerały alitowe, gips), zazwyczaj nie prowadzący do spieczenia otrzymanego produktu.

Kalcynat – produkt kalcynacji, zazwyczaj nie spieczony, wykazujący dużą porowatość.

Kamionka porcelanowa – płytkowe tworzywo ceramiczne o silnie spieczonym czerepie i niskiej nasiąkliwości wodnej $\leq 0,5\%$, dużej odporności mechanicznej (m.in. wysokiej twardości) i chemicznej, znacznej mrozoodporności i korzystnych właściwościach izolacyjnych.

Kaolin osadowy, kaolin wtórny – skała ilasta powstała w wyniku wietrzenia chemicznego skał zasobnych w skalenie i miki, kosztem których utworzył się kaolinit; materiał wietrzeniowy uległ transportowi na niewielką odległość i tam osadzony.

Kaolin rezydualny, kaolin pierwotny – skała ilasta powstała w wyniku wietrzenia chemicznego skał zasobnych w skalenie i miki, kosztem których utworzył się kaolinit; bez przemieszczenia materiału wietrzeniowego.

Klast – z greckiego: okruch skalny.

Klasyfikacja ziarnowa – rozdział mieszaniny ziaren na frakcje (klasy) ziarnowe.

Klinkier cementowy – produkt zawierający głównie krzemiany i/lub gliniany wapniowe o właściwościach wiążących, otrzymany przez spiekanie odpowiedniej mieszaniny surowcowej stanowiącej nośnik wapnia, krzemu, glinu i żelaza.

Klinkier magnezjowy – produkt spieczony zawierający jako główny składnik peryklaz MgO, otrzymany w wyniku przetwórstwa chemicznego i termicznego magnezonośnych solanek lub wody morskiej.

Klinkier magnezytowy – produkt spieczony zawierający jako główny składnik peryklaz MgO, otrzymany w wyniku przetwórstwa termicznego magnezytów.

Konkrekcja – kuliste lub soczewkowate skupienie minerałów o składzie chemicznym różnym od otaczającego osadu lub skały osadowej (np. konkrekcje krzemieni w wapieniach).

Kontaminacja – zanieczyszczenie danego materiału (surowca) składnikami niepożądanymi.

Kontaminacja magmy – zmiana składu magmy wskutek wchłaniania przez nią skał otaczających lub ich niektórych składników.

Konwertor – urządzenie hutnicze z blachy stalowej wyłożone materiałem ogniotrwałym, w którym w wysokiej temperaturze następuje świeżenie ciekłego wsadu metalicznego; stosowany w hutnictwie żelaza i miedzi.

Kras – proces rozpuszczania skał węglanowych przez wody opadowe, powierzchniowe i podziemne, wraz z powstaniem charakterystycznych form powierzchniowych (np. leje krasowe) i podziemnych (np. jaskinie krasowe).

Kreda pisząca – osadowa skała węglanowa pochodzenia organicznego składająca się głównie z kalcytowych szczątków glonów *Coccolithophoridae* (kokkolity) o wielkości ziaren rzędu 1 μm .

- Krystality** – inicjalne formy kryształów, najczęściej wielkości submikroskopowej.
- Krzemień** – osadowa skała krzemionkowa o strukturze skrytokrystalicznej, tworząca kongregacje najczęściej w skałach węglanowych.
- Kwarc pegmatytowy** – kwarc występujący w pegmatytach i z nich pozyskiwany.
- Kwarc żyłowy** – kwarc występujący w żyłach kwarcowych i z nich pozyskiwany.
- Kwarcyt** – w ujęciu petrograficznym skała metamorficzna powstała z piaskowca w warunkach metamorfizmu regionalnego (kwarcyt metamorficzny) lub osadowa skała okruczowa (klastyczna) zbudowana z ziaren kwarcu spojonych spoiwem krzemionkowym (kwarcyt osadowy); w ujęciu technologicznym skała krzemionkowa przydatna do produkcji krzemionkowych materiałów ogniotrwałych.
- Lateryt** – skała okruczowa złożona głównie z wodorotlenków żelaza i glinu, produkt wietrzenia chemicznego alitowego w klimacie tropikalnym.
- Leukogranit** – odmiana granitu zawierająca co najwyżej 5% minerałów femicznych (ciemnych).
- Likwacja** – odmieszanie się magmy, proces rozdzielenia magmy na dwa nie mieszające się ze sobą stopy różniące się gęstością.
- Lupa binokularna** → Mikroskop stereoskopowy.
- Lupek ilasty** – skała ilasta zwięzła o teksturze równoległej, podzielności łupkowej i strukturze pelitowej, nierozmakająca w wodzie.
- Lupek krystaliczny** – skała metamorficzna o wyraźnej teksturze równoległej.
- Lupek kwarcytowy** – skała o teksturze równoległej, podzielności łupkowej i składzie mineralnym piaskowca.
- Mada** – gleba doliny rzecznej powstała z rzecznych mulów bogatych w przegniłe szczątki roślin.
- Magnezja prażona** – inaczej klinkier magnezjowy, surowiec zasobny w magnezję (MgO) w formie kryształów peryklazu, otrzymany w wyniku procesów chemicznych i termicznych z wody morskiej lub solanek magnezonośnych, silnie spieczony, o niskiej porowatości i wysokiej gęstości.
- Magnezyt krystaliczny** – występujący w formie żył i soczewek w dolomitach, tworzy kryształy wielkości dziesiątych części mm i większe, zazwyczaj przydatny do produkcji magnezytu prażonego.
- Magnezyt prażony** – inaczej klinkier magnezytowy, surowiec zasobny w magnezję (MgO) w formie kryształów peryklazu, otrzymany w wyniku procesów kalcynacji i prażenia (spiekania) w temperaturze 1800–2200°C magnezytu surowego, silnie spieczony, o niskiej porowatości i wysokiej gęstości.

- Magnezyt topiony** – surowiec zasobny w magnezję (MgO) w formie kryształów peryklazu, otrzymywany w wyniku topienia magnezytów (magnezji) prażonych lub kalcynowanych w piecu elektrycznym w temperaturze ok. 2800°C.
- Magnezyt zbity** – skrytokrystaliczny, występujący w formie żył w serpentynitach, tworzy niewielkie kryształy wielkości mikrometrów, zwykle zanieczyszczony krzemionką w formie opalu lub chalcedonu, na ogół nieprzydatny do produkcji magnezytu prażonego.
- Marmur dolomitowy** – skała metamorficzna powstała w warunkach metamorfizmu regionalnego lub kontaktowego o strukturze grubokrystalicznej, niemal monomineralna, zbudowana z kryształów minerału dolomitu.
- Marmur, marmur kalcytowy** – skała metamorficzna powstała w warunkach metamorfizmu regionalnego lub kontaktowego o strukturze grubokrystalicznej, niemal monomineralna, zbudowana z kryształów kalcytu.
- Mączka mineralna** – drobnoziarnisty produkt otrzymany w wyniku rozdrobnienia surowców mineralnych, najczęściej do uziarnienia < 0,5 mm.
- Mesh** – ang. oczko, jednostka oznaczająca liczbę oczek na cal kwadratowy, stosowana do oznakowania sit.
- Metasomatoza** – częściowe lub całkowite zastąpienie substancji mineralnej tworzącej skałę przez inną na skutek działania cieczy, gazów lub dyfuzji jonów w stanie stałym.
- Mikro-** – w wyrazach złożonych: drobny.
- Mikroskop stereoskopowy** – binokularny mikroskop zwyczajny (lupa binokularna) lub polaryzacyjny, umożliwiający badania w świetle przechodzącym lub odbitym.
- Mikrostruktura** – struktura widoczna w obserwacji mikroskopowej.
- Mikrotekstura** – tekstura widoczna w obserwacji mikroskopowej.
- Mineralizator** – substancja, której niewielki dodatek przyspiesza przebieg procesów zachodzących w czasie wypalania, spiekania, stapiania lub krystalizacji; jej działanie tłumaczy się lokalnym powstawaniem i działaniem fazy ciekłej.
- Mineral** – rodzima (naturalna) faza krystaliczna powstała w wyniku procesów geologicznych lub kosmologicznych, stanowiąca składnik skorupy ziemskiej.
- Minerały ciężkie** – minerały o gęstości powyżej 3 g/cm³, wśród których wyróżnia się minerały ciężkie nieprzezroczyste (m.in. magnetyt, hematyt, ilmenit, tytanit, chromit, piryty) oraz przezroczyste; z tych ostatnich najbardziej odporne na wietrzenie są: andaluzyt, topaz, spinel, rutil, turmalin, cyrkon, korund, anataz, staurolit, dysten (cyanit), monacyt, ksenotym; oddzielanie minerałów ciężkich jest prowadzone metodami wzbogacania grawitacyjnego.

Minerały skalotwórcze główne – podstawowe składniki mineralne skał; wskutek znacznej przewagi ilościowej decydują o systematycznej ich przynależności.

Minerały skalotwórcze poboczne – minerały pospolite w wielu skałach, ale występujące w bardzo małych ilościach i w związku z tym nie wpływające na ich klasyfikację.

Minerały skalotwórcze akcesoryczne – minerały występujące sporadycznie w niektórych typach skał i nie mają znaczenia dla ich klasyfikacji; w przeciwieństwie do minerałów pobocznych mogą niekiedy występować w znacznej ilości, co może stanowić podstawę do wydzielenia specyficznych odmian skał.

Mio-pliocen – nierozdzielone epoki miocenu i pliocenu; określenie używane np. w stosunku do skał tego okresu, których nie można ze względu na wiek jednoznacznie zakwalifikować do miocenu lub pliocenu (→ Tabela stratygraficzna uproszczona).

Monalbit – niewystępująca w przyrodzie odmiana albitu o strukturze jednoskośnej, trwała wyłącznie w wysokich temperaturach rzędu 1050°C.

Mułowiec – zwięzła skała okruczowa złożona głównie z ziaren pyłu (aleurytu) wielkości najczęściej 0,01–0,1 mm.

Nadziarno – frakcja ziaren o wielkości większej od nominalnej dla danego surowca mineralnego.

Obwódki regeneracyjne – formy narastania minerału na ksenomorficznym (tj. obcokształtnym) ziarnie tego samego rodzaju, prowadzące do powstania osobników o formach idiomorficznych (własnokształtnych).

Opoka – skała osadowa pośrednia pomiędzy węglanową a krzemionkową, zasobna w kalcyt oraz krzemionkę pochodzenia organicznego w formie opalu lub chalcedonu.

Pelit, pelitowa frakcja – osad klastyczny (okruczowy) o średnicy ziaren iłu, tj. <0,01 mm.

Pegmatyt – grubo- i wielokrystaliczna skała magmowa z przerostami kwarcu i skaleni, powstała z reszkowych roztworów pomagmowych, zbudowana z takich samych minerałów jak skała macierzysta (np. granit – pegmatyt granitowy).

Pertyty → Struktura pertytowa.

Piasek – luźna skała okruczowa złożona głównie z ziaren wielkości 0,1–2 mm.

Piaskowiec – zwięzła skała okruczowa złożona głównie z ziaren wielkości 0,1–2 mm oraz spoiwa.

Piaskowiec arkozowy – piaskowiec zawierający ponad 25% ziaren skaleni.

Pleochroizm – inaczej wielobarwność, anizotropia barwy własnej; zmiana barwy własnej minerałów optycznie anizotropowych w preparacie mikroskopowym w wyniku różnej absorpcji światła o różnej długości fali w różnych kierunkach krystalograficznych.

Pokrój – dominująca postać prosta, która nadaje kryształowi charakterystyczny wygląd zewnętrzny, np. pokrój izometryczny, tabliczkowy, słupkowy, igielkowy itp.

Podziarno – frakcja ziaren o wielkości mniejszej od nominalnej dla danego surowca mineralnego.

Polimorficzne odmiany – fazy krystaliczne tej samej substancji chemicznej, różniące się strukturą krystaliczną i właściwościami fizycznymi.

Polimorficzne przemiany – przemiany jednej odmiany polimorficznej w inną pod wpływem temperatury i/lub ciśnienia.

Polimorfy – odrębne minerały, różniące się strukturą i cechami fizycznymi odmiany polimorficznej tej samej substancji chemicznej.

Porcelana – tworzywo lub wyrób ceramiczny o silnie spieczonym białym czerepie i nasiąkliwości <0,2%, przeświecalny w cienkiej warstwie, o dużej wytrzymałości mechanicznej.

Porcelana miękka – porcelana skaleniowa; masa do jej produkcji zawiera podwyższoną ilość składnika skaleniowego (topnikowego); typowy skład: kaolin szlamowany 20–40%, surowiec skaleniowy 25–45%, kwarc 25–45%.

Porcelana twarda – porcelana klasyczna; w masie do jej produkcji przeważa kaolin szlamowany; typowy skład: kaolin szlamowany 50%, surowiec skaleniowy 25%, kwarc 25%.

Porfir kwarcowy – inaczej ryolit; skała magmowa wylewna o strukturze porfirowej, z mikrokrystalicznym tłem (ciastem) skalnym i dużymi prakryształami kwarcu.

Postać prosta – zespół ścian kryształu symetrycznie równoważnych, tzn. dających się przeprowadzić jedna w drugą działaniem elementów symetrii.

Półporcelana – inaczej: porcelit, porsanit; tworzywo lub wyrób ceramiczny o czerepie białym lub jasnokremowym spieczonym, nasiąkliwości <4%, nieprzeświecalny lub słabo przeświecalny w cienkiej warstwie.

ppm – ang. *parts per million*, milionowa część, 10^{-4} %, g/t.

Psamity, psamitowa frakcja – frakcja ziaren wielkości 2,0–0,1 mm.

Psefity, psefitowa frakcja – frakcja ziaren wielkości >2,0 mm.

REA-gips – niem. *Rauchenschwefelunganlage*, gips syntetyczny z odsiarczania gazów spalinowych w konwencjonalnych elektrowniach węglowych.

REE – ang. *Rare Earth Elements*, pierwiastki ziem rzadkich, także → TR.

Relief – cecha obserwowana w analizie mikroskopowej, pozwalająca na względną ocenę wartości współczynników załamania światła minerału, np. relief ujemny (wkłęsły), dodatni (wypukły).

Ret – piętro wiekowe tradycyjnie wydzielane w górnej części triasu dolnego (→ Tabela stratygraficzna uproszczona).

Reynoldsa liczba – wielkość bezwzględna charakteryzująca przepływ nieściśliwego płynu lepkiego.

