

TADEUSZ KAPUŚCIŃSKI\*, MARIA PROBIERZ\*\*

## Karbońskie łupki ogniotrwałe (tonsteiny) w odpadach górniczych KWK Ziemowit

### Słowa kluczowe

Łupek ogniotrwały (tonstein), odpady górnicze, tworzywa ogniotrwałe

### Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki badań analitycznych odpadowych łupków z KWK Ziemowit wzbogaconych w tonsteiny. Na podstawie szczegółowych analiz mikroskopowych, chemicznych i fazowych potwierdzono obecność w odpadzie składników ogniotrwałych typowych dla tonsteinów z zachowanymi elementami pierwotnego materiału piroklastycznego. Na tle problematyki genetycznej tonsteinów analizowany odpad związany z aktualnie eksploatowanymi pokładami węgla z KWK Ziemowit prezentuje pod względem składu fazowego utwór kaolinitowo-illitowy z zachowanymi fragmentami pierwotnego materiału piroklastycznego (szkliwa wulkanicznego, skaleni i piroklastycznego kwarcu), zawęglony o zawartości żelaza około 5%.

Z punktu widzenia technologicznego wykorzystania odpadu, może on stanowić półprodukt do produkcji ogniotrwałych wyrobów szamotowych, a ze względu na obecność węgla może służyć jako element do produkcji wyrobów mullitowo-grafitowych.

### Wprowadzenie

Karbońskie łupki przywęglowe o podwyższonej zawartości  $Al_2O_3$ , zwane tonsteinami lub łowcami krystalicznymi, znane są z występowania w postaci przerostów w pokładach

---

\* Prof. dr hab. inż., Instytut Materiałów Ogniotrwałych, Gliwice.

\*\* Dr inż., Instytut Geologii Stosowanej Politechniki Śląskiej, Gliwice.

węglowych wielu światowych zagłębi węglowych. Wśród osadów karbońskich (piaskowców, mułowców i iłowców o różnym stopniu zawęglenia) iłowce krystaliczne — tonsteiny, przedstawiają odrębne litologicznie i genetycznie utwory skalne o wyróżniającej się strukturze, teksturze i budowie mineralno-chemicznej. Z punktu widzenia praktyki przemysłowej ujawniają korzystne cechy fizyczne i technologiczne, w tym wysoką ogniotrwałość zwykłą rzędu 173sP do 175/177 sP, kwalifikujące je do produkcji wysokoglinowych materiałów ogniotrwałych. W Górnośląskim Zagłębiu Węglowym tonsteiny (w nomenklaturze górniczej — łupki ogniotrwałe) zostały stwierdzone w różnych poziomach stratygraficznych karbonu, a szczególna ich koncentracja występuje w warstwach orzeskich i łaziskich Niecki Głównej (Gabzdyl, Trela 1976; Gabzdyl, Ryszka 1986). Wydobycie górnośląskich łupków ogniotrwałych miało miejsce już przed drugą wojną światową. Ze względu na wartość surowca i jego cenę 150—170 USD/t (Bilans Surowcami Mineralnymi 2002) wydobycie tego surowca decydowało niejednokrotnie o rentowności, a nawet egzystencji niektórych kopalń rejonu krakowskiego. Do producentów łupków ogniotrwałych należały wówczas kopalnie: Piast, Siersza, Ziemowit, Murcki, Wesoła i Sobieski. Wydobywany selektywnie z pokładów węgla przez wyspecjalizowanych górników łupek ogniotrwały cechował się wysoką zawartością  $Al_2O_3$  przy niskiej ilości topników (związków żelaza i alkaliów), a pod względem technologicznym szczególnie małą tendencją do skurczliwości termicznej, pozwalającą na uzyskiwanie wyrobów ceramicznych o wysokiej ogniotrwałości, a jednocześnie odporności na wstrząsy termiczne.

Postępująca w okresie powojennym koncentracja wydobycia węgla oraz zmechanizowanie procesów urabiania spowodowały stopniowe ograniczenie, a w latach osiemdziesiątych ubiegłego wieku zaniechanie wydobycia tej kopaliny. Biorąc pod uwagę obecną sytuację w działalności górniczej kopalń, próby do badań pobrane zostały w kopalni „Ziemowit”. W kopalni tej, jak wynika z dotychczasowych badań (Trela 1978), koncentracja przerostów ogniotrwałych była szczególnie wysoka (miąższość przerostów dochodziła do 15 cm). Ponadto ze względu na poziome rozprzestrzenienie mogą być reprezentatywne dla tego typu przerostów w sąsiednich kopalniach. Obecnie — z uwagi na zmechanizowane urabianie węgla — nie ma możliwości selektywnego pobrania prób bezpośrednio z pokładów węgla kopalni, w których prowadzona była selektywna eksploatacja tonsteinów. Łupek ogniotrwały dostępny jest jedynie jako odpad gromadzony na etapie przeróbki mechanicznej węgla, głównie po grawitacyjnym wzbogacaniu w płuczkach. Odpad ten z natury rzeczy zawiera domieszki nieogniotrwałych iłowców, łupków węglowych, a nawet niekiedy minimalnych ilości piaskowców i mułowców.

Ogółem do badań pobranych zostało 3 próbki w ilości około 20 kg. Po uśrednieniu oznaczono dla każdej z próbek skład chemiczny i własności fizyczne materiału badawczego. Wyniki zestawiono w tabeli 1.

