

KOPALINY ILASTE Z NADKŁADU KWB „BEŁCHATÓW”, POLE SZCZERCÓW – SKŁAD MINERALNY A PARAMETRY SUROWCOWE

CLAYS OVERLYING LIGNITE FROM BEŁCHATÓW DEPOSIT, SZCZERCÓW FIELD – MINERAL COMPOSITION AND TECHNOLOGICAL PROPERTIES

Arkadiusz Gasiński, Ryszard Sałaciński – Wydział Geologii, Uniwersytet Warszawski

Rozpoczęcie udostępniania złoża węgla brunatnego z Pola „Szczerców” stwarza okazję do przeprowadzenia dokładnych badań kopaliny towarzyszących, w tym skał ilastych z nadkładu. Podczas wizyt terenowych w latach 2006-2011 pobrano kilkanaście próbek z różnych poziomów tych skał. Wykonano badania mineralogiczne i geochemiczne, w szczególności w odniesieniu do minerałów ilastych. Uzyskane wyniki pozwoliły dokładnie określić skład chemiczny minerałów ilastych, w tym faz uważanych dotychczas za beidellity.

Dodatkowo przeprowadzono szczegółowe badania pod kątem przydatności kopaliny ilastych z nadkładu Pola „Szczerców” pod kątem tradycyjnej ceramiki budowlanej. Stwierdzono, że jedynie nieliczne skały, głównie z niższych poziomów zalegających nad serią ilasto-węglową nadają się do formowania wyrobów ceramicznych. Pozostałe są zbyt wrażliwe na suszenie. Właściwości te łatwo można skorelować ze składem mineralnym próbek i składem chemicznym minerałów ilastych z grupy smektytu.

Start of exploitation of lignite in open pit „Szczerców” made possible to perform precise investigation of accompanying raw materials including clay rocks. During field excursions in 2006, 2009 and 2011 over ten samples were taken from different horizons of clay rocks overlying brown coal deposit. Mineralogical and geochemical investigations were performed, especially on clay minerals.

Additionally, detailed technological tests concerning traditional ceramic properties were performed. It was confirmed, that only very few clays from Szczerców overlying rocks can be used as a ceramic raw material. The other typically have too high drying sensitivity. These properties can be easily correlated with mineral composition of samples, and with chemical composition of smectites.

Słowa kluczowe: kopaliny ilaste, węgiel brunatny, skład chemiczny, surowce ceramiczne

Key words: clays, brown coal, chemical composition, ceramic raw material

Wstęp

Prace związane ze zdejmowaniem skał nadkładu prowadzone przy odkrywkowej eksploatacji złoża węgla brunatnego stanowią doskonałą okazję do pobrania próbek i przeprowadzenia szczegółowych badań kopaliny towarzyszących węglowi brunatnemu. Wśród tych kopaliny szczególne miejsce zajmują skały ilaste, charakteryzujące się zróżnicowanym składem mineralnym, chemicznym i uziarnieniem. W niniejszej pracy przeprowadzono szczegółowe badania mineralogiczne i geochemiczne, głównie w odniesieniu do krzemianów warstwowych, stanowiących główny składnik badanych skał. Wykonano również podstawowe badania w celu oceny jakości kopaliny ilastej pod kątem zastosowania jej do wyrobów ceramiki budowlanej.

Dotychczasowe dane o kopalinach ilastych z nadkładu węgla z Pola „Szczerców” pochodzą głównie z badań materiału pochodzącego z rdzeni wiertniczych. Na podstawie wówczas wykonanych wstępnych badań zostały one uznane za nieprzydatne do wytwarzania ceramiki budowlanej ze względu na obecność siarczanów, marglu i niską mrozoodporność. Bardziej optymistyczne szacunki wskazują, że w Polu „Szczerców” zalega około 45 mln m³ ilów przydatnych dla przemysłu cera-

micznego i 71 mln m³ ilów użytecznych do produkcji glinopoprytu [1,2]. Wykonane w ostatnich latach badania potwierdziły przydatność skał ilastych z nadkładu węgla brunatnego z obszaru „Szczerców” jedynie do budowy mineralnych przesłon składowisk odpadów z uwagi na bardzo niski współczynnik filtracji. Jednakże prowadzenie dalszych badań właściwości skał ilastych z rejonu złoża bełchatowskiego, może wskazać nowe kierunki ich wykorzystania gospodarczego.

W złożu „Szczerców”, oprócz kopaliny głównej, jaką jest węgiel brunatny, licznie występują kopaliny ilaste. Ich wykształcenie jest generalnie podobne do kopaliny ilastych występujących w nadkładzie złoża węgla w złożu „Bełchatów”. Według R. Wyrwickiego [3] kopaliny ilaste z pola „Bełchatów” stanowią:

- **Iły warwowe** – czwartorzędowe osady typu zastoiskowego o charakterze polimineralnym, wolne od szkodliwych składników, zwykle szybko i silnie spiekające się oraz topiące się w niskiej temperaturze;
- **Iły poznańskie** – osady ilaste z illitem i beidellitem jako głównymi składnikami, wolne od szkodliwych składników, niskotopliwe o szerokim wachlarzu tradycyjnych, ceramicznych zastosowań;
- **Iły beidellitowe** – stanowiące najczęściej spotykaną kopa-

linę ilastą w nadkładzie węgla. Występują w warstwach o grubości kilku do kilkunastu metrów w warunkach przeważnie dogodnych do selektywnego wydobycia. Charakteryzują się niską temperaturą spiekania. Proponowane było zastosowanie tej kopaliny jako plastifikatora - komponenta mas ceramicznych podnoszącego ich plastyczność.

