BEITRÄGE ZUR GEOLOGIE DER SCHWEIZ

Geotechnische Serie, Lieferung 50

Herausgegeben mit Subvention der Eidgenossenschaft von der

Schweizerischen Geotechnischen Kommission

Organ der Schweizerischen Naturforschenden Gesellschaft

Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen

VON

TJ. PETERS UND J.-P. JENNI

KOMMISSIONSVERLAG: KÜMMERLY & FREY, GEOGRAPHISCHER VERLAG, BERN

1973

DRUCK: HELIOPRINT AG, ZÜRICH

Vorwort
der Schweizerischen Geotechnischen Kommission

Im Jahre 1969 richteten die Herren Prof. Dr. E. Niggli, Prof. Dr. Tj. Peters und der Unterzeichnete als Präsident der Schweizerischen Geotechnischen Kommission ein Gesuch an die Eidg. Volkswirtschaftsstiftung um Unterstützung von Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeleitonen. Es betraf die Fortsetzung eines Programmes der Tonmineralogie, dem sich Herr Peters seit mehreren Jahren am Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Bern gewidmet hatte.

An der Sitzung der Kommission vom 20. Januar 1973 lag ein Manuskript über die vollendete Arbeit "Mineralogische Untersuchungen über das Brennverhalten von Ziegeltonen" von Tj. Peters und J.-P. Jenni vor. Die Kommission nahm die Arbeit für den Druck in den "Beiträgen" entgegen. Es handelt sich um eingehende, von vorzüglichen Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop begleiteten Untersuchungen mittels des Heizdiffraktometers über die mineralogischen und strukturellen Veränderungen in Tonmischungen verschiedener schweizerischer Ziegeleien.

Die Geotechnische Kommission möchte den Autoren für ihre vielfach neuartigen praktisch-mineralogischen Forschungen den besten Dank aussprechen. Der Eidg. Volkswirtschaftsstiftung ist sie für die Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet. Sie schliesst sich dem Dank an die im Dankwort der Autoren genannten weiteren, die Arbeit fördernden Stellen an.

Für den Inhalt von Text und Figuren sind die Autoren allein verantwortlich.

Zürich, Juli 1973.

Für die Schweizerische Geotechnische Kommission
Der Präsident: *Prof. F. de Quervain*

Inhalt

Abstract 5

Einleitung 5

Ausgangsmaterialien 6

Methodisches 8

- Apparaturen 8
- Heizprogramme 9
- Präparatherstellung 9
- Qualitative Mineralbestimmung 10
- Quantitative Mineralbestimmung 12

Ergebnisse der Heizversuche mit reinen Mineralien und deren Gemische 14

Qualitativer Mineralbestand der gebrannten Produkte 15

Quantitativer Mineralbestand der gebrannten Produkte 16

Ablauf der mineralogischen Veränderungen beim Aufheizen und während der Haltezeit 16

- Reaktionsabläufe 18
  - Carbonatzerfall 18
  - Zerfall der Tonmineralien 18
  - Bildung von CaO 20
  - Bildung von Gehlenit 20
  - Bildung von Diopsid und Wollastonit 22
  - Bildung von Plagioklas (Anorthit) 22
  - Bildung von hexagonalem Anorthit 22
  - Quarzabnahme 24
  - Bildung von Sanidin 24
  - Hämatit 24
  - Fraktion $<2\mu$ 24
- Verhalten der einzelnen Ziegelmischungen 27
  - Allschwil 27
  - Frick 28
  - Horw 29
  - Inwil 29
  - Rapperswil 30

Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Mineralreaktionen beim Brennen 31

Deutung der Dilatometerkurven von Ziegelrohstoffen 31

Beziehung zwischen Chemismus und Mineralbestand 35

- Berechnung einer Norm aus dem Chemismus 37
- Berechnung des Chemismus aus dem Mineralbestand 38

Der amorphe und glasige Anteil 40

Beziehung Carbonat-Gehalt – Brennfarbe 43

Gefügeuntersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop 44
Kristallinität 44
Reliktische Texturen 46
Bildung grösserer Körner 48
Carbonatreiche Einschlüsse 49
Texturänderungen während dem Brennen 50

Schlussfolgerungen für die Technologie 55

Literatur 58

ABSTRACT

Mineral reactions, occurring during firing of bricks and tiles were investigated with a high temperature X-ray diffractometer attachment. Structural changes were studied with a scanning electronmicroscope.

The raw materials investigated were with one exception rather carbonate-rich. During firing the following reactions take place: dolomite and calcite decompose between 650 and 700°C; the clay minerals decompose between 800 and 900°C; crystalline CaO is formed between 650 and 700°C and disappears slowly above 800°C; gehlenite, containing about 20 mol.% Åkermanite, iron rich diopside, wollastonite and anorthite (triclinic and hexagonal) appear between 850 and 880°C, their amounts increase with temperature and firing time. For most brick composition gehlenite is a metastable phase that reacts ultimately with SiO_2 to form wollastonite, diopside and anorthite. Sanidine can be detected above 900°C. On firing fractions of the raw material with a grain size $<2\mu$, spinel is formed along with small amounts of anorthite, diopside and wollastonite. The bricks and tiles investigated are composed of about 70% crystalline material, often showing good crystal habits (size about $0{,}1\mu$). The rest of the material is X-ray amorphous, but no evidence of a liquid phase is present. Small amounts of liquid were observed in the fine-grained fractions ($<2\mu$), but only after heating to 1030°C.

The non crystalline material consists mainly of SiO_2 and Al_2O_3. Dimensional changes during firing can be correllated with mineralogical phase changes taking place. The yellow colour of bricks formed from carbonate-rich raw materials is the result of the solid solution of hedenbergite and acmite in diopside and of iron in gehlenite.

This study demonstrates that the rate of temperature increase during firing of bricks and tiles is very critical in the range (750 - 950°C) where most mineral reactions take place. For industrial fabrication of these materials the rate of increase should be carefully controlled in this temperature range.

Einleitung

Die vorliegende Arbeit bildet eine Fortsetzung der Untersuchungen an Tongesteinen, deren mineralogischer Aufbau im Hinblick auf ihre Verwendung als Ziegelrohstoff in früheren Arbeiten bestimmt wurden.

Über die beim Brennen stattfindenden Reaktionen zwischen den einzelnen reinen Komponenten aus denen ein Ziegelrohstoff aufgebaut ist, liegen zahlreiche Veröffentlichungen vor, die z.T. bei *Stegmüller* (1966) zusammengefasst sind. Über die Vorgänge, die sich beim Brennen in einem grobkeramischen Scherben aus natürlichen Ziegelrohstoffen abspielen, ist man heute noch vorwiegend auf Spekulation angewiesen.

Die oberste Brenntemperatur der meisten Ziegel und Backsteine liegt unterhalb 1050°C, so dass der Anteil einer Schmelzphase nur sehr gering sein kann und die Daten der bekannten Phasendiagramme (*Levin* etc. 1964/69) nur in den seltensten Fällen herangezogen werden können. Die Verfestigung

der grobkeramischen Produkte geschieht vor allem durch Reaktionen im festen Zustand. Wichtigste Faktoren bei solchen Festkörperreaktionen sind Temperatur, Aufheizgeschwindigkeit, die Anwesenheit einer Gasphase und die Reaktionsbereitschaft der Komponenten, die vor allem von der Oberfläche und von den Berührungsmöglichkeiten abhängt.

Die bisherigen Kenntnisse über die Mineralreaktionen, die sich beim Brennen im Ziegelscherben abspielen, wurden in erster Linie auf indirektem Wege mit dilatometrischen Untersuchungen und mit der Differentialthermoanalyse gewonnen. Die röntgenographische Bestimmung der entstandenen Mineralphasen erfolgte meist erst nach Abkühlen des Reaktionsproduktes. Röntgenographische Untersuchungen während dem Heizen sind u.a. durch *Grimm* und *Kulbicki* (1957) und *Kulbicki* (1958) für reine Tonmineralien, nicht aber für natürliche Mischungen durchgeführt worden. Bei der vorliegenden Arbeit stand die Eruierung der mineralogischen Veränderungen, die sich beim Brennen von natürlichen Ziegelrohstoffen aufweisen, im Vordergrund. Hierzu wurde die Methode der Heizdiffraktometrie gewählt, weil hier mineralogische Veränderungen während dem Aufheizen röntgenographisch sehr rasch und semiquantitativ erfasst werden können.

Die neue Möglichkeit die ungebrannten und gebrannten Ziegelscherben mit dem Rasterelektronenmikroskop anzuschauen, hat neue Wege zum Studium des für die Technologie wichtigen Gefüges eröffnet.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden im Rahmen des Forschungsprojekts Untersuchungen an Tongesteinen, Projekt Nr. 388 der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, durchgeführt.

Ausgangsmaterialien

Die Versuche mit der Heizkamera wurden in erster Linie mit industriell verwendeten Ziegel- und Backstein-Mischungen durchgeführt, und zwar mit der Ziegelmischung der Firma Passavant-Iselin und Cie. in Allschwil, der Backsteinmischung der A.G. Ziegelwerke Horw-Gettnau-Muri in Horw, der Ziegelmischung der Ziegelei L. Gasser A.G. in Rapperswil und der Ziegelmischung des Dachziegelwerkes Frick. Ausserdem sind noch weitere Heizversuche mit dem Molasse-Material von Mettlen, sowie einer Mischung von Bänderton und Opalinuston, die bereits in den Arbeiten von *Iberg* (1971) und *Iberg, Peters, Mumenthaler* (1972) als Untersuchungsmaterial diente, unternommen worden.

Die meisten Schweizer Ziegeleien liegen geologisch gesehen im Jura oder in der Molasse. In Fig. 1 sind die Lokalitäten der in dieser Arbeit untersuchten Ausgangsmaterialien angegeben.

In einer früheren Veröffentlichung *(Peters,* 1969) sind die meisten der für die vorliegende Arbeit verwendeten Rohstoffe eingehend mineralogisch untersucht worden. Ihre Zusammensetzung sei hier nachfolgend noch kurz erwähnt:

Die Ziegelmischung von Allschwil enthält 28% Quarz, 16% Calcit, 4% Dolomit, 7-8% Feldspäte und noch Tonmineralien; letztere setzen sich wie folgt zusammen: Illit 55%, Chlorit 10-15%, Kaolinit 10%, Montmorillonit 20%.

Die Ziegelmischung von Inwil besteht aus 23% Quarz, 13% Calcit, 4% Dolomit, 8% Feldspat und ausserdem Tonmineralien, die sich folgendermassen zusammensetzen: Illit 50%, Chlorit 15% und Montmorillonit 35%.

Die Ziegelmischung von Rapperswil enthält 24% Quarz, 12% Calcit, 2% Dolomit, 12% Feldspat und noch Tonmineralien im Verhältnis von Illit 50%, Chlorit 30% und Montmorillonit 20%.

Die Backsteinmischung von Horw besteht zu 23% aus Quarz, 23% Calcit, 4% Dolomit, 3% Feldspat und relativ wenig Tonmineralien im Verhältnis von Illit 45%, Chlorit 10-15%, Kaolinit 10-15% und mixed-layer Mineralien 30%.

Die Ziegelmischung von Frick enthält 27% Quarz, 6% Calcit, 2-3% Dolomit, 6% Feldspat und viel Tonmineralien im Verhältnis: Illit 55%, Chlorit 5%, Kaolinit 30% und mixed-layer Mineralien 10%.

Der Molasselehm von Mettlen enthält 12% Quarz, 42% Calcit, 3% Dolomit, 2-3% Feldspat und dazu Tonmineralien im Verhältnis: Illit 40%, Montmorillonit 40-45%, Chlorit 5%, Kaolinit 10-15%.

Die Mischung aus Bänderton und Opalinuston enthält 18% Quarz, 25% Calcit, 3% Dolomit, 6% Feldspat und ausserdem Tonmineralien im Verhältnis: Illit 50%, Chlorit 30% und Kaolinit 30%.

Im Vergleich zu ausländischen Ziegelrohmaterialien enthalten die schweizerischen relativ viel Carbonat, was sich beim Brennen stark auf den Ablauf der Mineralreaktionen auswirkt.

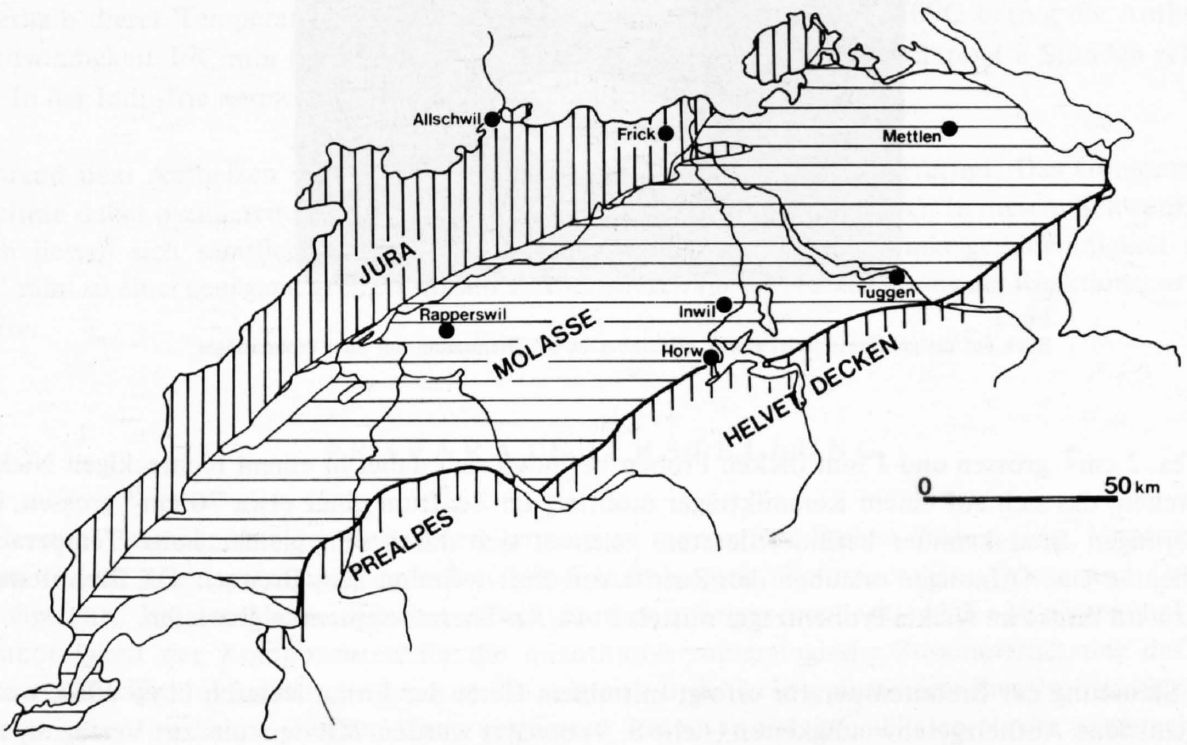


Fig. 1
Tektonische Kartenskizze mit eingetragenen Orten der Probenentnahme

Methodisches

Bei der vorliegenden Untersuchung standen vor allem röntgenographische Verfahren im Vordergrund. Sowohl die qualitative wie die quantitative Zusammensetzung der Ausgangs- und Endprodukte wurden mittels eines Diffraktometers ermittelt, wobei auch Guinier-Aufnahmen zugezogen wurden. Für die Untersuchungen der Vorgänge beim Brennen von Tongesteinen wurde eine Heizkamera eingesetzt, die das kontinuierliche Aufnehmen von Diffraktogrammen während dem Brennen erlaubten. Ausserdem wurde ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ Cambridge benützt.

APPARATUREN

Bei der Diffraktometer-Heizkamera handelt es sich um das Modell SX der Firma Tem-Pres, State College/Pennsylvania, die auf ein Philips-Goniometer montiert wurde. (Fig. 2)

Fig. 2
Blick auf die geöffnete Heizkamera; erkennbar ist der Brennraum mit dem Probenträger

Die ca. 2 cm^2 grossen und 1 mm dicken Proben befinden sich dabei in einem rechteckigen Nickelplättchen, das sich auf einem Keramikträger montiert im Zentrum einer etwa 70 cm^3 grossen, kugelförmigen Brennkammer befindet; letztere zeichnet sich durch sehr gleichmässige Temperaturgradienten aus. Öffnungen erlauben den Zutritt von Luft während dem Brennen. Die Brenntemperatur wird direkt im Nickel-Probenträger mittels Pt-Pt/Rh-Thermoelementen gemessen.

Die Steuerung der Brenntemperatur erfolgt mit einem Gerät der Firma Netzsch (Typ 406), wobei verschiedene Aufheizgeschwindigkeiten (siehe S. 9) benützt wurden. Mit dem uns zur Verfügung stehenden Schreiber war es anfangs nicht möglich, neben den einzelnen Reflexen und der Zeitmarkierung auch noch die Heiztemperatur automatisch aufzuzeichnen. Zur Kontrolle wurde deshalb in regelmässigen Zeitabständen die Temperatur gemessen und auf dem Diffraktogramm eingetragen.

Die sehr gleichmässige Aufheizgeschwindigkeit und die gemessenen Kontrolltemperaturen erlaubten bei der Auswertung der Diagramme eine exakte Interpolation der Brenntemperatur zu jedem beliebigen Zeitpunkt.

HEIZPROGRAMME

Da wir anfänglich nicht wussten, bei welcher Temperatur und in welchem Ausmasse beim Brennvorgang Mineralreaktionen stattfinden würden, heizten wir anfänglich einzelne Proben (monomineralische Proben und Mischungen) mit 10°C/min. auf, wobei wir alle 100°C ein Diffraktogramm aufnahmen, das letzte bei 1050°C. Es stellte sich dabei heraus, dass unterhalb 600°C keine Reaktionen stattfanden, abgesehen von der Wasserabgabe gewisser Mineralien.

Zusätzliche Vorversuche haben ergeben, dass die Aufheizgeschwindigkeit, sowie die Dauer der Haltezeit der Brenntemperatur einen Einfluss hat auf die mineralogische Zusammensetzung des gebrannten Endproduktes. Die Unterschiede beruhen allerdings im allgemeinen nicht auf der qualitativen, sondern auf der quantitativen Zusammensetzung. Bei grosser Aufheizgeschwindigkeit besteht offenbar die Gefahr, dass die Reaktionen "überfahren" werden, wobei sich dann während der Haltezeit die Unterschiede im gebrannten Produkt zwischen langsamem und raschem Aufheizen wieder ausgleichen (Fig. 9 und 10). Die Dauer der Haltezeit spielt dabei eine entscheidende Rolle.

Um unsere im Labor gebrannten Proben mit fabrikmässig gebrannten vergleichen zu können, musste unter ähnlichen Bedingungen wie in der Industrie gearbeitet werden. Dies gilt sowohl für die Präparateherstellung (siehe S. 9), wie auch für das Heizprogramm. Die untersuchten Proben wurden deshalb bis auf 550°C mit 10°C/min. aufgeheizt, was uns Zeit einsparte und durchaus zulässig war, da unterhalb dieser Temperatur keine Mineralreaktionen stattfinden. Ab 550°C betrug die Aufheizgeschwindigkeit 1°C/min bis 1050°C. Letztere Temperatur wurde dann während 8 Stunden gehalten. In der Industrie herrschen im allgemeinen ähnliche Bedingungen.

Während dem Aufheizen wurden kontinuierlich Röntgenaufnahmen angefertigt. Das Goniometer arbeitete dabei oszillierend im Bereiche von $2\theta = 17\text{-}34^{\circ}$ (Cu K_a-Strahlung). In diesem Schwenkbereich liessen sich sämtliche Mineralreaktionen erfassen, was bei der Winkelgeschwindigkeit von 2°C/min. zu einer genügend grossen Anzahl von Messdaten für die Aufzeichnung der Reaktionskurven führte.

PRÄPARATEHERSTELLUNG

Die ersten Versuche mit der Heizkamera wurden an monomineralischen Proben (Illit, Montmorillonit, Chlorit, Feldspäte) und einfachen Mineralmischungen (Tonmineralien, Quarz und Calcit) durchgeführt. Bei den Mischungen hat es sich deutlich gezeigt, dass der Grad der Mischung und der Feinkörnigkeit der Komponenten für die quantitative mineralogische Zusammensetzung des gebrannten Endproduktes entscheidend ist. So zeigten z.B. schlecht pulverisierte Ziegelrohstoffe nach dem Brennen im Labor jeweilen einen geringeren Anteil an Calciumsilikaten als die entsprechenden, industriell gebrannten Produkte, obwohl Ausgangsmaterial und Brennbedingungen anscheinend bei beiden Fällen identisch waren. Die Unterschiede zwischen Laborversuch und industriellem Prozess liegen offenbar darin begründet, dass beim modellmässigen Brennvorgang bei ungenügend

pulverisiertem Probenmaterial wohl der "Backstein" (= Probeplättchen) verkleinert wurde, nicht aber die Korngrösse der einzelnen Komponenten. Einzelne Mineralkörner – vor allem Calcit und Quarz – waren deshalb gegenüber den gleichen Körnern im echten Backstein relativ viel zu gross und nahmen infolge ihrer Reaktionsträgheit an den Mineralreaktionen kaum teil. Um vergleichbare Resultate zu erhalten, wurden deshalb alle Proben (sowohl die Backstein- und Ziegelmischungen, wie auch die Mineralmischungen für die Standards) vorgängig im Achatmörser gründlich fein pulverisiert. Bei so behandelten Proben traten keine Unterschiede ausserhalb der Fehlergrenze der quantitativen Mineralbestimmung zwischen industriell und labormässig gebrannten Proben mehr auf.

Es wurde auch untersucht, ob der Gehalt des Rohmaterials an Wasser einen Einfluss auf die Endzusammensetzung des gebrannten Produktes hat. Zu diesem Zweck wurde eine Probe feucht (wie in der Industrie) und trocken (lufttrockenes Ausgangsmaterial) mittels einer Pressvorrichtung in die Nickelprobenträger gepresst. Nach dem Brennen zeigten beide Proben sowohl qualitativ wie quantitativ gleiche mineralogische Zusammensetzung, so dass man wohl annehmen kann, dass der anfängliche Wassergehalt keine entscheidende Rolle für die mineralogische Zusammensetzung des Endproduktes spielt. Dagegen liess sich beobachten, dass die trocken verpressten Probenplättchen im ungebrannten Zustand sehr rasch Risse bekamen, was wohl auf Entspannungen des zusammengestauchten Mineralkörnergefüges zurückzuführen ist. Für unsere Versuche wurde das Probematerial stets feucht verpresst.

Auf die Herstellung der Präparate für die quantitative Bestimmung der mineralogischen Zusammensetzung der Proben wird weiter unten eingegangen.

QUALITATIVE MINERALBESTIMMUNG

Wegen der ausserordentlichen Feinkörnigkeit sowohl des ungebrannten wie des gebrannten Probenmaterials ist eine Bestimmung seiner mineralogischen Zusammensetzung mit optischen Hilfsmitteln nur sehr beschränkt möglich. Die Ermittlung der qualitativen, wie auch der quantitativen mineralogischen Zusammensetzung der untersuchten Proben erfolgte deshalb mit röntgenographischen Methoden. Dazu wurde ein Philips-Diffraktometer (CuKα-Strahlung), sowie eine Guinier-Kamera nach de Wolff (Fe-Strahlung) eingesetzt. Bei allen Bestimmungen wurden stets beide Röntgenverfahren angewandt, wodurch sich eine gegenseitige Kontrolle und Sicherung der ermittelten Resultate ergab.

Da die mineralogische Zusammensetzung der ungebrannten Proben bereits früher einmal ermittelt worden ist *(Peters,* 1969), und wir für die Brennversuche genau das gleiche Probenmaterial benutzten, konnte auf eine Wiederholung dieser Bestimmungen verzichtet werden.

Für die Ermittlung des Mineralbestandes der gebrannten Endprodukte wurden die mit 10°C/min. aufgeheizten, und 8 Std. lang bei 1050°C gehaltenen Proben nach ihrer Abkühlung und anschliessender Pulverisierung im Bereich von $2\,\theta = 2\text{-}50^{\circ}$ in einer gewöhnlichen Diffraktometerkamera geröntgt. Eine solche war für diesen Zweck der Heizkamera vorzuziehen, da dadurch eine um ein Vielfaches höhere Intensität *) der Reflexe zu erreichen war. Dennoch ergaben sich anfänglich Schwierigkeiten bei der Identifikation der einzelnen Reflexe, die z.T. durch Überlagerung von Reflexen verschiedener Mineralien, z.T. durch verfälschte oder abnorme Intensitäten (infolge von Orientierungseffekten der neugebildeten Mineralien?) oder durch das Auftreten nicht erwarteter Mineralphasen

*) Bei der Heizkamera wird ein grosser Teil der Strahlungsenergie durch das Berylliumfenster absorbiert.

bedingt waren. Durch Vergleichen mit Röntgenaufnahmen einfacherer Mineralgemische ist es uns aber gelungen, eindeutige Reflexe den entsprechenden Mineralien zuzuordnen. Grosse Schwierigkeiten ergaben sich vor allem bei der Bestimmung des Mineralbestandes der gebrannten Fraktion $<2\mu$. Wegen dem geringen Anteil an kristallinem Material in diesen Proben, war die Intensität der Reflexe der einzelnen Mineralien im allgemeinen sehr schwach; die "peaks" ragten häufig kaum aus dem Untergrund hervor. Zusammen mit den zugehörigen Guinier-Aufnahmen liessen sich die Diffraktogramme jedoch mit einiger Sicherheit interpretieren. In Fig. 3 sind 2 Diffraktogramme mit entsprechender Bezeichnung der Reflexe abgebildet.

