



## بررسی ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی مارن‌های سازند میشان در شمال اهواز برای استفاده به عنوان ماده اولیه آجرپزی

هوشنگ پورکاسب<sup>۱\*</sup>، سهراب ویسه<sup>۲</sup>، شراره خیاط نیکنام<sup>۱</sup>، علیرضا زراسوندی<sup>۱</sup>

۱- گروه زمین‌شناسی، دانشگاه شهید چمران اهواز، اهواز، ایران

۲- مرکز تحقیقات راه، مسکن و شهرسازی، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۹۱/۸/۲۸، نسخه نهایی: ۹۲/۱/۲۸)

**چکیده:** در این پژوهش، ویژگی‌های کانی‌شناسی و شیمیایی مارن‌های سازند میشان در منطقه‌ای از شمال شرق اهواز برای استفاده در صنعت آجر بررسی شده است. بررسی‌های کانی‌شناسی و زمین‌شیمی به روش‌های پراش پرتو ایکس (XRD) و فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) انجام شد. ترکیب کانی‌شناسی منطقه اغلب دارای کانی‌های اصلی کوارتز، کلسیت، دولومیت و کانی‌های فرعی شامل ارتوکلاز، کلریت، و موسکوویت است. ایلیت و مونتموریلونیت بصورت فرعی در بعضی از نمونه‌ها حضور دارند.  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  و  $\text{MgO}$  فراوان‌ترین اکسیدهای اصلی منطقه بشمار می‌روند. اکسیدهای یاد شده بر رفتار فنی مواد اولیه‌ی آجر تأثیر دارند. میانگین ترکیب شیمیایی مارن‌ها به ترکیب شیمیایی مناسب خاک آجرپزی (استاندارد شماره‌ی ۱۱۶۲) نزدیک است. از نظر ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی، با استفاده از مواد افزودنی معدنی مانند رس پرمایه می‌توان مارن‌های منطقه را در صنعت آجر به کار برد.

**واژه‌های کلیدی:** مارن؛ میشان؛ آجر؛ استاندارد؛ کانی‌شناسی؛ ترکیب شیمیایی.

### مقدمه

خاک آجرپزی، تأثیر مستقیم بر خواص ظاهری، شیمیایی، فیزیکی و مکانیکی آجر تولیدی دارد، بنابراین بررسی‌های زمین‌شیمیایی، پایه و اساس تمام بررسی‌ها درباره‌ی کیفیت خاک آجرپزی و آجر تولیدی است. خاک آجرپزی از کانی‌های گوناگون با خاستگاه‌های متفاوت و به نسبت‌های مختلف تشکیل می‌شود. هر یک از کانی‌ها در مراحل گوناگون فرآیند آجرسازی، واکنش متفاوتی از خود نشان می‌دهد. کانی‌های رسی اصلی‌ترین اجزای خاک آجرپزی هستند که از هوازگی یا دگرسانی سیلیکات‌های آلومینیوم به ویژه فلدسپات‌ها به وجود می‌آیند. همه‌ی پیش‌بینی‌های خواص آجر تولیدی مانند رنگ، تخلخل و استحکام، تعیین ترکیبات مضر در تولید آجر و طراحی شرایط پخت، با بررسی‌های کانی‌شناسی صورت می‌گیرد [۲].

مارن خاک رس آهک‌دار یا مخلوط رس و ذرات کلسیت و دولومیت است که نسبت به آهک، درجه‌ی تراکم و سختی کمتر و نسبت به رس، خاصیت خمیری و چسبندگی پایین‌تری دارد. مارن چنانچه دارای مقدار زیادی کربنات باشد، به طور معمول برای تولید آجر مناسب نیست. ولی می‌توان با شناسایی مارن‌های دارای مقدار مناسب کربنات کلسیم و ترکیبات متشکل و میزان آنها، آجر و بلوک سبک تولید کرد [۱].

فرآیندهای زمین‌شیمیایی نقش مهمی در تولید خاک دارند و خواص و ویژگی‌های هر نوع خاک، به ترکیب شیمیایی و اجزای تشکیل دهنده‌ی خاک وابسته است. ترکیب شیمیایی

گچساران و زیر سازند آغاچاری قرار گرفته است [۶]. مرز پایینی آن ناگهانی و مرز بالایی آن تدریجی است. مارن‌های سازند میشان در مناطقی از استان‌های بوشهر و فارس برای تولید آجر مورد بررسی قرار گرفته است. بین مناطق مورد بررسی در دو استان، مارن مناطق دالکی و چشمه مراد از استان بوشهر و سه منطقه کنار تخته، کازرون و قصر عاصم به دلیل نزدیک بودن درصد عناصر تشکیل‌دهنده به حد استاندارد شرایط مناسبی به عنوان مواد اولیه برای تولید آجر دارند [۷]. مقایسه‌ی بررسی‌های انجام شده در این پژوهش و یافته‌های این پژوهشگر نشان می‌دهد شرایط کیفی مارن‌های میشان برای پخت آجر در فارس و در شمال شرق اهواز مشابه است و یکدیگر را تایید می‌کنند.

هدف از این پژوهش بررسی خصوصیات کانی‌شناسی و شیمیایی مارن‌های سازند میشان در منطقه‌ای از شمال شرق اهواز برای استفاده در صنعت آجر است. این بررسی از طریق آزمون‌ها آزمایشگاهی کانی‌شناسی، شیمیایی و مکانیکی انجام شده است.

