

ZVEZA MED ANALIZNIMI REZULTATI – KARBONATNA BOMBA IN TERMIČNA ANALIZA

CONNECTION BETWEEN ANALYSIS RESULTS – CARBONATE BOMB AND THERMAL ANALYSIS

Željko Pogačnik

Salonit Anhovo, d. d., Vojkova 1, 5210 Deskle, Slovenija
zeljko.pogacnik@salonit.si

Prejem rokopisa – received: 2007-09-27; sprejem za objavo – accepted for publication: 2007-10-24

Pri spremljanju reaktivnosti karbonatnih kamnin je treba upoštevati njihove geološke danosti, kot sta struktura in tekstura. Obstaja več načinov določanja masnega deleža karbonata v kamnini; cementna industrija in proizvodnja apna uporabljata največkrat TGA-DTA in XRF analizo (zadnja ne poda absolutne vrednosti), medtem pa naftna industrija prisega na t. i. hitro analizo, t. j. uporabo karbonatne bombe (Müller and Gastner, 1971).

V prispevku želim predstaviti primerljivost med analiznima postopkoma, ki temeljita na kislinskem razklopu ter procesu termičnega razpada različnih sedimentnih kamnin. Analizi nista pomembni le za določitev masnega deleža karbonatov, omogočata tudi dopolnjeno sledljivost porabe toplotne energije pri proizvodnji OPC-klinkerja. V ta namen so bili izbrani vzorci flišnih kamnin, ki nastopajo na področju Anhovega. Korelacija rezultatov med TGA-DTA, XRF in XRD analizo ter kislinskim razklopom karbonatne bombe je pokazala, da znaša za določitev Mg karbonatov s termično analizo in analizo karbonatne bombe, faktor korelacije 0,97.

Ključne besede: analizne tehnike, karbonatna bomba, termična analiza, mineralogija

During the following of carbonate rocks reactivity the geological characteristics like texture and structure must be consider. There are several analyses method in the cement and lime industry, to determinate an amount of CaCO₃ during the thermal decomposition of rocks. The most uses the TGA-DTA and XRF and analysis (where the last one cannot give an absolute value of carbonate) in the meantime the petroleum industry swear to carbonate bomb analysis (Müller and Gastner, 1971).

In this work I wish to present the comparison results between two analytical methods; acid decomposition and process of thermal decomposition of carbonate minerals. These two analyses are not important only for carbonate determination, during OPC clinker and lime production connected to dissociation of mineral raw material. At the same time they make possible control the amount of consumed heat energy in the process per unit of product. For this purpose We analysed some samples of flyschoid rocks from Anhovo area. The determination results of Mg carbonates with TGA-DTA, XRF, XRD analysis and results of acid decomposition of carbonates by carbonate bomb technique demonstrate a correlation factor of 0,97.

Key words: analysis procedure, carbonate bomb, thermal analysis, mineralogy

1 UVOD

Za izdelavo portlandskega cementa OPC se uporablja mešanica karbonatnih in silikatnih kamnin v ustreznem masnem razmerju. Pri izbiri pravilnega razmerja ima ključen pomen oksidna sestava posameznih kamnin ali v kompleksnejšem sistemu, kot v primeru cementarne