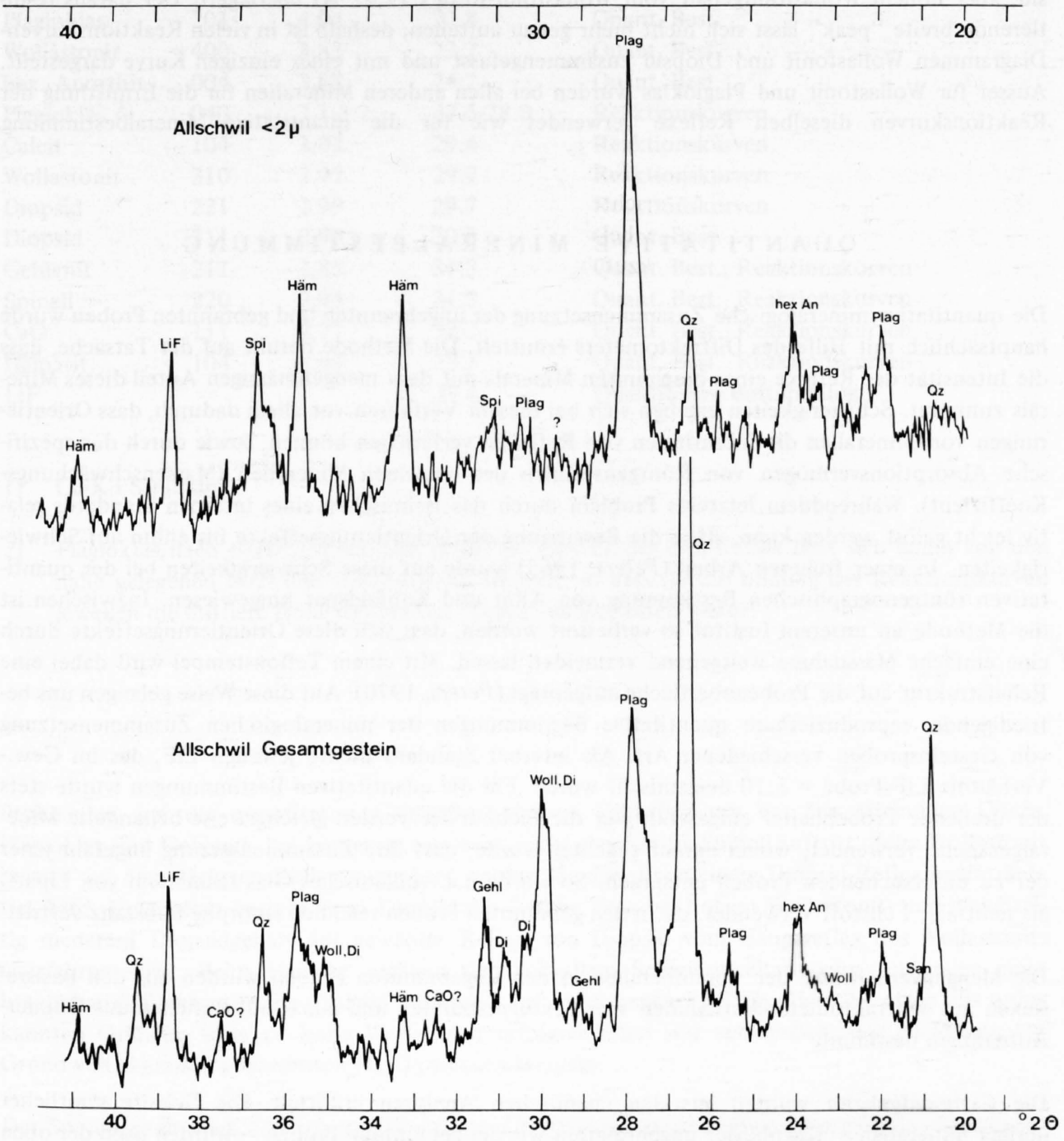


Fig. 3
Diffraktogramme der Proben "Allschwil $<2\mu$" und "Allschwil-Gesamtgestein" mit den identifizierten Reflexen. Zu beachten sind die z.T. geringen Grössenunterschiede zwischen Reflex-peak und Untergrund, vor allem bei der Fraktion $<2\mu$. CuKα-Strahlung, 40 kV, 24 mA, Nickelfilter, drehender Probenhalter.

Die Ermittlung der Reaktionskurven (Fig. 4 bis Fig. 10) erfolgte durch Auftragen der gemessenen "peak"-Höhen der Reflexe der beteiligten Mineralien gegen die Temperatur. Wegen dem kleinen Schwenkbereich der oszillierenden Kamera (2θ=17-34°) stand uns nur eine beschränkte Anzahl von Reflexen zur Verfügung; ausserdem war darauf zu achten, dass die zu messenden "peaks" möglichst hohe Intensitäten aufwiesen und nicht von Reflexen fremder Mineralien überlagert wurden. Beim Wollastonit allerdings nahmen wir für die Ermittlung seiner Reaktionskurve eine mögliche Beeinflussung des zu messenden Reflexes durch einen solchen von Diopsid zugunsten einer wesentlich besseren Intensität in Kauf. So wird der stärkste Diopsid-Reflex bei 2,99 Å bei niederem Diopsid, aber hohem Wollastonitgehalt vom Wollastonit-Reflex (2,97 Å) überlagert. Der daraus resultierende breite "peak" lässt sich nicht mehr genau aufteilen; deshalb ist in vielen Reaktionskurven-Diagrammen Wollastonit und Diopsid zusammengefasst und mit einer einzigen Kurve dargestellt. Ausser für Wollastonit und Plagioklas wurden bei allen anderen Mineralien für die Ermittlung der Reaktionskurven dieselben Reflexe verwendet wie für die quantitative Mineralbestimmung.

QUANTITATIVE MINERALBESTIMMUNG

Die quantitative mineralogische Zusammensetzung der ungebrannten und gebrannten Proben wurde hauptsächlich mit Hilfe des Diffraktometers ermittelt. Die Methode beruht auf der Tatsache, dass die Intensität der Reflexe eines bestimmten Minerals mit dem mengenmässigen Anteil dieses Minerals zunimmt. Schwierigkeiten ergeben sich bei diesem Verfahren vor allem dadurch, dass Orientierungen von Mineralien die Intensitäten von Reflexen verfälschen können, sowie durch das spezifische Absorptionsvermögen von Röntgenstrahlen der einzelnen Mineralien (Massenschwächungs-Koeffizient). Währenddem letzteres Problem durch das Beimischen eines internen Standards relativ leicht gelöst werden kann, stiess die Beseitigung der Orientierungseffekte bis anhin auf Schwierigkeiten. In einer früheren Arbeit *(Peters,* 1965) wurde auf diese Schwierigkeiten bei der quantitativen röntgenographischen Bestimmung von Albit und Kalifeldspat hingewiesen. Inzwischen ist die Methode an unserem Institut so verbessert worden, dass sich diese Orientierungseffekte durch eine einfache Massnahme weitgehend vermeiden lassen. Mit einem Teflonstempel wird dabei eine Reliefstruktur auf die Probenoberfläche aufgeprägt *(Peters,* 1970). Auf diese Weise gelangen uns befriedigende, reproduzierbare quantitative Bestimmungen der mineralogischen Zusammensetzung von Gesteinsproben verschiedener Art. Als interner Standard diente jeweilen LiF, das im Gew.-Verhältnis LiF/Probe = 1:10 beigemischt wurde. Für die quantitativen Bestimmungen wurde stets der drehende Probenhalter eingesetzt. Für die Eichkurven wurden gleicherweise behandelte Mineralgemische verwendet, wobei darauf geachtet wurde, dass ihre Zusammensetzung ungefähr jener der zu untersuchenden Proben entsprach. So wurde u.a. vulkanisches Glas (Bimsstein von Lipari) als neutraler Füllstoff verwendet, da in den gebrannten Proben reichlich amorphe Substanz auftritt.

Die Mengenverhältnisse der Tonmineralien in den ungebrannten Proben wurden aus den Basisreflexen aus Diffraktometer-Aufnahmen von Texturpräparaten und aus (060)-Reflexen aus Guinier-Aufnahmen bestimmt.

Die Carbonatgehalte wurden aus den chemischen Analysen ermittelt. Die Gehalte sämtlicher übriger Mineralien – sowohl der ungebrannten wie der gebrannten Proben – wurden nach der oben erwähnten röntgenographischen Methode bestimmt. Besondere Schwierigkeiten ergaben sich hier vor allem bei der Wahl geeigneter Reflexe, wie dies bereits dargestellt wurde. Die für die röntgenographischen Auswertungen benutzten Reflexe sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tab. 1 Bei den röntgenographischen Untersuchungen benutzte Reflexe

Mineral	hkl	d (Å)	2θ [1]	Anwendung
Illit/Muscovit	002	4.97	17.8	Reaktionskurven
Illit	020	4.47	19.8	Quantitative Bestimmung
Quarz	100	4.26	20.8	Quant. Best., Reaktionskurven
Sanidin				Quant. Best. (Guinier-Aufn.)
Plagioklas	$20\bar{1}$	4.04	22.8	Quant. Best.
Wollastonit	400	3.83	23.2	Quant. Best.
hex. Anorthit	004	3.68	24.2	Quant. Best.
Plagioklas [2]	040	3.1-3.2	27.5-28.0	Reaktionskurven
Calcit	104	3.03	29.4	Reaktionskurven
Wollastonit	310	2.97	29.7	Reaktionskurven
Diopsid	221	2.99	29.7	Reaktionskurven
Diopsid	$\bar{3}11$	2.90	30.8	Quant. Best.
Gehlenit	211	2.85	31.3	Quant. Best., Reaktionskurven
Spinell	220	2.85	31.3	Quant. Best., Reaktionskurven
CaO	111	2.77	32.2	Quant. Best., Reaktionskurven
Hämatit	104	2.69	33.3	Quant. Best., Reaktionskurven
LiF			38.8	Quantitative Bestimmung

1) Cu-Kα Strahlung

2) Plagioklas, nach *GOODYEAR* und *DUFFIN* (1954); der 040-Reflex lässt sich kaum von den nahe gelegenen 002- und 220-Reflexen trennen, so dass für die Bildung der Reaktionskurven jeweilen die mittlere Höhe des breiten "peaks" ausgemessen wurde.

Problemlos war die quantitative Gehaltsbestimmung eigentlich nur bei den Mineralien Quarz, Plagioklas und Gehlenit, bei letzterem nur wenn nicht gleichzeitig Spinell auftritt. Beim Wollastonit musste auf den stärksten Reflex verzichtet werden, da dieser von einem Diopsid-Reflex beeinträchtigt wird. Umgekehrt besteht beim Diopsid die Gefahr, dass bei hohem Wollastonit- und gleichzeitig niederem Diopsidgehalt der gewählte Reflex von Diopsid vom Hauptreflex des Wollastonits überfahren wird. Beim Hämatit ergaben sich vor allem Schwierigkeiten beim Aufstellen einer brauchbaren Eichkurve. Eine solche basierend auf Mischungen mit Elba-Hämatit ergab aus unbekannten Gründen stets zu hohe Werte. Am erfolgreichsten war schliesslich eine Eichkurve auf Grund von chemisch analysierten Fe_2O_3-reichen Mergeln.

Der Spinellgehalt lässt sich nur in Gehlenit- und Wollastonitfreien Proben ermitteln, da alle drei Mineralien z.T. übereinstimmende Reflexe aufweisen. Bei den Gesamtgesteinsproben ist jedoch der Gehalt an Spinell, bei den Proben $<2\mu$ jener an Gehlenit (und Wollastonit) jeweilen so klein, dass er vernachlässigt werden kann und keine entscheidende Verfälschung der Resultate eintritt.

Ergebnisse der Heizversuche mit reinen Mineralien und deren Gemische

Um die Interpretation der Ergebnisse der Heizversuche an den Ziegelrohmaterialien zu verstehen, sind zuerst Experimente mit reinen Mineralien und mit Mischungen von solchen als Ausgangsmaterial durchgeführt worden. Vorerst wurden jene Mineralien gebrannt, aus denen die Ziegelrohstoffe aufgebaut sind. Anschliessend wurden auch Mineralphasen wie Gehlenit, Anorthit, Wollastonit und Sanidin, die in den gebrannten Produkten festgestellt wurden, in der Heizkamera aufgeheizt. Auf diese Weise wurden die Positionen und Intensitätsverhältnisse der Röntgenreflexe dieser Mineralien bei verschiedenen Temperaturen festgelegt. Dadurch liessen sich in den Gemischen die einzelnen Reflexe besser den zugehörigen Phasen zuordnen.

Montmorillonit. Als Ausgangsmaterial wurde Wyoming Bentonit und der Montmorillonit von Camp-Berteau gewählt. Wie auch *Grim* und *Kulbicki* (1957) schon feststellten, bleibt bis 850°C das Gerüst von Montmorillonit erhalten. Bei unseren Versuchen entstand aber schon bei 500°C zusätzlich Cristobalit, der sich in den Experimenten von *Grim* und *Kulbicki* erst zwischen 950 und 1200°C bildete. Bei 1050° war neben röntgenamorpher Substanz noch Plagioklas und Quarz vorhanden.

Illit. Der OECD-Standard aus dem Massif-Central bleibt bis etwa 950°C erhalten, wonach sich bei 1000°C Sanidin und etwas Spinell bildeten. Die von *Roy* (1949) beschriebene Bildung von $\gamma - \text{und}$ $\alpha - Al_2O_3$ konnte nicht bestätigt werden, ebensowenig wie die nach *Grim* und *Kulbicki* schon bei 850° beginnende Spinell-Bildung. Experimente mit feinstgemahlenem Muskovit (bis $<2\mu$) zeigten, dass die Struktur z.T. bis 1025°C erhalten bleibt und erst bei längeren Brennzeiten zerfällt.

Kaolinit. Über die Natur der Zerfallprodukte von Kaolinit zwischen 550 und 850°C gehen die Ansichten der verschiedenen Autoren stark auseinander (*Grim* 1953). Bei unseren Versuchen mit dem Kaolinit von Cornwall waren bis 1000°C keine neuen Mineralphasen festzustellen.

Chlorit. Ein Chlorit mit mittlerem Fe-Gehalt aus einer Zerrkluft wurde auf eine Korngrösse $<2\mu$ gemahlen und in der Heizkamera aufgeheizt. Unsere Ergebnisse decken sich mit denen von *Brindley* und *Ali* (1955), die ab 850° Olivin als Neubildung nachweisen konnten.

Calcit + Illit. Wie bei reinen Calcitproben zerfällt das $CaCO_3$ bei 700°C und es entsteht CaO. Bei etwa 900° bildet sich Anorthit, dessen Anteil ständig auf Kosten der amorphen Substanz und CaO zunimmt.

Quarz + Calcit. Beim Mischungsverhältnis 1:1 kann nach der Kristallisation von CaO bei 700° vorerst keine neue Phase nachgewiesen werden. Bei 850°C tritt dann Wollastonit auf. Auch bei längeren Haltezeiten war bei 1050°C immer noch Quarz und CaO vorhanden. Der Einfluss des Verhältnisses von Volumen zur Oberfläche der Edukte konnte bei dieser Mischung gut studiert werden. Wie *Kurcyck* und *Wuhrer* (1971) schon feststellten, wird die Ausbeute an Wollastonit mit zunehmendem Grad der Nassvermahlung der Ausgangsprodukte grösser.

Qualitativer Mineralbestand der gebrannten Produkte

Gehlenit $Ca_2Al_2SiO_7$. In den gebrannten Produkten von sehr carbonatreichen Ausgangsmaterialien und in Proben mit mittelgrossen Carbonatgehalten, die weniger hoch gebrannt wurden, ist der Gehlenit-Gehalt so gross, dass die meisten wichtigen Reflexe erkennbar sind. Es war so möglich, den Åkermanit ($Ca_2Mg_2Si_2O_7$) Anteil nach der Methode von *Neuvonen* (1952) mit Hilfe des Abstands der (213)- und (521)-Reflexe abzuschätzen. Die so erhaltenen Åkermanit-Gehalte schwanken in den untersuchten Proben zwischen 15 und 20 Mol.%. Ob auch Fe im Gitter vorhanden ist, kann mit dieser Methode nicht entschieden werden.

Diopsid $CaMgSi_2O_6$ ist praktisch in allen gebrannten Proben vorhanden. Aus den Abständen zwischen den Reflexen (221)-(310) und (131)-(310) und (131)-(22$\bar{1}$) lässt sich nach *Zwaan* (1955) die ungefähre Zusammensetzung der Klinopyroxene abschätzen. Nach dieser Methode und durch Vergleich mit Röntgendiagrammen analysierter Klinopyroxene ergeben sich Hedenbergit ($CaFeSi_2O_6$)-Gehalte um 20 Mol.%. Die Formel der beim Brennen entstandenen Klinopyroxene dürfte demnach etwa $CaMg_{0,8}Fe_{0,2}Si_2O_6$ sein, wobei in den meisten Fällen noch zusätzlich eine Acmit ($NaFeSi_2O_6$) Komponente vorhanden wäre.

Wollastonit $CaSiO_3$. In den meisten Fällen enthielten die gebrannten Proben zu wenig Wollastonit, um entscheiden zu können, ob auch die $CaSiO_3$-Modifikationen Para- und Pseudowollastonit vorliegen. Nach *Bowen* u.a. (1933) ist bei hohen Temperaturen eine grosse Mischbarkeit mit $CaFeSi_2O_6$ möglich. Die wenigen Röntgendaten des Wollastonits in den gebrannten Produkten deuten nicht auf einen grossen Ersatz von Ca durch Fe.

Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$. Trikliner Plagioklas wurde in allen gebrannten Produkten angetroffen. Er ist das häufigste Calcium-Silikat in den Ziegelscherben. In den tonreichen Ausgangsmaterialien sind die Plagioklas-Gehalte sehr gross; trotzdem ist es aber auch bei solchen Proben nicht möglich, den Albit-($NaAlSi_3O_8$)Gehalt röntgenographisch genau zu bestimmen, da die Plagioklase im Hochtemperaturzustand vorliegen.

Hexagonaler Anorthit ($CaAl_2Si_2O_8$) wurde in den meisten gebrannten Proben beobachtet. Vor allem in den Fraktionen $<2\mu$ ist der (004) Reflex bei 3.68 Å sehr stark ausgebildet. *Davis* und *Tuttle* (1952) synthetisierten diese $CaAl_2Si_2O_8$ Modifikation bei 1200°C.

Sanidin $(K,Na)AlSi_3O_8$. In vielen Proben entstand Sanidin, dessen Identifizierung nicht immer leicht war. In Guinier-Aufnahmen, wo der (20 $\bar{1}$)-Reflex neben dem (10$\bar{1}$0)-Reflex von Quarz sichtbar war, liess sich aus der Differenz dieser beiden Reflexe das Na/K Verhältnis *(Bowen + Tuttle,* 1955) gut abschätzen. Je nach Probe wurden Zusammensetzungen zwischen $K_{85}Na_{15}$ und $K_{70}Na_{30}$ erhalten.

Spinell $MgAl_2O_4$. In den gebrannten Fraktionen $<2\mu$ wurden meistens Reflexe bei 7.43 Å, 2.86 Å, 2.01 Å, und 1.55 Å angetroffen, die von einem Spinell herrühren. Die Gitterkonstanten, die um 8.08 Å liegen, deuten auf einen geringen Anteil Hercynit $FeAl_2O_4$.

Hämatit Fe_2O_3. Das für die rote Farbe der gebrannten Produkte verantwortliche Mineral Hämatit konnte in kleinen Gehalten in den karbonatarmen Proben nachgewiesen werden. Die benützten Reflexe (hohe d-Werte) gestatten nicht zu entscheiden, ob noch TiO_2 und Al_2O_3 im Hämatit-Gitter aufgenommen wurden.

Quantitativer Mineralbestand der gebrannten Produkte

Der Mineralbestand der im Dilatometer bei 1030-1050°C gebrannten Proben (Gesamtgesteinsproben, Fraktionen 2-6μ und $<2\mu$) wurde röntgenographisch quantitativ bestimmt. Ebenso wurde der Mineralbestand von industriell hergestellten Backsteinen und Dachziegeln quantitativ erfasst. Die Daten sind in Tabelle 2 zusammengefasst und auf Tafel 1 dargestellt.

Beim Vergleichen der mineralogischen Zusammensetzungen der im Labor gebrannten Proben mit jenen Steinen und Ziegeln aus der industriellen Fabrikation, fällt die generelle Übereinstimmung auf. Einige kleinere Unterschiede sind jedoch feststellbar. So weist die Dachziegelprobe von Rapperswil etwas weniger Quarz, dafür mehr Plagioklas als die entsprechende, im Dilatometer gebrannte Probe auf. Dasselbe ist auch bei der Backsteinprobe von Horw und der Dachziegelprobe von Frick der Fall. In der Dachziegelprobe Inwil ist dagegen mehr Quarz vorhanden als in der entsprechenden, im Dilatometer gebrannten Probe. Dagegen ist die im Labor gebrannte Probe von Allschwil identisch mit dem industriell hergestellten Dachziegel.

Die in der Heizkamera gebrannten Proben zeigen ähnliche Zusammensetzungen wie die Dilatometerproben.

Vergleicht man die gebrannten Proben der verschiedenen Lokalitäten untereinander, so heben sich die Produkte von Frick deutlich von allen anderen ab. Die Dachziegel und Backsteine von Frick weisen extrem niedere Gehalte an Wollastonit, Diopsid und Gehlenit auf. Dies ist auf den geringen Carbonatgehalt der Ausgangsmischung zurückzuführen. Aus dem gleichen Grund ist auch der Quarzgehalt der gebrannten Frick-Proben so hoch, da kein, oder nur wenig Quarz für die Bildung von Calcium-Silikaten verbraucht wird. Bei der carbonatreichen Mischung von Horw wird dagegen bei diesem Prozess so viel Quarz verbraucht, dass der Quarzgehalt der gebrannten Produkte deutlich niedriger ist als in der ungebrannten Ausgangsmischung (Tab. 2).

Ablauf der mineralogischen Veränderungen beim Aufheizen und während der Haltezeit

Im Hinblick auf die Tatsache, dass sowohl in Backsteinen wie auch in Dachziegeln neben grössern Mineralkörnern auch feinstes Tonmaterial auftritt, wurden von sämtlichen Proben neben dem Gesamtgestein auch die jeweilige Fraktion $<2\mu$ (und 2-6μ) mit dem Diffraktometer-Heizzusatz untersucht. Die heterogene Zusammensetzung und Struktur der Ziegel und Backsteine führt dazu, dass die Reaktionsbedingungen im Scherben nicht überall gleich sind. So besteht in gewissen Teilberei-

Tabelle 2

Resultate der röntgenographisch ermittelten mineralogischen Zusammensetzungen der ungebrannten Mischungen und der bei der Fabrikation (Bez. Fabrik) und im Labor gebrannten Ziegelprodukte (Angaben in Gew. %). DZ = Dachziegel. Beim Plagioklas handelt es sich um einen Feldspat, der vorwiegend aus Anorthit besteht.

			ungebrannt					gebrannt							
			Tonmin.	Quarz	Carb.	Feldsp.	Goeth.	Quarz	Plag	Woll.	Diops.	Gehl.	Hä.	Spi.	San.
Dachziegel (Labor)	<2μ	Allschwil	78	8	13	–	1	2	24	?	?	?	5	2	–
		Frick	91	4	4	–	1	2	10	?	?	?	5	3	–
		Horw (BS)	77	9	14	–	–	sp	17	?	?	?	3	3	–
		Inwil	82	3	10	–	5	2	20	5	?	sp	3	2	–
		Rapperswil	81	9	5	–	5	5	20	sp	?	?	5	6	–
	2 - 6μ	Allschwil						5	25	8	14	3	5	–	sp
		Frick						7	15	8	7	3	3	1	2
		Horw (BS)						3	32	10	15	2	2	–	–
		Inwil						7	29	9	15	?	2	3	–
		Rapperswil						8	14	?	sp	?	5	3	2
	Gesamtgest.	Allschwil	45	28	20	7		26	20	10	19	6	2	–	3
		Frick	61	25	8	6		31	17	4	5	3	4	–	3
		Horw (BS)	47	23	27	3		14	16	8	19	8	1	–	2
		Inwil	52	23	17	8		21	21	9	19	6	2	–	3
		Rapperswil	50	24	14	12		28	14	10	14	6	3	–	5
DZ (Fabrik)	Gesamtgest.	Allschwil						25	19	7	19	2	3	–	4
		Frick						26	9	6	8	4	5	–	sp
		Horw	keine Ziegelproduktion												
		Inwil						27	24	7	19	3	3	–	3
		Rapperswil						22	22	6	13	5	3	–	5
Backsteine (Fabrik)	Gesamtgest.	Allschwil	46	26	21	7		40	14	8	14	8	2	–	4
		Frick	58	25	10	7		16	22	5	7	3	6	–	3
		Horw	siehe unter Dachziegel (Labor)					10	15	8	23	2	1	–	2
		Inwil	41	29	22	8		21	12	5	21	8	2	–	3
		Rapperswil	42	27	20	11		17	14	7	15	8	sp	–	5

chen nur eine beschränkte Reaktionsbereitschaft der Komponenten; dies gilt namentlich für grössere Mineralkörner, die nur randlich mit der sie umgebenden Matrix, die vor allem aus ehemaligen Tonteilchen besteht, reagieren. Dementsprechend haben wir es in Bereichen der tonigen Matrix mit Teilsystemen zu tun, bei denen ganz andere Bedingungen herrschen als im Gesamtsystem.

Die nachfolgenden Ausführungen und Temperaturangaben gelten, wenn nicht speziell vermerkt, für Aufheizgeschwindigkeiten von 1° pro Minute, entsprechend den Brennbedingungen in den meisten Ziegeleien. In den Fig. 4 bis Fig. 10 sind die Ergebnisse dieser Heizdiffraktometer-Untersuchungen graphisch dargestellt.

REAKTIONSABLÄUFE

Nachfolgend sind die Prozesse des Mineralabbaues und -aufbaues, wie sie aus den Heizaufnahmen ersichtlich sind, besprochen.

Carbonatzerfall

Bei den meisten Proben beginnt ab 600°C eine leichte Intensitätsabnahme der Calcit-Reflexe. Die Umbiegung der Kurve, die den Anfang des Hauptzerfalls von Calcit angibt, liegt bei den Proben Horw, Frick, Inwil und Rapperswil bei etwa 650°C und bei den Proben Allschwil und Mettlen bei 600°C. Dieser Unterschied beruht auf der Korngrösse des Carbonates. Je feiner verteilt das Carbonat in der Probe vorhanden ist, desto früher tritt diese Umbiegung auf. In fast allen untersuchten Proben ist das Calcit-Gitter bei 700-710°C zerstört.

Die Zerstörung des Dolomit-Gitters beginnt schon vor 600° und ist bei etwa 650°C beendet (Fig. 4).

Auf die niedrigeren Zerfallstemperaturen von Carbonaten mit silikatischen Beimischungen gegenüber der Zerfallstemperatur von reinem Carbonat wurde bereits von *IBERG* (1971) hingewiesen. Nach ihm sind hierfür u.a. Reaktionen des Carbonats mit Kieselsäure verantwortlich. Im Falle der Probe "Mettlen" bestätigt sich diese Annahme, da parallel zum Carbonatzerfall eine Abnahme der Intensitäten der Quarz-Reflexe auftritt (Fig. 9).

Bei den andern untersuchten Proben Fig. 4-8 ist bei dieser Temperatur keine solche Quarz-Abnahme feststellbar. Quarz ist aber nicht der einzig mögliche Lieferant von Kieselsäure für die Reaktion mit Carbonat. So wird aus den bei dieser Temperatur schon teilweise zerfallenen Tonmineralien Kieselsäure und Aluminium freigesetzt, die mit Carbonat reagieren können.