Ryolit – dawniej porfir; wylewna skała magmowa, odpowiednik głębinowego granitu, z kryształami głównie kwarcu i skaleni.

Santon – jedno z pięter kredy górnej (późnej) (→ Tabela stratygraficzna uproszczona).

Sedymentacja – proces osadzania się produktów wietrzenia i erozji skał wcześniej istniejących oraz szczątków organicznych, zachodzący w środowisku wodnym lub lądowym; prowadzi do powstawania skał osadowych.

SEM – ang. *scanning electron microscopy*, skaningowa mikroskopia elektronowa.

Separacja elektromagnetyczna – rozdzielanie ziaren minerałów wykorzystujące różnice w ich zachowaniu się w polu magnetycznym; do celów tych wykorzystuje się separatory elektromagnetyczne (z elektromagnesami).

Separacja magnetyczna – rozdzielanie ziaren minerałów wykorzystujące różnice w ich zachowaniu się w polu magnetycznym; do celów tych wykorzystuje się separatory magnetyczne (z magnesami trwałymi).

Separator zwojowy (spiralny), wzbogacalnik strumieniowy zwojowy, separator Humphrey’a – urządzenie do wzbogacania kopalin metodą grawitacyjną w strumieniu wody; składa się z zestawu rynien roboczych o przekroju wycinka koła lub elipsy, zwiniętych śrubowo dookoła osi pionowej; w dnach rynien znajdują się otwory, przez które odprowadza się (separuje) minerały o podwyższonej gęstości.

Serycyt – drobnoziarnista odmiana miki jasnej powstała w niskich temperaturach wskutek wietrzenia chemicznego minerałów glinokrzemianowych, np. skaleni.

Sferolityczna forma – ułożenie igiełkowatych lub włóknistych kryształów wyrastających promieniście wokół centrum krystalizacji.

Skały granitoidowe – skały zbliżone do granitu ze względu na ich skład i strukturę, które wyróżnia się na podstawie badań terenowych, bez przeprowadzenia analizy mikroskopowej pozwalającej na dokładniejszą ich klasyfikację.

Skały magmowe – produkty krystalizacji magmy o różnym składzie i różnych formach występowania.

Skały metamorficzne – produkty przeobrażenia skał magmowych, osadowych lub innych metamorficznych, zachodzącego w stanie stałym, w warunkach wysokiego ciśnienia i temperatury.

Skąły metasomatyczne – skąły, których skądniki zostały zmienione wskutek procesów metasomatozy.

Skąły osadowe – skąły powstałe w wyniku nagromadzenia na powierzchni skorupy ziemskiej ziaren minerałów, oddzielonych wskutek procesów geologicznych ze skął starszych, ich fragmentów, materiałów piroklastycznych, szczątków organicznych, minerałów wytrącających się w wyniku procesów chemicznych oraz minerałów powstałych w strefie wietrzenia.

Solwus – linia w układzie dwuskądnikowym lub powierzchnia w układzie wieloskądnikowym, oddzielająca pole trwałości homogenicznych roztworów stałych od pola, w którym roztwór stały ulega rozpadowi na dwie lub więcej faz.

Spiekanie – proces zagęszczania sproszkowanej lub drobnoziarnistej substancji w podwyższonej temperaturze, bez udziału lub z udziałem fazy ciekłej, prowadzący do otrzymania materiału o bardzo niskiej porowatości.

Stół koncentracyjny – wzbogacalnik hydrauliczny umożliwiający rozdział mieszaniny minerałów według różnicy gęstości przy wykorzystaniu laminarnego, cienkiego strumienia wody spływającego po nachylonej, ruchomej lub nieruchomej powierzchni stołu.

Stożek pirometryczny – trójścienny ostrosłup ścięty o znormalizowanych wymiarach (wysokość laboratoryjnego s.p. 30 mm, przemysłowego 60 mm) sporządzany z badanego surowca lub wzorcowej masy ceramicznej w celu określenia ogniotrwałości.

Struktura – diagnostyczna cecha skąły, obejmująca we wszystkich ich rodzajach m.in. bezwzględne i względne rozmiary minerałów, ich kształt, stopień uporządkowania i sposób wykształcenia skądników skąły.

Struktura antypertytowa – inaczej: antypertyty; struktura rozpadu i odmieszania ciągłego roztworu stałego (Na,K)[AlSi₃O₈] trwałego w temperaturach > 700°C na skałen sodowy z wrostkami skalenia potasowego.

Struktura kryptokrystaliczna – inaczej struktura skrytokrystaliczna; struktura skąły złożona ze skądników nierozpoznawalnych pod mikroskopem polaryzacyjnym.

Struktura mikrytowa – struktura skąły węglanowej składającej się z bardzo drobnych kryształów kalcytu lub dolomitu wielkości rzędu mikrometrów.

Struktura oolitowa – inaczej struktura ooidowa; struktura skął osadowych zbudowanych z ooidów, tj. kulistych ziaren o budowie współśrodkowej lub współśrodkowo-promienistej o średnicy < 2 mm.

Struktura pelitowa – struktura skął osadowych o wielkości ziaren ilu < 0,01 mm.

Struktura pertytowa – inaczej: pertyty; struktura rozpadu i odmieszania ciągłego roztworu stałego (K, Na)[AlSi₃O₈] trwałego w temperaturach > 700°C na skałen potasowy z wrostkami skalenia sodowego.

Struktura pseudooolitowa – struktura skał osadowych zbudowanych z pseudooidów, tj. kulistych ziaren o średnicy poniżej 2 mm, niewykazujących, w przeciwieństwie do struktury ooidowej, budowy współśrodkowej lub współśrodkowo-promienistej

Subsolidus – linie lub płaszczyzny określające stan równowagi w układach dwu- lub wieloskładnikowych, ograniczające pola reakcji zachodzących w stanie stałym poniżej solidusu.

Substancja bitumiczna – substancja mineralna pochodzenia organicznego, będąca mieszaniną różnych węglowodorów.

Substancja humusowa – substancja organiczna o złożonym składzie chemicznym, powstała w wyniku rozkładu materii roślinnej w warunkach dużej wilgotności i ograniczonego dostępu tlenu.

Syenit – magmowa skała głębinowa zawierająca 65–90% skalenia potasowego, 10–35% plagioklazów, do 5% kwarcu, oraz zmienne ilości (do 35%) minerałów ciemnych (amfibole, pirokseny).

Ściemnianie faliste światła – inaczej: wygaszanie faliste; szczególny przypadek wygaszania światła obserwowany w analizie mikroskopowej minerałów, które uległy działaniu dużych ciśnień. Charakteryzuje się ono tym, że nie cały przekrój ziarna zaciemnia się jednocześnie. Cecha często widoczna w β -kwarcu.

Świeżenie – rafinacja ciekłych metali przez utlenianie zawartych w nich domieszek tlenem gazowym lub związanym w tlenkach; przeprowadzana w piecach hutniczych (np. konwertorach, piecach martenowskich); tlenki domieszek są usuwane w postaci żużla lub przechodzą do atmosfery pieca; stosowane w metalurgii stali, miedzi, ołowiu i cyny.

Tabela stratygraficzna uproszczona → patrz str. 235.

Tekstura – diagnostyczna cecha skały, rozumiana jako orientacja i sposób rozmieszczenia jej składników oraz stopień wypełnienia przestrzeni.

TEM – ang. *transmission electron microscopy*, transmisyjna mikroskopia elektronowa.

Termopara – czujnik temperatury stanowiący układ dwóch termoelementów, tj. przewodów wykonanych z różnych metali lub ich stopów; stanowi m.in. istotny element termometrów termoelektrycznych.

Terra rossa – drobnoziarnista skała osadowa o czerwonej lub brunatnej barwie, składająca się głównie z wodorotlenków i tlenowodorotlenków glinu i żelaza, wypełniająca zagłębienia w skałach węglanowych, stanowiąc produkt ich wietrzenia chemicznego.

TD – ang. *thermodilatometry*, termodylatometria.

TG – ang. *thermogravimetry*, termograwimetria.

Topienie inkongruentne – proces, podczas którego tworząca się faza ciekła różni się składem chemicznym od poprzednio istniejącej fazy stałej.

Topienie kongruentne – proces, podczas którego powstaje faza ciekła o składzie chemicznym odpowiadającym pierwotnie istniejącej fazie stałej.

TR – łac. *terra rare*, pierwiastki ziem rzadkich.

Trachit – skała magmowa wylewna, odpowiednik głębinowego syenitu.

Trydymityzacja – proces przekształcania minerałów grupy SiO_2 w trydymit połączony ze zmianą objętości.

Trzeciorzęd – według klasycznych podziałów stratygraficznych starszy okres ery kenozoicznej obejmujący paleogen i neogen (→ Tabela stratygraficzna uproszczona).

XRAYAN – często stosowany w Polsce komputerowy program do identyfikacji minerałów i faz syntetycznych na podstawie wyników analizy rentgenograficznej.

Wapień – węglanowa skała osadowa, zbudowana głównie z kalcytu.

Wapno hydratyzowane – w. sucho gaszone, wapno palone gaszone stechiometrycznie dobraną ilością wody, co umożliwia otrzymanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$ w formie proszku.

Wapno palone – materiał, którego głównym składnikiem jest tlenek wapnia CaO , otrzymany przez wypalanie wapienia w temperaturze 1000–1200°C.

Wietrzenie sialitowe – wietrzenie chemiczne prowadzące do powstania skał osadowych, których głównymi składnikami są minerały krzemianowe oraz wodorotlenki glinu i żelaza.

Wiskozymetr – przyrząd do pomiaru lepkości.

Wzbogacanie grawitacyjne – metoda separacji ziaren minerałów wykorzystująca różnice gęstości tych ziaren; może być prowadzone w środowisku powietrznym i wodnym, a także w cieczach ciężkich.

Zbliźniaczenie polisyntetyczne – prawidłowy zrost kryształów tego samego rodzaju, w którym złączone ze sobą osobniki krystaliczne wykazują równoległość niektórych, co najmniej dwóch, elementów budowy zewnętrznej i sieci. Charakteryzuje się występowaniem takich elementów symetrii jak płaszczyzna bliźniacza lub oś bliźniacza, które przeprowadzają zrośnięte osobniki jeden z drugim.

Zbliźniaczenie wielokrotne → **zbliźniaczenie polisyntetyczne**.

Zgorzelina – drobnoziarnisty materiał powstający podczas obróbki mechanicznej surówki żelaza i stali, zawiera głównie tlenek żelaza Fe_2O_3 .

Żelazokrzem – stop żelaza i krzemu otrzymywany w piecach elektrycznych.

Żwir – luźna skała okruczowa złożona głównie z ziaren wielkości 2–63 mm.

Tabela stratygraficzna uproszczona

Era	Okres	Epoka	Wiek początku epoki/okresu/ery (mln lat)
Kenozoik	Czwartorzęd	Holocen	0,012
		Plejstocen	1,8
	Neogen	Pliocen	5,3
		Miocen	23,0
		Oligocen	33,9
	Paleogen	Eocen	55,8
		Paleocen	65,5
Kreda		Kreda górna (późna)	99,6
Mezozoik	Kreda	Kreda dolna (wczesna)	145,5
		Jura	Jura górna (późna, <i>malm</i>)
	Jura środkowa (<i>dogger</i>)		175,6
	Jura dolna (wczesna, <i>lias</i>)		199,6
	Trias	Trias górny (późny)	228,0
Trias środkowy		245,0	
Trias dolny (wczesny)		251,0	
Paleozoik	Perm		299,0
	Karbon		359,2
	Dewon		416,0
	Sylur		443,7
	Ordowik		488,3
	Kambr		542,0
Proterozoik			2500
Archaik			>3600



**VI. Atlas fotografii
wybranych surowców ceramicznych,
złóż kopalni oraz zakładów produkcyjnych**





Fot. 5.1. *Kopalnia i Zakład Przeróbcy Piasków Szklarskich „Osiecznica”*. Kopalnia piasku i słabo zwięzłego piaskowca kwarcowego Osiecznica (Dolny Śląsk). Stan z 2005 r.



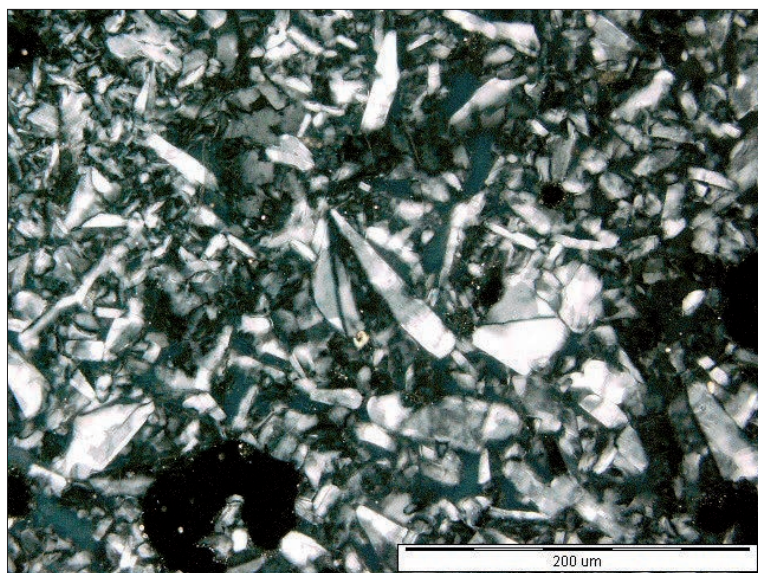
Fot. 5.2. *Kopalnia i Zakład Przeróbcy Piasków Szklarskich „Osiecznica”*. Węzeł wstępnego kruszenia piaskowca kwarcowego bezpośrednio w wyrobisku kopalni Osiecznica (Dolny Śląsk). Stan z 2005 r.