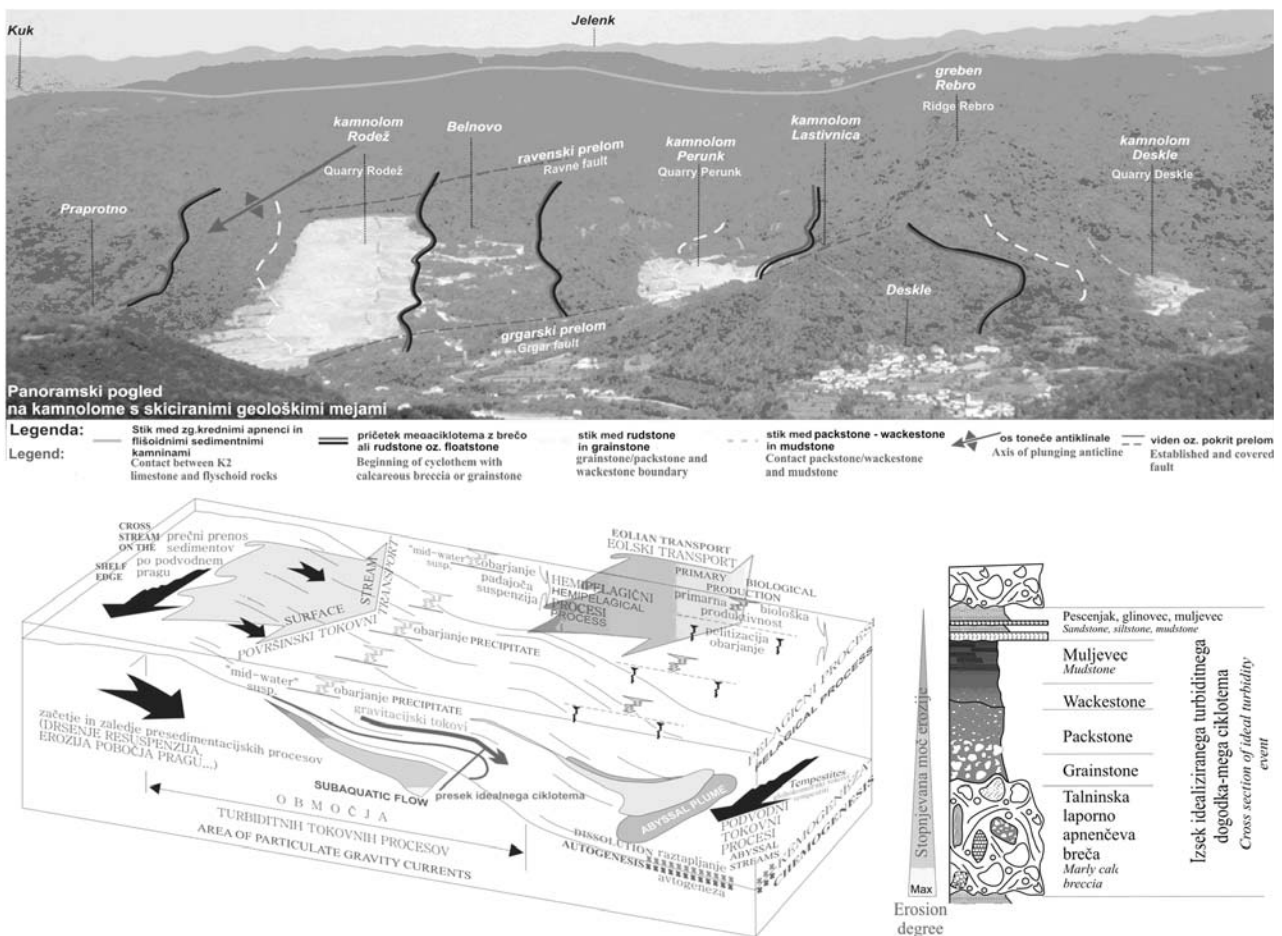
Salonit Anhovo, d. d., litoloških komponent (**slika 1** in **tabela 1**).

Nekatere komponente v tehnološkem procesu lahko nadomestimo tudi s sekundarnimi mineralnimi surovinami², s čimer znižamo porabo toplotne energije ter emisije toplogrednih plinov (TPG). Portland³ navaja, da je cementna industrija odgovorna za masni delež od 8 do 12 % emisij TPG na letnem nivoju, upoštevajoč izgo-

Tabela 1: Razlaga poimenovanja litoloških komponent¹, za katere velja, da delci med seboj niso bili povezani med procesom sedimentacije (AD, AS in AL – notranja nomenklatura komponent mineralne surovine)

Table 1: Definition of the lithological component¹. AD, AS and AL are internal nomenclature of lithological units

MUDSTONE	Sestavljajo karbonatni muljevec in delež zrn, ki ne presega 10 mas.% premera med 0,03 mm in 2 mm • Mud supported matrix, with less than 10 % of grains which diameter ranged between 0,03 mm and 2 mm	AD
WACKESTONE	Sestavljajo pretežno karbonatni muljevec kot osnova ter 10 mas.% do 50 mas.% zrn (zrna "lebdijo" v muljasti osnovi) • Matrix consists mainly of mud (particles of clay and fine silt) with more than 10 % of grains larger than 2 mm.	AD
PACKSTONE	Ima že zrnato podporo oz. zrna se med seboj dotikajo. Karbonatni muljevec nastopa le v medzrnskem prostoru • Grain supported with mud particles of clay and fine silt size. Grains are larger than 2 mm.	AS
GRAINSTONE	Ne vsebuje karbonatnega muljevca, nastopajo le zrna v medprostoru, iz katerega se izloča karbonatni cement • Grain supported without lime mud.	AL



Slika 1: Idealiziran presek litoloških komponent ciklota v kamnolomu Rodež s pripadajočo geologijo (panoramska fotografija) in zgodovino nastanka

Figure 1: An idealised presentation of lithological component from Rodež quarry (upper panoramic photo) with its corresponding sedimentological process and lithology of cyclothem

revanje vseh fosilnih goriv, kjer je poglavitna emisija CO₂. Letno znaša ta delež približno 1 Gt od vseh 13 Gt zavedenih TPG-emisij.