با توجه به گسترش سازندهای مارن‌دار در سراسر کشور (شکل ۱) و پیشرفت علم و فناوری و نیز پیشرفت صنایع به سمت صنایع غیر فلزی و افزایش روزافزون ساخت و ساز در کشور و نیاز استان‌ها به تأمین مواد اولیه‌ی تولید مصالح ساختمانی از جمله آجر، توجه به مارن‌ها امری ضروری است. استان خوزستان نیز از این قاعده مستثنی نیست. از سازندهای مارن‌دار در این استان که از پراکندگی خوبی برخوردار است، سازند میشان را می‌توان ذکر کرد. نام این سازند از دهکده میشان واقع در ۵۰ کیلومتری جنوب شرقی گچساران گرفته شده و در حوضه رسوبی زاگرس واقع است که برای اولین بار توسط جیمز و وایند [۳] سال ۱۹۶۵ معرفی شد. در بُرش الگو (میدان نفتی گچساران) سازند میشان شامل ۷۱۰ متر مارن خاکستری و آهک‌های رُسی سرشار از پوسته و صدف سنگواره‌ها است [۴]. بر پایه‌ی نانوفسیل‌های آهکی، سن سازند میشان را دومین اشکوب میوسن میانی (سراوالین) تعیین کرده‌اند [۵]. این سازند در مقطع نوع خود، روی سازند



شکل ۱ گسترده‌ی سازندهای مارنی در ایران و موقعیت نمونه‌برداری [۸].

### موقعیت جغرافیایی و زمین‌شناسی منطقه

مارن‌های مورد بررسی در شمال استان خوزستان و در فاصله‌ی ۱۰۰ کیلومتری شهرستان اهواز قرار دارد. این منطقه با مختصات جغرافیایی  $32^{\circ}$  و  $2^{\circ}$  عرض شمالی و  $49^{\circ}$  و  $8'$  طول شرقی، در نزدیکی روستای بتوند از توابع شهرستان مسجد سلیمان واقع شده است. مارن‌های مورد نظر جزیی از سازند میشان است. این منطقه حاوی مارن‌های خاکستری و قرمز است و رگه‌های نازکی از ژئیس به صورت میان لایه در آنها دیده می‌شوند. در شکل ۲ نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه‌ی مورد بررسی نشان داده شده است.

### روش بررسی

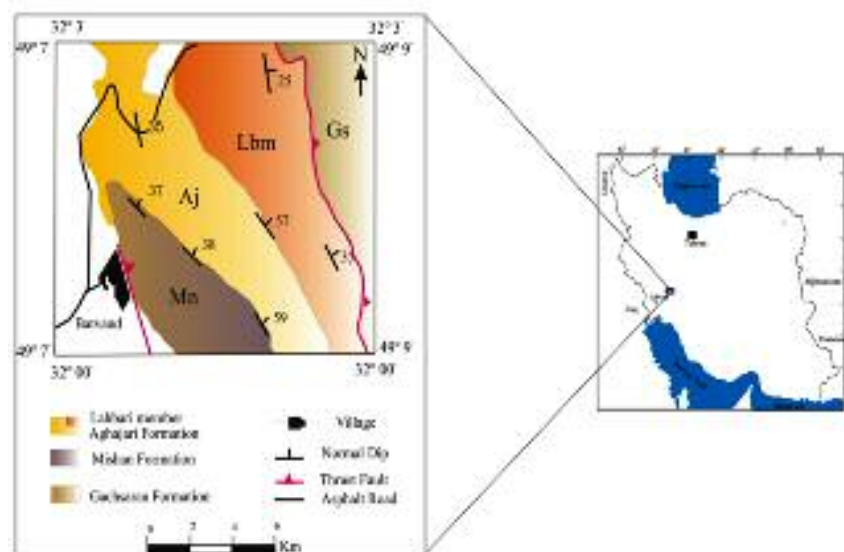
برای بررسی کانی‌شناسی کیفی مارن‌های منطقه، تعداد ۱۲ نمونه به صورت سیستماتیک نمونه برداری شدند. پس از پودر کردن نمونه‌ها و گذراندن از الک مش ۶۰، برای آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) به آزمایشگاه کانساران بینالود ارسال

گردید. ۶ نمونه نیز برای تعیین مقدار کانی‌ها مورد آنالیز کمی XRD قرار گرفتند. خطای آزمون بین ۵ تا ۲۰ درصد بوده است. به منظور تعیین ترکیب شیمیایی مارن‌های منطقه، روی تمام نمونه‌ها آنالیز فلورسانسی پرتو ایکس انجام گرفت. برای درک بهتر تبدیلات کانیایی در مرحله‌ی پخت، از نمونه‌های مارن آجرهایی در مقیاس آزمایشگاهی به ابعاد  $70 \times 70 \times 70$  میلی‌متر تهیه شده، و برای آنالیز کانی‌شناسی نمونه‌های پخته شده روی نمونه با آنالیز XRD انجام گرفت.

### بحث

#### ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی مواد خام (مارن)

کانی‌های اصلی مارن‌های خاکستری (شکل ۳) از کلسیت، کوارتز، دولومیت و آلبیت تشکیل شده‌اند. کانی‌های فرعی این مارن‌ها عبارتند از ارتوکلاز، کلریت، موسکویت که در همه‌ی نمونه‌های برداشت شده، وجود دارند. ژئیس و ایلیت نیز به عنوان کانی فرعی در مارن‌های خاکستری شناسایی شده‌اند.



شکل ۲ نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه‌ی مورد بررسی.



