

Clay as a raw material – geological code determines its firing behaviour (part 1)

Rohstoff Ton – erdgeschichtlicher Code bestimmt Brennverhalten (Teil 1)

Clays constitute some of the most complex naturally found blends of minerals. They are composed of varying fractions of different clay minerals, but also contain other mineral groups such as tectosilicates, carbonates, oxides and hydroxides. It is the infinite variety of geological processes that make this raw material so complicated and it is mineral structures on micro- and nanoscale that make this raw material so sensitive. Cracking the geological code is therefore crucially important for understanding the behaviour of clays in the firing process.

Tone gehören zu den komplexesten natürlichen Mineralgemengen. Sie setzen sich nach Art und Anteil aus unterschiedlichen Tonmineralen, aber auch aus anderen Mineralgruppen wie zum Beispiel Gerüstsilikaten, Karbonaten, Oxiden und Hydroxiden zusammen. Es ist die unendliche Vielfalt erdgeschichtlicher Prozesse, die diesen Rohstoff so kompliziert macht, und es sind Mineralstrukturen im Mikro- bis Nanomaßstab, die diesen Rohstoff so sensibel machen. Der Entschlüsselung des erdgeschichtlichen Codes kommt daher entscheidende Bedeutung zu, wenn man das Verhalten von Tonen im Brennprozess verstehen will.

1 Introduction

In this paper the wide range of the forming processes is abstracted in order to indicate relationships between geological formation and technical properties. With reference to selected case studies, processes of chemical weathering and sedimentation as well as of diagenesis and metamorphosis are more closely analysed. These processes are related to the material characteristics in the firing process. To conclude, it is shown how market success comes from the raw material.

2 Geo-coding of clays

2.1 Chemical primary weathering

The properties of clay as a raw material are variably controlled by a number of geological factors. With considerable abstraction, the wide range of influencing factors can be condensed to a manageable number of geological processes (»2). As clay minerals are formed as a result of chemical weathering predominantly in tropical climatic zones, weathering of the primary rocks always form the starting point for such studies. The type and intensity of the weathering, for instance, have a crucial influence on the properties of the clays. The

1 Einleitung

Im Beitrag wird die Vielfalt der Gestaltungsprozesse abstrahiert, um Zusammenhänge zwischen der geologischen Entstehung und den technischen Eigenschaften aufzuzeigen. Anhand von Fallbeispielen werden Vorgänge bei der chemischen Verwitterung und Sedimentation sowie bei der Diagenese und Metamorphose näher analysiert. Dabei wird auf Charakteristika im Brennprozess Bezug genommen. Abschließend wird gezeigt, dass der Erfolg am Markt vom Rohstoff kommt.

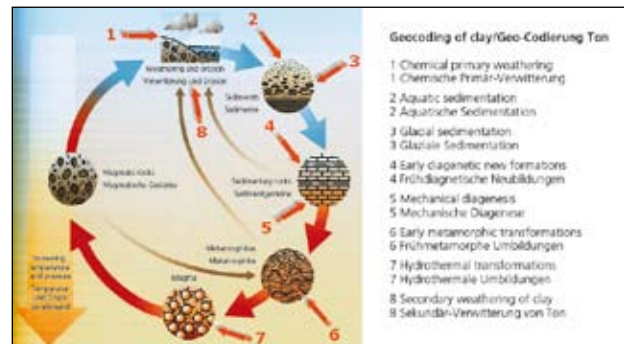
2 Geo-Codierung der Tone

2.1 Chemische Primär-Verwitterung

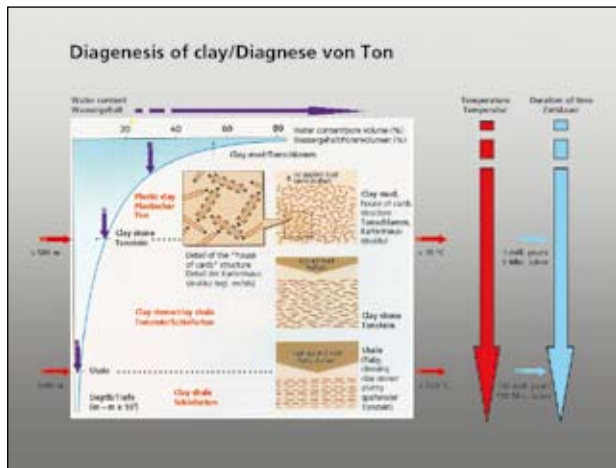
Die Eigenschaften des Rohstoffes Ton werden von einer Vielzahl geologischer Faktoren variabel gesteuert. Bei starker Abstraktion lässt sich die Vielfalt der Einflussfaktoren auf eine überschaubare Anzahl von erdgeschichtlichen Prozessen komprimieren (»2). Da Tonminerale durch chemische Verwitterung bevorzugt in den tropischen Klimazonen entstehen, stellt die Verwitterung der Primärgesteine immer den Ausgangspunkt der Betrachtungen dar. So üben Art



»1 Pico de Teide/Spain: typical primary rock for clays [1]
»1 Pico de Teide/Spainien: Typisches Primärgestein für Tone [1]



»2 Rock lifecycle (with additions from Rothe, P; 2002)
»2 Kreislauf der Gesteine (ergänzt aus Rothe, P; 2002)



»3 Diagenesis of clay (with additions from Rothe, P., 2002)
 »3 Diagenese von Ton (ergänzt aus Rothe, P., 2002)

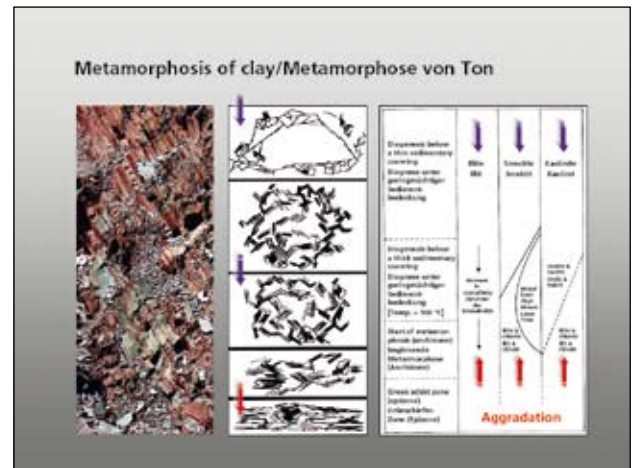
clays receive their basic coding already in the weathering zone; depending on their geological position, two- or three-layer minerals, light-coloured-, buff- or red-firing clays are formed, just to pick out a few very important properties in respect of the firing behaviour. In addition, the type and mineralogy of the parent rock determine the clay mineral content of the weathering products. For example, kaolinities are formed mainly from acid parent rocks, e.g. granites, granodiorites, rhyolites and arkoses, while innercrystalline swelling smectites and illite-smectite mixed-layer minerals tend to be formed from basic parent rocks such as basalts and especially from volcanic ashes.