Namen te raziskave je potrditi domnevo, da je večji del MgO vezan v nekarbonatnih mineralih. V termodinamičnem pogledu je najzanesljivejši a zamuden vpogled pridobljen s termičnimi metodami. Termični razpad karbonatnega minerala, ki sestavlja sedimentno kamnino je odvisen od njegove oblike in elementne sestave, ki sta odsev njegovega nastanka. Stopnja dekarbonatizacije karbonatnih sedimentnih kamnin φ , je definirana kot $\varphi = 1 - (\varphi_{CO_2(CaCO_3)})/(\varphi_{CO_2(celotni)})$ v temperaturnem intervalu od 400 °C do 1000 °C⁴. Funkcija dekarbonatizacije podaja reakcijo v trdi fazi, ki je pomembna pri študiji procesa kalcinacije v toplotnem izmenjevalcu⁵. Raziskave mnogih avtorjev, ki jih Bucchi navaja v svojem prispevku⁴, kažejo linearno časovno odvisnost med dekarbonatizacijo zrna in njegovim premerom. V cementni industriji se za napoved masnega deleža karbonata uporablja rentgenska fluorescenčna analiza – XRF, ki pa količino analita podaja na osnovi preračunanega deleža CaCO₃, v kar je

všteta tudi sistematična analitska napaka, vezana na količino CaO in MgO, ki nista vezana na karbonat. Način določitve deleža karbonata v betonih je na podoben način uporabila tudi Géraldine s sodelavci⁶. Slednja je komplementarno združila termogravimetrično (TGA) in klasično kemijsko analizo.

2 IZHODIŠČA, METODE DELA IN IZBOR VZORCEV

Rezultati predhodnih raziskav² kažejo, da je delež p. CaO (prostega apna) odvisen predvsem od genetskih lastnosti kamnin. Visokokarbonatne litološke komponente so kamnine tipa packstone – grainstone toplotno manj potratne (v pogledu procesa dekarbonatizacije), bolj reaktivne pa so kamnine strukturnega tipa mudstone – wackestone⁷. Geneza teh je vezana na globokomorske gravitacijske procese (slika 1).

Za določitev dejanskega deleža Ca in drugih Mg-karbonatov, s tem pa emisije TPG, so bile izvedene rentgenska difrakcijska-XRD in fluorescenčna-XRF-analiza, termična – TGA-DTA- in primerjalna analiza s

karbonatno bombo – KB. Statistično opredeljivi vzorci mineralne surovine ² so bili zmleti in homogenizirani v laboratorijskem mlinu Herzog, katerega kapaciteta znaša 100 g merjenca. S takim načinom priprave vzorca je bil zagotovljen minimalni vpliv velikosti delcev ^{8,9,10} na analitski postopek. Vzorce smo izpostavili intervalu mletja do 30 s; interval je bil opredeljen na osnovi masnega deleža karbonata.

Snemalni pogoji na rentgenski cevi inštrumenta ARL 8480 za XRF-analizo so bili postavljeni na napetost 30 kV in tok 80 mA, snemalni čas je bil 40 s. Difraktogrami merjencev so bili posneti na Kemijskem inštitutu in Institutu "Jožef Stefan" v Ljubljani (difraktometer Siemens D-5000). Uporabljena je bila refleksijska tehnika in CuK α žarek v območju od 2° do 74°, po koraku 2 θ 0,036°, in integracijskim časom 2 \times 5 s, z divergenčno in protisipno režo, nastavljeno na 20 mm osvetlitve vzorca, ter sprejemno režo 0,6 mm ¹¹. Difraktogrami klinkerjev so bili posneti z refleksijsko tehniko in CuK α -radiacijo v območju 2 θ od 10° do 65°, s korakom 2 θ 0,03°, integracijskim časom 2 \times 3 s, z divergenčno in protisipno režo, nastavljeno na 20 mm osvetlitve vzorca, ter sprejemno režo 0,6 mm ¹². Merjenci so bili analizirani z računalniškim programom *Crystallographica Search Match* ¹¹.

Kislinski razklop vzorcev je bil izveden na osnovi protokola analize s "karbonatno bombo-KB", ki sta ga objavila Müller in Gastner ¹³. Pri termični preiskavi smo uporabili analizator STD 2960 *Simultaneus* TGA-DTA. Meritve smo opravljali z ustaljenim protokolom pri

laboratorijski temperaturi 1200 °C in s temperaturnim korakom segrevanja 10 °C/min. Ta omogoča spremljavo temperaturnega razpada mineralnih struktur in s tem določitev temperaturnih parametrov dekarbonatizacije na osnovi literaturnih podatkov ^{8,14,10}. Za kalibracijo inštrumentov smo uporabili standard kalcita ¹.