Zerfall der Tonmineralien

Bei der gewählten Versuchsanordnung war es meistens nur möglich die (020)-Reflexe von Illit und Montmorillonit, die beide zusammenfallen, während dem Heizen zu verfolgen. Die Gehalte der Gesamtgesteinsproben an Chlorit und Kaolinit fallen neben den weit grösseren Gehalten an Illit + Montmorillonit wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, kaum ins Gewicht.

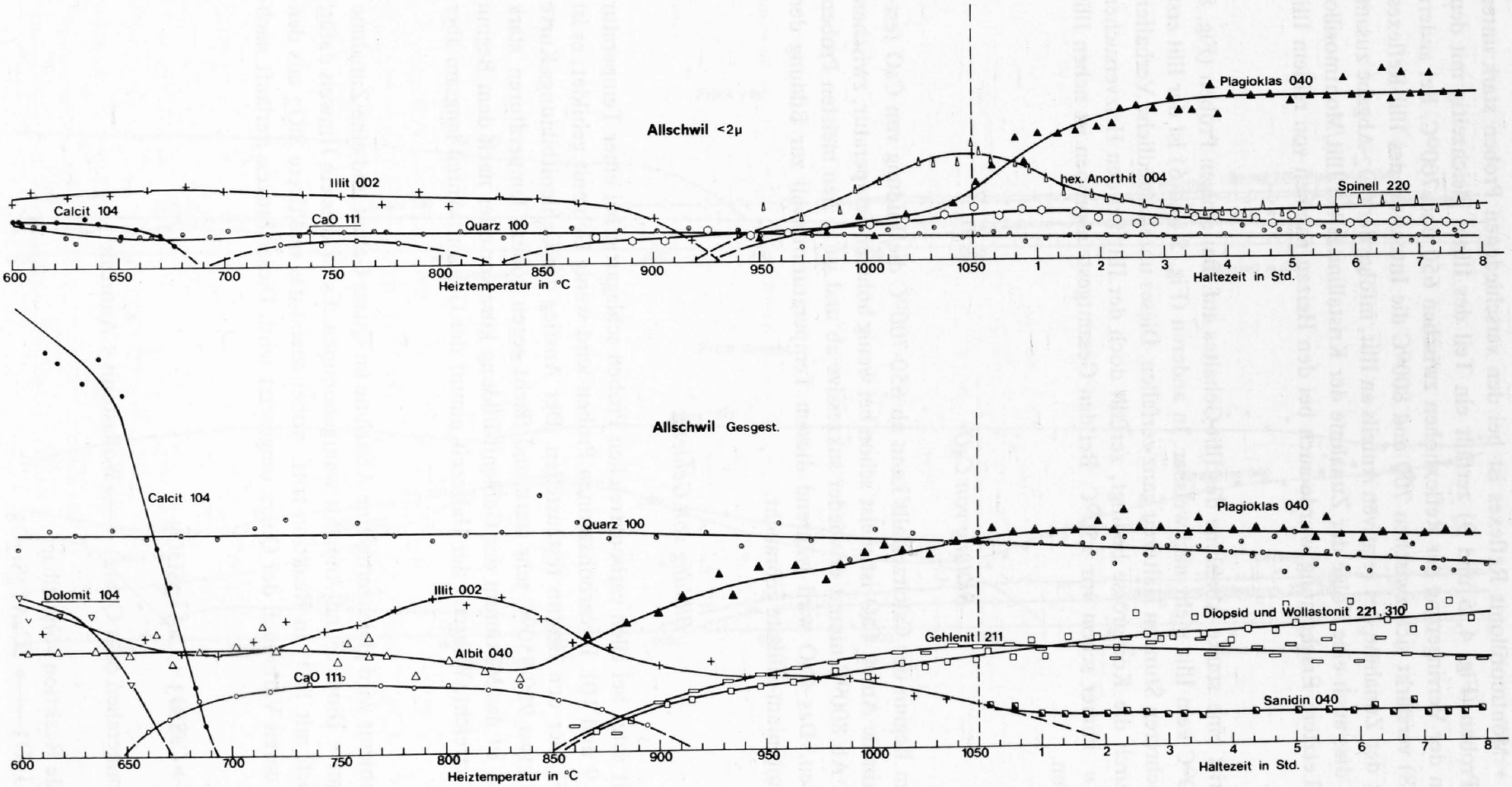


Fig. 4
Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes der einzelnen Mineralphasen beim Brennen der Proben "Allschwil $<2\mu$" und "A.-Gesamtgestein". Die Intensität der Reflexe (Ordinate) ist für alle Phasen im gleichen Masstab gezeichnet, was auch für die übrigen Reaktionskurven-Diagramme gilt.

Das Verhalten des Illit + Montmorillonit Reflexes ist bei den verschiedenen Proben stark unterschiedlich. Bei einigen Proben (Fig. 4, 5 und 9) zerfällt ein Teil des Illites gleichzeitig mit dem Carbonat, erkenntlich an der Verringerung der Reflexhöhen zwischen 650 und 700°C. Bei andern Proben (Fig. 6, 7 und 8) verstärkt sich zwischen 700 und 800°C die Intensität des Illit-Reflexes; dies hängt einerseits mit der Zunahme des relativen Anteils an Illit, infolge der CO_2-Abgabe zusammen, anderseits aber ist dies auch eine Folge der Zunahme der Kristallinität bei Illit/Montmorillonit Wechsellagerungen. Letztere Erscheinung wurde auch bei den Heizaufnahmen von reinem Illit beobachtet.

Ab 800°C bis 850°C tritt eine starke Abnahme des Illit-Gehaltes auf. Bei einigen Proben (Fig. 8 und 9) ist schon bei 900°C kein Illit mehr nachweisbar. In anderen (Fig. 5 und 6) ist der Illit erst bei 1050°C und nach mehreren Stunden Haltezeit ganz zerfallen. Dieses unterschiedliche Verhalten von Illit ist zum Teil durch die Korngrösse bedingt, zerfällt doch der Illit bei den Heizversuchen mit den Fraktionen $<2\mu$ immer schon vor 950°C. Bei den Gesamtgesteinsproben ist neben Illit noch viel Sericit vorhanden.

Bildung von CaO

Etwa gleichzeitig mit dem Beginn des Calcitzerfalls kann ab 650-700°C die Bildung von CaO festgestellt werden. Der maximale Anteil CaO ist meist schon bei wenig höherer Temperatur, zwischen 700 und 750°C erreicht. Ab 800°C nimmt er wieder sukzessive ab und ist in den meisten Proben über 900°C verschwunden. Das CaO wird während diesem Temperaturintervall zur Bildung der Calcium- und Calcium-Aluminium-Silikate gebraucht.

Bildung von Gehlenit

Die Bildung von Gehlenit setzt bei allen carbonatreichen Proben schlagartig bei einer Temperatur von 860-880°C ein (Fig. 9 und 10). In carbonatarmen Proben wird wenig Gehlenit gebildet; es ist deshalb schwierig (Fig. 5) hier den Beginn festzustellen. Der Anstieg der Gehlenitbildungs-Kurve (Fig. 4, 9 und 10) ist bis etwa 900-950°C sehr stark und flacht gegen höhere Temperaturen stark ab. In den meisten Proben ist das Maximum der Gehlenit-Bildung kurz vor oder nach dem Beginn der Haltezeit bei 1050°C erreicht. Während der Haltezeit nimmt der Gehlenit-Anteil langsam aber stetig ab.

Mit der Abnahme von Gehlenit wird gleichzeitig eine Abnahme im Quarz-Gehalt und eine Zunahme der Anteile von Wollastonit + Diopsid und Anorthit wahrgenommen. Es ist dies ein Hinweis dafür, dass Gehlenit offensichtlich mit SiO_2 in Reaktion tritt, wobei zuerst das reaktivere SiO_2 aus den Tonmineralien und nach deren Verbrauch der Quarz umgesetzt wird. Dieser Prozess verläuft nach der Reaktion:

$$Ca_2Al_2SiO_7 + 2SiO_2 \longrightarrow CaSiO_3 + CaAl_2Si_2O_8$$

Gehlenit + SiO_2 (aus Tonmineralien oder Quarz) $\longrightarrow$ Wollastonit + Anorthit

Zusätzlich ist noch folgende Reaktion vorstellbar:

$$Ca_2Al_2SiO_7 + 3SiO_2 + Al_2O_3 \longrightarrow 2CaAl_2Si_2O_8$$

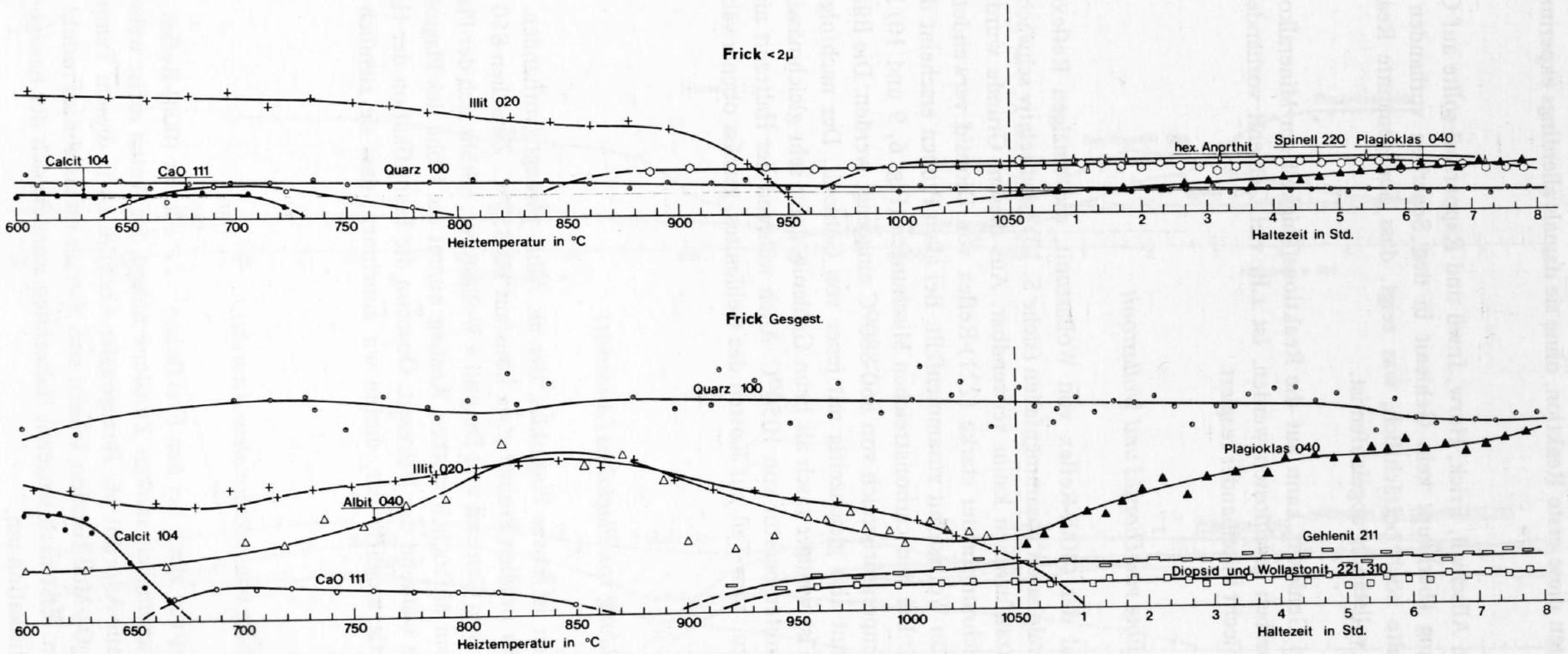


Fig. 5
Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes der einzelnen Mineralphasen beim Brennen der Proben "Frick $<2\mu$" und "Frick-Gesamtgestein". Um ein übersichtlicheres Bild zu erhalten, sind die Kurven von hex. Anorthit und Spinell im Diagramm der Fraktion $<2\mu$ parallel zur Abszisse verschoben worden; die dünne Linie stellt die neue Bezugslinie dar.

Jander und *Petri* (1938) postulierten diese erste Reaktion, ohne sie damals allerdings experimentell nachweisen zu können.

Bei den einzelnen Mischungen von Allschwil, Frick, Horw, Inwil und Rapperswil sollte auf Grund ihrer chemischen Zusammensetzung überhaupt kein Gehlenit in den Scherben vorhanden sein. Trotzdem sind die Gehlenit-Gehalte noch beträchtlich, was zeigt, dass obengenannte Reaktion trotz längerer Haltezeit noch nicht vollständig abgelaufen ist.

Aus der Menge noch vorhandenen Gehlenits kann auf die Reaktionsfähigkeit der Mineralkomponenten im betreffenden Ziegelscherben geschlossen werden. Ist z.B. viel Gehlenit vorhanden, so haben die Mineralkomponenten schlecht miteinander reagiert.

Bildung von Diopsid und Wollastonit

Der ($\bar{3}11$)-Reflex von Diopsid und der (400)-Reflex von Wollastonit, die einzigen Reflexe die nicht mit denjenigen anderer Mineralphasen zusammenfallen (siehe S. 13), sind relativ schwach und daher für die Auswertung der Heizaufnahmen kaum verwendbar. Aus diesem Grunde wurde für fast alle Heizdiffraktometer-Aufzeichnungen der starke (221)-Reflex von Diopsid verwendet, der allerdings mit dem (320)-Reflex von Wollastonit zusammenfällt. Bei allen Proben erscheint dieser Reflex zwischen 850° und 900°C. Bei den carbonatreichen Mischungen (Fig. 6, 9 und 10) kann dieses erste Auftreten auf einen Temperaturbereich von 860-880°C eingeengt werden. Die Bildung von Diopsid und Wollastonit beginnt also gleichzeitig mit jener von Gehlenit. Der nachfolgende Anstieg der Intensität des Reflexes ist weniger rasch als beim Gehlenit, dafür sehr gleichmässig bis zur Erreichung der maximalen Brenntemperatur von 1050°C. Auch während der Haltezeit nimmt der Diopsid + Wollastonit-Gehalt zu, zum Teil auf Kosten des Gehlenites, gemäss obenerwähnter Reaktion.

Bildung von Plagioklas (Anorthit)

In den meisten Ausgangsmischungen ist etwas Plagioklas, der als Albit vorliegt, vorhanden. Die Höhe des (040) (002)-Reflexes bleibt in allen Proben etwa konstant bis 850°C. Zwischen 850 und 900°C, gleichzeitig mit der Bildung von Gehlenit und Diopsid + Wollastonit, erhöht sich der Plagioklas-Gehalt ziemlich stark. Nach dem anfänglich starken Anstieg nimmt die Höhe des Plagioklas-Reflexes nur mehr langsam zu, auch während der Haltezeit. Obschon die Identifikation der Hochtemperaturplagioklase nicht eindeutig möglich war, dürfen wir annehmen, dass sie ziemlich Ca-reich sind.

Bildung von hexagonalem Anorthit

Zwischen 850° und 900°C erscheint vor allem bei den Fraktionen $<2\mu$ oft der (004)-Reflex von hexagonalem Anorthit. Nach einer anfänglich starken Zunahme nimmt der Anteil meist während der Haltezeit zugunsten von triklinem Anorthit ab. Hexagonaler Anorthit ist in diesem Temperaturbereich nicht die stabile $CaAl_2Si_2O_6$ Modifikation, scheint sich aber als metastabiles Produkt aus den Tonmineralgerüsten ? zu bilden. Erst nach längeren Haltezeiten wandelt sich der hexagonale Anorthit in die stabilere trikline Modifikation um.

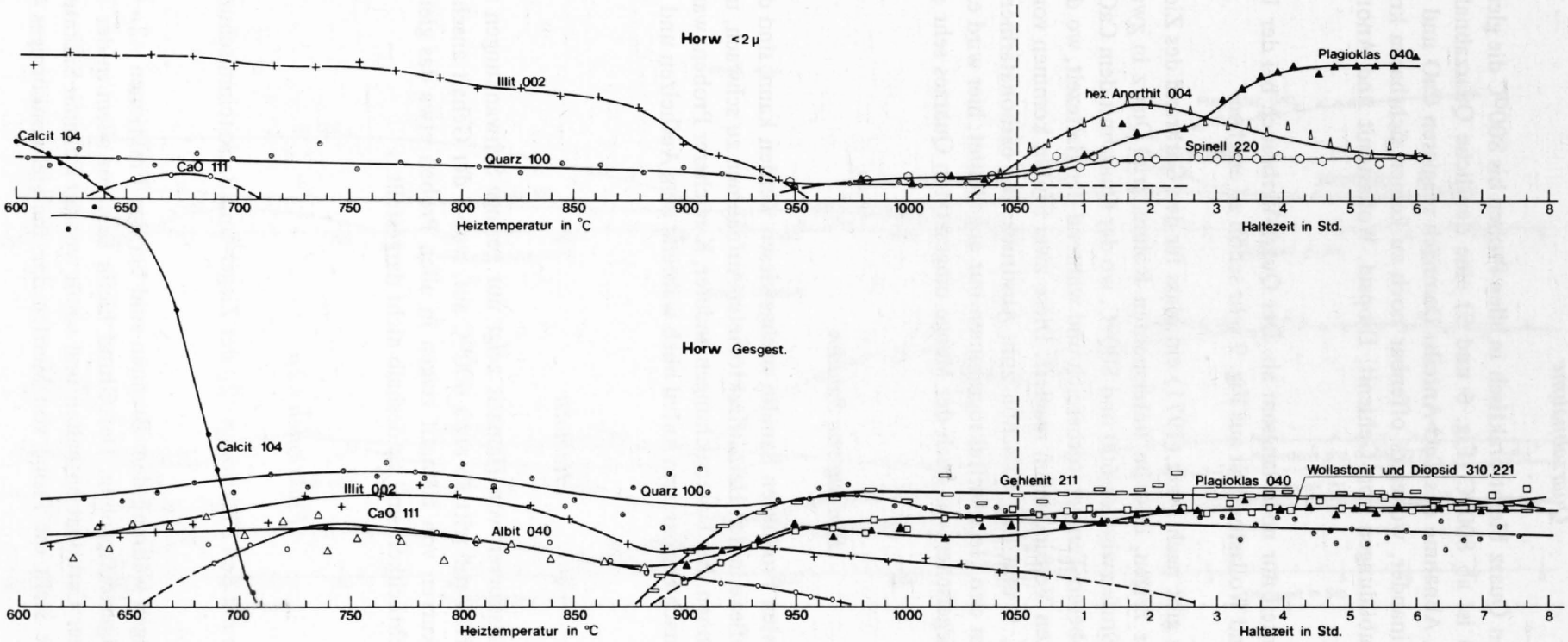


Fig. 6
Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes der einzelnen Mineralphasen beim Brennen der Proben "Horw $< 2\mu$" und "H.-Gesamtgestein".

Quarzabnahme

Die Höhe des (100)-Reflexes von Quarz bleibt praktisch in allen Proben bis 800°C die gleiche. Vor allem in Ca-reichen Mischungen ist ab 800°C (Fig. 6 und 9) eine deutliche Quarzabnahme feststellbar. Diese geht parallel zur Abnahme des CaO-Anteils. Demnach reagieren CaO und Quarz in diesem Temperaturbereich miteinander, wobei es offenbar noch zu keinen sichtbaren kristallinen Verbindungen kommt. Die Neubildungen von Gehlenit, Diopsid, Wollastonit und Anorthit sind erst ab 850°C feststellbar.

Ab 850°C nimmt der Quarz-Anteil nur noch langsam ab. Der Quarz-Verbrauch bei der Umwandlung von Gehlenit zu Anorthit und Wollastonit ist aus Fig. 9 sehr schön zu ersehen.

Die Menge umgesetzten Quarzes gibt nach *Iberg* (1971) ein Mass für den Garbrand des Ziegels. Mit Hilfe der Quarzbilanz konnte er zeigen, dass im untersuchten Rohmaterial Quarz in zwei Stufen umgesetzt wird: in einer ersten Stufe zwischen 600 und 800°C, wo der Quarz mit dem CaO reagiert und in einer zweiten Stufe im oberen Temperaturbereich und während der Haltezeit, wo der Quarz mit Gehlenit zu hohen silifizierten Verbindungen reagiert. Diese zwei Stufen kommen vor allem in den Heizdiffraktogrammen (Fig. 9 und Fig. 6) schön zum Ausdruck. Bei carbonatarmen Rohmischungen ist diese Erscheinung in den Heiz-Diffraktogrammen nur angedeutet; hier wird eine Beurteilung des Garbrandes eines Ziegelscherbens nach der Menge umgesetzten Quarzes sehr schwierig sein.

Bildung von Sanidin

Obschon in den meisten gebrannten Produkten Sanidin nachgewiesen werden kann, sind die Intensitäten der charakteristischen Reflexe in den Heizdiffraktometer-Aufnahmen zu schwach, um zuverlässig ausgewertet werden zu können. Bei Untersuchungen anderer, K-reicherer Proben, war Sanidin ab einer Temperatur von 900°C nachweisbar; sein Anteil blieb während dem Aufheizen und während der Haltezeit etwa konstant.

Hämatit

Der Verlauf der Reflex-Intensitätskurven von Hämatit zeigt nur geringe Schwankungen und lässt keine bindenden Aussagen zu. Hämatit tritt ab etwa 600°C auf, wobei der Gehalt anscheinend ± konstant bleibt. Die Intensitätskurven von Hämatit zeigen in allen Proben etwa das gleiche Bild. Zugunsten einer besseren Übersichtlichkeit sind sie deshalb nicht dargestellt.

Fraktionen $<2\mu$

Die Resultate der Brennversuche mit den Fraktionen $<2\mu$ der Ziegel- und Backsteinmischungen sind in den Fig. 4-8 dargestellt.

Die mineralogischen Veränderungen während dem Brennen sind bei den Fraktionen $<2\mu$ viel weniger auffällig als bei den Gesamtgesteinsproben. Der Grund hiefür liegt vor allem in der Tatsache, dass die $<2\mu$ -Proben viel weniger Carbonat enthalten und somit weniger Calcium Silikate gebildet werden können. Eine Ausnahme stellt die Probe von Mettlen dar, die viel feinkörniges Carbonat enthält.

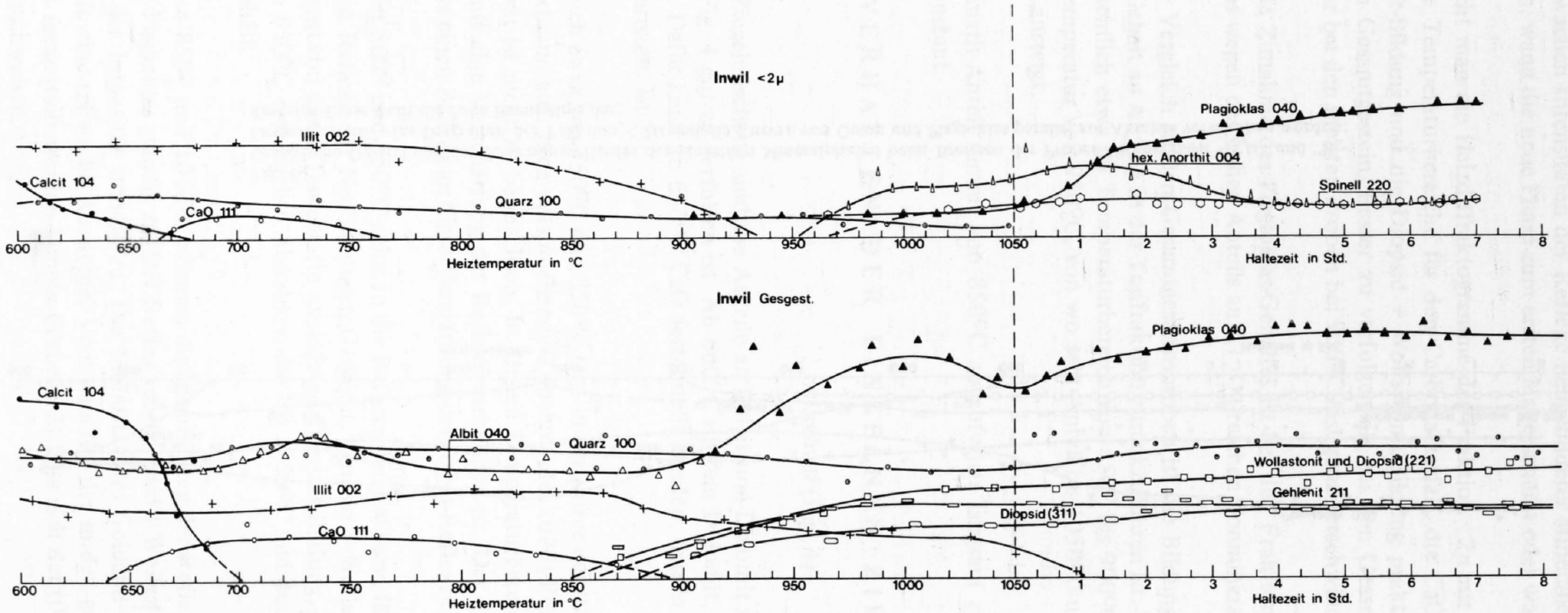


Fig. 7
Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes der einzelnen Mineralphasen während dem Brennen der Proben "Inwil $<2\mu$" und "Inwil Gesamtgestein".

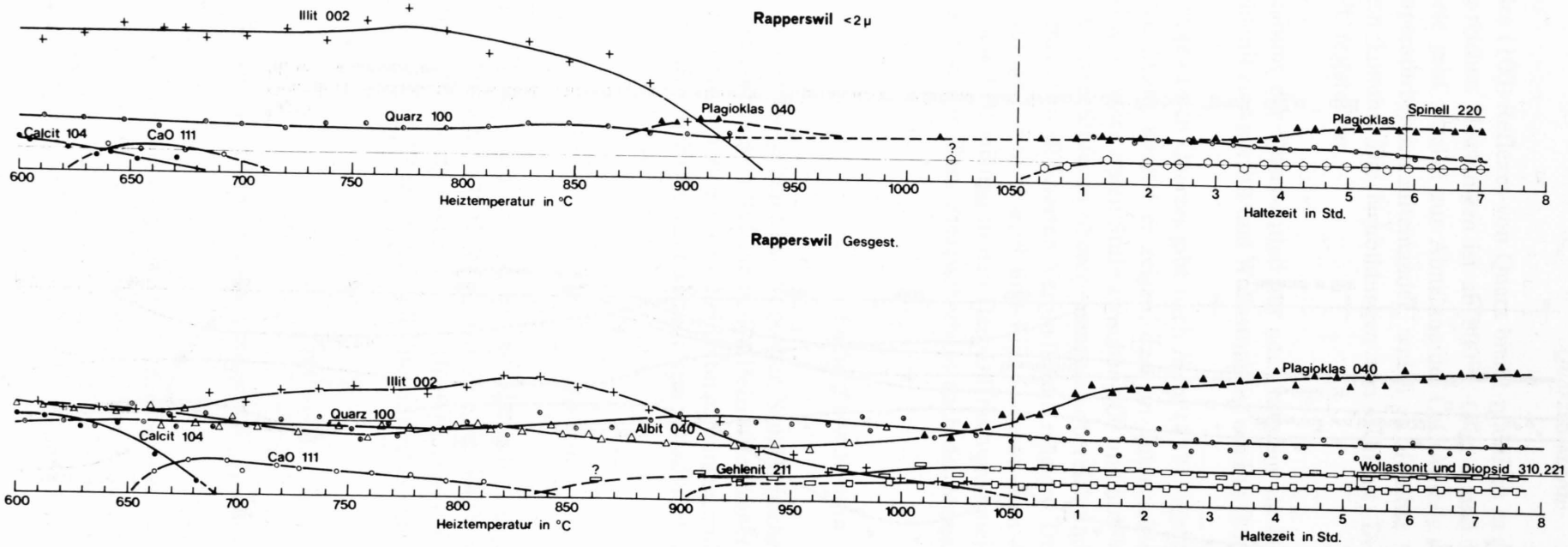


Fig. 8
Graphische Darstellung des Reaktionsverlaufes der einzelnen Mineralphasen beim Brennen der Proben "Rapperswil $<2\mu$" und "R.-Gesamtgestein". Im Diagramm der Fraktion $<2\mu$ sind die Kurven von Quarz und Plagioklas parallel zur Abszisse verschoben worden; die feine Linie stellt die neue Bezugslinie dar.

