

Wojciech PANNA\*,  
Piotr WYSZOMIRSKI\*\*,  
Ryszard MYSZKA\*\*\*

### ***Charakterystyka surowcowa odpadu eksploatacyjnego z kopalni piaskowca w Wysoczanach (woj. podkarpackie)***

Streszczenie: Badaniom zostały poddane cztery próbki łupka krośnieńskiego, pochodzącego z kopalni piaskowca krośnieńskiego w Wysoczanach (woj. podkarpackie). Dwie z nich stanowiły frakcję odpadową po kruszeniu surowca (z wkładkami łupków), natomiast kolejne pochodziły z przeławień łupków, towarzyszących pokładom piaskowca. Głównym kryterium doboru próbek była zawartość smektytu, którą wyznaczono spektrofotometryczną metodą sorpcji TETA Cu(II). W najbardziej zasobnej w ten minerał próbce wyniosła ona ponad 8%. Szczegółową charakterystykę surowcową tej próbki przeprowadzono przy użyciu takich metod jak: analiza rentgenograficzna, spektroskopia w podczerwieni, analiza termiczna oraz analiza chemiczna i granulometryczna. Badania fazowe wykazały, że kopalina zawiera około 30% minerałów ilastych. Są one reprezentowane przez minerały grupy smektytu i chlorytu oraz illit. Szczegółowe badania rentgenograficzne – przeprowadzone według procedury zaproponowanej przez Brindley'a i Browna (1980) – wykazały, że smektyty mają charakter wapniowo-magnezowy, zaś chloryty są reprezentowane przez odmianę pęczniejącą i niepęczniejącą. Mineralemi nieilastymi są natomiast kwarc, kalcyt i dolomit. Wykonane wstępne badania wskazują na możliwość wykorzystania odpadów eksploatacyjnych z kopalni piaskowca w Wysoczanach jako materiału hydroizolacyjnego do uszczelniania lokalnych składowisk odpadów komunalnych.

Słowa kluczowe: warstwy krośnieńskie, łupek ilasty, odpad eksploatacyjny, smektyty, Wysoczany

\* Mgr inż., AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków; e-mail: wojpan@agh.edu.pl

\*\* Prof. dr hab. inż., Państwowa Wyższa Szkoła Zawodowa, Tarnów; AGH Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Kraków.

\*\*\* Mgr inż., GME Consulting Ryszard Myszka, Kraków.

## **Characteristics of the exploitation waste from the sandstone quarry in Wysoczany (Podkarpackie Voivodeship)**

**Abstract:** Investigations were carried out on four samples of the Krosno shale, collected in the Wysoczany quarry of the Krosno sandstones (Podkarpackie Voivodeship). Two of them represent a fraction discarded after crushing of the sandstone with insets of shales, two others were sampled directly from the shale insets in the sandstone. The major criterion of sample selection was the content of smectite, determined with the TETA Cu(II) sorption spectrophotometry. In the sample richest in smectite its content is above 8%. The list of methods used to characterize this sample in details includes X-ray analysis, infrared spectroscopy, thermal analysis, chemical analysis and grain size analysis. The phase methods indicate that the raw material contains about 30% of clay minerals, represented by the minerals of the smectite and chlorite groups and illite. Detailed X-ray studies conducted following the method of Brindley and Brown (1980) have revealed that the smectites represent the calcium-magnesium variety, while the chlorites belong to the swelling and non swelling varieties. The clay minerals are accompanied by quartz, calcite and dolomite. Preliminary investigations on utilization of the exploitation waste from the sandstone quarry in Wysoczany point to its suitability as a waterproofing material for sealing minor landfills of communal waste.

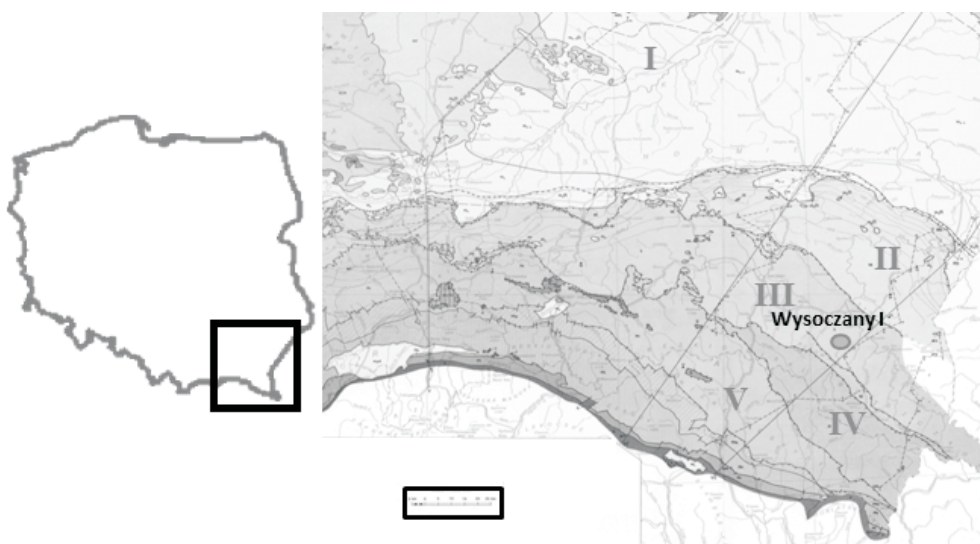
**Key words:** Krosno shale, clayey shale, exploitation waste, smectites, Wysoczany