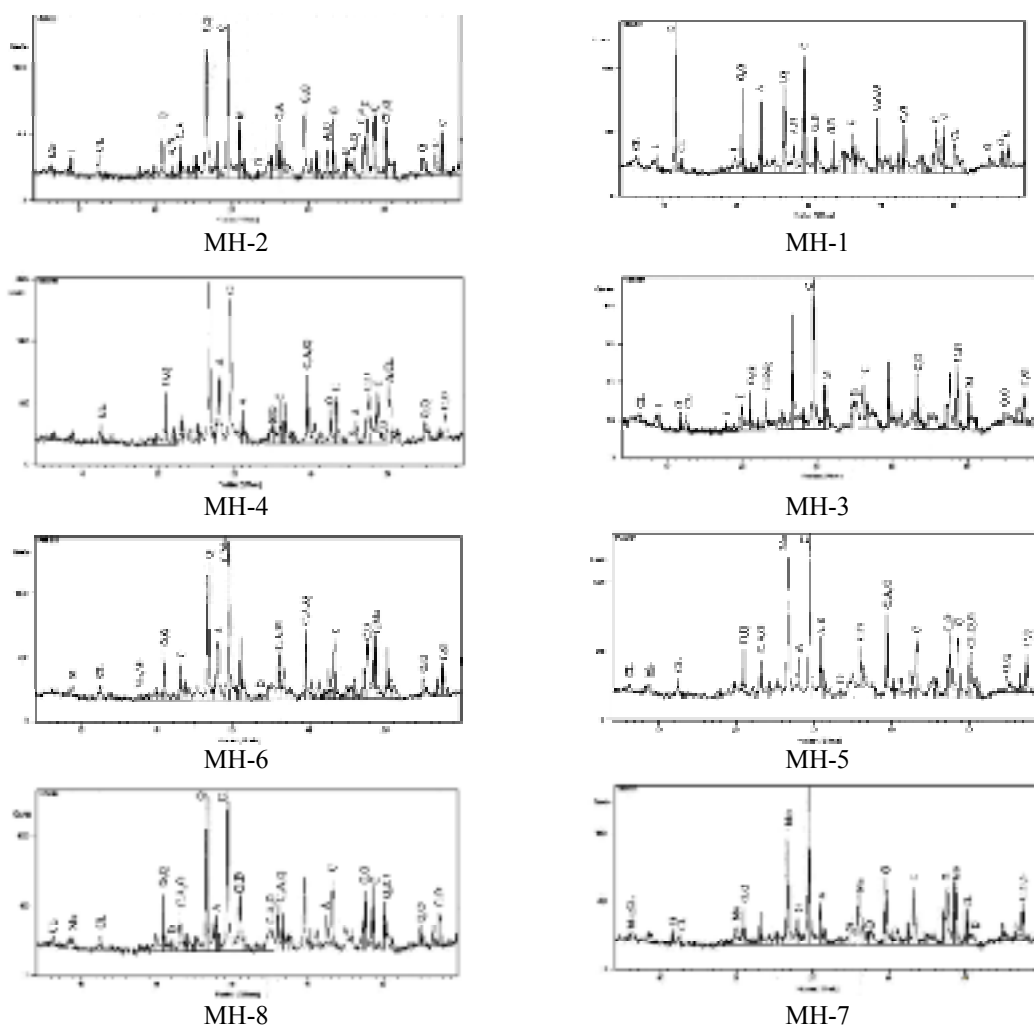
شکل ۳ نمایی دور(الف) و نزدیک (ب) از مارن‌های خاکستری سازند میشان (دید به سمت شمال).

و ژیبس نیز در برخی دیگر، جزء کانی‌های فرعی هستند. شکل ۵ پراش نگاشت‌های حاصل از آنالیز XRD نمونه‌های مارن را نشان می‌دهد.

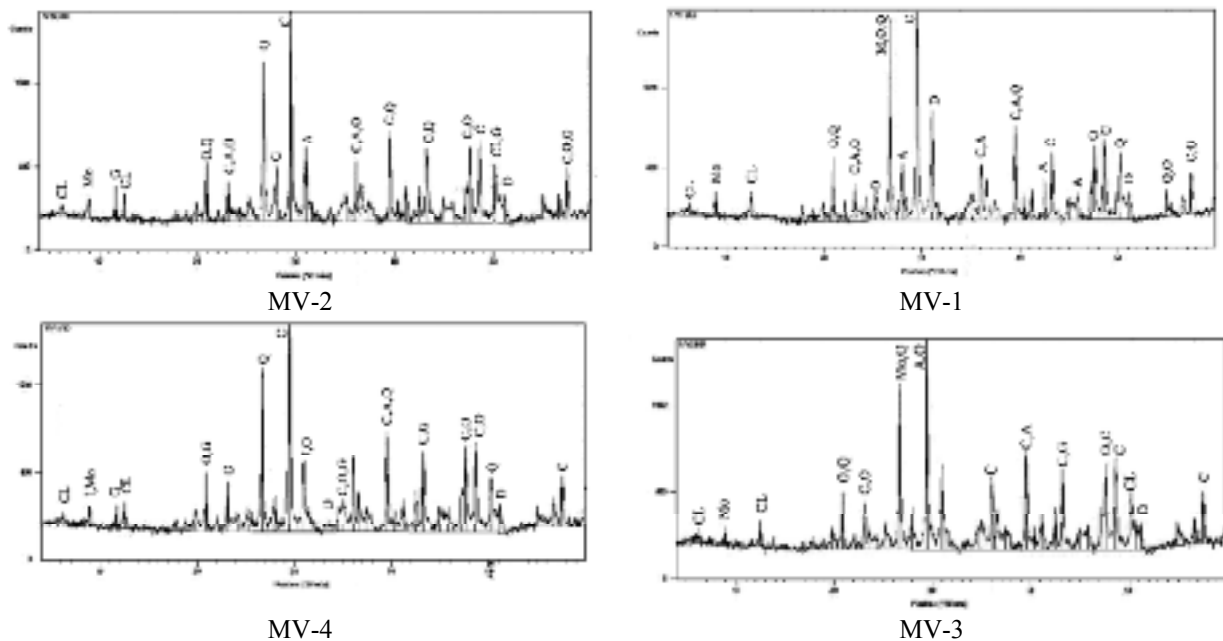
کانی‌های اصلی مارن‌های قرمز (شکل ۴) در تمام نمونه‌های برداشت شده عبارتند از کلسیت، کوارتز و دولومیت. آلپیت نیز در بعضی از نمونه‌ها جزء کانی‌های اصلی است. ارتوکلاز، کلریت، موسکویت در بیشتر نمونه‌ها و همچنین مونتموریلونیت



شکل ۴ نمای دور (الف) و نزدیک (ب) از مارن‌های قرمز سازند میشان (دید به سمت شمال).