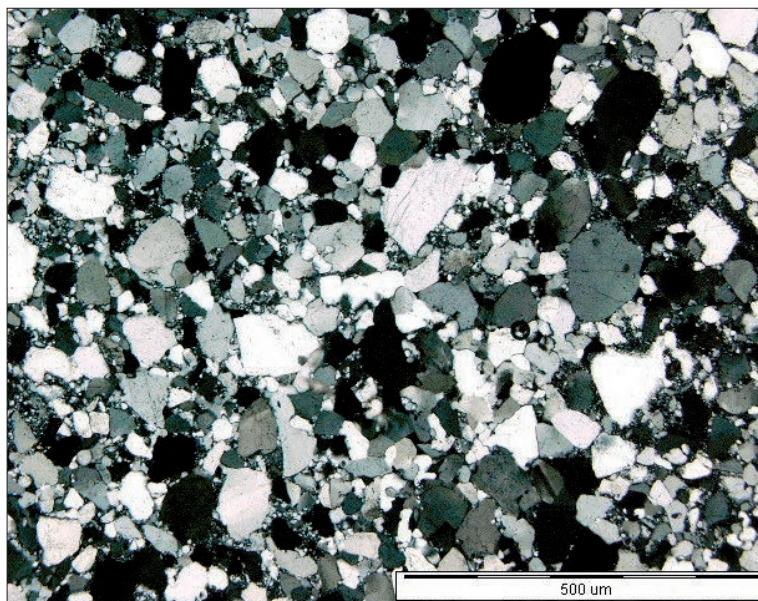
Fot. 5.3. *Kopalnia Piasku Kwarcowego „Grudzeń Las”*. Kopalnia piasku i piaskowca kwarcowego Grudzeń Las (woj. łódzkie). Stan z 2004 r.



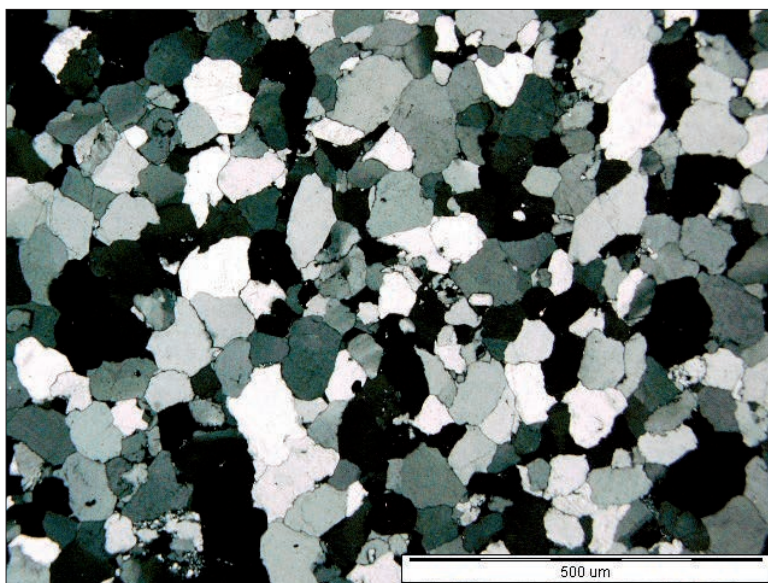
Fot. 5.4. *Kopalnia Piasku Kwarcowego „Grudzeń Las”*. Zakład produkcji piasków kwarcowych formierskich i szklarskich Grudzeń Las (woj. łódzkie). Stan z 2004 r.



Fot. 5.5. Trydymit w krzemionkowym wyrobie ogniotrwałym.
Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



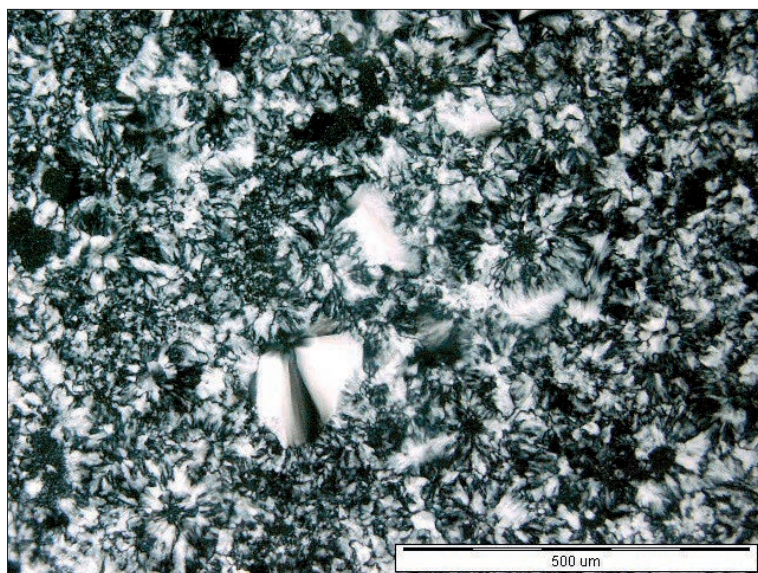
Fot. 5.6. Kwarcyt cementowy Kliczków. Widoczne ziarna kwarcu różnej wielkości
Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 5.7. Kwareyt krystaliczny Bukowa Góra. Widoczne ziarna kwarcu z niewielką ilością spoiwa. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 5.8. Kopalnia i Zakład Wzbogacania Kwarcytu „Bukowa Góra”. Kopalnia piaskowca kwarcytowego Bukowa Góra (woj. świętokrzyskie). Stan z 2004 r.



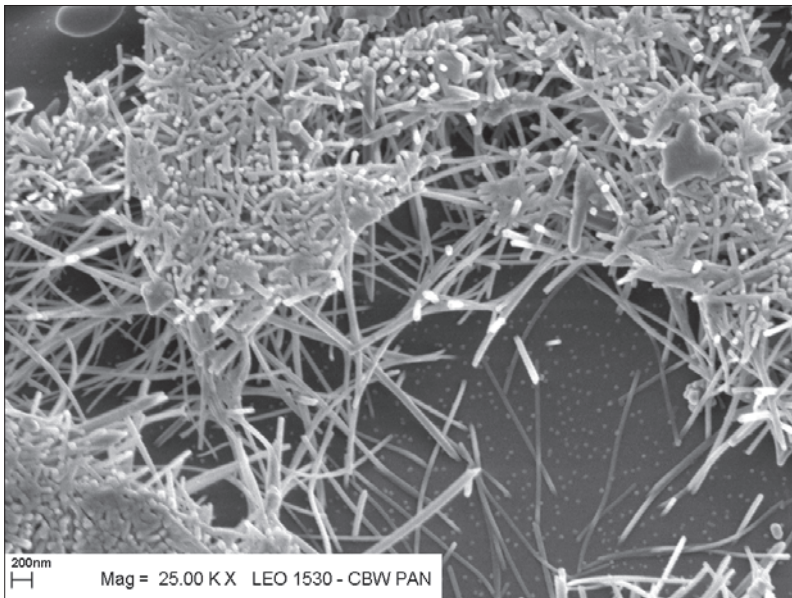
Fot. 5.9. Chalcedonit Teofilów. Widoczne w zdecydowanej przewadze ziarna chalcedonu różnej wielkości. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 5.10. Kopalnia kwarcu żyłowego Stanisław w Rozdrożu Izerskim (Dolny Śląsk).
Stan z 2000 r.



Fot. 5.11. Kopalnia kwarcu żyłowego Taczalin (Dolny Śląsk). Stan z 2004 r.



Fot. 6.1. Mullit igielkowy krystalizujący ze stopu skaleniowego w płytce ceramicznej gres porcellanato. Mikrofotografia – SEM. Preparat trawiony roztworem HF przez 2,5 min.



Fot. 6.2. *Strzeblowskie Kopalnie Surowców Mineralnych.* Kopalnia leukogranitu Pagórki Wschodnie w Strzeblowie (Dolny Śląsk). Stan z 2004 r.



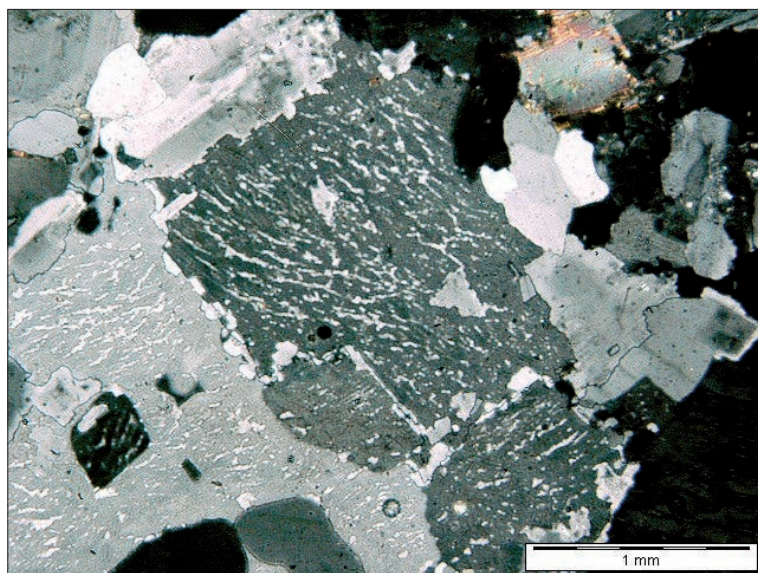
Fot. 6.3. *Strzeblowskie Kopalnie Surowców Mineralnych.* Kopalnia leukogranitu Pagórki Zachodnie i zakład przerobczy (po lewej) w Strzeblowie (Dolny Śląsk). Stan z 2004 r.



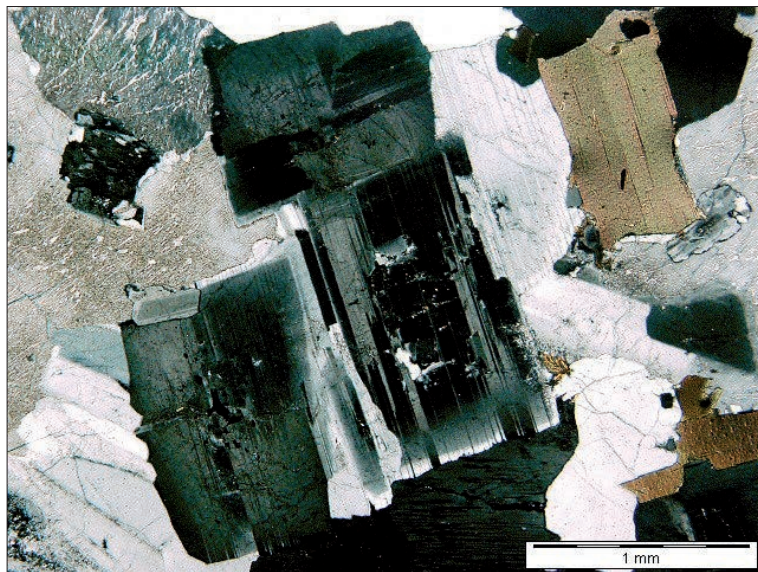
Fot. 6.4. Leukogranit Strzeblów. Widoczne niemal wyłącznie kwaśne plagioklasy.
Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



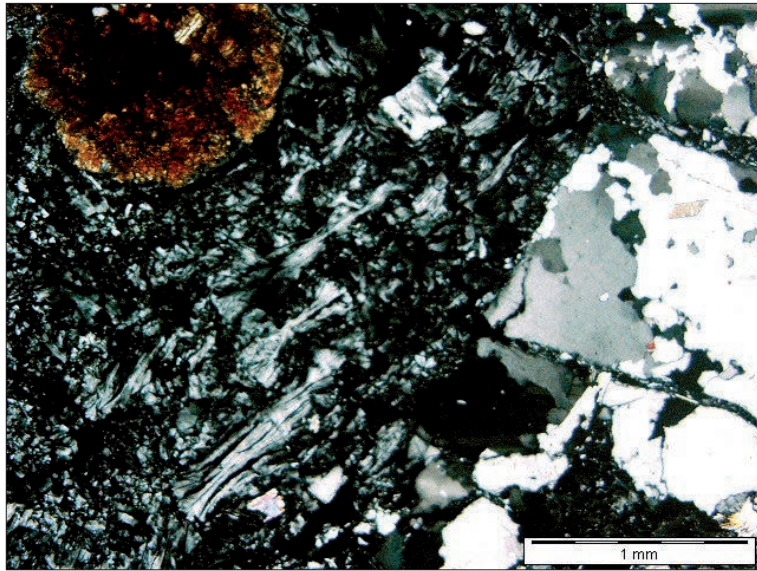
Fot. 6.5. „KMK Granit” Krásno. Kopalnia granitu aplitowego Krásno (Republika Czeska).
Stan z 2004 r.



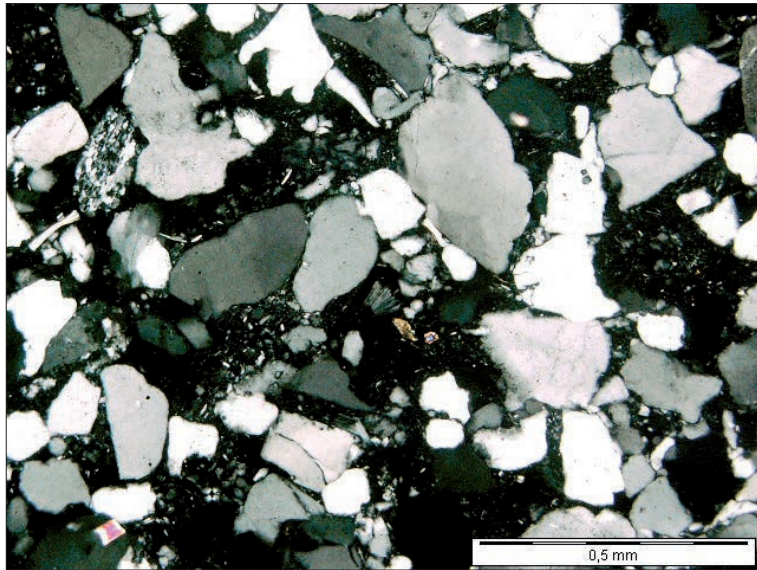
Fot. 6.6. Granit Gniewków. Widoczne duże ziarna skaleni o strukturze mikropertytowej. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 6.7. Granit Strzegom. Widoczne kwaśne plagioklasy oraz skalenie o strukturze mikropertytowej. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



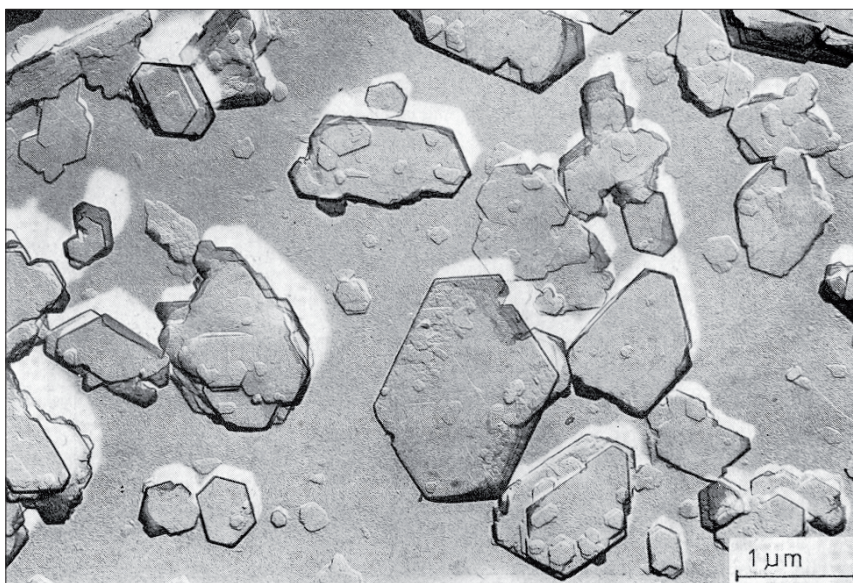
Fot. 7.1. Kaolin pierwotny Wyszonowice. Widoczne duże ziarna kwarcu (po prawej), drobnofuseczkowy kaolinit i relikty zmienionego biotytu oraz konkrecja hematytowo-syderytowa (w lewym górnym rogu). Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 7.2. Piaskowiec kaolinitowy Maria III. Widoczne ziarna kwarcu różnej wielkości i drobnofuseczkowy kaolinit. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 7.3. KSM „*Surmin-Kaolin*”. Kopalnia piaskowca kaolinitowego Maria III w Nowogrodzcu (Dolny Śląsk). Stan z 2005 r.



