

Geological code determines its firing behaviour (part 2)

Dr. rer. nat. Lutz Krakow: Raw materials highlights for the clay brick and tile industry

Erdgeschichtlicher Code bestimmt Brennverhalten (Teil 2)

The geological formation of clays and clay brick raw materials is variably controlled by an almost infinite number of geofactors. For this reason, every raw material possesses a very individual geological code that characteristically determines its firing behaviour. In the first part of this paper, raw kaolins, extremely plastic clays, consolidated clay stone as well as metamorphous clay schist were analysed in respect of their firing behaviour [1]. This second part of the paper covers the geological formation of the raw materials. Besides marine Dogger kaolins and hydrothermally heated clay schist, magmatic raw materials, such as expanded perlites and plutonic feldspar sands, are presented.

1 Introduction

“What remains is change, which remains changed”. This quotation from the German historian Michael Richter (*1952) sums up precisely the current situation in the German clay brick and tile industry. For some years now, the constant pressure to come up with innovations has led to a more than breakneck development evidenced in ever better products and state-of-the-art plant engineering. Clay brick and roofing tile manufacturers now offer “high-tech bricks” – a search term that currently returns more than 36 300 hits in just 0.14 seconds in Google. Those manufacturers that jump aboard this trend will survive, but those who do not will lose out – you can probably put it as simply as that. Inevitably, this dynamic development does seriously affect the type and percentages of the raw materials used. Whereas a brickworks’ own clay deposit used to be the guarantee for decades-long assured raw material supply, today the use of



»1 Volcanic island of Stromboli/Italy: formation of obsidian live
»1 Vulkaninsel Stromboli/Italien: Entstehung von Obsidian Live

Die geologische Entstehung der Tone und Ziegelrohstoffe wird durch eine nahezu unendliche Anzahl von Geo-Faktoren variabel gesteuert. Daher besitzt jeder Rohstoff einen ganz individuellen erdgeschichtlichen Code, der das Brennverhalten in charakteristischer Weise bestimmt. Im ersten Teil des Beitrags sind Rohkaoline, ausgeprägt plastische Tone, verfestigte Tonsteine sowie metamorphe Tonschiefer im Hinblick auf Charakteristika im Brennverhalten analysiert worden [1]. Im hier vorliegenden zweiten Teil des Beitrags wird der Bogen in Bezug auf die geologische Entstehung der Rohstoffe noch weiter gespannt. Neben marinen Dogger-Kaolinen und hydrothermal aufgeheizten Schiefer-tonen werden magmatische Rohstoffe, wie expandierte Perlite und plutonische Feldspatsande, vorgestellt.

1 Einleitung

„Was bleibt, ist die Veränderung; was sich verändert, bleibt“. Dieses Zitat des deutschen Historikers Michael Richter (*1952) beschreibt die aktuelle Situation der deutschen Ziegelindustrie absolut zutreffend. Stetiger Innovationsdruck sorgt schon seit einigen Jahren für eine mehr als rasante Weiterentwicklung, die sich nachweislich in immer besseren Produkten und modernster Anlagentechnik widerspiegelt. Ziegelproduzenten offerieren mittlerweile den „Hightechziegel“ – ein Suchbegriff, der derzeit bei Google in 0,14 Sekunden mehr als 36 300 Ergebnisse liefert. Wer mitmacht, bleibt, wer nichts macht, verliert – so einfach kann man es wohl formulieren. Zwangsläufig wirkt sich diese dynamische Entwicklung gravierend auf Art und Anteil der eingesetzten Rohstoffe aus. Während früher das werkseigene Tonvorkommen Garant für eine jahrzehntelang gesicherte Rohstoffversorgung war, gehört heute der Einsatz extern bezogener Zusatzstoffe im wahrsten Sinne des Wortes zum guten Ton. Viele Eigentonvorkommen der Ziegeleien können heute aufgrund qualitativer Begrenzungen nur noch partiell genutzt werden. Eine Situation, die noch vor wenigen Jahren unvorstellbar war. Besondere Anforderungen werden dabei nicht nur an die Produkteigenschaften des gebrannten Materials, sondern auch an die Produktivität der Rohstoffe gestellt. Rohstoffe, die sich gut und schnell verarbeiten lassen, sind gefragt – auch wenn sie teuer sind. Und wie wird es in Zukunft sein? Der Trend nach der Diversifizierung der Zusatzstoffe wird sich weiter fortsetzen. Komplexe Recyclinglösungen werden dabei zunehmend an Bedeutung gewinnen.

2 Geo-Codierung durch magmatische Prozesse

Die Idee, mit „geothermisch konditionierten“ Rohstoffen Ziegel zu brennen, hat natürlich etwas Faszinierendes (»1). Das weitgehende Fehlen von organischem Kohlenstoff und quellfähigen Tonmineralen lässt im Brennprozess ein Minimum an



»2 Feldspar mound/Thuringia: granite intrusion 350 million years ago
 »2 Feldspathalde/Thüringen: Granitintrusion vor 350 Mio. Jahren

externally sourced additive materials is now common practice. Many brickworks-owned clay deposits can now only be partially used owing to quality limitations. A situation that was unimaginable just a few years ago. Particular demands are made not only on the product properties of the fired material, but also the productivity of the raw materials. Raw materials that can be handled and processed easily and quickly are highly sought after – even if they are expensive. And how will it be in the future? The trend towards diversification of the additive materials will continue. Complex recycling solutions will increase in importance.

2 Geocoding by magmatic processes

The idea of firing bricks made with “geothermally conditioned” raw materials naturally has something fascinating about it (»1). The extensive absence of organic carbon and swelling clay minerals means that a minimum of disruptive degassing reactions can be expected. Free silicic acid in the form of quartz is completely absent or at least reduced considerably compared to other opening materials. As alternatives to the use of chamotte and broken fired bricks, in this

störenden Entgasungsreaktionen erwarten. Freie Kieselsäure in Form von Quarz fehlt gänzlich oder ist gegenüber anderen Magerungsstoffen zumindest deutlich reduziert. Als Alternative zum Einsatz von Schamotte und Brennbruch bietet die Natur hier das weite Spektrum der magmatischen Gesteine, die durchweg bei hohen Temperaturen aus glutheißen silikatischen Schmelzen gebildet werden. In Abhängigkeit von der Tiefe des Kristallisationsstandortes erfolgt die Grundcodierung, wobei zwischen Plutoniten (Tiefengesteinen) und Vulkaniten (Ergussgesteinen) unterschieden wird.