شکل ۵ پراش نگاشت‌های پرتو ایکس (XRD) ۸ نمونه‌ی برداشت شده از سازند میشان. راهنما: کوارتز: Q؛ مونت مویلونیت: Mn؛ موسکویت: Mo؛ دولومیت: D؛ ارتوکلاز: O؛ آلپیت: I؛ کلریت: Cl؛ آلپیت: A.



راهنما: Q: کوارتز؛ Mn: مونت مولیونیت؛ Mo: مسکوویت؛ D: دولومیت؛ O: ارتوکلاز؛ I: ایلیت؛ Cl: کلریت؛ A: آلبیت

ادامه شکل ۵ پراش نگاشت‌های پرتو ایکس (XRD) ۴ نمونه‌ی برداشت شده از سازند میشان.

دی اکسید کربن در کوره می‌تواند اثری بازدارنده داشته باشد؛ مانع خوب پخته‌شدن آجرها شود و در نتیجه رنگ و استحکام مطلوب به دست نمی‌آید. کلسیت همچنین در ارتباط با تراکم پخت، چگالی بدنه، تخلخل و جذب آب و بنابراین پایداری آن در برابر یخبندان اهمیت بسیاری دارد [۱۱].

کانی‌های رسی نقش اساسی در تولید آجر دارند، زیرا مومسانی لازم برای قالب‌گیری آجر را فراهم می‌آورند و توانایی نگهداشتن شکل آجر در طول فرآیند خشک‌شدن، به بیانی قدرت خشت و نیز گدازپذیری برای تشکیل شیشه، یعنی شیشه‌ای شدن در دمای پایین پخت را فراهم می‌آورد [۹]. ایلیت و مونت‌موریلونیت‌ها، به ویژه در مارن و رس‌های آهکی به ایجاد مقاومت بیشتر کمک می‌کنند [۱۱]. کلریت‌ها ترکیب شیمیایی متنوعی دارند اما درباره‌ی رفتار آنها در دمای بالا و در پخت آجر اطلاعات بسیار کمی وجود دارد. کلریت در مرحله‌ی شکل‌دهی قابلیت پلاستیکی ندارد [۹]. کلریت‌ها با مقادیر منیزیم بالا می‌توانند دمای جمع‌شدگی<sup>۱</sup> را به گستره‌های بالاتری منتقل کنند، چون Mg، چسبندگی گدازه را افزایش می‌دهند [۱۱].

به طور کلی در مورد کانی‌شناسی منطقه می‌توان گفت که ترکیب کانی‌شناسی مارن‌های قرمز و خاکستری محدوده‌ی مورد بررسی تفاوت قابل توجهی با هم ندارند، ولی مقدار کانی‌ها متغیرند (جدول ۱). طبق نتایج آنالیز کمی XRD، کانی‌های رسی شناسایی شده شامل ایلیت (۴-۶٪)، کلریت (۴-۹٪)، مونت‌موریونیت (۱۸٪)، لایه‌های مختلط موسکوویت- ایلیت (۳-۷٪) هستند. کانی‌های غیر رسی عبارتند از کوارتز (۲۵-۱۴٪)، کلسیت (۳۲-۴۳٪)، دولومیت (۷-۱۲٪)، آلبیت (۱۸-۴٪)، ارتوکلاز (۳-۶٪) و ژیبس (۱-۱۲٪) (جدول ۲). هریک از کانی‌ها در مراحل گوناگون فرآیند آجرسازی، واکنش متفاوتی از خود نشان می‌دهند و واضح است که بسیاری از آنها واکنش‌های متقابل پیچیده‌ای با یکدیگر خواهند داشت [۹]. کوارتز تراکم حاصل از خشک شدن و خطر تشکیل ترک را کاهش می‌دهد. همچنین به تشکیل فاز شیشه‌ای در طول مرحله‌ی سینتری شدن کمک می‌کند که نتیجه‌ی آن ایجاد مقاومت مکانیکی است [۱۰]. کلسیت در دمای ۹۰۰ درجه‌ی سلسیوس، کلسیت دی اکسید کربن آزاد می‌کند که در تولید جو اکسیدکننده‌ی درون آجر نقش دارد و موجب تشکیل هسته‌ی سیاه می‌شود. در صورت حضور کلسیت در مقادیر زیاد

جدول ۱ نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) کیفی ۱۲ نمونه برداشت شده از سازند میشان.