2.2 Erosion, transport and sedimentation

Easily the largest part of the clays, however, does not remain where it is formed, but carried off by water, ice or wind and re-deposited in geomorphologic depressions. The processes of sedimentation are generally associated with fractionation effects, i.e. the newly formed clay minerals are partially or completely separated from coarse weathering residue of the primary rock, like mainly quartz and feldspars. As a result, the properties of the clays are changed substantially compared to the raw material. Owing to the increasing load of new sediments, the clay slimes sedimented in the water are gradually pressed together and compacted. In this process, the pore volume of the clays is reduced, while a considerable quantity of the pore water is expelled: from an initially thin-bodied clay-water suspension, in the course of several hundred thousands of years, plastic clay with a stiff to semi-stiff consistency was formed. Typical examples of plastic clays are the clays of the Cenozoic era.

2.3 Burial and diagenesis

For a large part of the clays, especially the clays of the Mesozoic era, this development, however, went even further: in the course of millions of years they were buried under thick layers of sediment to great depths of up to several thousand metres and changed diagenetically as a result. These changes consist primarily of a further reduction of the pore volume and the water content, but also of changes in the clay mineral microstructure and a consolidation of the grain bond caused by this (»3). From plastic clay, clay stone is formed, which, if the clay particles are aligned more or less parallel, is also referred to as clay shale. The processes of diagenesis are



»4 Metamorphosis of clay (with additions from Tucker, M. E., 1985)
 »4 Metamorphose von Ton (ergänzt aus Tucker, M. E., 1985)

und Intensität der Verwitterung maßgebenden Einfluss auf die Eigenschaften der Tone aus. Bereits in der Verwitterungszone erfolgt die Grundcodierung der Tone, je nach geologischer Position entstehen Zweischicht- oder Dreischichtminerale, hell-, gelb- oder rotbrennende Tone, um nur einige sehr wichtige Eigenschaften hinsichtlich des Brennverhaltens herauszugreifen. Daneben bestimmen Art und Mineralogie des Ausgangsgesteins den Tonmineralbestand der Verwitterungsprodukte. So entstehen Kaolinite vornehmlich aus sauren Ausgangsgesteinen wie z.B. Graniten, Granodioriten, Rhyolithen und Arkosen, während sich innerkristallin quellfähige Smektite und Illit-Smektit-Wechselagerungsminerale eher aus basischen Ausgangsgesteinen wie Basalten und insbesondere aus vulkanischen Aschen bilden.

2.2 Erosion, Transport und Sedimentation

Der weitaus größte Teil der Tone verbleibt allerdings nicht am Ort der Entstehung, sondern wird durch Wasser, Eis oder Wind abgetragen und in geomorphologischen Senken wieder abgelagert. Die Prozesse der Sedimentation sind in der Regel mit Fraktionierungseffekten verbunden, das heißt, die neu gebildeten Tonminerale werden partiell oder vollständig von groben Verwitterungsresten des Primärgesteins, wie vor allem Quarz und Feldspäten, getrennt. Hierdurch verändern sich die Eigenschaften der Tone gegenüber dem Rohmaterial gravierend. Durch zunehmende Auflast neuer Sedimente werden die im Wasser abgelagerten Tonschlämme dann allmählich zusammengedrückt und verdichtet. Dabei verringert sich das Porenvolumen der Tone bei gleichzeitigem Austrieb des Porenwassers um ein Vielfaches: Aus einer anfangs dünnflüssigen Ton-Wasser-Suspension wird im Laufe mehrerer Hunderttausend Jahre plastischer Ton von steifer bis halbfester Konsistenz. Typische Beispiele für plastische Tone stellen die Tone des Känozoikums (der Erdneuzeit) dar.

2.3 Versenkung und Diagenese

Bei einem großen Teil der Tone, insbesondere der Tone des Mesozoikums (Erdmittelalters) ging diese Entwicklung jedoch noch weiter: Sie sind im Laufe von Jahrtausenden durch mächtige Sedimentauflasten bis in große Erdtiefen von bis zu mehreren Tausend Metern versenkt und dadurch diagenetisch verändert worden. Diese Veränderungen beziehen sich vor allem auf eine weitere Verringerung des Porenvolumens und des Wassergehaltes, aber auch auf Veränderungen des

clearly reflected in the firing properties. In particular the reduction of pore, adsorption and interlayer water in the clay minerals lowers their sensitivity during preheating. Diagenetically consolidated clay mineral aggregates stabilize the grain bond of plastic bodies, fulfilling the function of support grain without the disadvantage of quartz inversion.

2.4 Early metamorphism and hydrothermal transformations

As a result of even deeper burial, most clays from the Palaeozoic era have been exposed to increased pressure/temperature conditions. Besides a further compaction of the clay mineral microstructure and a reduction in the content of pore and adsorption water, chemical transformations of the clay minerals play an increasingly important role with the onset of metamorphism. Consequently, the expulsion of pore and adsorption water, but also the expulsion of hydroxyl groups from the crystal lattice continue, from clay stone and clay shale, clay schist is formed. Under the influence of the prevailing pressure/temperature conditions, smectites and kaolinites transform into a comparatively stable paragenesis, consisting of illite and chlorite (»4). Magmatic processes and associated clay mineral transformations as a result of hydrothermal solutions can crucially influence the firing behaviour of the clays.

2.5 Heaving and secondary weathering

It is in the nature of the lifecycle of the rocks that even deeply buried clay rocks will sooner or later find their way back to the earth's surface as a result of tectonic heaving processes and therefore are again influenced by weathering. Secondary weathering of the clays can therefore be regarded as the last key criterion. Especially Mesozoic clays gain substantially in quality as a result of secondary weathering. The physical weathering ensures a more or less substantial deconsolidation and re-plasticizing of the clay mineral structure. As a result of chemical weathering, interfering impurities such as carbonates, sulphur compounds and organic components are dissolved and more or less completely removed from the raw material.