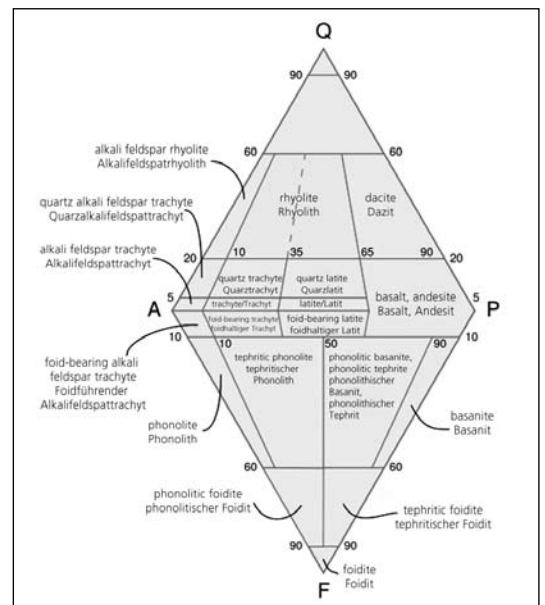
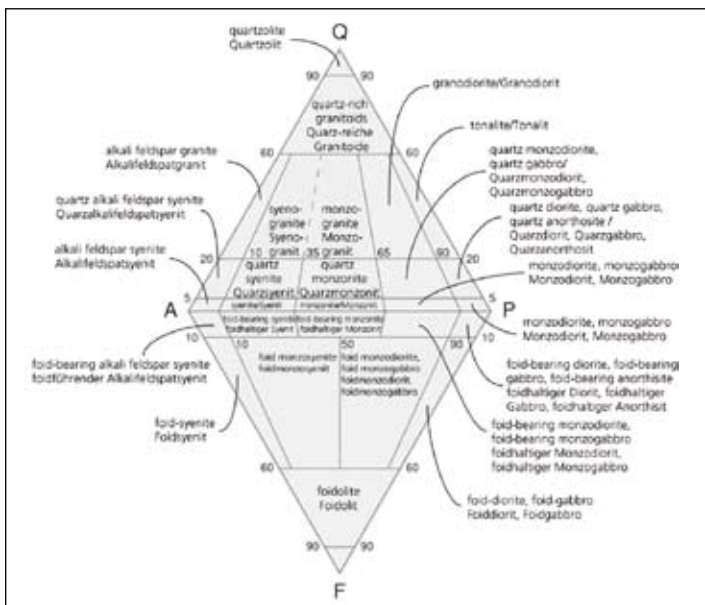
Plutonite kristallisieren in tieferen Erdstockwerken bei langsamer Abkühlung aus (»2). Sie weisen ein mittel- bis grobkörniges Korngefüge ohne Textureffekte auf.

Demgegenüber sind Vulkanite durch Aufstieg und Intrusion des Magmas bis in den oberflächennahen Schichtverband oder durch Ausfließen und Entgasen des Magmas an der Erdoberfläche gekennzeichnet. Infolge der raschen Abkühlung ist das Gefüge der Vulkanite generell feinkörniger als das der Tiefengesteine. Bei der Kristallisation der intrusiven Schmelzen entstehen meistens fein- bis mittelkörnige Vulkanite, aus den extrusiven Schmelzen überwiegend klein- bis dichtkörnige Vulkanite. Bei Abschreckung der Laven, beispielsweise in Kontakt mit Meerwasser, erstarren diese mitunter auch als vulkanisches Glas, das als Obsidian bezeichnet wird. Durch Verwitterung und Alteration vulkanischer Gläser entstehen in geologischen Zeiträumen Perlite. Die meisten Vulkane fördern neben flüssiger Lava auch festes Material, das explosiv ausgeworfen wird. Diese Lockerstoffe sedimentieren auf der Erdoberfläche als pyroklastische Gesteine. Je nach Korngröße wird zwischen vulkanischen Blöcken, Lapilli und Aschen unterschieden. Die staubfeinen bis sandkörnigen Aschen verfestigen sich unter Wassereinfluss zu Tuffen. Erodierete Aschen und Tuffe, die mit Tonen vermischt und sekundär abgelagert worden sind, bezeichnet man als Tuffite. Die weitere Klassifikation der magmatischen Gesteine erfolgt im Wesentlichen nach ihrem modalen Mineralbestand im QAPF-Doppeldreieck (»3).

3 Fallbeispiele

3.1 Mariner Dogger-Kaolin „Kaolin Fresh“

Im Freihunger Rohstoffrevier/Bayern werden hochwertige



»3 Classification of the magmatic rocks according to [1]
 »3 Klassifikation der magmatischen Gesteine aus [1]

connection nature offers a broad spectrum of magmatic rocks, which are all formed at high temperatures from glowing hot silicate melts. Depending of the depth of the crystallization site, the rocks receive their basic coding, a differentiation being made between plutonites (deep-seated rocks) and volcanites (extrusive rocks).

Plutonites crystallize at deeper levels of the earth with slow cooling (»2). They exhibit a medium-to-coarse-grained microstructure without any texture effects.

In contrast, volcanites are characterized by the rise and intrusion of magma up into the near-surface interlamellar bond or by flowing and degassing of the magma out onto the earth's surface. As a consequence of the rapid cooling, the microstructure of the volcanites is generally finer grained than that of the deep-seated rocks. During crystallization of the intrusive melts, predominantly fine- to medium-grained volcanites are formed, while the extrusive melts lead mainly to the formation of small- to dense-grained volcanites. On quenching of the lava, for example, in contact with sea water, this may solidify, for instance, as volcanic glass, which is called obsidian. As a result of weathering and alteration of volcanic glasses, perlites are formed in geological periods. In addition to spewing out liquid lava, most volcanoes also explosively eject solid material. These unconsolidated materials sediment on the earth's surface to form pyroclastic rocks. Depending on grain size, a differentiation is made between volcanic blocks, lapilli and ashes. The dust-fine to sand-grained ashes consolidate under the influence of water to tuffs. Eroded ashes and tuffs mixed with clay and secondarily deposited are referred to as tuffites. Further classification of the magmatic rocks is essentially based on their modal mineral composition in the QAPF double triangle (»3).

3 Case studies

3.1 Marine Dogger kaolin "Kaolin Fresh"

In the Freihunger raw materials district of Bavaria, high-quality silica sands from the brown Jurassic, especially Dogger sandstone (Dogger Beta), are extracted. The formation of the silica sands goes back to the delta-like coastal deposits around 170 million years ago. Starting from crystalline supply areas from the region of the Bohemian Massif, the fine-grained silica sands were deposited with kaolinitic fines in a thickness of just under 100 metres. The deposit reserves total around 150 mill. tonnes. On account of the generally low iron content, whitish-grey sediment colours dominate. Secondarily, yellowish, brownish as well as pink to intensive red colours are found (»4).

