

PIOTR WYSZOMIRSKI*, FERDYNAND GACKI**, TADEUSZ SZYDLAK***

Tureckie surowce skaleniowe w krajowej produkcji płytek ceramicznych

Wprowadzenie

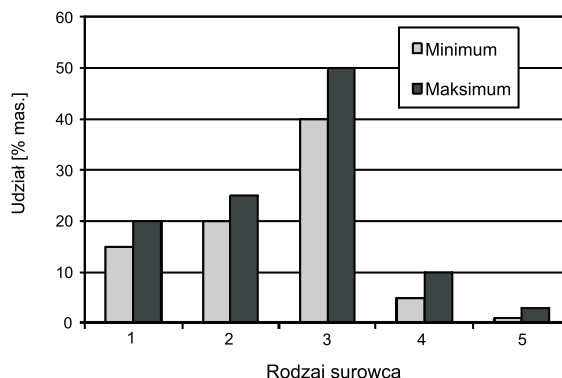
Surowce skaleniowe należą do tych surowców mineralnych, na które zapotrzebowanie w Polsce wzrastało w ostatnich latach w dużym tempie. Spowodowane jest to przede wszystkim intensywnym rozwojem krajowego przemysłu płytek ceramicznych. Pod koniec ubiegłego wieku technologia ich produkcji uległa zasadniczej ewolucji. Wiąże się to m.in. z opracowaniem sposobu wytwarzania nowego rodzaju płytek, tj. płytek *gres porcellanato* (inaczej: kamionka porcelanowa, gres porcelanowy), które charakteryzują się najlepszymi parametrami użytkowymi spośród wszystkich rodzajów produkowanych płytek ceramicznych. Do tych właściwości należą: wysoka mrozoodporność, duża twardość oraz odporność na ścieranie, zmiany temperatury i oddziaływanie agresywnych środków chemicznych.

Korzystne właściwości *gres porcellanato* są m.in. pochodną składu surowców mineralnych stosowanych do ich produkcji. Są one reprezentowane głównie przez surowce skaleniowe i pokrewne, a także surowce ilaste (kaoliny, ily kaolinitowe lub kaolinitowo-illitowe o podwyższonej plastyczności), surowce kwarcowe i stosowane niekiedy w podrzędnej ilości surowce ułatwiające spiekanie (np. talk). Ponadto wykorzystywane są dodatki umożliwiające uzyskanie zamierzonego efektu kolorystycznego. Przedział zmienności zestawu surowcowego przeznaczonego do produkcji tworzyw *gres porcellanato*, podany m.in. w pracy Manfrediniego (2000), przedstawiono na rysunku 1.

* Dr hab. inż. prof. nadzw. AGH, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, e-mail: pwysz@agh.edu.pl

** Dr inż., Ceramika Paradyż Sp. z o.o., Wielka Wola 14, 26-333 Paradyż, e-mail: fgacki@paradyz.com.pl

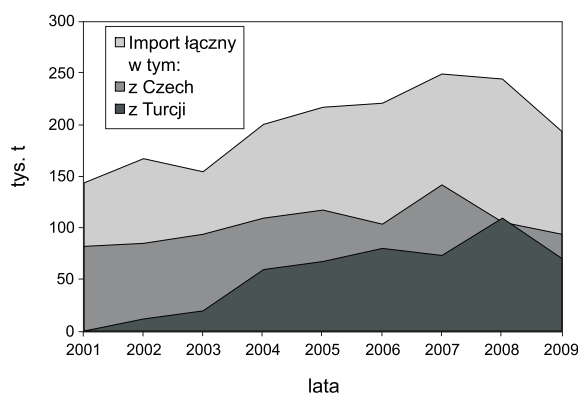
*** Dr, Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska, Akademia Górniczo-Hutnicza, Kraków, e-mail: szydlak@agh.edu.pl



Rys. 1. Skład surowcowy tworzyw *gres porcellanato* według Manfrediniego (2000)
 1 – kaoliny, 2 – plastyczne iły, 3 – surowce skaleniowe, 4 – surowce kwarcowe,
 5 – dodatki ułatwiające spiekanie

Fig. 1. Raw materials composition of *gres porcellanato* according to Manfredini (2000)
 1 – kaolins, 2 – plastic clays, 3 – feldspars, 4 – quartz, 5 – sintering aids

Surowce skaleniowe stosowane do produkcji tworzyw *gres porcellanato* reprezentują najczęściej odmianę sodową. W porównaniu ze skaleniami potasowymi wyróżnia się ona niższą temperaturą topnienia ($T_t = 1118^\circ\text{C}$) oraz małą lepkością otrzymanego z nich stopu. Takie właściwości są niekorzystne z punktu widzenia tradycyjnego, długotrwałego (kilkanaście, a nawet kilkadziesiąt godzin) wypalania w piecach tunelowych ze względu na duże prawdopodobieństwo deformacji wypalanych wyrobów zawierających surowiec skaleniowy o charakterze sodowym. Skrócenie jednak czasu wypalania wyrobów o takim składzie do okresu nie przekraczającego 1 godziny pozwala na uniknięcie tego niebezpieczeństwa i równocześnie stwarza przesłanki do intensywnej krystalizacji mullitu. Takie warunki istnieją w technologii szybkościowego (inaczej: szybkiego) wypalania w piecach rolkowych, która całkowicie wyparła niedawno jeszcze stosowane wypalanie w piecach tunelowych.



Rys. 2. Import surowców skaleniowych do Polski w latach 2001–2009 (Bilans gospodarki... 2011)

Fig. 2. Import of feldspar raw materials to Poland in the years 2001–2009 (Bilans gospodarki... 2011)

Intensywny rozwój produkcji płytek *gres porcellanato* w Polsce spowodował duże zapotrzebowanie na surowce skaleniowe, wśród nich – na surowce o charakterze sodowym. Aktualne możliwości pozyskiwania surowców skaleniowych z krajowych złóż są jednak ograniczone. W związku z tym przemysł płytek ceramicznych korzysta w dużym stopniu z surowców importowanych, które są sprowadzane zwłaszcza z Czech i – coraz częściej w ostatnich latach – z Turcji (rys. 2). Ten drugi kraj jest wybitnie zasobny w kopaliny skaleniowe o charakterze sodowym, występujące w jego zachodniej części w masywie Menderes zbudowanym ze skał metamorficznych.

1. Budowa geologiczna masywu Menderes

Masyw Menderes tworzy wydłużoną kulminację (w przybliżeniu 100×200 km) w południowo-zachodniej Turcji (zachodnia Anatolia) (rys. 3 patrz wklejka). Jego wewnętrzną część budują prekambryjskie skały metamorficzne – reprezentowane przez gnejsy oczkowe oraz podrzędnie łupki mikowe i migmatyty – z intruzjami skał magmowych. Zewnętrzne partie masywu zbudowane są ze znacznie młodszych, utworzonych w trzeciorzędzie łupków mikowych, fyllitów, kwarcytów i marmurów. Masyw podzielony jest na trzy części rowami tektonicznymi o przebiegu W-E (Catlos i in. 2008; Hetzel i in. 1995; van Hinsbergen 2010). Zdecydowana większość złóż kopalin skaleniowych (w ilości około 250) zlokalizowana jest w jego południowej części zwanej submasywem Çine (Uygun, Gümüşçü 2000).

Złoża kopalin skaleniowych występują w formie żył i soczewek w obrębie gnejsów oczkowych (Fiederling-Kapteinat 1993). Według Bozdoğan i Göknela (2004) osiągają one długość 300 m, szerokość rzędu 40–50 m i zalegają na głębokości dochodzącej do 80 m. Nieco inne rozmiary tych ciał złożowych podają Uygun i Gümüşçü (2000). Ich zdaniem miąższość żył waha się od 2–3 m do 30–40 m przy rozciągłości dochodzącej do 1 km. Są one efektem metasomatycznego przeobrażenia pegmatytów i aplitów, które miało miejsce w orogenezie alpejskiej. W efekcie przemian metasomatycznych większość pierwotnych skałeni potasowych występujących w tych skałach uległa albityzacji. Obok dominującego zwykle skalenia sodowego (albit) spotyka się też skalenie potasowo-sodowe (pertyt ortoklazowy) oraz kwarc. Do składników podrzędnych zaliczyć należy miki (muskowit, biotyt) oraz – sporadycznie występujące – tytanit, rutyl, cyrkon i apatyt (Uygun, Gümüşçü 2000).

