

Dr. rer. nat. Lutz Krakow

Raw Material Highlights for the Clay Brick and Tile Industry

Clay as a raw material – the finest nature has to offer

Rohstoff-Highlights für die Ziegelindustrie

Rohstoff Ton – das Feinste, das die Natur zu bieten hat

In all current international standards and schemes for the classification of grain size spectra, clay grain represents the finest particle size range. The particular properties of clay as a raw material are, however, not only determined by its certainly small particle size, but also by the type of phyllosilicates and clay minerals. But how are these microcrystalline structures built up and how do they differ from each other? Current clay research provides an interesting insight into this complex subject matter.

1 Introduction

Clastic sediments with a median particle size smaller than 2 µm (0.002 mm) are described as “clays” by definition [1]. They consist largely of phyllosilicates and clay minerals, which are enriched in this particle size range and therefore strongly influence the material properties. These are hydroxide-containing aluminium silicates with a small particle diameter; even particle sizes smaller than 0.2 µm are sometimes diagnosed [2]. Most of the clay minerals form planar crystals with a lamellar structure and, in accordance with the mineralogical system, belong to the class of phyllosilicates. In much lower quantities, clay minerals with a fibrous structure as well as amorphous, i.e. non-crystalline shapes are present. On account of their special atomic structure, clay minerals exhibit very particular properties. These include the high specific outer surface area, which varies between 30 and 100 g/m² depending on the type of clay mineral [3]. Characteristic is the negative surface charge of the particles, which



»1 Kalabsha open mine/Egypt: nanokaolin (photo: Baioumy)
»1 Tagebau Kalabsha/Ägypten: Nanokaolin (Foto: Baioumy)

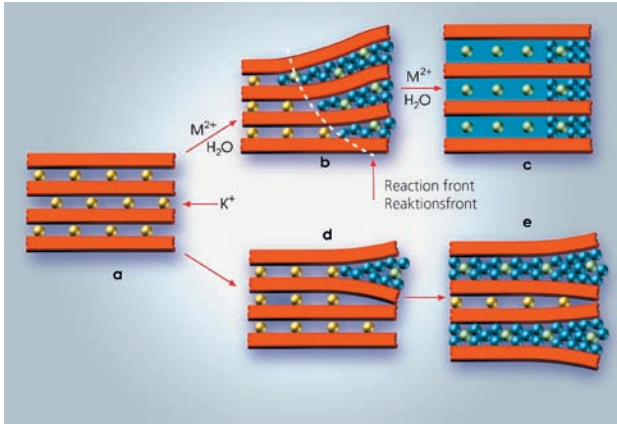
In allen international gängigen Normen und Klassifikationsschemata zur Einteilung von Kornspektren repräsentiert das Tonkorn den feinsten Korngrößenbereich. Die besonderen Eigenschaften des Rohstoffes Ton werden aber nicht nur von der überaus geringen Korngröße, sondern vor allem von der Art der Schichtsilikate und Tonminerale bestimmt. Doch wie sind diese mikrokristallinen Strukturen aufgebaut, und wie unterscheiden sie sich voneinander? Die aktuelle Tonforschung gibt einen interessanten Einblick in die komplexe Materie.

1 Einleitung

Klastische Sedimente mit einer medianen Korngröße von weniger als 2 µm (0,002 mm) werden per Definition als „Tone“ bezeichnet [1]. Sie bestehen zum größten Teil aus Schichtsilikaten und Tonmineralen, die in diesem Kornspektrum angereichert und damit eigenschaftsprägend sind. Es handelt sich um hydroxidhaltige Aluminiumsilikate mit geringem Teilchendurchmesser, zum Teil werden sogar Teilchengrößen von weniger als 0,2 µm diagnostiziert [2]. Die meisten Tonminerale bilden planare Kristalle mit blättchenförmiger Struktur und zählen nach der mineralogischen Systematik zur Klasse der Schichtsilikate. Mengenmäßig stark untergeordnet existieren auch Tonminerale mit Faserstruktur sowie amorphe, also nichtkristalline Formen. Aufgrund ihres speziellen atomaren Aufbaus weisen Tonminerale besondere Eigenschaften auf. Dazu zählt zunächst die hohe spezifische äußere Oberfläche, die je nach Art der Tonminerale zwischen 30 und 100 g/m² variiert [3]. Charakteristisch ist die negative Oberflächenladung der Teilchen, die im wässrigen System zur Anlagerung von adsorptiv gebundenen Wassermolekülen und austauschfähigen Ionen, vor allem Kationen führt. Durch das adsorptiv gebundene Wasser sind die einzelnen Tonmineralpartikel gegeneinander verschiebbar, was die Bildsamkeit als Grundlage für die plastische Formgebung in der Keramik ermöglicht. Aufgrund ihres speziellen Kristallgitteraufbaus weisen bestimmte Tonminerale eine innerkristalline Reaktivität und Quellfähigkeit auf. Dabei werden eingelagerte Kationen ausgetauscht und das Kristallgitter aufgeweitet. »2 zeigt schematisch die Struktur nicht quellfähiger, randlich quellfähiger und innerkristallin quellfähiger Tonminerale.

2 Geologischer Rahmen

Das Hauptbildungsmilieu der Tone liegt im festländischen Bereich, bevorzugt in Regionen mit intensiver chemischer Verwitterung, wie vor allem der äquatorialen tropischen



»2 Schematic showing non-swelling and swelling clay structures (modified after: 4)
 »2 Schema nicht quellfähiger und quellfähiger Tonstrukturen (modifiziert nach: 4)

in the aqueous system leads to the agglomeration of adsorptively bonded water molecules and exchangeable ions, especially cations. Owing to the adsorptively bonded water, the individual clay mineral particles can shift against each other, which imparts the raw material with plasticity as a basis for plastic shaping in ceramics. On account of their special crystal lattice structure, certain clay minerals exhibit innercrystalline reactivity and swelling. In this case, intercalated cations are exchanged and the crystal lattice expanded. The schematic in »2 shows the structure of non-swelling, boundary-swelling and inner-crystalline swelling clay minerals.

