



Piotr WYSZOMIRSKI\*

## ***It z Borkowic (rejon opoczyński) jako wartościowy surowiec wielu dziedzin przemysłu ceramicznego***

Streszczenie: Kopalina ilasta z Borkowic zalega w jednym z licznych złóż rejonu opoczyńskiego udokumentowanych już w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego wieku dla potrzeb przemysłu szamotowych materiałów ogniotrwałych. Eksploatacja tego złoża nie została jednak podjęta ze względu na zmniejszające się wówczas zainteresowanie wyrobami szamotowymi oraz likwidację w roku 1991 Opoczyńskich Zakładów Materiałów Ogniotrwałych. Jej początek nastąpił dopiero w roku 2013 w wyniku uruchomienia wydobycia przez firmę WIS-Group sp. z o.o. z Opoczna.

W złożu Borkowice występuje głównie jasna i szara odmiana kopaliny ilastej, a także piaskowiec, który stanowi w nich przerosty. W jasnej odmianie ilitu dominuje kaolinit, zaś podrzędnymi składnikami są illit i kwarc. Odmiana ta wyróżnia się małą zawartością tlenków barwiących ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,87\%$  mas.,  $\text{TiO}_2 = 1,15\%$  mas.). Powoduje to, że jest też ona jasna po wypaleniu, stanowiąc pełnowartościowy substytut surowców ilastych importowanych w dużej ilości z Ukrainy. W szarej odmianie ilitu kaolinitowi towarzyszy większa ilość kwarcu, co znajduje odzwierciedlenie w składzie chemicznym i podwyższonej zawartości  $\text{SiO}_2$ . Korzystny skład mineralny i chemiczny, zwłaszcza jasnej odmiany ilitu z Borkowic, rzutuje na jego przydatność do produkcji płytek ceramicznych stanowiąc cenne uzupełnienie szczupłej krajowej bazy ilitów biało- i jasnowypalających się. Istnieją też przesłanki do wykorzystania tego surowca do produkcji metakaolinu, który jest coraz częściej wykorzystywany w wielu technologiach, m.in. do wytwarzania specjalnych gatunków cementu portlandzkiego oraz geopolimerów.

Słowa kluczowe: ilit kaolinitowy, glinki opoczyńskie, Borkowice, płytki ceramiczne

## ***The Borkowice clay (Opoczno region) as a valuable mineral raw material for various branches of ceramic industry***

Abstract: The clay raw material occurring in Borkowice belongs to clay resources of the Opoczno region and has got its deposit report prepared already in 1960s and 1970s for the industry of the chamotte refractories. However, exploitation of the deposit was not initiated then because of a falling interest in the chamotte materials and this

\* Prof. dr hab. inż., Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Tarnów; AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków; e-mail: pwysz@agh.edu.pl

trend resulted even in the closure of the Opoczno Refractories Plants in 1991. The manufacturing of ceramic ware began only in 2013 due to an activity of the *WIS-Group* Ltd. in Opoczno, which opened the clay mining in Borkowice.

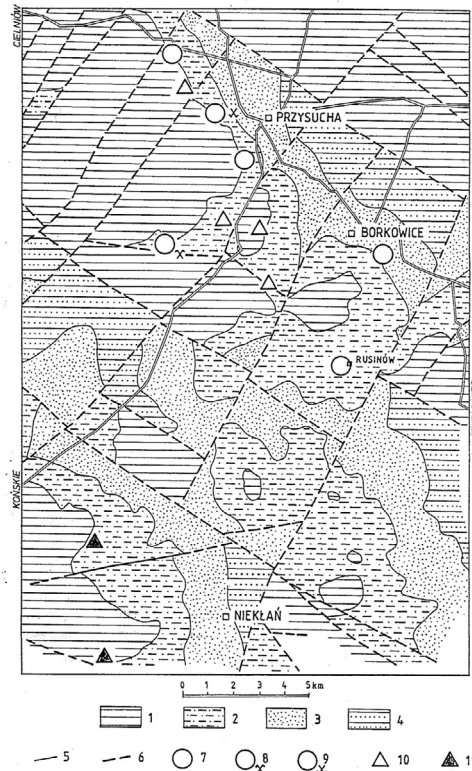
There are two clay varieties in the Borkowice deposit, whitish and grey, both containing sandstone intergrowths. In the whitish variety kaolinite is the prevalent mineral, with illite and quartz being minor components. The content of colouring oxides is markedly low ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.87 \text{ mass\%}$ ,  $\text{TiO}_2 = 1.15 \text{ mass\%}$ ) and fired products are light-coloured. This variety is thus a fully valuable substitute for the clay materials imported in considerable volumes from Ukraine. In the grey variety kaolinite is accompanied by higher amounts of quartz, which is reflected in elevated contents of  $\text{SiO}_2$  in chemical assays. The favourable mineral and chemical composition indicates, particularly in case of the whitish variety, its applicability to manufacture ceramic tiles. Due to it, the clay material from Borkowice is an important addition to the meager domestic basis of the clays that have white- and light-colour firing properties. Some of the features of the Borkowice clay indicate also that it may be a raw material to manufacture metakaolin, which is more and more often applicable to many technologies, for instance to produce special types of the Portland cement or geopolymers.

Keywords: kaolinitic clays, Opoczno clays, Borkowice, ceramic tiles

## **Wprowadzenie**

Iły kaolinitowo-illitowe wieku dolnojurańskiego – znane jako glinki opoczyńskie – od dziesiątków lat były eksploatowane w rejonie Opoczna i Przysuchy i wykorzystywane głównie jako surowce ogniotrwałe i kamionkowe. Występują one w obrębie serii rudonośnej (zarzeckiej) oraz w warstwach zagajskich. Pokłady tych iłów są niekiedy pozbawione minerałów żelaza. Przeważnie jednak przechodzą stopniowo wraz z zapadaniem warstw w łupki ilaste z syderytem. Pojawieniu się skupień tego minerału towarzyszy na ogół zanikanie lepszych gatunkowo odmian iłów i pogorszenie jakości kopaliny, co obserwuje się wraz ze wzrostem głębokości zalegania złoża. Powszechne wśród iłów rejonu opoczyńskiego zjawisko pogarszania się ich jakości wraz z zapadaniem warstw świadczy o tym, że w poziomach ilastych, które były intensywnie przemywane przez krążące wody o kwaśnym chemizmie następowało rozpuszczanie syderytu i odprowadzanie żelaza. Procesy te zachodziły zwłaszcza w obrębie wychodni iłów, do których krążące wody miały najłatwiejszy dostęp (Wyszomirski i Poręba 2000).