Reaktivnost merjenca je bila določena z meritvijo količin, ki so neposredno ali posredno vezane na strukturo mineralov ⁴. V tehnološkem procesu je temperatura pričetka (*onset* temperatura) reakcije najpomembnejši faktor, saj pove, pri kateri temperaturi se prične masa in zgradba minerala spreminjati zaradi dovedene toplote. Maksimalna temperatura – T_{max} ali temperatura pri kateri je proces dosegel svoj vrh, je bila določena s prvim odvodom gravimetrične krivulje, temperatura pričetka reakcije, kot jo to poimenuje Yen s sodelavci ¹⁵ in jo že Ramachandran nakaže v svojem delu ¹⁴, pa na osnovi drugega odvoda.

3 REZULTATI

V **tabeli 2** so navedeni masni deleži oksidov in mineralov, pridobljeni s posameznimi preiskovalnimi metodami.

Primerjavo kvantitativne emisije CO₂ glede na posamezno preiskovalno metodo ponazarja **slika 2**.

Iz rezultatov, ki jih ponazarjati **tabeli 2 in 3** lahko izračunamo delež MgO, ki ni vezan v kamnini v obliki karbonata.

Tabela 2: Rezultati uporabljenih preiskovalnih metod (XRF, XRD, TG-DTA analize in karbonatne bombe K.B.)

Table 2: Results of XRF, XRD, TG – DTA and "carbonate bomb" analysis

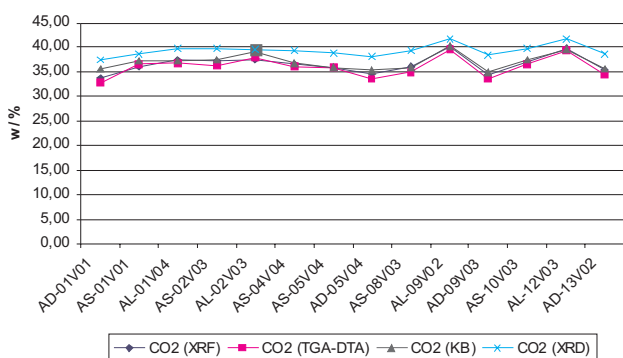
MERJENEC SAMPLE	XRF				XRD					K. B.	DTA-TG	
	CaO	MgO	CO ₂	CaCO ₃	(w%)						CaCO ₃	CO ₂
					Kalcit Calcite	CO ₂ ^{**}	Enstatit Enstatite	Muskovit Muscovite	Klorit Chlorite			
AD 01V01	42,97	1,36	33,76	76,70	85,50	37,62	3,27	1,21	3,06	81,09	32,84	74,64
AS 01V01	46,04	1,26	36,17	82,18	88,12	38,77	3,09	0,69	2,28	84,58	36,59	83,16
AL 01V04	47,92	1,10	37,65	85,54	90,86	39,98	1,72	0,42	1,31	84,58	36,88	83,82
AS 02V03	47,44	1,11	37,26	84,67	90,44	39,79	2,15	0,62	1,32	85,57	36,48	82,91
AL 02V03	47,90	1,09	37,63	85,49	89,97	39,59	2,47	0,27	1,45	89,05	38,02	86,41
AS 04V03	46,51	1,16	36,54	83,02	89,78	39,50	2,22	0,45	1,81	83,58	36,25	82,39
AS 05V04	45,68	1,23	35,88	81,54	88,74	39,05	2,04	0,83	1,86	81,59	35,97	81,75
AD 05V04	44,27	1,30	34,78	79,02	87,03	38,29	2,54	0,96	2,84	80,60	33,51	76,16
AS 08V03	46,03	1,18	36,16	82,16	89,54	39,40	1,62	0,81	1,6	81,59	35,03	79,61
AL 09V02	50,95	0,91	40,03	90,95	95,10	41,84	1,07	0,21	0,56	91,54	39,67	90,16
AD 09V03	44,04	1,23	34,60	78,61	87,37	38,44	1,66	1,25	2,6	79,60	33,52	76,18
AS 10V03	47,28	1,11	37,15	84,40	90,40	39,78	1,78	0,7	1,49	85,57	36,66	83,32
AL 12V03	50,68	0,93	39,82	90,47	94,70	41,67	1,05	0,19	0,61	90,05	39,37	89,48
AD 13V02	45,06	1,21	35,40	80,43	88,07	38,75	2,03	0,93	2,03	81,09	34,43	78,25

¹ CARLO ERBA REAGENTI, calcium carbonate ACS-ISO-for analysis, CaCO₃ minimum essay, 99,5 % – complexometric.