2. Tureccy producenci surowców skaleniowych

Turcja jest największym międzynarodowym dostawcą surowców skaleniowych. Bogate zasoby złóż tych surowców są zlokalizowane w zachodniej Turcji w okolicach takich miejscowości jak Manisa, Bilecik, Balıkesir i Kütahya (Kendall 1993). Eksport tureckich surowców skaleniowych gwałtownie wzrastał począwszy od lat dziewięćdziesiątych ubiegłego wieku. Bozdoğan i Göknel (2004) szacują, że na przestrzeni dziesięciu lat z przełomu

XX i XXI w. zwiększył się on z 49 tys. ton/r do 700 tys. ton/r. Z kolei w roku 2007 został on już oceniony na 2,7–3,0 mln ton/r (Bilans gospodarki... 2011). Transport tego surowca do licznych jego odbiorców, zwłaszcza zachodnioeuropejskich (Włochy, Hiszpania, Portugalia), odbywa się najczęściej drogą morską z portów Izmir, a zwłaszcza Güllük (70% eksportu). Czas jego trwania do polskich portów wynosi 12–14 dni (Kwok W Wan 2009).

Najbardziej znaczącym producentem i równocześnie czołowym eksporterem wysokiej czystości różnych gatunków sodowych i potasowych surowców skaleniowych jest firma KALTUN. Inni ważni producenci działający w Turcji to: ESAN ECZACIBASI, ÇINE AKMADEN i w dalszej kolejności KALEMADEN, ERMAD, YAVUZLAR, MATEL HAMMADDE, GURBUZ, TOPRAK i in. (Bilans gospodarki... 2011). Spośród wymienionych firm największe znaczenie na polskim rynku mają: KALTUN, ESAN ECZACIBASI, ÇINE AKMADEN, KALEMADEN i ERMAD. Od początku tego wieku dostarczają one surowiec skaleniowy do krajowych fabryk płytek ceramicznych.

Większość surowców importowanych z Turcji reprezentuje odmianę skaleniowo-kwarcową, dla której charakterystyczny jest udział SiO_2 , przekraczający 69% mas. Sumaryczna zawartość alkaliów wynosi na ogół >10% mas. Surowce o takim składzie chemicznym nazywane są często wysokoalkalicznymi (www.cineakmaden.com). Dla tureckich surowców skaleniowych najbardziej typowy jest ich wybitnie sodowy charakter.

Korzystną cechą omawianych surowców jest to, że nawet w nieprzetworzonym stanie stanowią wysokiej jakości produkt o dużej zawartości alkaliów i niskim udziale tlenków barwiących (Fe_2O_3 , TiO_2). Wśród tych ostatnich TiO_2 często przeważa nad Fe_2O_3 , co stanowi charakterystyczną cechę tureckich surowców skaleniowych. Większość gatunków oferowanych przez ich producentów jest otrzymywana przy zastosowaniu jedynie podstawowych operacji przeróbczych, takich jak kruszenie i mielenie. Surowiec najwyższej klasy jest natomiast pozyskiwany przez niektóre firmy (KALTUN, ESAN ECZACIBASI, ÇINE AKMADEN) w wyniku wzbogacenia kopaliny metodą flotacyjną i/lub magnetyczną. Szczegółowe dane na ten temat zostały przedstawione w publikacjach Mooresa (2007) i Lewickiej (2011).

KALTUN

Firma ta dysponuje 79 udokumentowanymi złożami, które są zlokalizowane w południowej części masywu Menderes, tj. w submasywie Çine (www.kaltun.com.tr). Produkcja tej firmy w roku 2007 wynosiła 1730 tys. ton, przy czym zdecydowana jej większość (78%) przeznaczana jest na eksport (Bilans gospodarki... 2011). Oferowane surowce wykorzystywane są głównie w takich dziedzinach jak: przemysł ceramiczny (zwłaszcza produkcja płytek podłogowych i ściennych), szklarski i kompozytowych wyrobów kamiennych. Skład chemiczny najważniejszych, dostępnych na polskim rynku gatunków, przedstawiono w tabeli 1. Są to głównie surowce skaleniowe o charakterze sodowym (podano je w górnej części tabeli), a także potasowym (dolna część tabeli).

W odniesieniu do poszczególnych gatunków surowców skaleniowych o charakterze sodowym zwraca uwagę stosunkowo duże zróżnicowanie udziału tlenków barwiących

TABELA 1

Skład chemiczny [% mas.] wysokoalkalicznych gatunków surowców skaleniowych produkcji firmy KALTUN przeznaczonych dla przemysłu ceramicznego (www.kaltun.com.tr)

TABLE 1

Chemical composition [wt. %] of the high-alkaline grades of feldspar raw materials of KALTUN company for ceramic industry (www.kaltun.com.tr)

Gatunek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	Strata prażenia
S.STD.01	69,53	18,25	0,100	0,290	0,70	0,15	10,10	0,28	0,25	0,35
S.STD.02	70,01	18,00	0,130	0,330	0,75	0,13	9,75	0,34	0,21	0,35
S.EX.01	69,14	18,50	0,055	0,215	0,63	0,12	10,50	0,28	0,20	0,35
S.SW.01	69,62	18,25	0,060	0,155	0,65	0,10	10,25	0,35	0,22	0,35
S.UW.01	69,48	18,50	0,060	0,110	0,64	0,11	10,00	0,50	0,26	0,35
S.PRE.700	68,03	19,25	0,025	0,050	1,33	0,07	10,50	0,24	0,15	0,35
S.FLT.FQ	69,50	18,75	0,025	0,030	0,54	0,09	10,50	0,20	0,01	0,35
K.PQ.75	68,08	17,50	0,115	0,020	0,32	0,10	2,74	10,75	0,03	0,35
K.FQ.75	69,24	17,25	0,175	0,030	0,40	0,09	2,85	9,50	0,12	0,35
K.SQ.75	70,22	17,41	0,250	0,020	0,44	0,07	3,21	7,80	0,23	0,35

(Fe₂O₃, TiO₂). W przypadku najmniejszych ich zawartości produkt otrzymywany jest przy zastosowaniu wzbogacania flotacyjnego. Widać to zwłaszcza na przykładzie gatunku S.FLT.FQ (tab. 1).

ESAN ECZACIBASI

Firma ta należy do największych tureckich producentów surowców skaleniowych o produkcji przekraczającej 1000 tys. ton w skali rocznej. Niektóre źródła (np. Bilans gospodarki... 2011) oceniają ją na 1400 tys. ton/r. Surowce skaleniowe oferowane przez tę firmę są przeznaczone w znacznej mierze na eksport do Rosji i Ukrainy. Asortyment ten obejmuje gatunki przeznaczone dla przemysłu ceramicznego i szklarskiego. Skład chemiczny pierwszych z nich podano w tabeli 2. Poszczególne gatunki są zróżnicowane głównie z uwagi na zawartość tlenków barwiących. Charakteryzują się wilgotnością w zakresie 5–7% mas. Firma oferuje też produkty głęboko suszone (gatunki *Dry Ground*).