### **Wprowadzenie**

Aktualnie obserwuje się znaczny wzrost zainteresowania surowcami mineralnymi o właściwościach sorpcyjnych (smektyty, zeolity, sorbenty krzemionkowe), jako materiałami przydatnymi m.in. dla ochrony środowiska naturalnego. Na szczególną uwagę zasługuje wykorzystanie tych surowców do konstrukcji przesłon mineralnych na składowiskach odpadów przemysłowych i komunalnych (Koch 2002). Wiele z nich to kopaliny towarzyszące np. surowcom energetycznym. Przykładem tego typu kopaliny są ility beidellitowe z KWB Bełchatów, dla których w krajowej literaturze wskazano możliwości wielokierunkowego wykorzystania m.in. do wykonywania warstw uszczelniających na składowiskach odpadów, warstw rekultywacyjnych składowisk i hałd oraz materiałów do stabilizacji składowisk popiołów lotnych (Majer 2003). Dzięki swoim właściwościom barierowym i sorpcyjnym zostały one już wykorzystane np. do budowy przesłon mineralnych na składowiskach odpadów komunalnych i popiołów pochodzących z elektrowni „Bełchatów”, niebezpiecznych odpadów w zakładach chemicznych „Tarnowskie Góry” i odpadów przemysłowych z huty cynku w Miasteczku Śląskim (Ratajczak i in. 2005).

Innym przykładem kopaliny, która może zostać przeznaczona do podobnych celów, mogą być łupki ilaste towarzyszące piaskowcom, a w szczególności łupki występujący w Wysoczanach w gminie Komańcza. W porównaniu z łąkami beidellitowymi wykazuje on znacznie mniejszą zawartość smektytu, niemniej istnieje możliwość doszczelnienia gruntów naturalnych tą kopaliną. Na takie wykorzystanie kopaliny zasobnych w smektyty wskazuje m.in. praca Cichego i Bryka (2006). Perspektywy zagospodarowania łupki ilastej z Wysoczan, stanowiącego dotąd odpad produkcyjny powstający w trakcie kruszenia piaskowca, może zwiększyć występowanie kopaliny bentonitowej w niedalekim sąsiedztwie omawianego złoża. Przykładem tego mogą być łupki bentonitowe stwierdzone w miejscowości Zagórz koło Sanoka (Gucwa i Koszarski 1960) lub łąki klinoptilolitowo-montmorillonitowe z Pogórza Dynowskiego (Panna i in. 2014). Kopaliny te można wykorzystać do sporządzenia mieszanek z łupkiem ilastym z Wysoczan w celu otrzymania materiału o właściwościach wymaganych dla celów hydroizolacyjnych.

Omawiany łupek ilasty z Wysoczan tworzy ogniwo wchodzące w skład tzw. warstw krośnieńskich. Warstwy te występują w różnych jednostkach Karpat fliszowych na obszarze Polski i poza jej granicami (Ukraina, Słowacja). Obserwuje się je w jednostce skolskiej, podśląskiej, śląskiej i w tzw. grupie przedmagurskiej, do której zaliczana jest m.in. jednostka dukielska (rys. 1) (Stadnik 2009). Ze względu na profil litostratygraficzny serii menilitowo-krośnieńskiej, kopaliny wchodzące w skład złoża w Wysoczanach zaliczane są do warstw krośnieńskich dolnych (Żytko 1969; Machowski 2010). Kopaliny te reprezentowane są przez piaskowce gruboławicowe i drobnorytmiczny flisz składający się z łupków ilastych przekładanych mułowcami i piaskowcami cienkoławicowymi. Piaskowce, w przeciwieństwie do towarzyszącej im kopaliny ilastej, były przedmiotem wielu publikacji (Bromowicz i in. 1976; Królikowski 1997), a ich eksploatacja prowadzona jest głównie dla potrzeb produkcji kruszywa łamanego. Okoliczność ta była powodem, który skłonił autorów niniejszej pracy do zajęcia się możliwością zagospodarowania oddzielanego w trakcie eksploatacji piaskowca z Wysoczan odpadu, którym jest łupek ilasty.



Rys. 1. Mapa elementów tektonicznych Karpat fliszowych Polski wraz z granicami ich nasunięć (Żytko i in. 1989) oraz zaznaczoną lokalizacją kopalni piaskowca w Wysoczanach:

I – jednostka podśląska, II – jednostka skolska, III – jednostka śląska, IV – jednostka dukielska, V – jednostka magurska

Fig. 1. Map of the tectonic elements of the Polish flysch Carpathians with their overthrusts (Żytko et al. 1989) and indicated location of sandstone quarry of Wysoczanach:

I – Subsilesian unit, II – Skole unit, III – Silesian unit, IV – Dukla unit, V – Magura unit

## 1. Charakterystyka złoża

Złoże „Wysoczany I” znajduje się na terenie miejscowości Wysoczany w gminie Komańcza (powiat sanocki, województwo podkarpackie). Obszar złożowy stanowi wzgórze o wysokości 425 m n.p.m., którego kulminację od wschodu opływa rzeka Osława. Teren

złoża jest stokiem opadającym ku południowemu wschodowi, co sprawia, że w obrębie złoża występują znaczne różnice wysokości, od 425 do 387 m n.p.m. Dokumentacja złoża została opracowana przez Filara (2002) w oparciu o profilowanie pionowe (3 szurfy) i poziome (1 szurf) ścian byłego kamieniołomu oraz wykonanie czterech szybików w utworach czwartorzędowych na terenie kopalni piaskowca „Wysoczany I”.