Eksploatacja iłów w omawianym rejonie była dawniej prowadzona głównie na potrzeby Opoczyńskich Zakładów Materiałów Ogniotrwałych i następnie – fabryk płytek ceramicznych zlokalizowanych w okolicy Opoczna. Surowiec ilasty wydobywano w takich kopalniach, jak: Jakubów, Rozwady-Mroczków, Żarnów, Żarnów II (Paszkowice) i Zapniów. Trzy pierwsze zostały zlikwidowane w latach 1971-1981, pozostałe zaś – w ostatnich latach. W okolicy Przysuchy (rys. 1) zostały już w latach sześćdziesiątych i siedemdziesiątych ubiegłego wieku udokumentowane liczne złoża kopalni ilastych dla potrzeb przemysłu szamotowych materiałów ogniotrwałych. Wśród nich największym pod względem wielkości zasobów jest złożo Borkowice-Radestów. Jego eksploatacja nie została jednak podjęta ze względu na zmniejszające się wówczas zainteresowanie wyrobami szamotowymi oraz likwidację w roku 1991 Opoczyńskich Zakładów Materiałów Ogniotrwałych. Działalność ta nastąpiła dopiero w roku 2013 w wyniku uruchomienia wydobywania przez firmę *WiS-Group* sp. z o.o. z Opoczna, która uzyskała koncesję na eksploatację złoża Borkowice II wydzielonego z najpłytszej, zalegającej w północno-zachodniej części złoża Borkowice-Radestów.



Rys. 1. Szkic geologiczny odkryty rejonu Przysucha – Niekłań (wg Ziomek (1995) oraz Cieśla i in. (1999), z uzupełnieniami Wyszomirskiego i Poręby (2000))

1 – utwory piaszczysto-mułowcowe z syderytami jury dolnej, młodsze od serii zarzeckiej (rudonośnej),  
 2 – utwory piaszczysto-mułowcowe z poziomami rud syderytowych oraz z ilami jasnowypalającymi się – seria zarzecka (rudonośna), 3 – piaskowce, piaskowce z mułowcami i wkładkami syderytów – seria skłobska (gromadzicka), 4 – piaskowce i piaskowce z mułowcami, mułowce i ilowce z syderytami – seria zagajska, 5 – granice warstw geologicznych, 6 – przypuszczalne uskoki i kontakty tektoniczne, 7 – złoża ilów jasnowypalających się rozpoznane szczegółowo, 8 – eksploatowane złoża ilów jasnowypalających się, 9 – złoża ilów jasnowypalających się, których eksploatacja została zaniechana, 10 – obszary badań zwiadowczych, w których stwierdzono przesłanki występowania ilów jasnowypalających się, 11 – obszary badań zwiadowczych, w których nie stwierdzono przesłanek występowania ilów jasnowypalających się

Fig. 1. Geological sketch-map of the Przysucha – Niekłań area [after Ziomek (1995) and Cieśla et al. (1999), supplemented by Wyszomirski and Poręba (2000)]

1 – sandy-aleuritic strata with Lower Jurassic siderites, younger than the ore-bearing Zarzecze Series, 2 – sandy-aleuritic strata with the horizons of siderite ores and light-firing clays = ore-bearing Zarzecze Series, 3 – sandstones, sandstones with mudstones and insets of siderites = Skłoby (Gromadzice) Series, 4 – sandstones and sandstones with mudstones, mudstones and claystones with siderites = Zagaje Series, 5 – geological borders, 6 – inferred faults and tectonic contacts, 7 – deposits of light-firing clays recognized in details, 8 – exploited deposits of light-firing clays, 9 – deposits of light-firing clays, whose exploitation has been abandoned, 10 – areas of initial prospecting, with the proven occurrence factors of light-firing clays, 11 – areas of initial prospecting, without the occurrence factors of light-firing clays

## 1. Metody i zakres badań

W złożu Borkowice występuje głównie jasna i szara odmiana kopaliny ilastej, a także piaskowiec, który stanowi w nim przerosty. Spotyka się także odmiany barwy intensywnie czerwonej oraz żółtej. Do badań przeznaczono reprezentatywne próbki jasnej (symbol 1B) i szarej (symbol 2B) odmiany iłu, które pobrano ze składowiska surowcowego w sierpniu 2014 r. Próbki te poddano następującym badaniom składu fazowego, chemicznego i ziarnowego:

- Analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym, na standardowych preparatach (grubość 0,02 mm), przy użyciu uniwersalnego mikroskopu polaryzacyjnego OLYMPUS BX 51 z kamerą BP12 do wykonywania mikrofotografii techniką cyfrową.
- Analiza rentgenograficzna metodą DSH przy użyciu dyfraktometru rentgenowskiego Philips X'Pert APD PW 3020 stosując następujące parametry pomiaru: promieniowanie  $\text{CuK}\alpha$ , refleksyjny monochromator grafitowy, napięcie lampy 35 kV, prąd lampy 30 mA, rejestracja krokowa: krok =  $0,05^\circ 2\theta$ , czas zliczania przypadający na jeden krok = 1 sek. Analizę rentgenograficzną wykonano stosując metodykę podaną przez Brindley'a i Browna (1980). Polega ona na wykonaniu analiz próbki surowej w stanie powietrznie suchym, po jej nasyceniu glikolem etylenowym i po prażeniu w temperaturze  $550^\circ\text{C}$ . Taki tok postępowania jest niezbędny z uwagi na często zachodzącą koincydencję refleksów rentgenowskich, które pochodzą od różnych minerałów ilastych.
- Analiza termiczna przy zastosowaniu urządzenia firmy Netsch (Niemcy), które umożliwia równoczesne wykonanie termicznej analizy różnicowej DTA, analizy termogravimetrycznej TG i różniczkowej analizy termogravimetrycznej DTG. Warunki przeprowadzonych pomiarów były następujące: zakres temperaturowy:  $25\text{--}1000^\circ\text{C}$ , szybkość ogrzewania: 10 K/min, atmosfera pomiaru: powietrze, rodzaj tygla:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
- Analiza chemiczna w odniesieniu do pierwiastków głównych i podrzędnych przy wykorzystaniu metody ICP AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectroscopy*) oraz pierwiastków śladowych (metody ICP AES oraz INAA, tj. *Instrumental Neutron Activation Analysis*).
- Analiza granulometryczna przy wykorzystaniu analizatora wielkości cząstek Mastersizer 2000, działającego na zasadzie dyfrakcji laserowej. Urządzenie to umożliwia pomiar wielkości ziaren w zakresie od 0,02 do 2000  $\mu\text{m}$ .
- Pomiar powierzchni właściwej metodą BET za pomocą aparatury ASAP 2010 produkcji firmy Micromeritics (USA).