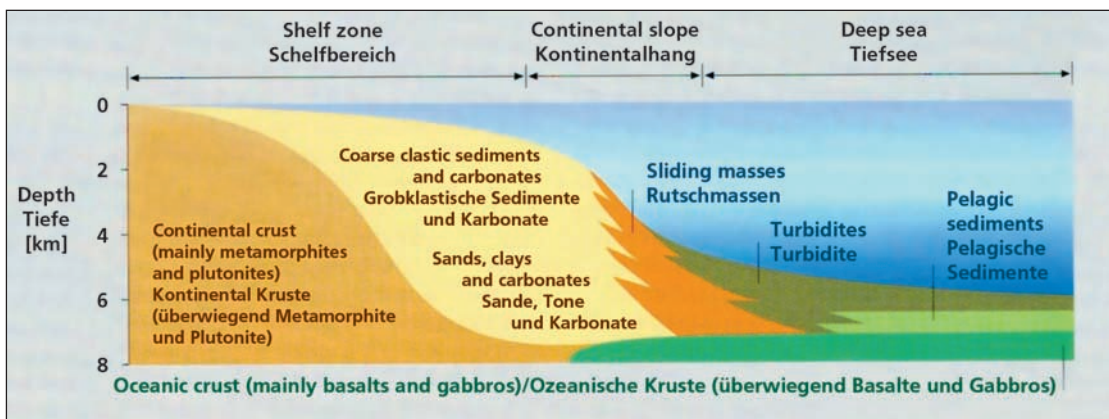
2 Geological framework

The main environment for formation of clays lies in mainland regions, primarily in regions with intensive chemical weathering, like the equatorial tropical forest zone. High precipitation rates and temperatures are conducive to hydrolytical decomposition of the mainly feldspar-rich parent rocks and therefore the formation of clay minerals as new weathered formations. Apart from a few exceptions, sooner or later the weathered crusts are eroded, transported and re-sedimented somewhere else. Here transport in rivers and subsequent deposition of the sediments in the sea play the decisive role. Whereas the coarse-grained bed load of the rivers (sand, gravel) is deposited close to the coast, the fine-grained suspended load (clay, silt) is often carried far off into the sea and forms there the bulk of the turbidites and pelagic sediments with a share of around 85% (»3).

Waldzone. Hohe Niederschläge und Temperaturen begünstigen den hydrolytischen Zersatz der meist feldspatreichen Ausgangsgesteine und damit die Entstehung der Tonminerale als sogenannte Verwitterungsneubildung. Von wenigen Ausnahmen abgesehen, werden die Verwitterungskrusten früher oder später erodiert, transportiert und an anderer Stelle wieder sedimentiert. Dabei spielen der Transport in Flüssen und die anschließende Ablagerung der Sedimente im Meer die maßgebende Rolle. Während die grobkörnige Bodenfracht der Flüsse (Sand, Kies) küstennah abgelagert wird, wird die feinkörnige Suspensionsfracht (Ton, Schluff) oft weiter ins Meer hinausgetragen und bildet dort mit einem Anteil von rund 85 % das Gros der Turbidite und pelagischen Sedimente (»3).

Das Hauptablagerungsmilieu der Tone liegt damit im aquatischen Bereich, vor allem im Bereich der Kontinentalränder und Tiefseeregionen sowie der Randmeere. Meist dunkelgrau gefärbte Tone wichtiger erdgeschichtlicher Epochen stehen für diese Art der Entstehung. Zum Beispiel die mehrere Tausend Meter mächtigen Schichtenfolgen aus der Zeit des Devon, Karbon oder Jura. Mengenmäßig untergeordnet werden Tone dagegen auf dem Festland, im Bereich von Seen oder Flüssen sedimentiert. Bei den kontinentalen Bildungen kommt es in Folge von extremen Hochwasserereignissen oft zu einer kombinierten Sedimentation von Bodenfracht und Suspensionsfracht, also zu Bildung sandreicher Tone mit hohem Feldspatgehalt. Typische Beispiele aus der Erdgeschichte stellen die oft rot gefärbten Schichten des Mittleren Keuper sowie des Unteren und Mittleren Buntsandstein dar.

Daneben wird der Kornaufbau toniger Sedimente maßgebend von der Art und Zusammensetzung des Ausgangsgesteins sowie Prozessen des Transports gesteuert. »4 zeigt an einem rezenten Beispiel die Korngrößenverteilung der Suspensionsfracht des Amazonas und zwei seiner mehr als 10 000 Zuflüsse. Der Rio Xingú (Weißwasserfluss, Quellgebiet Brasilien) führt tropisches Verwitterungsmaterial, vor allem Kaolinit. Das Korngrößenmaximum liegt bei etwa nur 1 µm. Der Marañón (Quellgebiet Peru) kommt dagegen aus einer Gebirgsregion und führt mehr Verwitterungsreste (Quarz), wobei das Korngrößenmaximum bei rund 12 µm liegt. Die Schwebfracht des Amazonas weist an seiner Mündung ein Korngrößenmaximum von etwa 3 µm auf. Mit einer Abflussmenge von rund 180 000 m³/s wird damit vor der Küste Brasiliens aktuell eines der größten Tonvorkommen der Welt aufgebaut. Als Zeitzeugen werden wir das Ende dieser Lagerstättenengeneese allerdings nicht mehr erleben.



»3 Global areas of sedimentation (from: 6)
 »3 Globale Bereiche der Sedimentbildung (aus: 6)

The main deposition environment of the clays therefore lies in the aquatic area, primarily in the area of the continental margins and deep-sea regions as well as epicontinental seas. Mainly dark-grey-coloured clays of important geological epochs are representative of this type of formation. For example, the several thousand metre-thick strata series from the Devonian, Carboniferous or Jurassic periods. On the other hand, lower quantities of clays are sedimented on the mainland, in lake or river areas. In the case of the continental formations, as a result of extreme flood events, combined sedimentation of the bed load and the suspended load often results, i.e. leading to the formation of sand-rich clays with a high feldspar content. Typical examples from geology are the often red-coloured strata of the Middle Keuper as well as of the Lower and Middle Bunter.