During silica sand washing, the fines < 40 µm are removed and dewatered on modern membrane filter presses to residual moistures of around 16 mass %. In this process, considerable quantities of kaolin filter cake are produced with long-term supply reliability and availability all the year round (»5). As a result of its processing, the filter cake has an ideal stiff-plastic consistency, with an absence of problematic coarse constituents and impurities as well as organic substances. In terms of its mineralogy, the material has a comparatively simple structure. As »Table 1 (Column 1) shows, the layer silicates total around 50 mass %, ordered kaolinite dominating as inner-crystalline non-swellable two-layer silicate. In addition, innercrystalline non-swellable three-layer silicates of the mica group are detected.

In the firing process, the raw material is initially charac-



»4 Extraction of silica sands in the Freihunger raw materials district

»4 Abbau von Quarzsanden im Freihunger Rohstoffrevier

Quarzsande aus der Zeit des Braunen Jura, speziell des Doggersandstein (Dogger-Beta) gewonnen. Die Entstehung der Quarzsande geht auf deltaähnliche Küstenablagerungen vor rund 170 Millionen Jahren zurück. Ausgehend von kristallinen Liefergebieten aus dem Bereich der Böhmisches Masse wurden die feinkörnigen Quarzsande zusammen mit kaolinitischen Feinanteilen in einer Mächtigkeit von knapp 100 Metern abgelagert. Die Vorräte des Vorkommens betragen rund 150 Millionen Tonnen. Aufgrund der überwiegend geringen Eisengehalte dominieren weißgraue Sedimentfarben. Untergeordnet treten gelbliche, bräunliche sowie rosa-rote bis intensiv rote Farben auf (»4).

Im Zuge der Quarzsandwäsche werden die Feinanteile < 40 µm abgeschlämmt und über moderne Membranfilterpressen bis auf Restfeuchten von rund 16 Masse-% entwässert. Dabei fallen als Recyclingprodukt erhebliche Mengen Kaolin-Filterkuchen mit langfristiger Liefersicherheit und ganzjähriger Verfügbarkeit an (»5). Der Filterkuchen weist eine ideale steifplastische Konsistenz auf, wobei störende Grobbestandteile und Verunreinigungen wie organische Stoffe prozessbedingt fehlen. Hinsichtlich der Mineralogie ist das Material vergleichsweise einfach aufgebaut. Wie »Table 1 (Spalte 1) zeigt, beträgt die Summe der Schichtsilikate rund 50 Masse-%, wobei geordneter Kaolinit als innerkristallin nicht quellfähiges Zweischichtsilikat dominiert. Dane-



»5 Finest recycled product: 80 000 t kaolin filter cake per year

»5 Feinstes Recyclingprodukt: 80 000 t Kaolin-Filterkuchen pro Jahr

»Table1 Detected mineral phases XRD/FTIR [mass %]

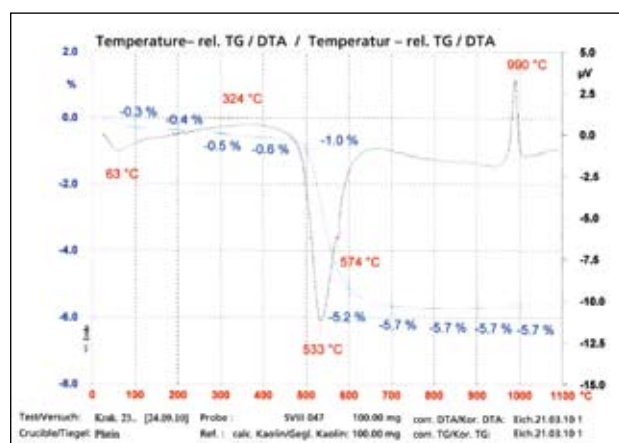
»Tabelle1 Nachgewiesene Mineralphasen RDA / FTIR [Masse-%]

Mineral phases Mineralphasen	Kaolin Fresh No. 6317	HKC-Classic GM No. 6145	Experl RC No. 6314	Hegralit RC No. 6315
	Total fraction Gesamtfraktion	Total fraction Gesamtfraktion	Total fraction Gesamtfraktion	Total fraction Gesamtfraktion
Layer silicates/Schichtsilikate:	50	56	n.d.	18
Kaolinite/Kaolinit (n)	42	n.d.	n.d.	n.d.
Kaolinite-D/Kaolinit-D (n)	n.d.	3	n.d.	n.d.
Illite, mica/Illit, Glimmer (n)	8	18	n.d.	11
Smectite/Smektit (q)	n.d.	3	n.d.	n.d.
Chlorite/Chlorit (n)	n.d.	n.d.	n.d.	7
Pyrophyllite/Pyrophyllit (n)	n.d.	27	n.d.	n.d.
Mixed Layer (q)	n.d.	5	n.d.	n.d.
Tectosilicates/Tektosilikate:	49	42	n.d.	81
Quartz/Quarz	49	41	n.d.	20
Albite/Albit	n.d.	n.d.	n.d.	40
Potash feldspar/Kalifeldspat	n.d.	1	n.d.	21
Carbonates/Karbonate:	n.d.	n.d.	3	n.d.
Calcite/Calcit	n.d.	n.d.	3	n.d.
Dolomite/Dolomit	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Siderite/Siderit	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oxides/Oxide:	1	n.d.	n.d.	< 1
Haematite/Hämatit	1	n.d.	n.d.	< 1
Anatase, rutile/Anatas, Rutil	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.
Hydroxides/Hydroxide:	n.d.	2	n.d.	n.d.
Goethite, limonite/Goethit, Limonit	n.d. / n.d.	2 / n.d.	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.
Lepidocrocite/Lepidokrokit	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Sulphides, sulphates/Sulfide, Sulfate:	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Pyrite, markasite/Pyrit, Markasit	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.
Gypsum, jarosite/ Gips, Jarosit	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.	n.d. / n.d.
Others/Sonstige:	n.d.	n.d.	97	n.d.
Portlandite/Portlandit	n.d.	n.d.	3	n.d.
amorphous phase/amorphe Phasen	n.d.	n.d.	94	n.d.

q: innercrystalline swellable – n: innercrystalline non-swellable – n.d.: not detected

q: innerkristallin quellfähig – n: innerkristallin nicht quellfähig – n.d.: nicht nachgewiesen

terized by an extremely low release of OH functional groups from adsorption and interlayer water. Up to a temperature range of around 400° C, the material is therefore very insensitive (»6). Typical for the content of kaolinite are the clear endogenous peak indicating the release of water of crystallization at 533° C and the exothermal formation reaction at 990° C. Already at around 700° C, the weight loss reaches its maximum of 5.7 mass %, at which point all degassing is complete. As »Table 2 (Column 1) shows, the dominance of



»6 STA diagram for "Kaolin Fresh"

»6 STA-Diagramm „Kaolin Fresh“

ben werden innerkristallin nicht quellfähige Dreischichtsilikate der Glimmer-Gruppe nachgewiesen.