Ponadto oznaczono podstawowe, ceramiczne właściwości technologiczne, takie jak: woda zarobowa, skurczliwość suszenia, wytrzymałość mechaniczna na zginanie po wysuszeniu w  $110^\circ\text{C}$ , ogniotrwałość zwykła, skurczliwość wypalania, nasiąkliwość wodna i gęstość pozorna po wypaleniu w  $1250^\circ\text{C}$  oraz określono parametry barwy po wypaleniu w tej samej temperaturze. Cztery pierwsze badania wykonano na próbkach, które formowano z masy plastycznej, pozostałe zaś – na pastylkach o średnicy 30,4 mm prasowanych z mas półsuchych o zawartości wody ok. 5%. Oznaczenia te przeprowadzono na podstawie metodyki przedstawionej w odpowiednich normach (BN-82/7001-08, BN-83/7011-22, BN-83/7011-31, BN-85/7011-11, PN-EN 993-12:2000). Pomiar barwy został przeprowadzony za pomocą przenośnego spektrofotometru Konica Minolta CM-700d oraz programu komputerowego SpectraMagic, a uzyskane wyniki podano w przestrzeni barw CIELab w postaci

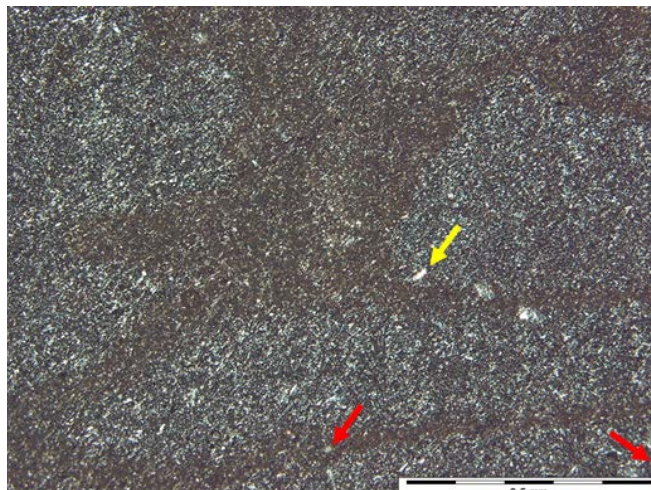
trzech składowych: L – jasność (0-100%), a – barwa od zielonej ( $a < 0$ ) do czerwonej ( $a > 0$ ), b – barwa od niebieskiej ( $b < 0$ ) do żółtej ( $b > 0$ ) (Mielicki 1997).

## 2. Wyniki badań

### 2.1. Analiza mikroskopowa w świetle przechodzącym

#### *Jasna odmiana ilu (próbka 1B)*

Skala cechuje się strukturą iłową z minimalną domieszką frakcji pyłowej. W obrazie mikroskopowym widoczna jest słaba laminacja pozioma intensywnie zaburzona w wyniku penetracji osadu przez organizmy żerujące w osadzie. Efektem ich działalności jest nieregularne rozmieszczenie resztek substancji organicznej gromadzącej się głównie w pobliżu ścian kanałów żerowiskowych. Substancja organiczna koncentruje się także w nieregularnych strefach pomiędzy kanałami, lokalnie impregnując minerały ilaste. W składzie mineralnym próbki zdecydowanie dominują minerały ilaste. Są one reprezentowane głównie przez kaolinit i – podrzędnie – przez illit. Wskazują na to wyniki analizy rentgenograficznej i termicznej, które przedstawiono w dalszej części tej pracy. Wielkość agregatów ilastych nie przekracza kilku  $\mu\text{m}$ . W ilastym tle rozproszone są nieliczne ziarna kwarcu oraz blaszki muskowitu o wielkości dochodzącej maksymalnie do 0,04 mm (fot. 1).

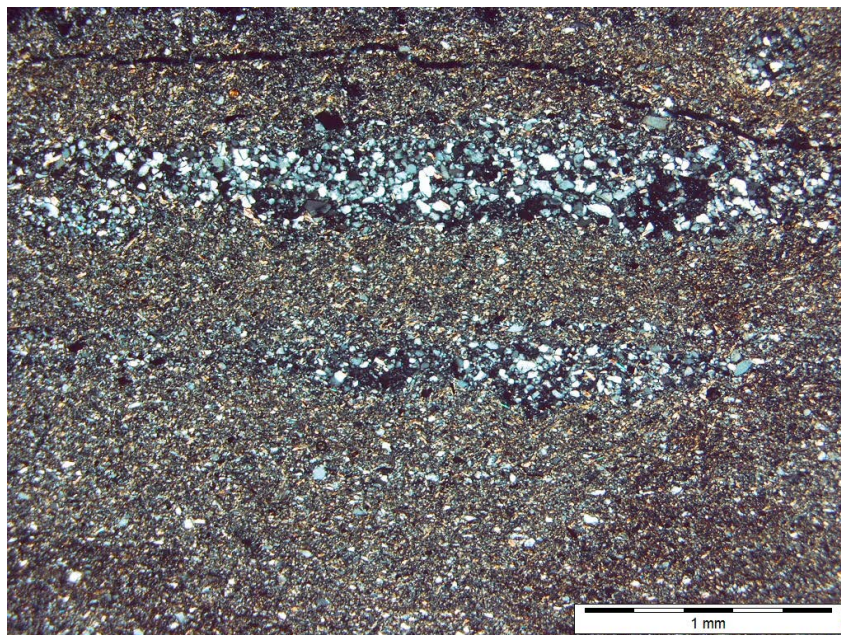


Fot. 1. Blaszka muskowitu (strzałka żółta) oraz drobne ziarna kwarcu (strzałki czerwone) rozproszone w ilastym tle. Ciemniejsze strefy wzbogacone są w substancję organiczną. Jasna odmiana ilu z Borkowic (próbka 1B), mikrofotografia, polaryzatory skrzyżowane

Phot. 1. Muscovite flake (yellow arrow) and fine quartz grains (red arrows) dispersed within the clay background. Darker zones are enriched in organic substance. Whitish variety of the clay raw material from Borkowice (sample 1B). Microphotograph, crossed polarizers

*Szara odmiana iltu (próbka 2B)*

Skała wykazuje strukturę iłowo-pyłową z nielicznymi, rozproszonymi blaszkami muskowitu o wielkości ok. 0,1 mm. W obrazie mikroskopowym widoczna jest wyraźna laminacja pozioma podkreślona cienkimi, wyklinowującymi się laminami pyłu kwarcowego. Miąższość lamin dochodzi maksymalnie do 0,5 mm, a ich rozciągłość sięga kilku milimetrów (fot. 2). Pomędzy nimi widoczne są wyraźnie grubsze (kilka milimetrów) i zdecydowanie liczniejsze (powyżej 90% obj. skały) laminy iłowo-pyłowe. W ich składzie przeważają minerały ilaste reprezentowane przez kaolinit, a także illit. Obecność tych minerałów ilastych została potwierdzona wynikami analizy rentgenograficznej i termicznej, które przedstawiono w rozdziałach 2.2. i 2.3. W ilastym tle rozproszone są liczne, ostrokrawędziste ziarna kwarcu, blaszki w różnym stopniu zwiertzałego muskowitu oraz nieliczne, ostrokrawędziste ziarna skaleni alkalicznych. Wielkość tych ziaren mieści się zwykle w przedziale 0,02–0,06 mm, maksymalnie dochodząc do 0,1 mm. Nieco większe rozmiary (do 0,2 mm) osiągają jedynie blaszki muskowitu. Laminy pyłowe składają się prawie wyłącznie z ziaren kwarcu oraz nielicznych blaszek mik i okruchów skaleni. Wielkość większości z nich mieści się w zakresie frakcji pyłowej (<0,06 mm), dochodząc maksymalnie do 0,1 mm.