3 Case studies



»5 Fired specimen 6302 "Bavaria Crème"
»5 Brennprobe 6302 „Bavaria Crème“

Tonmineralgefüges und dadurch verursachte Verfestigungen des Kornverbandes (»3). Aus plastischem Ton wird Tonstein, der bei mehr oder weniger paralleler Einregelung der Tonpartikel auch als Schieferton bezeichnet wird. Die Prozesse der Diagenese spiegeln sich deutlich in den Brenneigenschaften wider. Insbesondere führt die Reduzierung von Poren-, Adsorptions- und Zwischenschichtwasser der Tonminerale zu einer geringeren Aufheizsensibilität. Diagenetisch verfestigte Tonmineralaggregate stabilisieren das Kornband plastischer Massen und üben Stützkornfunktion ohne den Nachteil des Quarzsprungs aus.

2.4 Frühmetamorphe und hydrothermale Umbildungen

Die meisten Tone des Paläozoikums (Erdaltertums) sind im Zuge noch tieferer Versenkung erhöhten Druck-/Temperaturverhältnissen ausgesetzt worden. Neben einer weiteren Verdichtung des Tonmineralgefüges und einer Reduzierung des Gehaltes an Poren- und Adsorptionswasser spielen im Zuge der einsetzenden Metamorphose chemische Umwandlungen der Tonminerale eine zunehmend wichtigere Rolle. So setzt sich der Austrieb von Poren- und Adsorptionswasser, aber auch der Austrieb von OH-Baugruppen aus dem Kristallgitter weiter fort, aus Tonsteinen und Schiefertönen werden Tonschiefer. Smektite und Kaolinite wandeln sich unter dem Einfluss der herrschenden Druck-/Temperaturverhältnisse in eine vergleichsweise stabile Paragenese, bestehend aus Illit und Chlorit um (»4). Auch magmatische Prozesse und damit im Zusammenhang stehende Tonmineralumbildungen durch hydrothermale Lösungen können das Brennverhalten der Tone entscheidend beeinflussen.

2.5 Hebung und Sekundärverwitterung

Es liegt in der Natur des Kreislaufs der Gesteine, dass auch tief versenkte Tongesteine durch tektonische Hebungsprozesse früher oder später wieder an die Erdoberfläche und damit erneut in den Einflussbereich der Verwitterung gelangen. Als letztes maßgebendes Kriterium ist daher die sogenannte Sekundärverwitterung der Tone anzusehen. Insbesondere mesozoische Tone gewinnen durch Sekundärverwitterung deutlich an Qualität. So sorgt die physikalische Verwitterung



»6 Cottbus/Brandenburg clay district: clay for generations
»6 Tonrevier Cottbus/Brandenburg: Ton für Generationen

»Table 1 Detected mineral phases XRD/FTIR [mass-%]

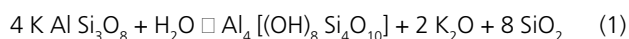
»Tabelle 1 Nachgewiesene Mineralphasen RDA/FTIR [Masse-%]

Mineral phases Mineralphasen	Bavaria Crème No. 6302	Big Brandenburg No. 6273	Aida Rosso No. 6165	Pangäa Maroon No. 6003
	Total fraction Gesamtfraktion	Total fraction Gesamtfraktion	Total fraction Gesamtfraktion	Total fraction Gesamtfraktion
Layer silicates/Schichtsilikate:	66	73	58	67
Kaolinite/Kaolinit (n)	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Kaolinite-D/Kaolinit-D (n)	37	45	4	n.d.
Illite, mica/Illit, Glimmer (n)	9	20	44	58
Muscovite, sericite/Muskovit, Serizit	20	n.d.	n.d.	n.d.
Smectite/Smektit (q)	n.d.	3	n.d.	n.d.
Chlorite/Chlorit (n)	n.d.	n.d.	n.d.	9
Mixed Layer (q)	n.d.	5	10	n.d.
Tectosilicates/Tektosilikate:	< 34	< 27	36	< 30
Quartz/Quarz	31	25	15	25
Albite/Albit	2	< 1	19	4
Potash feldspar/Kalifeldspat	< 1	< 1	2	< 1
Carbonates/Karbonate:	n.d.	n.d.	n.d.	< 2
Calcite/Calcit	n.d.	n.d.	n.d.	< 1
Dolomite/Dolomit	n.d.	n.d.	n.d.	< 1
Siderite/Siderit	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Oxides/Oxide:	n.d.	n.d.	6	< 1
Haematite/Hämatit	n.d.	n.d.	6	< 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.	n.d.	n.d.	n.d.
Goethite, limonite/Goethit, Limonit	n.d., n.d.	n.d., n.d.	n.d., n.d.	n.d., n.d.
Lepidocrocite/Lepidokrokot	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.	n.d.	n.d.

q: innercrystalline swellable – n: innercrystalline non-swellable – n.d.: not detected
q: innerkristallin quellfähig – n: innerkristallin nicht quellfähig – n.d.: nicht nachgewiesen

3.1 Raw kaolin “Bavaria Crème”

The raw kaolin “Bavaria Crème” from the Wunsiedel region in Bavaria represents one example of the formation of a raw material by the processes of chemical primary weathering. Feldspar-rich parent rocks of the Lower Triassic (arkoses) decomposed in the boundary zone between the lithosphere and atmosphere and transformed into raw kaolin. As the following textbook equation shows, this reaction is characterized on the one hand by the inclusion of hydroxyl groups in the crystal lattices and, on the other hand, by the solution and release of potassium and silicic acid:



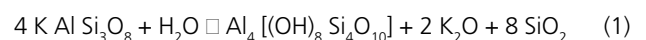
In the course of the reaction, which is also referred to as “degradation”, besides silicic acid, mainly alkalis, alkaline earths and iron were dissolved out of the parent rock. As »Table 1 (Column 1) shows, the layer silicates total around 66 mass-%, disordered kaolinites, known as kaolinite-D, dominating as expected as an innercrystalline non-swelling two-layer silicate. In addition, innercrystalline non-swelling three-layer silicates of the mica group are diagnosed. Unlike kaolinite, muscovite and sericite as well as quartz and feldspar can be interpreted as weathering residue from the parent rock. In accordance with this high content of weathering residue, the raw material is characterized by limited dewatering reactions in the preheating zone, a wide sintering interval, limited firing shrinkage, high refractoriness and light fired colour (»5). On account of the low body density, the

für eine mehr oder weniger deutliche Entfestigung und Replastifizierung des Tonmineralgefüges. Durch chemische Verwitterung werden störende Verunreinigungen wie Carbonate, Schwefelverbindungen und organische Bestandteile gelöst und mehr oder weniger vollständig aus dem Rohstoff entfernt.