Produktami najwyższej jakości są mączki skaleniowe otrzymane metodą flotacyjną. Ich skład chemiczny oraz uziarnienie podano w tabeli 3. Technologia ta została wprowadzona przez firmę ESAN ECZACIBASI już w roku 1986. Kopalina skaleniowa przeznaczona do wzbogacania flotacyjnego pochodzi z tych części złóż, które charakteryzują się najlepszymi parametrami chemicznymi. Przed procesem flotacji poddawana jest ona kruszeniu i przesiewaniu do uziarnienia poniżej 5 mm i – następnie – mieleniu <500 μm. Ta ostatnia operacja

TABELA 2

Skład chemiczny [% mas.] wysokogatunkowych surowców skaleniowych produkcji firmy ESAN ECZACIBASI przeznaczonych dla przemysłu ceramicznego
(www.eczacibasiesan.com.tr)

TABELA 2

Chemical composition [wt. %] of the high-grade feldspar raw materials of ESAN ECZACIBASI company for ceramic industry (www.eczacibasiesan.com.tr)

Gatunek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia
Standard	F 501 E 10	18,5 ± 1	0,14 ± 0,02	0,30 ± 0,02	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	10 ± 0,5	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,2
	F 501 E 102	69 ± 1	18,5 ± 1	0,10 ± 0,02	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	10 ± 0,2	0,4 ± 0,2	0,4 ± 0,2
	F 501 E 10 G	70 ± 1	18,0 ± 1	0,22 ± 0,02	0,32 ± 0,03	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	9,5 ± 0,5	0,4 ± 0,2
Medium	F 501 E 25	71 ± 1	18,0 ± 1	0,06 ± 0,02	0,25 ± 0,03	0,1 ± 0,1	9,5 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2
	F 501 E 82	70 ± 1	18,0 ± 1	0,08 ± 0,02	0,16 ± 0,02	0,2 ± 0,1	10 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2
Extra	F 501 E 34	70 ± 1	18,0 ± 1	0,06 ± 0,02	0,09 ± 0,02	0,2 ± 0,1	10 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2
	F 501 E 45	70 ± 1	18,0 ± 1	0,04 ± 0,02	0,06 ± 0,02	0,2 ± 0,1	10 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,4 ± 0,2

TABELA 3

Skład chemiczny [% mas.] flotowanych surowców skaleniowych produkcji firmy ESAN ECZACIBASI przeznaczonych dla przemysłu ceramicznego
(www.eczacibasiesan.com.tr)

TABELA 3

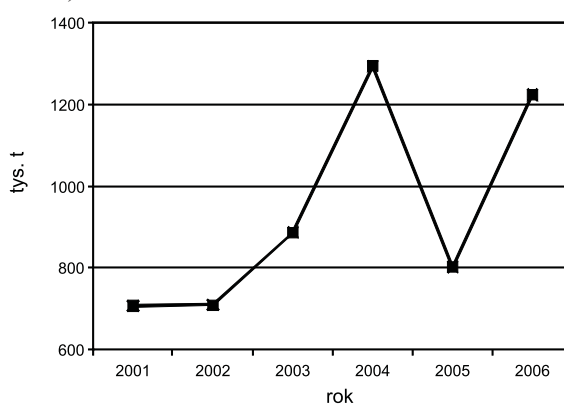
Chemical composition [wt. %] of the floated feldspar raw materials of ESAN ECZACIBASI company for ceramic industry (www.eczacibasiesan.com.tr)

Gatunek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia	Pozostałość na sicie	
										>300 μm	>200 μm
ESF 501 GG	70 ± 1	18,5 ± 1,0	0,02 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	10,5 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,2	maks. 5%	
ESF 501 NGG	70 ± 1	18,5 ± 0,5	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	10,5 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,2	maks. 5%	
ESF 501 FGK	70 ± 1	18,5 ± 0,5	0,02 ± 0,01	0,02 ± 0,01	0,7 ± 0,3	0,2 ± 0,1	10,5 ± 0,5	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,2	maks. 5%	

ma na celu uwolnienie ziaren faz zawierających zanieczyszczenia Fe_2O_3 (mika) i TiO_2 (rutyl) (Bozdoğan, Göknel 2004).

ÇINE AKMADEN

Na przestrzeni ostatnich lat produkcja surowców skaleniowych wytwarzanych w tej firmie wzrosła z nieco ponad 700 tys. ton w roku 2001 do ponad 1223 tys. ton w roku 2006. Tę dynamikę wzrostu – która jest także typowa dla innych producentów tureckich – przykładowo przedstawiono na rysunku 4. ÇINE AKMADEN eksportuje surowce skaleniowe do 32 krajów na czterech kontynentach opierając się na sieci sprzedaży firmy SIBELCO (www.cineakmaden.com).



Rys. 4. Produkcja surowców skaleniowych przez firmę ÇINE AKMADEN w latach 2001–2006 (www.cineakmaden.com)

Fig. 4. Production of feldspar raw materials by ÇINE AKMADEN in the years 2001–2006 (www.cineakmaden.com)

TABELA 4

Skład chemiczny [% mas.] wysokoalkalicznych surowców skaleniowych produkowanych przez firmę ÇINE AKMADEN dla przemysłu ceramicznego (www.cineakmaden.com)

TABLE 4

Chemical composition [wt. %] of the high-alkaline feldspar raw materials of ÇINE AKMADEN company for ceramic industry (www.cineakmaden.com)

Gatunek	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	Strata prażenia
Feldspat 1005	70,25	18,3	0,012	0,033	0,33	0,05	10,5	0,20	0,02	0,29
Feldspat 1010	69,82	18,5	0,03	0,06	0,40	0,06	10,6	0,20	0,03	0,27
Feldspat 1020	70,32	18,1	0,05	0,13	0,47	0,07	10,25	0,20	0,10	0,30
Feldspat 1040	69,92	18,0	0,10	0,26	0,62	0,12	10,0	0,27	0,23	0,47
Feldspat 1080	70,35	17,3	0,25	0,35	0,60	0,21	9,7	0,50	0,21	0,52

Asortyment produkcji obejmuje surowce przeznaczone dla przemysłu ceramicznego reprezentowane przez odmiany wysokoalkaliczne ($>10\% \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$) i niskoalkaliczne ($<10\% \text{K}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{O}$), a także dla przemysłu szklarskiego. W kopalniach tej firmy eksploatowana jest przede wszystkim kopalina o charakterze sodowym, a tylko w jednej z nich (Kavaklidere) – o charakterze potasowym. Przeróbka obejmuje głównie podstawowe operacje technologiczne, takie jak: kruszenie, mielenie i przesiewanie. Firma oferuje też produkty najwyższej jakości, które otrzymywane są metodą flotacyjną w zakładzie w Çine. Zdolność produkcyjna działającej w nim instalacji jest oceniana na 120 tys. ton/r (Bilans gospodarki... 2011). Z punktu widzenia przemysłu płytek ceramicznych najbardziej interesujące są surowce wysokoalkaliczne, których skład chemiczny podano w tabeli 4.

KALEMADEN

Firma ta wytwarza surowce skaleniowe głównie o charakterze sodowym (tab. 5) oraz – w mniejszej ilości – sodowo-potasowym i potasowym. Wielkość produkcji jest oceniana na 420 tys. ton/r (Bilans gospodarki... 2011). Pochodzi ona głównie z zakładów w Çine i Güllük. Pod względem zawartości tlenków barwiących wśród produktów firmy Kalemaden wyróżnia się gatunek *Feldspar 637*, w którym łączny ich udział jest bardzo niski i nieznacznie tylko przekracza wartość 0,1% mas. (tab. 5). Produkt ten otrzymywany jest metodą flotacyjną po uprzednim kruszeniu i zmieleniu wyjściowej kopaliny.