Die schwachen Intensitäten der Reflexe neugebildeter Mineralien machen es äusserst schwer zu entscheiden, wann die neue Phase zum ersten Mal erscheint oder wann eine Phase verschwindet.

Vergleicht man die Heizdiffraktogramme der Fraktion $<2\mu$ mit jenen der Gesamtgesteinsproben, so sind die Temperaturbereiche für den Carbonatzerfall, die CaO-Bildung und den CaO-Zerfall, die Gehlenit-Bildung und die Diopsid + Wollastonit-Bildung praktisch die gleichen wie beim entsprechenden Gesamtgestein. Besser zu verfolgen als bei den Gesamtgesteinsproben ist der Zerfall des Illits, der bei den meisten Proben bei 900°C fast ganz verschwindet.

Auch die Zunahme des Plagioklas-Gehaltes ist bei den Fraktionen $<2\mu$ meist sehr ausgeprägt (Fig. 4-8), was wegen des hohen Anteils an Al_2O_3-reichen Tonmineralien verständlich ist.

Neu im Vergleich zu den Gesamtgesteinsproben ist die Bildung von Spinell, was ebenfalls auf den hohen Gehalt an Al_2O_3 in der Tonfraktion zurückzuführen ist. Der Anfang der Spinell-Bildung liegt wahrscheinlich etwa im Temperaturbereich von 850° bis 900°C. Sicher nachweisbar ist Spinell bei einer Temperatur von 950°C, von wo sein Anteil bis 1050°C und während der Haltezeit nur unwesentlich ansteigt.

Der Hämatit-Anteil nimmt von 850°C an aufwärts langsam zu und bleibt während der Haltezeit etwa konstant.

VERHALTEN DER EINZELNEN ZIEGELMISCHUNGEN

Allschwil (Fig. 4)

In der Ziegelmischung sind die Anteile an Calcit und Dolomit relativ gross, sodass der Carbonatzerfall in Fig. 4 gut zu verfolgen ist. Ab 660°C ist kein Dolomit, und ab 700°C kein Calcit mehr vorhanden. Dafür kann ab 660°C CaO festgestellt werden, dessen maximaler kristallisierter Anteil bei 720°C erreicht ist.

Im Bereich zwischen 750°C und 850°C tritt in der Kurve des (004)-Reflexes von Illit und Muskowit ein Maximum auf. Eine entsprechende Zunahme des (020)-Reflexes von Illit + Muskowit + Montmorillonit ist nicht zu beobachten. In diesem Temperaturbereich nimmt die Kristallinität des Illites zu, womit eine Verschärfung der Reflexe verbunden ist. Der dehydratisierte Montmorillonit dürfte ebenfalls einen Beitrag an diese Verstärkung des (004)-Reflexes geben.

Zwischen 800° und 850°C nehmen die Reflexe von CaO und Illit deutlich ab. Ab 850°C erscheinen dafür die Reflexe der Neubildungen Gehlenit, Diopsid + Wollastonit. Auch der Reflex von Plagioklas nimmt von dieser Temperatur an, infolge Anorthit-Bildung, stark zu. Der (001)-Reflex von Quarz zeigt ab 850°C eine leichte Abnahme, die bis 1050°C und auch während der Haltezeit etwa gleich stark anhält.

Zwischen 850° und 1050°C nehmen die Intensitäten der Reflexe von Gehlenit, Diopsid + Wollastonit und Plagioklas ständig zu. Der Reflex von Diopsid + Wollastonit nimmt auch während der Haltezeit in der Intensität ständig zu. Die Intensität des Gehlenit-Reflexes dagegen zeigt während der Haltezeit eine schwache Abnahme. Vom Sanidin, der in den gebrannten Ziegelscherben in kleinen Mengen festgestellt werden konnte (Tabelle 2) liess sich der (040)-Reflex erst bei der Haltezeit eindeutig nachweisen.

Bei der Fraktion $<2\mu$ (Fig. 4) wird ab 700°C nur wenig CaO gebildet, da der Anteil an Calcit sehr gering war. Der (004)-Reflex von Illit nimmt zwischen 700 und 850°C in der Intensität ständig etwas ab. Zwischen 880° und 920°C ist die Abnahme sehr stark und ab 930°C kann dieser Reflex nicht mehr nachgewiesen werden.

Ab 940°C erscheinen der (040)-Reflex von Plagioklas und der (004)-Reflex von hexagonalem Anorthit. Bis 1050°C nehmen die Reflex-Intensitäten dieser beiden Calciumfeldspäte langsam zu. Während der Haltezeit bei 1050°C nimmt dann die Intensität des (004)-Reflexes des hexagonalen Anorthites wieder ab; jene des (040)-Reflexes des triklinen Anorthites dagegen stark zu. Offenbar hat sich hexagonaler Anorthit metastabil gebildet und sich anschliessend in die bei dieser Temperatur stabilere trikline Modifikation umgewandelt.

In dieser Probe kann Spinell zwischen 850° und 900°C beobachtet werden, dessen Anteil bis 1050°C ständig zunimmt. Nach 4 Std. Haltezeit scheint der Spinellgehalt wieder etwas abzunehmen.

Frick (Fig. 5)

Die geringe Carbonatmenge in der Ziegelmischung ist schon bei 670°C zerfallen und die hieraus gebildete Menge CaO dementsprechend gering. Zwischen 750° und 820°C schwächt sich der (111)-Reflex von CaO ab und ist ab 860°C nicht mehr nachweisbar.

Die Intensität des (002)-Reflexes von Illit + Muskowit nimmt zwischen 700° und 850°C infolge des Zusammenziehens der quellfähigen Zwischenschichten des Illites und der Illit/Montmorillonit-Wechsellagerungsstruktur etwas zu. Ab 850°C bis zum Anfang der Haltezeit bei 1050°C nimmt die Intensität dieses Reflexes ab, da hier das Gitter von Illit abgebaut wird.

Die Reflexe der neugebildeten Phasen Gehlenit und Diopsid + Wollastonit können erst ab 920°C eindeutig nachgewiesen werden, was aber nicht bedeutet, dass diese bei der Ziegelmischung von Frick später als bei den anderen Mischungen gebildet würden. Es ist die geringe Menge der Neubildungen, die eine genaue Bestimmung der Temperatur beim Einsetzen dieser Phasen verunmöglicht.

Der Verlauf des (040)-Reflexes von Plagioklas ist sprunghaft, was auf Orientierungseffekte (günstige Lage einzelner Feldspatkörner) zurückzuführen sein dürfte. Während der Haltezeit ist die ständige Zunahme des Plagioklasgehaltes eindeutig belegt.

Die Änderungen in der Höhe des Quarzreflexes sind gering, die Intensität nimmt aber mit der Temperatur und während der Haltezeit stetig ab.

Der Hämatit-Reflex nimmt ab 700°C bis 1050°C und während der Haltezeit deutlich zu. Diese Zunahme, vor allem im hohen Temperaturbereich, ist zum Teil auf die Erhöhung der Kristallinität und die Vergrösserung der Teilchen zurückzuführen. Eine ähnliche Erscheinung trifft man beim Hämatit-Reflex in der Heizaufnahme der Fraktion $<2\mu$.

Bei der Fraktion $<2\mu$ sind mit Ausnahme des Zerfalls einer kleinen Menge Calcit bis 800°C keine Änderungen der Mineralphasen zu beobachten. Von 800 bis 900°C nimmt die Intensität des (004)-Re-

flexes von Illit langsam ab, und von 950°C an verschwindet sie dann rasch. Dies ist auch aus dem Reflex bei 3.33 Å, der aus dem (101)-Reflex von Quarz und dem (003)-Reflex von Illit zusammengesetzt ist, ersichtlich.

Infolge des geringen Ca-Gehaltes dieser Fraktion $<2\mu$ sind die Mengen an Neubildungen von calciumreichen Phasen wie hexagonaler Anorthit, trikliner Anorthit, Diopsid und Wollastonit sehr gering. Sie können erst ab 1000°C in den Heizdiffraktogrammen nachgewiesen werden, was auch für die Phase Spinell zutrifft.

Bei dieser Probe ist die gebrannte Masse zu einem grossen Teil röntgenamorph.

Horw (Fig. 6)

Die grosse Menge Calcit in der Gesamtgesteinsprobe (Fig. 6) zerfällt in einem Temperaturbereich zwischen 650° und 710°C. Die hieraus entstandene Menge an kristallisiertem CaO ist bei 750°C am grössten und nimmt nachher langsam ab und kann ab 970°C nicht mehr nachgewiesen werden.

Nachdem der (002)-Reflex von Illit infolge Verbesserung der Kristallinität zwischen 650 und 800°C zugenommen hat, wird er anschliessend bis 900° rasch schwächer. Bei Temperaturen über 900°C, zu einem Zeitpunkt also da sich die Hauptmenge der neuen Calciumsilikate gebildet hat, nimmt die Intensität des Illit-Reflexes viel langsamer ab. Die Anwesenheit von relativ viel grobkörnigem Sericit in der Ausgangsmischung ist für diese Erscheinung verantwortlich.

Der Anfang der Neubildungen von Calciumsilikaten liegt im Temperaturbereich von 870-900°C. Das Maximum an Gehlenit tritt bei 970°C auf. Für Diopsid + Wollastonit und Anorthit ist bei der gleichen Temperatur der starke Anstieg beendet, doch nehmen ihre Anteile bis zum Schluss der Haltezeit noch weiter zu.

Der schwache Anstieg der Intensität des Quarzreflexes zwischen 650° und 700°C dürfte mit der CO_2-Abgabe zusammenhängen, da sich dadurch der relative Quarzanteil in der Probe vergrössert. Zwischen 800 und 1050°C und während der Haltezeit nimmt sein Gehalt stetig ab.

In der Fraktion $<2\mu$ (Fig. 6) ist Calcit schon bei 650°C zerfallen. CaO kann nur zwischen 650 und 700°C nachgewiesen werden. Die Höhe des Illit-Reflexes nimmt von 750°C an aufwärts deutlich ab; von 850°C an wird diese Abnahme noch ausgeprägter, bis der Reflex bei 950°C verschwindet.

Neubildungen sind bei der Fraktion $<2\mu$ eher spärlich; erst ab 1000°C kann etwas Anorthit nachgewiesen werden. Am Anfang der Haltezeit bildet sich relativ viel hexagonaler Anorthit, dessen Anteil aber nach 2 Std. Haltezeit (bei 1050°C) wieder zugunsten von triklinem Anorthit abnimmt.

Spinell bildet sich zwischen 800 und 900°C, wobei sein Anteil erst während der Haltezeit deutlich zunimmt.

Inwil (Fig. 7)

In der Gesamtgesteinsprobe (Fig. 7) zerfällt das Calcit-Gitter zwischen 650 und 700°C. Die Höhe des (111)-Reflexes des neugebildeten CaO bleibt zwischen 700°C und 780°C konstant, um nachher bis 900°C vollständig abzunehmen.

Zwischen 850 und 900°C erscheinen die Neubildungen Gehlenit, Diopsid und Wollastonit. Ab 900°C nimmt der (040)-Reflex des Plagioklases infolge der Neubildung von Anorthit stark zu. Kurz vor der Bildung dieser neuen Phasen wird der Illit-Reflex kleiner, verschwindet aber erst nach 1 Stunde Haltezeit bei 1050°C. Ab 1000°C und während der Haltezeit nimmt der Anteil an Gehlenit langsam zugunsten von Anorthit, Diopsid und Wollastonit ab.

Bei der Fraktion $<2\mu$ (Fig. 7) ist der Carbonat- und Quarz-Gehalt sehr niedrig, sodass bis 930°C nur das Verschwinden von Illit augenfällig ist. Im Bereich 850-950°C treten vereinzelt Reflexe von Diopsid und Wollastonit auf, die ihrer geringen Intensität wegen, nicht durchgehend verfolgt werden können. Ab 950°C treten sowohl hexagonaler, als auch trikliner Anorthit auf. Die Menge hexagonalen Anorthites vergrössert sich schneller als jene des triklinen Anorthites, wobei ein Maximum nach 1 Std. Haltezeit bei 1050°C erreicht wird. Anschliessend wird sein (004)-Reflex wieder schwächer, dafür nimmt der (040)-Reflex des triklinen Anorthites wieder zu.

Die Anwesenheit von Spinell kann in dieser Probe ab etwa 900°C vermutet werden und ist bei 1050°C eindeutig vorhanden.

Der Reflex von Hämatit vergrössert sich ab 650° bis 1050°C langsam.

Rapperswil (Fig. 8)

Die Heizaufnahmen der Gesamtgesteinsprobe (Fig. 8) und der Fraktion $<2\mu$ (Fig. 8) liessen sich wegen geringen Intensitäten schlecht auswerten; dies ist einenteils auf die Präparation der Probe und andernteils auf den hohen Eisengehalt derselben, der einen starken Untergrund bei den Röntgenaufnahmen verursacht, zurückzuführen. In der Gesamtgesteinsprobe tritt nach dem Calcit-Zerfall zwischen 650° und 690°C kristallisiertes CaO auf, das zwischen 700° und 850°C wieder abgebaut wird. Nach einer Intensitätszunahme zwischen 700° und 800°C wird der (002)-Reflex von Illit stetig kleiner, bis er ab 1050°C nicht mehr nachweisbar ist. Von den neugebildeten Calciumsilikaten wurde Gehlenit ab 860°C, sowie Diopsid + Wollastonit ab 920°C nachgewiesen. Der Plagioklas-Gehalt steigt von 1000° bis 1050°C und während der Haltezeit infolge der Bildung von Anorthit an.

Während der Haltezeit bleibt der (211)-Gehlenit-Reflex etwa gleich gross; der (221)-Diopsid + (320)-Wollastonit Reflex dagegen nimmt langsam zu.

Bei der Fraktion $<2\mu$ (Fig. 8) zerfällt im Bereich zwischen 620 - 700°C der Calcit und es kann der (111)-Reflex von CaO beobachtet werden. Deutlich sichtbar ist der Zerfall von Illit-Montmorillonit zwischen 750° und 930°C.

Bis 1050°C konnten nur vereinzelt Reflexe der Neubildungen Spinell und Plagioklas erkannt werden. Erst während der Haltezeit wurden sie durchgehend beobachtet.

Der (104)-Reflex von Hämatit ist im hohen Temperaturbereich sehr ausgeprägt.

Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Mineralreaktionen beim Brennen

Der Einfluss der Aufheizgeschwindigkeit auf die Mineralreaktionen kann sehr gut an Hand der Heizaufnahmen der Proben "Blauer Lehm Mettlen" und "Bänderton Mischung" verfolgt werden. Wegen den hohen Carbonatgehalten dieser Proben sind die Mineralreaktionen sehr ausgeprägt. Heizaufnahmen mit verschiedenen Aufheizgeschwindigkeiten sind in den Fig. 9 und 10 dargestellt. Es lassen sich nun je nach Temperaturbereich verschiedene Unterschiede feststellen:

Im unteren Temperaturbereich wird vor allem der Calcit-Zerfall bei höheren Aufheizgeschwindigkeiten nach höheren Temperaturen verschoben. Heizt man mit 10°C pro Minute auf, dann verschiebt sich die Zerfallskurve gegenüber den Aufnahmen mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 1°C pro Minute um etwa 100°C. Parallel zu der Verschiebung der Calcit-Zerfallskurve wird die Bildung von CaO ebenfalls um rund 100°C nach höheren Temperaturen verschoben.

Im mittleren Temperaturbereich, wo Calciumsilikate neu gebildet werden, sind die Temperaturverschiebungen weniger gross. Die Gehlenit-, Wollastonit- und Diopsid-Bildung setzt bei Aufheizgeschwindigkeiten von 10° pro Minute um rund 30°C später ein als bei Aufheizgeschwindigkeiten von 1° pro Minute. Die Zerfallstemperatur des Illites wird nur unwesentlich von der Aufheizgeschwindigkeit beeinflusst.

Hier sind Korngrösse und Kristallinität des Illits massgebend. Die maximale Menge Gehlenit erscheint bei rascher Aufheizung in einem etwas höheren Temperaturbereich als bei langsamer Aufheizung.

Würde man den Brennprozess nach Erreichen der Höchsttemperatur abbrechen, so wiesen die Scherben, die mit 10° pro Minute aufgeheizt wurden, einen kleineren Anteil an kristallisierten Phasen auf als jene, die mit 1° pro Minute aufgeheizt wurden. Ausserdem ist das Verhältnis von Gehlenit zu den höher silifizierten Phasen Anorthit, Diopsid und Wollastonit bei grösseren Aufheizgeschwindigkeiten grösser als bei kleineren. Dieser Unterschied gleicht sich meistens während der Haltezeit auf der maximalen Brenntemperatur wieder aus.

Deutung der Dilatometerkurven von Ziegelrohstoffen

Obschon die Dilatometrie zu den Standarduntersuchungsmethoden in der Grobkeramik gehört, ist die genaue Deutung der Dilatometerkurven oft umstritten. Vor allem im oberen Temperaturbereich war man für die Deutung der Dehnungen und Schwindungen weitgehend auf Spekulationen angewiesen. Die Ergebnisse der Heizdiffraktometer-Untersuchungen und die Gefügestudien mit dem Rasterelektronenmikroskop erlauben nun zum Teil eine eindeutige Interpretation. In Fig. 11 sind die Dilatometerkurven der für die Heizung verwendeten Ziegelmischungen dargestellt. Nach der grossen Dehnung bei 575°C, verursacht durch die $\alpha - \beta$ Umwandlung des Quarzes, tritt ab 700°C in den carbonatreichen Proben noch eine kleine Dehnung auf. In diesem Temperaturbereich finden im

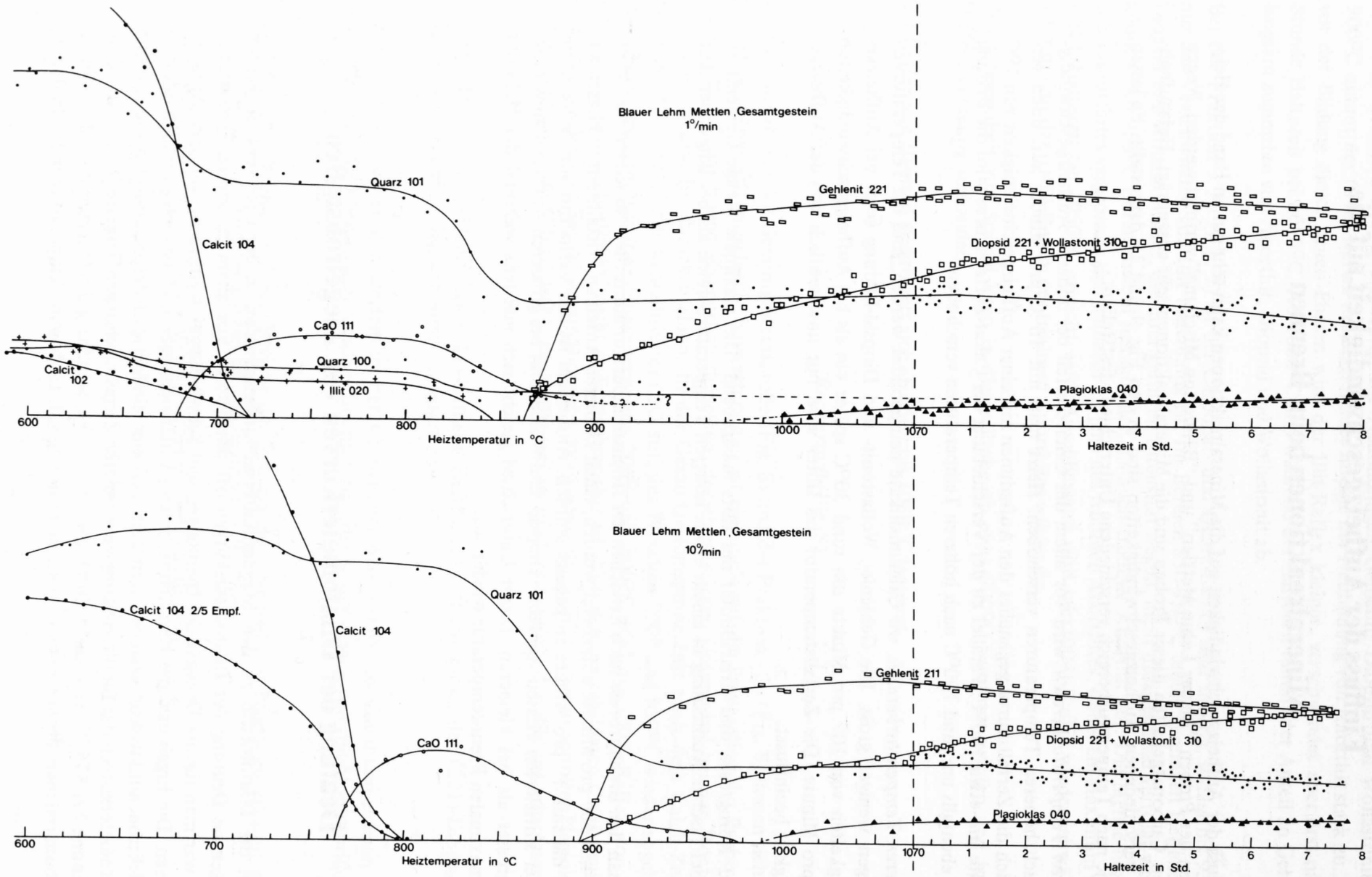


Fig. 9
Die Abhängigkeit des Reaktionsausmasses von der Aufheizgeschwindigkeit, gezeigt am Beispiel der Probe "Mettlen". Zu beachten ist die grössere Ausbeute an Ca-Silikaten im Temperaturbereich von 900–1050° C, wenn mit 1°/min. aufgeheizt wird.

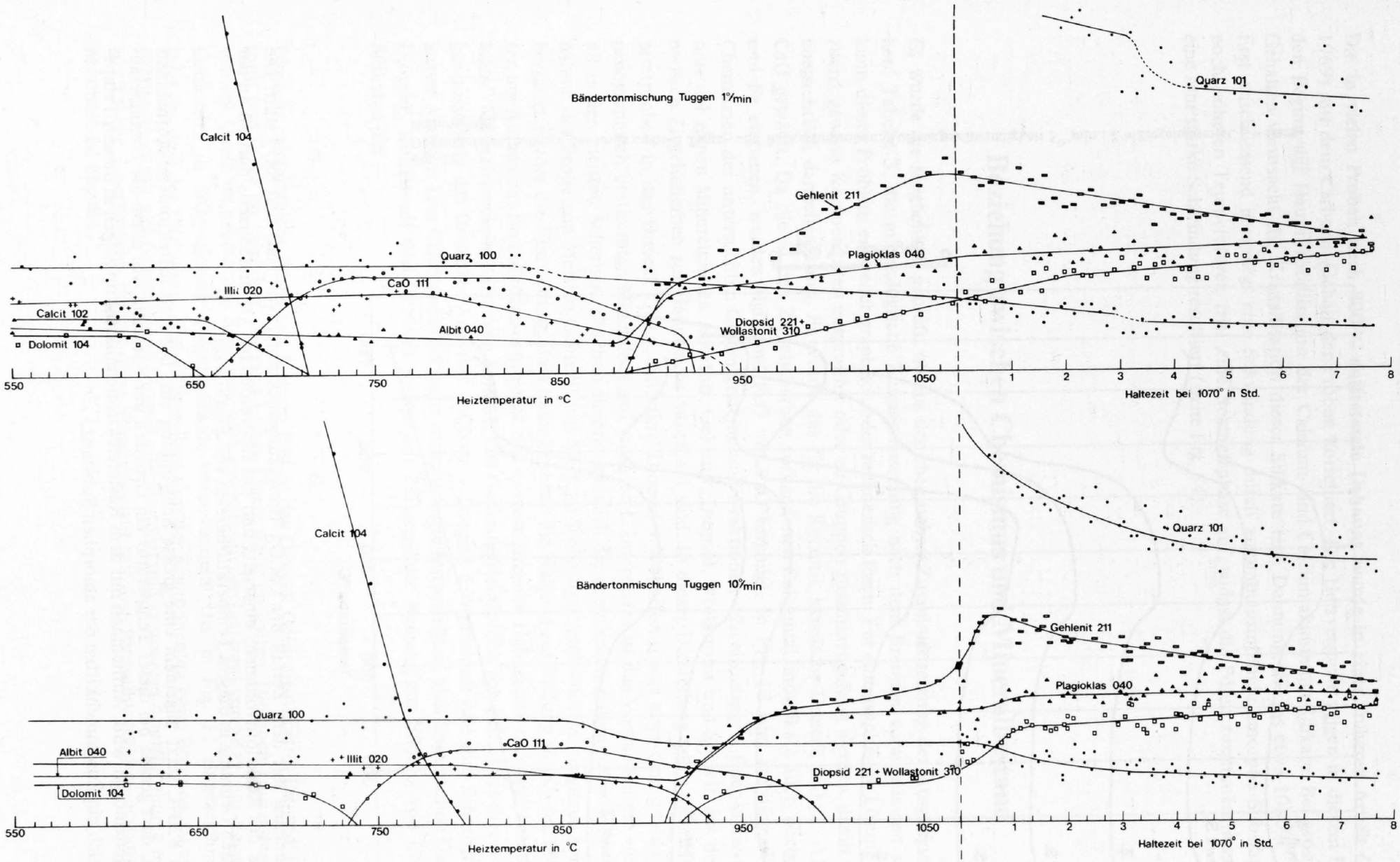


Fig. 10
Die Abhängigkeit des Reaktionsausmasses von der Aufheizgeschwindigkeit, gezeigt am Beispiel der Bändertonmischung. Bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 1°/min. nimmt die Menge an neugebildeten Ca-Silikaten schon im Temperaturbereich zwischen 900 und 1050° C kontinuierlich zu, währenddem sie bei 10°/min. vor allem während der Haltezeit sprunghaft zunimmt.