3 Fallbeispiele

3.1 Rohkaolin „Bavaria Crème”

Der Rohkaolin „Bavaria Crème” aus der Region Wunsiedel/Bayern stellt ein Beispiel für die Entstehung eines Rohstoffes durch die Prozesse der chemischen Primär-Verwitterung dar. Feldspatreiche Ausgangsgesteine des Buntsandsteins (Arkosen) haben sich im Grenzbereich zwischen Lithosphäre und Atmosphäre zersetzt und in Rohkaolin umgewandelt. Wie die folgende Lehrbuch-Gleichung zeigt, ist diese Reaktion einerseits durch den Einbau von OH-Baugruppen in das Kristallgitter, andererseits durch Lösung und Freisetzung von Kalium und Kieselsäure gekennzeichnet:



Im Zuge der auch als „Degradation” bezeichneten Reaktion sind neben Kieselsäure vor allem Alkalien, Erdalkalien und Eisen aus dem Ausgangsgestein gelöst worden. Wie »Tabelle 1 (Spalte 1) zeigt, beträgt die Summe der Schichtsilikate rund 66 Masse-%, wobei fehlgeordneter Kaolinit, so genannter Kaolinit-D als innerkristallin nicht quellfähiges Zweischichtsilikat erwartungsgemäß dominiert. Daneben werden

»Table 2 Ceramtechnological characteristic values according to the guidelines of the German Ceramic Society (DKG)

»Tabelle 2 Keramtechnologische Kennwerte nach DKG-Richtlinien

Parameter/characteristic value Parameter/Kennwert	Firing temp. Brenntemperatur	Bavaria Crème No. 6302	Big Brandenburg No. 6273	Aida Rosso No. 6165	Pangäa Maroon No. 6003
Drying shrinkage Trockenschwindung Linear DS/Lineare TS [%]	not applicable/ entfällt	2.3	8.8	3.6	2.0
Firing shrinkage Brennschwindung Linear FS/Lineare BS [%]	1000 °C	1.0	2.0	3.4	0.7
	1050 °C	2.5	3.7	7.3	2.5
	1100 °C	3.3	5.4	6.9	6.2
	1150 °C	4.9	6.4	0.0	6.3
Water absorption Wasseraufnahme WA [mass-%]/WA [Masse-%]	1000 °C	29.2	11.5	9.0	12.1
	1050 °C	25.0	8.2	2.4	8.6
	1100 °C	22.7	4.0	0.1	1.8
	1150 °C	18.7	2.2	0.8	0.2
Body density Scherbenrohddichte D [g/cm³]	1000 °C	1.37	1.92	2.02	1.94
	1050 °C	1.49	2.03	2.32	2.06
	1100 °C	1.56	2.17	2.25	2.33
	1150 °C	1.65	2.24	1.86	2.35

material is used, for instance, as an additive for the production of high thermal insulation backing bricks. The main use is in ceramic tile manufacture.

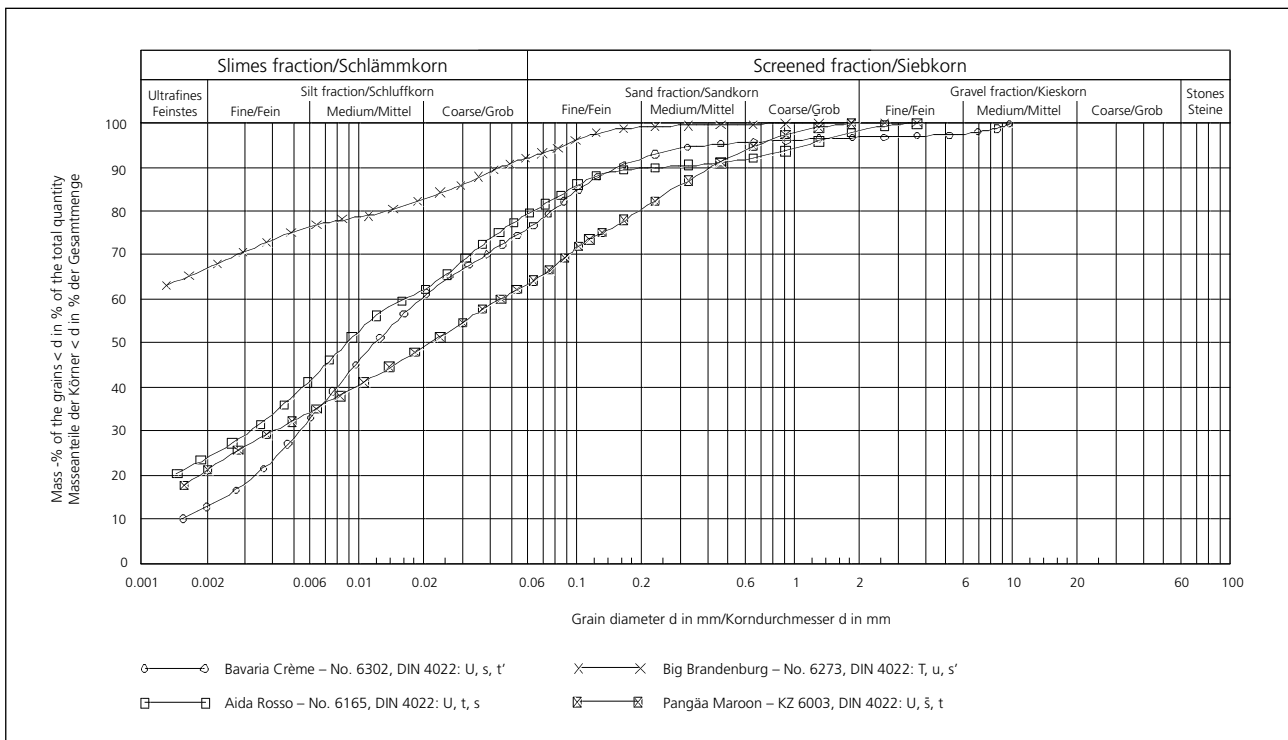
3.2 Kaolinite clay "Big Brandenburg"