Im Brennprozess ist der Rohstoff zunächst durch eine ausgesprochen geringe Abgabe von OH-Baugruppen aus Adsorptions- und Zwischenschichtwasser gekennzeichnet. Bis zu einem Bereich von rund 400 °C ist das Material damit sehr unempfindlich (»6). Typisch für den Gehalt an Kaolinit sind der deutliche endogene Peak der Kristallwasserabgabe bei 533 °C sowie die exotherme Neubildungsreaktion bei 990 °C. Bereits bei rund 700 °C stellt sich ein maximaler Gewichtsverlust von 5,7 Masse-% ein, womit alle Entgasungen abgeschlossen sind. Wie »Tabelle 2 (Spalte 1) zeigt, spiegelt sich die Dominanz von Kaolinit in einem breiten Sinterintervall sowie in einer hohen Feuerstandsfestigkeit und heller Brennfarbe wider (»7). Der Filterkuchen wird als Zusatzkomponente bei der Dachziegelherstellung eingesetzt. Das erhöht die Lagerstätteneffizienz des Quarzwerkes und trägt gleichzeitig zur Schonung wertvoller Tonressourcen bei. Sicher ein zukunftsweisender und vorbildlicher Beitrag zur Nachhaltigkeit.

3.2 Pyrophyllitischer Schiefer-ton „HKC-Classic GM“

Der Schiefer-ton aus dem Tagebau Ueffeln nördlich von Os-nabrück/Niedersachsen ist als absolutes Highlight der Erd-geschichte zu bezeichnen [3]. Die gut 80 Meter mächtige Schichtfolge ist vor rund 155 Millionen Jahren im Oberen

kaolinite is reflected in a wide sintering interval and in a high refractoriness and light fired colour (»7). The filter cake is used as an additional component in roofing tile production. This increases the deposit efficiency of the quartz plant and at the same time contributes to the protection of valuable clay resources. Certainly, a forward-looking and exemplary contribution to sustainability.

3.2 Pyrophyllitic clay schist "HKC-Classic GM"

The clay schist from the Ueffeln open clay pit north of Osnabrück/Lower Saxony can be described as an absolute geological highlight [3]. The good 80-m-thick series of strata was formed around 155 million years ago in the Upper Jurassic (Deep Malm: Mid-Oxford) by delta deposits in the boundary area of the Lower Saxon Basin, the sediments being heaped from the northwest direction from North Netherlands High. These are silica sandstones, which become finer grained towards the upper leaf and with intercalations first of grey and later buff-coloured clay slate layers (»8). The layers are genetically attributed to the Delta plain [4]. The geological sinking and diagenesis of the sediments was followed by contact metamorphic heating of the materials, which can be seen in connection with the uplift of the "Bramscher Pluton" down the depths of around 4 km below the surface of the terrain. The clay slate was modified by circulation of hot hydrothermal solutions, which is reflected mineralogically in the dominance of the layer silicate "pyrophyllite" (Greek: pyron = fire, phyllon = leaf). Pyrophyllite is an innercrystalline non-swella-ble three-layer silicate, which, like talc, is characterized by unloaded series of strata [5].

As the STA diagram shows, during firing the raw material is characterized only with low degassing and an overall unproblematic preheating behaviour (»9). Crystalline water from pyrophyllite and the other phyllosilicates is released in an endogenous reaction at 505° C. At around 900° C follows a maximum Lol of 6.0 mass %, at which point all degassing reactions are complete. The key values are listed in »Table 2 (Column 2). Accordingly, the feature of the raw material is the low drying shrinkage as well as low firing shrinkage. The high refractoriness and the favourable degassing behaviour are



»7 Firing sample 6317 "Kaolin Fresh"
»7 Brennprobe 6317 „Kaolin Fresh“

»Table 2 Ceramic technological characteristics according to the guidelines of the German Ceramic Society
»Tabelle 2 Keramtechnologische Kennwerte nach DKG-Richtlinien

Parameter/characteristic value Parameter/Kennwert	Firing temp. Brenntemperatur	Kaolin Fresh No. 6317	HKC-Classic GM No. 6145
Drying shrinkage Trockenschwindung Linear DS/Lineare TS [%]	not applicable/ entfällt	1,4	3,7
	1000 °C	-0,1	0,9
Firing shrinkage Brennschwindung Linear FS/Lineare BS [%]	1050 °C	0	2,1
	1100 °C	0,2	2,7
	1150 °C	0,9	3,8
	1200 °C	1,5	4,0
	1250 °C	1,8	n.b.
	1300 °C	2,2	n.b.
Water absorption Wasseraufnahme WA [mass-%]/WA [Masse-%]	1000 °C	16,8	13,2
	1050 °C	16,4	11,2
	1100 °C	16,0	9,8
	1150 °C	15,4	7,4
	1200 °C	13,6	6,6
	1250 °C	12,9	n.b.
Body density Scherbenrohddichte D [g/cm³]	1300 °C	12,2	n.b.
	1000 °C	1,80	1,91
	1050 °C	1,80	1,99
	1100 °C	1,82	2,04
	1150 °C	1,84	2,11
	1200 °C	1,88	2,13
	1250 °C	1,89	n.b.
	1300 °C	1,91	n.b.