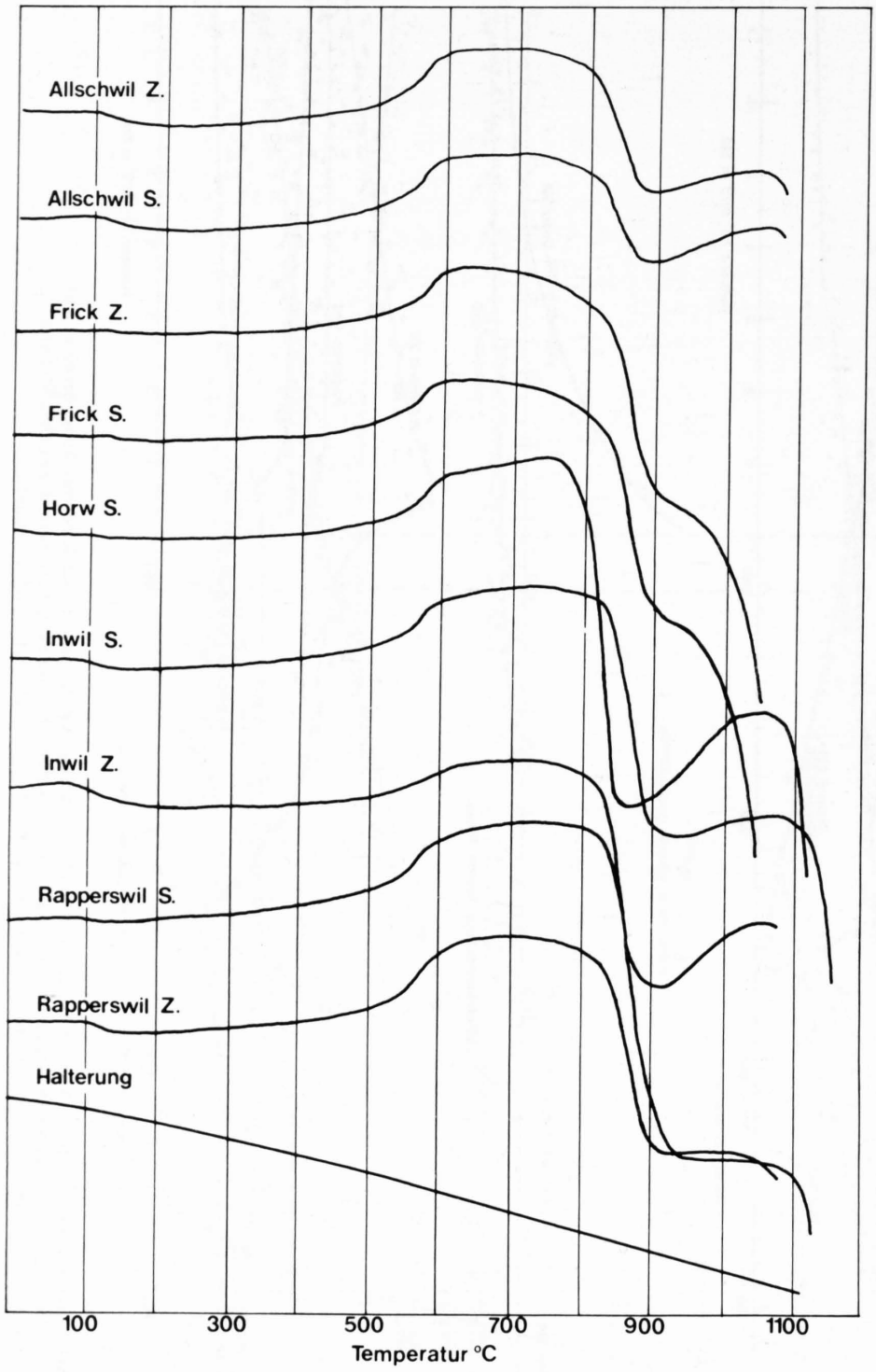


Fig. 11
Dilatometeraufnahmen der untersuchten Ziegel- und Backsteinproben. Aufheizgeschwindigkeit 5^{o}/min.; Z = Ziegelmaterial, S = Backsteinmaterial

Zusammenhang mit dem Zerfall der $CaCO_3$ Umsetzungsreaktionen von CaO und SiO_2 statt. Die Zunahme des Reaktionsvolumens einerseits und das freiwerdende CO_2 andererseits dürften an der thermischen Dehnung in diesem Temperaturbereich von Einfluss sein.

Bei etwa 820^{o}C setzt allgemein eine grosse Schwindung ein. Die Heizdiffraktometer-Aufnahmen geben an, dass gerade bei dieser Temperatur ein Grossteil der Substanz, vor allem die Tonmineralien, röntgenamorph wird. Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop zeigen in diesem Temperaturbereich ein Zusammenkitten der amorphen Substanz.

Die in vielen Proben nach 800°C auftretende Dehnung wurde in einer früheren Arbeit *(Peters,* 1969) mit dem Carbonat-Gehalt der Proben korrelliert. Die Heizversuche zeigen in diesem Bereich den Beginn der Hauptkristallisation der Calcium- und Calciumaluminium-Silikate. Bei grossen Ca-Gehalten verursacht die Kristallisation dieser Silikate eine Dehnung, die bis etwa 1080°C anhält. Erst anschliessend überwiegt eine Schwindung durch zusammensinternde amorphe Substanz. Bei noch höheren Temperaturen tritt eine Schmelzphase auf, sodass die Poren zusammenfliessen und eine sehr starke Schwindung resultiert (siehe Fig. 54).

Beziehung zwischen Chemismus und Mineralbestand

Es wurde die Möglichkeit geprüft, ob aus der chemischen Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien, Tabelle 3, die mineralogische Zusammensetzung nach dem Brennen vorauszusagen sei. Man kann dieses Problem entweder graphisch oder rechnerisch lösen. Für eine graphische Lösung müssen zuerst gewisse Komponenten ausgewählt oder zu Gruppen zusammengefasst werden, damit man sie übersichtlich darstellen kann. Es wurde das für die Keramik klassische Dreieck SiO_2 – Al_2O_3 – CaO gewählt. Da die in den Ziegelscherben vorhandenen Calciumalumosilikate auch noch das Mg und Fe einbauen, wurden MgO und FeO mit CaO vereinigt. In Fig. 12 sind auf diese Weise die Chemismen der untersuchten Gesamtgesteine und Fraktionen $<2\mu$ eingetragen. Ebenso der Chemismus der reinen Mineralphasen Anorthit, Gehlenit, Diopsid, Wollastonit und Spinell, aus denen die meisten Ziegelscherben zur Hauptsache aufgebaut sind. In dieser Darstellung fallen die meisten Gesamtproben in das Dreieck Quarz, Anorthit, Diopsid + Wollastonit, was etwa dem qualitativ-röntgenographisch bestimmten Mineralbestand entspricht. Interessant ist das Vorhandensein von Gehlenit in den meisten Scherben, obschon theoretisch nach der chemischen Zusammensetzung mit Ausnahme der Probe von Mettlen Gehlenit mit SiO_2 zu Wollastonit und Anorthit reagieren sollte. Dies bestätigt wieder die Feststellung, dass beim Brennen die Neigung zur Bildung von Ca-reichen Silikaten am Anfang des Brennprozesses gross ist und es trotz längeren Haltezeiten nicht ganz zu den "stabilen" Mineralvergesellschaftungen kommt. Die Gesamtgesteinsprobe von Frick liegt theoretisch sogar ausserhalb des Dreieckes Anorthit – Quarz – Diopsid + Wollastonit und ihre Scherben sollten ausser Anorthit kein Calcium-Silikat mehr enthalten. Die festgestellten, allerdings kleinen Gehalte an Diopsid, Wollastonit und Gehlenit weisen auf die genannte Neigung zur Bildung von Ca-reichen Silikaten hin.

Die sehr calciumreiche Probe von Mettlen fällt in das Dreieck Gehlenit-Anorthit-Diopsid + Wollastonit und sollte im "stabilen" Zustand keinen Quarz mehr enthalten. Die noch vorhandene Menge von 8% Quarz im gebrannten Scherben wäre ein potentieller Lieferant von SiO_2, um einen Teil des Gehlenites in SiO_2-reichere Calciumsilikate umzuwandeln. Der in Fig. 12 eingezeichnete Pfeil zeigt an, dass der Chemismus, bei völliger Reaktion der Komponenten beim Brennen, zu einem Mineralbestand mit viel Gehlenit und Diopsid + Wollastonit und sehr wenig Anorthit führen muss. Wie aus Tabelle 2 hervorgeht, stimmt diese Voraussage gut mit dem röntgenographisch bestimmten Mineralbestand überein.

Tabelle 3

Chemische Analysen von Durchschnittsproben
(DZ = Dachziegelmischung, BS = Backsteinmischung) und Fraktionen $<2\mu$.

	Allschwil		Frick		Horw		Inwil		Rapperswil	
	DZ	$<2\mu$	DZ	$<2\mu$	BS	$<2\mu$	DZ	$<2\mu$	DZ	$<2\mu$
SiO_2	51,90	43,59	57,65	49,66	44,09	46,20	51,25	45,44	53,90	47,86
Al_2O_3	12,32	21,51	17,77	26,68	14,06	26,54	13,93	21,86	14,49	24,92
Fe_2O_3	4,33	7,06	5,16	7,36	4,49	6,06	3,81	5,70	4,93	7,68
TiO_2	0,54	0,76	1,05	0,93	0,76	0,75	0,28	0,60	0,54	0,97
CaO	9,50	8,03	4,19	1,50	15,36	3,36	10,59	6,74	8,72	2,82
MgO	3,51	3,35	2,24	2,60	1,82	3,72	4,16	5,12	3,63	4,44
K_2O	1,81	1,48	1,66	1,69	1,45	2,33	1,49	1,03	1,37	0,57
Na_2O	1,08	0,41	0,33	0,13	0,52	0,29	0,68	0,66	1,06	0,46
P_2O_5	0,10	0,27	0,12	0,23	0,08	0,08	0,14	0,04	0,15	0,07
CO_2	7,96	6,25	3,38	0,35	11,3	1,9	7,74	4,52	6,97	2,12
Glühverlust	13,50	13,33	9,39	9,20	17,05	10,51	12,75	12,56	10,93	9,28
Total	98,59	99,79	100,04	99,98	99,86	99,84	99,08	99,75	99,72	99,07

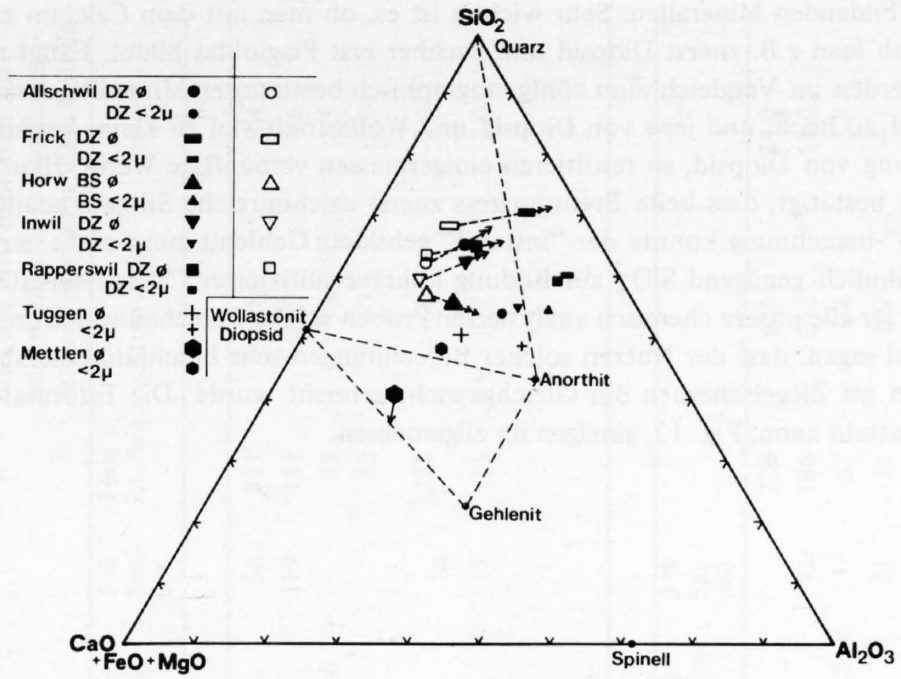


Fig. 12
Darstellung der chemischen Zusammensetzungen der verwendeten Dachziegel (DZ) -und Backstein (BS) -mischungen im Konzentrationsdreieck SiO_2–Al_2O_3–CaO+MgO+FeO.
Die ausgefüllten Symbole entsprechen der Zusammensetzung auf Grund der chemischen Analyse, die leeren Symbole der Zusammensetzung auf Grund des röntgenographisch ermittelten kristallinen Anteils der jeweiligen Probe. Doppelpfeile weisen auf die Richtung der Zusammensetzung des amorphen Anteils der betreffenden Probe hin, die jeweils nahe der Kante SiO_2–Al_2O_3 liegen muss. Der einfache Pfeil gibt die Richtung für die Korrektur der Menge unreagierten Quarzes in der Probe "Mettlen–Gesamtgestein" an.

Entsprechend ihrer chemischen Zusammensetzung liegen die $<2\mu$ Fraktionen der Proben Frick, Rapperswil und Horw ausserhalb, und jene der Proben Allschwil, Inwil und des Bändertones knapp innerhalb dem Dreieck Quarz – Anorthit – Diopsid + Wollastonit. Neben Quarz und Plagioklas würde man bei den erstgenannten Proben noch eine Al_2O_3-reiche Phase und bei den zweitgenannten eine kleine Menge eines Calciumsilikates erwarten. In allen Proben $<2\mu$ war denn auch etwas Spinell festzustellen; die Mengen an Diopsid, Wollastonit und Gehlenit waren äusserst gering und lagen gerade an der Nachweisbarkeitsgrenze.

BERECHNUNG EINER NORM AUS DEM CHEMISMUS

Ähnlich wie bei den Eruptivgesteinen, wo man aus dem Chemismus des Gesteins einen normativen Mineralbestand errechnen kann, wurde dies auch für die Dachziegel versucht. Die Petrographen verwenden hierzu meist entweder die Berechnungsmethode von P. Niggli oder die CIPW–Norm. Da die Resultate unserer röntgenographischen Bestimmungen in Gew.% angegeben wurden, verwendeten wir letztere Methode. Als Norm-Mineralien wurden die in den Ziegelprodukten qualitativ röntgenographisch bestimmten Mineralien Quarz, Plagioklas, Diopsid, Wollastonit, Gehlenit, Sanidin, Spinell und Hämatit gewählt. Entscheidend ist dann bei der Verteilung der Kationen die Wahl der Reihen-

folge der zu bildenden Mineralien. Sehr wichtig ist es, ob man mit dem Calcium zuerst Plagioklas bildet, oder ob man z.B. zuerst Diopsid und nachher erst Plagioklas bildet. Fängt man mit Plagioklas an, so werden im Vergleich zum röntgenographisch bestimmten Mineralbestand die Gehalte an Plagioklas viel zu hoch, und jene von Diopsid und Wollastonit viel zu klein. Beginnt man dagegen mit der Bildung von Diopsid, so resultieren einigermassen vernünftige Werte. Hiermit wird auf indirekte Weise bestätigt, dass beim Brennprozess zuerst calciumreiche Silikate gebildet werden. Bei dieser "Norm"-berechnung konnte der "instabil" gebildete Gehlenit meist nicht berücksichtigt werden, da gewöhnlich genügend SiO_2 zur Bildung höherer silifizierter Calciumsilikate vorhanden ist. Nachdem wir für alle unsere chemisch analysierten Proben solche Berechnungen durchgeführt haben, lässt sich wohl sagen, dass der Nutzen solcher Berechnungen sehr beschränkt ist, da nur in den seltensten Fällen im Ziegelscherben ein Gleichgewicht erreicht wurde. Die Informationen, die man graphisch ermitteln kann, Fig. 12, genügen im allgemeinen.

BERECHNUNG DES CHEMISMUS AUS DEM MINERALBESTAND

Aus dem röntgenographisch ermittelten quantitativen Mineralbestand kann die chemische Zusammensetzung errechnet werden, die nötig ist, um diese Mineralzusammensetzung bilden zu können. Mit einer solchen Berechnung lassen sich die röntgenographischen Bestimmungen kontrollieren, aber auch die Zusammensetzung der amorphen und glasigen Anteile ermitteln.

In Tabelle 4 ist eine solche Berechnung für die Dachziegelprobe von Rapperswil aufgeführt. Vergleicht man die Summe der Kationen, die nötig ist, um die röntgenographisch bestimmten Mineralphasen zu bilden, mit der aus der chemischen Analyse bestimmten Kationensumme, so ist ersichtlich:

a) Das Defizit an Ca-Ionen deutet darauf hin, dass unsere röntgenographisch bestimmten Gehalte der calciumreichen Mineralien Gehlenit, Wollastonit und Diopsid bis etwa 10% (relativ!) zu hoch ausgefallen sind. Die Berechnungen für die anderen Proben zeigen die gleiche Tendenz.

b) Das Defizit an Calcium gibt weiter an, dass dieses Kation stark dazu neigt, kristalline Phasen zu bilden und kaum in der amorphen Phase anzutreffen ist.

c) Die nicht kristallisierte Substanz ist sehr reich an Silicium und Aluminium, wobei in allen Proben Silicium überwiegt.

Vergleicht man die Zusammensetzung der röntgenamorphen Substanz mit den Untersuchungen im System SiO_2-Al_2O_3-K_2O, so fällt sie in einen Bereich, wo erst ab 1300 - 1400°C eine homogene Schmelze auftritt. Hierauf sei weiter unten näher eingegangen.

Stellt man die aus dem Mineralbestand errechnete chemische Zusammensetzung im Dreieck SiO_2-Al_2O_3-(CaO+MgO+FeO) dar (Fig. 12), so liegt sie immer näher der Kante SiO_2-(CaO+MgO+

Tabelle 4

Beispiel einer Berechnung der Zusammensetzung des amorphen Anteils einer gebrannten Ziegelprobe und ihrer gebrannten Fraktion $<2\mu$ aus der chemischen Analyse und dem röntgenographisch ermittelten Mineralbestand

	Chemische Analyse (Pauschalchemismus)				Atomäquivalente der kristallisierten Anteile berechnet aus der röntgenographisch-quantitativen Bestimmung (Gew.-%) (Chemismus des kristallisierten Anteils)								Differenz zwischen Pauschalchemismus und Chemismus des kristallisierten Anteils = ungefähre Zusammensetzung des amorphen Anteils	
	Gew.-%	Geglüht	Atom-Aeq.	Kationen	14 % Plagioklas	14 % Diopsid	10 % Wollastonit	6 % Gehlenit	28 % Quarz	3 % Hämatit	5 % Sanidin	Total At.-Aeq.	Atom-Aeq.	Gew.-%
a) Rapperswil Ziegelprobe														
SiO_2	53.9	60.6	1009	Si	100	130	88	30	467		56	871	138	8.4
Al_2O_3	14.49	16.3	320	Al	100			32			19	151	169	8.6
Fe_2O_3	4.93	5.54	68	Fe		13				36		49	19	1.5
MgO	3.63	4.08	102	Mg		52						52	50	2.0
CaO	8.72	9.8	175	Ca	50	65	87	46				252	-39	-2.2
Na_2O	1.06	1.19	38	Na							4			
K_2O	1.37	1.54	32	K							15	15	17	3.0
TiO_2	0.54													
Glühverlust	10.93													
b) Rapperswil $<2\mu$														
					20 % Plagioklas				5 % Quarz	5 % Hämatit	3 % Spinell			
SiO_2	47.86	52.7	877	Si	144				82			226	651	39.0
Al_2O_3	24.92	27.4	538	Al	144						42	186	352	18.0
Fe_2O_3	7.68	8.45	106	Fe						62		62	44	3.5
MgO	4.44	4.9	122	Mg							21	21	101	4.1
CaO	2.82	3.1	55	Ca	72							72	-3	
Na_2O	0.46	0.51	14	Na										
K_2O	0.57	0.63	12	K									12	0.6
TiO_2	0.97													
Glühverlust	9.28													

FeO) als die analytisch bestimmte. Aus rein geometrischen Überlegungen ist deutlich ersichtlich, dass die Zusammensetzung der amorphen Substanz näher der Kante SiO_2-Al_2O_3 liegen muss (⟶). Die rechnerisch ermittelten Schlussfolgerungen können also auf einfache Weise graphisch nachgeprüft werden.

Bei den Fraktionen $<2\mu$ bilden die kristallisierten Phasen gegenüber der amorphen Substanz nur einen untergeordneten Bestandteil. Auch hier ist das Calcium praktisch ganz in kristallisierter Form an Plagioklas gebunden. Die amorphe Substanz besteht auch hier zur Hauptsache aus SiO_2 und Al_2O_3.

Der amorphe und glasige Anteil

Aus den Heizversuchen (Fig. 4-10) geht hervor, dass bei 800°C die meisten ursprünglichen kristallinen Phasen verschwunden sind und erst ab 850°C (900°C) die Bildung von neuen Mineralphasen einsetzt. Es stellt sich nun die Frage, ob nach Erreichen der maximalen Brenntemperatur das ganze Material in kristalliner Form vorliegt, oder wenn nicht, wieviel amorphe Substanz noch vorhanden ist. Die Bestimmung von kleinen Mengen Glas oder anderen röntgenamorphen Materialien ist ein schwieriges Problem. Überwiegt der Glas-Anteil den kristallinen Anteil, so können die breiten Reflexbänder auf der Röntgenaufnahme sichtbar sein. Bei kleinen Glasgehalten aber heben sich diese Bänder kaum vom normalen Untergrund ab. Es bleibt dann nur noch die indirekte Bestimmung, indem man den kristallinen Anteil prozentual erfasst und dann die Differenz zu 100% als röntgenamorph bezeichnet. In den meisten von uns untersuchten Dachziegel- und Backsteinscherben liegt der quantitativ bestimmte totale Anteil an kristallinen Phasen (Tabelle 2) zwischen 60%

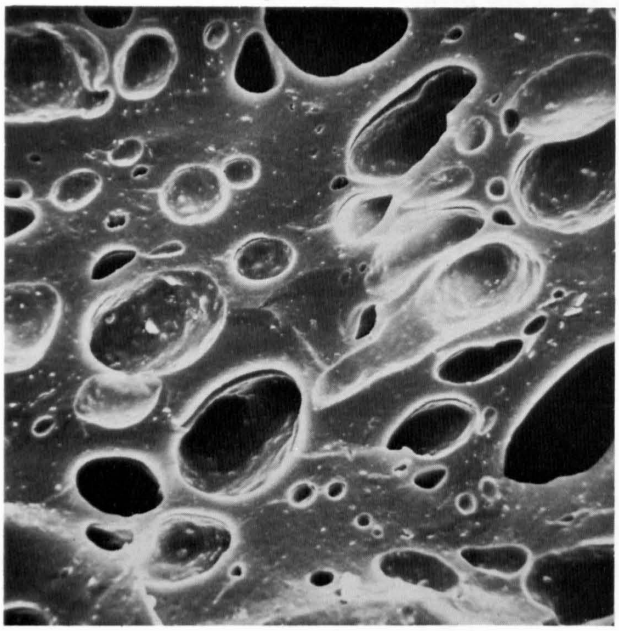


Fig. 13
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von bei 1050°C gebrannter Fraktion $<2\mu$ der Dachziegelmischung Frick. Glasartiger Charakter. Vergrösserung 800 x.

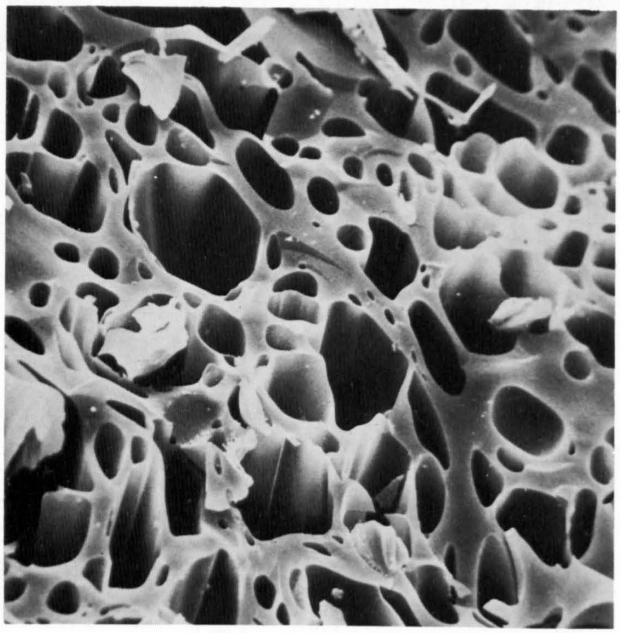


Fig. 14
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von Bimsstein aus Lipari. Vulkanisches Glas mit langgezogenen Poren. Vergrösserung 455 x.

und 85%. Auch wenn bei diesen röntgenographischen Bestimmungen mit einem relativen Fehler von ± 15% zu rechnen ist, bleibt doch sicher noch ein Anteil röntgenamorpher Substanz übrig. *) In den gebrannten feineren Fraktionen $<2\mu$ und 2 - 6μ ist viel weniger Materie kristallisiert und es muss der röntgenamorphe Anteil noch weit grösser sein (Tabelle 2) und bis zu 70% betragen.

Um Näheres zu diesem Problem zu erfahren, wurden die Proben mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops weiter untersucht. Bei den gebrannten Fraktionen $<2\mu$ (Fig. 13) ist der glasartige Charakter eindeutig ersichtlich. Vergleichende Aufnahmen von Bimsstein (vulkanisches Glas) zeigen eine frappante Ähnlichkeit (Fig. 14). Aufnahmen gebrannter Gesamtgesteinsproben und von Ziegelscherben zeigen, wie ein Grossteil der Substanz zu "Teig"-artiger Masse zusammengebacken ist (Fig. 15). Diese Massen sind nicht durchgehend amorph, enthalten sie doch noch kleine Kristalle (Fig. 16), die besonders nach dem Wegätzen der amorphen Substanz zum Vorschein kommen.