W tabeli składu chemicznego zamieszczono również w celach porównawczych analizę chemiczną czystej odmiany łupku ogniotrwałego — pochodzącego z materiałów dokumentacyjnych kopalni z okresu selektywnej eksploatacji tego surowca (Trela 1978). Jak wynika z porównania analiz chemicznych odpadu i próbki porównawczej, odpady

TABELA 1

Analizy chemiczne i własności fizyczne uśrednionych próbek odpadu łupku przywęglowego, wzbogaconego w składniki ogniotrwałe (tonsteiny) z KWK Ziemowit

TABLE 1

Chemical composition and physical properties of coal shale averaging samples, enriched with tonsteins of the "Ziemowit" coal mine

Składniki chemiczne	1		2		3		Próbka porównawcza z KWK „Ziemowit”(Trela 1978)			
	stan surowy	stan wyprażony	stan surowy	stan wyprażony	stan surowy	stan wyprażony	stan surowy	stan wyprażony	stan surowy	stan wyprażony
SiO <sub>2</sub>	50,22	62,27	46,91	60,98	48,15	62,11	42,91	50,63	46,55	59,12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20,39	25,28	21,02	27,33	22,35	28,83	36,55	44,98	26,83	34,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,44	6,74	4,49	5,84	1,88	2,42	0,69	0,81	1,53	1,94
CaO	0,46	0,57	0,32	0,42	0,48	0,62	0,70	0,83	0,17	0,22
MgO	0,36	0,45	0,85	1,11	0,98	1,26	0,12	0,14	0,69	0,88
K <sub>2</sub> O	2,05	2,54	2,00	2,60	1,93	2,50	0,10	0,12	1,47	1,87
Na <sub>2</sub> O	0,36	0,45	0,40	0,52	0,38	0,49	0,02	0,02	0,40	0,51
TiO <sub>2</sub>	1,12	1,39	1,09	1,42	1,10	1,42	1,35	1,59	1,23	1,56
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	—	—	—	—	—	—	0,18	0,21	—	—
S	—	—	—	—	—	—	0,50	0,59	—	—
H <sub>2</sub> O	6,07	—	5,43	—	5,96	—	—	—	7,88	—
C	16,00	—	17,40	—	16,12	—	—	—	12,84	—
Straty prażenia	—	—	—	—	—	—	15,23	—	—	—
Suma	102,47	99,69	99,91	100,22	99,33	99,65	98,35	99,92	99,59	100,17
Porowatość [%]	9,30		8,70		10,40		13,32		4,31	
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> · 10 <sup>3</sup> ]	2,20		2,13		2,17		1,84		2,18	
Nasiąkliwość [%]	3,50		3,40		4,06		6,86		1,60	
Ogniotrwałość sP.	158		158		161		177		167	

charakteryzują się podwyższonymi, w stosunku do próbek porównawczych, zawartościami  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  i alkaliów oraz obniżonymi ilościami  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wskazującymi na znaczny udział w odpadach domieszek ilowców i łupków ilastych nieogniotrwałych.

### 1. Badania własności surowych odpadów łupków przywęglowych

Zmienność litologiczną odpadów z kopalni „Ziemowit” określono wstępnie na podstawie oznaczeń ogniotrwałości i analiz chemicznych makroskopowo wyodrębnionych, wyróżniających się barwą i strukturą okruszków skalnych. Wyniki oznaczeń ogniotrwałości zestawiono w tabeli 2. Analizy chemiczne wybranych próbek podano w tabeli 3.

Jak wynika z zestawienia (tab. 2), odpady wykazują w poszczególnych ziarnach zróżnicowaną ogniotrwałość. Z 15 próbek pięć ujawniło właściwą ogniotrwałość od 165 sP do 173 sP, siedem próbek wartości od 152 do 158 sP, pozostałe trzy < 130 sP.

TABELA 2

Wyniki oznaczeń ogniotrwałości zwykłej wyodrębnionych z odpadów z KWK Ziemowit próbek skalnych

TABLE 2

Results of normal refractoriness determination of separated samples

	Numer próbki	Straty prażenia 950°C	Ogniotrwałość zwykła [sP]
KWK Ziemowit	1/1	9,52	152
	1/2	31,43	165
	1/3	55,63	120/123
	2/1	11,99	152/154
	2/2	37,21	165
	2/3	58,59	138
	3/1	9,57	154
	3/2	12,15	158
	3/3	6,09	154
	3/4	33,64	165/167
	3/5	47,96	130
	4/1	9,80	158
	4/2	20,56	171/173
	4/3	37,89	171
	4/4	62,63	152