TABELA 5

Skład chemiczny [% mas.] surowców skaleniowych produkowanych przez firmę KALEMADEN dla przemysłu ceramicznego (www.kalemaden.com.tr)

TABLE 5

Chemical composition [wt. %] of the feldspar raw materials of KALEMADEN company for ceramic industry (www.kalemaden.com.tr)

Gatunek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia
Feldspar 625	75,68	14,16	0,32	0,13	0,37	0,37	4,41	3,25	1,40
Feldspar 628	68,27	19,09	0,17	0,32	0,57	0,03	7,37	3,40	0,68
Feldspar 630	69,10	18,61	0,25	0,37	1,18	0,19	9,29	0,24	0,52
Feldspar 632	68,42	20,15	0,16	0,31	0,71	0,16	9,55	0,25	0,37
Feldspar 635	72,01	17,55	0,08	0,12	0,49	0,07	9,11	0,30	0,27
Feldspar 637	69,22	19,88	0,05	0,06	0,45	0,08	9,48	0,40	0,21
Feldspar 639	65,31	20,19	0,42	0,44	1,86	0,60	9,01	0,61	1,32
Feldspar 644	70,70	18,22	0,09	0,13	0,74	0,06	9,48	0,28	0,35
Feldspar 661	69,22	17,11	0,18	0,03	0,47	0,16	2,85	9,63	0,41
Feldspar 662	75,41	14,52	0,31	0,05	0,58	0,02	4,20	4,46	0,43
Feldspar 667	66,86	17,58	0,11	0,03	0,16	0,28	2,95	11,56	0,32

TABELA 6

Skład chemiczny [% mas.] surowców skaleniowych produkowanych przez firmę ERMAD dla przemysłu ceramicznego (www.ermad.com)

TABLE 6

Chemical composition [wt. %] of the feldspar raw materials of ERMAD company for ceramic industry (www.ermad.com)

Gatunek	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Strata prażenia
EF-101 Superwhite	71,89	17,02	0,10 ± 0,02	0,10 ± 0,02	0,68	0,06	9,40 ± 0,2	0,40	0,35
EF-102 Superwhite	71,87	17,35	0,10 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,47	0,06	9,25 ± 0,2	0,40	0,35
EF-103 Superwhite	71,76	17,43	0,10 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,47	0,06	9,25 ± 0,2	0,40	0,35
EF-301 Standard	71,37	17,14	0,15 ± 0,02	0,30 ± 0,02	0,71	0,08	9,50 ± 0,2	0,40	0,35
EF-801 Sodic-Potassic	75,95	14,50	0,16 ± 0,02	0,12 ± 0,02	0,52	0,10	5,50 ± 0,2	2,80 ± 0,2	0,35

Na polskim rynku produkty firmy KALEMADEN pojawiły się już na początku tego stulecia i zostały wówczas omówione w publikacji Wyszomirskiego, Gackiego i Łukasik (2002).

ERMAD

Wielkość produkcji tej firmy wynosi 450 tys. ton/r (Bilans gospodarki... 2011). Eksportuje ona surowce skaleniowe do Hiszpanii, Włoch i Egiptu, a także Czech, Polski, Rosji, Ukrainy i Białorusi. Są one są pozyskiwane z dwóch złóż: Ikiztaş (południowa część masywu Menderes) oraz Ketendere (północna część tego masywu). W tym ostatnim eksploatowane są sjenity nefelinowe.

Jak już wcześniej podano, do pozostałych tureckich producentów surowców skaleniowych należą: YAVUZLAR (produkcja 410 tys. ton/r), MATEL HAMMADDE (305 tys. ton/r), GURBUZ (300 tys. ton/r), TOPRAK (200 tys. ton/r) i in. (Bilans gospodarki... 2011).

3. Skład mineralny tureckich surowców skaleniowych

Skład mineralny podano na podstawie badań mikroskopowych w świetle przechodzącym przykładowych produktów oferowanych przez największego tureckiego ich producenta, tj. przez firmę KALTUN, a także stosowanego w polskim przemyśle ceramicznym produktu firmy ERMAD (gatunek EF-301 Standard). Analiza surowców skaleniowych przeprowadzona tą metodą jest bardzo efektywna m.in. z uwagi na wybitnie charakterystyczne cechy

diagnostyczne minerałów grupy skaleni. Zostały one szczegółowo podane m.in. w podręcznikach Borkowskiej i Smulikowskiego (1973) oraz Maneckiego i Muszyńskiego (2008). Analiza ta umożliwia obserwację wzajemnych relacji między poszczególnymi typami skaleni. W związku z tym daje zazwyczaj lepsze wyniki identyfikacyjne np. w porównaniu z metodą rentgenograficzną, która jest także stosowana w badaniach surowców skaleniowych.

KALTUN – gatunek S.STD.01

Badany surowiec skaleniowy składa się z ostrokrawędzistych ziaren o średnicy kilku milimetrów. Wśród składników ziaren dominują skałen sodowy (albit) oraz kwaśne plagioklasy. W mniejszych ilościach występuje kwarc oraz skałen potasowy o cechach ortoklazu. Skałen sodowy jest reprezentowany przez odmianę zwaną albitem szachownicowym (fot. 1), będącą zazwyczaj efektem albityzacji plagioklazów bądź skaleni potasowych. Mineral ten tworzy duże, ksenomorficzne ziarna o średnicy 2–5 mm stanowiące około 50% obj. badanej próbki. W nieco mniejszej ilości (do 30% obj.) występują wielokrotnie zbliżnione plagioklasy (fot. 2) tworzące zazwyczaj hipautomorficzne, tabliczkowe kryształy o wielkości od 0,2 do 2 mm. Pomiar kąta ściemniania światła w przekrojach prostopadłych do osi X wskazuje, że jest to albit o zawartości od 5 do 10% mol. cząsteczki anortytowej.

Podrzednym składnikiem badanej próbki jest kwarc występujący w formie drobnych (0,05–0,2 mm), ksenomorficznych kryształów. Sporadycznie spotyka się niewielkie skupienia drobnych (0,1–0,4 mm), często zbliżnionych według prawa karlsbadzkiego skaleni potasowych o cechach ortoklazu (fot. 3). Ponadto w preparacie widoczne są pojedyncze blaszki zwietrzałego muskowitu i biotyту o wielkości 0,05–0,1 mm oraz skupienia podobnych rozmiarów ksenomorficznych ziaren tytanitu.

KALTUN – gatunek S.EX.01

Badana próbka składa się z ostrokrawędzistych ziaren o średnicy kilku milimetrów. Wśród jej składników wyraźnie dominują: skałen sodowy (albit szachownicowy) i kwaśne plagioklasy. W mniejszych ilościach występuje kwarc oraz skałen potasowy o cechach ortoklazu. Najliczniej reprezentowany jest albit szachownicowy, wykazujący typową dla tego minerału mozaikową strukturę. Skałen ten tworzy duże, ksenomorficzne ziarna o średnicy 2–5 mm stanowiące około 50% obj. badanej próbki. W nieco mniejszej ilości (ok. 30% obj.) występują wielokrotnie zbliżnione plagioklasy tworzące ksenomorficzne kryształy o wielkości od 0,2 do 2 mm. Pomiar kąta ściemniania światła w przekrojach prostopadłych do osi X wskazuje, że są one reprezentowane przez albit (7–10% mol. cząsteczki anortytowej). Mineral ten wykazuje zazwyczaj wyraźne znamiona protoklazu (fot. 4). Podrzednym składnikiem badanej próbki jest kwarc, występujący w formie drobnych (0,05–0,2 mm), ksenomorficznych kryształów wykazujących zazwyczaj faliste wygaszanie światła (fot. 5). Sporadycznie spotyka się ponadto niewielkie skupienia drobnych (0,1–0,3 mm), często zbliżnionych według prawa karlsbadzkiego skaleni potasowych o cechach ortoklazu.