Udostępnienie kopaliny Pola „Szczerców” stwarza unikalną okazję do dokładnych surowcowych badań jakościowych i technologicznych próbek odslanianych w odkrywce kopaliny ilastych.

Na potrzeby wykonania koniecznych do tego celu badań pobrano próbki z różnych poziomów skał nadkładu z „Pola Szczerców”, w szczególności z poziomu III oraz z poziomu IV. Próbki zostały tak dobrane, by reprezentować typowe, lecz makroskopowo różne skały ilaste z mioceńskich i plioceńskich poziomów ilasto-piaszczystych.

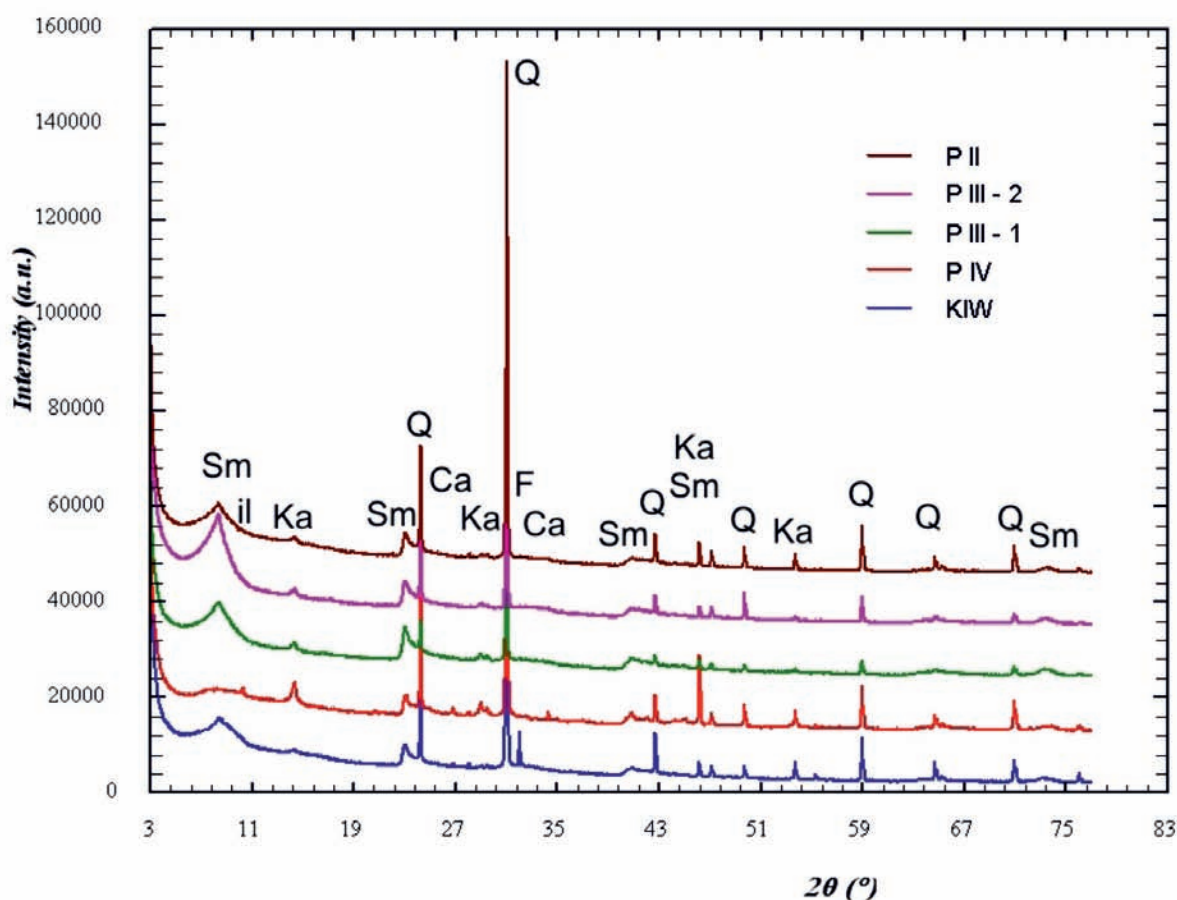
Metodyka badań

W celu określenia składu mineralnego pobranego materiału wykonano badania rentgenodyfrakcyjne wykorzystując dyfraktometr rentgenowski X’Pert Pro firmy PANALYTICAL z kobaltową lampą rentgenowską. Próbki do badań wstępnych przygotowano poprzez roztarcie materiału w moździerzu aga-

towym, próbki do identyfikacji minerałów ilastych wykonano poprzez sedymentację z zawiesiny wodnej materiału wypreparowanego metodą sitową i sedymentacyjną (frakcje poniżej 5 μm). Próbki poddano nasyceniu glikolem etylenowym i wyprażeniu w temperaturze 495° C.