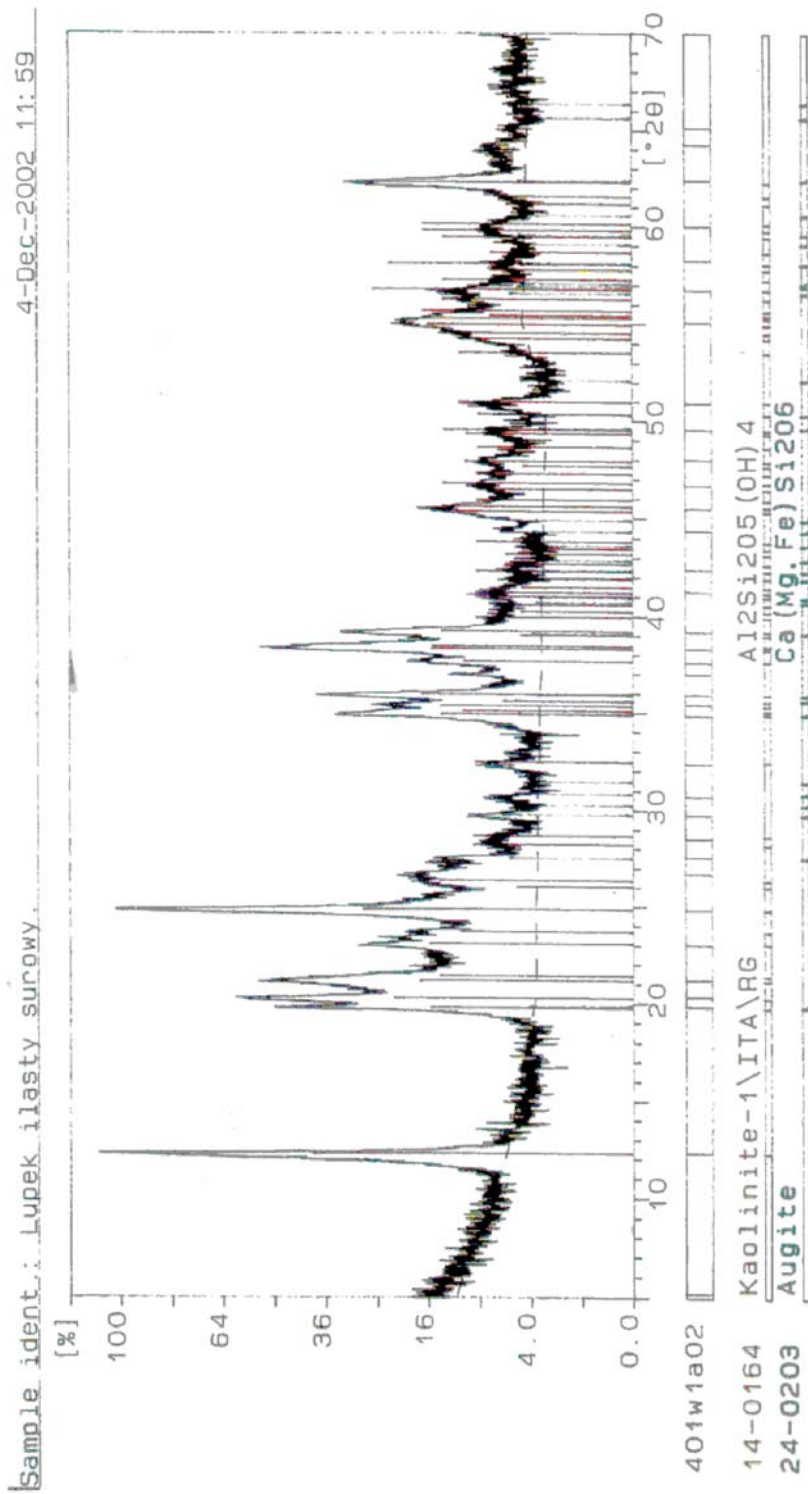
TABELA 3

Analizy chemiczne wyodrębnionych próbek kawałkowych łupki przywęglowego z KWK Ziemowit

TABLE 3

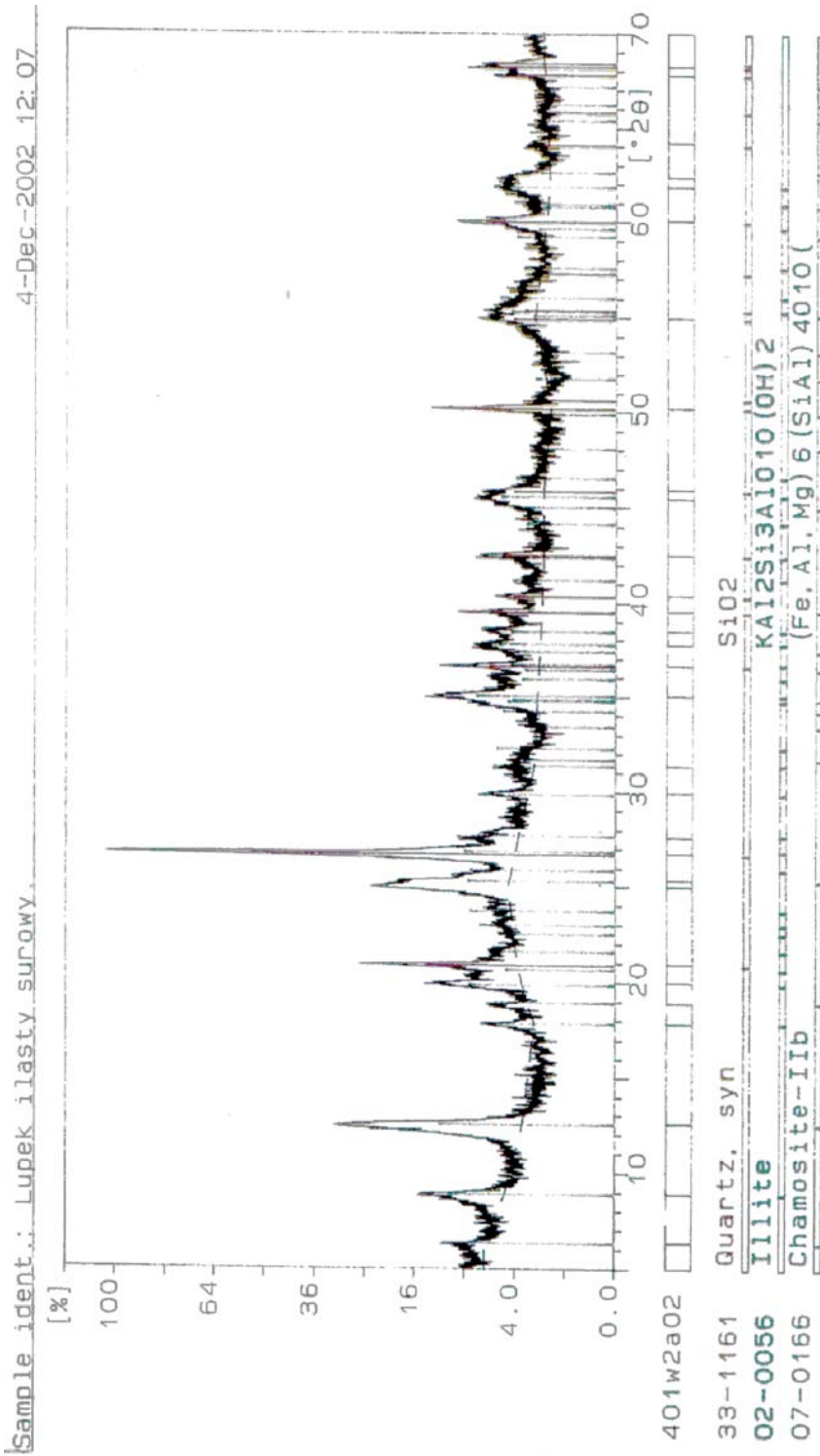
Chemical composition of separated coal shale pieces samples from the "Ziemowit" coal mine