شماره نمونه	کانی‌های اصلی	کانی‌های فرعی	کانی‌های جزئی
MH-1	ژپس - کلسیت - کوارتز	موسکوویت - کلریت - آلبیت - دولومیت	-
MH-2	کلسیت - کوارتز - دولومیت - آلبیت	موسکوویت - کلریت	-
MH-3	کلسیت - کوارتز	ارتوکلاز - کلریت - ایلیت - آلبیت - دولومیت - ژپس	-
MH-4	کلسیت - کوارتز - آلبیت	ارتوکلاز - کلریت - موسکوویت - دولومیت	-
MH-5	کلسیت - کوارتز - دولومیت - آلبیت	ارتوکلاز - کلریت - موسکوویت	-
MH-6	کلسیت - کوارتز - دولومیت - آلبیت	ارتوکلاز - کلریت - موسکوویت - مونتموریلونیت	-
MH-7	کلسیت - کوارتز	ارتوکلاز - کلریت - موسکوویت - آلبیت - دولومیت - ژپس - مونتموریلونیت	-
MH-8	کلسیت - کوارتز - دولومیت	ارتوکلاز - کلریت - موسکوویت - آلبیت	-
MV-1	کلسیت - کوارتز - دولومیت - آلبیت	ارتوکلاز - کلریت - موسکوویت	-
MV-2	کلسیت - کوارتز - دولومیت - آلبیت	ارتوکلاز - کلریت - موسکوویت - ژپس	-
MV-3	کلسیت - کوارتز - دولومیت - آلبیت	ارتوکلاز - کلریت - موسکوویت	ژپس
MV-4	کلسیت - کوارتز - دولومیت - آلبیت	ارتوکلاز - کلریت - موسکوویت - ایلیت - ژپس	-

جدول ۲ نتایج آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) کمی ۶ نمونه برداشت شده از سازند میشان.

نمونه	کوارتز %	کلسیت %	دولومیت %	آلبیت %	ارتوکلاز %	ژپس %	ایلیت %	کلریت %	مونتموریلونیت %	موسکوویت - ایلیت %
MH-1	۲۵	۳۴	۷	۴	۵	۱۲	۶	۵	-	-
MH-3	۲۱	۳۳	۹	۶	-	۱	۴	۶	۱۸	۴
MH-4	۲۲	۳۲	۸	۱۸	۶	-	-	۶	-	۵
MH-6	۱۸	۴۲	۱۲	۱۲	۵	-	-	۴	-	۵
MV-2	۱۷	۴۳	۱۲	۸	۴	۴	-	۶	-	۳
MV-4	۱۴	۳۹	۱۱	۸	۳	۷	-	۹	-	۷

می‌دهد که سیلیس نمونه‌ها بین ۲۹ تا ۴۶ درصد بوده و کمی از حد مجاز یاد شده کمتر است. اکسید آلومینیوم در این نمونه‌ها بین ۶ و ۹ درصد به دست آمده که با ویژگی استاندارد فاصله‌ی کمتری دارد. مقدار  $Al_2O_3$  نمونه‌ها با مقدار  $K_2O$  آنها سازگاری دارد و علت آن را می‌توان به کانی‌هایی مانند ارتوکلاز، موسکوویت و ایلیت موجود در نمونه‌ها ربط داد. استاندارد شماره‌ی ۱۱۶۲ ایران حد مجاز برای اکسید فریک را بین ۳ و ۱۲ درصد معین کرده است.

تمام نمونه‌ها برای تعیین اکسیدهای اصلی نیز با روش فلورسانسی پرتو ایکس (XRF) در آزمایشگاه کانساران بینالود تجزیه‌ی شیمیایی شدند. خطای اندازه‌گیری برای اکسیدهای اصلی حدود ۱ تا ۲ درصد است. فازهای بلورین شناسایی شده با نتایج XRF مشاهده شده سازگاری دارد (جدول ۳). بر اساس آنالیزهای کمی،  $SiO_2$ ،  $CaO$ ،  $Al_2O_3$ ،  $Fe_2O_3$  و  $MgO$  به ترتیب فراوان‌ترین اجزای تشکیل‌دهنده‌ی نمونه مارن‌های تجزیه شده‌اند. حد مجاز اکسید سیلیسیم بنابر استاندارد ایران (جدول ۴) ۴۰ تا ۶۰ درصد است. نتایج آزمایش‌ها نشان

جدول ۳ نتایج حاصل از آنالیز XRF نمونه‌های برداشت شده از سازند میشان به درصد وزنی.

نمونه	MH-1	MH-2	MH-3	MH-4	MH-5	MH-6	MH-7	MH-8	MV-1	MV-2	MV-3	MV-4
ترکیب شیمیایی												
$SiO_2$	۳۶۴۰	۳۳۷۲	۳۸۶۴	۴۶۵۷	۳۴۹۶	۳۶۳۱	۳۲۴۶	۳۶۵۴	۲۹۰۱	۳۳۵۷	۲۹۷۱	۲۹۰۹
$Al_2O_3$	۷۶۲	۶۹۹	۹۳۹	۷۶۷	۷۰۲	۶۲۳	۷۱۲	۷۶۱	۶۴۱	۶۶۹	۶۷۱	۶۷۶
$Fe_2O_3$	۵۸۱	۴۳۱	۵۸۰	۳۸۰	۴۷۹	۳۶۳	۴۴۶	۴۵۸	۳۴۷	۳۷۶	۳۹۲	۴۱۲
CaO	۱۴۸۴	۲۴۳۳	۱۷۷۰	۱۷۸۹	۲۳۵۳	۲۴۴۴	۲۴۶۰	۲۲۰۴	۲۸۱۹	۲۴۳۶	۲۶۷۹	۲۶۶۹
$Na_2O$	۰٫۲۵	۰٫۴۹	۰٫۲۷	۰٫۸۰	۰٫۴۲	۰٫۵۳	۰٫۳۱	۰٫۴۵	۰٫۵۳	۰٫۴۸	۰٫۴۵	۰٫۴۱
$K_2O$	۲٫۰۶	۱٫۵۸	۲٫۳۸	۱٫۵۲	۱٫۶۰	۱٫۳۳	۱٫۶۶	۱٫۶۶	۱٫۵۲	۱٫۶۶	۱٫۷۱	۱٫۷۰
MgO	۶٫۱۴	۴٫۰۶	۴٫۸۴	۳٫۰۲	۳٫۹۶	۳٫۲۴	۳٫۷۰	۴٫۲۸	۳٫۵۱	۳٫۶۶	۳٫۵۵	۳٫۷۲
$TiO_2$	۰٫۵۳۳	۰٫۴۸۸	۰٫۵۴۷	۰٫۴۹۵	۰٫۵۹۱	۰٫۴۹۰	۰٫۴۷۸	۰٫۵۴۳	۰٫۵۰۰	۰٫۴۸۸	۰٫۴۶۳	۰٫۴۵۱
MnO	۰٫۰۴۱	۰٫۰۵۳	۰٫۰۴۰	۰٫۰۴۸	۰٫۰۵۷	۰٫۰۵۰	۰٫۰۵۴	۰٫۰۵۶	۰٫۰۳۵	۰٫۰۳۴	۰٫۰۳۷	۰٫۰۳۸
$P_2O_5$	۰٫۱۱۲	۰٫۱۲۲	۰٫۱۱۰	۰٫۱۰۸	۰٫۱۲۳	۰٫۱۲۶	۰٫۱۱۵	۰٫۱۲۶	۰٫۱۵۲	۰٫۱۳۴	۰٫۱۳۵	۰٫۱۳۴
SO <sub>3</sub>	۸٫۷۴۰	۰٫۰۲۵	۰٫۵۲۰	۰٫۲۵۳	۰٫۰۰۳	۰٫۰۰۳	۱٫۱۷۸	۰٫۱۱۳	۰٫۵۰۳	۱٫۵۷۰	۱٫۴۳۰	۱٫۹۰۳
LOI	۱۷٫۱۹	۲۳٫۴۶	۱۹٫۴۳	۱۷٫۴۰	۲۲٫۵۰	۲۳٫۲۰	۲۳٫۵۰	۲۱٫۷۳	۲۵٫۹۵	۲۳٫۱۶	۲۴٫۸۰	۲۴٫۶۲