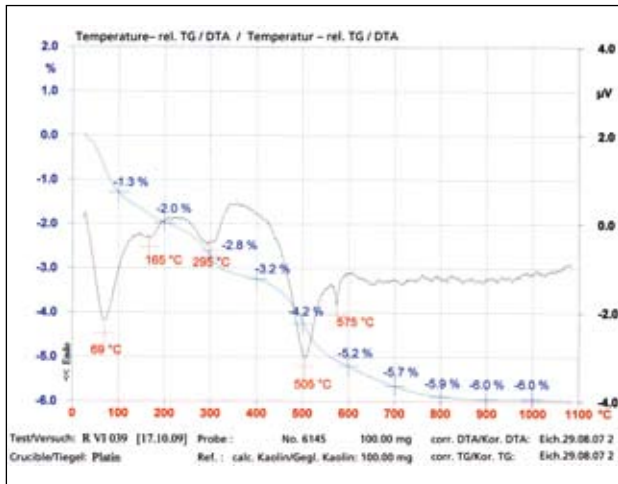
n.b. - not known

Jura (tiefer Malm: Mittel-Oxford) durch Deltaablagerungen im Randbereich des niedersächsischen Beckens entstanden, wobei die Sedimente aus nordwestlicher Richtung vom Nord-niederländischen Hoch geschüttet wurden. Es handelt sich um Quarzsandsteine, die zum Hangenden feinkörniger werden und mit Einschaltungen von zunächst grauen und später gelben Schieferntonlagen enden (»8). Die Schichten werden genetisch der Deltaebene zugeordnet [4]. Nach der geologischen Versenkung und Diagenese der Sedimente erfolgte eine kontaktmetamorphe Aufheizung des Materials, die im Zusammenhang mit dem Aufstieg des „Bramscher Plutons“ bis in Tiefen von rund 4 km unterhalb der heutigen Geländeoberfläche zu sehen ist. Dabei wurde der Schiefernton durch Zirkulation heißer hydrothormaler Lösungen modifiziert, was sich mineralogisch in der Dominanz des Schichtsilikates



»8 Ueffeln open mine/Lower Saxony: North German raw material highlight

»8 Tagebau Ueffeln/Niedersachsen: norddeutsches Rohstoff-Highlight



»9 STA diagram for "HKC-Classic GM"
 »9 STA-Diagramm „HKC-Classic GM“

important criteria qualifying this raw material as an additive clay for clinker production. The orange-red- to dark-red-fired colour (oxidizing firing) without colour change to brown is a desirable side-effect (»10). Highly interesting fired colours in the direction of anthracite and blue can be realized in a reducing atmosphere and at peak temperatures of above 1 200° C. As an additional component, the raw material is firmly established in North German clinker plants.

3.3 Expanded fine perlite "Experl RC"

Perlite is an altered volcanic glass that in respect of its modal mineral composition is characterized by a rhyolitic composition. In the advanced stage of alteration, from the formerly solid obsidian an unconsolidated rock of bluish-grey or brownish colour is formed. The largest perlite mining district in Europe is on the Greek volcanic island of Milos. Here perlite is extracted in open pits and transported by sea via Rotterdam to Dortmund (»11). In chemical-mineralogical terms, it is an aluminium silicate with more than 70 mass % amorphous silicic acid (»Table 3). Characteristic for Greek raw perlite is a crystalline water content of more than 2 mass %, which causes the enormous expandability. The raw material is first crushed and sized. By means of thermal pre-treatment, a homogeneous water distribution in the raw perlite grain is achieved. Then the material is expanded in the perlite kiln at around 1000° C. During firing, a highly porous microstructure is formed (»12). Raw perlite has an apparent density



»11 Perlite plant in Dortmund (Photo: Knauf Perlite)
 »11 Perlitwerk Dortmund (Foto: Knauf Perlite)

„Pyrophyllit“ (griechisch: pyron = Feuer, phyllon = Blatt) widerspiegelt. Pyrophyllit ist ein innerkristallin nicht quellfähiges Dreischichtsilikat, das ähnlich wie Talk durch ungeladene Schichtpakete gekennzeichnet ist [5].



Wie das STA-Diagramm zeigt, ist der Rohstoff beim Brennen nur durch geringe Entgasungen und ein insgesamt unproblematisches

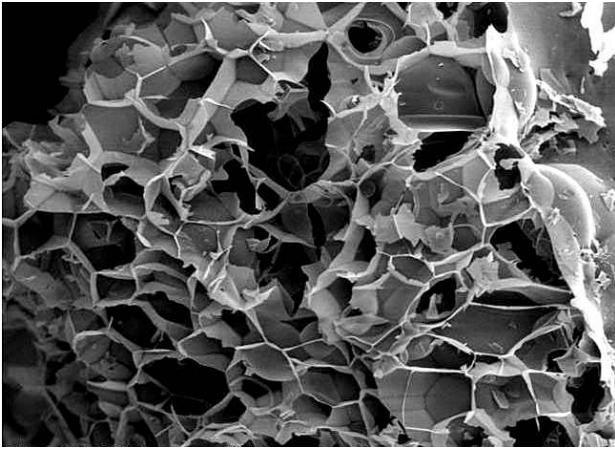
»10 Firing sample 6145
 "HKC-Classic GM"
 »10 Brennprobe 6145
 „HKC-Classic GM“

Aufheizverhalten gekennzeichnet (»9). Kristallwasser aus Pyrophyllit und den übrigen Schichtsilikaten wird in endogener Reaktion bei 505 °C freigesetzt. Bei rund 900 °C stellt sich ein maximaler Glühverlust von 6,0 Masse-% ein, womit alle Entgasungsreaktionen abgeschlossen sind. Die maßgebenden Kennwerte sind in »Tabelle 2 (Spalte 2) zusammengestellt. Danach zeichnet sich der Rohstoff sowohl durch eine geringe Trockenschwindung als auch durch eine geringe Brennschwindung aus. Die hohe Feuerstandsfestigkeit und das günstige Ausgasungsverhalten sind wichtige Kriterien, die diesen Rohstoff als Zusatzton für die Klinkerherstellung qualifizieren. Die orangerote bis dunkelrote Brennfarbe (oxidierender Brand) ohne Farbumschlag nach Braun ist dabei ein gewünschter Nebeneffekt (»10). Hochinteressante Brennfarben in Richtung Anthrazit und Blau lassen sich bei reduzierender Atmosphäre und bei Spitzentemperaturen von über 1 200 °C realisieren. Als Zusatzkomponente ist der Rohstoff in norddeutschen Klinkerwerken fest etabliert.

3.3 Expandierter Feinperlit „Experl RC“

Perlit ist ein alteriertes vulkanisches Glas, das hinsichtlich des modalen Mineralbestandes durch rhyolithische Zusammensetzung gekennzeichnet ist. Im fortgeschrittenen Stadium der Alteration entsteht aus ehemals festem Obsidian ein Lockergestein blaugrauer oder bräunlicher Farbe. Das größte Perlitabbaugebiet Europas befindet sich auf der griechischen Vulkaninsel Milos. Hier wird Perlit im Tagebau gewonnen und auf dem Seeweg über Rotterdam nach Dortmund transportiert (»11). Chemisch-mineralogisch handelt es sich um ein Aluminiumsilikat mit mehr als 70 Masse-% amorpher Kieselsäure (»Tabelle 3). Charakteristisch für griechische Rohperlite sind Kristallwassergehalte von mehr als 2 Masse-%, die die enorme Expansionsfähigkeit hervorrufen. Das Rohmaterial wird zunächst gebrochen und klassiert. Durch thermische Vorbehandlung wird eine homogene molekulare Wasserverteilung im Rohperlitkorn erreicht. Danach wird das Material im Perlitofen bei rund 1000 °C expandiert. Dabei bildet sich ein hochporöses Mikrogefüge aus (»12). Rohperlit hat eine Schüttdichte von etwa 900 bis 1000 kg/m³. Nach der Expansion ist das Volumen um das 15- bis 20-Fache erhöht, die Schüttdichte schwankt je nach Produkt zwischen 50 und 300 kg/m³. Die Wärmeleitfähigkeit beträgt etwa: λ= 0,040 W/mk.