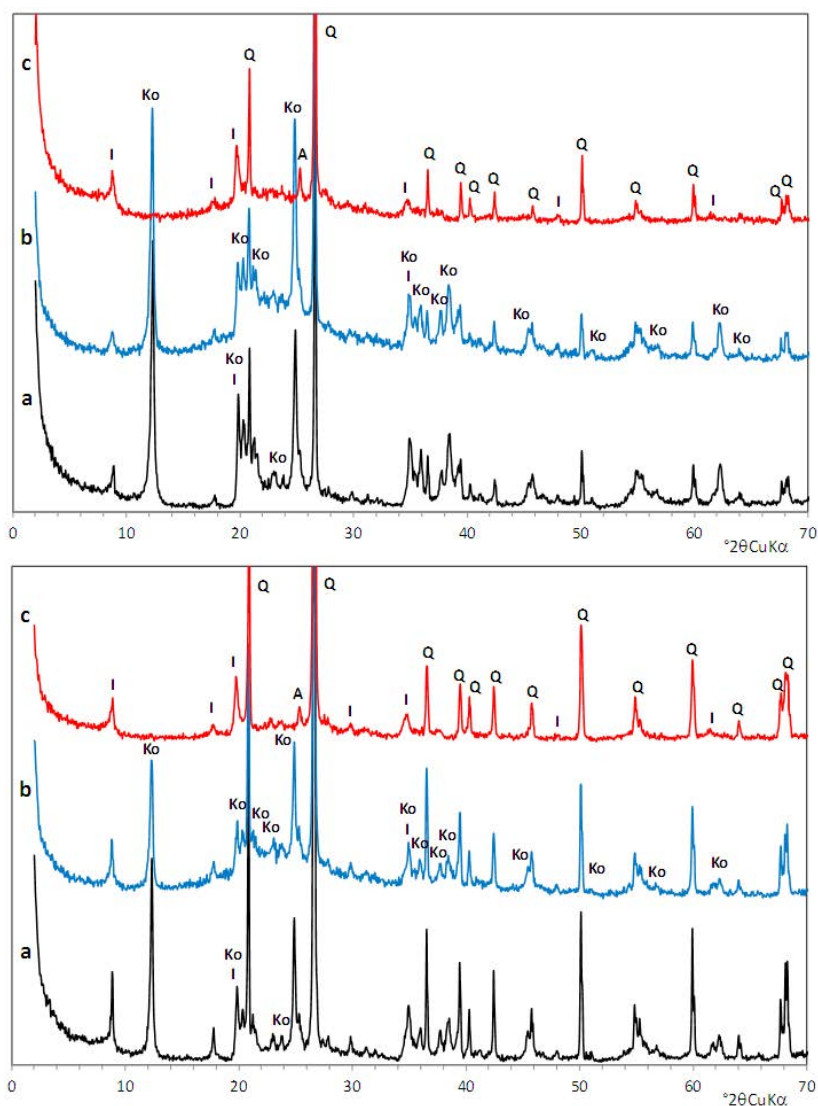
Fot. 2. Laminy pyłu kwarcowego (szare barwy interferencyjne) pomiędzy laminami ılasto-pyłowymi. Szara odmiana iltu z Borkowic (próbka 2B). Mikrofotografia, polaryzatory skrzyżowane

Phot. 2. Laminae of the quartz silt (grey interference colours) interspersed with clay-silt laminae. Grey variety of the clay raw material from Borkowice (sample 2B). Microphotograph, crossed polarizers



## 2.2. Analiza rentgenograficzna

Badania rentgenograficzne jasnej odmiany łu z Borkowic (próbka 1B) wykazały, że ma ona charakter kaolinitowy (rys. 2). Świadczy o tym przede wszystkim intensywny, niskokątowy refleks o wartości ok. 7,2 Å ( $2\theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 12,4^\circ$ ), który ma największą wartość



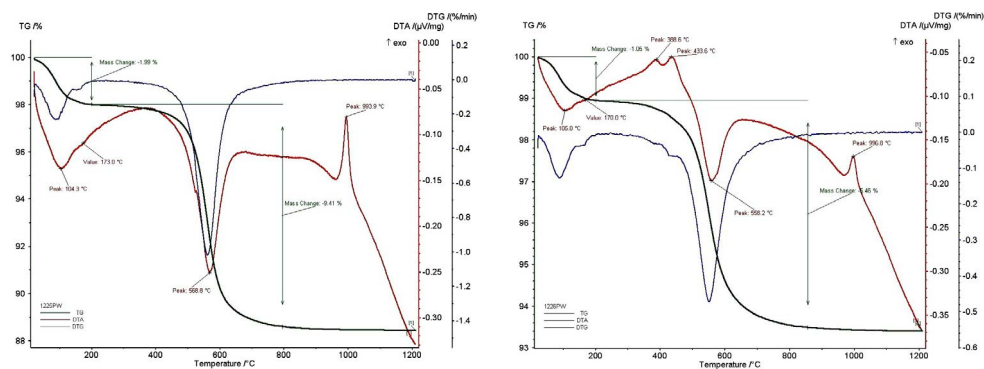
Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie jasnej (próbka 1B; góra) i szarej (2B, dół) odmiany surowca ilastego z Borkowic analizowanej w stanie powietrznie suchym (a), po nasyceniu glikolem etylenowym (b) i po wyprażeniu w 550°C (c). Objasnienia: A – anatazy; I – illit, mika; Ko – kaolinit, Q – kwarc

Fig. 2. X-ray patterns of the whitish (sample 1B; top) and grey (sample 2B, bottom) varieties of the clay raw material from Borkowice analyzed in the air-dry state (a), after saturation with ethylene glycol (b), and after heating at 550°C (c). Explanations: A – anatase; I – illite, mica; Ko – kaolinite, Q – quartz

diagnostyczną. Kaolinit wykazuje średni stopień uporządkowania struktury, o czym można sądzić na podstawie stosunku intensywności refleksów tej fazy w zakresie  $2\Theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 20\text{--}22^\circ$ . Kaolinit ulega – w przeciwieństwie do illitu – dehydroksylacji w stosunkowo niskiej temperaturze. W związku z tym rentgenogram próbki prażonej w  $550^\circ\text{C}$  wykazuje brak refleksów tej fazy. Drugi – obok kaolinitu – minerał ilasty, którym jest illit, występuje w analizowanej próbce w podrzędnej ilości. Wskazuje na to przede wszystkim mała intensywność pierwszego, niskokątowego refleksu tej fazy o wartości ok.  $10 \text{ \AA}$  ( $2\Theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 8,8^\circ$ ). Z minerałów nieilastych w próbce obecny jest kwarc. O jego występowaniu świadczy zwłaszcza charakterystyczny dublet refleksów  $3,34 \text{ \AA}$  ( $2\Theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 26,7^\circ$ ) i  $4,25 \text{ \AA}$  ( $2\Theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 21,0^\circ$ ), których intensywność jest stosunkowo duża. Skład mineralny analizowanej próbki uzupełnia anataz. O obecności nieznacznej ilości tej fazy świadczy charakterystyczny refleks o wartości ok.  $3,52 \text{ \AA}$  ( $2\Theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 25,3^\circ$ ).