Fot. 7.4. Piaskowiec kaolinitowy ze złoża Maria III. Ziarna kaolinitu Tc często o pseudoheksagonalnym zarysie. Mikrofotografia – TEM



Fot. 7.5. *KSM „Surmin-Kaolin”*. Hydrocyklony w zakładzie przeróbczym kaolinu w Nowogrodźcu (Dolny Śląsk). Stan z 2005 r.



Fot. 7.6. *Firma „Ekoceramika”*. Zakład przeróbczy surowców ilastych Janina w Suszkach (Dolny Śląsk). Stan z 2006 r.



Fot. 7.7. *Bolesławieckie Zakłady Materiałów Ogniotrwałych. Zakład przerobczy surowców ilastych Czerwona Woda (Dolny Śląsk). Stan z 2006 r.*



Fot. 7.8. *Firma „VESCO” (Drużkowska, Ukraina). Kopalnia łoż w biało wypalających się Nowoandriejewskoje (region doniecki). Stan z 2005 r.*



Fot. 7.9. Firma „Donbas Clays” (Mercałowo, Ukraina), Kopalnia ilów biało wypalających się Kuczerowjarskoje (region doniecki). Widoczna selektywna eksploatacja pokładu ilów. Stan z 2005 r.



Fot. 7.10. Firma „Drużkowskoje Rudouprawlenie” (Drużkowka, Ukraina). Kopalnia ilów biało wypalających się Noworajskoje (region doniecki). Stan z 2005 r.



Fot. 7.11. Firma „Donkerampromsyrio” (Toreckoje, Ukraina). Kopalnia ilów biało wypalających się Toreckoje (region doniecki). Stan z 2005 r.



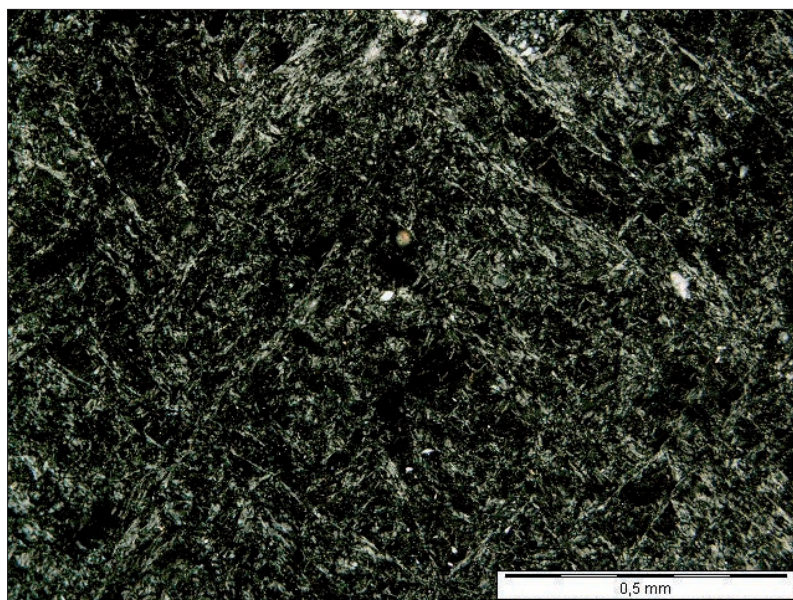
Fot. 7.12. Firma „Stephan Schmidt Meissen”. Kopalnia ilów i kaolinów Wiesa-Hasenberg w Kamenz (Saksonia, Niemcy). Stan z 2005 r.



Fot. 7.13. Firma „Stephan Schmidt Meissen”. Zadaszone składowisko gotowej mieszanki surowca ilastego w zakładzie Kamenz (Saksonia, Niemcy). Stan z 2005 r.



Fot. 7.14. Firma „JARO”. Kopalnia ogniotrwałych ilów kaolinitowych Stanisław w Jaroszowie (Dolny Śląsk). Stan z 2003 r.



Fot. 7.15. Ogniotrwały il kaolinitowy (gat. G2) z Jaroszowa. Widoczna struktura siatkowa utworzona z drobnych łusek kaolinitu. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 7.16. Firma „JARO”. Prażalnia ogniotrwałych ilów kaolinitowych w Jaroszowie (Dolny Śląsk). Stan z 2003 r.



Fot. 7.17. Firma „F. Jopek Ceramika”. Kopalnia podziemna ilów jasno wypalających się w Zapniowie (woj. świętokrzyskie), przodek eksploatacyjny. Stan z 2006 r.



Fot. 7.18. Firma „Geol-Min” Kielce. Kopalnia czerwonych ilów triasowych Pałegi (woj. świętokrzyskie). Stan z 2005 r.



Fot. 7.19. Firma „CRH Klinkier”. Kopalnia czerwonych ilów triasowych Patoka (woj. śląskie). Stan z 2005 r.



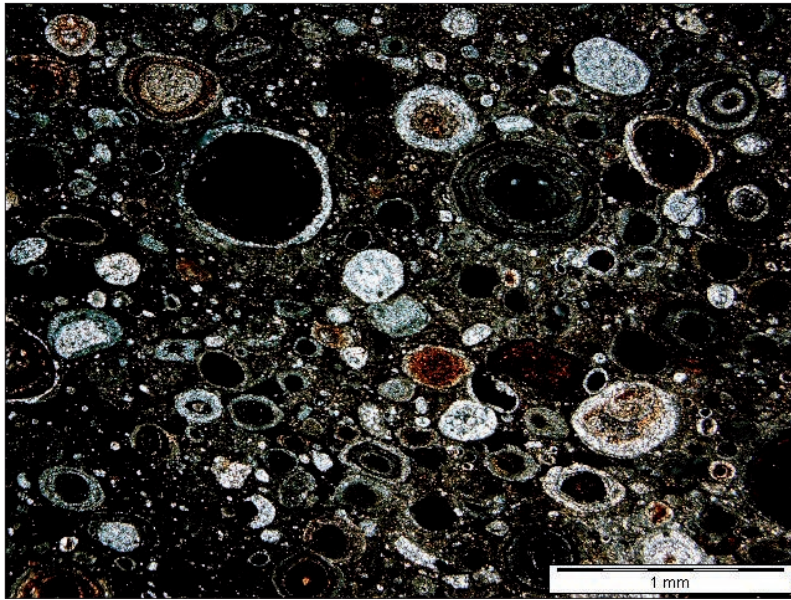
Fot. 7.20. Firma „Opoczno S.A.”. Kopalnia podziemna ilów jasno wypalających się Żarnów (woj. łódzkie), przodek eksploatacyjny. Stan z 2006 r.



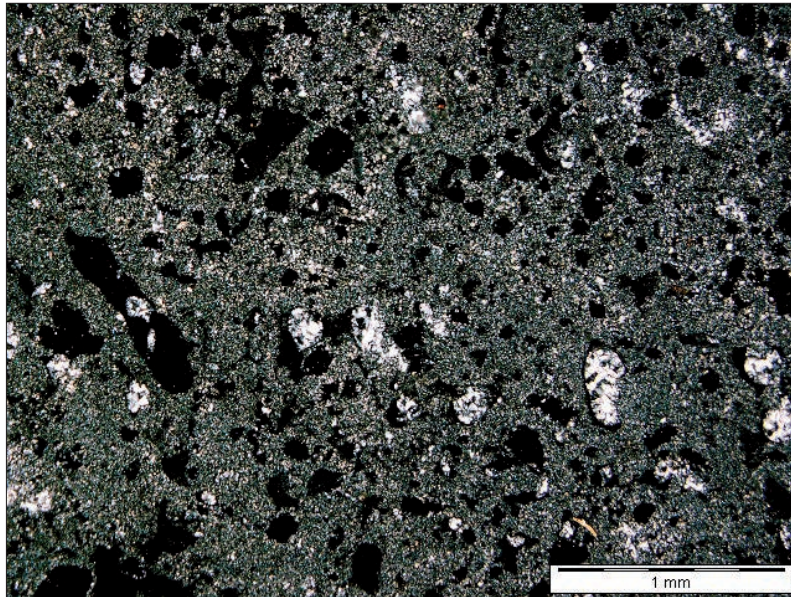
Fot. 7.21. *Klinkieria „Oldrzychów”*. Kopalnia iłów poznańskich (odmiana płomienista) w Słowianach koło Nowogrodzca (Dolny Śląsk); fragment ściany eksploatacyjnej



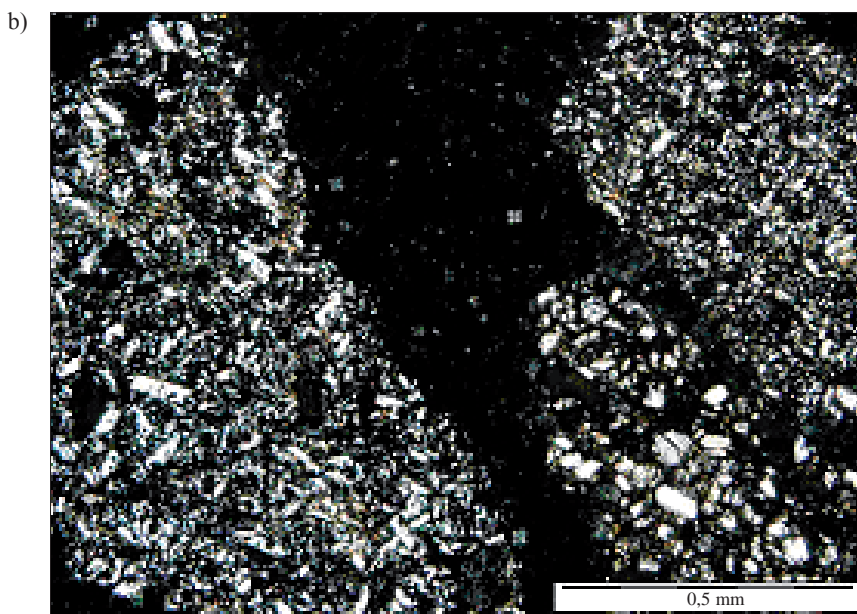
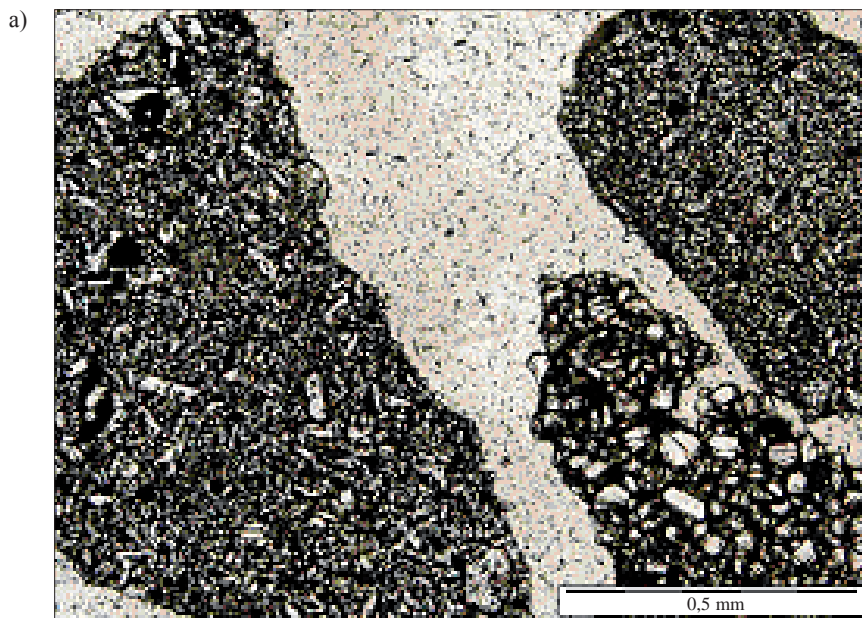
Fot. 7.22. *„Leier Tarnów”* Kopalnia iłów krakowieckich Wola Rzędzińska (woj. małopolskie). Stan z 2006 r.