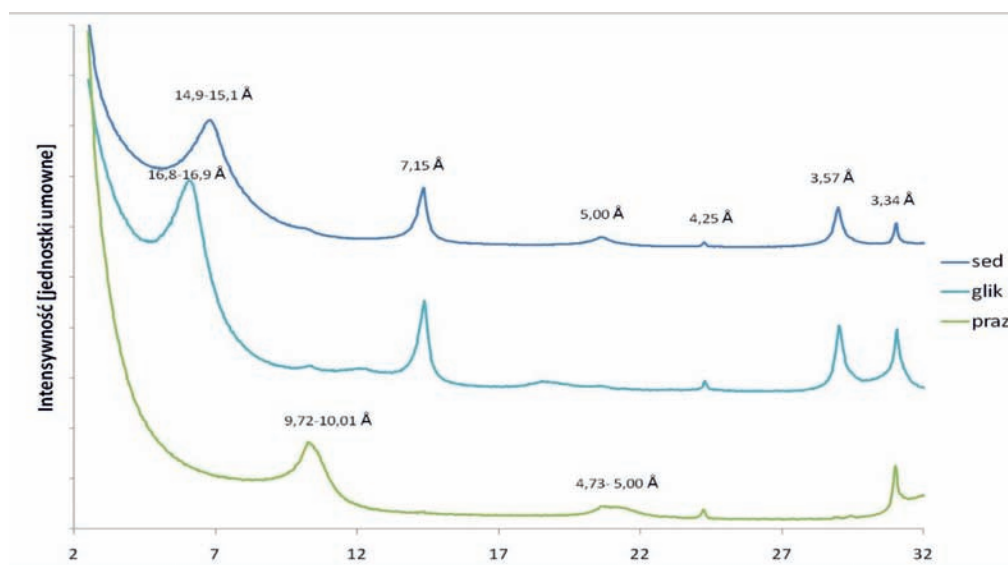
Badania składu chemicznego w mikroobszarze wykonano przy wykorzystaniu mikrosondy elektronowej Cameca SX100. Preparaty do badań mikrosondowych zawierające minerały ilaste, z uwagi na trudności z przygotowaniem tradycyjnego preparatu w żywicy, przygotowano poprzez sprasowanie proszków w prasie manualnej przy nacisku 300 kG/m² przy jednoczesnym odpompowywaniu powietrza. Metoda ta jest nowatorska, otrzymane preparaty charakteryzowały się równą powierzchnią i znacznym zmniejszeniem porowatości, co znacząco wpłynęło na polepszenie dokładności wykonywanych analiz.

Badania składu ilościowego składników krystalicznych wykonano interpretując dyfraktogramy przy pomocy programu komputerowego MAUD [4]. Program ten umożliwia szacunkowe obliczenia zawartości faz krystalicznych, poprzez dopasowanie metodą najmniejszych kwadratów dyfraktogramu obliczonego do dyfraktogramu eksperymentalnego. Wymagana jest przy tym znajomość struktur krystalicznych głównych składników, natomiast składniki amorficzne nie są uwzględniane w wyniku analizy.



Rys. 1. Dyfraktogramy próbek z poziomów II-IV i kompleksu ilasto-węglowego z ilastych skał nadkładu węgla brunatnego z pola „Szczerców” (KIW – skały ilaste z kompleksu ilasto-węglowego, P IV – skały ilaste z poziomu IV, P III-1 i P III-2 – skały ilaste i ilasto-piaszczyste z poziomu III, P- II – skały ilasto-piaszczyste z poziomu II)

Fig 1. Diffraction patterns of samples from II-IV levels and clayey-lignite complex from the cover of brown coal in Szczerców Field (KIW – clayey rocks from c-l complex, P IV - clayey rocks from IV level, P III-1 and P III-2 - clayey and clayey-sandy rocks from III level, P-II – clayey-sandy rocks from II level)



Rys. 2. Dyfraktogramy rentgenowskie sedymentowane, glikolowane i prażone próbki z poziomu IV [według 5]

Fig. 2. X-ray patterns of sedimented, saturated by glycol and roasted sample from IV level (by 5)

Skład mineralny próbek skał ilastych z Pola „Szczerców”