### 2.3. Analiza termiczna (DTA, TG, DTG)

Na krzywych DTA zaznacza się przede wszystkim obecność kaolinitu. Świadczą o tym charakterystyczne dla tej fazy efekty: endotermiczny z maksimum w temperaturze około  $560\text{--}570^\circ\text{C}$  i egzotermiczny z maksimum w temperaturze nieco ponad  $990^\circ\text{C}$ . Pierwszy z nich jest związany z procesem dehydroksylacji kaolinitu, drugi zaś – z syntezą fazy spinelopodobnej. Ponadto, niewielki rozmyty efekt egzotermiczny – widoczny zwłaszcza na krzywej DTA szarej odmiany iłu (próbka 2B) z maksimum w temperaturach około  $390^\circ\text{C}$  i około  $435^\circ\text{C}$  – świadczy o obecności niewielkiej ilości substancji organicznej. Z kolei na krzywych termogravimetrycznych TG jasnej (próbka 1B) i szarej (2B) odmiany iłu zarejestrowano w zakresie temperatur  $200\text{--}800^\circ\text{C}$  zróżnicowany ubytek masy. Wynosi on odpowiednio  $9,41\%$  mas. i  $5,46\%$  mas. Na tej podstawie można wnioskować, że udział kaolinitu w próbce 1B dochodzi do około  $70\%$  mas., podczas gdy w próbce 2B jest wyraźnie mniejszy i wynosi około  $40\%$  mas. Obniżona zawartość kaolinitu w tej ostatniej wiąże się z wyraźnie



Rys. 3. Termogramy (DTA, TG, DTG) jasnej (próbka 1B; strona lewa) i szarej (2B, strona prawa) odmiany iłu z Borkowic

Fig. 3. Curves of thermal analysis (DTA, TG, DTG) of the whitish (sample 1B; left) and grey (sample 2B, right) varieties of the clay raw material from Borkowice



większym udziałem kwarcu, na co wskazują m.in. wyniki analizy mikroskopowej i rentgenograficznej.

#### 2.4. Analiza chemiczna w odniesieniu do pierwiastków głównych, podrzędnych i śladowych

Skład mineralny surowca ilastego z Borkowic jest spójny z wynikami analizy chemicznej. Zawartość  $\text{Al}_2\text{O}_3$  w jasnej jego odmianie (próbka 1B) przekracza 30% i jest porównywalna z przeciętną zawartością tego składnika w najczęściej stosowanych w krajowych zakładach ceramicznych biało- i jasnowypalających się surowcach ilastych zarówno krajowych (gatunek JB1W), jak i importowanych z Ukrainy (gatunki VESCO Granitic, DB-M) (tab. 1). Dane te potwierdzają zdecydowanie kaolinitowy charakter jasnej odmiany iłu z Borkowic. Korzystna jest również niewielka zawartość  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – poniżej 1% mas. Wyższy jest natomiast udział drugiego tlenku barwiącego, tj.  $\text{TiO}_2$ , który przekracza 1% mas. Podwyższony udział tego składnika chemicznego jest jednak typowy dla biało- i jasnowypalających się ilów opoczyńskich, co stwierdzono na przykładzie takich nieeksploatowanych już złóż jak: Zapniów, Żarnów, Jakubów, Stara Góra (Wyszomirski i in.1996).

TABELA 1. Analiza chemiczna (w % mas.) składników głównych surowca ilastego ze złoża Borkowice (1B\*, 2B\*\*) w porównaniu z najważniejszymi krajowymi (JB1W) i importowanymi (VESCO Granitic, DB-M) surowcami ilastymi białowypalającymi się

TABLE 1. Major chemical components (mass%) of the clay raw material from Borkowice deposit (1B\*, 2B\*\*) compared with the most important domestic (JB1W) and imported (VESCO Granitic, DB-M) white-firing clay raw materials

Składnik	1B	2B	JB1W	VESCO Granitic	DB-M
$\text{SiO}_2$	53,68	70,72	58,2	65,0	57–58
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30,79	18,18	29,3 (min. 24)	28,0	27,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,87	0,83	0,61 (max. 1,1)	1,0	1,1–1,3
$\text{TiO}_2$	1,15	1,30	0,65	1,5	1,1–1,4
CaO	0,25	0,24	0,06	0,5	0,4
MgO	0,35	0,43	0,40	0,6	0,6
MnO	<0,01	0,01	b.d.	b.d.	b.d.
$\text{K}_2\text{O}$	1,46	1,82	1,14	2,1	2,6
$\text{Na}_2\text{O}$	0,08	0,10	0,01	0,5	0,5
$\text{P}_2\text{O}_5$	0,12	0,10	b.d.	b.d.	b.d.
Strata prażenia	11,81	6,87	9,7	8,5	7,5

\* Odmiana jasna.

\*\* Odmiana szara.

b.d. – brak danych.

Źródło: Wyszomirski 2014, Galos i Wyszomirski 2006, katalogi firm

Jasna odmiana ilitu z Borkowic jest uboga w substancję organiczną TOC (*Total Organic Carbon*), której zawartość wynosi zaledwie 0,14% mas. Jest to korzystna cecha tego surowca, szczególnie z punktu widzenia jego zastosowania do produkcji płytek ceramicznych metodą szybkiego wypalania, w których większa zawartość TOC może spowodować pojawienie się w wypalonych wyrobach niepożądanego efektu w postaci tzw. czarnego rdzenia.

Podobną – w porównaniu z ilitem o jasnej barwie – zawartość tlenków barwiących ( $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ) stwierdzono w szarej jego odmianie. Należy więc sądzić, że barwa tej odmiany spowodowana jest przede wszystkim obecnością substancji organicznej TOC. W tej próbce jej zawartość wynosi bowiem 0,32% mas. i jest wyraźnie wyższa w porównaniu z próbką 1B (0,14% mas.).