^{2**} Preračunan na delež CaCO₃ (Calculated on w/% of CaCO₃).

Tabela 3: Oksidna sestava mineralov, ki nastopajo v vezivu sedimentne kamnine-merjenca (<http://webmineral.com/>), določena z XRD-analizo
Table 3: Total oxide composition (<http://webmineral.com/>) of minerals (detected by XRD analysis)

Mineral	Empirična formula Empirical formula	Oksidna sestava (w/%) Total oxide composition							
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	(OH) _n /H ₂ O
Klorit Chlorite	Na _{0,5} Al ₄ Mg ₂ Si ₇ AlO ₁₈ (OH) ₁₂ ·5(H ₂ O)	26,18	43,19				1,59	8,28	20,35
Enstatit Enstatite	Mg ₂ Si ₂ O ₆			59,85				40,15	
Muskovit Muscovite	KAl ₃ Si ₃ O ₁₀ (OH) _{1,8} F _{0,2}		38,36	45,21		11,81			4,07



Slika 2: Masni delež CO₂ glede na rezultate preiskovalnih metod (TGA-DTA in KB izmerjena, XRF in XRD preračunana na masni delež CaO oz. CaCO₃)

Figure 2: Amount of CO₂, concurring the results of mineralogical (XRD), chemical (XRF and "carbonate bomb") and thermal (TG-DTA) analysis

4 DISKUSIJA

Ob določitvi deleža karbonata s termično analizo je treba upoštevati obliko in položaj endotermnega vrha ⁸, ki je odvisen od statičnega pritiska CO₂ na površini vzorca med procesom dekarbonatizacije. Razlika v procesu dekarbonatizacije se pokaže v tipu lokalne atmosfere, kjer poteka reakcija: če poteka proces v zraku – laboratorijski atmosferi, je temperatura razpada nižja kot pa v atmosferi CO₂. Položaj endotermnega vrha je izpostavljen tudi nekaterim eksotermnim reakcijam kovinskih oksidov, ki nastanejo ob razpadu karbonata. Na obliko vrha imajo vpliv tudi soli ali Fe v magnezitu (nastanek breunnerita ((Mg,Fe)[CO₃]) z atomskim razmerjem Mg : Fe od 90 : 10 do 70 : 30 ⁸), ki navidezno povzroča maksimalno temperaturo, ki jo vrh krivulje doseže.

Iz pridobljenih rezultatov ugotavljamo, da CaO in MgO nista v celoti vezana v karbonatne minerale. TGA-analiza standarda kalcita kaže na 0,469-odstotno nenatančnost analize in kvantitativne določitve emisije CO₂. Ob primerjavi natančnosti TGA-analize merjencev z XRF-analizo je v zadnji opaziti pribitek CaO, vezanega

na karbonat (kljub upoštevanju natančnosti metode pri določitvi CaO), kar ponazarja **slika 3**.

Razliko v odmiku rezultatov XRF–TGA analize gre pripisati uporabi standarda pri določitvi CaO z XRF-metodo. Prav tako ima tudi TGA-metoda svoje pomanjkljivosti pri določitvi karakteristične temperature razpada karbonata. Treba je namreč upoštevati prekrivanje endotermnih vrhov pri analizi polimineralnih merjencev različne kristaliničnosti, lastnosti, ki so vezane na nastanek karbonatnih mineralov sedimentnih kamnin (vpliv oblike osnovne celice na temperaturo razpada; **tabela 5**).

Tako sta deleža CaO in MgO (**tabela 4**) določena z XRF-metodo lahko vezana tudi na nekatere minerale glin (**tabela 6**).

Delež MgO, ki ni vezan na enstatit in klorit (**tabela 4**), bi lahko bil vezan v karbonatih le:

1. če bi bil s TGA- in XRD-analizo določen dolomit CaMg(CO₃)₂; kot monomineral vsebuje masni delež MgO do 21,86 %; dolomit je pokazatelj diagenetskih

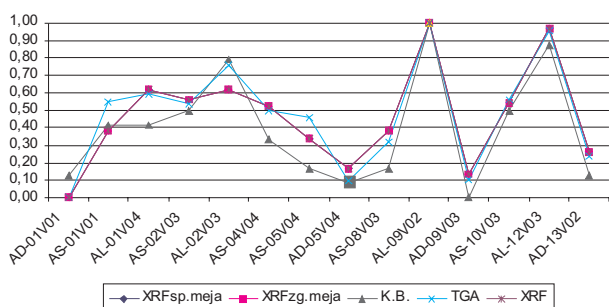
Tabela 4: Masni delež MgO, ki ni vezan na karbonat