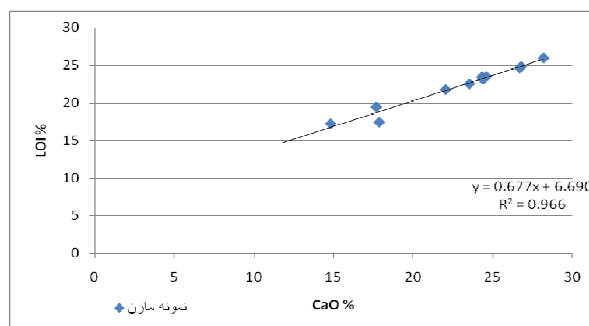
جدول ۴ ترکیب شیمیایی مناسب خاک آجرپزی.

ردیف	اکسیدها	حدود قابل قبول (%)
۱	SiO <sub>2</sub>	۴۰-۶۰
۲	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۹-۲۱
۳	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۳-۱۲
۴	CaO	<۱۷
۵	MgO	<۴
۶	SO <sub>3</sub>	<۰٫۵
۷	LOI	<۱۶

در دماهای بالای ۹۰۰°C از بین می‌رود. این شاخص به علت هیدروکسیل‌گیری کانی‌های رسی، تبخیر آب و اکسایش مواد آلی و تجزیه‌ی کربنات‌ها به وجود می‌آید [۱۲، ۱۳]. بین LOI و درصد کربنات‌ها همبستگی مثبت شدیدی وجود دارد [۱۲]. شکل (۶) نمودار همبستگی بین این دو متغیر را نشان می‌دهد. LOI در مارن به دلیل از دست دادن آب شیمیایی رس‌ها و بیشتر به دلیل تجزیه کربنات کلسیم اتفاق می‌افتد.

وجود اکسیدهای قلیایی روی رفتار سینتری مواد اولیه نتیجه‌ی مهمی دارد [۱۱]. بدین لحاظ که نقطه‌ی ذوب اکسیدهای CaO, MgO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O در مقایسه با SiO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> خیلی پایین است [۱۴]. بنابراین هرچه مقادیر اکسیدهای قلیایی بیشتر باشد شیشه‌ای شدن زودتر اتفاق می‌افتد و انقباض پخت افزایش می‌یابد. بالا بودن اکسیدهای قلیایی به تشکیل هسته‌ی احیایی کمک می‌کند [۱۱]. بنابراین آنها معمولاً به عنوان کمک ذوب در تولید مواد سبک وزن استفاده می‌شوند. برعکس SiO<sub>2</sub> و Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> معمولاً برای بهبود مقاومت محصولات سینتر شده استفاده می‌شود [۱۴]. مقادیر Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که در ترکیب کانی‌های رسی وجود دارد به نسبت مستقیم باعث افزایش انقباض پخت می‌شود. هر چند که مقدار CaO بیش از ۲ تا ۳ درصد این اثر را جبران می‌کند. در صورتی که قلیایی‌ها به مقدار کافی موجود باشند، مقادیر زیاد Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> چگالی محصول را بالا می‌برد [۱۱].