ERMAD – gatunek EF-301 Standard

Próbka składa się z ostrokrawędzistych okruchów o wielkości kilku mm. W ich skład wchodzi głównie duże (1–5 mm) kryształy albitu szachownicowego oraz nieco mniejsze (0,5–3 mm) ziarna plagioklazów. Albit szachownicowy tworzy ksenomorficzne kryształy o charakterystycznej, plamistej strukturze. W jego obrębie spotyka się często wyraźnie mniejsze, zazwyczaj hipautomorficzne kryształy plagioklazów (fot. 6). Plagioklasy, reprezentowane przez albit lub kwaśny oligoklaz (7–12% mol. cząsteczki anortytowej) są zwykle silnie zsercytyzowane. Proces serycytyzacji przejawia się występowaniem w centralnych częściach kryształów drobnych (<0,02 mm) blaszek jasnej miki, tj. serycytu. Z procesem tym wiąże się zazwyczaj stopniowy zanik prążków zbliźniaczeń albitowych (fot. 7).

W przeciwieństwie do opisanych wyżej próbek S.EX.01 i S.STD.01 produkowanych przez firmę KALTUN, w omawianej próbce zaznacza się nieznaczna przewaga plagioklazów nad albitem szachownicowym. Obok opisanych skaleni ważnym składnikiem badanej próbki jest kwarc. Mineral ten tworzy typowe, ksenomorficzne kryształy o zróżnicowanych rozmiarach od 0,05 do nawet 2 mm. Ponadto w wyraźnie mniejszych ilościach spotyka się, często zbliźnionymi pojedynczo (wg prawa karlsbadzkiego), drobne (0,05–0,2 mm) ksenomorficzne ziarna ortoklazu oraz skupienia blaszek jasnej miki o cechach hydromuskowitu i wielkości od 0,05 do 0,2 mm (fot. 8). Skład surowca uzupełniają pojedyncze, niewielkie (0,1–0,3 mm), ksenomorficzne kryształy tytanitu o charakterystycznych, wysokich barwach interferencyjnych (fot. 9). Mineral ten stanowi produkt przeobrażenia rutyli, który jest często wymieniany wśród składników omawianych surowców. Stanowi on też produkt uboczny, który jest wydzielany z kopaliny skaleniowej w procesie flotacji (Bozdoğan, Göknel 2004).

Podsumowanie

Surowce skaleniowe należą do tych surowców mineralnych, na które zapotrzebowanie w Polsce rośnie w ostatnich latach w najszybszym tempie. Dzieje się to głównie dzięki ekspansji krajowej branży płytek ceramicznych. Rosnący popyt na surowce skaleniowe ze strony przemysłu płytek ceramicznych jest zaspokajany m.in. w coraz większym stopniu importem z Turcji.

Surowce skaleniowe w Turcji pozyskiwane są głównie ze skał zasobnych w albit, które występują w zachodniej części tego kraju w masywie Menderes zbudowanym ze skał metamorficznych. Zdecydowana większość złóż kopaliny skaleniowych zlokalizowana jest w jego południowej części zwanej submasywem Çine. Ich eksploatacją i przeróbką zajmuje się wiele firm, z których na polskim rynku największe znaczenie mają: KALTUN, ESAN ECZACIBASI, ÇINE AKMADEN, KALEMADEN i ERMAD. Surowiec najwyższej klasy ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 10\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 0,02\%$, $\text{TiO}_2 \approx 0,02\text{--}0,03\%$) jest pozyskiwany po wzbogaceniu wyjściowej kopaliny metodą flotacyjną.

Przeprowadzone badania mikroskopowe składu mineralnego tureckich surowców skaleniowych wykazały, że głównym składnikiem analizowanych próbek jest albit. Mineral ten

występuje w dwóch odmianach. Pierwszą z nich, zdecydowanie dominującą, jest tzw. albit szachownicowy, powstający w wyniku albityzacji różnego typu skałeni. Znacznie rzadziej spotyka się typowe, wielokrotnie zbliżone krysztaly tego minerału. Na podstawie obserwacji mikroskopowych stwierdzono, że jest to albit o zawartości najczęściej 5–10% mol. cząsteczki anortytowej.

Analiza mikroskopowa pozwoliła na identyfikację zarówno podstawowych faz mineralnych (skałenie, kwarc) jak też sporadycznie występujących minerałów podrzędnych i/lub śladowych (np. tytanit, rutil, miki). Te ostatnie są nośnikami tlenków barwiących Fe_2O_3 i TiO_2 , których obecność jest wybitnie niepożądana zwłaszcza w surowcach do produkcji płytek ceramicznych najwyższej klasy, tj. typu *gres porcellanato*. Cechą charakterystyczną tureckich surowców skałeniowych jest występowanie nieznacznej, czy wręcz śladowej ilości TiO_2 w przewodzie jednak nad na ogół bardziej pospolitym w surowcach skałeniowych tlenkiem barwiącym, jakim jest Fe_2O_3 . Wiąże się to ze sporadycznym występowaniem takich minerałów tytanu jak tytanit $\text{CaTi}[\text{O}|\text{SiO}_4]$ i rutil TiO_2 . W większości badanych metodą mikroskopową próbek nie stwierdzono jednak obecności tych nośników tlenków barwiących, co potwierdza opinię o wysokiej jakości surowców skałeniowych produkcji tureckiej.

Praca została częściowo wykonana w ramach działalności statutowej Katedry Technologii Ceramiki i Materiałów Ogniotrwałych AGH w roku 2011 (umowa nr 11.11.160.603)

LITERATURA

- Bilans gospodarki surowcami mineralnymi Polski i świata 2009. Wyd. IGSMiE PAN. Kraków 2011.
- Borkowska M., Smulikowski K., 1973 – Minerale skałotwórcze. Wyd. Geol. Warszawa.
- Bozdoğan I., Göknel I., 2004 – Turkish feldspar. *Ceramika – Ceramics* 84, 115–118.
- Çatlıoğlu in. 2008 – Çatlıoğlu E.J., Baker C.B., Çemen I., Özerdem C., 2008 – Whole rock major element influences on monazite growth: examples from igneous and metamorphic rocks in the Menderes Massif, western Turkey. *Mineralogia* 39 (1–2), 7–30.
- Fiederling-Kapteinat H.-G., 1993 – Ceramic raw materials in western Turkey: occurrence and uses. *Keramische Zeitung* 45 [7], 390–394.
- Hetzl in. 1995 – Hetzel R., Passicher C.W., Ring U., Dora Ö.O., 1995 – Bivergent extension in orogenic belts: The Menderes massif (southwestern Turkey). *Geology* 23 (5), 455–458.
- Kendall T., 1993 – Turkey's industrial minerals. *IM Industrial Minerals*. November 1993, 51–71.
- Kwok W Wan, 2009 – Turkey's feldspar flow. *IM Industrial Minerals*. February 2009, 63–64.
- Lewicka E., 2011 – Innowacyjne technologie produkcji surowców skałeniowych. *Górnictwo Odkrywkowe* 52, Nr 6, 115–120.
- Maneck A., Muszyński M., red., 2008 – Przewodnik do petrografii. ISBN 978-83-7464-110-4. Wyd. UWND AGH. Kraków.
- Manfredini T., 2000 – Porcelainized stoneware: characteristics, new trends and applications. *Ceramika – Ceramics* 60, 27–33.
- Moore S., 2007 – Turkey aspires to ceramic heights. *IM Industrial Minerals*. November 2007, 32–41.
- Uygun A., Gümüştü A., 2000 – Geology and origin of the albite deposit of the Çine Submassif, Southern Menderes Massif (SW-Turkey). *Bulletin of the Mineral Research and Exploration* 122, 23–30.

Van Hinsbergen D.J.J., 2010 – A key extensional metamorphic complex reviewed and restored: The Menderes Massif of western Turkey. *Earth-Science Reviews* 102, 60–76.

www.cineakmaden.com

www.eczacibasiesan.com.tr

www.kalemaden.com.tr

www.kaltun.com.tr

Wyszomirski P., Gacki F., Łukasik W., 2002 – Surowce skaleniowe produkcji tureckiej i perspektywy ich wykorzystania w polskim przemyśle ceramicznym. *Ceramika – Ceramics* 71, 117–123.