In addition, the particle structure of clayey sediments is crucially influenced by the type and composition of the parent rock as well as the transport processes. »4 shows, on the basis of a recent example, the particle size distribution of the suspended load of the Amazon and two of its more than 10000 tributaries. The Rio Xingú (whitewater river, source region of Brazil) carries tropical weathered material, mainly kaolinite. The maximum particle size lies at around just 1 µm. On the other hand, the Marañón (source region of Peru) comes from a mountainous region and carries more weathering residues (quartz), the maximum particle size lying at around 12 µm. At the river estuary, the suspended load of the Amazon has a maximum particle size of around 3 µm. With a flow rate of around 180000 m³/s, one of the largest clay deposits in the world is currently built up. But as contemporary witnesses, we shall not live to see the end of the genesis of this deposit.

3 Mineralogy – structure of the finest materials

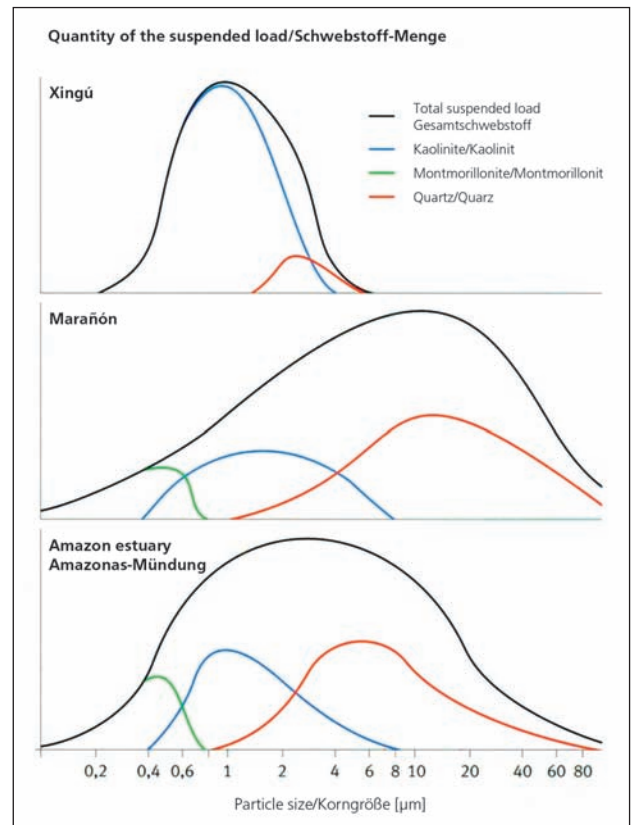
Fundamental structural units of the phyllosilicates are densely packed oxygen and hydroxide layers, which, depending on the coordination of the central cations, can be described as tetrahedral or octahedral layers. Tetrahedral or octahedral layers are stacked on top of each other in the crystallographic c-level and connected with each other by means of shared oxygen or hydroxide ions [5]. The stacking sequence and the spacing of the layer packets formed provides the basis for the classification system (»5). The characteristics of important phyllosilicates can be outlined as follows:

3.1 Serpentine-kaolin group

The minerals of this group consist of double layers, each built up of one SiO₄ tetrahedral and one octahedral layer (»6a). They are therefore also termed two-layer minerals of the type 1 : 1. Depending on the type of mineral, the diagnostic basal spacing of the layer packets measures dL = 7.0 – 7.3 angstrom (Å). The uncharged layers are kept together by means of dipol-dipol interactions, hydrogen bridge bonds and Van-der-Waals forces. On account of these bonding forces, the minerals in this group exhibit no innercrystalline swelling. Serpentine and kaolin minerals differ in the type of octahedral occupation.

3.2 Talc-pyrophyllite group

With the minerals of this group, another tetrahedral layer is mirror-symmetrically condensed onto the octahedral layer, resulting in a regular structure of triple layers of the type 2 :



»4 Particle size distribution of recent river sediments (from: 6)

»4 Korngrößenverteilung rezenter Fluss-Sedimente (aus: 6)

3 Mineralogie – Struktur des Feinsten

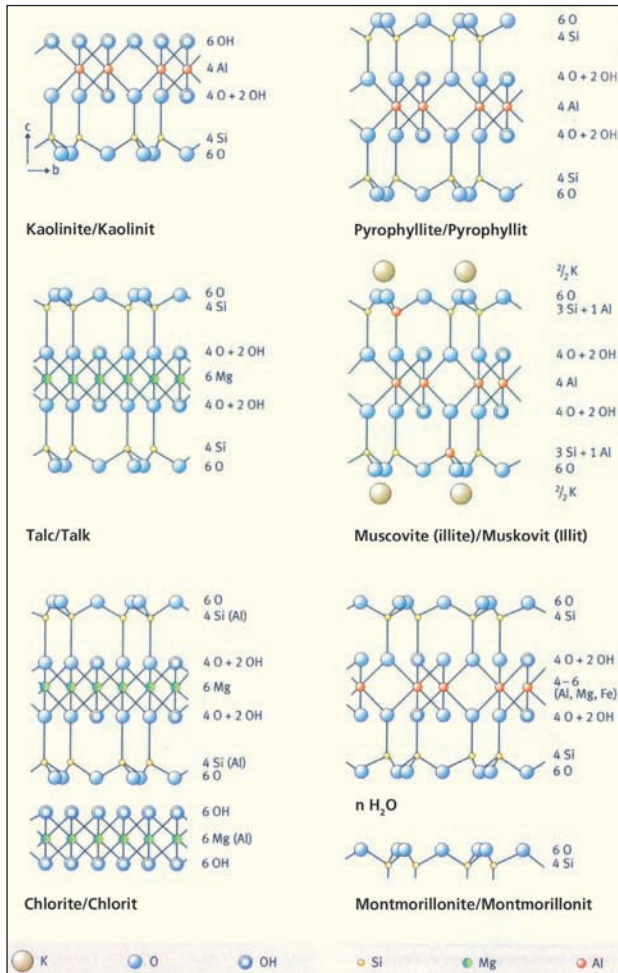
Fundamentale Struktureinheiten der Schichtsilikate sind dichtgepackte Sauerstoff- und Hydroxidlagen, die je nach Koordination der Zentralkationen als Tetraeder- oder Oktaederschichten bezeichnet werden. Tetraeder- und Oktaederschichten sind in der kristallographischen c-Ebene aufeinander gestapelt und über gemeinsame Sauerstoff- oder Hydroxid-Ionen miteinander verknüpft [5]. Die Stapelfolge und der Abstand der so gebildeten Schichtpakete stellt die Grundlage der Systematik dar (»5). Die Charakteristik wichtiger Schichtsilikate kann wie folgt skizziert werden:

3.1 Serpentin-Kaolin-Gruppe

Die Minerale dieser Gruppe setzen sich aus Zweierschichten zusammen, die aus je einer SiO₄-Tetraeder- und einer Oktaederschicht aufgebaut sind (»6a). Sie werden daher auch als Zweischichtminerale vom Typ 1 : 1 bezeichnet. Der diagnostische Basisabstand der Schichtpakete beträgt je nach Mineralart dL = 7,0 – 7,3 Ångström (Å). Die ungeladenen Schichten werden durch Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten. Aufgrund dieser Bindungskräfte besitzen die Minerale dieser Gruppe keine innerkristalline Quellfähigkeit. Serpentin- und Kaolinminerale unterscheiden sich in der Art der Oktaederbesetzung.

3.2 Talc-Pyrophyllit-Gruppe

Bei den Mineralen dieser Gruppe ist an die Oktaederschicht eine weitere Tetraederschicht spiegelsymmetrisch ancondensiert, sodass sich ein regelmäßiger Aufbau aus Dreierschichten vom Typ 2 : 1 ergibt. Im trioktaedrischen Talc (Mg²⁺ im Oktaeder) und im dioktaedrischen Pyrophyllit (Al³⁺ im



»5 Overview of the crystal structures of important phyllosilicates (after 7 from: 6)

»5 Übersicht über Kristallstrukturen wichtiger Schichtsilikate (nach 7 aus: 6)

1. In the trioctahedral talc (Mg^{2+} in the octahedron) and in the dioctahedral pyrophyllite (Al^{3+} in the octahedron), the layers are uncharged. As in the case of the two-layer silicates, they are held together by dipol-dipol interactions, hydrogen bridge bonds and van-der-Waals forces. The uncharged layer packets exhibit no innercrystalline swelling. The diagnostic basal spacing of the layer packets measures $d = 9 - 10 \text{ \AA}$.

3.3 Mica group

The minerals of the mica group also consist of three-layer minerals of the type 2 : 1, each layer packet consisting of two tetrahedral and one octahedral layer. Unlike the talc-pyrophyllite group, the mica minerals, however, have a high layer charge, mainly caused by the substitution of Si^{4+} by Al^{3+} in the tetrahedral layers. The layer charge is compensated for by the potassium ions intercalated in the interlayer space (»6b). The high electrostatic forces of attraction between the potassium ions and the negatively charged triple layers lead to a stable, non-inner crystalline swelling crystal lattice with a diagnostic basal spacing of $dL = 10 \text{ \AA}$. In respect of the structural composition, the individual micas differ mainly based on the type of octahedral occupation. In the dioctahedral muscovites and illites, the octahedral centres are occupied by trivalent aluminium ions, in the trioctahedral biotites, on the other hand, occupied by bivalent iron or magnesium ions. Compared to muscovites, illites have a low potassium

Oktaeder) sind die Schichten ungeladen. Wie bei den Zweischichtsilikaten erfolgt der Zusammenhalt über Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, Wasserstoffbrückenbindungen und Van-der-Waals-Kräfte. Die ungeladenen Schichtpakete besitzen keine innerkristalline Quellfähigkeit. Der diagnostische Basisabstand der Schichtpakete beträgt $dL = 9 - 10 \text{ \AA}$.

3.3 Glimmer-Gruppe

Bei den Mineralen der Glimmer-Gruppe handelt es sich ebenfalls um Dreischichtsilikate vom Typ 2 : 1, wobei sich jedes Schichtpaket aus zwei Tetraeder- und einer Oktaederschicht zusammensetzt. Im Unterschied zur Talk-Pyrophyllit-Gruppe weisen die Glimmerminerale jedoch eine hohe Schichtladung auf, die vor allem durch Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} in den Tetraederschichten verursacht wird. Die Schichtladung wird durch im Zwischenschichtraum eingelagerte Kalium-Ionen kompensiert (»6b). Die hohen elektrostatischen Anziehungskräfte zwischen den Kalium-Ionen und den negativ geladenen Dreierschichten führen zu einem stabilen, innerkristallin nicht quellfähigem Kristallgitter mit einem diagnostischen Basisabstand von $dL = 10 \text{ \AA}$. Hinsichtlich des strukturellen Aufbaus unterscheiden sich die einzelnen Glimmer vor allem durch die Art der Oktaederbesetzung. In den dioctaedrischen Muskoviten und Illiten sind die Oktaederzentren mit dreiwertigen Aluminium-Ionen, in den trioktaedrischen Biotiten dagegen mit zweiwertigen Eisen- oder Magnesium-Ionen belegt. Illite weisen gegenüber Muskoviten geringe Kaliumanteile auf. Insbesondere in den Randbereichen der einzelnen Partikel können Kalium-Ionen ausgelaugt und in begrenztem Umfang durch Wasserstoff-Ionen ersetzt sein. Man beobachtet in diesem Fall eine „randliche“ Quellfähigkeit des Kristallgitters.

3.4 Smektit-Gruppe

Der strukturelle Aufbau der Smektitminerale leitet sich prinzipiell von den Mineralen der Talk-Pyrophyllit-Gruppe ab. Es handelt sich um Dreischichtsilikate vom Typ 2 : 1, die jedoch im Unterschied zu Talk und Pyrophyllit negativ geladene Schichten besitzen. Die negativen Ladungen werden in den dioctaedrischen Mineralen durch isomorphen Ersatz von dreiwertigen Kationen durch zweiwertige Kationen, in den trioktaedrischen Mineralen durch Ersatz von zweiwertigen Kationen durch einwertige Kationen hervorgerufen. Weitere negative Überschussladungen können in den Tetraederschichten durch isomorphen Ersatz von Si^{4+} durch Al^{3+} entstehen. Bei den Smektitmineralen werden die negativen Schichtladungen durch im Zwischenschichtraum eingelagerte, hydratisierte Kationen neutralisiert (»7). Da zwischen den negativ geladenen Schichten und den eingelagerten Kationen nur schwache elektrostatische Kräfte wirken, weisen alle Minerale der Smektit-Gruppe eine starke innerkristalline Quellfähigkeit auf. Der Basisabstand der Schichtpakete variiert in Abhängigkeit von der Art der eingelagerten Kationen und deren Hydratisierungsgrad zwischen $dL = 12 - 18 \text{ \AA}$. Infolge der zahlreichen Substitutionsmöglichkeiten existiert eine Vielzahl von unterschiedlichen Mineralen, wobei Montmorillonit zu den wichtigsten zählt.