W ścianach wyrobiska w warstwach krośnieńskich wieku oligoceńskiego obserwuje się dwa z czterech ogniw różniące się wykształceniem litologicznym. Są to piaskowce (ogniwo dolne) i występujące w mniejszych lub większych ilościach przeławicenia łupkowe (ogniwo górne). Oszacowane zasoby złoża wynoszą ok. 1,5 mln m<sup>3</sup>, przy czym kubatura przerostów łupkowych stanowi około 29,7%, tj. około 0,5 mln m<sup>3</sup> (Filar 2002). Ponadto w tych warstwach mogą występować podrzędnie ogniwa łupkowo-piaskowcowe (ogniwo środkowe) oraz ogniwo najwyższe z elementami menilitowymi.

Kompleks piaskowcowy zbudowany jest głównie z piaskowców, charakteryzujących się różną grubością ławic. Kształtuje się ona w granicach od 0,3 do 5 m (fot. 1a). W przeważającym udziale są to piaskowce drobnoziarniste o spoiwie wapienno-ilastym. Mają barwę stalowoszarą w stanie surowym, która w wyniku wietrzenia zmienia się na brunatno-szarą lub żółtawą. Niezwietrzałe piaskowce są twarde i cechują się dobrym wysortowaniem materiału. W swoim składzie mineralnym zawierają – obok kwarcu, skaleni i glaukonitu – pewną ilość mik oraz minerałów ilastych i żelazistych.

Na obszarze złoża „Wysoczany I” występują dwa kompleksy o szerokości od 4 do 10 m (Filar 2002). Jeden z nich przebiega przez centralną partię serii złożowej, dzieląc ją na dwie części (Fot. 1b). Składa się on z dwóch grubych pakietów łupków, oddzielonych od siebie warstwą piaskowca z cienkimi przerostami łupków grubości 1,5 m. Drugi kompleks łupków występuje w części zachodniej złoża. Jego grubość (średnio ok. 1,5 m) wzrasta w kierunku północno-zachodnim. Omawiane kompleksy zbudowane są ze stosunkowo miękkich łupków ilastych barwy od ciemnoszarej do szaro-beżowej, szybko ulegających procesowi wietrzenia (Filar 2002).



Fot. 1. Kopaliny występujące w złożu „Wysoczany I”: a) piaskowce z widocznymi przeławiczeniami łupków ilastych barwy szaro-zielonej, b) warstwa kompleksu łupkowego przecinającego wschodnią część złoża

Phot. 1. Raw materials occurring in the „Wysoczany I” deposit: a) sandstones with visible interlayers of clayey shales in grey-greenish colour, b) layer of shale complex cutting the E part of the deposit

## **2. Metodyka badań**

Do oceny właściwości surowcowych kopaliny ilastej ze złoża „Wysoczany I” przeznaczono cztery reprezentatywne próbki pochodzące ze składowiska odpadów eksploatacyjnych, zlokalizowanego w południowo-wschodniej części złoża, oraz z ogniwa łupkowego występującego na wschodniej ścianie eksploatacyjnej. Pierwsze dwie próbki pobrano ze środkowej partii składowiska odpadów, tj. z części zachodniej (próbka O1) i części wschodniej (O2). Charakteryzowały się one ciemnoszarym zabarwieniem i zróżnicowanym zbryleniem. Próbki te stanowiły drobne frakcje ziarnowe o zmiennej twardości, w których skład wchodziły zarówno okruchy piaskowca, jak i drobniejsza frakcja o charakterze ilastym. Ponadto badaniom zostały poddane próbki przeławiczeń łupkowych: z soczewy klinującej pokłady piaskowca (próbka P2), oraz z przeławiczenia stanowiącego ogniwo łupkowe (próbka P1). Zostały one pobrane ze wschodniej ściany złoża „Wysoczany I”. Charakteryzowały się barwą od jasnoszarej (P2) do szaro-zielonej (P1). Wykazywały też stosunkowo dużą zwięźłość, zwłaszcza po wyschnięciu.

Głównym kryterium doboru materiału do badań surowcowych było określenie w próbkach zawartości smektytu. Badania przeprowadzono metodą sorpcji trietylenotetraaminy miedzi (II), tj. TETA Cu (II) (Meier, Kahr 1999) przy użyciu spektrofotometru T70 UV/VIS firmy PG Instruments Ltd.

Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na wytypowanie próbki o najwyższej zawartości smektytu do przeprowadzenia jej pełniejszej charakterystyki surowcowej. Obejmowała ona badanie składu fazowego metodami:

- rentgenograficzną – zgodnie z procedurą zaproponowaną przez Brindley’a i Browna (1980),
- termiczną (DTA, TG, DTG),
- spektroskopową w środkowej podczerwieni (MIR),

a także analizę chemiczną i granulometryczną oraz oznaczenie wytrzymałości na zginanie po wysuszeniu w 110°C. Ten ostatni parametr – określony wg normy BN-83/7011-22 – wiąże się z plastycznością surowca, a więc też z jego uziarnieniem.