TURECKIE SUROWCE SKALENIOWE W KRAJOWEJ PRODUKCJI PŁYTEK CERAMICZNYCH

Słowa kluczowe

Surowce skaleniowe, albit, płytki ceramiczne, gres porcellanato, Turcja, masyw Menderes, submasyw Çine

Streszczenie

Surowce skaleniowe należą do tych surowców mineralnych, na które zapotrzebowanie w Polsce rośnie w ostatnich latach w najszybszym tempie. Dzieje się to głównie dzięki ekspansji krajowej branży płytek ceramicznych. Duży i ciągle rosnący popyt na surowce skaleniowe ze strony polskiego przemysłu płytek ceramicznych jest zaspokajany m.in. w coraz większym stopniu importem z Turcji.

Surowce skaleniowe w Turcji pozyskiwane są głównie ze skał zasobnych w albit, które występują w zachodniej części tego kraju w masywie Menderes, zwłaszcza w jego południowej części (submasyw Çine). Ich eksploatacją i przeróbką zajmuje się wiele firm, z których na polskim rynku największe znaczenie mają: KALTUN, ESAN ECZACIBASI, ÇINE AKMADEN, KALEMADEN i ERMAD. Surowiec najwyższej klasy ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 10\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 0,02\%$, $\text{TiO}_2 \approx 0,02\text{--}0,03\%$) jest pozyskiwany po wzbogaceniu wyjściowej kopaliny metodą flotacyjną.

Głównym – obok kwarcu – składnikiem badanych próbek analizowanych metodą mikroskopową są skalenie reprezentowane przede wszystkim przez albit. Mineral ten występuje w dwóch odmianach. Pierwszą z nich, zdecydowanie dominującą, jest tzw. albit szachownicowy powstający w wyniku albityzacji różnego typu skaleni. Znacznie rzadziej spotyka się typowe, wielokrotnie zbliżnione krysztaly tego minerału. Albit zawiera najczęściej 5–10% mol. cząsteczki anortytowej.

W badanych próbkach sporadycznie występują minerały podrzędne i/lub śladowe (np. tytanit, rutyl, miki). Są one nośnikami tlenków barwiących Fe_2O_3 i TiO_2 , których obecność jest wybitnie niepożądana zwłaszcza w surowcach do produkcji płytek ceramicznych najwyższej klasy, tj. typu *gres porcellanato*. Cechą charakterystyczną tureckich surowców skaleniowych jest występowanie nieznacznej, czy wręcz śladowej ilości TiO_2 w przewadze jednak nad na ogół bardziej pospolitym w surowcach skaleniowych tlenkiem barwiącym, jakim jest Fe_2O_3 . Wiąże się to ze sporadycznym występowaniem takich minerałów tytanu jak tytanit $\text{CaTi}[\text{O}(\text{SiO}_4)]$ i rutyl TiO_2 . W większości badanych próbek nie stwierdzono jednak obecności tych nośników tlenków barwiących, co potwierdza opinię o wysokiej jakości surowców skaleniowych produkcji tureckiej.

TURKISH FELDSPAR RAW MATERIALS IN POLISH PRODUCTION OF CERAMIC TILES

Key words

Feldspar raw materials, albite, ceramic tiles, gres porcellanato, Turkey, Massif Menderes, Submassif Çine

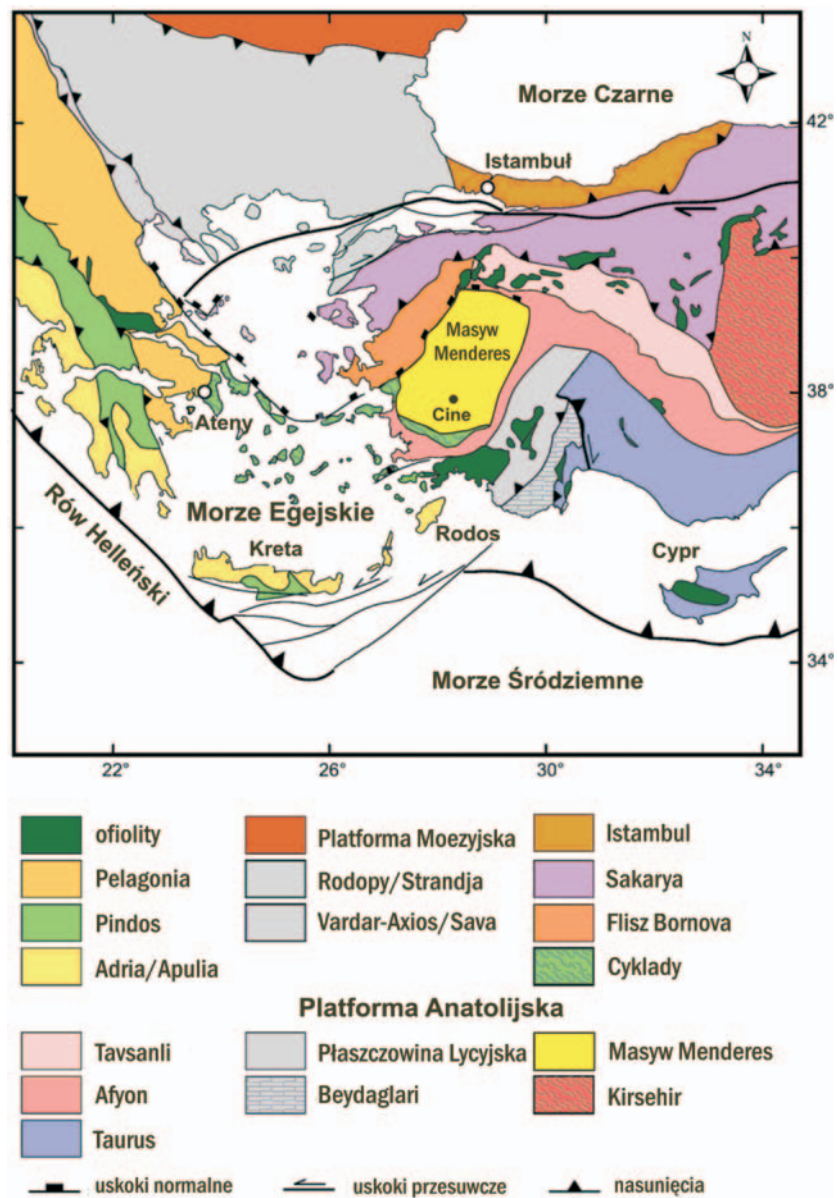
Abstract

Feldspar raw materials belong to such raw materials for which demand has risen in Poland in the last years to a largest extent. The reason of it is the expansion of domestic branch of ceramic tiles. Larger and larger demand of the Polish industry of ceramic tiles for feldspar raw materials is covered among others in greater and greater extent by import from Turkey.

Feldspar raw materials in that country are mainly obtained from albite-rich rocks which occur in the west part of the country in Menderes Massif particularly in its south fragment (Submassif Çine). Their exploitation and processing are carried out by many companies from which KALTUN, ESAN ECZACIBASI, ÇINE AKMADEN, KALEMADEN and ERMAD are of the greatest importance in the Polish market. The raw material of the highest quality ($\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O} > 10\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 0.02\%$, $\text{TiO}_2 \approx 0.02\text{--}0.03\%$) is obtained as a result of beneficiation of primary rocks by flotation.