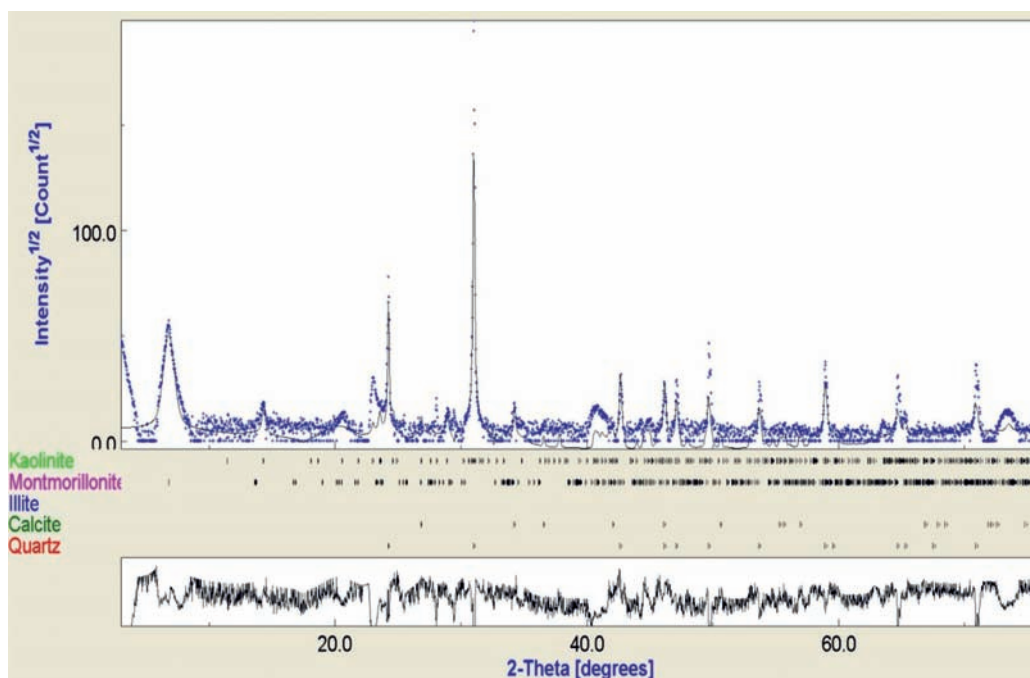
Głównymi fazami mineralnymi w badanych skałach są: kwarc, smektyty, kaolinit oraz illit (rys. 1). Ponadto spotykane są niekiedy względnie znaczne ilości kalcytu i skaleni (do kilku % wag.). Badania mikrosondowe ujawniły również występowanie w badanych łach pirytu, tlenków żelaza i siarczanów, jednak w ilościach niewykrywalnych w metodzie rentgenodyfrakcyjnej.

Analiza składu minerałów ilastych wskazuje, że w badanych próbkach nie występują fazy mieszanopakietowe w ilościach wykrywalnych rentgenodyfrakcyjnie (rys. 2). Świadczy o tym brak refleksów pomiędzy 10,2 a 16,5 Å [6]. Dla próbki nasyconej glikolem etylenowym refleks smektytów, położony

około 16,8 - 17,0 Å jest szeroki, co świadczyć może o pewniej zmienności składu chemicznego smektytów i występowaniu przynajmniej dwóch minerałów z grupy smektytu [7].

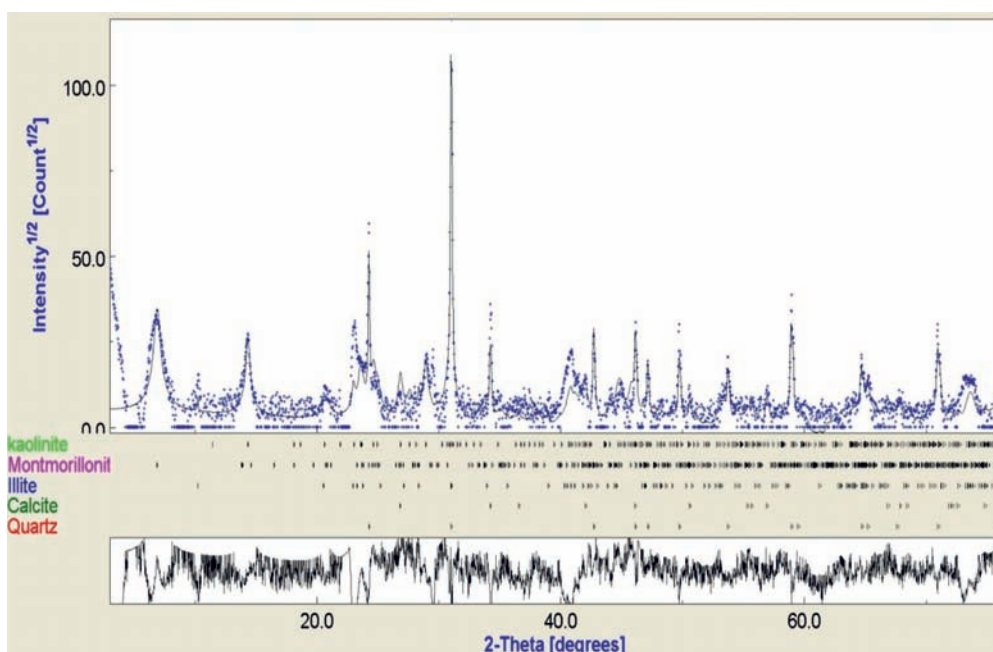
W celu oszacowania ilościowych stosunków pomiędzy głównymi składnikami mineralnymi, wykonano analizy dyfraktogramów metodą Rietvelda. Analizy ilościowe dyfraktogramów tą metodą przeprowadzono przy użyciu programu MAUD (Material Analysis Using Diffraction). Wyniki przedstawiono na rysunkach 3 - 5.