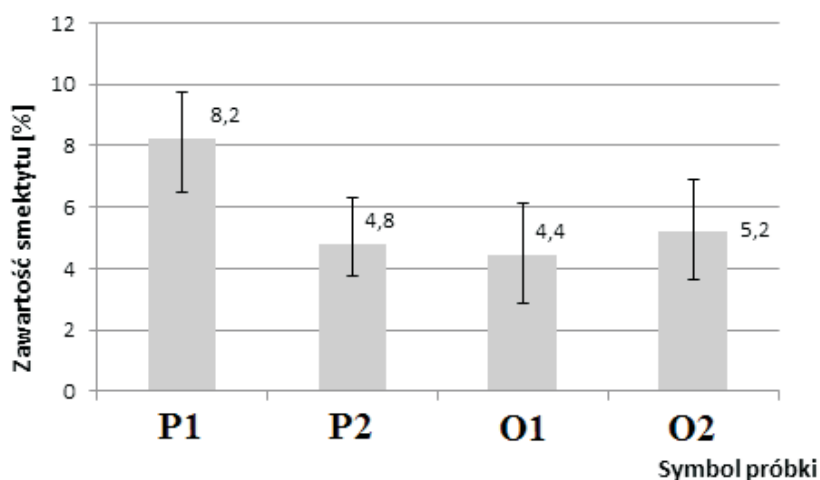
W celu przygotowania wytypowanej próbki do analizy fazowej i chemicznej została ona wysuszona na powietrzu i następnie rozdrobniona. Polegało to na mechanicznym rozbiciu większych brył o wielkości rzędu kilku centymetrów, ich rozdrobnieniu przy użyciu młynka oraz utarci w moździerz ręcznym do uziarnienia poniżej 0,063 mm. Analizę rozkładu wielkości ziaren wykonano na wyjściowej, nieutartej próbce przy użyciu rentgenowskiego analizatora SediGraph 5100. W tym celu sporządzono zawiesinę materiału skalnego w 0,5-procentowym wodnym roztworze pirofosforanu sodu (po uprzednim usunięciu frakcji powyżej 2 mm), co ułatwia zdyspergowanie agregatów ziaren smektytu.

## **3. Wyniki badań i ich omówienie**

Badania zawartości smektytu przeprowadzono metodą TETA Cu(II) opracowaną przez Meiera i Kahra (1999), która jest bardziej dokładna w porównaniu z tradycyjnie stosowaną metodą błękitu metylenowego (BN-77/4024-16). Ta ostatnia zawodzi, gdy zawartość smektytu w próbce nie przekracza 40% (Kościółko i Wyrwicki 1996). Oznaczenia metodą TETA

Cu(II) posłużyły do wytypowania surowca o największej zawartości smektytu z uwagi na wybitne właściwości sorpcyjne i barierowe tego minerału. Decydują one w znacznym stopniu o wykorzystaniu surowca jako materiału hydroizolacyjnego.

Dla każdej z pobranych próbek wykonano pięć oznaczeń, a jako wielkość błędu przyjęto odchylenie standardowe. Największą zawartością smektytu charakteryzuje się próbka P1 pobrana ze wschodniej ściany eksploatacyjnej kopalni, z przeławienia między zalegającymi w tej części piaskowcami. Zawartość smektytu wynosi w niej  $8,2 \pm 1,5\%$  (rys. 2). Z uwagi na wyższy udział smektytu – w porównaniu z próbkami pobranymi w innych miejscach kopalni – oraz stosunkowo duże przeławienie łupku ilastego w tej części odkrywki, próbkę P1 przeznaczono do dalszych badań.



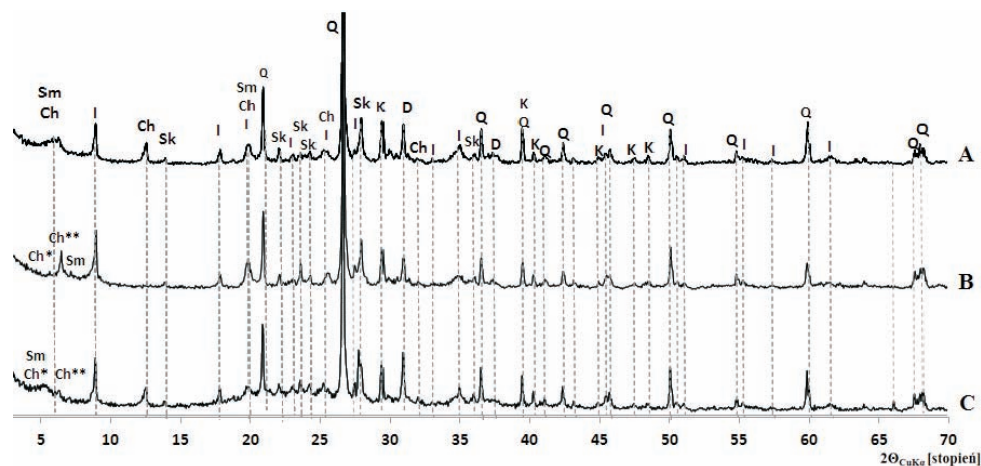
Rys. 2. Wyniki oznaczeń zawartości smektytu metodą sorpcji TETA Cu(II) w badanych próbkach łupków krośnieńskich z Wysoczan

Fig. 2. Results of determination of smectite contents using the TETA Cu(II) sorption method in the studied Krosno shales samples from Wysoczany

Jako standardową metodę oceny składu mineralnego badanych łupków wykorzystano analizę rentgenograficzną XRD. Analiza ta (rys. 3) wykazała, że w badanej próbce (P1) występują głównie minerały krzemianowe i węglanowe. Do pierwszych z nich należą przede wszystkim pospolicie występujące w łupkach minerały ilaste, takie jak: illit, chloryt i smektyt. Grupę tę uzupełniają minerały nieilaste, które są reprezentowane przez występujący w znacznej ilości kwarc i skałen (prawdopodobnie albit) oraz fazy węglanowe (kalcyt i dolomit). Obecność węglanów została potwierdzona też analizą chemiczną (tab. 1), która wykazała ponad 16-procentowy udział sumy CaO i MgO.