Skład chemiczny	1/2		3/4		—3/5		4/1		4/2		4/3	
	stan surowy	stan wyprażony	stan surowy	stan wyprażony	stan surowy	stan wyprażony	stan surowy	stan wyprażony	stan surowy	stan wyprażony	stan surowy	stan wyprażony
SiO <sub>2</sub>	42,45	62,40	39,43	55,35	55,35	59,20	55,35	61,44	56,65	62,31	27,11	50,15
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19,82	29,13	20,78	24,91	24,91	28,06	24,91	27,65	25,37	27,91	17,34	32,07
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,64	2,41	1,50	3,74	3,74	5,58	3,74	4,15	3,47	3,82	2,33	4,31
CaO	0,23	0,34	0,18	0,08	0,08	0,50	0,08	0,09	0,39	0,43	2,75	5,08
MgO	0,65	0,95	0,84	1,78	1,78	1,40	1,78	1,97	1,28	1,41	2,33	4,31
K <sub>2</sub> O	1,70	2,50	2,22	2,80	2,80	3,28	2,80	3,11	2,21	2,43	1,17	2,16
Na <sub>2</sub> O	0,45	0,66	0,50	0,38	0,38	0,50	0,38	0,42	0,38	0,42	0,37	0,68
TiO <sub>2</sub>	0,93	1,37	0,88	1,15	1,15	1,20	1,15	1,28	1,23	1,35	0,63	1,16
H <sub>2</sub> O	5,29	—	4,83	6,20	6,20	—	6,20	—	6,46	—	4,82	—
C	26,44	—	28,59	3,32	3,32	—	3,32	—	2,53	—	41,90	—
Suma	99,60	99,76	99,75	100,51	100,51	99,72	100,51	100,11	99,97	100,08	100,83	99,92
Porowatość [%]	6,43		9,91		10,50		11,42		13,92		18,69	
Gęstość [kg/m <sup>3</sup> · 10 <sup>3</sup> ]	1,96		2,14		1,90		1,92		2,14		1,50	
Nasiąkliwość [%]	3,29		4,62		4,20		5,92		6,50		12,42	
Ogmiot. [sP]	165		165/167		130		158		171/173		171	



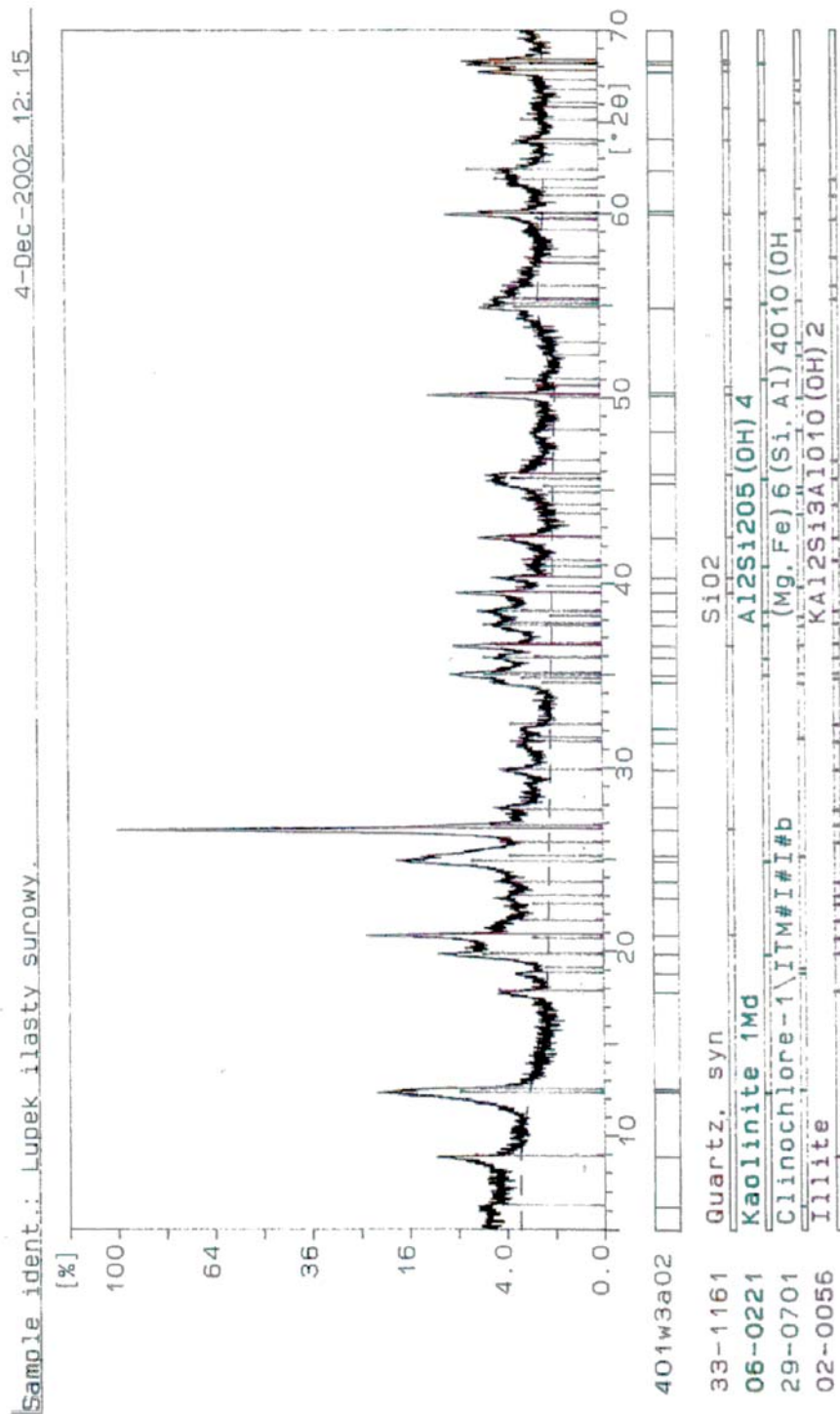
Rys. 1. Dyfraktoqram kawałkowej próbkowej łupku ogniowatego (tonsteinu) z KWK Ziemowit