Fot. 8.1. Boksyt surowy Penelopa (Grecja). Widoczne ooidy tlenkowych i wodorotlenkowych minerałów glinu. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 8.2. Boksyt surowy Gujana. Widoczna struktura mikro- i kryptokrystaliczna. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



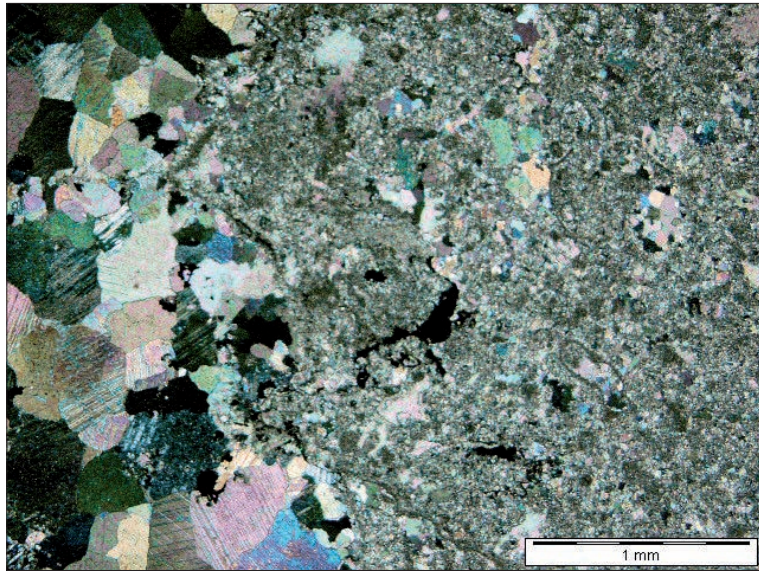
Fot. 8.3. Boksyt kalcynowany JX z zakładu w prowincji Shanxi (Chiny). Widoczne drobnoziarniste skupienia korundu, mullitu i fazy szklistej, niekiedy większe kryształy korundu. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Jeden polaroid (a) i polaroidy x (b)



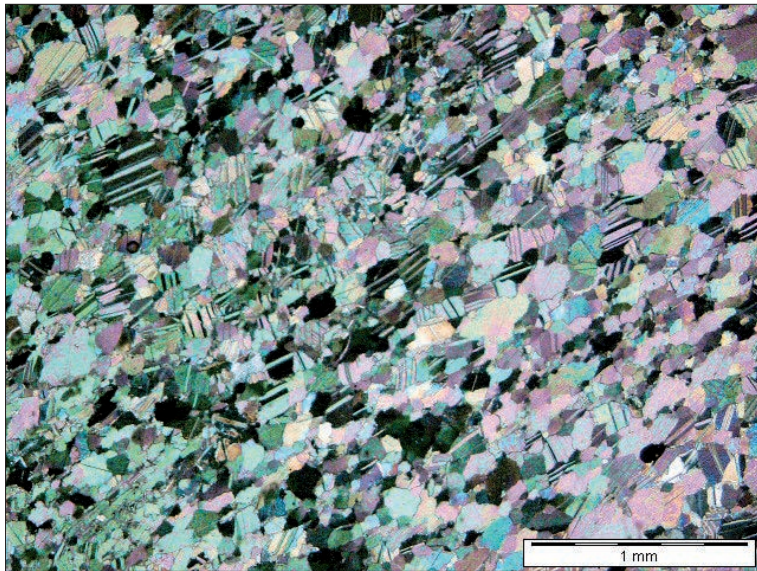
Fot. 8.4. Chodnik w jednej z podziemnych kopalń boksytu w prowincji Shanxi (Chiny)



Fot. 8.5. Piec szybowy do kalcynacji boksytu w prowincji Shanxi (Chiny)



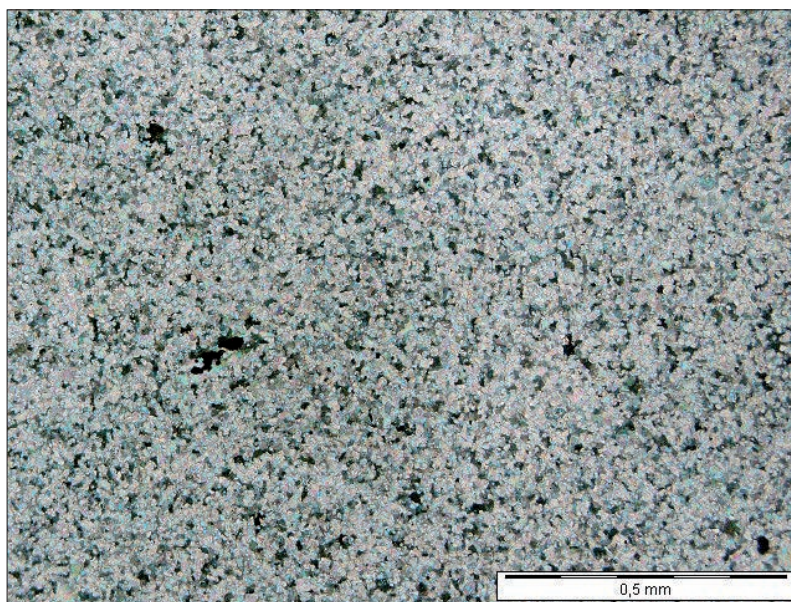
Fot. 9.1. Wapień dewoński Trzuskawica k. Kielc. Kontakt grubokrystalicznej żyły kalcytowej (z lewej) z wapieniem mikrytowym. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



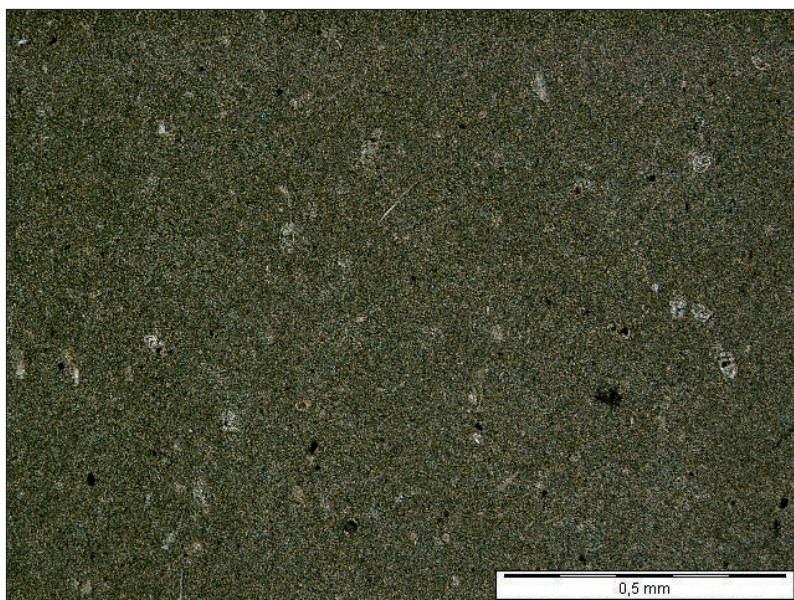
Fot. 9.2. Wapień krystaliczny Wojcieszów (Dolny Śląsk). Grubokrystaliczny kalcyt wykazujący często polisyntetyczne zbliźniczenia. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 9.3. Zakłady Wapiennicze „Wojcieszów”. Kopalnia wapienia Połom w Wojcieszowie (Dolny Śląsk). Stan z 1994 r.



Fot. 9.4. Wapień triasowy Górazdze o charakterze mikrytowym. Widoczny drobnoziarnisty kalcyt oraz pory (czarne obszary) o zróżnicowanej wielkości. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



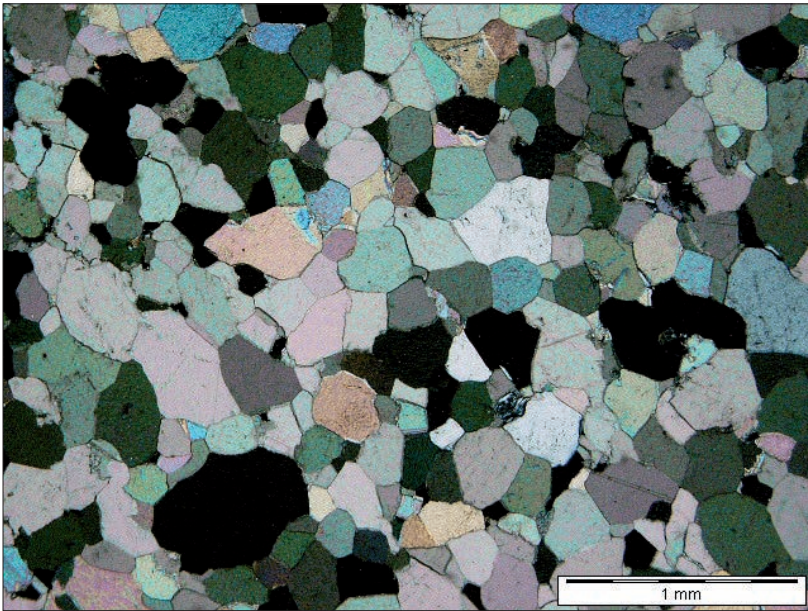
Fot. 9.5. Kreda pisząca Chelm. Mikro- i kryptokrystaliczny kalcyt z widocznymi gdzieniegdzie ciemnymi szczątkami organicznymi. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



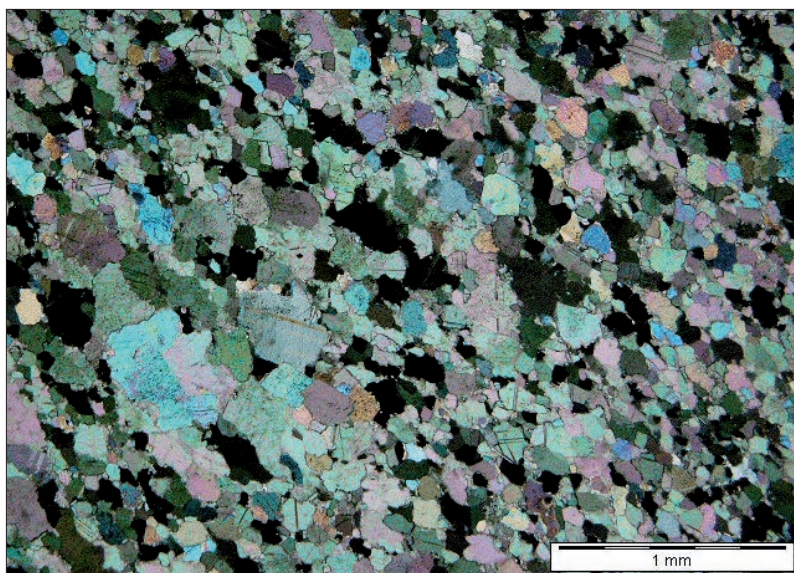
Fot. 9.6. Firma „Lafarge Cement”, Cementownia Małogoszcz (woj. świętokrzyskie). Stan z 2006 r.



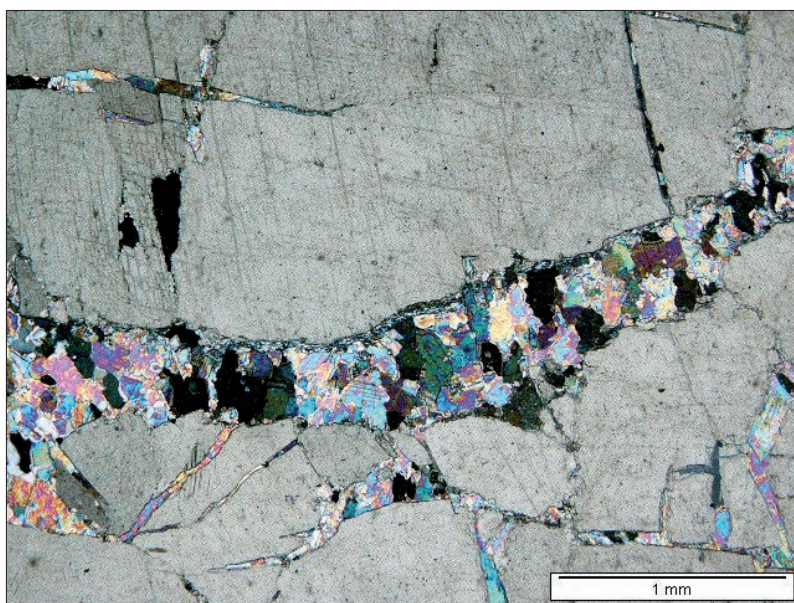
Fot. 10.1. *Jeleniogórskie Kopalnie Surowców Mineralnych.* Kopalnia marmuru dolomitowego w Rędzinach k. Kamiennej Góry (Dolny Śląsk). Stan z 1994 r.



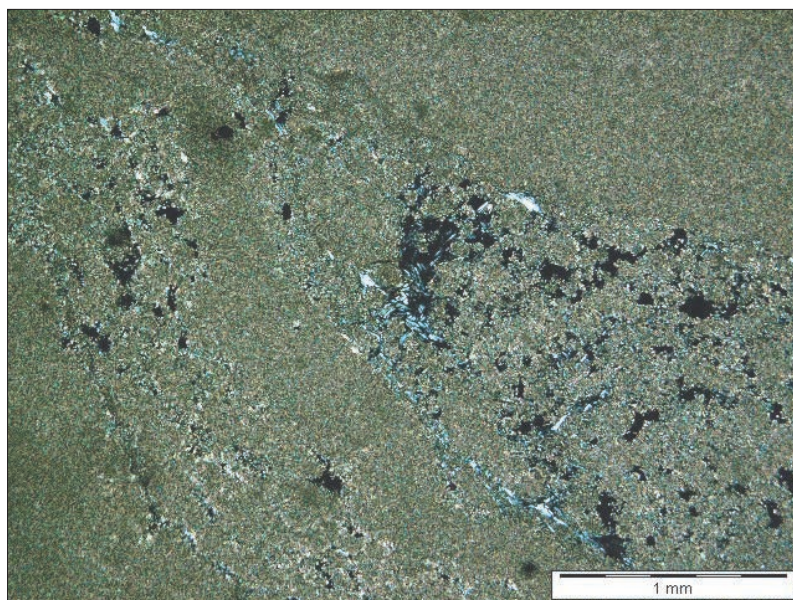
Fot. 10.2. Marmur dolomitowy Rędziny. Widoczne kryształy dolomitu o zróżnicowanej wielkości dochodzącej do 0,5 mm. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 10.3. Marmur dolomitowy Odrzychowice. Widoczne kryształy dolomitu o zróżnicowanej wielkości, najczęściej rzędu 0,1 mm. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