Table 4: Amount of MgO oxide which is not a part of carbonate minerals

MERJENEC SAMPLE	(w/%)					
	XRF			XRD		Δ ³
	CaO	MgO ⁴	CO ₂	Enstatit Enstatite	Klorit Chlorite	
AD 01V01	42,97	1,36	33,76	3,27	3,06	-0,20
AS 01V01	46,04	1,26	36,17	3,09	2,28	-0,17
AL 01V04	47,92	1,10	37,65	1,72	1,31	0,30
AS 02V03	47,44	1,11	37,26	2,15	1,32	0,14
AL 02V03	47,90	1,09	37,63	2,47	1,45	-0,03
AS 04V03	46,51	1,16	36,54	2,22	1,81	0,12
AS 05V04	45,68	1,23	35,88	2,04	1,86	0,25
AD 05V04	44,27	1,30	34,78	2,54	2,84	0,05
AS 08V03	46,03	1,18	36,16	1,62	1,6	0,40
AL 09V02	50,95	0,91	40,03	1,07	0,56	0,43
AD 09V03	44,04	1,23	34,60	1,66	2,6	0,34
AS 10V03	47,28	1,11	37,15	1,78	1,49	0,28
AL 12V03	50,68	0,93	39,82	1,05	0,61	0,45
AD 13V02	45,06	1,21	35,40	2,03	2,03	0,23

³Delež prostega oksida, ki bi lahko bil vezan v obliki karbonata (Atributed to CaCO₃).

⁴Napaka meritve deleža MgO z XRF-analizo znaša 0,09 w/%) (The error of MgO detection by XRF analysis is 0,09 w/%).



Slika 3: TGA-določitev CaCO₃ v primerjavi z normiranimi rezultati (na ordinatni osi) XRF-analize

Figure 3: Results of TGA analysis compared with normalised XRF results

procesov, ki na območju Anhovega ob nastanku kamnin niso bili prisotni, velja pa omeniti, da lahko nastopa kot predstavnik starejših erodiranih in preloženih kamnin v sedimentacijsko okolje, kar bi v primeru merjenecv pomenilo kvantitativno od 0,22 % do 2,08 % minerala; z opravljeno XRD-analizo, s katero lahko ločimo minerale z masnim deležem nad 1,0 %, ni bila dokazana prisotnost dolomita, prav tako ne za merjenec z 2,08 %;

- če bi bil Mg vezan v obliko aragonita, ki je pri normalnih razmerah nestabilna-metastabilna mineralna faza in ga med procesom diagenoze največkrat zamenja kalcit. V kamninah pelagične sedimentacije, ki so pokazatelj globalnih sprememb, so nosilci karbonata mikro- in kriptokristalne strukture^{16,17} oz.

Tabela 5: Delitev karbonatnih mineralov glede na obliko osnovne celice in karakteristično temperaturo razpada⁸

Table 5: Distribution of carbonates according their crystallographic form and characteristic temperature⁸

SKUPINA KALCITA CACILITIC GROUP			SKUPINA DOLOMITA DOLOMITIC GROUP			SKUPINA ARAGONITA ARAGONITIC GROUP		
Oblika osnovne celice heksagonalna Space group <i>R</i> $\bar{3}c$			Oblika osnovne celice heksagonalna Space group <i>R</i> $\bar{3}$			Oblika osnovne celice ortorombična Space group <i>PmCn</i>		
Mineral	emp. enačba Empirical formula	<i>T</i> _{karakteristična} <i>T</i> /°C	mineral	emp. enačba Empirical formula	<i>T</i> _{karakteristična} <i>T</i> /°C	mineral	emp. enačba Empirical formula	<i>T</i> _{karakteristična} <i>T</i> /°C
Kalcit Calcite	CaCO ₃	878,6 ⁵	Dolomit Dolomite	CaMg(CO ₃) ₂	745	Aragonit Aragonite	CaCO ₃	920
Magnezit Magnesite	MgCO ₃	670	Ankerit Ankerite	Ca(Mg,Fe)(CO ₃) ₂	730	Viterit Witherite	BaCO ₃	830
Rodohrozit Rhodochrosite	MnCO ₃	610	Kutnohorit Kutnohorite	CaMn(CO ₃) ₂		Stroncianit Strontianite	SrCO ₃	930

Tabela 6: Minerali glin, na katere je vezan delež CaO (<http://webmineral.com/>)

Table 6: Amount of CaO and MgO within some other minerals (<http://webmineral.com/>) which can be found in carbonate rocks