Fig. 1. Diffraction pattern of tonstein piece sample from the "Ziemowit" Coal Mine



Rys. 2. Dyfraktoqram kawatkowej próbki łupku ogniotrwałego (tonsteinu) z KWK Ziemowit o obniżonej ogniotrwałości

Fig. 2. Diffraction pattern of tonstein piece sample of reduced refractoriness, from the "Ziemowit" Coal Mine



Rys. 3. Dyfraktogram kawałkowej próbkowej łupku ogniowrwałego (tonsteinu) z KWK Ziemowit o podwyższonej zawartości węgla

Fig. 3. Diffraction pattern of tonstein piece sample enriched with coal, from the "Ziemowit" Coal Mine



Wyniki analiz chemicznych przedstawione w tabeli 3 wskazują na znaczne zróżnicowanie chemiczne wyodrębnionych z odpadu okruchów skalnych. Wyraża się on głównie w zróżnicowanym stopniu zawęglenia. Zawartość substancji węglowej w poszczególnych próbkach waha się od 2,53 do 41,90%, a przy odrzuceniu skrajnych wielkości w przedziale 3,32—28,53%. Porównanie składu chemicznego poszczególnych próbek było możliwe po przeliczeniu analiz na skład stanu wyprążonego. W odniesieniu do  $Al_2O_3$  zakres zmian mieści się w przedziale 27,65—32,07% dla  $Fe_2O_3$  — od 2,41 do 5,58%, dla  $K_2O$  — 2,16—3,35%.

Wykonane analizy rentgenograficzne (rys. 1, 2, 3) wykazały obecność w zmiennych ilościach jako faz podstawowych kaolinitu, illitu i kwarcu z domieszką szamozytu, chlorytu i augitu. Przeliczony na skład wyprążony skład chemiczny odpadu i wyodrębnionych próbek posłużył do wyliczenia przybliżonego udziału oznaczonych faz mineralnych<sup>1</sup>. Wyniki zestawiono dla odpadu w tabeli 4, dla wyodrębnionych próbek odpadu w tabeli 5.

Jak wynika z wyliczeń (tab. 5), występująca w poszczególnych próbkach frakcja ilasta kaolinitowo-illitowa zawiera w przewodzie kaolinit, którego zawartość mieści się w przedziale 52,86—74,5, przy zawartości illitu 25,45—47,14%. W analizach odpadu uśrednionego (tab. 4) frakcja ilasta zawiera 59,24—63,01% kaolinitu i 36,99—41,88% illitu.

Odnosząc wyniki ogniotrwałości do udziału minerałów żelaza oraz illitu wpływających na jej obniżenie, zauważa się w przybliżeniu równorzędny wpływ obu tych składników.

TABELA 4

Ilościowy skład mineralny uśrednionych próbek odpadu wraz ze składem fazowym frakcji ilastej

TABLE 4

Mineral composition of stripping material averaging samples with phase composition of clayey fraction

Numer próbki	Kopalnia	Udziały w % wag.						Skład fazowy frakcji ilastej
		kaolinit	illit	minerały Fe	kwarc	substancja węglowa	domieszki Ca, Mg	
1	Ziemowit	30,23	21,78	5,44	26,22	16,00	0,33	K — 58,12 I — 41,88
2		31,76	21,00	4,49	22,05	17,40	3,30	K — 59,24 I — 40,76
3		35,84	21,04	1,88	21,89	16,12	3,33	K — 63,01 I — 36,99

K — kaolinit; I — illit.

<sup>1</sup> Przybliżenie składu fazowego wynika z nieuwzględnienia obecnej w minerałach ilastych związanej z ich strukturą wody.

TABELA 5

Ilościowy skład mineralny wyodrębnionych z odpadu okruchów skalnych i skład fazowy frakcji ilastej  
wyciągnięty z analiz chemicznych

TABLE 5

Mineral composition of separated rock pieces and phase composition of clayey fraction,  
calculated basing on chemical analysis

Numer próbki	Ogniotrwałość [sP]	Udziały w% wag.						Skład fazowy frakcji ilastej
		kaolinit	illit	minerały Fe	kwarc	substancja węglowa	domieszki Ca, Mg	
1/2	165	31,90	19,86	1,64	19,14	26,53	0,93	K — 61,63 I — 38,37
3/4	165/167	28,89	24,73	1,50	14,94	28,22	1,72	K — 53,37 I — 46,63
3/5	130	33,43	29,81	4,94	23,11	4,52	4,19	K — 52,86 I — 47,14
4/1	158	35,19	28,38	3,74	26,01	3,38	3,30	K — 55,36 I — 44,64
4/2	171/173	41,28	23,36	3,47	26,79	1,53	3,57	K — 63,86 I — 36,14
4/3	171	29,61	14,48	2,33	6,70	41,98	4,90	K — 67,15 I — 32,85
6	168	50,82	17,35	1,53	14,96	12,84	2,50	K — 74,55 I — 25,45
9	171	39,11	17,52	1,50	8,17	29,77	3,93	K — 69,40 I — 30,60

K — kaolinit; I — illit.