Wyniki badań pokazują wyraźne tendencje zmian w składzie mineralnym skał ilastych. W poziomie II i III udokumentowane zostały skały ilaste i ilasto-piaszczyste, różniące się przede wszystkim proporcjami kwarcu i smektytów. Ich głównym składnikiem niezmiennie pozostają minerały z grupy smektytów.

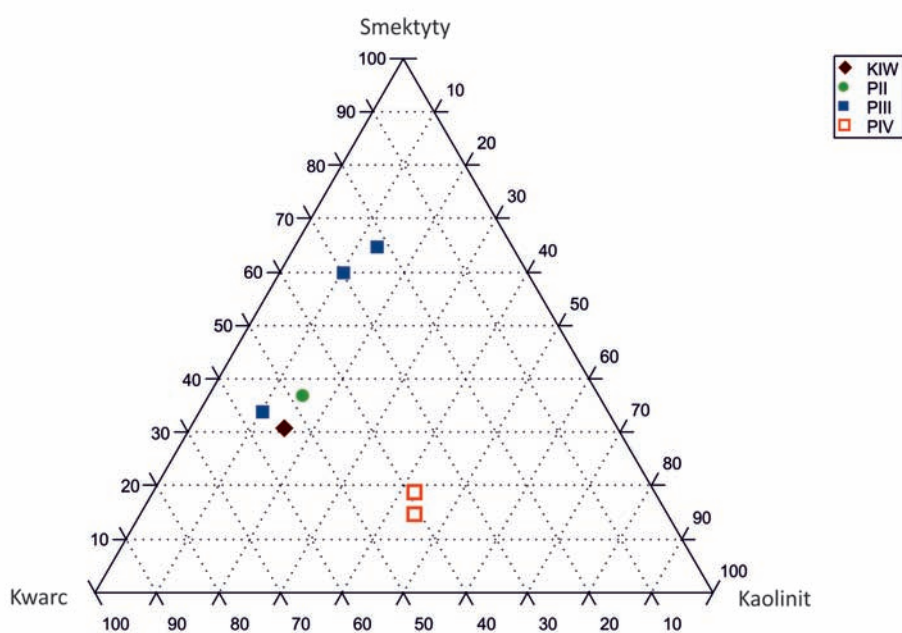


Rys. 3. Diagram Rietvelda dla próbki z poziomu III

Fig. 4. Rietveld diagram for sample from III level



Rys. 4. Diagram Rietvela dla próbki z poziomu IV
Fig. 4. Rietveld diagram for sample from IV level



Rys. 5. Skład mineralny próbek ze skał kompleksu ilasto-piaszczystego w układzie (smektyt+illit)–kaolinit – kwarc. Próbkę z poziomów II (PII), III (PIII), IV (PIV) oraz kompleksu ilasto-węglowego (KIW)

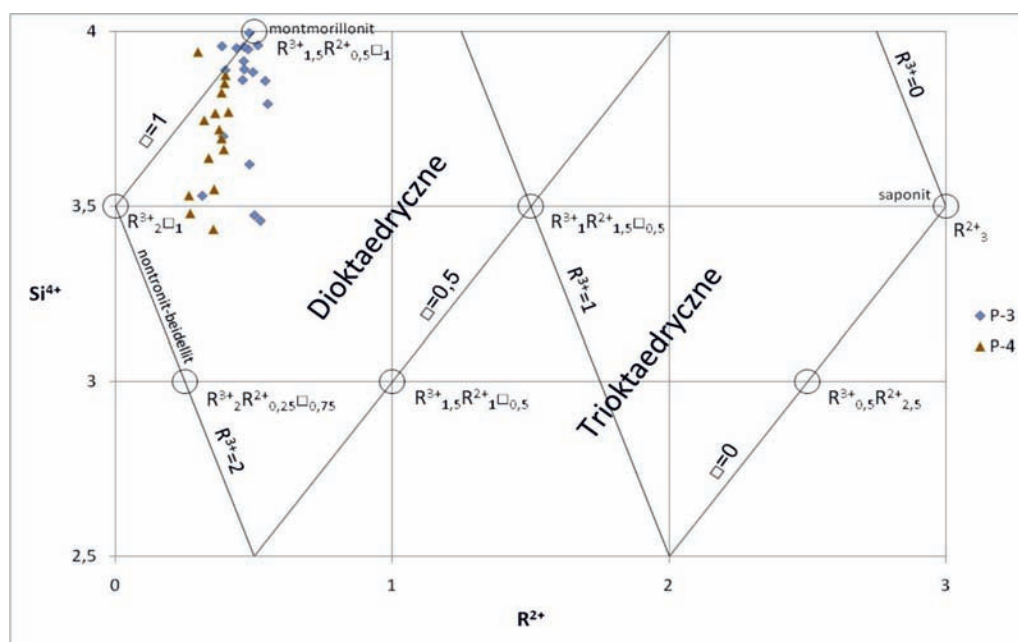
Fig. 5. Mineralogical composition of rock samples from clayey-sandy complex. Samples from levels: II(PII), III (PIII), IV(PIV) and clayey-lignite complex (KIW)