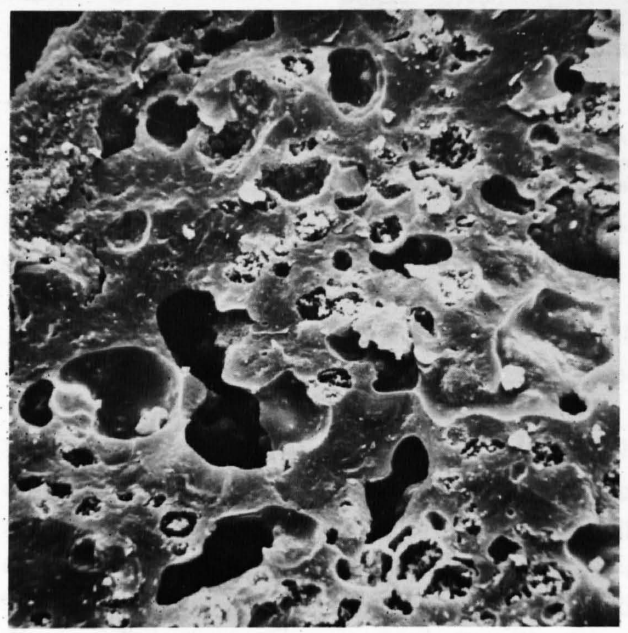


Fig. 15
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von bei 1050°C im Dilatometer gebrannten Dachziegelmischung von Frick. Dichte Massen mit Kristalliten in den Poren. Vergrösserung 840 x.

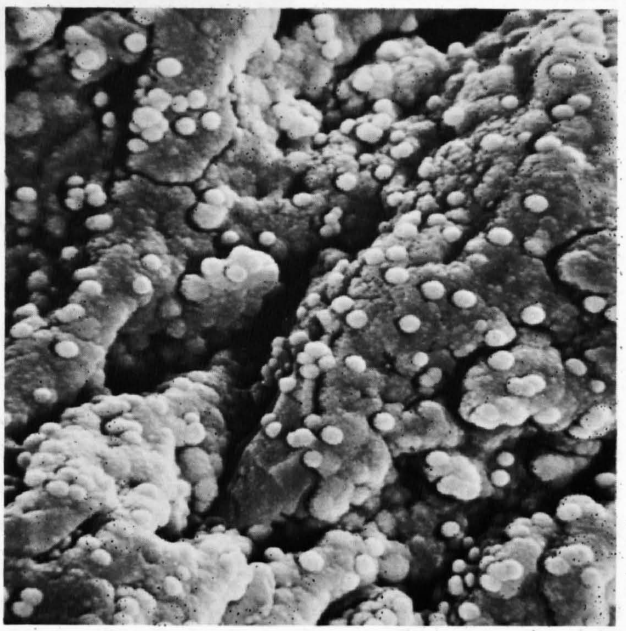


Fig. 16
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels von Inwil. Geätzt mit H F. Rundliche Kristalle kommen nach Wegätzen der amorphen Substanz zum Vorschein. Blätterige Textur als Abbild der ursprünglichen Anordnung der Tonteilchen. Vergrösserung 4'800 x.

Nachdem röntgenamorphe Substanz in den Ziegelscherben nachgewiesen werden konnte, stellte sich die Frage, ob diese z.T. wenigstens als erstarrte Schmelzphase vorliegt. In den bei 1050°C gebrannten feinsten Fraktionen, Fig. 17, wurde offenbar der "Sinterbereich" erreicht, in welchem eine Durchdringung von Teilschmelzen mit amorphen und kristallinen Phasen vorliegt. *Stegmüller* (1965) postuliert bei carbonatarmen Proben ein Auftreten von Teilschmelzen schon unterhalb 900°C.

*) Dies umso mehr, als die bestimmten Anteile der calciumhaltigen Silikate eher zu hoch ausgefallen sein dürften (siehe S. 10).

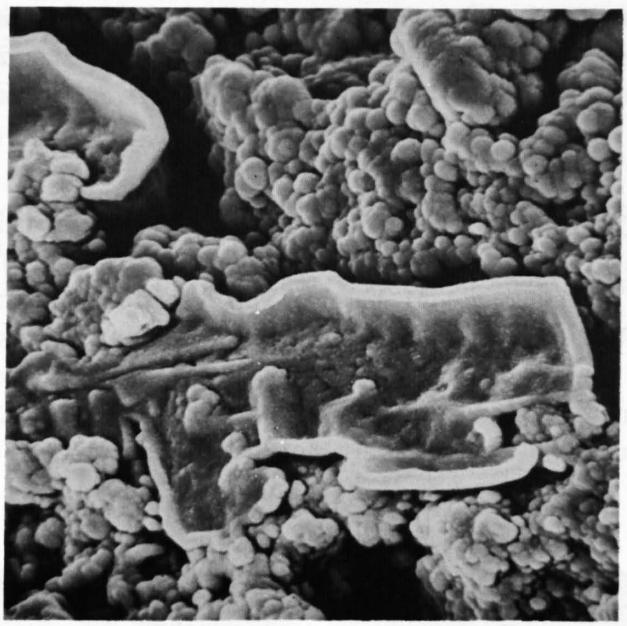


Fig. 17
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer bei 1050°C gebrannten Fraktion 2 - 6 μ der Dachziegelmischung Frick. Geätzt mit H F. Spuren von Teilschmelze in kristallisierter Masse. Vergrösserung 4'560 x.

Ziegelscherben, die maximal bis 1050°C gebrannt wurden, sind wohl zum Teil amorph, aber Teilschmelzen können sich höchstens in ganz kleinen, K- und Na-reichen Teilbereichen gebildet haben. Meistens sind die untersuchten Proben arm an Alkalien (siehe Tabelle 3). Das vorhandene Kalium und Natrium war ursprünglich an die Tonmineralien gebunden, so dass diese Elemente eher die Neigung haben mit dem Aluminium und Silicium Sanidin zu bilden, oder ins Anorthit-Gitter zu gehen, als dass sie sich in alkalireichen Teilschmelzen anreichern würden. Wie im Kapitel über die Beziehung Chemismus-Mineralbestand festgestellt wurde (Tabelle 4), besteht die nicht kristallisierte Substanz vorwiegend aus SiO_2 und Al_2O_3. Für diese Berechnung wurde die für den (röntgenographisch bestimmten) Mineralbestand notwendige Menge an Elementen vom Totalchemismus abgezogen. Die Differenz ergibt dann etwa die Zusammensetzung der amorphen Anteile. Die Menge weiterer Oxyde wie Fe_2O_3 MgO und Alkalien fallen bei den Gesamtproben kaum ins Gewicht. Im System K_2O-Al_2O_3-SiO_2 würden die Zusammensetzungen der amorphen Phasen sehr nahe der Kante SiO_2-Al_2O_3- liegen. Falls das K_2O nicht ganz ins Anorthit-Gitter aufgenommen wird, könnte sich bei etwa 1000°C eine kleine Menge eutektischer, mit Kalifeldspat und Mullit koexistierender Schmelze bilden. Auch wenn in diesem System schon bei 710°C ein Eutektikum mit den Phasen Quarz, Kalifeldspat und $K_2Si_4O_9$ *(Levin* etc. 1964) vorhanden ist, kann diese Phasenkombination nicht mit der Zusammensetzung der amorphen Phase erreicht werden. In den meisten untersuchten gebrannten Gesamtgesteinsproben ist noch Sanidin vorhanden, sodass hier das Auftreten einer richtigen Schmelzphase bei einer Temperatur von 1000-1050°C unwahrscheinlich ist.

Die amorphe Phase in der Fraktion $<2\mu$ ist ebenfalls extrem reich an SiO_2 und Al_2O_3 und die Gehalte an K_2O sind niedrig. Auch hier konnte erst bei rund 1000°C eine kleine Menge Schmelze entstehen. Da diese Ausgangszusammensetzung an der mullitreichen Seite der Eutektikallinie liegt,

müsste vorhandenes Kalium vollkommen in die Schmelzphase aufgenommen werden. Das Fehlen von Sanidin in den gebrannten Fraktionen $<2\mu$ deutet auf diesen Mechanismus hin und macht hier die Anwesenheit einer Schmelzphase sehr wahrscheinlich.

Die Schwindung, die schon bei 800°C anfängt, kommt durch das Zusammenkitten der amorphen Substanz zustande und weniger durch die Bildung von Teilschmelzen. Die Schmelzsinterung tritt in den untersuchten grobkeramischen Massen erst oberhalb 1100°C auf.

Beziehung Carbonat-Gehalt – Brennfarbe

Es ist eine alte Erfahrung in der Ziegelindustrie, dass bei hohen Carbonat-Gehalten der Rohstoffmischungen die Brennprodukte helle Farben aufweisen. Auch dann, wenn den Rohstoffen künstlich mehr Eisenoxyd beigegeben wird, bleiben gelbe Farbtöne vorherrschend. Die Ofenatmosphäre, die bei kalkarmen Mischungen für die Brennfarbe äusserst wichtig ist, spielt bei den kalkreichen Mischungen nur eine untergeordnete Rolle.

Klaarenbeek (1961) kam auf Grund seiner Experimente mit Gemischen aus SiO_2, Fe_2O_3, $CaCO_3$ und $MgCO_3$, sowie $LiCO_3$ als Flussmittel zum Schluss, dass das Mineral Diopsid für die Gelbfärbung der Backsteine verantwortlich sei.

V.D. Plas und *Timmers* (1971) konnten diese Schlussfolgerung mit ihren Heizkamera-Versuchen nicht bestätigen, ohne allerdings eine andere Lösung vorzuschlagen.

Bei den vorliegenden Untersuchungen stellte sich heraus, dass Diopsid eines der Hauptgemengteile der neugebildeten Silikate bildet. Röntgenographisch wurde für diesen Diopsid eine Mischbarkeit mit dem CaFe-Pyroxen-Hedenbergit von etwa 20 Mol.% bestimmt. Zusätzlich scheint der Diopsid noch einen Anteil Acmit ($NaFe\cdots Si_2O_6$) aufzuweisen. Diese Vermutung wird durch die Untersuchungen von *Klaarenbeek* (1961) unterstützt. Er fand heraus, dass die Anwesenheit von Na_2O und Fe_2O_3 die Gelbfärbung in Ziegeln förderte. Das Eisen, das in der Rohmischung vor allem als Goethit gebunden ist, wird bei Ca-reichen Brennprodukten in erster Linie in diesen Fe-reichen Diopsid eingebaut. Gelbe monomineralische Partien in fabrikmässig gebrannten Ziegelscherben konnten als Diopsid bestimmt werden. Allerdings wurde in einzelnen gelben monomineralischen Partien anstatt Diopsid Gehlenit bestimmt. Natürlicher Gehlenit, z.B. in kontaktmetamorphen Kalken, ist wegen seines Eisengehaltes oft gelb gefärbt. Ziegelproben, die nur Anorthit als Calcium führendes Silicat enthalten, wie z.B. die gebrannten Fraktionen 2 - 6μ und $<2\mu$ sind niemals gelb gefärbt. Damit kann Anorthit als möglicher Gelb-Farbgeber wohl ausgeschlossen werden. Wollastonit ist meistens nicht oder nur sehr schwach gefärbt. Es bleiben daher Diopsid und in sehr Ca-reichen Proben Gehlenit als diejenigen Mineralien, die die Gelbfärbung vieler Ziegelproben verursachen.

Der Einbau von Eisen in diese calciumreichen Silikate erklärt nun, warum carbonatische Ziegelrohmischungen hellgefärbte Ziegelscherben zur Folge haben. Je grösser das Ca-Angebot, desto grösser die Menge Eisen, die in die Silikate, Diopsid und Gehlenit eingebaut werden kann. Entscheidend ist hier allerdings, ob das Eisen genügend fein verteilt vorhanden ist und sich mit den anderen Reaktionspartnern verbinden kann. Ansonsten würde noch freies Eisen verbleiben, das je nach den Oxidationsbedingungen als Hämatit oder Magnetit vorliegen würde.

Gefügeuntersuchung mit dem Rasterelektronenmikroskop

Mit Hilfe des Rasterelektronenmikroskops erhofften wir, Informationen über die Grösse und Verknüpfung der kristallinen Bestandteile, die Art der amorphen Substanz, die Textur, die Homogenität und die Bindung der groben Quarzkörner mit der Matrix zu erlangen.

Kristallinität

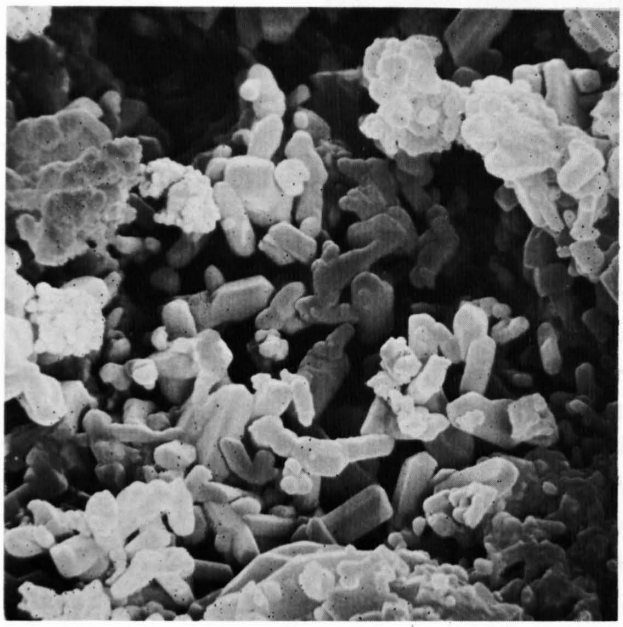


Fig. 18
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Backsteins aus Bänderton. Mineralphasen mit gut ausgebildeten Kristallformen herrschen vor. Vergrösserung 4'550 x.

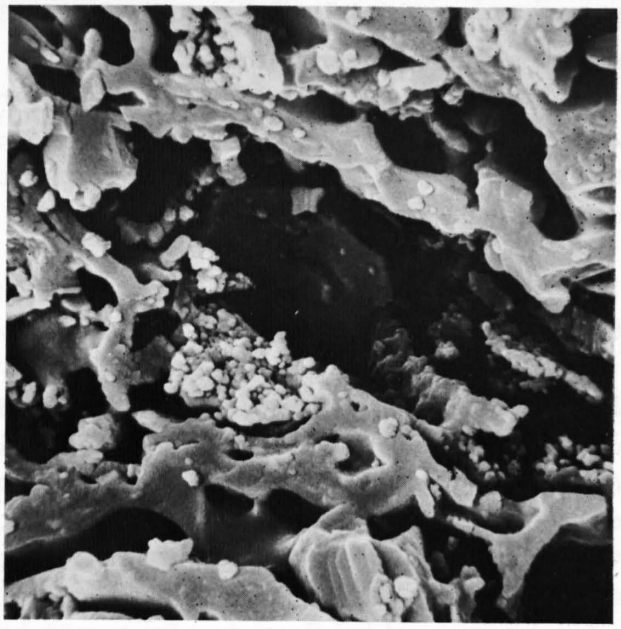


Fig. 19
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von bei 1050°C im Dilatometer gebrannter Ziegelmischung von Rapperswil. Gut ausgebildete Kristalle nur auf den Porenwänden. Sonst massiger Charakter. Vergrösserung 4'420 x.

Der Anteil an gut auskristallisiertem Material variiert sehr stark. Gewisse Scherben sind praktisch nur aus Kriställchen mit regelmässigen Begrenzungen (Fig. 18) aufgebaut, bei anderen sind nur auf den Porenwänden einzelne mehr oder weniger idiomorphe Körner sichtbar (Fig. 19). Die Grösse der Kristalle liegt im allgemeinen um etwa 0,1μ . Bei einzelnen, schön ausgebildeten Exemplaren könnte man versuchen eine Bestimmung nach ihren äusseren Formen durchzuführen (Fig. 20). Die Kristalle (Fig. 21) bilden in Scherben, die vorwiegend aus gut kristallisierten Phasen bestehen, ein sehr lockeres Gerüst, indem sie nur an einzelnen Endflächen verwachsen sind. Die Proben mit weniger gut ausgebildeten Kristallen zeigen eher einen massigeren Charakter (Fig. 22).

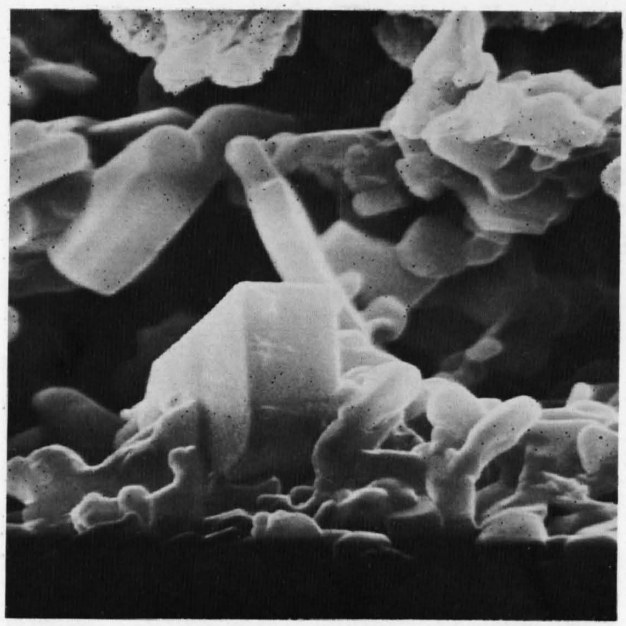


Fig. 20
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von einem Backstein aus Bänderton. Einzelne schön idomorph ausgebildete Anorthit ? Kristalle. Vergrösserung 9'450 x.

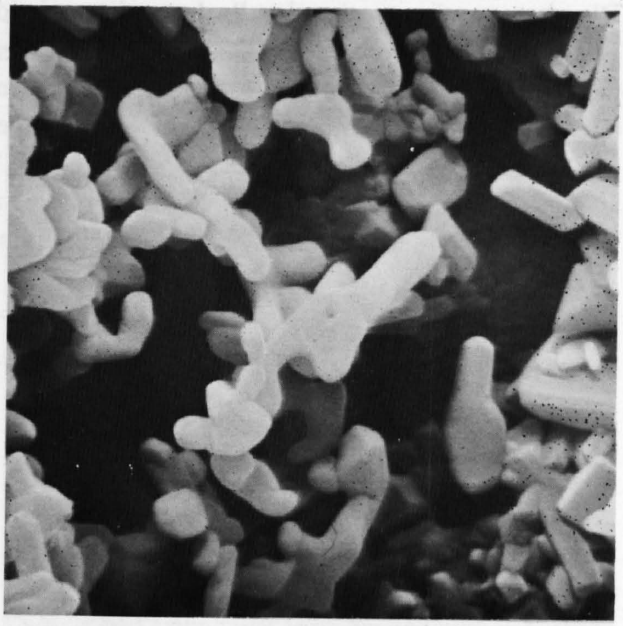


Fig. 21
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von einem Backstein aus Bänderton. Lockerer Aufbau, wobei Kristalle nur mit einzelnen Endflächen verwachsen sind. Vergrösserung 9'400 x.

Die Neigung zur Bildung von wohlbegrenzten Kristallen kann mit der Anwesenheit von Carbonat in der Ausgangsmischung korrelliert werden. Je mehr feinverteiltes Carbonat in der Ausgangsmischung vorhanden war, desto augenfälliger werden die Kristallite. Die Bildung von idiomorphen Kristallen wird wahrscheinlich gefördert durch:

a) die Anwesenheit einer Gasphase (frei werdend bei der Decarbonatisierung),
b) die Bildung von feinen Poren, und
c) die Anwesenheit von Calciumsilikat-Keimen.

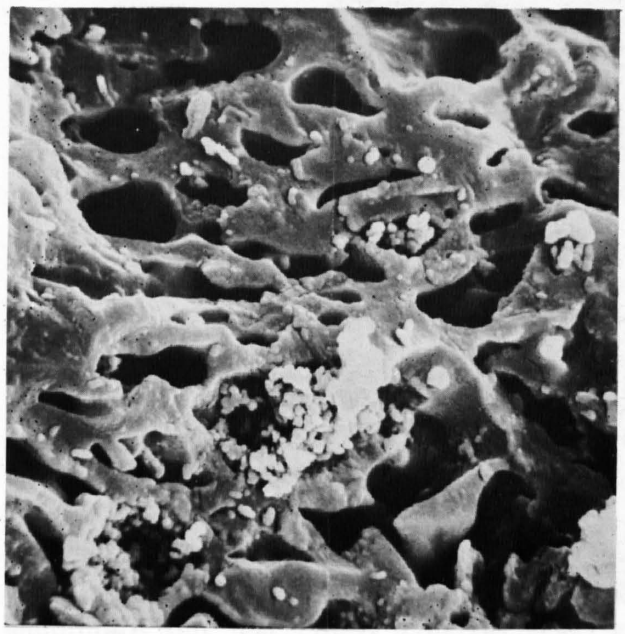


Fig. 22
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer bei 1050°C im Dilatometer gebrannten Dachziegelmischung von Inwil. Massig mit vereinzelten Kristallen auf Porenwände. Vergrösserung 4'250 x.

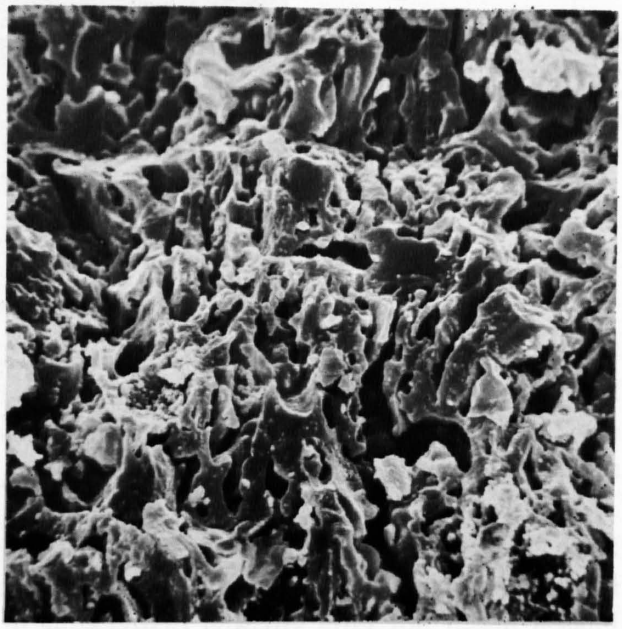


Fig. 23
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels von Inwil. Dicht mit "glasigem" Charakter. Vergrösserung 1'750 x.

Die eher massig aussehenden Proben mit wenig idiomorphen Kristallen (Fig. 23) zeigen nach Aetzen mit HF (Fig. 16) einen Aufbau aus rundlich ausgebildeten Phasen. Diese rundlichen Gebilde bilden fast ganz zusammenhängende Massen, worin stellenweise grössere "glasige" Partien eingeschlossen (Fig. 24) sind. Die in diesen Proben vorhandenen kristallinen Phasen Anorthit und Diopsid haben gar keine Eigengestalt entwickeln können und liegen hier offenbar deshalb als rundliche Kristallaggregate vor. Nach Wegätzen der amorphen Substanz können die Porenwände, wo die Kristallbildung am stärksten ist, noch als bizarre Formen (Fig. 25) übrig bleiben.

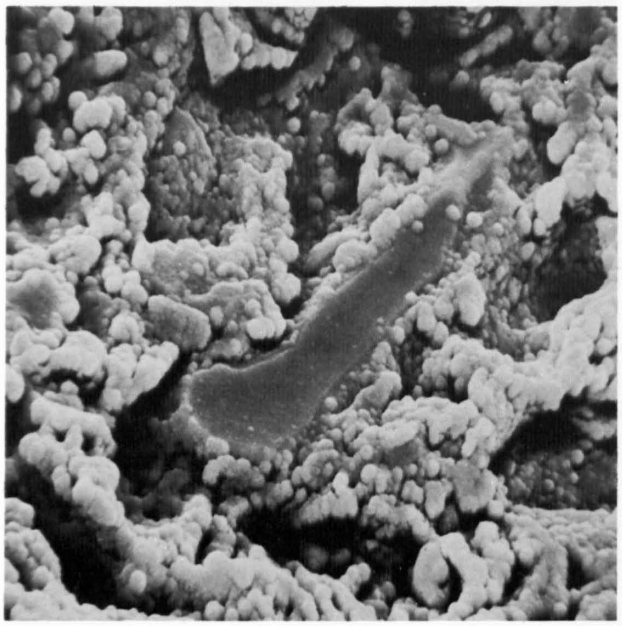


Fig. 24
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels von Inwil. Geätzt mit H F, wodurch glasige Partie sichtbar geworden ist. Vergrösserung 4'800 x.

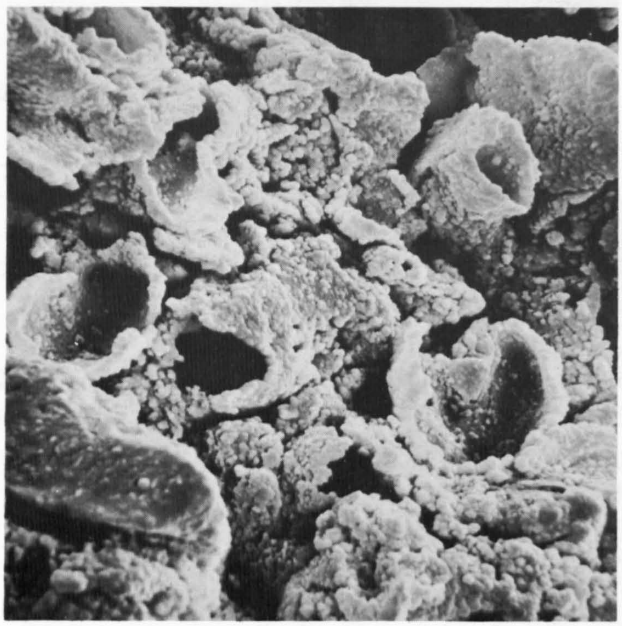


Fig. 25
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels von Frick. Geätzt mit H F, wodurch amorphes Material aufgelöst wurde und der kristalline Anteil (angereichert entlang den Porenwänden) übrig blieb. Vergrösserung 1'920 x.

Reliktische Texturen

Nach dem Brennen kann die ursprünglich bei der Verpressung entstandene räumliche Orientierung der Tonteilchen noch deutlich sichtbar sein (Fig. 16). In der Figuren-Serie 26, 27, 28 wurde unterschiedlich stark geätzt. Vor der Aetzung (Fig. 26) sieht die Substanz ausgesprochen "glasig" aus.