Mineral	Emperična formula Empirical formula	Oksidna sestava (w/%) Total oxide composition (w/%)							
		CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	(OH) _n / H ₂ O
Odinit Odinite	Fe ³⁺ _{0,7} Mg _{0,7} Al _{0,5} Fe ²⁺ _{0,3} Ti _{0,1} Mn ²⁺ _{0,1} Si _{1,8} Al _{0,2} O ₅ (OH) ₄		11,87	35,98	18,59 ⁶			9,39 ⁷	11,99
Montmorillonit Montmorillonite	Na _{0,2} Ca _{0,1} Al ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ (H ₂ O) ₁₀	1,02	18,57	43,77			1,13		36,09
Volkonskoit Volkonskoite	Ca _{0,1} Mg _{0,1} Cr _{1,2} Mg _{0,8} Fe ³⁺ _{0,3} Si _{3,5} Al _{0,5} O ₁₀ (OH) _{2-3,6} (H ₂ O)	1,18	5,36	44,21	5,04			7,63	17,42
Swinefordite ⁸	LiCa _{0,5} Na _{0,1} Al _{1,5} Mg _{0,5} Si ₃ O ₁₀ (OH) _{1,5} F _{0,5} · 2(H ₂ O)	7,06	19,25	45,38			0,78	5,07	12,47
Hidrobiotit Hydrobiotite	Mg _{2,3} Fe ³⁺ _{0,6} K _{0,3} Ca _{0,1} Si _{2,8} Al _{1,2} O ₁₀ (OH) _{1,8} F _{0,2} · 3(H ₂ O)	1,21	13,17	36,21	10,31	3,04		19,95	15,12
Illite	K _{0,6} (H ₃ O) _{0,4} Al _{1,3} Mg _{0,3} Fe ²⁺ _{0,1} Si _{3,5} O ₁₀ (OH) ₂ · (H ₂ O)		17,02	54,01	1,85 [#]	7,26		3,11	12,03
Vermikulit Vermiculite	Mg _{1,8} Fe ²⁺ _{0,9} Al _{4,3} SiO ₁₀ (OH) ₂ ·4(H ₂ O)		43,48	11,92	12,82 [#]			14,39	17,87
Bramalit Brammallite	Na _{0,66} (H ₃ O) _{0,33} AlMg _{0,6} Fe ²⁺ _{0,1} Si ₃ AlO ₁₀ (OH) ₂ ·(H ₂ O)		26,02	46,00	1,83 [#]		5,22	6,17	11,47

⁵ Povprečna temperatura izračunana na osnovi *T*_{karakteristična} ki jo podaja Mackenzie⁸, (Averaged temperature after Mackenzie⁸).

⁶ 7,17 FeO

⁷ 2,36 MnO

⁸ Li₂O = 3,76, F = 2,39

Tabela 7: Korelacija med rezultati, podanih s posamezno preiskovalno metodo

Table 7: Results correlation between analysis research

	K, B,	TGA-DTA	XRD	XRF
K, B,	1			
TGA-DTA	0,9796655	1		
XRD	0,9385986	0,9393562	1	
XRF	0,8411661	0,8372388	0,8152043	1

fosilni planktonski organizmi in mikroorganizmi. Berner¹⁸ navaja, da je najdba aragonita v globokomorskih sedimentih lahko posledica dolgega prenosa materiala iz plitvodnega okolja ali pa posledica sedimentacije skeletov odmrlih planktonskih organizmov. Avtor prav tako navaja, da je karbonat z visoko vsebnostjo Mg izpostavljen raztapljanju zaradi vpliva pCO_2 , raztopljenega v morju, kar potrjuje ob dodatnem vplivu kemizma morja (masno razmerje Mg/Ca) tudi Tucker¹⁹. V splošnem velja, da so vse karbonatne kamnine ne glede na njihovo prvotno mineralno sestavo, med diagenozo izpostavljene pretvorbi v kalцит z nizkim deležem Mg¹⁹. Aragonita v heterogenih sedimentnih kamninah, kot nastopajo v okolici Anhovega in so vezane na podoben nastanek, ni bilo mogoče ugotoviti, saj je njegov prvi endotermni vrh pri 447 °C, ki ponazarja diomorfni prehod aragonita v kalцит²⁰. Ta temperatura sovpadajo območjem endotermnih reakcij mineralov glin. Kljub temu obstaja teoretična možnost pretvorbe kalcita v aragonit, vendar le pri tlakih 2,0 GPa in v temperaturnem območju 600 °C²¹, kar pa v primeru geoloških danosti Anhovega ne gre pričakovati.