3.5 Chlorit-Gruppe

Minerale der Chlorit-Gruppe setzen sich aus negativ geladenen Schichtpaketen vom Typ 2 : 2 zusammen, wobei die Schichtladung nicht durch Zwischenschichtkationen, son-

content. Especially in the boundary regions of the individual particles, potassium ions can be leached out and substituted to a limited extent by hydrogen ions. In this case, a "boundary" swelling of the crystal lattice is observed.

3.4 Smectite group

The structural composition of the smectite minerals is generally derived from the minerals of the talc-pyrophyllite group. They are three-layer silicates of the type 2 : 1, which, however, in contrast to talc and pyrophyllite, have negatively charged layers. The negative charges are caused in the dioctahedral minerals by isomorphous substitution of trivalent cations by bivalent cations, in the trioctahedral minerals by the substitution of bivalent cations by monovalent cations. Other excess negative charges can be formed in the tetrahedral layers as a result of isomorphous substitution of Si^{4+} by Al^{3+} . In the smectite minerals, the negative layer charges are neutralized by the hydrated cations intercalated in the interlayer space (»7). As only weak electrostatic forces act between the negatively charged layers and the intercalated cations, all minerals in the smectite group exhibit strong innercrystalline swellability. The basal spacing of the layer packets varies depending on the type of intercalated cations and their degree of hydration between $d_L = 12 - 18 \text{ \AA}$. As a result of the numerous substitution possibilities, a large number of different minerals exists, montmorillonite being one of the most important.

3.5 Chlorite group

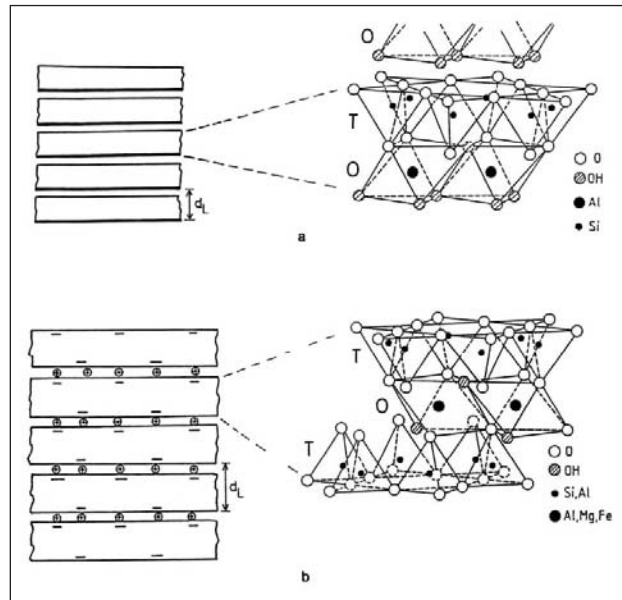
Minerals in the chlorite group consist of negatively charged layer packets of the type 2 : 2, the layer charge not being compensated for by the interlayer cations, but positively charged octahedral interlayers (mostly $\text{Mg}(\text{OH})_2$). The negative charge of the layer packets results mainly from the substitution of Si^{4+} by Al^{3+} in the tetrahedral layers. Chlorites do not demonstrate innercrystalline swelling, the diagnostic basal spacing being $d_L = 14 \text{ \AA}$. Most chlorites are trioctahedral and contain Mg^{2+} in the octahedral positions.

3.6 Mixed layer minerals

Mixed layer minerals consist of silicate layers and interlayers of different types of clay mineral types, which are combined in one clay particle. The most common mixed layer minerals consist of illite and smectite layers, which are stacked in the crystallographic c-direction on top each other. Depending on the content of the smectite layers, they exhibit more or less pronounced innercrystalline swelling. Mixed layer structures with an approximately regular sequence have a special name. For example, mixed layers of muscovite/montmorillonite are termed "rectorite" and mixed layer minerals consisting of chlorite/smectite are referred to as "corrensite".

4 High-precision methods – but what has proven effective in the field?

The finer the material, the more complicated and costly the analysis – that is how simply you can put it to start off. For this reason, quantitative mineral phase analysis for the determination of the type and content of the clay minerals present in a mineral mix is still one of the most difficult tasks in mineralogy. In this context, the work of Max von Laue can be considered trail-blazing. In the year 1912 he discovered the diffraction of X-rays at crystals, with which both the wave character of X-rays and the lattice structure of crystals were



»6 Structure of two-layer minerals (a) and three-layer minerals (b) (from: 3)

»6 Aufbau der Zweisichtminerale (a) und Dreischichtminerale (b) (aus: 3)

den durch positiv geladene Oktaeder-Zwischenschichten (meist $\text{Mg}(\text{OH})_2$) kompensiert wird. Die negative Ladung der Schichtpakete resultiert vor allem aus der Substitution von Si^{4+} durch Al^{3+} in den Tetraederschichten. Chlorite sind innerkristallin nicht quellfähig, wobei der diagnostische Basisabstand $d_L = 14 \text{ \AA}$ beträgt. Die meisten Chlorite sind trioctaedrisch und enthalten Mg^{2+} in den Oktaederpositionen.