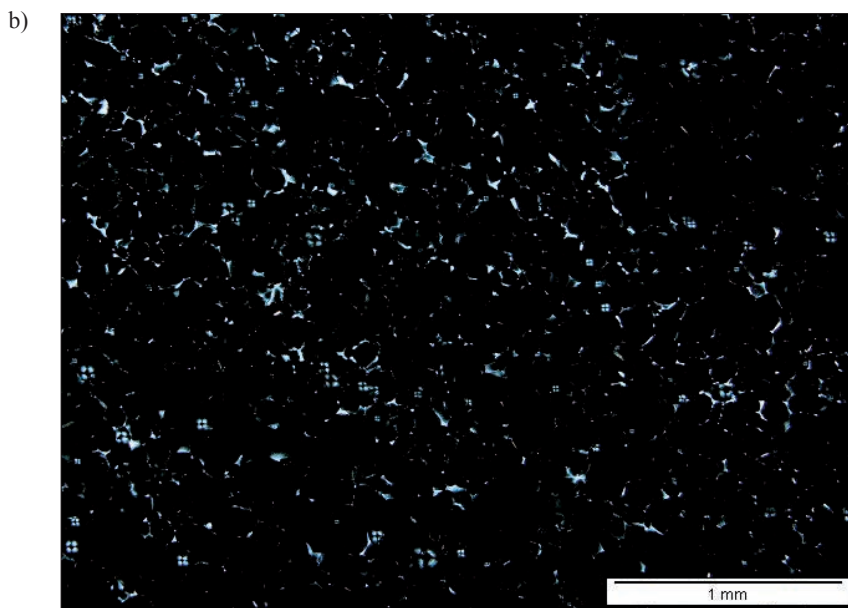
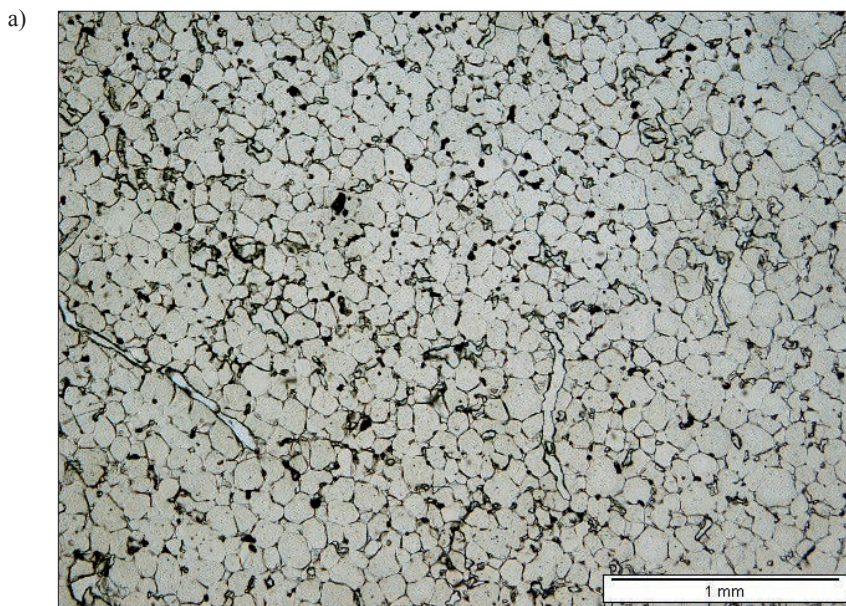
Fot. 10.4. Magnezyt krystaliczny Lubenik (Słowacja). Skala o strukturze gruboziarnistej z widoczną żyłką odmiennie zorientowanego, drobnoziarnistego magnezytu. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



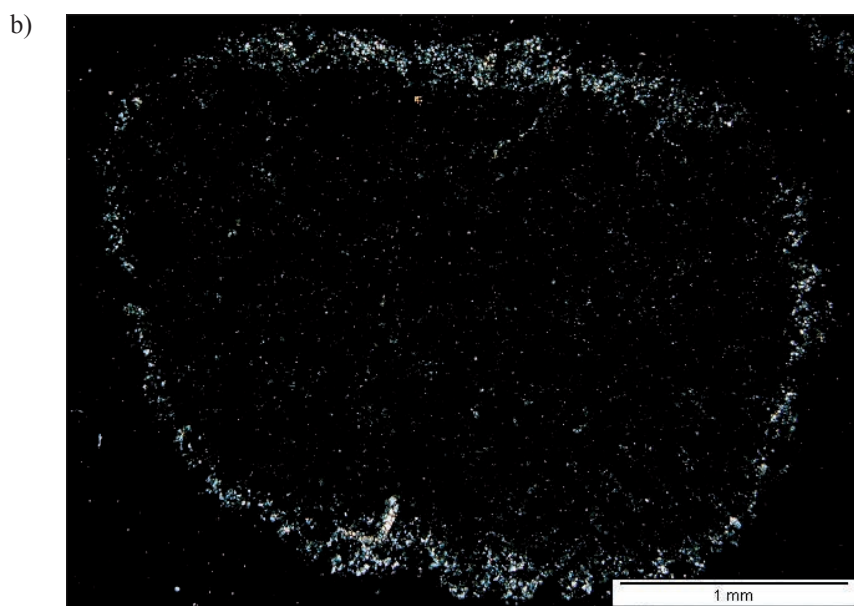
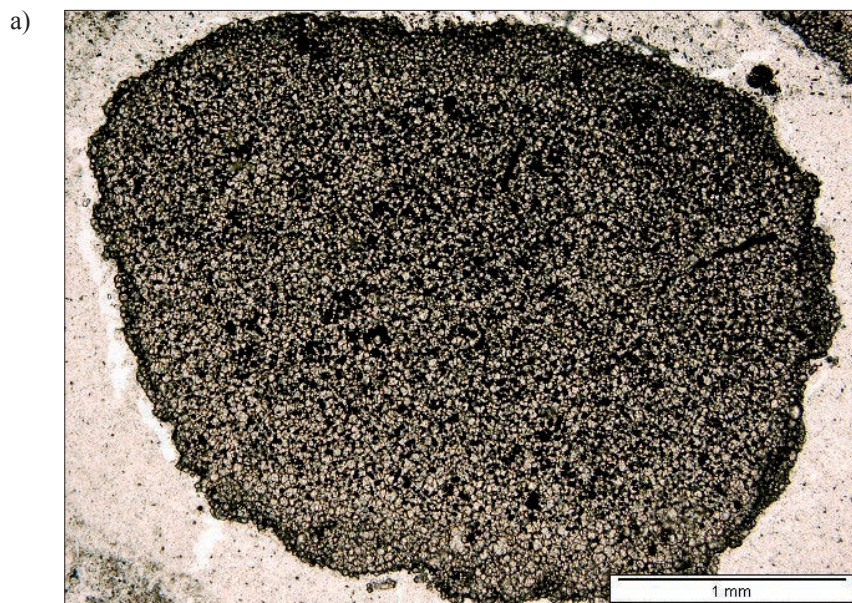
Fot. 10.5. Magnezyt zbity Braszowice. Widoczne bardzo drobne, niekiedy submikroskopowe ziarna magnezytu z podrzędnie występującymi minerałami grupy serpentynu. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



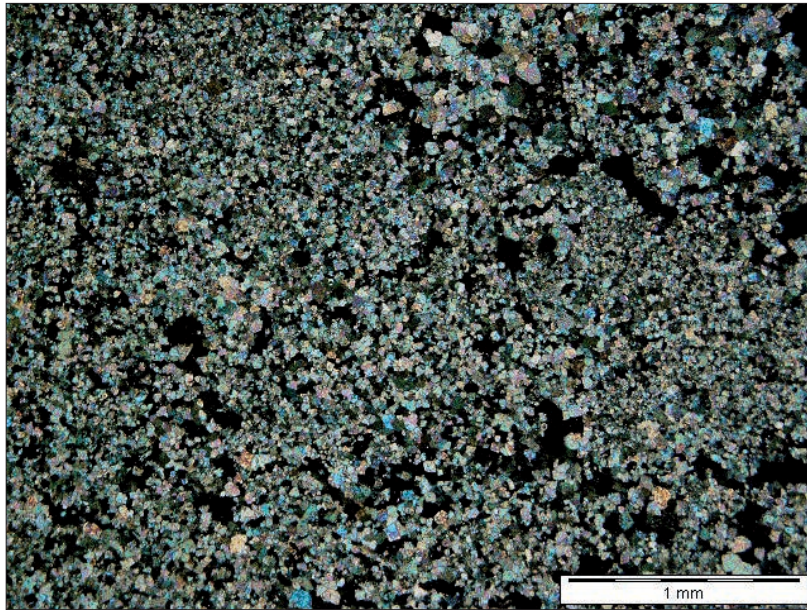
Fot. 10.6. Zakład Magnezytowy „Grochów”. Kopalnia magnezytu Braszowice (Dolny Śląsk). Stan z 2005 r.



Fot. 10.7. Klinkier magnezytowy Liaoning 90/15 (Chiny). Kryształy peryklazu z podrzędnie występującymi wtrąceniami fazy krzemianowej (jasna barwa w obrazie przy skrzyżowanych polaroidach). Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Jeden polaroid (a) i polaroidy x (b)



Fot. 10.8. Klinkier magnezytowy MK4 (b.Jugosławia). Agregat ziaren peryklazu z anomalną ich anizotropią widoczną na obrzeżu. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Jeden polaroid (a) i polaroidy x (b)



Fot. 10.9. Dolomit triasowy Żelatowa. Ziarna dolomitu o zróżnicowanej wielkości z widocznymi między nimi porami (czarne pola). Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x



Fot. 11.1. ZPG „Dolina Nidy”. Kopalnia gipsu Leszcze (woj. świętokrzyskie). Stan z 2006 r.



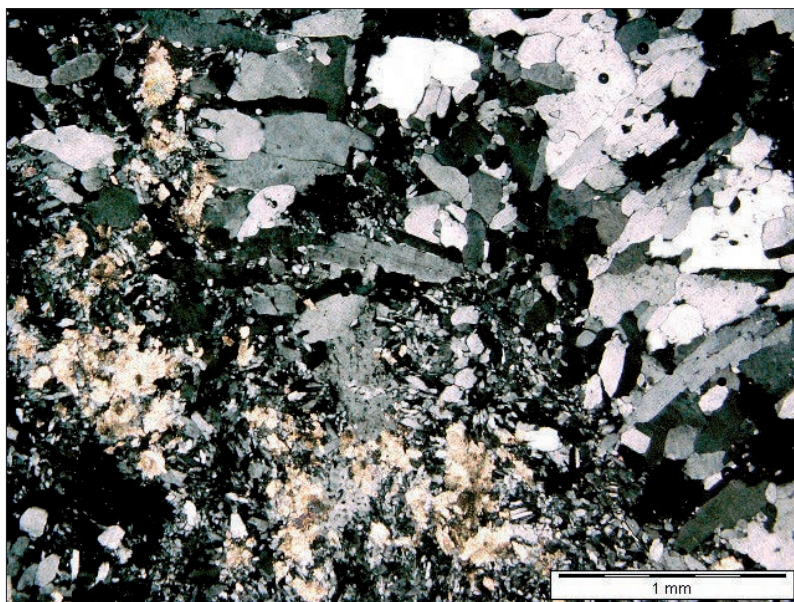
Fot. 11.2. *Kopalnie Gipsu i Anhydrytu „Nowy Łądek”.*
Kopalnia podziemna anhydrytu Nowy Łądek w Niwnicach (Dolny Śląsk). Stan z 2006 r.



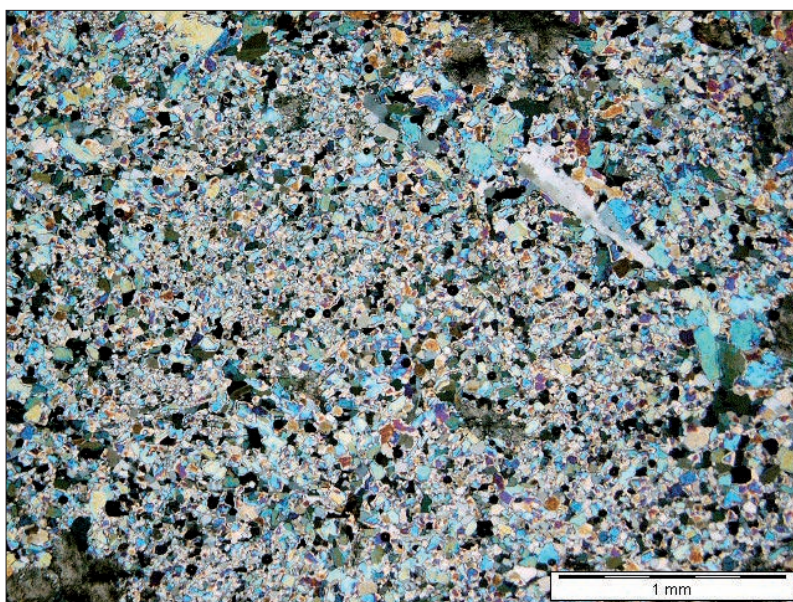
Fot. 11.3. *ZPG „Dolina Nidy”.*
Zakład kalcynacji gipsu w Leszczach (woj. świętokrzyskie). Stan z 2005 r.



Fot. 11.4. Kopalnie Gipsu i Anhydrytu „Nowy Łąd”.
Przemiałownia anhydrytu na terenie zakładu Nowy Łąd w Niwnicach (Dolny Śląsk). Stan z 2006 r.