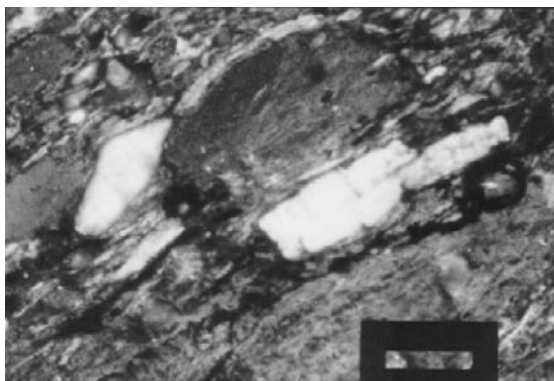
## 2. Ocena własności technologicznych odpadów zawierających fragmenty łupków ogniotrwałych (tonsteinów) na tle genezy tonsteinów

W odniesieniu do genezy wkładek łupków ogniotrwałych (tonsteinów) występujących w pokładach węgla GZW, a także wielu światowych Zagłębiach Węglowych, utrwalił się pogląd o piroklastycznym ich pochodzeniu jako produktów przeobrażenia chemicznego okresowo osadzonych w środowisku karbońskim popiołów wulkanicznych (Burger 1956; Hartung 1942; Kirsch, Hallbauer 1960; Kuhl 1954, 1975; Petrascheck 1942; Webster, Congdon, Lyons 1995). W przeciwstawnym ujęciu genetycznym tonsteiny traktowane były

okresowo jako typowy osad chemiczny, powstały w wyniku krystalizacji zasobnych w kaolinit żeli glinokrzemianowych w specyficznych warunkach środowiska karbońskiego (Bocheński, Bolewski 1958; Bolewski, Kubisz 1959; Bolewski, Ostrowicki 1960; Schüller 1956 i inni). Dokonana w późniejszych pracach, przy wykorzystaniu doskonalszych metod analitycznych identyfikacja typowych, przypisanych skałom wulkanicznym faz mineralnych, jak fragmenty globulastego lub pumekowego szkliwa, idiomorficznych kryształów skaleni (sanidynu) (Kirsch, Hallbauer 1960), plagioklazów, blaszek grafitu (Kuhl, Kruszewski 1965), a także oznaczone typowe dla skał wulkanicznych zestawy śladowych pierwiastków, trudno pogodzić z osadową genezą (Webster, Congdon, Lyons 1995; Zhou, Bohor, Ren 2000; Knight, Burger, Bieg 2000; Burger, Zhou, Ren 2002). Szczególnie ważne z punktu widzenia genezy wulkanicznej było wykazanie obecności tych skał poza węglem, wśród skał towarzyszących pokładom węgla (Podio, Wieja 1962; 1964; Kapuściński 1966, 1968), co ostatecznie utrwaliło tufogeniczną genezę tonsteinów. Problematyka genetyczna ograniczona została do wyjaśnienia z jakiego rodzaju magmą związane były osadzone materiały piroklastyczne. Wykonane zostały również bardziej szczegółowe analizy składu fazowego i chemicznego tonsteinów w poszczególnych miejscach występowania. W większości przypadków materiał piroklastyczny, z którego powstały tonsteiny, autorzy wiążą z magmami kwaśnymi (trachitową względnie ryolitową) (Webster, Congdon, Lyons 1995). Natomiast odnośnie krajowych tonsteinów J. Kuhl uważa za bardziej uzasadniony z punktu widzenia chemicznego (proporcji  $Al_2O_3$ :  $SiO_2$ ) ich związek z magmą obojętną lub zasadową typu andezytowego. Wykazana w szeregu pracach obecność jako charakterystycznych dla skał zasadowych pierwiastków śladowych Ni, Co, Fe (Hanak, Kokowska 2003) może potwierdzać tezę autora. W zakresie wykonanych w szeregu pracach szczegółowych analiz chemiczno-mineralnych tonsteinów, wykazano zróżnicowany stopień przeobrażenia chemicznego popiołów wulkanicznych, prowadzący do powstania zróżnicowanych fazowo tonsteinów takich jak: kaolinitowych, kaolinitowo-boehmitowych (Bolewski, Ostrowski 1960) i kaolinitowo-bentonitowych lub mikowych (illitowych) (Środoń 1976; Webster, Congdon, Lyons 1995). Na tle omawianej problematyki genetycznej tonsteinów, analizowany odpad związany z aktualnie eksploatowanymi pokładami węgla z KWK Ziemowit prezentuje pod względem składu fazowego utwór kaolinitowo-illitowy zawęglony o zawartości żelaza około 5%. Pod względem mikrostruktury zawiera typowe dla tonsteinów piroklastycznych składniki mineralne, tj. owalne izotropowe fragmenty szkliwa, idiomorficzne kryształy skaleni, robaczkowate kryształy kaolinitu (pseudomorfozy po plagioklazach). Typowe mikrografie załączono poniżej (fot. 1, 2).

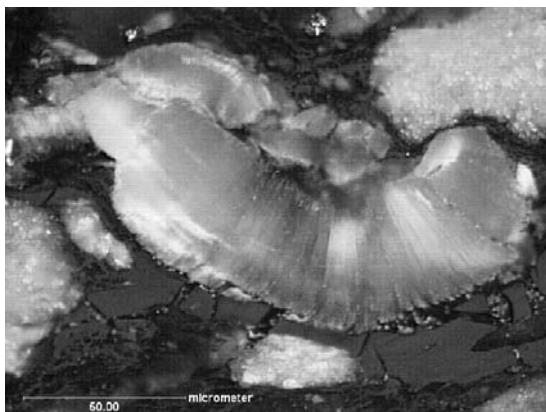
Zawarta w nich substancja węglowa w ilości 15—50% występuje w formie mikro-warstewek lub nieregularnych okruchów w masie ilastej.