Analiza rentgenograficzna wykazała przesunięcie pierwszego niskokątowego pikę z wartości  $2\Theta_{\text{CuK}\alpha}$  ok.  $6^\circ$  (rys. 3A) do ok.  $6,4^\circ$  (rys. 3B). Świadczy to o obecności smektytu i chlorytu (zarówno pęczniącego, jak i niepęczniącego). Próbka P1 po wyprażeniu w temperaturze  $550^\circ\text{C}$  (rys. 3B) wykazuje przesunięcie i rozszczepienie skoincydowanego refleksu  $15 \text{ \AA}$  ( $6^\circ$  w skali  $2\Theta_{\text{CuK}\alpha}$ ) na trzy składowe piki o wartościach ok.  $16,2$ ;  $14$  i  $12 \text{ \AA}$  (odpowiednio  $5,5$ ;  $6,4$  i  $7^\circ$  w skali  $2\Theta_{\text{CuK}\alpha}$ ). Pierwsze z nich pochodzą od chlorytów, z tym

że prawdopodobnie w analizowanej próbce występują w dużo mniejszym stopniu chloryty pęczniące (minimalny refleks 16,2 Å) aniżeli niepęczniące. Niewielki udział smektytu wapniowo-magnezowego potwierdzony został obecnością niewielkiego piku 12 Å. Dyfraktogram rentgenowski próbki P1 nasyconej glikolem etylenowym (rys. 3C) potwierdził współwystępowanie chlorytu i smektytu. W tym przypadku skoincydowany w próbce surowej refleks pochodzący od tych faz uległ rozszczepieniu na dwa piki 17 Å i 14 Å. Pierwszy z nich, wyraźniejszy, pochodzi od smektytu i chlorytu pęczniącego, natomiast drugi – od chlorytu niepęczniącego. Potwierdza to współwystępowanie tych faz mineralnych w próbce P1.



Rys. 3. Dyfraktogramy rentgenowskie łupka krośnieńskiego z Wysoczan (próbka P1) w stanie surowym (A), po prażeniu w 550°C (B) i po nasyceniu glikolem etylenowym (C). Stosowane symbole: Ch – chloryt (Ch\* – odmiana pęczniąca, Ch\*\* – odmiana niepęczniąca), D – dolomit, I – illit, K – kalcyt, Q – kwarc, Sk – skaleń (albit), Sm – smektyt

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the Krosno shale from Wysoczany (sample P1) in the initial, air-dried state (A), heated at 550°C (B) and saturated with ethylene glycol (C). Symbols: Ch – chlorite (Ch\* – swelling variety, Ch\*\* – non-swelling variety), D – dolomite, I – illite, K – calcite, Q – quartz, Sk – feldspar (albite), Sm – smectite

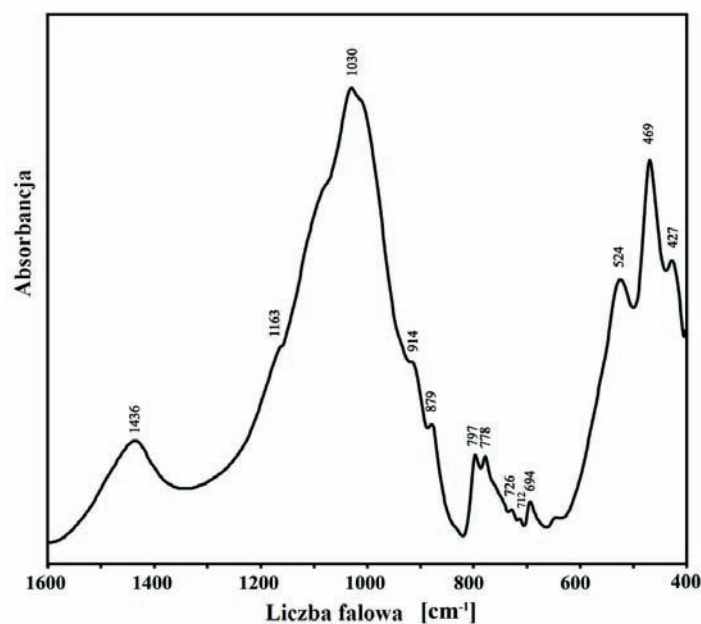
W widmie spektroskopowym MIR o zawartości minerałów ilastych świadczy obecność wspólnego dla nich pasma 1030  $\text{cm}^{-1}$  oraz mniej intensywne 797 i 1163  $\text{cm}^{-1}$ . Występowanie minerałów węglanowych potwierdzone jest wyraźnym podwyższeniem linii bazowej dla liczby falowej rzędu 1436  $\text{cm}^{-1}$ , natomiast dublet 797 i 778  $\text{cm}^{-1}$  wiąże się ze znaczną zawartością kwarcu w analizowanej próbce (Gadsden 1975). W zakresie niskich liczb falowych pasma 427 i 469  $\text{cm}^{-1}$  pochodzą najprawdopodobniej od albitu. Nie można też wykluczyć niewielkiego udziału tlenkowych i wodorotlenkowych minerałów żelaza, takich jak hematyt i goethyt, które wykazują znaczną absorbancję w tym zakresie. Na obecność tych faz wskazuje także podwyższona zawartość żelaza, która została wykazana w analizie chemicznej w zakresie pierwiastków głównych (tab. 1).

Interpretacja krzywych termicznych (DTA, TG, DTG; rys. 5) jest złożona z uwagi na występowanie w próbce wielu faz mineralnych. Tak więc efekt egzotermiczny na krzywej

TABELA 1. Analiza chemiczna łupka krośnieńskiego z Wysoczan (próbka P1) w zakresie składników głównych [% mas.]