The name "Big Brandenburg" refers to a pile of clay mined in the region of Cottbus/Brandenburg in connection with the extraction of lignite. Today the clay pile is available for extensive supply to the ceramics industry and environmental engineering (»6). The clay originally lay in the hanging wall of lignite and, with a volume of around 150 mill. tonnes, represented the largest connected clay deposit in the GDR [4]. The clay, which is referred to regionally as "bottle clay", was formed around 10 mill. years ago and is classified as Upper Miocene (Tertiary) period. The formation of the clay deposit goes back to the chemical weathering and kaolinization of the "Lausitz Granodiorite-Massif", which lies around 50 km south of the deposit. In the second stage, parts of the thick

innerkristallin nicht quellfähige Dreischichtsilikate der Glimmer-Gruppe diagnostiziert. Im Unterschied zum Kaolinit sind Muskovit und Serizit ebenso wie Quarz und Feldspat als Verwitterungsreste des Ausgangsgesteins zu interpretieren. Entsprechend dieses hohen Anteils an Verwitterungsresten ist der Rohstoff durch geringe Entwässerungsreaktionen in der Aufheizzone, ein breites Sinterintervall, geringe Brennschwindung, hohe Feuerstandsfestigkeit und helle Brennfarbe gekennzeichnet (»5). Aufgrund der geringen Scherbenrohddichte wird das Material unter anderem als Zusatzstoff zur Herstellung hochwärmedämmender Hintermauerziegel verwendet. Der Haupteinsatz liegt im Bereich der Fliesenherstellung.

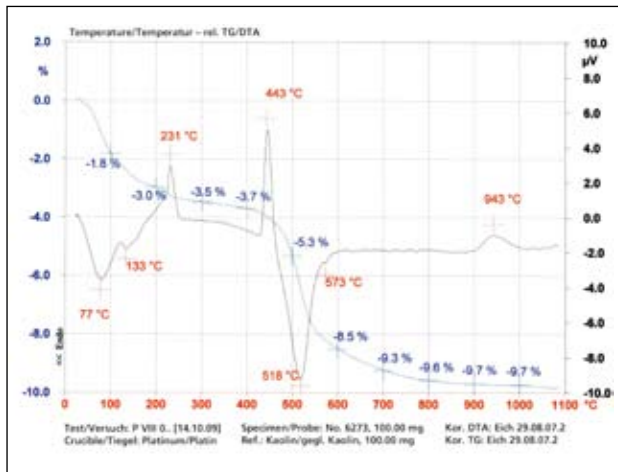
3.2 Kaolinit-Ton „Big Brandenburg“

Der Name „Big Brandenburg“ bezeichnet eine Tonhalde, die in der Region Cottbus/Brandenburg im Zusammenhang mit dem Abbau von Braunkohle bergmännisch aufgefahren wur-



»7 Grading curves according to DIN 18123

»7 Körnungslinien nach DIN 18123



»8 STA diagram "Big Brandenburg"

»8 STA-Diagramm „Big Brandenburg“

kaolinitic weathering crust were eroded and carried off by rivers flowing north. This transport led to changes in the material entrained in the suspended load (»7). During transport, the material was subject to fractionation, i.e. to the separation of coarser components, especially quartz and feldspar. After this, the fine sediment load found its way into flat depressions and basins for settling.

The mineralogy results are shown in »Table 1 (Column 2). According to this, the layer silicates total around 73 mass %, kaolinite-D dominating. In addition, illite/mica and low contents of mixed layer minerals were detected. As weathering residue, quartz and feldspars are present, making up around 27 mass %. On account of the high content of hydrated clay minerals, the STA diagram is characterized by pronounced endogenous peaks as a result of the expulsion of the adsorption water up to around 200°C as well as the release of the water of crystallization in the range from 500 to 600°C (»8). Accordingly, the material also exhibits a high loss on ignition of approx. 9.7 mass % at 1000°C firing temperature. The technical values are summarized in »Table 2 (Column 2). Accordingly, the clay is characterized by an easy-to-control sintering interval and shrinkage that increases moderately depending on the firing temperature. Clinker quality is reached at a firing temperature of around 1100°C, with an appealing buff firing colour being produced at the same time (»9). The clay is predestined for use in backing bricks, clinkers, stoneware and chamotte.

3.3 Albite clay stone "Aida Rosso"

To show the effect of diagenesis effects, the albite clay stone "Aida Rosso" from the Osnabrück region in Lower Saxony was selected. The formation of the clay goes back to the weathering and erosion of the Variscan Mountains at the time of the Early Triassic, around 250 mill. years ago. From the highlands in the south, feldspar-rich weathering residue, together with quartz and mica minerals, were eroded by rivers and then deposited in the Continental depressions of the Germanic Basin. The red sediment colour is caused by fine haematite incrustations that have formed by oxidation as a result of the desert-like climate. On account of the climatic and palaeogeographic conditions, the sediment is absolutely free of organic constituents. After deposition, the clay was buried to depths of more than 500 metres and compacted with the simultaneous release of pore water (»3). The pro-

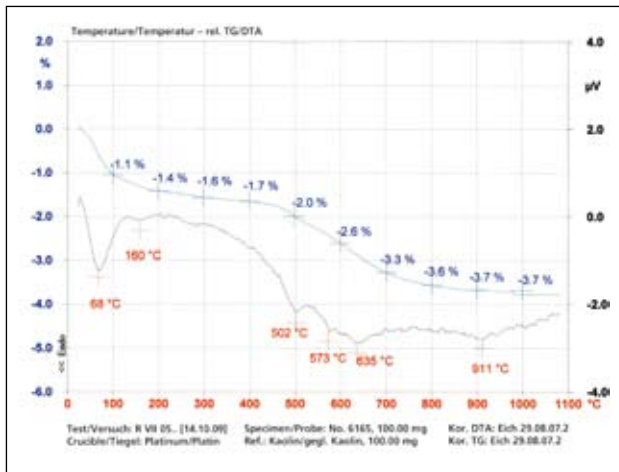


»9 Fired specimen 6273 "Big Brandenburg"