Dla ilitu z Borkowic charakterystyczna jest też – podobnie jak i dla innych ilitów opoczyńskich (Wyszomirski i in. 1996) – zawartość  $P_2O_5$  na poziomie ok. 0,1% mas. Wiąże się ona z występowaniem śladowych – niewykrywalnych standardowymi metodami analizy fazowej – ilości minerałów fosforanowych z grupy crandallitu. Spostrzeżenie to potwierdza podwyższona – w grupie pierwiastków śladowych (tab. 2) – zawartość baru oraz lekkich pierwiastków ziem rzadkich (lantan, cer, neodym), które występują w strukturze tych fosfo-

TABELA 2. Analiza chemiczna surowca ilitowego ze złoża Borkowice w odniesieniu do pierwiastków śladowych

TABLE 2. Trace chemical components of the clay raw material from Borkowice deposit

Symbol	Próg detekcji	1B	2B	Symbol	Próg detekcji	1B	2B
Au [ppb]	5	<5	<5	Sb	0,2	1	1,1
Ag	0,5	<0,5	<0,5	Sc	0,1	15,5	16,1
As	2	<2	4	Se	3	<3	<3
Ba	3	482	436	Sr	2	222	106
Be	1	3	4	Ta	1	< 1	< 1
Bi	2	<4	<2	Th	0,5	20,2	14,9
Br	1	<1	<1	U	0,5	5,3	3,4
Cd	0,5	<0,5	<0,5	V	5	113	121
Co	1	4	6	W	3	< 3	< 3
Cr	1	178	157	Y	1	35	47
Cs	0,5	16,6	12	Zn	1	18	36
Cu	1	12	39	Zr	2	197	357
Hf	0,5	4,2	7,6	REE: La	0,2	97	70
Hg	1	<1	<1	Ce	3	170	133
Ir	5	<5	<5	Nd	5	64	59
Mo	2	<2	<2	Sm	0,1	11	10
Ni	1	25	27	Eu	0,1	2,1	1,8
Pb	5	24	36	Tb	0,5	<0,5	<0,5
Rb	20	110	110	Yb	0,1	3,6	4,6
S [%]	0,001	0,007	0,004	Lu	0,05	0,61	0,76

Stosowane symbole: 1B – jasna odmiana ilitu, 2B – szara odmiana ilitu

ranów. Biorąc pod uwagę bezwzględną zawartość poszczególnych pierwiastków śladowych w analizowanych ilach zwracają też uwagę: rubid i stront, chrom, wanad, cyrkon.

Podwyższona zawartość pierwszych z nich (rubid, stront) jest związana z obecnością relików skaleni w badanych ilach. Pierwiastki te bowiem często występują w tych minerałach jako domieszki izomorficzne. Z kolei chrom jest niekiedy stwierdzany w strukturze minerałów ilastych względnie jest sorbowany – podobnie jak wanad – na powierzchni ich ziaren. Ponadto, pod względem geochemicznym wanad jest bardzo zbliżony do żelaza i może podstawiać ten pierwiastek w strukturze wodorotlenkowych i tlenkowych minerałów żelaza, których obecność w ile z Borkowic została wykazana m.in. w badaniach mikroskopowych. Z kolei pierwiastek cyrkon świadczy o występowaniu podrzędnej względnie śladowej ilości minerału cyrkonu  $Zr[SiO_4]$ . Wszystkie te pierwiastki śladowe występują w ilości rzędu setek ppm.

## 2.5. Analiza granulometryczna

Wyniki analizy składu ziarnowego obu odmian iłu z Borkowic przedstawiono w tabeli 3. Na podstawie przeprowadzonych analiz stwierdzono też, że mediana próbki iłu jasnego wynosi 5,16  $\mu m$ , zaś szarego jest wyraźnie większa (7,49  $\mu m$ ). Wiąże się to z podwyższoną w odmianie szarej zawartością kwarcu, którego uziarnienie w surowcach ilastych jest z reguły grubsze w porównaniu z minerałami ilastymi.

TABELA 3. Skład ziarnowy (w %) jasnej (1B) i szarej (2B) odmiany surowca ilastego ze złoża Borkowice

TABLE 3. Grain-size composition (%) of the whitish (1B) and grey (2B) varieties of the clay raw material from Borkowice deposit

Frakcja ziarnowa [mm]	1B	2B
>30	4,54	5,60
30–20	4,11	7,92
20–15	4,85	8,76
15–10	10,48	15,61
10–5	27,44	28,43
5–3	22,21	16,86
3–2	13,72	9,00
2–1	11,26	6,92
<1	1,39	0,90

Powyższe spostrzeżenie potwierdzają ponadto udziały ziaren w poszczególnych ich frakcjach. W przypadku jasnej odmiany iłu przedział 10–3  $\mu m$  obejmuje niemal 50% wszystkich ziaren, podczas gdy dla iłu szarego wartość ta jest wyraźnie mniejsza (ok. 45%). Obie odmiany są jednak stosunkowo gruboziarniste. Udział frakcji ziarnowej <2  $\mu m$  (w przemyśle ceramicznym jest on uważany za jeden ze wskaźników plastyczności surowca ilastego)

wynosi – w przypadku odmiany jasnej – jedynie nieco ponad 12%, zaś dla odmiany szarej jest jeszcze mniejszy (poniżej 8%). Może to stwarzać konieczność modyfikacji technologicznych właściwości plastycznych mas ceramicznych przygotowanych z udziałem surowca ilastego z Borkowic. Jego stosunkowo grube uziarnienie nie powinno natomiast stanowić przeszkody w stosowaniu tego surowca w technologiach ceramicznych, stosujących formowanie wyrobów z mas suchych i półsuchych.

## 2.6. Podstawowe ceramiczne właściwości technologiczne

Wyniki przeprowadzonych badań ceramicznych właściwości technologicznych zestawiono w tabeli 4.

Ił barwy jasnej wykazuje zdecydowanie większą wartość wody zarobowej (31,6%) w porównaniu z iłem szarym. Wiąże się to z dużą zawartością kaolinitu w pierwszym przypadku i równocześnie stosunkowo małym udziałem kwarcu. Jasna odmiana tego iłu wykazuje też wyraźnie wyższą ogniotrwałość zwykłą (169/171 sP) w porównaniu z odmianą szarą (161/163 sP). Tak więc z punktu widzenia kryteriów przemysłu szamotowych materiałów ogniotrwałych pierwsza z nich ma właściwości przewyższające – wg BN-83/6761-05 –

TABELA 4. Podstawowe ceramiczne właściwości technologiczne surowca ilastego ze złoża Borkowice (1B\*, 2B\*\*) w porównaniu z najważniejszymi krajowymi (JB1W) i importowanymi (VESCO Granitic) surowcami ilastymi biało wypalającymi się

TABLE 4. Essential ceramic technological properties of the clay raw material from Borkowice deposit (1B\*, 2B\*\*) compared with the most important domestic (JB1W) and imported (VESCO Granitic) white-firing clay raw materials

Parametr	1B	2B	JB1W	VESCO Granitic
Woda zarobowa [%]	31,6	22,1	b.d.	b.d.
Wytrzymałość na zginanie po wysuszeniu [MPa]	1,5 ± 0,1	1,6 ± 0,2	3,0	6,0 (4,5***)
Skurczliwość suszenia [%]	5,7	3,1	4,0 ± 0,1	11,5 (12,5***)
Skurczliwość wypalania [%]	11,0 (1250°C)	4,6 (1250°C)	7,0 ± 2 (1250°C)	
Nasiąkliwość [%]	1,9 (1250°C)	5,7 (1250°C)	8,0 ± 2 (1250°C)	2,5 (0,5 ± 0,2***)
Gęstość pozorna po wypaleniu w 1250°C [g/cm <sup>3</sup> ]	2,48	2,26	b.d.	b.d.
Barwa po wypaleniu	1250°C	1250°C	jasno-kremowa	1200°C
L [%]	85,43	80,94		80,75
a [%]	2,51	2,86		3,05
b [%]	15,22	15,41		16,18

\* Odmiana jasna.