Hinsichtlich der Verarbeitung im Ziegelwerk ist expandierter Feinperlit als anorganisches Porosierungsmittel, ohne den Nachteil des CO₂-Austriebs, zu klassifizieren. Aufgrund des hochporösen Mikrogefüges ist der Einsatz von Perlit mit



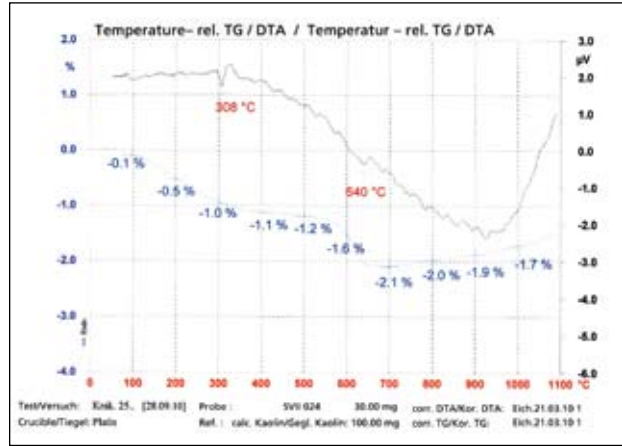
»12 Expanded perlite (SEM image: Knauf Perlite)
 »12 Expandierter Perlit (REM-Foto: Knauf Perlite)

of around 900 to 1000 kg/m³. After expansion, the volume has increased by 15 to 20-fold, the bulk density fluctuates depending on the product between 50 and 300 kg/m³. The thermal conductivity is around $\lambda = 0.040$ W/mk.

In respect of use in brickworks, expanded fine perlite can be classified as an inorganic poreformer, without the disadvantage of CO₂ expulsion. On account of the high-porosity microstructure, the use of perlite is associated with a series of advantages. These include in the course of preparation first the bonding of excess water content, which leads to stiffening the ceramic body. Unlike with consistency improvement with burnt lime or lime hydrate, no reduction in plasticity is established – on the contrary, yield point, plasticity index and consistency index increase slightly. In the firing process, expanded perlite is an effective poreformer, which is reflected in a significant decrease in the body density. To achieve this positive effect, comparatively high added quantities of 10 to 15 mass % are necessary. On account of the high content of alkaline fluxes, the perlite particles optimally bond with the body matrix so that here despite pore formation, no decrease in compressive strength is observed. At higher firing temperatures, fine perlite acts as a flux and can therefore even be used to increase compressive strength. As the STA diagram shows, no exothermic reactions occur during the firing process, which is favourable in respect of a controlled firing process especially with bodies with a significant percentage of poreformer (»13). In respect of the emission behaviour

»Table 3 Chemical Analysis of Experl RC DIN/EN/ISO 12 677 [mass %]
 »Tabelle 3 Chemische Analyse Experl RC DIN/EN/ISO 12 677 [Masse-%]

Elements/Elemente	Experl RC
SiO ₂	72.68
Al ₂ O ₃	12.27
Fe ₂ O ₃	1.08
BaO	0.061
MnO	0.063
TiO ₂	0.110
V ₂ O ₅	0.004
CaO	3.9
MgO	0.18
K ₂ O	3.24
Na ₂ O	3.57
SO ₃	< 0.04
LoI/GLV	2.68
Σ	99.84