3.6 Wechsellagerungsminerale

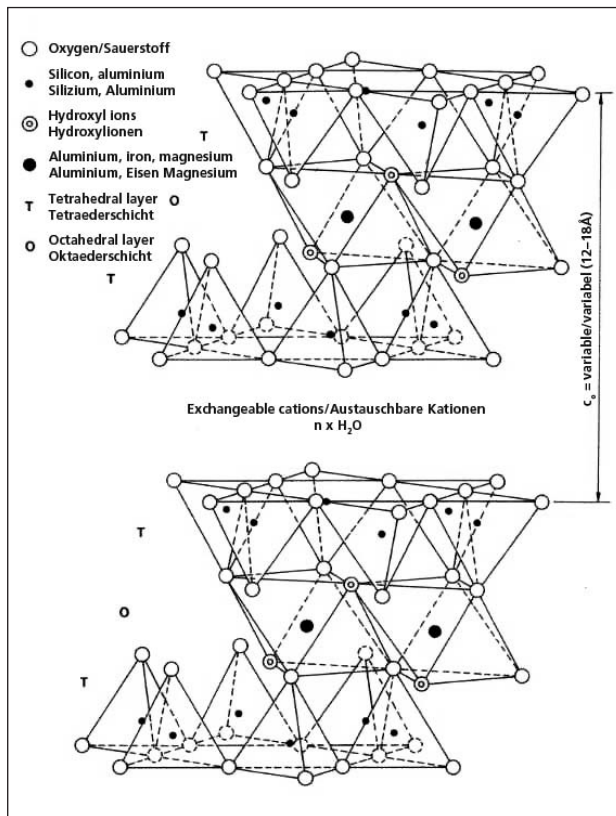
Wechsellagerungsminerale oder „Mixed-Layer-Minerals“ bestehen aus Silikat- und Zwischenschichten verschiedener Tonmineralarten, die in einem Tonteilchen vereinigt sind. Die häufigsten Wechsellagerungen bestehen aus Illit- und Smektitlagen, die in kristallographischer c-Richtung übereinander gestapelt sind. Je nach Anteil der Smektitlagen weisen sie eine mehr oder weniger starke innerkristalline Quellfähigkeit auf. Wechsellagerungsstrukturen mit einer annähernd regelmäßigen Abfolge besitzen einen eigenen Namen. So werden z.B. Wechsellagerungen aus Muskovit/Montmorillonit als „Rectorit“ und Wechsellagerungen aus Chlorit/Smektit als „Corrensit“ bezeichnet.

4 Feinste Methodik – aber was ist praxisbewährt?

Je feiner die Materie, desto komplizierter und aufwendiger die Analyse, so einfach kann man es zum Einstieg formulieren. Daher stellt die quantitative Mineralphasenanalyse zur Bestimmung von Art und Anteil der in einem Mineralgemenge vorhandenen Tonminerale immer noch eine der schwierigsten Aufgaben in der Mineralogie dar. Als wegbereitend ist die Arbeit von Max von Laue anzusehen. Er entdeckte im Jahr 1912 die Beugung von Röntgenstrahlen an Kristallen, womit sowohl der Wellencharakter der Röntgenstrahlung als auch die Gitterstruktur der Kristalle nachgewiesen waren. Für seine Arbeit erhielt er im Jahr 1914 den Nobelpreis für Physik.

4.1 Prinzip der Röntgenbeugung (XRD)

Die Methode beruht auf dem Prinzip, dass kristalline Substanzen ein charakteristisches Atomgitter besitzen, das in



»7 Model of the smectite structure (after 5 from: 8)
 »7 Modell der Smektit-Struktur (nach 5 aus: 8)

proven. For his work, he was awarded the Nobel Prize for physics in the year 1914.

4.1 Principle of X-ray diffraction (XRD)

The method is based on the principle that crystalline substances have a characteristic atomic lattice, which is also characteristically diffracted by X-rays. The resulting interference patterns can be used for diagnosis of the crystal structure. Bragg's equation is the underlying mathematical relationship for determination of the structure from the diffraction pattern obtained by means of X-ray diffraction. X-ray diagrams provide interference maxima (reflexes, peaks), from the position of which, the diffraction angle and the associated d-value can be determined. As every crystalline substance has an individual X-ray diffractogram, X-ray diffraction can be used to identify unknown crystalline substances.

4.2 Analysis of mineral mixes

Mineral raw materials are generally composed of several mineral phases. As the percentual content of the individual minerals does not correlate with the measured interference intensities, X-ray diffraction can usually only be used to derive qualitative information. In addition, peaks of certain minerals can overlap so that definite classification is often not possible. On account of the structurally very similar, stratified composition, this applies especially to clay minerals. For this reason, prior to the actual identification, the clay minerals have to be separated from the other minerals and analysed separately. This separation is performed effectively based on the production of a dispersion in water with subsequent separation of the fraction $< 2 \mu\text{m}$ in the centrifugal field. Besides being based on the determination of the b-parameter (060-reflexes), the identification and differentiation

ebenso charakteristischer Weise durch Röntgenstrahlen gebeugt wird. Die entstehenden Interferenzmuster sind diagnostisch für die Kristallstruktur. Die Bragg'sche Gleichung ist die zugrunde liegende mathematische Beziehung für die Ermittlung der Struktur aus dem bei der Röntgenbeugung erhaltenen Beugungsbild. Röntgendiagramme liefern Interferenzmaxima (Reflexe, Peaks), aus deren Lage man den Beugungswinkel und den zugehörigen d-Wert bestimmen kann. Da jede kristalline Substanz ein individuelles Röntgendiffraktogramm besitzt, können mit Hilfe der Röntgenbeugung unbekannte kristalline Substanzen identifiziert werden.

4.2 Analyse von Mineralgemengen

Mineralische Rohstoffe setzen sich in der Regel aus mehreren Mineralphasen zusammen. Da die anteilige Menge der einzelnen Minerale nicht mit den gemessenen Interferenzintensitäten korreliert, können mit der Röntgenbeugung meistens nur qualitative Aussagen getroffen werden. Ferner kommt hinzu, dass sich Peaks bestimmter Minerale überlagern können, sodass eine eindeutige Zuordnung oft nicht möglich ist. Aufgrund des strukturell sehr ähnlichen, schichtartigen Aufbaus trifft das in besonderem Maße für Tonminerale zu. Daher müssen die Tonminerale vor der eigentlichen Identifizierung von den restlichen Mineralen separiert und gesondert untersucht werden. Diese Separation erfolgt zweckmäßigerweise durch Herstellung einer Dispersion in Wasser mit nachfolgender Abtrennung der Fraktion $< 2 \mu\text{m}$ im Zentrifugalfeld. Die Identifizierung und Unterscheidung der einzelnen Tonmineralarten beruht neben der Bestimmung der b-Parameter (060-Reflexe) vor allem auf der Ermittlung der Basisflächenabstände dL (001-Reflexe) in c-Richtung. Zu diesem Zweck sind Texturpräparate mit möglichst paralleler Orientierung der einzelnen Tonpartikel anzufertigen. Da die Basisreflexe z. B. von Smektiten ($dL = 12 - 18 \text{Å}$) und Chloriten ($dL = 14 \text{Å}$) koinzidieren können, müssen zur eindeutigen Identifizierung ergänzende Quellfähigkeitsnachweise durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wird ein weiteres Texturpräparat im Vakuum-Exikator mit Äthylenglykol bedampft. Bei innerkristallinen quellfähigen Mineralen wird dann eine diagnostische Aufweitung des Kristallgitters nachgewiesen.