Z punktu widzenia składu fazowego badane odpady traktować można jako utrwalone w karbonie produkt pośredni szeregu reakcyjnego: skaleń—mika—kaolinit. Charakterystyczna jest dla tego kierunku przeobrażeń obecność chlorytu i szamozytu wiążącego żelazo w strukturze glinokrzemianów (tab. 6).



Fot. 1. Łupek ogniotrwały. Skupienia ziaren szkliva wulkanicznego, skaleni i pseudomorfoz po skaleniach. Nikole skrzyżowane, pow. 100×

Fot. 1. Tonstein. Concentration of volcanic glaze, feldspars and feldspar pseudomorphosis. Nicols crossed, magn. ×100



Fot. 2. Kaolinit robaczkowy z charakterystyczną podzielnością w węglu. Pow. 20×

Fot. 2. Worm-like kaolinite with characteristic fissility, in coal. Magn. ×20

TABELA 6

Zakresy zmian składu fazowego badanych odpadów

TABLE 6

Intervals of phase composition of examined mining waste

Kopalnia	Kaolinit [%]	Illit, chloryt [%]	Minerały Fe, szamozyt [%]	Kwarc [%]	Węgiel [%]	Domieszki Ca, Mg [%]
Ziemowit	31,76—35,84	21,00—21,78	1,88—5,44	21,89—26,22	16,00—17,40	0,33—3,33

### Podsumowanie wyników i wnioski

1. Na podstawie wykonanych analiz chemicznych odpady pobrane ze składowiska cechują się obniżoną ogniotrwałością w stosunku do odmian pochodzących z okresu selektywnego wybierania przerostów ogniotrwałych. Dotyczą one głównie niższej zawartości  $Al_2O_3$  i podwyższonej  $SiO_2$ . Wykazane różnice zestawione w tabelach 1 i 3, wskazują na występowanie w obecnie eksploatowanych pokładach gorszych gatunkowo tonsteinów kaolinitowo-illitowych. Nie można wykluczyć, że tonsteiny wysokoogniotrwałe kaolinitowo-boehmitowe zostały w czasie selektywnego wybierania wyeksploatowane.
2. Z punktu widzenia istniejącej klasyfikacji tonsteinów opartej na wydzieleniu odmian o różnym stopniu przeobrażenia chemicznego materiału piroklastycznego (Bolewski, Ostrowski 1960; Środoń 1976; Webster, Congdon Lyons 1995), analizowany odpad prezentuje pod względem składu fazowego utwór kaolinitowo-illitowy, zawęglony o zawartości żelaza około 5%. Pod względem mikrostruktury zawiera typowe dla tonsteinów piroklastycznych składniki mineralne, tj. owalne izotropowe fragmenty szklawa, idiomorficzne kryształy skaleni, robaczkowate kryształy kaolinitu (pseudomorfozy po plagioklazach).
3. Z punktu widzenia składu fazowego badane odpady traktować można jako utrwalony w karbonie produkt pośredni szeregu reakcyjnego zawartych w materiale piroklastycznym skaleni przeobrażonych częściowo w illit i kaolinit. Charakterystyczna z punktu widzenia możliwości wzbogacania odpadów w składniki ogniotrwałe jest potwierdzona rentgenograficznie obecność chlorytu i szamozytu wiążącego żelazo w matrycy glinokrzemianowej. Brak występowania żelaza w formie tlenkowej przekreśla możliwość elektromagnetycznego oddzielenia tlenków żelaza po przeprowadzenie ich w formy magnetyczne, co należałoby uwzględnić przy ewentualnym doborze innej metody usunięcia żelaza poprzez wzbogacanie odpadów w składniki ogniotrwałe.
4. Wstępna ocena technologiczna omawianego odpadu, przy uwzględnieniu składu fazowego oraz oznaczonych własności fizycznych, wskazuje na możliwość dwukierunkowego wykorzystania odpadu w technologii materiałów ogniotrwałych:
  - a) jako półproduktu do wytwarzania cegieł ogniotrwałych o wytrzymałości około 30 MPa,
  - b) jako półproduktu glinokrzemianowo-węglowego przy produkcji materiałów mullitowo-węglowych przy zastosowaniu redukcyjnego wypalania.Realizacja podanych zastosowań wymaga dalszych badań.

### LITERATURA

- Bilans Gospodarki Surowcami Mineralnymi w Polsce na tle gospodarki światowej. 2000, IGSMiE PAN, Kraków.
- Bocheński T., Bolewski A., 1958 — Bemerkungen über die Tonsteine in süd-östlichen Teil des ober-schlesischen Steinkohlenbeckens. Bull. Acad. Pol. Sc. Ser. Sci. Geol. Geogr. vol. 6, fasc. 7, s. 469—473, Warszawa.