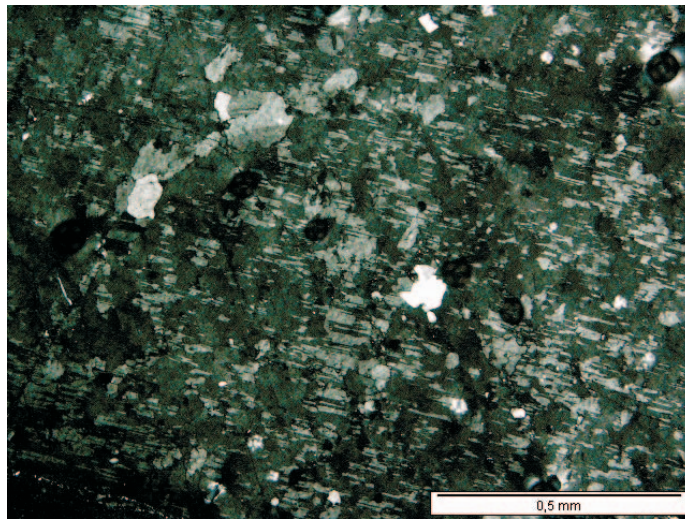
The main compounds – apart from quartz – of studied samples analyzed by means of microscopic method are feldspars represented first of all by albite. This mineral occurs in two varieties. First of them – which strongly dominates – is so called chessboard albite. This variety is formed as a result of albitization of feldspars of various types. On the other hand, typical, multitwinned crystals of this mineral are observed significantly rarer. Albite most often contains 5–10 mol.% of anorthite molecule.

Sporadically minor and/or trace minerals (e.g. titanite, rutile, micas) occur in samples studied. They are the carriers of colouring oxides (Fe_2O_3 , TiO_2) presence of which is outstandingly undesirable, especially in raw materials for the production of ceramic tiles of the highest quality such as *gres porcellanato*. The characteristic feature of the Turkish feldspar raw materials is occurrence of minor or trace amount of TiO_2 in domination compared to Fe_2O_3 which mostly is more common colouring oxide in feldspar raw materials. It is connected with sporadic occurrence of such titanium minerals as titanite $\text{CaTi}[\text{O}|\text{SiO}_4]$ and rutile TiO_2 . However, in the majority of investigated samples the presence of these carriers of colouring oxides was not stated which confirms the opinion about high quality of feldspar raw materials of Turkish production.



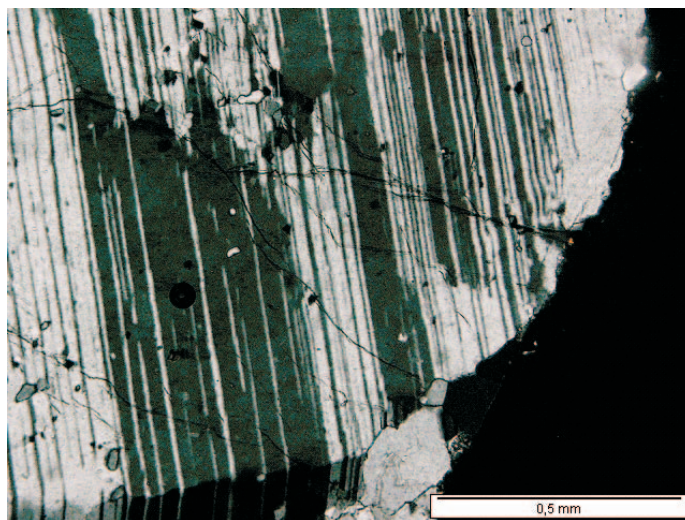
Rys. 3. Masyw Menderes na tle głównych jednostek tektonicznych Anatolii i regionu Egejskiego (wg van Hinsbergen 2010; zmodyfikowany)

Fig. 3. Menderes Massif on background of the main tectonic units of Anatolia and Aegean region (after van Hinsbergen 2010; modified)



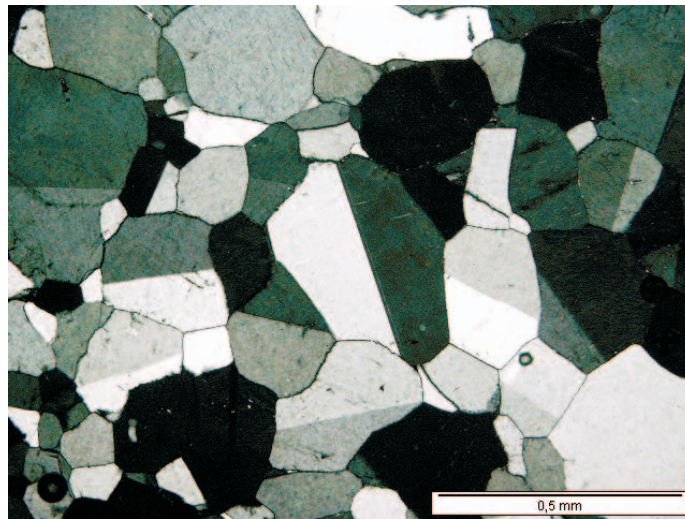
Fot. 1. Fragment kryształu albitu szachownicowego.
Surowiec skaleniowy firmy KALTUN, gatunek S.STD.01.
Mikroskop polaryzacyjny, światło przechodzące, polaroidy skrzyżowane

Phot.1. Part of crystal of chessboard albite.
Feldspar raw material of KALTUN company, grade S.STD.01.
Polarizing microscope, transmitted light, crossed polars



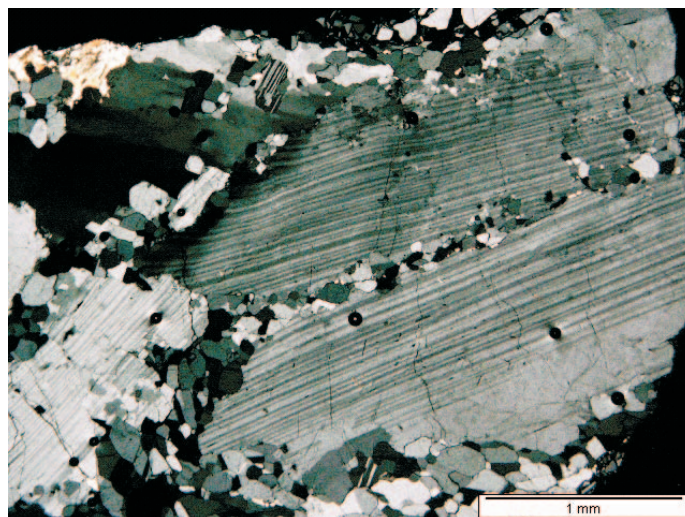
Fot. 2. Fragment zbliźnionego wielokrotnie kryształu plagioklazu.
Surowiec skaleniowy firmy KALTUN, gatunek S.STD.01.
Mikroskop polaryzacyjny, światło przechodzące, polaroidy skrzyżowane

Phot. 2. Part of polysynthetic twinned plagioclase crystal.
Feldspar raw material of KALTUN company, grade S.STD.01.
Polarizing microscope, transmitted light, crossed polars



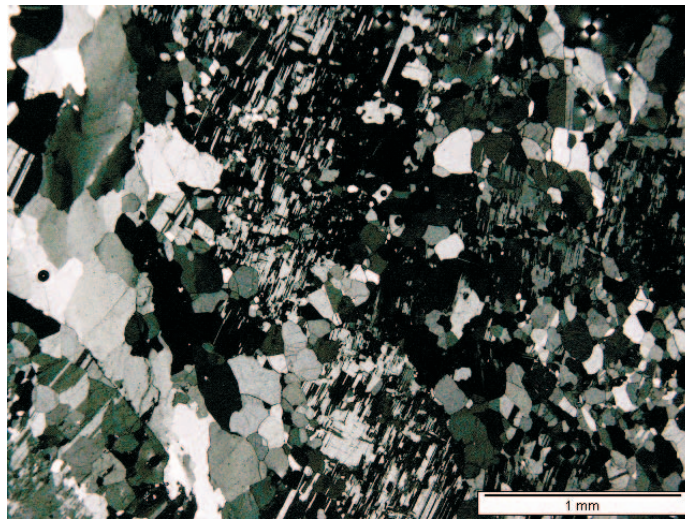
Fot. 3. Zbliżniaczone według prawa karlsbadzkiego kryształy ortoklazu (w środku).
 Surowiec skaleniowy firmy KALTUN, gatunek S.STD.01.
 Mikroskop polaryzacyjny, światło przechodzące, polaroidy skrzyżowane