»9 Brennpote 6273 „Big Brandenburg“

de. Heute steht die Tonhalde in großem Stil für Lieferungen in die keramische Industrie und Umwelttechnik zur Verfügung (»6). Ursprünglich lag der Ton im Hangenden der Braunkohle und stellte mit einer Menge von rund 150 Mio. Tonnen die größte zusammenhängende Tonlagerstätte der DDR dar [4]. Der regional als „Flaschenton“ bezeichnete Ton ist vor rund 10 Mio. Jahren entstanden und wird dem höheren Miozän (Tertiär) zugeordnet. Die Entstehung des Tonlagers geht auf die chemische Verwitterung und Kaolinisierung des „Lausitzer Granodiorit-Massiv“ zurück, das rund 50 km südlich der Lagerstätte ansteht. Im zweiten Schritt sind Teile der mächtigen kaolinitischen Verwitterungsrinde durch nach Norden abfließende Flüsse erodiert und abtransportiert worden. Der Transport führte zu Veränderungen des in Schwebfracht mit geführten Materials (»7). Beim Transport kam es zu Fraktionierungseffekten, also zur Abtrennung größerer Bestandteile, vor allem von Quarz und Feldspat. Danach ist die feine Sedimentfracht in flachen Senken und Becken zur Ablagerung gelangt.

Die Ergebnisse der Mineralogie sind in »Tabelle 1 (Spalte 2) dargestellt. Danach beträgt die Summe der Schichtsilikate rund 73 Masse-%, wobei Kaolinit-D dominiert. Daneben werden Illit/Glimmer sowie in geringen Anteilen auch Mixed-Layer-Mineralen nachgewiesen. Als Verwitterungsreste treten Quarz und Feldspäte mit ca. 27 Masse-% auf. Aufgrund des hohen Anteils an hydratisierten Tonmineralen ist das STA-Diagramm durch deutliche endogene Peaks infolge des Austritts des Adsorptionswasser bis ca. 200°C sowie durch Abgabe des Kristallwassers im Bereich von 500 bis 600°C gekennzeichnet (»8). Entsprechend weist das Material auch einen hohen Glühverlust von ca. 9,7 Masse-% bei 1000°C Brenntemperatur auf. Die technischen Kennwerte sind in »Tabelle 2 (Spalte 2) zusammengefasst. Danach ist der Ton durch ein gut beherrschbares Sinterintervall und eine in Abhängigkeit von der Brenntemperatur moderat ansteigende Schwindung charakterisiert. Klinkerqualität wird bei einer Brenntemperatur von ca. 1100°C erreicht, bei gleichzeitig angenehm gelber Brennfarbe (»9). Der Ton ist prädestiniert für den Einsatz in den Bereichen Hintermauerziegel, Klinker, Steinzeug und Schamotte.



»10 STA diagram "Aida Rosso"

»10 STA-Diagramm „Aida Rosso“

cess is associated with changes in the clay mineral structure as well as with a reduction of the content of sheath water. As a result of that, a formation of aggregates and consolidation of the material, with simultaneous reduction of the plasticity, can be established.

For this material, »Table 1 (Column 3) lists a layer silicate content accounting for around 58 mass %, illite/mica clearly dominating. In the series of other minerals, it is striking that the content of albite is higher than that of quartz. According to this geological coding, the STA diagram only exhibits low endogenous peaks at all relevant dewatering reactions. The loss on ignition only totals 3.7 mass % to 1000°C firing temperature (»10). The material is neither sensitive to preheating nor cooling cracks. As »Table 2 (Column 3) shows, the high contents of fluxes from the illite/mica (potassium) and the albite (sodium) ensure a premature start of firing shrinkage, with a simultaneously narrow sintering interval and low refractoriness from around 1050°C. The high reactivity is also reflected in the high firing shrinkage and low water absorption from around 1050°C (»11). The material is used as a high-purity support grain component for improving outgassing in roofing tile manufacture.

3.4 Illite clay slate "Pangäa Maroon"

Based on a case study of the large open pit at Kamsdorf/Thuringia, the characteristic of metamorphically influenced clay raw materials is explained in the following. Here on an open mining site covering around 95 ha are vertically arranged and intensively folded clay shale from the Lower Carboniferous System (»12). Here too, the geological development of the around 340-million-year-old raw materials begins with the weathering and kaolinization of feldspar-rich primary rocks found in the region of the neighbouring highlands, especially the Bohemian Massif and the Central German Crystalline Rise [5]. As Germany was situated in the tropical equatorial zone at this period in time, chemical weathering delivered large volumes of clay weathering products, which were carried in suspension by rivers to the sea (»13). As a result of geotectonic movements, the sea bed sank further and further down so that more than 3500-m-thick layers of clay and greywacke were deposited in the Lower Carboniferous period alone. Under the enormous overlying pressure, pore water was expelled to a natural interstitial water content of around 3 mass %. The sheath water also adsorbed to



»11 Fired specimen 6165 "Aida Rosso"

»11 Brennprobe 6165 „Aida Rosso“

3.3 Albit-Tonstein „Aida Rosso“

Um zu zeigen, was Diagenese bewirkt, ist als Beispiel der Albit-Tonstein „Aida-Rosso“ aus dem Raum Osnabrück/Niedersachsen ausgewählt worden. Die Entstehung des Tons geht auf die Verwitterung und den Abtrag des variskischen Gebirges zur Zeit des Buntsandsteins vor ca. 250 Mio. Jahren zurück. Von den südlich anstehenden Hochgebieten sind feldspatreiche Verwitterungsreste, zusammen mit Quarz und Glimmermineralen, durch Flüsse erodiert und anschließend in kontinentalen Senken des Germanischen Beckens abgelagert worden. Die rote Sedimentfarbe wird durch feine Hämatitüberzüge verursacht, die sich infolge des wüstenartigen Klimas durch Oxidation gebildet haben. Aufgrund der klimatischen und paläographischen Bedingungen ist das Sediment absolut frei von organischen Bestandteilen. Nach der Ablagerung ist der Ton bis in Tiefen von mehr als 500 Meter versenkt und bei gleichzeitiger Abgabe von Porenwasser verdichtet worden (»3). Der Vorgang ist mit Veränderungen des Tonmineralgefüges sowie mit einer Reduzierung des Anteils an Hüllenwasser verbunden. Infolge dessen ist eine Aggregatbildung und Verfestigung des Materials bei gleichzeitiger Verminderung der Bildsamkeit festzustellen.