- Burger K., 1956 — Mikropetrographische Beobachtungen der Graupen und Kristall-tonsteine in Kohlenflözen. *Chemie der Erde* Bd. 18, h. 1/2, Jena.
- Burger K., Yiping Z., Youliang R., 2002 — Petrography and geochemistry of tonstein from the 4-th Member of the Upper Triassic Xujiatahe formation in southern Sichuan Province, China — *International Journal of Coal Geology* 49, 1—17.
- Bolewski A., Kubisz J., 1959 — Mineralbestand von Pflanzeninkrustaten aus Tonsteinen aus dem süd-östlichen Teil des Oberschlesischen Steinkohlenbeckens. *Bull. Acad. Pol. Sci. Ser. Sci. Chim. Geol. Geogr.* vol. 7, fasc 6, s. 427—432, Warszawa.
- Bolewski A., Ostrowski B., 1960 — Kaolinisation einiger Arkosensandsteine im Oberschlesischen Steinkohlenbecken und die Entstehung von Tonstein. *Ibidem*, vol. 8, fasc. 3.
- Gabzdyl W., Trela Z., 1976 — O występowaniu niestałych przerosłów łupków ogniotrwałych w pokładach węgla warstw łaziskich Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. *Kwart. Geol.* 20, 1976.
- Gabzdyl W., Ryszka J., 1986 — Tonsteiny i inne skały tufogeniczne jako wskaźniki czasu, ich znaczenie dla rozpoznania i eksploatacji pokładów w GZW. *Zeszyty Nauk. Pol. Śl. Seria: Górnictwo* z. 149, s. 521—533.
- Hanak B., Kokowska M., 2003 — Charakterystyka zmienności udziału wybranych pierwiastków śladowych w skałach towarzyszących pokładom węgla 610, 620. *Zeszyt. Nauk. Pol. Śl. Seria: Górnictwo* z. 256, s. 95—101.
- Hartung W., 1942 — Feuerfeste Tone als Flozmittel im Oberschlesischen Steinkohlengebirge, ihre Entstehung und stratigraphische Bedeutung. *Jb. Reichssamt. Bodennforsch.* Bd. 63, 431 s., Berlin.
- Webster J.D., Congdon R.D., Lyons P.C., 1995 — Determining pre-eruptive compositions of late Paleozoic magma from kaolinized volcanic ashes: Analysis of glass inclusions in quartz microphenocrystals from tonstein. *Geochimica et Cosmochimica Acta.* vol. 59, no. 4, p. 711—720.
- Knight J.A., Burger K., Bieg G., 2000 — The pyroclastic tonstein of the Sabero Coalfield, north-western Spain, and their relationship to the stratigraphy and structural geology. *International Journal of Coal Geology* 44, 187—226.
- Kapuściński T., 1966 — Charakterystyka mineralogiczno-chemiczna i geneza łupków ogniotrwałych z kopalni Nowa Ruda. *Kom. Nauk. Geol. PAN. Miner.* 51, s. 1—59.
- Kapuściński T., 1968 — Budowa mineralogiczno-chemiczna oraz geneza łupków ogniotrwałych z kop. Nowa Ruda — *szyb Piast. Pr. dr. Bibl. Pol. Śl., Gliwice.*
- Kirsch H., Hallbauer D., 1960 — Über das Vorkommen von Sanidyn in einem Tonstein des Ruhrkarbons. *N. Jb. Miner., Monatshefte* h. 3, nr 52—57, Stuttgart.
- Kuhl J., 1954 — Przyczynek do poznania tufogenicznych skał karbonu Górnego Śląska. *Roczn. Pol. Tow. Geol.* t. 22, z. 3, Kraków.
- Kuhl J., Kruszewska K., 1965 — Łupki ogniotrwałe (iłowce krystaliczne) z warstw łaziskich w Śląsko-Krakowskim Zagłębiu węglowym jako horyzonty przewodnie przy paralelizacji pokładów węgla. *Acta. Geol. pol.* 15, nr 1, p. 1—38, Warszawa.
- Kuhl J., 1975 — Kaolinite coal claystons (tonstein — fire proof shale) in seam 209 of the Ziemowit Coal Mine. *Upper Silesian Coal Basin. Bull. del. Acad. Pol. des Sci.* vol. XXIII, no 1.
- Petrascheck W., 1942 — Vulkanische Tuffe im Karbon von Oberschlesien und Westfalen und die orogenetische Gleichzeitigkeitsregel in der Kohlenflözbildung. *N. Jb. Miner. Geol. Paläont. Abt. B. Beit.* Bd. 86, s. 299—313, Stuttgart.
- Podio R., Wieja C., 1962 — Geologiczne warunki występowania łupków ogniotrwałych w pok. 208 kop. Ziemowit. *Kwart. Geol.* t. 4, nr 3.
- Podio R., Wieja C., 1964 — Geologiczne warunki występowania łupków ogniotrwałych w pokładzie 209 w kopalni Ziemowit w Łędzinach. *Kwart. Geol.* z. 3, s. 658.
- Schüller A., 1956 — Über die Kaolinisierung von Feldspat und Glimmer bei Bildung von Tonstein. *Chemie d. Erde*, h. 1/2, Jena.
- Środoń J., 1976 — Comparative study of K-bentonite and Coal-tonstein from the Upper Silesian Coal Basin (Poland). *Bull. del Acad. Pol. des Sci.* vol. XX, no 3.
- Trela Z., 1978 — Warunki geologiczno-górniczne występowania, skład mineralno-chemiczny oraz niektóre własności technologiczne łupków ogniotrwałych warstw orzeskich i łaziskich niecki głównej GZW. *Pr. dr., Bibl. Pol. Śl., Gliwice.*

Zhou Y., Bohor B.F., Ren Y., 2000 — Trace element geochemistry of altered volcanic ash layers (tonstein) in Late Permian coal-bearing formations of eastern Yunnan and western Guizhou Provinces, China. *International Journal of Coal Geology* 44, 305—324.

TADEUSZ KAPUŚCIŃSKI, MARIA PROBIERZ

**CARBONIFEROUS REFRACTORY SHALES (TONSTEINS) IN THE WASTE MATERIAL FROM THE „ZIEMOWIT” COAL MINE**

**Key words**

Refractory shale (tonstein), waste material, refractory material

**Abstract**

The paper presents results of the analysis of Coal Mine “Ziemowit” mining waste enriched with tonstein. The detailed microscopic, chemical and phase analyses confirmed the existence in the waste material the fireproof elements, which are typical for tonsteins, with preserved pyroclastic material. Regarding the tonstein genesis, the analysed material, related to exploited at present coal beds in the “Ziemowit” Coal Mine, is kaolinite-illite rock, retaining primary pyroclastic material (volcanic glaze, feldspars and pyroclastic quartz), with coal and iron (ca. 5%) admixture. In production technology the waste material can be used as an intermediate product for refractory chamotte production, and regarding the coal presence, as the element in mullite-graphite products.