Fot. 11.5. Skała anhydrytowo-gipsowa ze złoża Nowy Łąd. Drobne ziarna anhydrytu (z lewej) oraz duże ziarna gipsu (z prawej). Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x

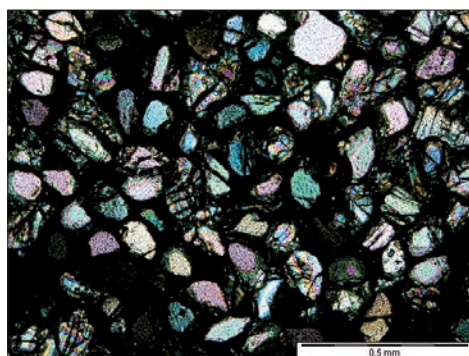


Fot. 11.6. Skała anhydrytowa ze złoża Nowy Łąd. Ziarna anhydrytu o zróżnicowanej wielkości, zwykle rzędu 0,05 mm.
Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny. Polaroidy x

a)



b)



Fot. 12.1. Piasek cyrkonowy australijski. Widoczne niemal wyłącznie obtoczone ziarna cyrkonu o silnym reliefie i żywych barwach interferencyjnych. Mikrofotografia – mikroskop polaryzacyjny.
Jeden polaroid (z lewej) i polaroidy x (z prawej)

Skorowidz

A

agregaty kolumnowe 115
aktywacja kwasowa 112
aktywacja termiczna 112
alabaster 153
albit 75–78, 82, 177, 181, 196, 229
alit 137, 222
alumina 119, 120, 122, 126
alumina topiona brązowa 126
amfibole 23, 26, 59, 62, 79, 159, 175, 225, 233
analiza granulometryczna 8, 47, 53
analiza jakościowa 30, 31
analiza planimetryczna 21
analiza rentgenograficzna 28–30, 33, 37, 38, 39, 45, 116, 130, 139, 151, 234
analiza sitowa 47–49
analiza termiczna 39–45, 72, 127, 130, 139, 151, 206, 207, 212, 214, 223, 224
analizator 21
anataz 42, 45, 62, 64, 91, 108, 119, 121, 127, 161, 165, 172, 180, 183, 228
andaluzyt 62, 73, 119, 120, 122–125, 174, 180, 190, 228
anhydryt 153–155, 157–160, 173, 180, 187, 225, 271, 272, 273
anhydryto-gipsy 154
anortyt 24, 75, 76, 78, 80, 177, 181, 196, 211
antypertyty 76, 222, 232
arkoza 79, 95, 222

B

baddeleyit 161, 163–165, 181, 182
balsam kanadyjski 18, 19, 23, 24, 222
barwa własna 172–177
barwniki ceramiczne 162
barwa interferencyjna 13, 19, 24, 25, 28, 72, 138, 150, 178, 273
barwa pleochroiczna 21, 23
beidellit 88, 180, 192, 211
belit 222
bentonit 91, 111–115
bentonity modyfikowane 112
białość po wypaleniu 92, 93, 95, 96
biotyt 21, 32, 62, 78, 79, 111, 176, 180, 194, 248
boehmit 45, 119, 121, 122, 127, 173, 180, 184, 202
boksyt 41, 43, 45, 46, 119–128, 222, 259, 260, 261
boksyt kalcynowany 119, 120, 122, 123, 125–128, 260
boksyt niskożelazowy 120, 122
boksyt surowy 45, 46, 119, 120–122, 125–127, 259
boksyt wysokożelazowy 120–122
breunneryt 146, 222
brookit 42, 62, 172, 180, 183
brownmilleryt 147, 222
budowa agregatowa 61, 72
budowa mozaikowa 61, 72, 222
budowa pasowa 76, 77, 223

C

cechy optyczne 13, 72, 73, 159, 171, 172
cegła 92, 101, 104
cement 45, 69, 91, 92, 95, 119, 120–122, 127, 133, 135–138, 156, 157
cement glinowy 45, 119–122, 124, 127
cement portlandzki 133, 135–138, 222
centrowanie mikroskopu 21
ceramika budowlana 81, 92, 100–107
ceramika PLZT 162
ceramika PZT 162
ceramika sanitarna 92, 100
ceramika szlachetna 59, 70, 71, 82, 92, 95, 112, 114
chalcedon 59, 60, 69, 72, 73, 119, 134, 135, 146, 176, 228, 229, 243
chalcedonit 59, 60, 65, 68, 69, 74, 243
chloryt 33, 40, 88, 107, 108, 111, 116, 135, 175, 192, 212
ciało krystaliczne 9, 28, 29
cristobalit 32, 33, 65–67, 69, 97, 111, 114, 115, 124, 177, 180, 195, 211
cyanit 119, 124, 125, 174, 181, 190, 228
cyrkon 24, 62, 64, 65, 73, 161–166, 174, 180, 188, 228, 273
cyrkonja syntetyczna 161, 162, 164, 165
cyrkonian wapnia 161
cyrkonie niestabilizowane 164
cyrkonie stabilizowane 164

D

dachówki 92, 104
defekty strukturalne 61, 62, 72
defekty ziaren 60, 61
dehydratacja 42–44, 126, 154, 156, 160, 208–211, 223
dehydroksylacja 41–45, 75, 126, 127, 200–203, 209–211, 223
dekarbonatyzacja 146, 223
derywatograf 41
desulfogipsy 153, 155, 223
detekcja filmowa 29, 30
detekcja licznikowa 29, 30

diadochia 34, 90, 144, 151, 223
diadochia heterowalentna 223
diadochia izowalentna 34, 223
diagram Michel Levy'ego 25, 178
diagram Tokarskiego 106
diagram Winklera 103, 104, 223
diaspor 119, 121, 122, 125, 127, 172, 180, 184, 201, 202
dickit 88, 89, 99, 180, 191
dolomit 32, 40, 43, 91, 102, 107, 108, 130, 131, 133, 134, 136, 138, 139, 141–150, 153, 154, 160, 173, 181, 186, 205, 223, 227, 228, 232, 265, 266, 270
dolomity ankerytowe 146, 148
dolomity dewońskie 144, 149, 150
dolomity diploporowe 149, 150, 223
dolomity kruszczońskie 149, 150, 223
dolomity pierwotne 141
dolomity prażone 141, 145–150
dolomity surowe 145, 148
dolomity triasowe 144, 149, 150, 223, 270
dolomity wtórne 141, 144
domieszka izomorficzna 45, 96, 143, 162, 225
dwójłomność 15, 17, 24, 25, 72, 139, 159, 172–178
dyfrakcja promieni rentgenowskich 28
dyfraktogram rentgenowski 31–33, 36, 64, 69, 94, 107, 108, 115, 116, 121, 123, 127, 130, 136, 139, 142, 147, 166
dyfraktometr 29
dyfraktometria rentgenowska 29, 72, 73, 115, 127, 138, 150, 159, 165
dysocjacja termiczna 41–45, 139, 206, 207, 224
dysten 119, 124, 174, 190, 228

E

elektrokorund 119, 125, 126, 224
elektrokorund normalny 125, 126

F

faza krystaliczna 9, 13, 25, 26, 33, 228, 230
ferryt 122, 146, 147, 150

flotacja 10, 62, 71, 83, 84, 165, 224
fonolit 78, 224
forsteryt 34, 35, 150, 181, 189
fosfogips 153, 157, 159
frakcja ilasta 54, 224
frakcja mułkowa 54, 106
frakcja piaszczysta 54, 95
frakcja pyłowa 54
frakcja żwirowa 54

G

gibbsyt 45, 119, 121, 122, 125, 127, 172, 180, 184, 200
gips 42, 43, 91, 102, 108, 121, 127, 153, 154–160, 173, 180, 186, 208, 223–225, 230, 270–272
gips kalcynowany 157, 224
gips prażony 154, 157, 224
gipso-anhydryty 154
gipsy FGD 155, 224
gipsy nadnidziańskie 154, 157
gipsy selenitowe 153, 157
gipsy syntetyczne 155, 156, 159, 223, 224, 230
gipsy zbite 153, 154, 157
glina 91, 106, 224, 225
glinian trójwapniowy 147
glinka 91
glinka bolesławiecka 99
glina lessowa 106
glina zwałowa –106, 225
goethyt 42, 43, 45, 91, 95, 107, 119, 121, 127, 129, 132, 139, 143, 173, 180, 185, 203
granaty 24, 62, 73
granit 78, 79, 82–84, 95, 225, 227, 229, 231, 245–247
gres porcellanato 79, 82, 96, 100, 225, 244
grys skaleniowo-kwarcowy 72, 83, 145, 225

H

haloizyt 88, 89, 180, 192
hematyt 42, 68, 91, 95, 107, 108, 119, 121, 129, 132, 136, 139, 143, 144, 181, 182, 228, 248

herapatyt 17, 21
histogram 52, 54
hydrargilit 119, 172, 184, 200
hydroklasyfikacja 10, 64–65, 225
hydromiki 88, 89

I

illit 32, 33, 40, 43, 73, 88, 89, 91, 95–97, 99–101, 106–108, 111, 115, 116, 135, 136, 175, 180, 192, 200
ilmenit 62, 73, 161, 165, 181, 183, 228
ił 67, 69, 91, 92, 96–101, 104–111, 113, 136, 158, 212, 214, 224, 225, 229, 232, 251–258
iłowek 106, 225
ił bentonitowy 91, 111, 113
ił biało wypalający się 91, 92, 96, 97, 99, 100, 251–253
ił jaroszewski 98–100
ił kaolinitowy 91, 96, 97, 99, 100, 254, 255
ił montmorillonitowy 91, 111, 113
iły ceramiki budowlanej 91, 92, 101
iły jurajskie 104, 106, 108, 109
iły kamionkowe 91, 96, 98–101
iły krakowieckie 107, 108, 258
iły morskie 104–106
iły ogniotrwale 96–100
iły poznańskie 101, 104, 105, 107, 108, 110, 111, 113, 258
iły triasowe 100, 104, 106, 108, 256, 257
iły zastoiskowe 104–106, 110, 225
iłowiec 91, 225
indykatrysa 15, 16
inkluzyje ciekłe 61, 62, 225
inkluzyje gazowe 61, 62, 225
intensywność refleksu 29, 94, 116, 139
interferencja 29
interwał pęcznienia 109, 111
interwał spiekania 101, 110

K

kalcynacja 122, 125, 125, 126, 145, 225–227, 261, 271

- kalcyt 17, 32, 40, 42, 43, 73, 91, 101, 102,
 107, 108, 110, 111, 129–131, 134–136,
 138, 139, 142–144, 153, 154, 160, 173,
 181, 185, 204, 226, 228, 229, 232, 234,
 262–264
 kamień dolomitowy 149
 kamień gipsowy 157
 kamień kwarcowy 72
 kamień wapienny 134
 kaolin 44, 52, 88, 91–93, 95–97, 112,
 115–117, 122, 226, 230, 248, 250, 253
 kaolin osadowy 95, 226
 kaolin pierwotny 88, 92, 95, 226, 248
 kaolin surowy 95, 115–117
 kaolin szlamowany 52, 53, 92, 93, 95, 96,
 112, 230
 kaolin wtórny 92, 95, 226
 kaolinit 32, 33, 40–44, 64, 73, 80, 88, 89,
 91–97, 99–101, 107, 108, 115, 116, 118,
 119, 121, 135, 175, 180, 191, 209, 210,
 226, 248, 249, 254, 255
 kaolinit D 41, 89, 97, 180, 191
 kaolinit Tc 41, 89, 95, 180, 191
 karbonatyty 161
 kąt odbłyску 28, 29, 31, 37
 kąt ściemniania światła 13, 24, 26
 kąt znikania światła 24, 26
 keramzyt 109–111
 klasa piasku 61, 63, 64
 klasyfikacja ziarnowa 10, 83, 226
 klinkier cementowy 135–137, 222, 226
 klinkier dolomitowy 146, 147
 klinkier magnezjowy 145, 226, 227
 klinkier magnezytowy 34, 45, 145, 150,
 226, 227, 268, 269
 klucz rentgenowski 31, 180
 komórka elementarna 34, 35
 koncentrat baddeleyitu 161, 163, 165
 koncentraty cyrkonowe 161–165
 koncentraty skaleniowe 83, 84
 konkrecje krzemienne 135, 226, 227
 kopalina użyteczna 10
 korund 122, 123, 125, 126–128, 161, 172,
 181, 182, 224, 228, 260
 kreda pisząca 129, 133, 135, 137, 138, 226
 kruszenie 10, 64, 65, 83, 125, 132, 157,
 239
 kruszywo lekkie 91, 92, 109–111
 krystalit 29, 37, 159, 227
 krystobalit → cristobalit
 kryształ 9, 13, 14–17, 22–26, 28, 37, 45,
 61, 72, 76, 143, 144, 146, 150, 151, 153,
 157, 159, 162, 164, 206, 222, 223, 227,
 228, 230–232, 234, 260, 265, 266, 268
 kryształy mieszane 76
 kryształy optycznie anizotropowe 15, 17,
 23–25
 kryształy optycznie izotropowe 14, 24
 krzemian dwuwapniowy 146, 147
 krzemian trójwapniowy → alit
 krzemienie 135, 226, 227
 krzywa DTA 40, 41, 43–45, 73, 127, 151,
 200–203, 205, 207, 208, 210, 213
 krzywa kalibracyjna 36, 151
 krzywa kumulacyjna 52, 54
 krzywa populacyjna 52, 54
 krzywe wypalania 102, 103
 ksenotym 62, 64, 165, 173, 180, 188, 228
 kwarc 21, 24, 25, 31, 32, 33, 40, 42–45,
 59–73, 75, 78–80, 82–85, 91, 95–97,
 99–101, 107, 108, 111, 115, 119, 121,
 123, 127, 130, 134–136, 139, 142–144,
 146, 153, 154, 157, 159, 160, 165, 176,
 180, 194, 213, 222, 225, 227, 229–231,
 233, 239–244, 248
 kwarc żyłowy 59, 60, 65, 68, 70, 71, 228,
 243, 244
 kwarcyty 59, 60, 65, 67, 68, 71, 227, 241,
 242
 kwarcyty cementowe 67, 68, 227
 kwarcyty kontaktowe 67
 kwarcyty krystaliczne 67, 68, 242
 kwarcyty podstawowe 67
L
 lampa rentgenowska 29, 37
 lepkość 49, 51, 81, 82, 85, 86, 162, 234
 leucyt 75, 77, 80, 177, 180, 197
 leucytyty 78

leukogranity 78, 83, 227, 245, 246
liczba Reynoldsa 50, 231
licznik Geigera-Müllera 29
licznik scyntylacyjny 29
lupa binokularna 62, 72, 73, 227, 228

Ł

łupek ilasty 91, 106, 158, 225, 227
łupek kwarcytowy 59, 60, 65, 69, 70, 227
łupek ogniotrwały 91, 97
łupliwość 13, 21–23, 72, 73, 78, 159,
172–177