Nach leichtem Aetzen (Fig. 27) wird die Orientierung der Tonblättchen wieder deutlich sichtbar. Nach stärkerem Aetzen (Fig. 28) bleiben Aggregate aus rundlich ausgebildeten Phasen übrig. Diese Phasen liegen mit ihrer grössten Erstreckung in der Ebene der alten Tonteilchen. Ihre Anordnung scheint die alte hexagonale Struktur der Tonmineralien wiederzuspiegeln. Auch in Scherben, die vorwiegend aus gut ausgebildeten Kristallen bestehen, kann die ursprüngliche Parallel-Textur der Tonteilchen noch vielfach beobachtet werden (Fig. 18).

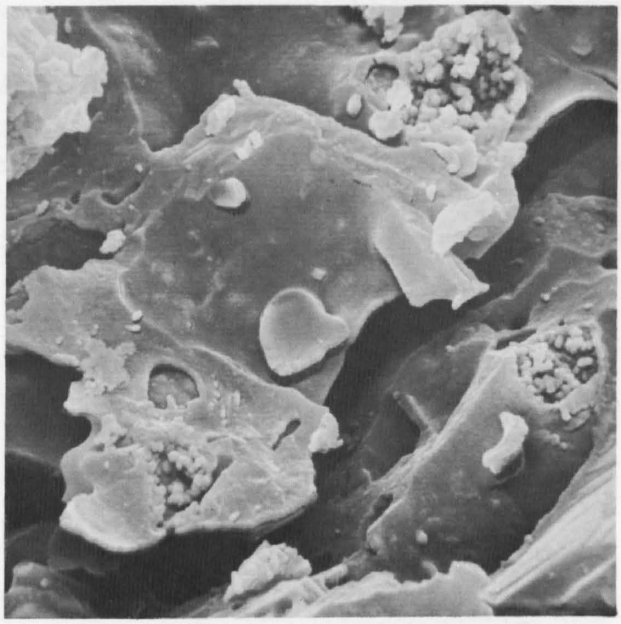


Fig. 26
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels aus Keuperton. Ungeätzt. Nur "glasige" Masse mit wenigen Kristallen zu sehen. Vergrösserung 4'600 x.

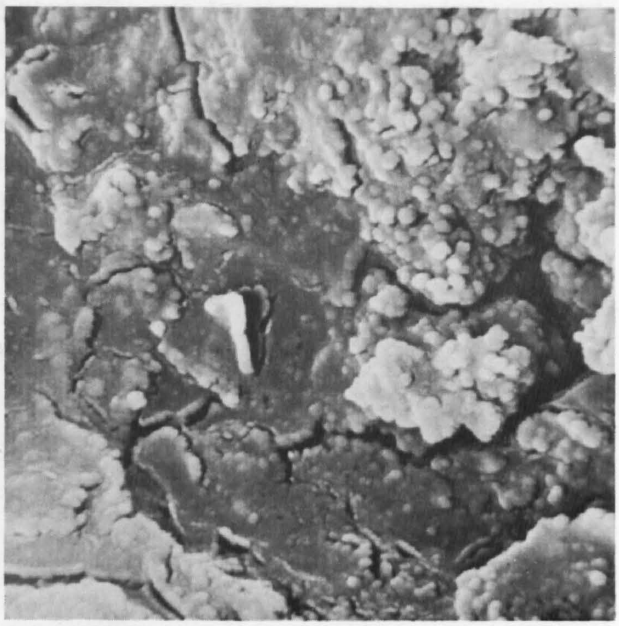


Fig. 27
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels aus Keuperton. Leicht geätzt. Alte Anordnung der Tonteilchen wieder sichtbar. Rundliche Gebilde kommen zum Vorschein. Vergrösserung 9'000 x.

Die Erhaltung der ursprünglichen Verpressungstextur bis nach dem Brennprozess zeigt wie wichtig die Art der Verpressung des Rohmaterials ist im Hinblick auf technologische Eigenschaften wie das Wassersaugvermögen des gebrannten Scherbens.

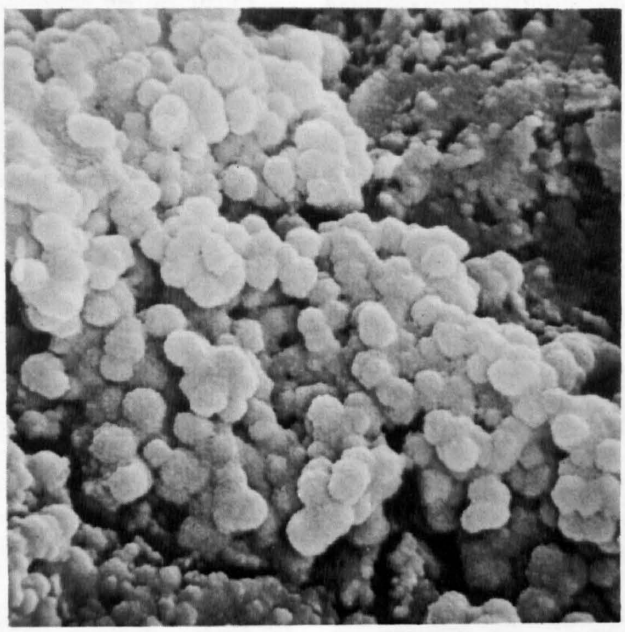


Fig. 28
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels aus Keuperton. Stark geätzt. Anordnung der Kristalle scheint Abbild der hexagonalen Struktur der Tonmineralien zu sein. Vergrösserung 9'000 x.

Einige Bilder (Fig. 29, 30, 31, 32) geben Aufschluss über die Art und Weise, wie grössere Quarzkörner im Gefüge der Scherben festgehalten werden. Für die Eigenschaften des Ziegels ist es günstig, wenn die Ränder der Quarzkörner durch Schmelz- oder Mineralreaktionen fest mit der Matrix ver-

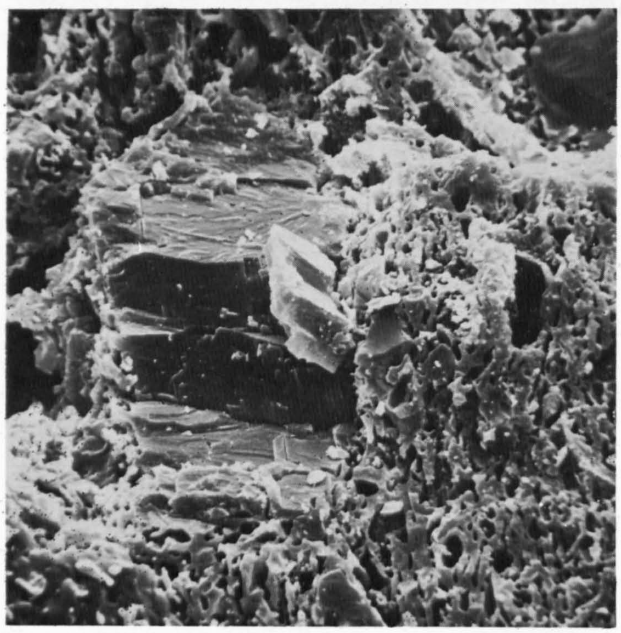


Fig. 29
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer bei 1050°C im Dilatometer gebrannten Dachziegelmischung von Inwil. Grosses Korn hat mit Matrix reagiert. Vergrösserung 840 x.

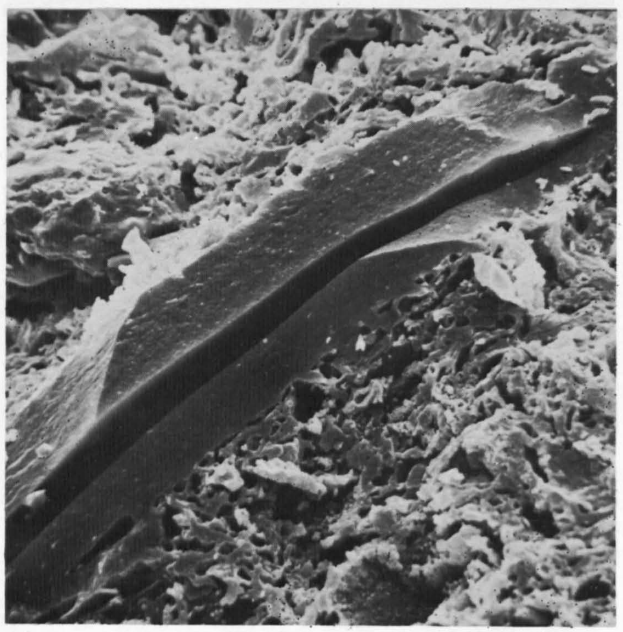


Fig. 30
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels von Istighofen. Starke Bindung von gesprungenem Quarzkorn mit der Matrix. Vergrösserung 840 x.

bunden sind (Fig. 29). In einem Fall (Fig. 30) war die Bindung mit der Matrix so stark, dass das wahrscheinlich bei der Abkühlung gesprungene Korn noch durch die Matrix zusammengehalten

Fig. 31
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels von Inwil. Schlechte Bindung von Quarzkorn wegen rundlichem Spalt. Vergrösserung 184 x.

Fig. 32
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels aus Keuperton. Quarzkörner sind nicht mit Matrix verbunden, da Volumenabnahme des Quarzes beim Abkühlen kleiner war als in Matrix. Vergrösserung 1'920 x.

wurde. Weniger günstig ist die Situation, wo die Körner nicht mit der Matrix verbunden sind und sogar ein randlicher Zwischenraum (Fig. 31, 32) auftritt. Vor allem bei Proben, die aus viel glasigem Material bestehen, scheint die Bildung einer solchen Schwindungsfuge häufig aufzutreten. Bei der gebrannten Fraktion 2 - 6μ einer Probe (Fig. 33) kommen nach dem Aetzen schöne, hexagonal begrenzte Quarzkörner zum Vorschein. Bei den Fraktionen $<2\mu$, die nach dem Brennen zum grössten Teil röntgenamorph sind, beobachtet man beim Aetzen vor allem kleine, rundliche Gebilde (Fig. 34). Daneben sind glasige Teile als längliche schalige Aggregate (Fig. 35) vorhanden.

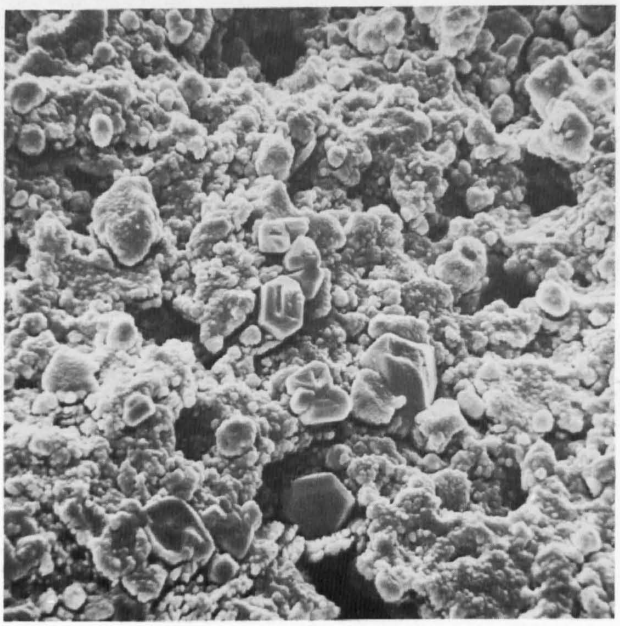


Fig. 33
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 1050°C gebrannten Fraktion 2 - 6μ von der Dachziegelmischung Frick. Nach Ätzen mit H F kommen die idiomorphen Quarzkörner zum Vorschein. Vergrösserung 1'840 x.

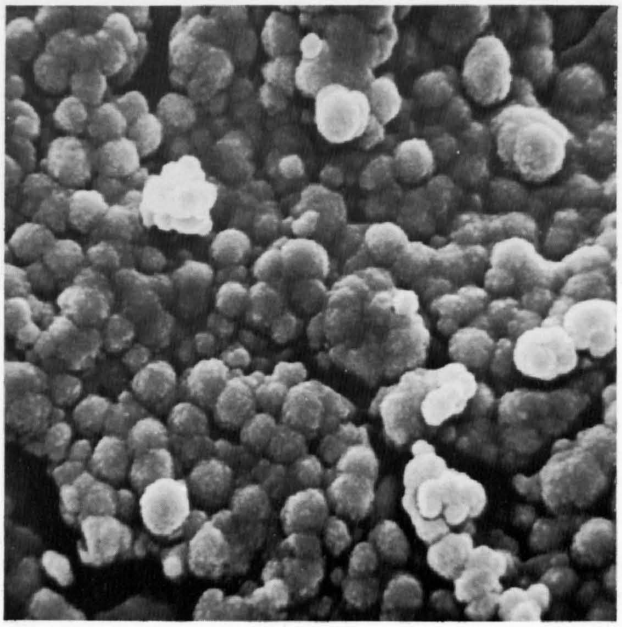


Fig. 34
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 1050°C gebrannten Fraktion $<2\mu$ von der Dachziegelmischung Allschwil. Nach Ätzen bleiben rundliche kristalline Aggregate. Vergrösserung 8'400 x.

Carbonatreiche Einschlüsse

In praktisch allen Dachziegeln und Backsteinen trifft man in der amorphen Matrix Drusen, die mit kleinen Kriställchen (Fig. 36, 37) gefüllt sind. Diese Drusen sind aus grösseren Carbonatkörnern entstanden, die beim Brennen zerfallen sind. Bei den Grösseren befinden sich im Innern der Drusen CaO-Kristalle und am Rande Gehlenit. Die Kleineren sind ganz mit Gehlenit gefüllt.

Kommen solche CaO-haltige Einschlüsse mit Wasser in Berührung, was z.B. bei Sichtsteinen oder Dachziegeln der Fall ist, so tritt eine unerwünschte Sprengwirkung als Folge der Bildung von Ca $(OH)_2$ auf.

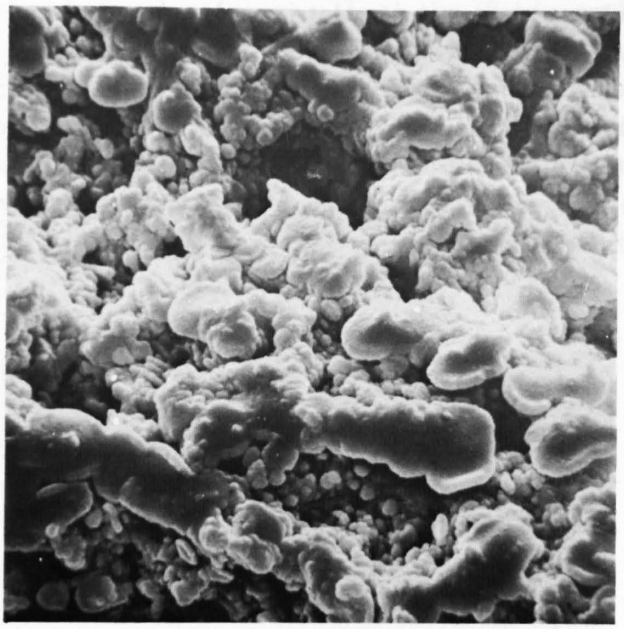


Fig. 35
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 1050°C gebrannten Fraktion $< 2\,\mu$ der Backsteinmischung Horw. Geätzt. Teilschmelzen als längliche Spuren sichtbar. Vergrösserung 4'400 x.

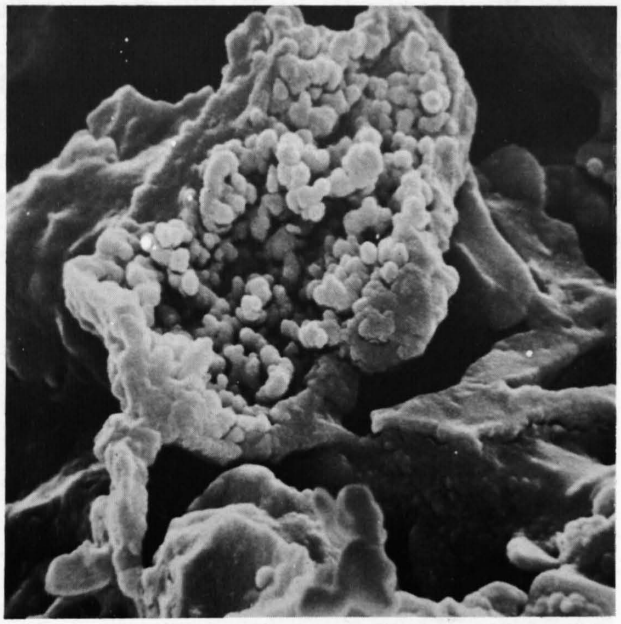


Fig. 36
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines Dachziegels von Payerne. Druse mit Gehlenit Kristallen am Ort eines ehemaligen Carbonateinschlusses. Vergrösserung 8'900 x.

Texturänderungen während dem Brennen

Um die Veränderungen des Gefüges während dem Brennen studieren zu können, sind einige Proben im Dilatometer bis zu verschiedenen Temperaturen erhitzt und anschliessend im Rasterelektronenmikroskop untersucht worden. Die ungebrannten Proben (Fig. 38) und (Fig. 39) zeigen einen relativ lockeren Aufbau der Tonteilchen. Die Ränder der Teilchen sind leicht gekrümmt und begrenzt durch einen Kranz (Fig. 40) von halbrunden Zacken. Bei 660°C (Fig. 41) ist das Gefüge noch unverändert erhalten und nicht von den ungebrannten Proben zu unterscheiden. Auch bei 700°C (Fig. 42) sind noch kaum Veränderungen festzustellen, obschon bei dieser Temperatur die Carbonate schon zerfallen. Bei 800°C (Fig. 43) ist die alte Tonsubstanz noch sichtbar, aber gleichzeitig haben sich schon Drusen mit CaO-Kristallen gebildet. Schon bei 820°C (Fig. 44, 45) bilden sich durch Zusammenkitten der aus dem Zerfall der Tonmineralien entstandenen Substanz teigartige Texturen. Die Erhöhung der Temperatur auf 870°C (Fig. 46) und 900°C (Fig. 47) bringt im Gefüge nur eine Zunahme der Sinterung der amorphen Substanz und eine Umwandlung der CaO-Kristalle in den Drusen zustande. Bis zu 1050°C ändert sich das Gefüge nicht sehr stark, mit Ausnahme des eventuellen Auftretens einer Schmelze.

Ist die Ausgangsmischung sehr carbonatreich, wodurch der Anteil gut kristallisierter Substanz grösser wird, dann ist eine deutliche Zunahme der Kristallitgrösse mit der Temperatur zu beobachten (Fig. 48, 49, 50, 51, 52 und 53).

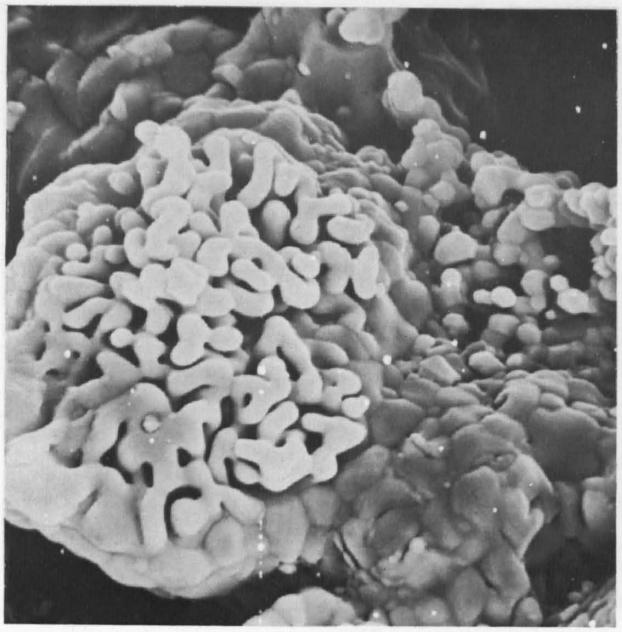


Fig. 37
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer gebrannten carbonatreichen Ziegelmischung. Anstelle des Carbonatkorns ist eine Druse mit CaO- und Gehlenit-Kristallen entstanden. Vergrösserung 4'400 x.

Fig. 38
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines ungebrannten Ziegels von Rapperswil. Vergrösserung 9'100 x.

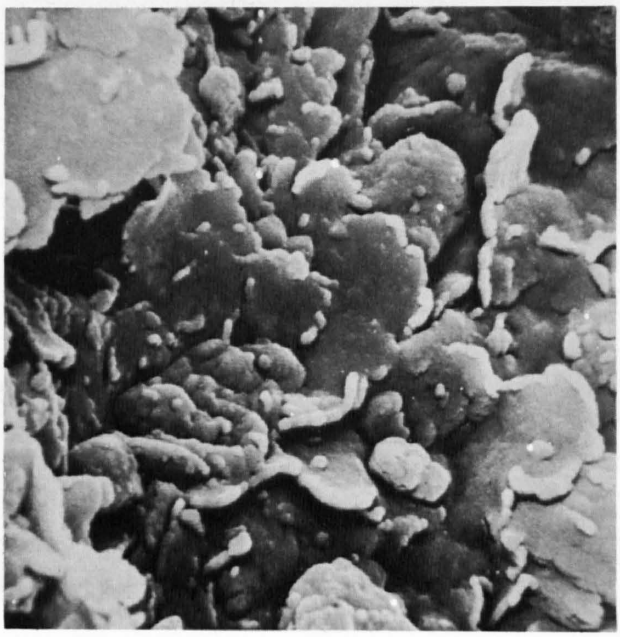


Fig. 39
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines ungebrannten Ziegels in Allschwil. Vergrösserung 1'760 x.

Fig. 40
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme eines ungebrannten Ziegels von Inwil. Vergrösserung 17'600 x.

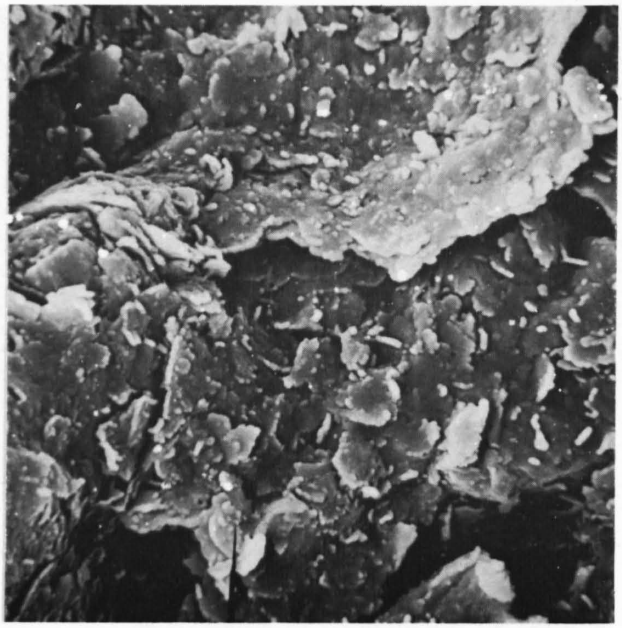


Fig. 41
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 600°C gebrannten Ziegelmischung von Rapperswil. Gegenüber ungebrannter Probe Fig. 38 keine Veränderungen feststellbar. Vergrösserung 4'320 x.

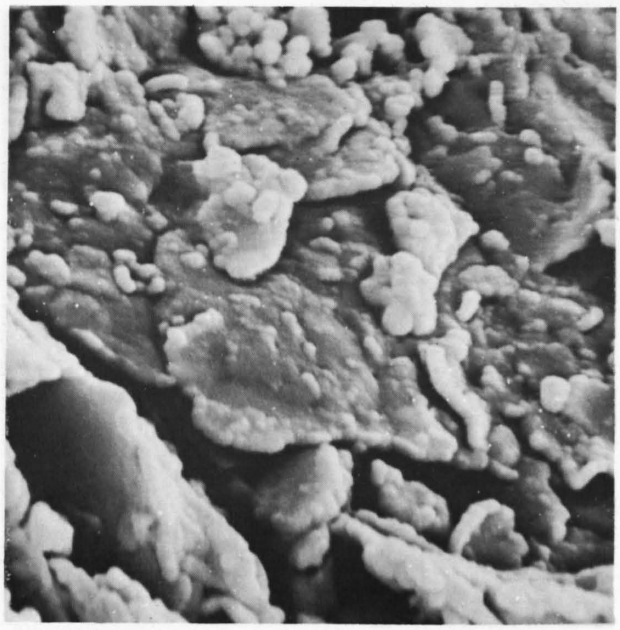


Fig. 42
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 700°C gebrannten Ziegelmischung von Rapperswil. Anordnung der Tonteilchen noch erhalten. Vergrösserung 8'800 x.

Fig. 43
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 800°C gebrannten Ziegelmischung von Rapperswil. Neubildungen von CaO. Vergrösserung 4'800 x.

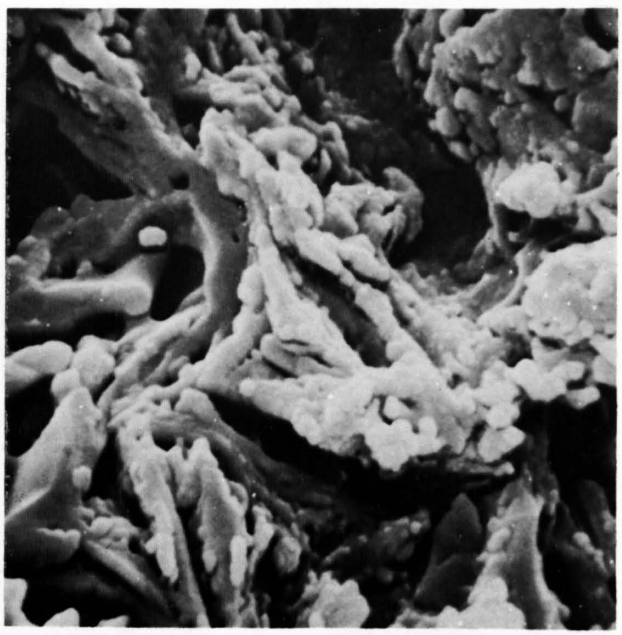


Fig. 44
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 820°C gebrannten Ziegelmischung von Frick. Sinterung hat begonnen. Vergrösserung 8'400 x.

Fig. 45
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 820°C gebrannten Ziegelmischung von Frick. Teigartige Texturen entstehen beim Sintern. Vergrösserung 8'800 x.