آزمایش‌ها نشان می‌دهد این مقدار در نمونه‌های برداشت شده از سازند میشان در منطقه‌ی مورد نظر بین ۳ تا ۵ درصد متغیر است که با ویژگی استاندارد همخوانی داشته و از این نظر مشکل کیفی وجود ندارد. حداکثر مجاز برای اکسید کلسیم ۱۷ درصد است در حالی که مقدار این اکسید در نمونه‌ها بین ۱۴ تا ۲۸ درصد نشان می‌دهد و تا اندازه‌ای بیشتر از استاندارد یاد شده است. مقدار اکسید منیزیم (۳٫۰۲-۶٫۱۴) با نتایج XRD که حضور دولومیت بین کانی‌های فرعی اثبات شده بود، سازگاری دارد. این اکسید در اکثر نمونه‌ها به جز سه نمونه MH-1، MH-3، و MH-8 که اندکی بیشتر از استانداردند، از حداکثر مجاز استاندارد (۴ درصد) کمتر هست. اکسید گوگرد در بعضی از نمونه‌ها (MH-1، MH-7، MH-8، MV-1، MV-3، MV-2) بیشتر از استاندارد و در بقیه نمونه‌ها مناسب است. حد مجاز برای این اکسید حداکثر ۰٫۵ درصد ذکر شده است. مقدار SO<sub>3</sub> در نمونه‌ی MH-1 نسبت به سایر نمونه‌ها تفاوت قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد. از نتایج بدست آمده از XRD چنین استنباط می‌شود که اکسید مذکور در ساختار ژئوپس جای گرفته و جزیی از کانی‌های اصلی این نمونه گزارش شده است، ولی در سایر نمونه‌های یاد شده در بالا، جزء کانی‌های فرعی یا کمیاب است. مقدار LOI حدود ۲۵٫۹۵-۱۷٫۱۹ درصد متغیر است که در مقایسه با استاندارد مربوطه میزان LOI نمونه‌ها زیادتر از حد استاندارد نشان می‌دهد. LOI با افزایش دمای پخت کاهش می‌یابد و تقریباً برای نمونه‌های پخته شده



شکل ۶ رابطه‌ی بین درصد CaO و LOI در نمونه‌های مارن.



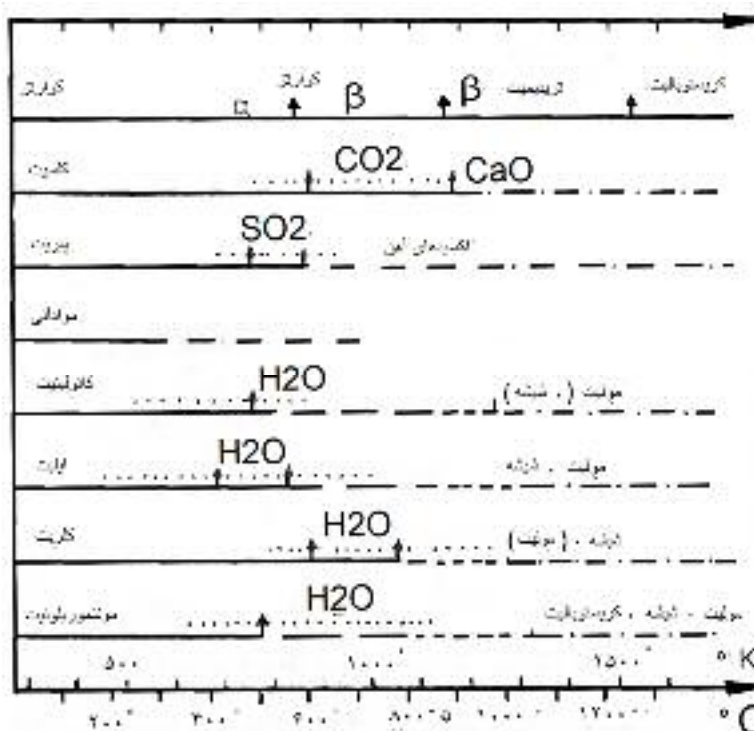
پایداریشان به طور بخشی تخریب شده و همزمان کانی‌های دیگری تشکیل می‌شوند [۱۷].

زمانی که دما به  $800^{\circ}\text{C}$  می‌رسد  $\text{CaCO}_3$  به  $\text{CaO}$  تجزیه می‌شود. ایلیت تخریب شده و به فاز نوع اسپینل ظاهر می‌شود.  $\text{CaO}$  با کوارتز واکنش داده و ولاستونیت و ژلنیت نیمه پایدار ظاهر می‌شود. همراه با دما مقدار ژلنیت کاهش می‌یابد و پیروکسن در  $950^{\circ}\text{C}$  ظاهر می‌شود. با افزایش دما تا  $1150^{\circ}\text{C}$  ژلنیت نیمه پایدار با کوارتز برای بدست آمدن پلاژیوکلاز واکنش می‌دهد [۱۶، ۱۸]. کوارتز عموماً از  $800^{\circ}\text{C}$  تا  $1100^{\circ}\text{C}$  به تریدیمیت تجزیه می‌شود و در  $1100^{\circ}\text{C}$  در بیشترین حالت کاهش قرار دارد. فازهای تجزیه شده و در حال ناپدید شدن همه در تشکیل فاز شیشه‌ای کمک می‌کنند [۱۸]. شکل (۷) تغییرات کانی‌شناسی را در طول پخت رس‌های آجرپزی نشان می‌دهد.

مقدار زیاد تولید گاز  $\text{SO}_3$  در دمای خاصی و در مرحله‌ای که سطح بیرونی آجر شیشه‌ای شده باشد، موجب محیطی احیاکننده شده و هسته‌ی مرکزی آجر سیاه شود. در موارد تشدید تولید این گاز کل آجر انبساط می‌یابد و از این رو آجر متورم شود و حتی منفجر می‌شود، پدیده‌ای که به تورم موسوم است. حتی اگر به این مرحله نرسیم، بافت اسفنجی ناشی از این فرآیند، اغلب به کاهش استحکام آجر می‌انجامد [۹].