Kaolinit jest minerałem występującym w stosunkowo niewielkiej ilości – od około 10 do około 15 % wag. W skałach ilastych dominują smektyty – stanowią w nich ponad 60 % wag. skały, przy zawartości kwarcu nie przekraczającej 30 % wag. Skały ilasto-piaszczyste charakteryzują się znacznie większym udziałem kwarcu – powyżej 50 % wag., przy znacznie mniejszej zawartości minerałów z grupy smektytów – poniżej 40 % wag.

Wyraźnie odmienny jest skład mineralny skał ilastych poziomu IV – leżących niżej od poziomu II i III. Przy zawartości kwarcu około 40 % wag. odwrócone zostają proporcje kaolinitu i smektytu – kaolinit stanowi tu średnio nieco ponad 40 % wag., a smektyty nieco poniżej 20 % wag. Dodatkowo w próbkach

skał ilastych z poziomu IV udokumentowano illit (4-8 % wag.) i kalcyt (2-5 % wag.). Skały z kompleksu ilasto-węglowego (KIW - rys. 5) to skały o charakterystyce ilasto-piaszczystej i składzie mineralnym podobnym do skał ilasto-piaszczystych z poziomu II i III. Istotna różnica dotyczy jedynie występowania domieszki skaleni w ilości do 4 % wag. w skałach z kompleksu ilasto-węglowego.

Różnice pomiędzy próbkami z poziomów II i III, a próbkami z poziomu IV przejawiają się nie tylko w samych proporcjach ilościowych składu mineralnego. Duże różnice są również pomiędzy składem chemicznym smektytów w obu poziomach. Szczegóły geochemiczne zostały podane we wcześniejszej pracy autorów [5]. Generalnie stwierdzono,



Rys. 6. Położenie wyników analiz składu chemicznego w mikroobszarze próbek kopalin ilastych na diagramie klasyfikacyjnym dla smektytów o ładunku równym 0,5 na jednostkę wzoru [wg 5]

Fig. 6. Position of the results of mineralogical composition analysis in micro-area for clayey mineral samples on the classification diagram for smectites (by 5)

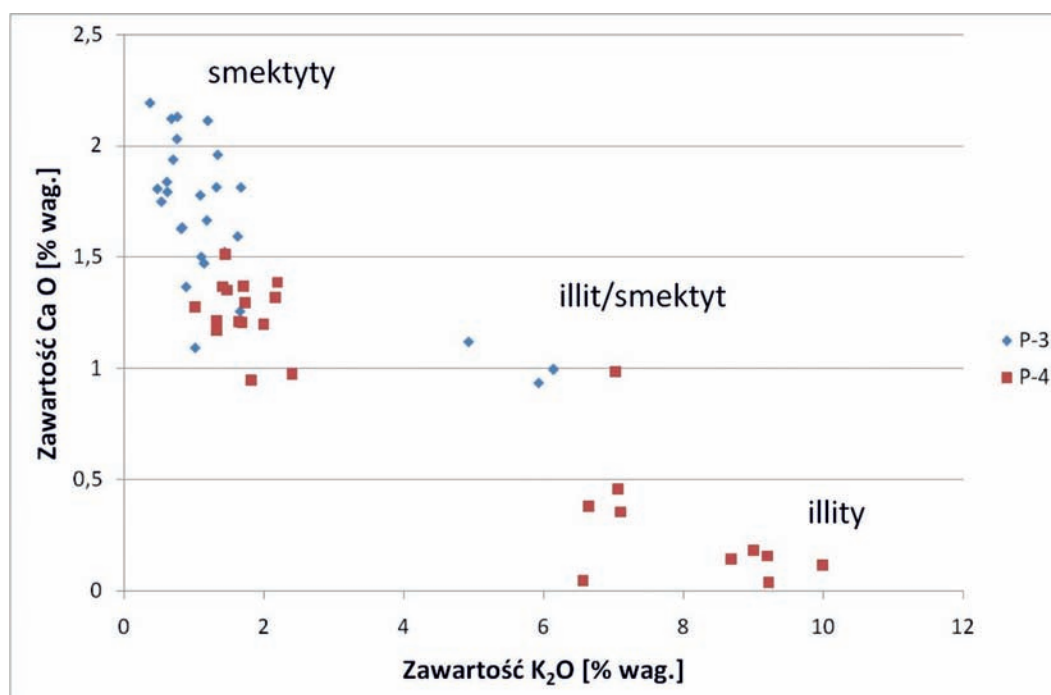
że minerały z grupy smektytów charakteryzują się składem chemicznym mieszczącym się w granicach roztworu stałego montmorillonit-beidellit (rys. 6).