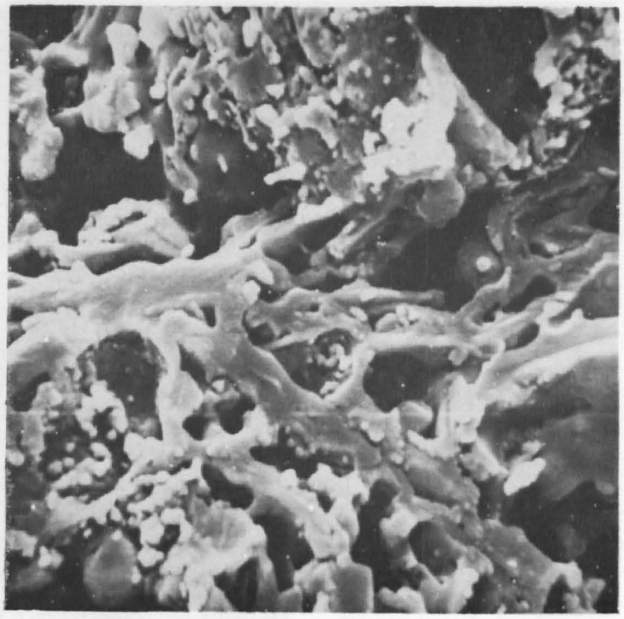


Fig. 46
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 870°C gebrannten Ziegelmischung von Allschwil. Teigartige Gebilde sind noch stärker zusammengekittet. Vergrösserung 4'400 x.

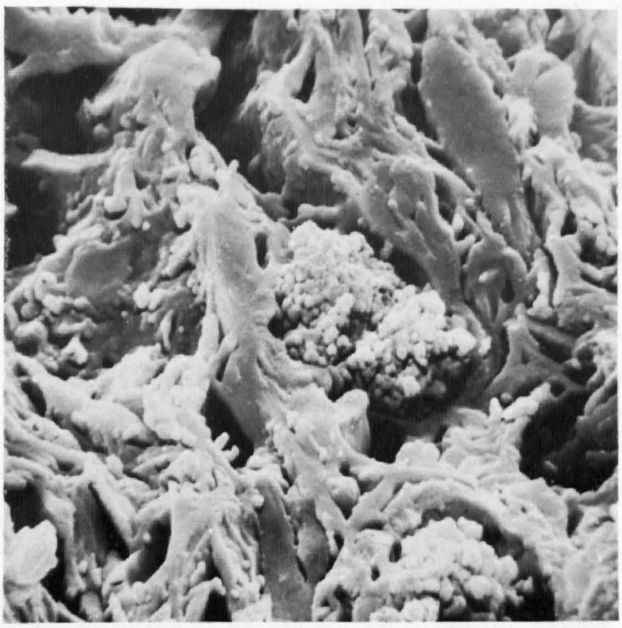


Fig. 47
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der bei 900°C gebrannten Ziegelmischung von Frick. Neben "glasiger" Matrix kommt kristallisiertes Material in Drusen vor. Vergrösserung 4'480 x.

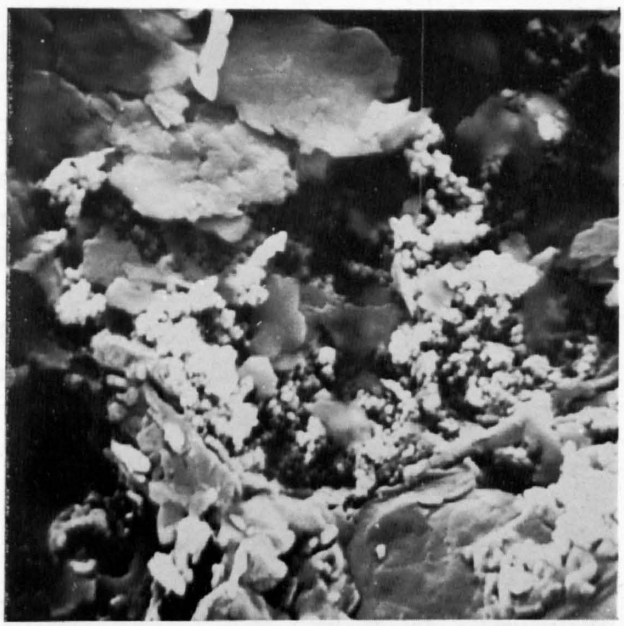


Fig. 48
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von bei 800°C gebranntem carbonatreichem Bänderton. Neben den Formen des alten Tonteilchens haben sich CaO-Kristalle gebildet. Vergrösserung 4'400 x.

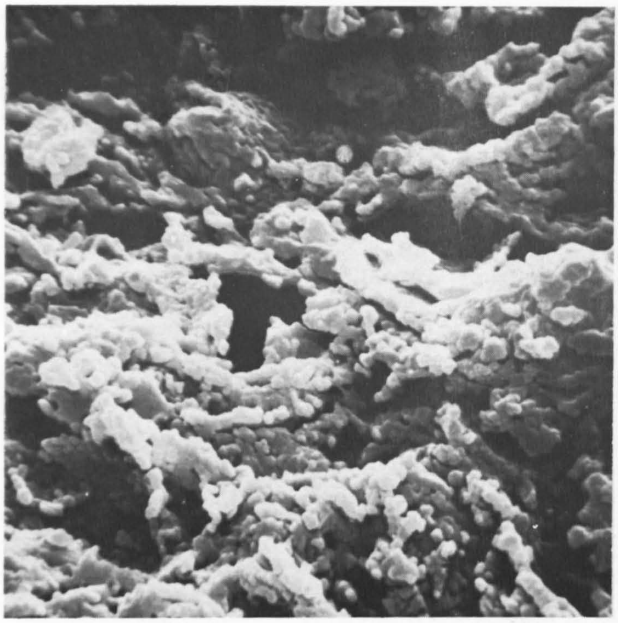


Fig. 49
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von bei 870°C gebranntem Bänderton. Grossteil der Substanz ist auskristallisiert. Textur ähnlich der Anordnung der Tonblättchen. Vergrösserung 4'800 x.

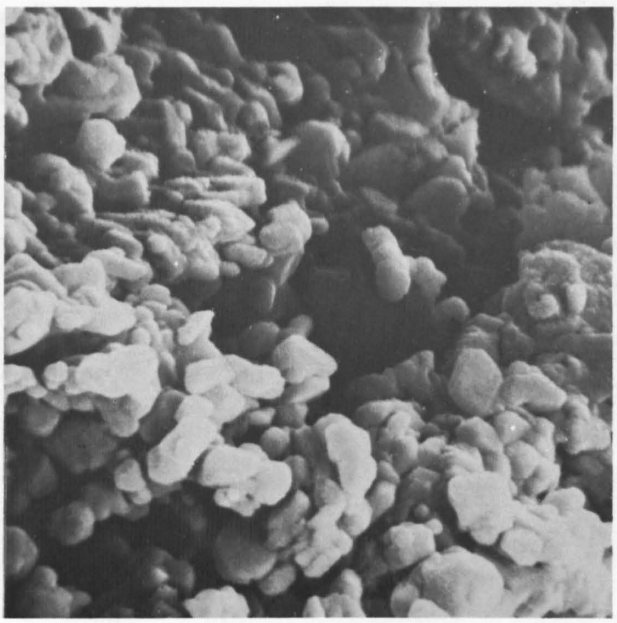


Fig. 50
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von bei 900°C gebranntem Bänderton. Zunahme der Kristallgrösse. Vergrösserung 9'600 x.

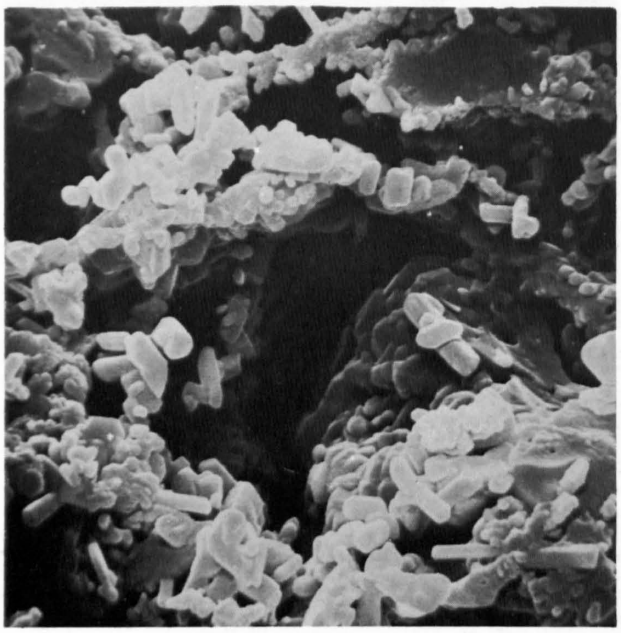


Fig. 51
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von bei 970°C gebranntem Bänderton. Kristalle stark orientiert nach Tonblättchen. Vergrösserung 4'660 x.

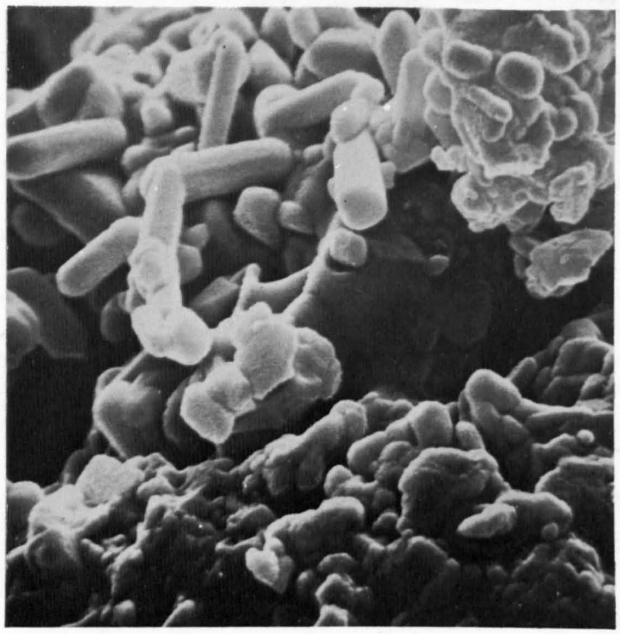


Fig. 52
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von bei 1000°C gebranntem Bänderton. Vergrösserung 8'800 x.

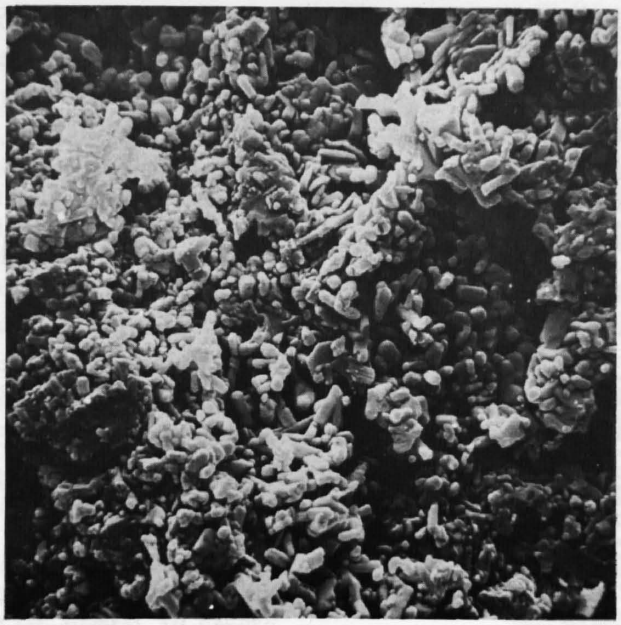


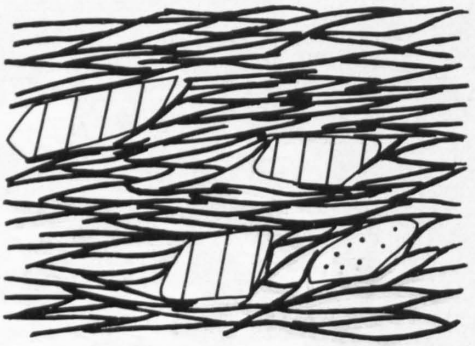
Fig. 53
Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme von bei 1050°C gebranntem Bänderton. Zunahme der Kristallgrösse. Vergrösserung 1'760 x.

Schlussfolgerungen für die Technologie

Obschon die vorliegenden Untersuchungen in erster Linie zum Ziel hatten, einen Einblick in die grundlegenden Prozesse, wie sie sich beim Brennen abspielen, zu bekommen, soll doch versucht werden, aus den Ergebnissen einige Konsequenzen für die Technologie zu ziehen.

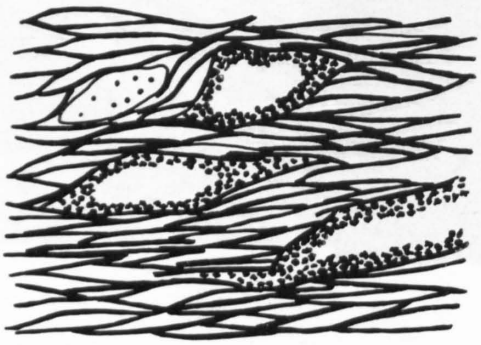
Die Heizaufnahmen zeigen, dass Calcit schon bei 700°C und nicht erst bei 800°C, wie man normalerweise aus den DTA–Aufnahmen entnimmt, gänzlich zerfallen ist. Im Zusammenhang mit dem thermischen Zerfall von Calcit und den Folgereaktionen wird die Porosität und die Qualität des Scherbens massgeblich beeinflusst. So kann z.B. bei einer zu schnellen Aufheizgeschwindigkeit die Gefahr der Rissbildung entstehen. Demnach dürfte sich eine langsame Aufheizung qualitativ positiv auswirken.

Im Temperaturbereich zwischen 850 und 950°C, in welchem sich die Mineralneubildung zur Hauptsache abspielt, müssen die optimalen Brennbedingungen ermittelt werden *(Iberg, Peters* und *Mumenthaler* 1972). Um günstige Reaktionsbedingungen zu erhalten, sollte die Aufheizgeschwindigkeit nicht gross gewählt werden. In diesem Zusammenhang ist auch die Haltezeit von Bedeutung. Während das Material auf dieser Temperatur gehalten wird, wandelt sich die anfangs gebildete metastabile Phasenkombination (wie u.a. die Anwesenheit von Gehlenit zeigt) in eine stabilere Gleichgewichtsvergesellschaftung um.



a) Temperatur $< 650^{o}C$

In der Tonmasse liegen einzelne Carbonat- (gestrichelt) und Quarzkörner (punktiert). Zwischen den Tonteilchen sind feine Poren infolge der Abgabe von Absorptionswasser und Hydroxylwasser.

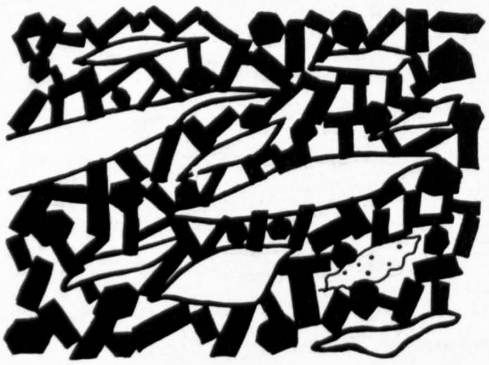


b) Temperatur 700 - $800^{o}C$

Die Carbonatkörner sind zerfallen und aus dem Zerfallprodukt bildet sich kristallisertes CaO. Die CaO-Kristalle setzen sich vor allem auf die Wände der bei der CO_2-Abgabe entstehenden Poren. In Proben, wo das Carbonat sehr fein verteilt in der Tonmatrix vorhanden ist, reagiert das frei werdende CaO direkt mit den Tonmineralien.

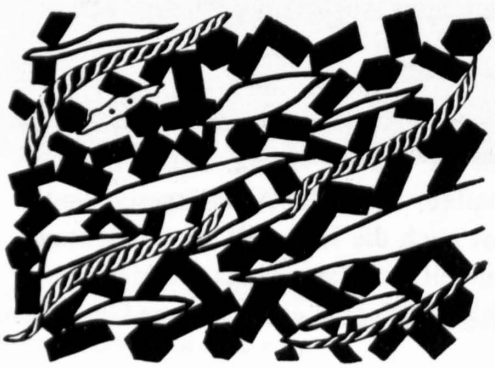
c) Temperatur 820 - $850^{o}C$

Die Tonmineralien sind grossteils zerfallen und das Röntgen-amorphe Zerfallprodukt reagiert mit CaO und z.T. Quarz zu Calcium- und Calcium-Aluminium Silikaten. Durch Zusammenbacken der amorphen Masse entstehen Poren und tritt eine starke Schwindung auf.



d) Temperatur 950 - $1000^{o}C$

Die neugebildeten Mineralphasen bauen ein Gerüst auf, das ein Zusammenschwinden verhindert. Durch weiteres Wachstum der Kristalle kann sogar eine Dehnung auftreten. Das CaO ist zur Bildung der Silikate aufgebraucht worden, ebenso ein Teil des Quarzes. (Die Grösse der Kristalle im Vergleich zu den Poren wurde aus Darstellungsgründen stark übertrieben!)



e) Temperatur $< 1300^{o}C$

Es hat sich zwischen den Kristallen etwas Schmelze gebildet. Hierdurch tritt eine starke Schwindung auf und die Porenwände beginnen sich abzurunden.

Ein intensiver Brand, der durch eine langsame Aufheizgeschwindigkeit, hohe Brenntemperatur oder lange Haltezeit erreicht werden kann, ermöglicht den Einbau von zur Ausblühungen neigenden Elementen, wie die Alkalien und Erdalkalien, in kristallisierten Phasen. So lassen sich diese Elemente nicht so schnell lösen wie aus der amorphen Phase oder wie wenn sie als freies Oxyd vorhanden wären.

Die untersuchten Ziegelscherben sind zu einem grossen Teil kristallin. Es ist keine Schmelzphase beteiligt, so dass die Bindung der Scherben durch Reaktionen im festen Zustand erfolgt. Bei Festkörperreaktionen ist die freie reaktive Oberfläche die speziell bei Tonmineralien vorliegt, ein wichtiger Faktor. Um möglichst viele reaktionsfähige Kontaktflächen zu schaffen, ist eine gute Aufbereitung des Rohmaterials bei der Fabrikation eine Grundbedingung.

In Fig. 54 wurde versucht, die wichtigsten Stadien während dem Brennen von Ziegelscherben schematisch darzustellen.

Die kristallinen Neubildungen in einer Ziegelmasse bilden offenbar ein Gerüst, das ein Zusammensintern weitgehend verhindert.

In Ziegeln, in welchen sich wenig kristallisierte Phasen gebildet haben und der amorphe Anteil gross ist, wird die Schwindung nach 800°C nicht aufgehalten.

Auch zur Vermeidung von freiem CaO in Ziegeln und Backsteinen ist die Eliminierung von carbonatreichen Teilbereichen durch eine intensive Aufbereitung sehr wichtig. Auch Anhäufungen von Tonteilchen sollten wegen des lokalen Auftretens von Teilschmelzen nicht vorhanden sein. Das Gefüge der gebrannten Ziegelscherben ist nach den rastermikroskopischen Untersuchungen noch weitgehend ein Abbild der ungebrannten Presslinge. Die Erfahrung, dass die Verpressung sich nicht nur auf die Eigenschaften beim Trocknen, sondern auch auf die technische Qualität der gebrannten Ziegelprodukte auswirkt, wird durch diese Untersuchungen bestätigt.

DANKWORT

Der Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der Eidgenössischen Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung und der Schweizerischen Geotechnischen Kommission sei für ihre finanzielle Unterstützung bestens gedankt. Für die vielen Anregungen und Diskussionen möchten wir Herrn Dr. R. Iberg (Zürich) und dipl. Geologe Th. Mumenthaler (Zürich) besonders danken. Herrn Dr. A. Stutz (Allschwil) verdanken wir eine kritische Durchsicht des Manuskripts. Für die Förderung dieser Arbeit danken wir Herrn Prof. Dr. E. Niggli (Bern) herzlich.

Literatur

Bowen, N.L., Schairer, J.F. and *Posnjak, E.* (1933): The System CaO-FeO-SiO_2. Am.J.Sci., 26, 193-284.

Brindley, G.W. and *Ali, S.Z.* (1950): Thermal Transformations in Magnesian Chlorites. Acta Cryst, 3, 25-30.

Davis, G.L. and *Tuttle, O.F.* (1952): Two new crystalline phases of anorthite composition. CaO. Al_2O_3.2SiO_2.
Am.J.Sci. Bowen Vol. 107-114.

Grim, R.E. (1953): Clay Mineralogy, McGraw-Hill, New York.

Grim, R.E. and *Kulbicki, G.* (1957): Etudes des réactions de hautes températures dans les minéraux argileux au moyens des rayons-X. Bull.soc.franc.céram. 36, 21-28.

Iberg, R. (1971): Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton.
Tonind.Ztg. 95, 79-81.

Iberg, R., Peters, Tj. und *Mumenthaler, Th.* (1972): Beitrag zur Thermochemie von Ziegelton. Tonind.Ztg. 96, 34-37.

Jander, W. und *Petri, J.* (1938): Die Bildung von Anorthit und Gehlenit durch Reaktion im festen Zustande.
Ztschr. Elektrochem. 44, 747-754.

Klaarenbeek, F.W. (1961): The Development of Yellow Colours in Calcareous Bricks. Trans.Brit. Ceram.Soc. 60, 738-772.

Kulbicki, G. (1958): High Temperature Phases in Montmorillonite.
Natl.Acad.Sci.Publ. 566, 144-158.

Kurczyk, H.G. und *Wuhrer, J.* (1971): Synthetischer Wollastonit und seine Verwendung in keramischen Massen, Keram.Ztsch. 23, 127-132.

Levin, E.M., Robbins, C.R. and *McMurdie, H.F.* (1964, 1969): Phase Diagrams for Ceramists. The Am.Ceram.Soc., Ohio.

Neuvonen, K.J. (1952): Thermochemical Investigation of the Åkermanite-Gehlenite Series. Bull. Comm.géol.Finlande. 158, 1-57.

Peters, Tj. (1965): Zur quantitativen röntgenographischen Bestimmung von Albit und Kalifeldspat in pelitischen Sedimentfraktionen. Schweiz.Min.Petr.Mitt. 45, 115-121.

Peters, Tj. (1969): Mineralogische Untersuchungen an einigen schweizerischen Ziegelrohstoffen. Schweiz.Min.Petr.Mitt. 49, 391-405.

Peters, Tj. (1970): A Simple Device to Avoid Orientation Effects in X-Ray Diffractometer Samples. Norelco Reporter.17/2, 23-24.

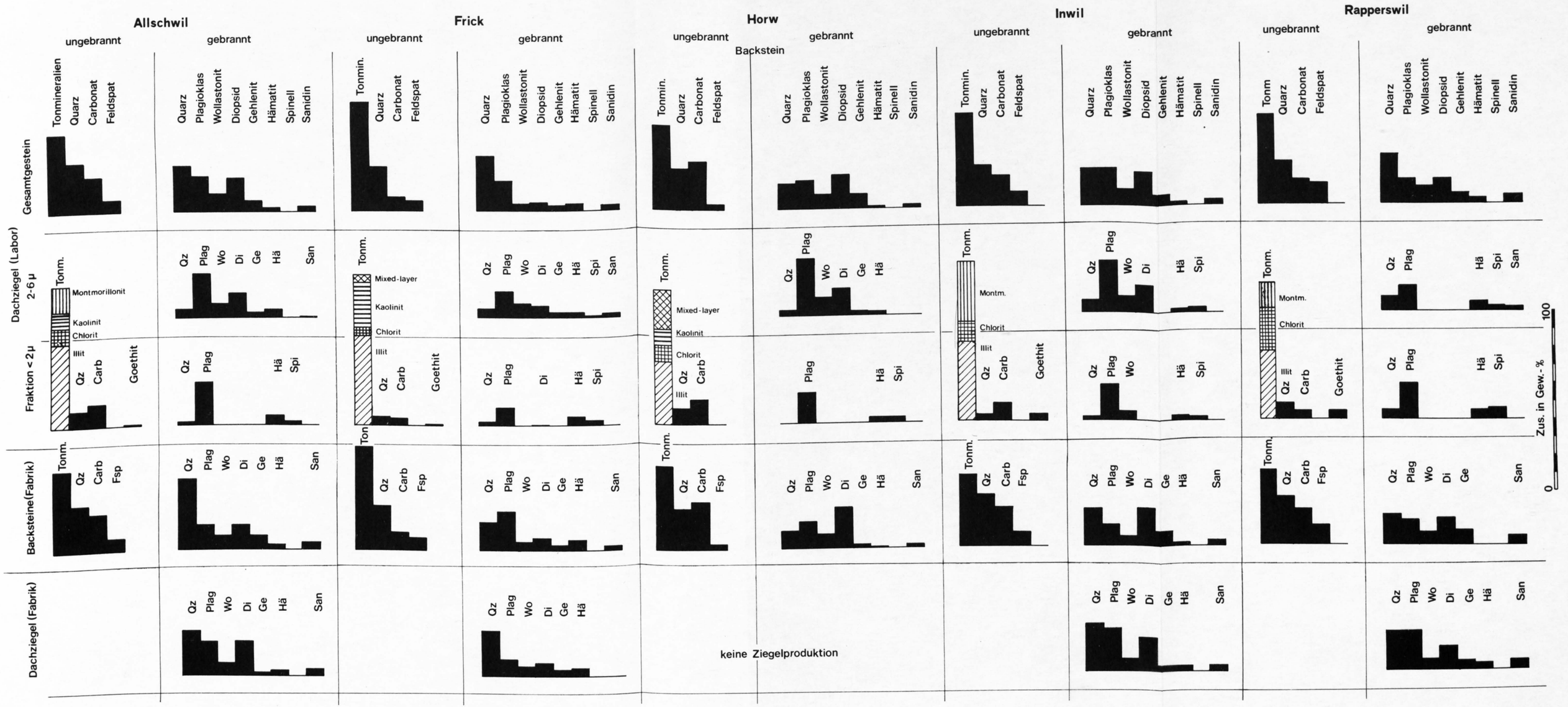
Plas, L. van der, en Timmers, H.J. (1972): De fysisch-chemische veranderingen van twee kleien tijdens het bakproces. Klei en Keramiek 22, 1-20.

Roy, R. (1949): Decomposition and Resynthesis of the Micas. J.Am.Ceram.Soc. 32, 202-210.

Stegmüller, L. (1966): Beziehungen zwischen Mineralbestand und technologischen Eigenschaften der Lehme. Ziegelind.9, 2-7, 37-46, 78-82, 113-115, 143-148, 175-177, 214-218, 245-252, 369-371.

Tuttle, O.F. and *Bowen, N.L.* (1958): Origin of Granite in the Light of Experimental Studies in the System $NaAlSi_3O_8$ - $KAlSi_3O_8$ - SiO_2 - H_2O. Geol.Soc.Am.Mem. 74.

Zwaan, P.C. (1955): On the Determination of Pyroxenes by X-ray Powder Diagrams. Leidse Geol. Med. 19, 167-274.



Tafel 1
Schematische Darstellung der röntgenographisch ermittelten mineralogischen Zusammensetzung der ungebrannten Mischungen und der bei der Fabrikation (Fabrik) und im Labor gebrannten Ziegelprodukte. Beim Plagioklas handelt es sich um einen Feldspat der vorwiegend aus Anorthit besteht.