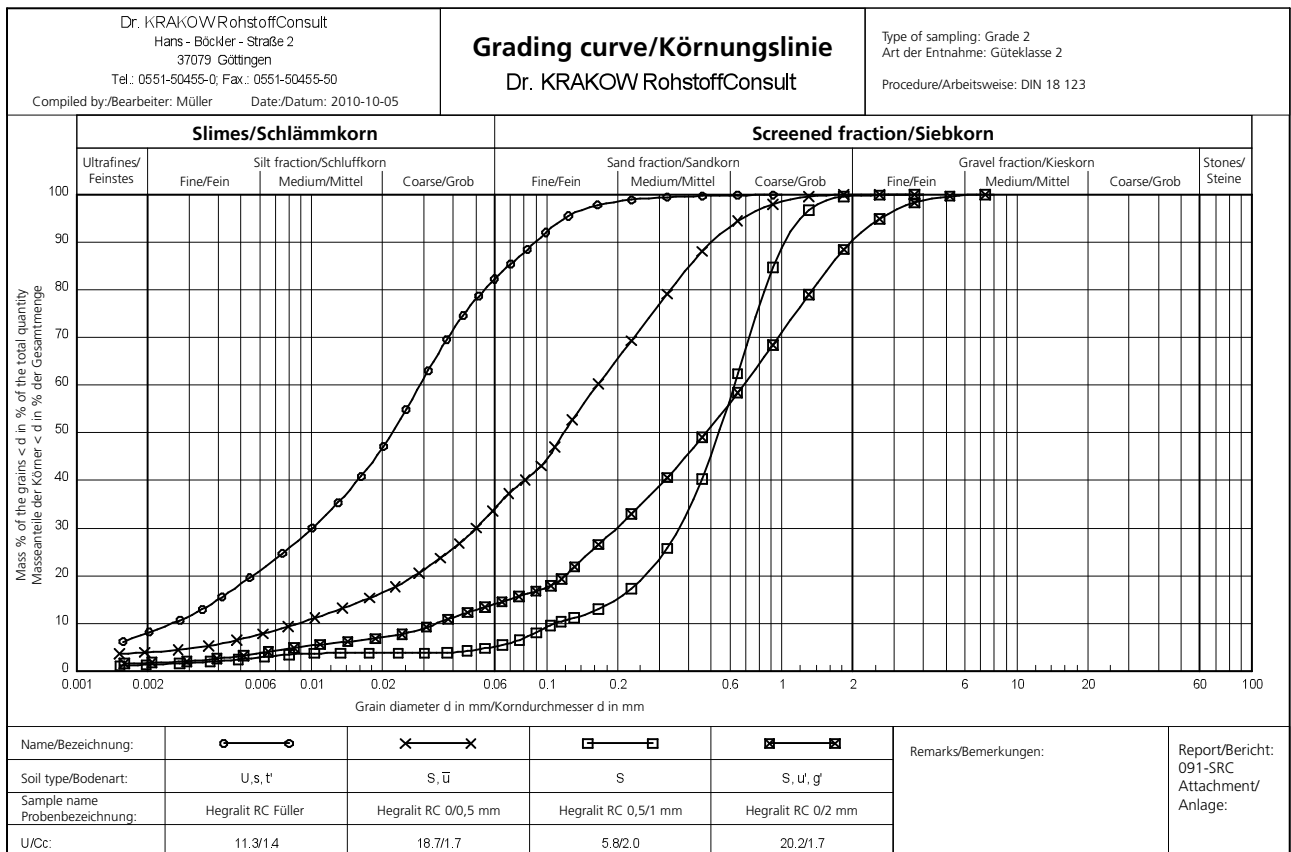


»13 STA diagram "Experl RC"
 »13 STA-Diagramm „Experl RC“

einer ganzen Reihe von Vorteilen verbunden. Dazu zählt im Zuge der Aufbereitung zunächst die Einbindung überschüssiger Wassergehalte, was eine Masseansteifung bewirkt. Im Gegensatz zur Konsistenzverbesserung mit Branntkalk oder Kalkhydrat wird hierbei jedoch keine Verminderung der Plastizität festgestellt – im Gegenteil, Fließgrenze, Plastizitätszahl und Konsistenzzahl erhöhen sich leicht. Im Brennprozess wirkt expandierter Perlit stark porosierend, was sich entsprechend in einer signifikanten Abnahme der Scherbenrohddichte widerspiegelt. Um diesen positiven Effekt zu erreichen, muss jedoch mit vergleichsweise hohen Zugabemengen von 10 bis 15–Masse % gearbeitet werden. Aufgrund des hohen Anteils an alkalischen Flussmitteln verbinden sich die Perlitpartikel optimal mit der Scherbenmatrix, sodass hier trotz Porosierung keine Abnahme der Druckfestigkeit beobachtet wird. Bei höheren Brenntemperaturen wirkt Feinperlit als Flussmittel und kann damit sogar zur Steigerung der Druckfestigkeit eingesetzt werden. Wie das STA-Diagramm zeigt, treten im Brennprozess keine exothermen Reaktionen auf, was im Hinblick auf einen kontrollierten Brennprozess gerade bei hochporosierten Massen vorteilhaft ist (»13). Hinsichtlich des Emissionsverhaltens beim Brand ergeben sich ebenfalls keine Einschränkungen, da im Gegensatz zu organischen Porosierungsstoffen keine Schadstoffe freigesetzt werden [6].

3.4 Plutonitischer Feldspatsand „Hegralit RC“

Feldspatdominante Rohstoffe unterschiedlicher Körnungen werden im südöstlichen Thüringer Wald am Henneberg produziert (»14). Seit 1927 steht dort ein bedeutendes Granitvorkommen mit unterschiedlichen Gesteinsvarietäten im Abbau. Das Hauptgestein ist ein weißgrauer Biotitgranit, der aufgrund seiner Farbe unter anderem als Aufheller für Straßenbeläge Verwendung findet (»2). Die Entstehung des Vorkommens geht auf den Aufstieg eines Granitplutons zur Zeit des Unterkarbons vor mehr als 300 Millionen Jahren zurück [7]. Die Intrusion steht im direkten Zusammenhang mit der variszischen Gebirgsbildung. An tektonischen Schwächezonen drang granitisches Magma aus dem Untergrund dabei in mehrere Hundert Meter mächtige Kulmschiefererien ein. Nach der langsamen Abkühlung und Kristallisation des Magmas setzten tektonische Hebungsvorgänge ein, die infolge jahrmillionenlanger Erosionsprozesse den Abtrag der Deckschichten und damit die Freilegung des Granitplutons verursachten.



- »14 Hegralit RC supply grades in compliance with DIN 18 123
- »14 Lieferkörnungen Hegralit RC nach DIN 18 123

during firing, there are no restrictions as, unlike with organic poreformers, no pollutants are released [6].

3.4 Plutonitic feldspar sand "Hegralit RC"

Feldspar-dominant raw materials of different grain sizes are produced in the Southeastern Thuringian Forest at Henneberg (»14). Since 1927 a significant granite deposit with different rock varieties has been worked there. The main rock is a whitish grey biotite granite, which on account of its colour is used, for example, as a whitening agent for road surfaces (»2). The formation of the deposit goes back to the rise of a granite pluton at the time of the Lower Carboniferous more than 300 million years ago [7]. The intrusion is directly linked with the Variscan orogeny. At tectonic weak zones granitic magma forces its way up from underground and intrudes into several-hundred-metres-thick culm slate series. After slow cooling and crystallization of the magma, tectonic uplifting processes start, which, as a result of erosion processes lasting millions of years, cause the removal of the overlying strata and therefore the exposure of the granite pluton.

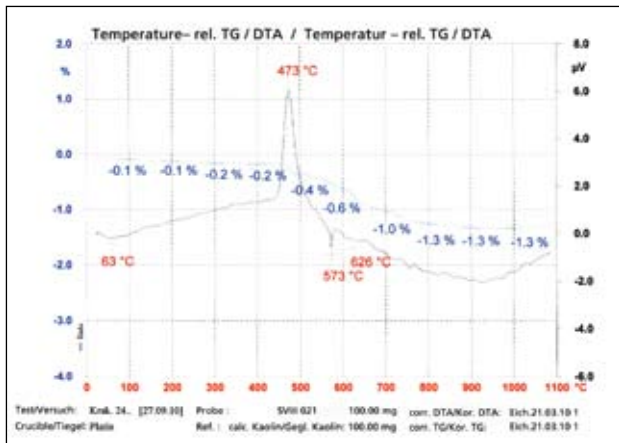
As »Table 1 (Column 4) shows, with around 61 mass %, the raw material has an extremely high feldspar content, Na feldspar in the form of albite with 40 mass % dominating in front of potassium feldspar with 21 mass %. The quartz content is around 20 mass %. The rest consists of innercrystalline non-swellable layer silicates. As expected from this composition, the material only demonstrates a low mass loss of 1.3 mass % during firing, which can be attributed to the expulsion of OH structures from the lattice of the layer silicates (»15). In respect of its ceramic technological properties, this is a low-quartz opener that can be classified as extremely