»Tabelle 1 (Spalte 3) weist für das Material einen Anteil an Schichtsilikaten von rund 58 Masse-% aus, wobei Illit/Glimmer klar dominiert. In der Reihe der übrigen Minerale fällt vor allem auf, dass der Anteil an Albit über dem von Quarz liegt. Gemäß dieser geologischen Codierung weist das STA-Diagramm nur geringe endogene Peaks bei allen relevanten Entwässerungsreaktionen aus. Der Glühverlust beträgt lediglich 3,7 Masse-% bis 1000°C Brenntemperatur (»10). Das Material ist weder Aufheiz- noch Kühlrissempfindlich. Wie »Tabelle 2 (Spalte 3) zeigt, sorgen die hohen Gehalte an Flussmitteln aus dem Illit/Glimmer (Kalium) und dem Albit (Natrium) für ein frühes Einsetzen der Brennschwindung, bei gleichzeitig engem Sinterintervall und geringer Feuerstandsfestigkeit ab ca. 1050°C. Die hohe Reaktivität spiegelt sich auch in der hohen Brennschwindung und geringen Wasseraufnahme ab rund 1050°C wider (»11). Das Material wird als hochreine Stützkornkomponente zur Verbesserung des Ausgasungsverhaltens bei der Dachziegelherstellung eingesetzt.



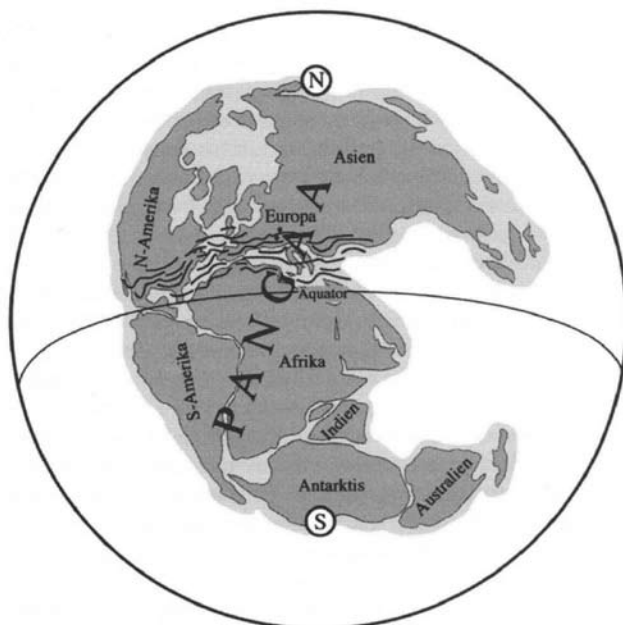
»12 Kamsdorf Mine/Thuringia: vertical sea bed

»12 Großtagebau Kamsdorf/Thüringen: Meeresboden senkrecht

the clay minerals was largely removed during diagenesis and early metamorphosis.

As »Table 1 (Column 4) shows, illite and chlorite are present as layer silicates. In accordance with »4, originally present kaolinites and smectites were transformed into the more stable illite and chlorite as described by the term "smectite out". These transformations characterize the gradual transition from diagenesis to metamorphosis and are also summarized under the term "aggradation". The build up of new mineral phases with the release of interlayer and chemically bonded water is the reversal of the weathering or degradation. These processes are clearly reflected in the STA diagram (»14). The mass loss up to 400 °C is just 0.6 mass % and that with a total layer silicate content of no less than 67 mass %.

In respect of the behaviour during preheating and cooling, the clay shale can be regarded as extremely unproblematic. As a result of the mineralogical composition with the clear illite dominance, the clay shale has a red fired colour (»15). The raw material has been used for considerable time now as a low-quartz drying and shortening agent in clay roofing



»13 Carboniferous period: Germany on the Equator (from Arzt, V., 2001)

»13 Karbonzeit: Deutschland am Äquator (aus Arzt, V., 2001)

3.4 Illit-Tonschiefer „Pangäa Maroon“

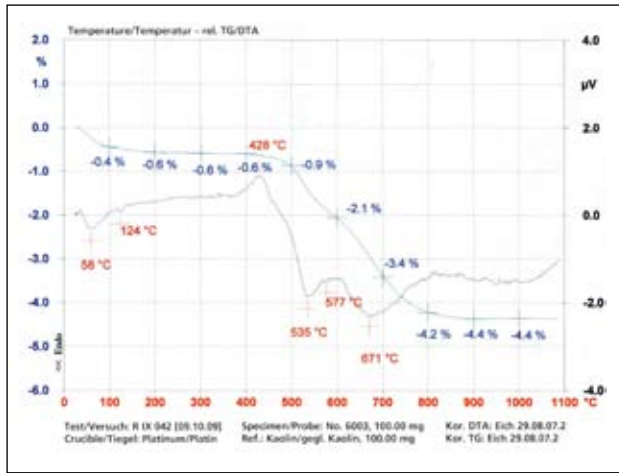
Am Praxis-Beispiel des Großtagebaus Kamsdorf/Thüringen soll die Charakteristik metamorph überprägter Tonrohstoffe erläutert werden. Hier stehen auf einem Tagebaugelände von rund 95 ha senkrecht aufgestellte und intensiv gefaltete Tonschiefer aus der Zeit des Unterkarbon an (»12). Die erdgeschichtliche Entwicklung des rund 340 Mio. Jahre alten Rohstoffs beginnt auch hier mit der Verwitterung und Kaolinisierung feldspatreicher Primärgesteine, die sich im Bereich der angrenzenden Hochgebiete, vor allem der Böhmisches Masse und der Mitteldeutschen Kristallinschwelle befinden [5]. Da sich Deutschland zu dieser Zeit in der tropischen Äquatorialzone befand, lieferte die chemische Verwitterung in umfangreiche Maße tonige Verwitterungsprodukte, die von Flüssen in Suspension zum Meer getragen wurden (»13). Infolge geotektonischer Bewegungen senkte sich der Meeresboden immer weiter ab, sodass mehr als 3500 m mächtige Schichten aus Ton und Grauwacke allein zur Zeit des Unterkarbons abgelagert wurden. Durch den enormen Überlagerungsdruck wurde Porenwasser bis auf eine natürliche Bergfeuchte von ca. 3 Masse-% ausgetrieben. Auch das an den Tonmineralen adsorptiv gebundene Hüllwasser wurde im Zuge der Diagenese und Frühmetamorphose weitgehend entfernt.