TABLE 1. Chemical composition of the Krosno shale from Wysoczany (sample P1) in respect of main components [wt. %]

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	MnO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Strata prażenia	Suma
44,27	12,95	4,51	0,56	10,57	5,47	0,06	0,73	2,98	0,10	18,03	100,2



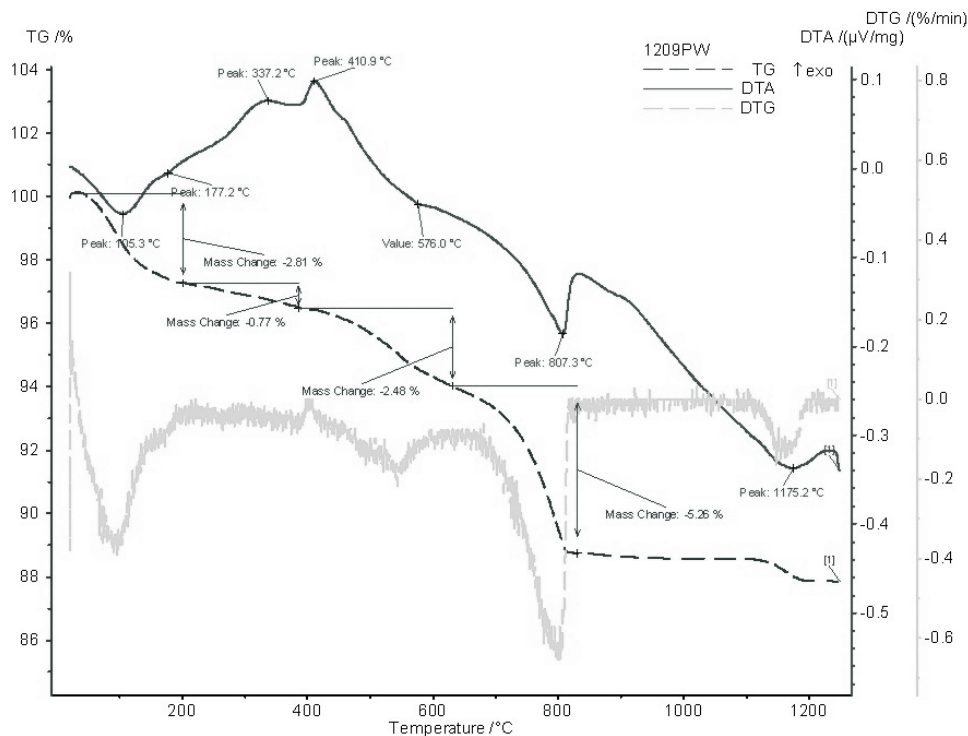
Rys. 4. Widmo MIR łupka krośnieńskiego z Wysoczan (próbka P1)

Fig. 4. MIR spectra of the Krosno shale from Wysoczany (sample P1)

DTA, połączony z nieznacznym ubytkiem masy w temperaturze około 411°C, może świadczyć o niewielkiej zawartości substancji organicznej (Wyrwicki 1988). Znaczne obniżenie linii zerowej, obserwowane na krzywej DTA w zakresie temperatur 450–750°C, związane jest z dehydroksylacją minerałów ilastych, takich jak: chloryt, illit i smektyt. Z uwagi na zróżnicowanie temperatur tego procesu nie są widoczne poszczególne efekty endotermiczne, lecz jedynie wynik ich koincydencji. Zwraca natomiast uwagę wyraźne obniżenie temperatury dysocjacji kalcytu, dla którego ekstremum efektu endotermicznego w analizowanej próbce wynosi ok. 807°C, w przeciwieństwie do czystego kalcytu, dla którego temperatura ta przekracza 900°C. Zjawisko to jest często obserwowane dla mieszanin wieloskładnikowych złożonych z niewielkiej ilości kalcytu i faz termicznie nieaktywnych w danym przedziale temperatur (Wyrwicki 1988).

Skład chemiczny analizowanej próbki P1 (tab. 1) – w zakresie składników głównych – zdominowany jest przez krzemionkę SiO<sub>2</sub>, której obecność wiąże się przede wszystkim





Rys. 5. Analiza termiczna (DTA, TG, DTG) łupka krośnieńskiego z Wysoczan (próbka P1)

Fig. 5. Thermal analyses (DTA, TG, DTG) of the Krosno shale from Wysoczany (sample P1)

z kwarcem i minerałami ilastymi. Znaczny udział tlenku wapnia i magnezu wskazuje zaś na podwyższoną zawartość minerałów węglanowych. Wysoka strata prażenia związana jest głównie z dysocjacją termiczną tych minerałów, co zostało wykazane w analizie termicznej DTA/TG. Oprócz tego na wartość straty prażenia wpływa też obecność substancji organicznej oraz wody pochodzącej z dehydratacji i dehydroksylacji substancji ilastej. Podwyższona zawartość żelaza wiąże się z występowaniem tego pierwiastka w chlorycie, a także – co może potwierdzać analiza spektroskopowa MIR – z obecnością hematytu i goethytu. Tlenkowe i wodorotlenkowe minerały żelaza nie zostały stwierdzone w analizie rentgenograficznej, z uwagi na ich niską wykrywalność tą metodą.

Analiza chemiczna w zakresie pierwiastków śladowych (tab. 2) wykazała, że ich zawartość w odpadowej kopalinie ilastej z Wysoczan jest porównywalna z pospolicie występującymi w przyrodzie osadami ilastymi (Kabata-Pendias i Pendias 1993). Pierwiastki te są na ogół rozproszone w różnych fazach mineralnych. W niektórych tylko przypadkach (Zr, Ba, V) ich występowanie można przypisać określonym minerałom. Tak więc obecność pierwiastka Zr związana jest z cyrkonem  $Zr[SiO_4]$ , bar występuje zapewne jako domieszka izomorficzna w strukturze stwierdzonego w analizie rentgenograficznej skalenia sodowego (albit), zaś wanad przypuszczalnie podstawia częściowo żelazo w hematycie i goethycie.