4.3 Ergänzende Infrarotspektroskopie (FTIR)

Für die exakte Bestimmung von Art und Anteil der in einem Mineralgemenge auftretenden Tonmineralphasen ist die Röntgenbeugung allein nicht ausreichend, weil „nur“ die kristallinen Anteile erfasst werden. Amorphe Phasen wie z. B. vulkanische Gläser können weder qualitativ noch quantitativ nachgewiesen werden. Aus diesem Grund muss die Röntgenbeugung mit ergänzenden Untersuchungsverfahren kombiniert werden. Dabei hat sich seit einigen Jahren die Infrarotspektroskopie als geeignete Methode erwiesen [9]. Das Verfahren beruht auf Wechselwirkungen zwischen IR-Strahlung ($0,7 - 500 \mu\text{m}$) und Materie. Durch Aufnahme diskreter Energiebeträge aus IR-Strahlung zeigen die einzelnen Molekülgruppen der Minerale ein charakteristisches Schwingungsspektrum. Da die Menge der absorbierten Energie von der Anzahl der Moleküle im IR-Strahl abhängt, sind quantitative Aussagen zu Mineralgehalten möglich. Die Ermittlung der Mengenanteile erfolgt rechnerisch durch Messung der Extinktionen an ausgewählten Analysenbanden. Auch amorphe und mikrokristalline oder schlecht kristallisierte Phasen können mit der IR-Spektroskopie erfasst und analysiert werden.

of the individual types of clay minerals depends especially on the determination of the basal spacing d_L (001-reflexes) in the c -direction. For this purpose, textural preparations with as parallel as possible orientation of the individual clay particles must be prepared. As the basal reflexes, e.g. of smectites ($d_L = 12 - 18 \text{ \AA}$) and chlorites ($d_L = 14 \text{ \AA}$) can coincide, for definite identification, complementary swellability tests must be conducted. For this purpose, another texture preparation is vapour coated with ethylene glycol in the vacuum desiccator. In the case of inner-crystalline swelling minerals, a diagnostic widening of the crystal lattice is then detected.

4.3 Supplementary infrared spectroscopy (FTIR)

For the precise determination of the type and percentage of the clay mineral phases present in a mineral mixture, X-ray diffraction on its own is not sufficient, because "only" the crystalline content is analysed. Amorphous phases such as, for example, volcanic glasses, cannot be qualitatively or quantitatively detected. For this reason, X-ray diffraction has to be combined with supporting testing methods. In this context, infrared spectroscopy has proven a suitable method for many years [9]. The method is based on interactions between IR radiation ($0.7 - 500 \mu\text{m}$) and the material. Based on absorption of discrete amounts of energy from IR radiation, the individual molecule groups of the minerals exhibit a characteristic oscillation spectrum. As the amount of the absorbed energy depends on the number of molecules in the IR ray, it is possible to obtain quantitative information on the mineral content. The amounts are determined by calculation based on measurements of the extinct ions of selected analysis bands. Even amorphous and microcrystalline or poorly crystallized phases can be detected and analysed with IR spectroscopy.

5 The myth of clay – but which is the right one?

The answer to this question used to be based on old brick-maker's experience and gut feeling [10]: "Once you've touched clay, you stick with it." Ostensibly, an obvious allusion to the strong adhesion forces, but essentially far more profound: a material that fascinates, that always offers new chances and always delights. In the course of time, the old gut feeling has been more than confirmed by inconceivable technological developments. So-called "zero eight bricks" as insulating W8 high-precision units, brick slips in an unimaginable product and colour variety and high-sheen glazed jumbo-size roofing tiles have made clay brick the best building material in the world. You only have to find the right clay, then it seems that everything's possible.

But what is the right clay? A question that can certainly be answered on the basis of the findings from clay research presented here. Kaolinities increase the plasticity and widen the sintering interval. Illites impart good plasticity and act as a flux. Micas lower the plasticity and drying sensitivity. Smectites considerably increase the plasticity and drying sensitivity [11]. Known relationships, which in the first step indicate the direction for the development of new products or an optimization of the existing production process. Especially with regard to the drying process, the influence of the smallest body components are described in greater detail in [12, 13]. We are steadily gaining a better understanding of the structures and relationships – and the best thing: we have routine access to analytical methods. We therefore know what we


need in mineralogical terms and what we need to look for. This is where geology comes in: in which geological epochs have the individually so sought-after clays been developed? [14]. Where, millions of years after their formation, can these strata be found close to the surface today? In which regions are they available to be worked and extracted? [15]. How easy or difficult is the licensing process? What impact do the current changes in the statutory regulations have on the extraction operations? [16]. Many monetary-related questions that have to be answered as quickly and competently as possible, but above all intelligently. Clay – in every respect, the finest but most complex raw material nature has to offer.