Wie »Tabelle 1 (Spalte 4) zeigt, besitzt der Rohstoff mit rund 61 Masse-% einen außergewöhnlich hohen Feldspatanteil, wobei Na-Feldspat in Form von Albit mit 40 Masse-% noch vor Kalifeldspat mit 21 Masse-% dominiert. Der Quarzgehalt liegt bei etwa 20 Masse-%. Der Rest besteht aus innerkristallin nicht quellfähigen Schichtsilikaten. Entsprechend dieser Zusammensetzung zeigt das Material beim Brennen nur einen geringen Masseverlust von 1,3 Masse-%, der auf den Austrieb von OH-Baugruppen aus dem Gitter der Schichtsilikate zurückzuführen ist (»15). Hinsichtlich seiner keramtechnologischen Eigenschaften handelt es sich um ein quarzarmes Magerungsmittel, das als ausgesprochen unsensibel sowohl in Bezug auf den Aufheiz- als auch in Bezug auf den Abkühlprozess zu klassifizieren ist. Der hohe Gehalt an Alkalien aus den Feldspäten bewirkt bei höheren Brenntemperaturen eine deutliche Flussmittelwirkung, die sich entsprechend in einer Verringerung der Wasseraufnahme und einer Erhöhung der Scherbenfestigkeit widerspiegelt. Das Material eignet sich vor allem als Zusatzstoff für die Klinker- und Dachziegelherstellung sowie für die Herstellung von Steinzeug.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen des Gesamtbeitrages sind Zusammenhänge zwischen maßgebenden erdgeschichtlichen Prozessen und brenntechnischen Eigenschaften aufgezeigt worden. In Anlehnung an den natürlichen Kreislauf der Gesteine wurden folgende Fallbeispiele vorgestellt:

- › Rohkaolin als autochthones Produkt der Feldspat-Verwitterung
- › plastischer Ton als Produkt von Erosion und Sedimentation
- › verfestigter Tonstein als Produkt der Diagenese



»15 STA diagram for "Hegralit RC"

»15 STA-Diagramm „Hegralit RC“

insensitive both in respect of the preheating and the cooling process. The high content of alkalis from the feldspars has at higher firing temperatures a considerable fluxing effect, which is reflected in the reduction of the water absorption and an increase in the body strength. The material is primarily suitable as an additive for clinker and roofing tile production as well as for the production of stoneware.

4 Summary and outlook

In the scope of the overall report, relationships between important geological processes and firing properties have been shown. Based on the natural cycle of the rocks, the following case studies were presented:

- » raw kaolin as autochthonous product of feldspar weathering
- » plastic clay as a product of erosion and sedimentation
- » consolidated clay stone as a product of diagenesis
- » clay schist as a product of starting metamorphosis
- » Dogger kaolins as an accessory product of silica sand sedimentation
- » heated clay schist as a product of hydrothermal transformation
- » perlite as an alteration product of volcanic glasses
- » feldspar as a crystallization product of granitic magmas

Even this limited selection of case studies shows how large and complex the range of raw materials now is for the brick-makers. But what will the future bring? After introduction of the disputed CO₂ emission trading, the clay brick and tile industry must now deal intensively with the topic of "sustained deposit utilization and preservation of resources". Even if the Federal Environment Agency pushes through just part of its restrictive demands, complex recycling solutions will increase in importance (www.umweltbundesamt.de). A path that is already set out – after all the German government aims to double raw material productivity with its sustainability strategy. This is certainly a sensitive topic, which, however, is coupled with great opportunities.

- » Tonschiefer als Produkt beginnender Metamorphose
- » Dogger-Kaoline als Begleitprodukt der Quarzsandsedimentation
- » aufgeheizter Schiefer-ton als Produkt hydrothermalen Umwandlung
- » Perlit als Alterationsprodukt vulkanischer Gläser
- » Feldspat als Kristallisationsprodukt granitischer Magmen

Schon diese kleine Auswahl an Praxisbeispielen zeigt, wie groß und komplex die Rohstoff-Spielwiese mittlerweile für den Ziegler ist. Aber was wird die Zukunft bringen? Nach Einführung des umstrittenen CO₂-Emissionshandels wird sich die Ziegelindustrie nun intensiv mit dem Thema „nachhaltige Lagerstättennutzung und Ressourcenschonung“ beschäftigen müssen. Auch wenn sich das Umweltbundesamt nur mit einem Teil seiner restriktiven Forderungen durchsetzt, werden komplexe Recyclinglösungen zunehmend an Bedeutung gewinnen (www.umweltbundesamt.de). Ein Weg der vorgezeichnet ist – schließlich will auch die Bundesregierung mit ihrer Nachhaltigkeitsstrategie die Rohstoffproduktivität verdoppeln. Sicherlich ein sensibles Thema, das allerdings auch mit großartigen Chancen verbunden ist.

Literatur

- [1] Krakow, L. (2010): Rohstoff Ton – erdgeschichtlicher Code bestimmt Brennverhalten (Teil 1). Bauverlag, Zi Ziegelindustrie International, 1-2/10, S. 25–33
- [2] Matthes, S. (1983): Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde. 417 S., Springer-Verlag; Heidelberg.
- [3] Krakow, L. (2004): Rohstoff-Highlights für die Ziegelindustrie – Schiefer-ton aus dem Tagebau Ueffeln (Niedersachsen). Bauverlag, Zi Ziegelindustrie International 9/04, S. 40–45.
- [4] Rumohr, J. (1973): Deltaisch-fluviatile Sedimentation des tiefen Malm (Wiehengebirgsquarzit) am Gehen (Wiehengebirge, Niedersachsen). N. Jb. Geol. Paläont. Abh., 143, S. 345–381, Stuttgart.
- [5] Lagaly, G. & Köster, H. M. (1993): Tone und Tonminerale. Tone und Tonminerale, S. 1–32, (Hrsg.) Jasmund, K. & Lagaly, G., Steinkopff-Verlag, Darmstadt, ISBN 3-7985-0923-9
- [6] Junge, K. & Hauck, D. (1995): Zusatzstoffe in der Ziegelindustrie – Beiblatt Nr. 1.09 Perlite. Unveröfftl. Studie im Auftrag der Ziegelindustrie-Präsidenten von Deutschland, Österreich und der Schweiz, Essen
- [7] Drozdowski, G. (1999): Gewinnungsstätten von Festgesteinen in Deutschland. Hrsg. Geologisches Landesamt Nordrhein-Westfalen, 2. Aufl., 194 S., Krefeld, ISBN 3-86029-931-X

Dr. Krakow Rohstoffconsult

Hans-Böckler-Straße 2 | 37079 Göttingen | Germany
 T +49 (0) 55 15 04 55 31 | F +49 (0) 55 15 04 55 50
krakow@rohstoffconsult.de | www.dr-krakow-labor.de