Wie »Tabelle 1 (Spalte 4) zeigt, treten als Schichtsilikate Illit und Chlorit auf. Ursprünglich vorhandene Kaolinite und Smektite sind gemäß »4 unter dem Begriff „Smektit-Out“ in stabileren Illit und Chlorit umgewandelt worden. Diese Umwandlungen kennzeichnen den allmählichen Übergang von der Diagenese zur Metamorphose und werden auch unter dem Begriff „Aggradation“ zusammengefasst. Der Aufbau neuer Mineralphasen unter Abgabe von Zwischenschicht- und auch chemisch gebundenem Wasser stellt damit die Umkehrung der Verwitterung bzw. Degradation dar. Diese Prozesse spiegeln sich deutlich im STA-Diagramm wider (»14). So beträgt der Masseverlust bis 400 °C lediglich 0,6 Masse-% und das bei einem Schichtsilikatanteil von in Summe immerhin 67 Masse-%.

Hinsichtlich des Verhaltens beim Aufheizen und Kühlen ist der Tonschiefer als ausgesprochen unproblematisch zu beurteilen. Entsprechend der mineralogischen Zusammensetzung mit deutlicher Illit-Vormacht weist der Tonschiefer eine rote Brennfarbe auf (»15). Der Rohstoff wird seit geraumer Zeit als quarzarmes Trocknungs- und Magerungsmittel bei der Dachziegelproduktion eingesetzt. Aufgrund der geringen Restfeuchte und der starken geologischen Verfestigung ist eine Trockenaufbereitung zu empfehlen.

4 Der Erfolg kommt vom Rohstoff

Früher stellten die plastische Verformbarkeit und eine ansprechende Brennfarbe der Tone mehr oder weniger die einzigen Qualitätsmerkmale dar. Doch schon heute ist das Anforderungsprofil an den Rohstoff ungleich komplexer. Höchste Produktansprüche an den Baustoff Ziegel spiegeln sich nicht nur in modernster Anlagentechnik sondern auch in der Qualität und Vielfalt der eingesetzten Rohstoffe wider. So gibt es heute in Deutschland kaum noch ein Ziegelwerk, das auf den Einsatz extern zugekaufter Rohstoffe verzichten kann oder will. Vor dem Hintergrund stetig steigender Marktanforderungen und gegenseitiger Motivation durch den Wettbewerb wird sich dieser Trend auch in Zukunft noch weiter verstärken.



»14 STA diagram "Pangäa Maroon"

»14 STA-Diagramm „Pangäa Maroon“

tile manufacture. On account of the low residual moisture content and the strong geological consolidation, dry preparation is recommended.

4 Success comes from the raw material

The plastic deformability and an appealing fired colour of the clays used to be more or less the only quality characteristics. But today the requirements to be met by the raw material are far more complex. The extremely high product requirements to be met by clay brick as a building material are not only reflected in state-of-the-art plant engineering but also in the quality and variety of the raw materials used. In Germany today, for example, hardly any brickworks can or want to manage without externally sourced and bought-in raw materials. Against the background of steadily increasing market requirements and the mutual motivation by the competition, this trend will become even stronger in future.

This paper has shown how strongly the firing behaviour and therefore the productivity of the entire production process are determined by the geological development of the clays used. Knowledge of the geology is therefore not only interesting and highly entertaining, it is far more a crucial "adjusting screw" for optimizing the overall costs. Success comes from the raw material – you can put it as plainly as that. Here it is always the combination of decades of brick-making experience with modern methods of clay analysis that lead to predestined and individually optimal raw materials. Success on the market has, in any case, nothing to do with size or belonging to a particular company group for a long time. On the contrary, the successful companies are the flexible and innovative companies. They have the best products and the best raw materials. Usually, they have the best geologists as consultants. After all, what does the current financial crisis show us? Cheap advice can turn out to be damned expensive!

Labor 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



»15 Fired specimen 6003 "Pangäa Maroon"

»15 Brennprobe 6003 „Pangäa Maroon“

Der vorliegende Beitrag hat gezeigt, wie stark das Brennverhalten und damit die Produktivität des gesamten Herstellungsprozesses von der erdgeschichtlichen Entwicklung der eingesetzten Tone bestimmt werden. Die Kenntnis der Geologie ist deshalb nicht nur interessant und von hohem Unterhaltungswert, vielmehr ist es eine entscheidende „Stellschraube“ für die Optimierung des gesamten Kostenapparates. Der Erfolg kommt vom Rohstoff, so platt kann man es formulieren. Dabei ist es immer die Kombination von Jahrzehnte langer Zieglererfahrung mit modernen Methoden der Tonanalyse, die zum Einsatz prädestinierter und individuell optimaler Rohstoffe führen. Erfolg am Markt hat jedenfalls nichts mit Größe oder langer Konzernzugehörigkeit zu tun. Im Gegenteil, erfolgreich sind die flexiblen und innovativen Unternehmen. Sie haben die besten Produkte und verfügen über die besten Rohstoffe. Meistens haben sie auch die besten Geologen als Berater. Denn was zeigt uns die aktuelle Finanzkrise? Billige Beratung kann verdammt teuer werden!

Literatur

- [1] Rothe, P. (2008): Kanarische Inseln. – Sammlung geologischer Führer, Band 81, 3. Aufl., 338 S., Gebrüder Bornträger, Berlin, Stuttgart, ISBN 978-3-433-15081-5.
- [2] Rothe, P. (2002): Gesteine – Entstehung, Zerstörung, Umbildung. 192 S., Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, ISBN 3-534-16305-2.
- [3] Tucker, M. E. (1985): Einführung in die Sedimentpetrologie. – 265 S., Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, ISBN 3-432-94781-X.
- [4] Rösler, H. J. & Blankenburg, H.-J. (1969): Lagerstätten der Steine und Erden. – 2. Lehrbrief, Bergakademie Freiberg, 165 S., als internes Manuskript gedruckt.
- [5] Krakow, L. & Ritzkowski, S. (1997): Turbiditische Tonschiefer als Ziegelrohstoffe. Zi Ziegelindustrie International 11/97, S. 809–818, Bauverlag, Wiesbaden.
- [6] Arzt, V. (2001): Als Deutschland am Äquator lag – Eine Reise in die Urgeschichte. 219 S., Rowohlt Verlag, Berlin, ISBN 3-87134-418-4.