Phot. 3. Orthoclase crystals twinned on the Carlsbad law (in the middle).
 Feldspar raw material of KALTUN company, grade S.STD.01.
 Polarizing microscope, transmitted light, crossed polars



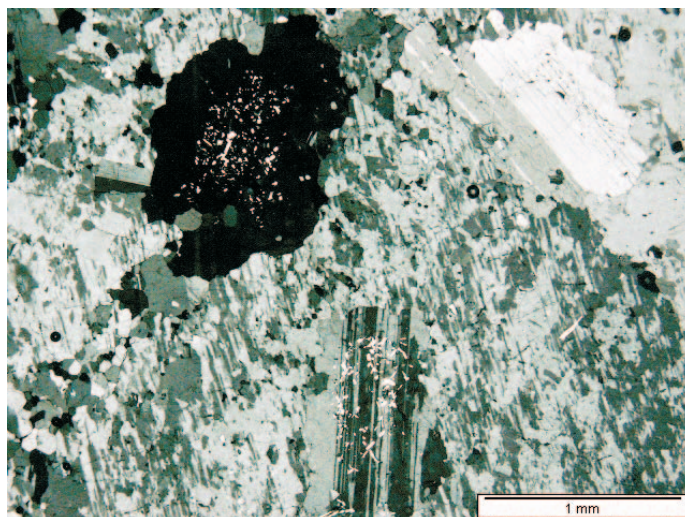
Fot. 4. Zbliżniaczony wielokrotnie kryształ plagioklazu częściowo odkształcony w wyniku protoklasy.
 Surowiec skaleniowy firmy KALTUN, gatunek S.EX.01.
 Mikroskop polaryzacyjny, światło przechodzące, polaroidy skrzyżowane

Phot. 4. Polysynthetic twinned plagioclase crystal showing partial protoclase deformation.
 Feldspar raw material of KALTUN company, grade S.EX.01.
 Polarizing microscope, transmitted light, crossed polars



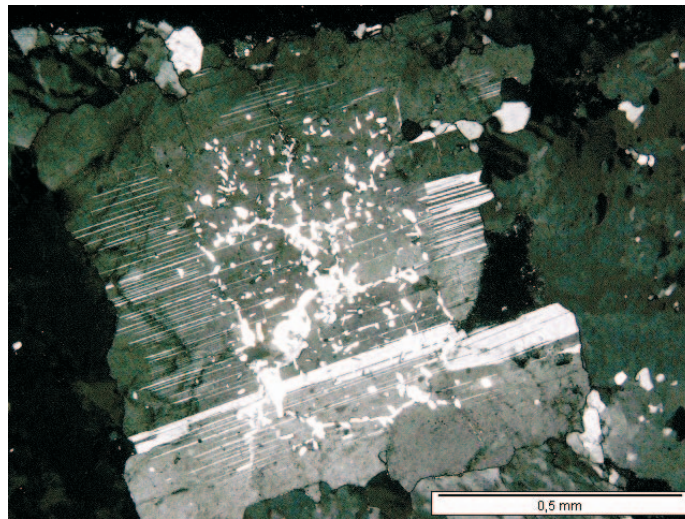
Fot. 5. Skupienia ksenomorficznych kryształów kwarcu pomiędzy ziarnami albitu szachownicowego.
 Surowiec skaleniowy firmy KALTUN, gatunek S.EX.01.
 Mikroskop polaryzacyjny, światło przechodzące, polaroidy skrzyżowane

Phot. 5. Concentration of anhedral quartz crystals between grains of chessboard albite.
 Feldspar raw material of KALTUN company, grade S.EX.01.
 Polarizing microscope, transmitted light, crossed polars



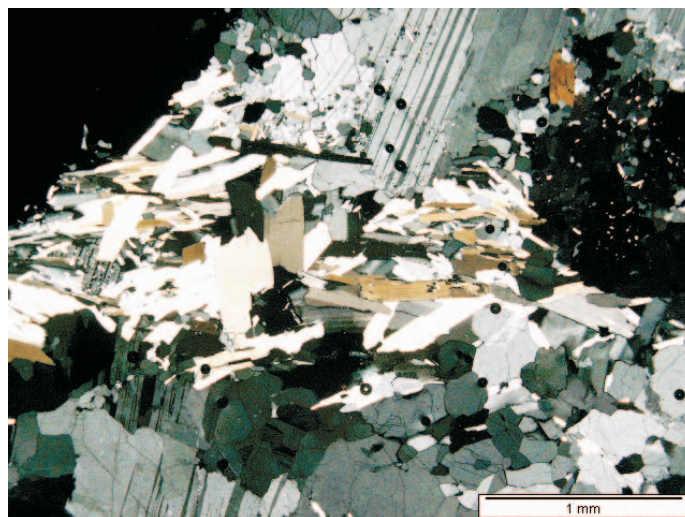
Fot. 6. Fragment dużego kryształu albitu szachownicowego z mniejszymi,
 zserycytowanymi ziarnami plagioklazów. Surowiec skaleniowy firmy ERMAD, gatunek EF-301 Standard.
 Mikroskop polaryzacyjny, światło przechodzące, polaroidy skrzyżowane

Phot. 6. Part of a large crystal of chessboard albite with smaller, sericitized plagioclase grains.
 Feldspar raw material of ERMAD company, grade EF-301.
 Polarizing microscope, transmitted light, crossed polars



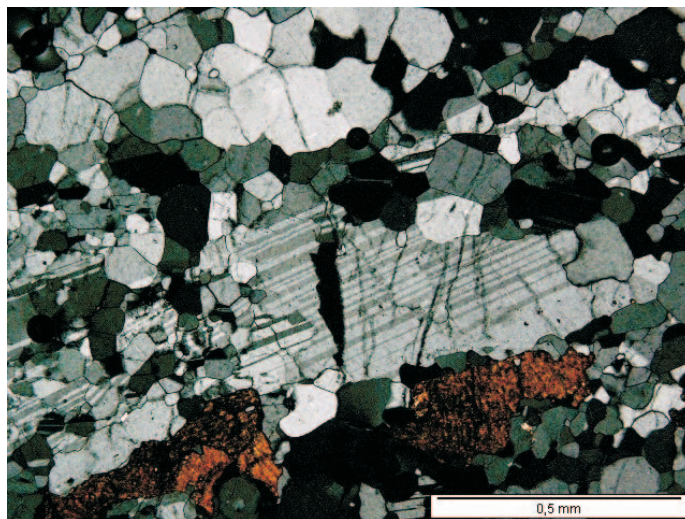
Fot. 7. Silnie zserycytizowane ziarno plagioklazu.
Surowiec skaleniowy firmy ERMAD, gatunek EF-301 Standard.
Mikroskop polaryzacyjny, światło przechodzące, polaroidy skrzyżowane

Phot. 7. Strongly sericitized plagioclase grain.
Feldspar raw material of ERMAD company, grade EF-301.
Polarizing microscope, transmitted light, crossed polars



Fot. 8. Hipautomorficzne blaszki jasnej miki (żółte barwy interferencyjne)
pomiędzy kryształami skaleni i kwarcu. Surowiec skaleniowy firmy ERMAD, gatunek EF-301 Standard.
Mikroskop polaryzacyjny, światło przechodzące, polaroidy skrzyżowane

Phot. 8. Subhedral flakes of white mica (yellow interference colours)
between feldspar and quartz crystals. Feldspar raw material of ERMAD company, grade EF-301 Standard.
Polarizing microscope, transmitted light, crossed polars



Fot. 9. Ksenomorficzne kryształy tytanitu (pomarańczowo-brązowe barwy interferencyjne).
Surowiec skaleniowy firmy ERMAD, gatunek EF-301 Standard.
Mikroskop polaryzacyjny, światło przechodzące, polaroidy skrzyżowane

Phot. 9. Anhedral crystals of titanite (orange-brownish interference colours).
Feldspar raw material of ERMAD company, grade EF-301 Standard.
Polarizing microscope, transmitted light, crossed polars