Termični razpad karbonatnega minerala, ki sestavlja karbonatno sedimentno kamnino, je odvisen od njegove oblike in elementne sestave, ki so odsev njegovega nastanka (**tabela 5**). Iz rezultatov preiskav je razvidno, da poda termična analiza najbližje realne vrednosti karbonatnega deleža v surovini, saj sledi popolni emisiji CO₂ iz karbonata, ne glede na genezo nastanka kamnine. Vendar pa korelacijski faktor (**tabela 7**) potrjuje, da obstaja sprejemljiva soodvisnost tudi z analizo karbonatne bombe in XRD-analizo.

5 SKLEP

V prispevku je dokazana primerljivost med TGA-DTA-analizo in analizo s t. i., karbonatno bombo po Müller-Gastnerjevi metodi¹³. Iz dobljenih rezultatov lahko potrdimo, da masni delež MgO (do 0,27 % od prvotno ocenjenega na 1,13 %) ni popolnoma vezan na karbonatne minerale.

Ob sklepu je treba dodati, da detajlna mineraloška analiza veziva karbonatnih kamnin še ni bila izvedena. V tem pogledu bodo v prihodnje izvedene študije, ki bodo

ovrednotile masni delež CaO, ki ni vezan na karbonate v osnovni mineralni surovini za proizvodnjo OPC klinkerja.

6 LITERATURA

- Wright, V. P. A revised classification of limestones, *Sed. Geol.*, 76 (1992), 177–186
- Pogačnik, Ž. Reaktivnost karbonatnih kamnin in sekundarnih surovin-indikator okoljevarstva in trajnostnega razvoja v cementni industriji; Doctor's degree, Ljubljana: 2006, 124 str.
- Portland, B. Geopolymer – the future? *International Cement review*, (2007), 79–82
- Bucchi, R. Influence of the nature and preparation of raw materials on the reactivity of raw mix, V 7th International Congress on the Chemistry of Cement – Volume 1 Principal Reports, Pariz, 1980, 1–43
- Fidaro, D. K., Baxevanou, C. A., Dritselis, C. D., Vlachos, N. S. Numerical modelling of flow and transport processes in a calciner for cement production, *Powder Technology*, 171 (2007) 2, 81–95
- Géraldine, V., Mickaël, T., Gérard, P. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry, *Cement and Concrete Research*, 37 (2007), 1182–1192
- Dunham, R. J. Classification of carbonate Rocks According To Depositional Texture. V *Classification of Carbonate Rocks – a symposium*, (1962), 108–122
- Mackenzie, R. C. The differential thermal investigation of clays, London: Mineralogical society (clay minerals group), 1957, 456 str.
- Oates, J. A. H., Lime And Limestones Chemistry And Technology, Production And Uses, Weinheim: Wiley-VCH, 1998, 455 str.
- Taylor, H. F. W. *Cement Chemistry*, 2nd ed, Oxford : Thomas Telford, 1997, 439 str.
- Meden, A. Poročilo o kvantitativni fazni analizi žlindre; specialistična naloga, Ljubljana, 2005, 5 str.
- Meden, A. Poročilo o kvantitativni fazni analizi surovin dostavljenih v marcu 2004; specialistična naloga, Ljubljana, 2004, 29 str.
- Müller, G., Gastner, M. The "Karbonat-Bombe", a simple device for the determination of the carbonate content in sediments, soils, and other materials: *N, Jb, Mineral, Mh*, 10 (1971), 466–469
- Ramachandran, V. S., Phil, D. Applications of differential thermal analysis in Cement Chemistry, Chemical polishing company, 1969, 308 str.
- Yen, F. S., Lo, H. S., Wen, H. L., Yang, R. J. θ – to α – phase transformation subsystem induced by α – Al₂O₃ – seeding in boehmite – derived nano – sized alumina powders, *Journal of Crystal Growth*, 249 (2003), 283–293
- Marschner, H. Relationship between carbonate grain and non-carbonate content in carbonate sedimentary rocks, In: *Recent developments in carbonate sedimentology in Central Europe*, Spinger –Verlag, Editors: Müller, G., Frideman, G. M., New York, 1968, 55
- Sprung, S. Effect of the Burning Process on the formation and properties of the clinker, V 7th International Congress on the Chemistry of Cement – Principal Reports, Pariz, 1 (1980), 44–60
- Berner, R. A., Honjo, S. Pelagic Sedimentation of Aragonite: Its Geochemical Significance, *Science*, 11 (1981), 940–942
- Tucker, M. E. *Sedimentary petrology*, 3rd ed, Blackwell Publishing company, 2005, 262 str.
- Faust, G. T. Differentiation of Aragonite from Calcite by Differential Thermal Analysis, *Science*, 110 (1949), 402–403
- Hacker, B. R., Kirby, S. H., Bohlen, S. R. Time and Metamorphic Petrology: Calcite to Aragonite Experiments, *Science*, 258 (1992), 110–112