Literature/Literatur

- [1] Heling, D. (1988): Ton- und Siltsteine. – In: Sedimente und Sedimentgesteine, S. 185–231, (Hrsg.) Füchtbauer, H., E. Schweitzerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart, ISBN 3-510-65138-3.
- [2] Baioumy, H.; Gilg, A. (2010): Pisolitic flint kaolin from Wadi Kalabsha, Egypt: A laterite-derived facies. – *Sedimentary Geology* (derzeit noch unveröffentlicht – in Druckvorbereitung).
- [3] Lagaly, G.; Köster, H. M. (1993): Tone und Tonminerale. – In: *Tone und Tonminerale*, S. 1–32, (Hrsg.) Jasmund, K. & Lagaly, G., Steinkopff-Verlag, Darmstadt, ISBN 3-7985-0923-9.
- [4] Lagaly, G. (1993): Reaktionen der Tonminerale. – In: *Tone und Tonminerale*, S. 89–167, (Hrsg.) Jasmund, K. & Lagaly, G., Steinkopff-Verlag, Darmstadt, ISBN 3-7985-0923-9.
- [5] Grim, R. E. (1953): *Clay mineralogy*. – 596 pp., Mc Graw Hill, New York, Toronto.
- [6] Rothe, P. (2002): *Gesteine – Entstehung, Zerstörung, Umbildung*. – 192 S., Wissenschaftliche Buchgesellschaft, Darmstadt, ISBN 3-534-16305-2.
- [7] Matthes, S. (1983): *Einführung in die spezielle Mineralogie, Petrologie und Lagerstättenkunde*. – 417 S., Springer-Verlag; Heidelberg.
- [8] Lorenz, W. & Gwosdz, W. (1997): *Bewertungskriterien für Industriemineralien, Steine und Erden, Teil 1: Tone*. – Geol. Jb., Reihe H, Heft 2, S. 3–108, (Hrsg.) Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe, E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Hannover.
- [9] Gehlken, P.-L.; Krakow, L. (2000): *Schadensanalyse an Ziegelerzeugnissen mit Infrarotspektroskopie (FTIR)*. – Bauverlag, ZI Ziegel-Jahrbuch 2000, S. 41–53.
- [10] Bender, W. (2004): *Vom Ziegelgott zum Industrieelektroniker – Geschichte der Ziegelherstellung von den Anfängen bis Heute*. – Hrsg.: Bundesverband der Deutschen Ziegelindustrie e. V., 436 S., Ziegel-Information GmbH, Bonn (ISBN 3-9807595-2-0).
- [11] Schmidt, H. (1981): *Neuere Erkenntnisse über den Einfluss des Mineralbestandes auf die stofflichen Eigenschaften von grobkeramischen Massen und Erzeugnissen*. *Fortschr. Mineral.*, 59, S. 227–266.
- [12] Junge, K.; Tretau, A. (2008): *Das Ende des Kontinuums?* – Bauverlag, Ziegelindustrie International, 1-2/08, S. 23–30.
- [13] Junge, K., Tretau, A.; Specht, E. (2008): *Trocknung von Ziegelrohlingen – Stoffliche Grundlagen, Kinetik und Energetik*. – Bauverlag, ZI Ziegel-Jahrbuch 2008, S. 28–71.
- [14] Krakow, L. (2010): *Rohstoff Ton – erdgeschichtlicher Code bestimmt Brennverhalten (Teil 1)*. – Bauverlag, Ziegelindustrie International, 1-2/10, S. 25–33.
- [15] Krakow, L. & Spang, W. D. (2005): *Tonabbau und Naturschutz in der Ziegelindustrie*. – Hrsg.: Forschungsstelle der Deutschen Ziegelindustrie e. V., 50 S., Ziegel-Information GmbH, Bonn, ISBN 3-9807595-1-2.
- [16] Spang, W. D. & Krakow, L. (2007): *Aktuelle gesetzliche Änderungen und deren Konsequenzen für Genehmigungsverfahren der Rohstoffgewinnung*. – Bauverlag, Ziegelindustrie International, 1-2/07, S. 36–42.

5 Mythos Ton – aber welcher ist der Richtige?

Früher war es eine alte Zieglererfahrung aus reinem Bauchgefühl [10]: „Wer einmal Ton anfasst, bleibt daran kleben“. Vordergründig eine offensichtliche Anspielung auf die hohen Adhäsionskräfte, aber im Grunde viel tiefsinniger: Ein Stoff, der fasziniert, der immer wieder neue Chancen bietet und immer wieder begeistert. Im Laufe der Zeit ist das alte Bauchgefühl durch ungeahnte technologische Entwicklungen der modernen Ziegelindustrie mehr als bestätigt worden. So genannte „Nullachter Steine“ als hochwärmedämmende Planziegel W8, Klinkerriemchen in unvorstellbarer Produkt- und Farbvielfalt und hochglanzglasierte Dachziegel im Jumboformat haben den Ziegel zum besten Baustoff der Welt gemacht. Man muss nur den richtigen Ton finden, dann ist scheinbar alles möglich.

Aber was ist der richtige Ton? Eine Frage, die sich auf Grundlage der hier dargestellten Ergebnisse aus der Tonforschung durchaus beantworten lässt. Kaolinite erhöhen die Plastizität und verbreitern das Sinterintervall. Illite vermittelt gute Plastizität und wirken als Flussmittel. Glimmer vermindern die Plastizität und Trocknungsempfindlichkeit. Smekтите erhöhen stark die Plastizität und Trocknungsempfindlichkeit [11]. Bekannte Zusammenhänge, die im ersten Schritt die Richtung für die Entwicklung neuer Produkte oder eine Optimierung des bestehenden Produktionsprozesses weisen. Deutlich detaillierter, insbesondere in Bezug auf den Trocknungsprozess wird der Einfluss der kleinsten Massekomponenten bei [12, 13] dargestellt. Nach und nach verstehen wir die Strukturen und Zusammenhänge immer besser – und was das Schönste ist: Wir haben sogar routinemäßigen Zugriff auf die analytischen Methoden. Wir wissen also, was wir mineralogisch brauchen und wonach wir suchen müssen. Jetzt kommt die Geologie ins Spiel: In welchen erdgeschichtlichen Epochen sind die individuell so heiß begehrten Tone entstanden? [14]. Wo streichen diese Schichten heute, Millionen Jahre nach ihrer Entstehung oberflächennah aus? In welchen Gebieten sind sie abbautechnisch verfügbar? [15]. Wie einfach oder schwierig wird sich das Genehmigungsverfahren gestalten? Wie wirken sich die aktuellen Änderungen der gesetzlichen Bestimmungen bei Abgrabungsverfahren aus? [16]. Viele monetäre Fragen, die möglichst schnell und kompetent, vor allem aber intelligent zu beantworten sind. Rohstoff Ton – In jeder Hinsicht das Feinste, aber auch das Komplizierteste was die Natur zu bieten hat. 

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-tone.de