Zauważyć można, że analizy materiału badawczego z poziomu III (P-3) wskazują na wyraźnie wyższą zawartość montmorillonitu, podczas gdy smektyty z poziomu IV (P-4) charakteryzują się większym udziałem beidellitu. Jeszcze wyraźniejsze różnice pomiędzy smektytami z obu poziomów można zauważyć w składzie kationów międzypakietowych (rys. 7). Smektyty z poziomu III zawierają wyraźnie wyższe zawartości Ca^{2+} , przy niższej zawartości K^+ i odwrotnie, smek-

tyty z poziomu IV wykazują wyraźnie mniejszą zawartość Ca^{2+} , przy podwyższonej zawartości K^+ . Dodatkowo widać, że w próbkach z poziomu III nie udało się wykonać żadnej analizy illitu mimo dokładnych badań, co było bez trudu możliwe dla próbek z poziomu IV.

Właściwości ceramiczne kopalin ilastych z nadkładu węgla brunatnego z Pola Szczerców

Kopalinylaste to główny surowiec dla przemysłu ceramicznego, w szczególności dla wyrobów ceramiki budowlanej.



Rys. 7. Korelacja zawartości K_2O i CaO w illitach i smektytach dla próbek kopalin ilastych z odkrywki „Szczerców”

Fig. 7. Correlation of K_2O i CaO contents in illites and smectites for clay mineral samples from Szczerców open pit

Tab. 1. Właściwości ceramiczne skał ilastych z nakładu węgla brunatnego z Pola „Szczerców” (wartości średnie dla próbek z różnych poziomów)
 Tab.1. Ceramic properties of clayey rocks from the cover of brown coal in Szczerców Field (average values for the samples from different levels)

	P II	P III (iły)	P III (iły piaszczyste)	P IV	KIW
Skurczliwość suszenia [%]	11	13	9	7	11
Woda zarobowa [%]	33	36	29	26	32
Nasiąkliwość na zimno [%]	8	7	8	11	9
Nasiąkliwość po gotowaniu [%]	9	9	10	13	11
Wytrzymałość na zginanie w stanie surowym [MPa]	8	7	6	7	8
Wytrzymałość na zginanie po wypaleniu [MPa]	15	17	10	12	16
Wytrzymałość na ściskanie po wypaleniu [MPa]	21	24	17	23	25

W niniejszej pracy dokonano oceny tych kopalin pod kątem możliwości ich zastosowania jako surowca ceramicznego. Dotychczasowe publikacje bazowały głównie na materiałach z wierzeń, tymczasem po wykonaniu wkopu udostępniającego zaistniała możliwość pobrania do badań próbek o większej masie.

Badane próbki pobrano w latach 2006, 2009 i 2011. Łącznie pobrano siedem dużych prób, w tym sześć z odkrywki i jedną z archiwalnego rdzenia wiertniczego.

Wyniki badań ceramicznych próbek z poziomu II i III oraz kompleksu ilasto-węglowego są bardzo podobne. Żadna z próbek nie dała pozytywnego rezultatu. Formowanie wyrobów było bardzo trudne, z uwagi na zbytnią plastyczność masy. Po uformowaniu, kształtki suszono w temperaturze pokojowej, a następnie w suszarni laboratoryjnej stopniowo podnosząc temperaturę do 105 °C. Kostki o wymiarach 5x5x5 cm, przeznaczone do badań wytrzymałości na ściskanie, nie przetrwały procesu suszenia w temperaturze pokojowej. Większość z nich popękała na kilka kawałków i uległa deformacjom. Tylko kilka kształtek o zmniejszonych wymiarach przeznaczono do wypalania, lecz na powierzchni większości z nich zaobserwowano spękania. Mniejsze kształtki do badań ceramicznych i wytrzymałości na zginanie przetrwały etap suszenia wykazując jednak liczne deformacje. Podsumowując, należy stwierdzić, że badany materiał w stanie surowym nie nadaje się do formowania wyrobów ceramicznych. Powodem tego jest zbyt duża wrażliwość na suszenie.

Inaczej wyglądały badania próbki w poziomie IV. Formowanie wyrobów było znacznie łatwiejsze, a uzyskane kształtki miały prawidłowe kształty i wymiary. Próbkę tę nie uległy podczas suszenia spękanom i znacznym deformacjom. Wyniki badań zamieszczono w tabeli 1. Niestety, choć parametry ceramiczne wydają się być korzystne, duża jest zawartość węglanów w badanych próbkach z poziomu IV. Skutkuje to powstaniem defektów w wyrobie ceramicznym w procesie wypalania.