\*\* Odmiana szara.

\*\*\* [www.umitaly.com/eng/vesco-granitic.aspx](http://www.umitaly.com/eng/vesco-granitic.aspx).

(2015-01-12), b.d. – brak danych.

Źródło: Wyszomirski 2014; Galos i Wyszomirski 2006, katalogi firm

wymagania dla iłó w ogniotrwałych gatunku G3, druga zaś – nieco gorsze w porównaniu z gatunkiem G4. Zróżnicowanie w zawartości kwarcu jest też przyczyną większej skurczliwości – zarówno suszenia, jak i wypalania – ładu barwy jasnej. Jest ona zbliżona do często stosowanego w krajowej technologii płytek gresowych ukraińskiego ładu VESCO Granitic. Podobnie kształtuje się wartość nasiąkliwości, która w przypadku jasnego ładu z Borkowic i ładu VESCO Granitic jest mała i świadczy o wysokim stopniu zagęszczenia otrzymanych tworzyw ceramicznych. Maksymalne spieczenie jasnego ładu ma miejsce bezpośrednio przed jego spęznieniem, które jednak nie zostało osiągnięte do temperatury 1450°C (Wyszomirski 2014), stanowiącej górny zakres pomiaru dylatometrycznego. Stosunkowo niskie wartości wytrzymałości mechanicznej na zginanie po wysuszeniu w 110°C wykazują obie odmiany ładu z Borkowic. Świadczy to o małej ich plastyczności, co może być spowodowane m.in. stosunkowo grubym uziarnieniem (vide rozdz. 2.5.). Ten parametr jest wyraźnie większy w przypadku krajowego surowca Janina JB1W, a zwłaszcza wysokoplastycznego ładu VESCO Granitic. Analizując barwę obu odmian ładu z Borkowic zwraca uwagę wysoka wartość jasności L oraz dodatnie wartości parametrów a i b. Są one porównywalne (w przypadku szarego ładu), a nawet wyższe (dla jasnego ładu) w zestawieniu z ukraińskim ładem VESCO Granitic. Wysokie parametry barwy wypalonych tworzyw, które zarejestrowano w analizie CIELab, są konsekwencją niskiej zawartości tlenków barwiących, a zwłaszcza Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tab. 1) w badanym surowcu z Borkowic.

## 2.7. Perspektywy termicznego przetwórstwa ładu z Borkowic

Ły zasobne w kaolinit wykorzystuje się też do produkcji metakaolinu. W wyniku częściowego rozpadu struktury kaolinitu w temperaturach powyżej 500°C powstaje wysoko-reaktywny metakaolinit o właściwościach pucolanowych. Pucolaną określa się substancję chemiczną wykazującą zdolność do łatwego wchodzenia w reakcje chemiczne z Ca(OH)<sub>2</sub> w temperaturze otoczenia. W konsekwencji powstają uwodnione krzemiany i glinokrzemiany wapnia, które są zbliżone pod względem struktury i składu chemicznego do produktów hydratacji cementu portlandzkiego. Podczas prażenia ładu zasobnego w kaolinit następują przemiany strukturalne, związane m.in. z usunięciem z jego struktury grup wodorotlenowych (dehydroksylacja). Zmiany te prowadzą do powstania materiału amorficznego, który charakteryzuje się brakiem równowagi termodynamicznej. Jest to przyczyną jego dużej aktywności chemicznej. Powoduje to, że metakaolin jest coraz częściej wykorzystywany w wielu technologiach, m. in. do produkcji specjalnych gatunków cementu portlandzkiego oraz do wytwarzania geopolimerów. Te ostatnie są amorficznymi materiałami glinokrzemianowymi, które są formowane w wybitnie alkalicznym środowisku w temperaturze poniżej 100°C. Zaletami tworzyw geopolimerowych na podstawie metakaolinu, w porównaniu z tradycyjnymi materiałami budowlanymi otrzymanymi z cementu portlandzkiego, są: wysoka wczesna wytrzymałość mechaniczna, stabilność wymiarów podczas wiązania, wysoka odporność korozyjna, zwłaszcza w środowisku kwaśnym i zawierającym siarczany, dobra odporność termiczna oraz mała emisja szkodliwych substancji gazowych, wydzielających się podczas obróbki termicznej surowców niezbędnych do produkcji geopolimerów.

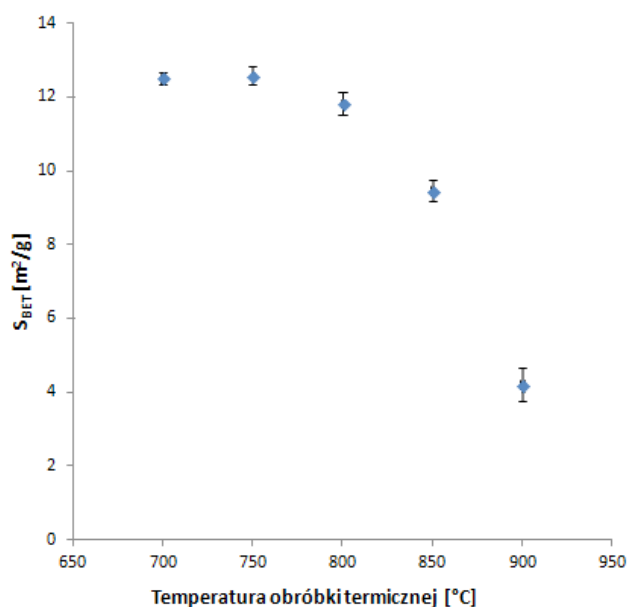
Niestety, w Polsce – jak dotąd – metakaolin nie jest wytwarzany. Dostawcą tego surowca jest koncern IMERYS, z jego zakładami zlokalizowanymi w USA, Francji, Wielkiej

Brytanii i na Ukrainie. W Europie metakaolin jest też produkowany przez hiszpańską firmę Arcillas Refractarias SA. Il z Borkowic stanowi surowiec o zachęcających właściwościach do produkcji metakaolinu. Przemawiają za tym m.in. wyniki oznaczenia jednego z najważniejszych użytkowych parametrów metakaolinu, jakim jest wielkość powierzchni właściwej  $S_{BET}$ . Test ten przeprowadzono na przykładzie szarej odmiany iltu z Borkowic, którą wypalono w temperaturach 700–900°C (Wyszomirski 2015). Wyniki analiz  $S_{BET}$  zestawiono w tabeli 5 i przedstawiono graficznie na rysunku 4.