TABELA 2. Analiza chemiczna [ppm] łupka krośnieńskiego z Wysoczan (próbka P1) w zakresie pierwiastków śladowych

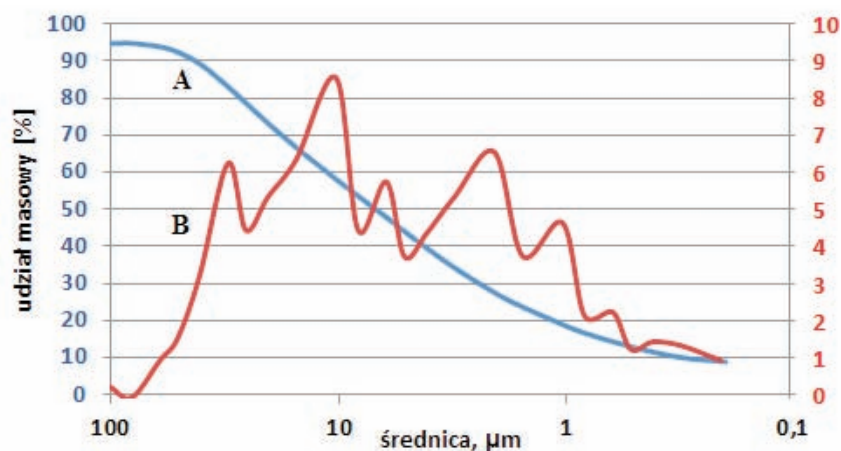
TABLE 2. Trace element composition [ppm] of the Krosno shale from Wysoczany (sample P1)

Składnik	Liczba atomowa	P1	Średnia zawartość w osadach ilastych*)	Składnik	Liczba atomowa	P1	Średnia zawartość w osadach ilastych*)
Be	4	3	2–6	Cs	55	13,6	5–10
S [%]	16	0,882	b.d.**)	Ba	56	338	500–800
Sc	21	12,9	12–15	La	57	28,7	30–90
V	23	127	80–130	Ce	58	54	55–80
Cr	24	110	80–120	Nd	60	26	24–35
Co	27	15	14–20	Sm	62	4,8	6–6,5
Ni	28	48	40–90	Eu	63	0,9	1–1,8
Cu	29	35	40–60	Tb	65	< 0,5	0,0–1,1
Zn	30	77	80–120	Yb	70	2	2,6–3,6
As	33	12	13	Lu	71	0,12	0,7
Se	34	< 3	0,4–0,6	Hf	72	3	2,8–6
Br	35	< 1	5–10	Ta	73	< 1	0,5–1,5
Rb	37	90	120–200	W	74	< 3	1,8–2
Sr	38	183	300–450	Ir [ppb]	77	< 5	b.d.
Y	39	21	25–35	Au [ppb]	79	< 5	3–4
Zr	40	115	160–200	Hg	80	< 1	0,2–0,4
Mo	42	< 2	2–2,6	Pb	82	16	20–40
Ag	47	< 0,5	70	Bi	83	< 2	0,05–0,4
Cd	48	0,7	0,3	Th	90	9,3	9,6–12
Sb	51	1,3	1,2–2	U	92	2,5	3–4

\* Wg Kabaty-Pendias i Pendiasa (1993); \*\* b.d. – brak danych.

Podwyższona zawartość minerałów ilastych w łupku z Wysoczan znajduje również odzwierciedlenie w wynikach analizy granulometrycznej (rys. 6). Potwierdza to duża zawartość ziaren poniżej 2  $\mu\text{m}$ , których udział oceniono na 27%. Przebieg krzywej kumulacyjnej jest równomierny, co wskazuje na różnorodność faz mineralnych występujących w analizowanym łupku. Na dużą wartość mediany (ok. 6,9  $\mu\text{m}$ ) ma przede wszystkim wpływ znaczna ilość kwarcu. W przeciwieństwie do minerałów ilastych składnik ten, z uwagi na swoją odporność mechaniczną, najczęściej koncentruje się w grubszych frakcjach ziarnowych.

O podwyższonej zawartości minerałów ilastych świadczy też wytrzymałość na zginanie badanego łupka ilastego, która wynosi  $1,7 \pm 0,2$  MPa. Na poprawę wartości tego parametru



Rys. 6. Krzywa kumulacyjna (A) i populacyjna (B) analizy składu ziarnowego łupka krośnieńskiego z Wysoczan (próbka P1)

Fig. 6. Cumulative (A) and population (B) curves of grain-size distribution of the Krosno shale from Wysoczany (sample P1)

wpływa w największym stopniu nieznaczna nawet zawartość smektytu, gdyż ten drobnoziarnisty minerał ilasty wpływa na wzrost plastyczności surowca. Z tą cechą mogą wiązać się inne jego właściwości, które powinny charakteryzować materiały stosowane do hydroizolacji, m.in. bardzo niska przepuszczalność, wysoka zdolność sorpcyjna (Majer 2003).