Podsumowanie

Badania składu mineralnego próbek skał ilastych i ilasto-piaszczystych z nakładu węgla brunatnego wykazały istotne różnice nawet w skałach zbliżonych do siebie w obserwacjach makroskopowych. Głównymi składnikami badanych skał są kwarc, minerały z grupy smektytów i kaolinit. Pobocznie

występują illit, kalcyt, skalenie, piryt, tlenki żelaza. Różnice w składzie ilościowym pozwalają na wyodrębnienie skał ilastych montmorillonitowo-beidellitowych (głównie w poziomie III) oraz kaolinitowo-beidellitowych (głównie w poziomie IV). Ponadto udokumentowano również skały ilasto-piaszczyste, kwarcowo-smektytowe. Różnice nie dotyczą wyłącznie samych proporcji poszczególnych składników. Bardzo istotne są również różnice w składzie chemicznym minerałów z grupy smektytów, w szczególności pomiędzy poziomem III i IV. O ile skład kationów pakietowych jest bardzo podobny dla tych minerałów, to bardzo istotne różnice obserwowane są w składzie kationów międzypakietowych (wymennych). W smektytach z poziomu III głównym kationem międzypakietowym jest wapń. Z uwagi na fakt, że w smektytach kation ten występuje zwykle w formie uwodnionej, minerały te mają wybitne zdolności do pęcznienia. Wyraźnie inny jest skład kationów międzypakietowych w smektytach z poziomu IV. Kationy wapnia występują tam w mniejszej ilości, wyraźnie wyższa jest za to zawartość kationów potasu. Może to świadczyć o bardziej zaawansowanym procesie illityzacji smektytów.

Te zmiany w ilościowych stosunkach składników mineralnych w poszczególnych skałach mają ogromne znaczenie dla właściwości technologicznych kopaliny ilastej. Jedynie próbki z poziomu IV nadają się do formowania wyrobów ceramicznych. Jest to efektem obecności odpowiedniej ilości kaolinitu wśród składników ilastych. Montmorillonity, które mogłyby nadać materiałowi zbyt wysoką plastyczność i powodować defekty wyrobów w wyniku dużej wrażliwości na suszenie, nie tylko są tu obecne w mniejszej ilości, ale mają również inny skład chemiczny kationów - mniej jest silnie uwodnionych kationów wapnia, więcej mających mniejsze tendencje do hydratacji kationów potasu i sodu. W skałach z wyższego poziomu (poziom III) proporcje kaolinitu i smektytów ulegają odwróceniu. Skały typowo ilaste z tego poziomu w ogóle nie mogą być brane pod uwagę jako surowiec ceramiczny. Skały ilasto-piaszczyste również sprawiają trudności podczas formowania kształtek. Pomimo znacznie wyższej zawartości kwarcu w tym materiale, skład chemiczny smektytów jest bardzo niekorzystny pod względem technologii ceramicznej. W składzie kationów międzypakietowych dominują bowiem silnie uwodnione kationy wapnia, przez co materiał jest bardzo wrażliwy na suszenie.

Wyniki badań wskazują jednoznacznie, że tylko kopaliny o składzie kaolinitowo-smektytowym-kwarcowym z domieszką

illitu mogą stanowić surowiec użyteczny w przemyśle ceramicznym. Dla ilów i ilów zapiaszczonych, których dominującym

składnikiem jest montmorillonit i beidellit, należy szukać innych możliwości zastosowania

Praca sfinansowana ze środków statutowych Instytutu Geochemii, Mineralogii i Petrologii, Wydziału Geologii Uniwersytetu Warszawskiego, z grantu wewnętrznego IGMiP-23-2011.

Literatura

- [1] Jończyk M.W., Skórzak A.: Złoże węgla brunatnego „Bełchatów” – porównanie występowania kopalin towarzyszących w polu „Bełchatów” i w polu „Szczerców”. *Górnictwo Odkrywkowe* nr 2-3, Wrocław, 2001
- [2] Jończyk M.W., Skórzak A., Bednarz A., Borowicz A., Specylak-Skrzypecka J., Ślusarczyk G.: Kopaliny towarzyszące w kopalni Bełchatów – stan aktualny oraz perspektywy wydobywania i zagospodarowania. *Górnictwo Odkrywkowe* nr 2, Wrocław, 2010
- [3] Wyrwicki R.: Kopaliny ilaste w KWB Bełchatów. *Węgiel Brunatny*, 1, 14, 1996.
- [4] L. Lutterotti, D. Chateigner, S. Ferrari and J. Ricote, „Texture, Residual Stress and Structural Analysis of Thin Films using a Combined X-Ray Analysis”, *Thin Solid Films*, 450, 34-41, 2004
- [5] Sałaciński R., Gasiński A.: Charakterystyka mineralogiczna surowców ilastych z płoceńskich ilów z KWB „Bełchatów”, *Szkło i Ceramika*, 2, 2011
- [6] Środoń J.: Precise identification of illite/smectite interstratifications by X-Ray powder diffraction. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 28, No. 6, 401-411, 1980
- [7] Malla P.B., Douglas L.A.: Problems in identification of montmorillonite and beidellite. *Clays and Clay Minerals*, Vol. 35, No. 3, 232-236, 1987



Głazy narzutowe - II poziom, Pole Szczerców

zdj. arch. KWB Bełchatów