M

magnetyt 62, 68, 73, 161, 165, 228
magnezja 145, 146, 149, 150, 161, 226,
227, 228
magnezja prażona 145, 149, 227, 228
magnezja topiona 145
magnezjoferryt 172
magnezyt 34, 36, 45, 141, 146, 151, 173,
181, 186, 206, 222, 227, 228, 266, 267
magnezyt kalcynowany 141, 228
magnezyt prażony 141, 145, 146, 149–151,
227, 228
magnezyt topiony 149, 228
magnezyty krystaliczne 34, 45, 146, 147,
149, 151, 206, 227, 266
magnezyty zbite 45, 146, 147, 149, 151,
206, 228, 267
margle 101, 107, 110, 129, 133, 135–140, 212
margle jurajskie 137
margle kredowe 137, 138
marmury dolomitowe 141–145, 228, 265,
266
marmury kalcytowe 129–131, 228
masy dolomitowe 148
masy formierskie 92, 112
materiały ogniotrwałe 34, 45, 59, 65,
67–70, 96, 97, 100, 119, 120, 122–126,
128, 141, 145–149, 161, 162, 164, 226,
227
materiały ściernie 79, 119, 120, 125, 126,
127, 162, 164

materiały wiążące 129, 133, 137, 138, 154
mączki cyrkonowe 161, 164
mączki dolomitowe 141, 142–144
mączki kwarcowe 71–73
mączki skaleniowe 84
mączki skaleniowo–kwarcowe 83, 85
mączki szklarskie 132, 144, 145
mączki wapienne 129–132, 142
mediana 54, 164
merwinit 146, 150, 174, 181, 189
metoda DSH 28–31, 223
metoda mokra wapienna 153, 155–157,
224
metoda proszkowa 28–31, 223
metoda wzorca wewnętrznego 33, 35, 36,
151
metoda wzorców 37
metody sedymentacyjne 47, 49, 50
mielenie 83, 132, 157
mieliwa 54, 70
miki 23, 59, 62, 71, 72, 78, 89, 91, 115,
116, 120, 130, 139, 142–144, 159, 176,
193, 225, 226, 231
mikroklin 24, 75–78
mikroskop polaryzacyjny 13, 17–21, 73
mikroskop wysokotemperaturowy 85, 86,
109
mineralizatory 67, 162, 228
minerał 9, 10, 13, 18, 19, 21–27, 30–33,
40, 42–45, 60, 62, 64, 65, 69, 71–73,
75, 77–79, 87–95, 100, 101, 106–109,
111–113, 115, 118–120, 122–125–132,
134, 135, 138–144, 146, 147, 151, 153,
154, 157, 159–162, 164, 165, 172–177,
179, 199–203, 209, 211, 212, 222–234,
259, 267
minerały ciężkie 62, 64, 65, 72, 73, 111,
135, 161, 164, 165, 228
minerały grupy SiO₂ 32, 33, 59, 65, 72,
119, 122, 123, 129, 134, 139, 146, 176,
194, 234
minerały ilaste 33, 43, 44, 60, 62, 73, 78,
88–92, 101, 106, 108, 109, 111, 115,
116, 123, 126, 129, 132, 134, 135, 139,
153, 154, 160, 175, 225

minerały mieszanopakietowe 33, 88, 92,
93, 100, 101, 108
minerały skałotwórcze 13, 59, 229
moda 54
moduł glinowy 135
moduł hydrauliczny 135
moduł krzemianowy → moduł krzemowy
moduł krzemowy 135
moduł nasycenia 135
monocyty 62, 64, 165, 173, 181, 188, 228
monokrzemian wapnia → ortokrzemian
wapnia
monticellit 123, 145, 150, 174, 181, 189
montmorillonit 32, 40, 42, 88, 90, 91, 111,
113–115, 136, 175, 180, 192, 211
mrozoodporność 102, 226
mullit 44, 80, 81, 97, 120, 122–128, 174,
180, 191, 244, 260
muskowit 24, 32, 60, 68, 69, 78, 90, 96, 99,
176, 180, 193

N

nadawa 49
naziarno 49, 134, 229
nanokompozyty 113
nasiąkliwość 98, 99, 101–103, 108, 226,
230
nawozy magnezowe 149
nefelin 72, 75, 77–79, 82, 177, 181, 197
nefelinity 78
nakryt 89
nikol → pryzmat Nikola

O

obiektyw 19–21
ocieranie 62
odległość międzypłaszczyznowa 28, 29,
31, 88–90
odpady granitowe 84
odsierczanie spalin 153–157, 159, 223,
224, 230
ogniotrwałość 67, 70, 97, 98, 121, 148, 232
okular 19–21, 23, 26

opal 24, 33, 59, 60, 67, 69, 72, 73, 111,
134, 135, 146, 177, 228, 229
opoka 129, 133, 135, 137–139, 229
opoka lekka 60
optyka kryształów 13
organobentonity 113
ortoklaz 75, 76, 78, 177, 180, 195
ortokrzemian wapnia 147
oś krystalograficzna 15
oś optyczna 13, 15, 16, 21, 22, 24, 25

P

pakiet 43, 88–90, 113
palonka ogniotrwała 100
palonka wysokoglinowa 122
pasma dyfrakcyjne 32
pertyty 76, 229, 232, 247
peryklaz 34, 35, 135, 145, 150, 151, 172,
181, 182, 226–228, 268, 269
pęcznienie 109–111
piaski kwarcowe 59–65, 70, 95, 101, 165,
240
piaski szklarskie 9, 60–64, 71–73, 95, 96,
164, 239, 240
piaskowiec arkozowy 78, 229
piaskowiec kwarcytowy 59, 60, 68, 242
piaskowiec kaolinitowy 88, 92, 95, 248, 249
piece elektryczne 40, 126, 145, 161, 165,
228, 234
piece obrotowe 70, 110, 121–123, 134, 137
piece szybowe 121, 123, 134
pigmenty ceramiczne 162, 164
pik dyfrakcyjny 29–33, 35–37
pik egzotermiczny 40, 212
pik endotermiczny 45, 151, 205
pipeta Andreasena 50, 51
pirokseny 23, 24, 26, 59, 62, 79, 144, 174,
233
piryty 42, 44, 91, 102, 108, 135, 181, 185,
228
plagioklasy 26, 75–79, 223, 225, 233, 246,
247
plastyczność 47, 88, 90, 92–97, 99–101,
108, 111, 112, 114, 224, 225

pleochroizm 21–23, 172–177, 229
płaszczyzny sieciowe 28, 31, 35, 37, 115
płukanie 62, 67, 68, 96, 131, 132
płytki cienka 13, 18, 19, 22, 23, 25, 69,
72, 73
płytki ceramiczne 79, 82, 86, 92, 95, 96,
99, 100, 161, 162, 244
płyty gipsowe 154
płyty gipsowo–kartonowe 154, 157
podstawa 19, 20
podstawienia izomorficzne 62, 76
podziarno 49, 134, 230
pokrój 13, 22, 69, 73, 76, 81, 159, 230
polaroid 17, 18, 21–26, 61, 72
polaryzacja światła 16
polaryzator 17, 21
polaryzator Nicola → pryzmat Nicola
porcelana 70–72, 79–83, 86, 92, 230
porcelana elektrotechniczna 79, 81, 82
porcelana stołowa 79–81
porcelit 79, 92, 96, 230
powierzchnia rozwinięcia 61, 62
półporcelana → porcelit
prawo Snelliusa 14
prawo Stokesa 49, 50
preparat mikroskopowy 13, 18–21, 23–25,
222
preparat orientowany 30, 116
promień świetlny 13–15, 17, 19–22
promień świetlny spolaryzowany 14, 15, 17
promień nadzwyczajny 15
promień zwyczajny 15
próg wykrywalności 31, 32, 45, 73, 127,
139, 160
pryzmat Nicola 17, 21
przemiana polimorficzna 41–44, 62, 66, 70,
73, 213, 230
przeróbka mechaniczna 7, 83, 131, 143
pustaki 92, 104

R

reakcja egzotermiczna 40
reakcja endotermiczna 40, 205, 207
REA gipsy 155, 230

refleks 29–31, 36, 37, 73, 94, 115, 116,
139, 151, 160
reguła Vegarda 34
relief 13, 22–24, 72, 73, 150, 230, 273
relief dodatni 23, 150
relief ujemny 73, 230
rentgenografia 28–30, 32–34, 36–39, 43,
45, 47, 92, 116, 127, 130, 139, 143, 151,
165, 179, 180, 182, 223, 234
rozsiwanie na mokro 49
roztwór stały 26, 33, 34–36, 75, 76, 146,
151, 162, 164, 222, 223, 232
równanie Braggów-Wulfa 28, 29
różnicowa kalorymetria scanningowa 39,
223
różniczkowa analiza
termograwimetryczna 41, 44, 223
ruch laminarny 50
ruch turbulentny 50
ruchy Browna 50, 222
rutył 24, 42, 62, 64, 65, 68, 73, 161, 165,
172, 180, 183, 228
ryolity 78, 79, 230, 231

S

sanidyn 75–78, 111
SediGraph 50–53
selenit 153, 157
separacja elektromagnetyczna 62, 83, 85,
231
separacja magnetyczna 62, 83, 231
separator zwojowy 62, 165, 231
serpentyń 129–132, 139, 142–144, 146,
147, 176, 193, 267
serpentyń 146, 228
serycyt 60, 69, 70, 144, 231
sillimanit 119, 124, 125, 174, 180, 190
sita 48, 49, 228
skalenie 26, 32, 42, 59, 62, 65, 72, 75–87,
91, 107, 120, 135, 139, 159, 177, 195,
222, 224, 225, 226, 229, 231–233, 247
skalenie alkaliczne 76–78, 80, 222, 224
skaleniołce 75, 77–79, 82–84, 177, 197,
224

skała 9, 10, 13, 18, 19, 21, 59, 60, 62, 64, 65, 69, 72, 73, 78, 79, 88, 90, 91, 95, 111, 115, 119, 129, 131, 133, 135, 137, 138, 141, 149, 153, 154, 157–159, 161, 222–234, 266, 272, 273

skład fazowy 28, 34, 36, 39, 45, 122, 125, 127, 128, 134, 139, 150

skład mineralny 13, 21, 33, 43–45, 59, 64, 65, 69, 72, 73, 78, 79, 83, 88, 91, 92, 97, 99, 101, 107–109, 111, 115, 119, 124, 125, 127, 129, 135, 138, 141, 146, 150, 151, 154, 159, 165

skład ziarnowy 47, 18, 50–52, 54, 61, 103, 104, 121, 223

składnik mineralny 13, 43, 59, 64, 69, 78, 88, 97, 108, 119, 129, 135, 141, 146, 154, 229

skurczliwość całkowita 102, 103

skurczliwość suszenia 47, 101

smektyty 90–92, 96, 100, 101, 111–113, 116

smuga Beckego 24

sorbenty mineralne 112

sortowanie 64, 65

spalanie 41, 42, 44, 85, 101, 156, 159, 214

spiekanie 112, 145–147, 150, 214, 226–228, 232

spoiwa gipsowe 154, 224

statyw 19

staurolit 62, 73, 228

stolik przedmiotowy 19–21, 24, 72

stół koncentracyjny 62, 64, 232

substancja bitumiczna 153, 154, 233

substancja mineralna 9, 39, 59, 228, 233

substancja organiczna 42–44, 91, 97, 102, 108, 110–112, 214, 233

surowce ceramiczne 7, 10, 18, 19, 22, 23, 26, 32, 33, 36, 40–42, 171, 172, 199, 237

surowce chemiczne 9

surowce ilaste 41, 43, 88, 91, 92, 101, 102, 104, 109

surowce krzemionkowe 41, 59, 60, 66–68, 70–73

surowce kwarcowe 70

surowce mineralne 9, 10, 57

surowce mineralne pierwotne 9

surowce mineralne sensu largo 9

surowce mineralne sensu stricto 9

surowce siarczanowe 41, 153, 154, 157, 159, 160

surowce skaleniowcowe 82–84

surowce skaleniowe 75, 78–86, 230

surowce skaleniowo–kwarcowe 75, 82

surowiec niski 135, 136

surowiec wysoki 135, 136

syderyt 34, 40, 42–44, 95, 108, 115, 139, 146, 173, 181, 186, 207, 222, 248

syenit nefelinowy 78, 82

synteza 41, 42, 44, 126, 209, 210

szkiełko nakrywkowe 19

szkiełko podstawowe –18

szkliwo ceramiczne 69, 162

szkło 32, 80, 130

szkło kineskopowe 143

szkło płaskie 141, 224

szlamowanie 95, 112

szpat islandzki 17

szybkościowe wypalanie 82

Ś

ściemnianie faliste 61, 72, 233

śruba makrometryczna 20

śruba mikrometryczna 20

T

termiczna analiza różnicowa 39, 223

termodylatometria 39, 233

termograwimetria 39, 41, 43, 44, 116, 208, 223, 233

termopary 39, 40, 233

terra rossa 119, 233, 234

tlenek cyrkonu stabilizowany 162, 164, 165

tlenki barwiące 9, 60, 62, 70, 83, 92, 95, 96, 129, 131, 132, 144, 164

topniki 75, 79, 80, 84, 85, 124, 147, 162, 230

trachity 78, 79, 234
trydymit 33, 65–67, 177, 180, 194, 234, 241
trydimityzacja 66, 67, 234
tubus 19, 21, 22, 24
tufy 78, 111, 115
turmalin 62, 65, 69, 73, 228

U

urobek górniczy 10, 64, 83
utlenianie 41, 42, 44, 45, 233
uziarnienie 13, 30, 37, 44, 45, 47, 49, 51, 54, 60, 71, 78, 85, 88, 92, 93, 99, 110, 124, 135, 143, 162, 164, 228

V

vulpinit 153

W

waga sedymentacyjna 50, 51
wapienie 120, 121, 129–138, 144, 158, 226, 234, 262, 263
wapienie dewońskie 132–134, 137, 138, 262
wapienie jurajskie 132–134, 137, 138
wapienie kambryjskie 132, 133
wapienie karbońskie 138
wapienie triasowe 133, 135, 137, 138, 263
wapienie wojcieszowskie 130–132, 137, 262, 263
wapno 135, 135, 137, 145, 172, 181, 182, 234
wapno hydratyzowane 133, 234
wapno palone 133, 135, 234
wartość modalna 54
wiskozymetr rynnowy 85, 86
właściwości optyczne 15, 39
woda zarobowa 101
współczynnik załamania światła 13–15, 22–25, 72, 138, 150, 159, 172–177, 230

współczynnik załamania światła
bezwzględny 13
współczynnik załamania światła
względny 14
wrostki 61, 62, 72, 76, 143, 144, 153, 165, 225, 232
wymiana jonowa 112, 114
wyroby dolomitowe 147, 148
wyroby dolomitowo-cyrkonowe 161
wyroby kamionkowe 92, 96
wyroby klinkierowe 92
wyroby krzemionkowe 67–69, 249
wyroby sanitarne 92, 96, 161, 162
wyroby szamotowe 92
wyroby topione 161
wyroby wapiennicze 132, 137
wyroby wysokoglinowe 122, 124
wytrzymałość na ściskanie 101–103
wytrzymałość na zginanie 92, 93, 95, 97–99, 101, 112
wzbogacanie grawitacyjne 10, 64, 65, 165, 228, 234
wzór Braggów-Wulfa 28

Z

zakład przeróbki kopalni 10
załamanie światła 13, 14, 16, 17, 139
załamanie światła podwójne 14, 15, 17
załamanie światła pojedyncze 15
zbliżniaczenia 13, 23, 24, 26, 76, 159, 234, 262
zgład 18
ziemia krzemionkowa 60
ziemia okrzemkowa 60
zjawiska optyczne 13
złoże kopaliny 7, 10, 92, 95, 104, 237

Ż

żelazokrzem 71, 72, 136, 234
żyła kwarcowa 71, 227