### Podsumowanie

W pracy podjęto próbę wskazania możliwości wykorzystania odpadów eksploatacyjnych na przykładzie łupków ilastych z kamieniołomu piaskowca w Wysoczanach. Przedstawiono wyniki badań składu fazowego, chemicznego i ziarnowego odpadu powstającego podczas wydobywania podstawowej kopaliny ze złoża. Stwierdzono, że łupek towarzyszący pokładom piaskowca charakteryzuje się podwyższonym udziałem minerałów ilastych. Obecność wśród nich wysokoplastycznego smektytu stwarza przesłanki do zagospodarowania odpadu eksploatacyjnego z Wysoczan jako surowca do otrzymania materiałów przeznaczonych do uszczelniania lokalnych składowisk odpadów komunalnych. Potwierdzenie pełnej przydatności badanych łupków wymaga jednak przeprowadzenia szerszej charakterystyki geotechnicznej tego odpadu i/lub oceny możliwości jego ewentualnego wzbogacenia w kopalinę smektytową, występującą w okolicy Sanoka.

Praca dofinansowana ze środków SHP (Societas Humboldtiana Polonorum) w ramach programu „Humboldtyści dla młodych naukowców”.

## Literatura

- BN-77/4024-16 Odlewnicze materiały formierskie, Bentonit. Oznaczanie zawartości montmorillonitu.
- BN-83/7011-22 Ceramika. Metody badań. Pomiar wytrzymałości na zginanie.
- Brindley, G.W. i Brown, G. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Miner. Soc.*, London.
- Bromowicz i in. 1976 – Bromowicz, J., Gucik, S., Magiera, J., Moroz-Kopczyńska, M., Nowak, T. i Peszat, C. 1976. Piaskowce karpackie, ich znaczenie i wykorzystanie. *Kwartalnik Geologia AGH* 2 (2), s. 3–95.
- Cichy, W. i Bryk, J. 2006. Doszczelnianie gruntów naturalnych za pomocą bentonitu. Politechnika Gdańska, Wydział Inżynierii Lądowej i Środowiska. <http://www.mos.gov.pl>.
- Filar, K. 2002. *Dokumentacja geologiczna w kategorii C1 złoża piaskowców krośnieńskich „Wysoczany I”*. Pracownia Projektowa Górnictwa Odkrywkowego i Geologii, Rzeszów (materiały niepublikowane).
- Gadsden, J.A. 1975. Infrared Spectra of Minerals and Related Inorganic Compounds. *Butterworth Group*, Sussex.
- Gucwa, I. i Koszarski, L. 1960. Występowanie bentonitów w warstwach krośnieńskich dolnych w Zagórzu koło Sanoka. *Kwartalnik Geologiczny* 4 (1), s. 180–192.
- Kabata-Pendias, A. i Pendias, H. 1993. *Biogeochemia pierwiastków śladowych*. Warszawa: Wydawnictwo Naukowe PWN, 363 s.
- Koch, D. 2002. Bentonites as a basic material for technical base liners and site encapsulation cut-off walls. *Applied Clay Science* 21, s. 1–11.
- Kościówko, H. i Wyrwicki, R. (red.). 1996. *Metodyka badań kopalni ilastych*. PIG, s. 176–178.
- Królikowski, J. 1997. Zmienność gęstości pozornej i porowatości piaskowców krośnieńskich centralnego synklinorium Karpat. Badania podstawowe w geologii złóż surowców skalnych Sudetów, Karpat i Gór Świętokrzyskich. *Materiały II Konferencji Naukowej Kraków-Mogilany, 25–26 września 1997*, s. 37–43.
- Machowski, G. 2010. *Parametry zbiornikowe mikroporowo-szczelinowanych piaskowców krośnieńskich w ropogonośnej strefie centralnego synklinorium karpackiego*. Praca doktorska AGH Kraków.
- Majer, E. 2003. Zastosowanie ilów beidellitowych z nadkładu z KWB Bełchatów S.A. jako materiału do budowy składowisk odpadów. *Górnictwo Odkrywkowe* 45 (6), s. 56–61.
- Meier, L.P. i Kahr, G. 1999. Determination of the cation exchange capacity (CEC) of clay minerals using the complexes of copper (II) ion with triethylenetetraamine. *Clays and Clay Minerals* 47 (3), s. 386–388.
- Panna i in. 2014 – Panna, W., Wyszomirski, P. i Mysza, R. 2014. Charakterystyka surowcowa kopaliny ilasto-krzemionkowej ze złoża Dylągówka-Zapady (polskie Karpaty fliszowe). *Gospodarka Surowcami Mineralnymi – Mineral Resources Management* t. 30, z. 2, s. 85–102.
- Ratajczak i in. 2005 – Ratajczak, T., Jończyk, W. i Skórzak A. 2005. Ekologia a kopaliny towarzyszące na przykładzie złoża węgla brunatnego „Bełchatów”. *Górnictwo Odkrywkowe* 47 (2), s. 34–38.
- Stadnik, R. 2009. *Studium sedimentologiczne warstw uznawanych za cergowskie i warstw krośnieńskich wybranych jednostek przedmagurskich Karpat fliszowych na zachód od Dunajca*. Praca doktorska AGH, Kraków.
- Wyrwicki, R. 1988. *Analiza derywatograficzna skał ilastych*. Warszawa: Wyd. UW.
- Żyto, K. 1969. *Budowa geologiczna Karpat pomiędzy dorzeczem Strwiąża a Wetliną w Bieszczadach*. Archiwum PIG Kraków (praca niepublikowana).
- Żyto i in. 1989 – Żyto, K., Zając, R. i Gucik, S. 1989. Map of the tectonic elements of the Western Outer Carpathians and their foreland 1:500 000. [W:] Poprawa D. i Nemcok J. (red.), *Geological Atlas of the Western Outer Carpathians and their Foreland*, Warszawa: PIG.