TABELA 5. Wielkość powierzchni właściwej iltu z Borkowic (odmiana szara, próbka 2B) po wypaleniu w zakresie temperatur 700–900°C

TABLE 5. Specific surface of the clay raw material from Borkowice (grey variety, sample 2B) after firing in the temperature range 700–900°C

Temperatura obróbki termicznej [°C]	Wielkość powierzchni właściwej [m <sup>2</sup> /g]
700	12,5131 ± 0,0167
750	12,5745 ± 0,0251
800	11,8362 ± 0,0309
850	9,4685 ± 0,0271
900	4,2053 ± 0,0443



Rys. 4. Zależność wielkości powierzchni właściwej wypalonego iltu z Borkowic (odmiana szara, próbka 2B) od temperatury obróbki termicznej

Fig. 4. The relationship of the specific surface of the fired clay raw material from Borkowice (grey variety, sample 2B) and the temperature of its thermal treatment



Z przeprowadzonych badań wynika, że najbardziej korzystnymi warunkami wypalania łu z Borkowic, z punktu widzenia jego właściwości pucolanowych, jest zakres temperatur 700–750°C oraz czas wygrzewania 2 godz. W powyższych temperaturach otrzymano produkt o najwyższej wartości powierzchni właściwej równej ok. 12,5 m<sup>2</sup>/g. Wartość ta mieści się w przedziale 12–15 m<sup>2</sup>/g, który jest właściwy komercyjnym gatunkom metakaolinu (Krajčí i in. 2007). Przy dłuższym czasie wygrzewania (począwszy od 800°C) powierzchnia właściwa maleje, a z nią pogarszają się właściwości pucolanowe, co jest związane z początkiem niekorzystnej w tym przypadku fazy spinelopodobnej i – następnie – mullitu.

Warto zwrócić uwagę, że testy nad wykorzystaniem łu z Borkowic do otrzymania metakaolinu zostały przeprowadzone jedynie przy użyciu odmiany szarej (próbka 2B), a więc odmiany o gorszych parametrach surowcowych. Należy więc oczekiwać, że jasna – bardziej zasobna w kaolinit – odmiana łu z Borkowic będzie jeszcze bardziej atrakcyjnym surowcem do wytwarzania tego produktu przemysłowego.

### **Podsumowanie**

W niedawno udostępnionym (2013 r.) złożu łu Borkowice II występują głównie dwie odmiany surowca. W jasnej odmianie dominuje kaolinit, zaś podrzędnymi składnikami są: illit i kwarc. Odmiana ta wyróżnia się małą zawartością tlenków barwiących (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,87% mas., TiO<sub>2</sub> = 1,15% mas.). Powoduje to, że jest też ona jasna po wypaleniu, stanowiąc pełnowartościowy substytut surowców ilastych importowanych w dużej ilości z Ukrainy, choć wykazuje nieco niższą plastyczność. W szarej odmianie łu kaolinitowi towarzyszy większa ilość kwarcu, co znajduje odzwierciedlenie m.in. w składzie chemicznym i podwyższonej zawartości SiO<sub>2</sub>.

Korzystny skład mineralny i chemiczny, zwłaszcza jasnej odmiany łu z Borkowic, rzutuje na jego przydatność do produkcji płytek ceramicznych. Może on stanowić cenne uzupełnienie wybitnie deficytowej krajowej bazy łów biało- i jasnowypalających się.

Istnieją też przesłanki do wykorzystania surowca z Borkowic do produkcji metakaolinu, który jest coraz częściej stosowany w wielu technologiach, m.in. do wytwarzania specjalnych gatunków cementu portlandzkiego oraz geopolimerów.

### **Literatura**

- Brindley, G.W. i Brown, G. 1980. *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*. Miner. Soc. London.
- Cieśla i in. 1999 – Cieśla, E., Linder, L. i Semil, J. 1999. *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50 000. Ark. Niektłań*. PIG, Warszawa.
- Galos, K. i Wyszomirski, P. 2006. Surowce ilaste krajowego przemysłu ceramiki szlachetnej i technicznej. Cz. II. Importowane surowce ilaste białe wypalające się. *Materiały Ceramiczne* 58, Nr 3, s. 87–95.
- Krajčí i in. 2007 – Krajčí, L., Janotka, I., Kraus, I. i Jamnický, P. 2007. Burnt kaolin sand as pozzolan material for cement hydration. *Ceramics-Silikáty* 51 (4), s. 217–224.
- Mielicki, J. 1997. Zarys wiadomości o barwie. Fundacja Rozwoju Polskiej Kolorystyki. Łódź.
- Wyszomirski, P. (red.), 2014. Badanie surowcowe kopaliny ilastej z Borkowic k. Przysuchy. Stowarzyszenie Naukowe im. Stanisława Staszica. Kraków, s. 34 (materiały niepublikowane).
- Wyszomirski, P. 2015. Opinia pt. „Kopalina ilasta z Borkowic k. Przysuchy jako surowiec ceramiczny”. Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki AGH. Kraków, s. 18 (materiały niepublikowane).

- Wyszomirski, P. i Poręba, E. 2000. Surowce ilaste rejonu opoczyńskiego – stan dzisiejszy i perspektywy. *Ceramika/ Ceramics* 60, s. 111–117.
- Wyszomirski i in. 1996 – Wyszomirski, P., Muszyński, M. i Szydłak, T. 1996. Mineralogical and geochemical characteristics of clayey-aleuritic Liassic rocks from the N border of the Holy Cross Mts., Poland. *Mineralogia Polonica* 27, No 2, 57-66.
- Ziomek, J. 1995. *Objaśnienia do szczegółowej mapy geologicznej Polski 1:50000. Ark. Przysucha*. PIG, Warszawa.

Normy i strony internetowe:

- BN-82/7001-08 – Oznaczanie nasiąkliwości i porowatości.
- BN-83/7011-22 – Pomiar wytrzymałości na zginanie.
- BN-83/7011-31 – Oznaczanie wody zarobowej.
- BN-85/7011-11 – Oznaczanie skurczliwości wypalania i skurczliwości całkowitej.
- BN-83/6761/05 – Materiały ogniotrwałe – Gliny ogniotrwałe.
- PN-EN 993-12:2000 – Metody badań zwartych formowanych i nieformowanych wyrobów ogniotrwałych. Cz. 12: Oznaczanie równoważnego stożka pirometrycznego (ogniotrwałość zwykła).
- [www.umitaly.com/eng/vesco-granitic.aspx](http://www.umitaly.com/eng/vesco-granitic.aspx) [Dostęp: 12.01.2015].