#### کانی‌شناسی نمونه‌ی پخته شده

رس‌های صنعتی ترکیب کانی‌شناسی پیچیده‌ای دارند که بررسی فازهای کانیایی را که در مواد خام تشکیل می‌شوند و یا از بین می‌روند، مشکل می‌سازد. در طول پخت فیلسیلیکات‌ها و کانی‌های همراه مثل کوارتز، فلدسپار، کلسیت، دولومیت و همتایت، یک رشته‌ی تبدیلات رخ دهد که ویژگی‌های نهایی محصولات سرامیکی را تعیین می‌کند [۱۵، ۱۶]. در طول فرآیند سرامیکی، ساختارهای بلورین متجاوز از محدوده‌ی



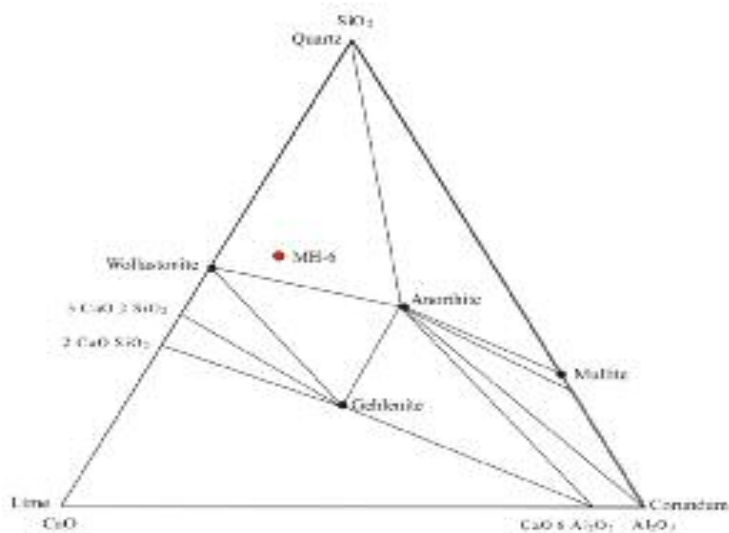
راهنما: خط‌های پیوسته = ساختمان بلورین به طور عمدۀ باقی مانده است. خط چین طویل = شبکه تجزیه شده، فازهای بسیار فعال وجود دارد. خط چین‌های کوتاه = شکل‌گیری فازهای کانی‌های جدید، گاهی تنها موقتی. خط نقطه = تشکیل فازهای کانی‌های جدید.

نقطه چین = آزاد شدن اجزای گازی، و پیکان‌ها معرف محدوده‌ی زمانی است که به ویژه گازها شدیداً ایجاد می‌شوند  
شکل ۷ تغییرات در ترکیب کانی‌ها در طول پخت رس‌های آجرپزی [۱۱].

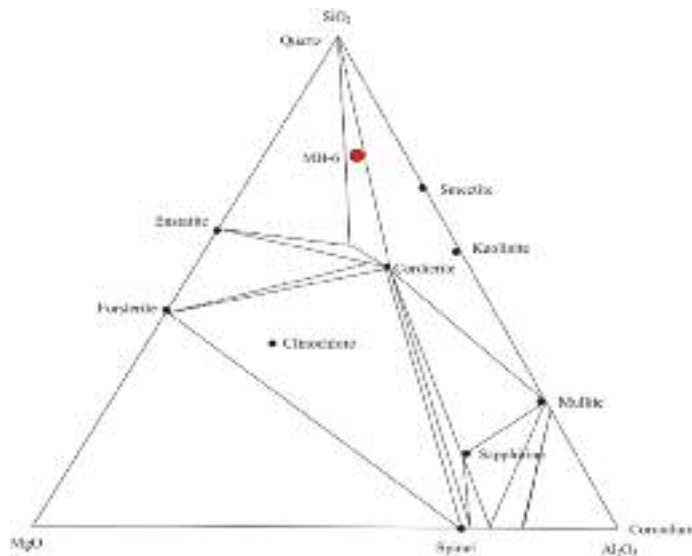


می‌گیرد. با توجه به موقعیت قرارگیری نمونه در سیستم‌های ۳ تایی، می‌توان چنین پیش‌بینی کرد که کانی‌های تشکیل‌دهنده شامل کوارتز-ولاستونیت-فلدسپار-آنورتیت و مولیت باشد. از مطالعه‌ی کانی‌شناسی (جدول ۵) و ترکیب شیمیایی (جدول ۶) و شکل (۱۱) نمونه‌ی پخته شده کانی‌هایی که تشخیص داده شدند عبارتند از کوارتز-ژلنیت  $(Ca_2Al_2SiO_7)$ -آکرمائیت  $(Ca_2MgSi_2O_7)$ ، که کانی‌های اصلی هستند. لارنیت  $(Ca_2SiO_4)$ ، و ارتوکلاز فازهای فرعی این نمونه را شامل می‌شوند.

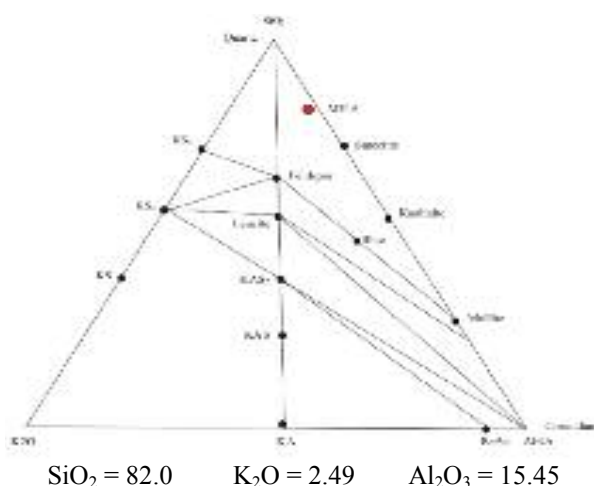
با استفاده از داده‌های تجزیه‌ی ژئوشیمیایی و سیستم‌های  $SiO_2-Al_2O_3$ ،  $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$ ،  $SiO_2-CaO-Al_2O_3-MgO$  می‌توان ترکیب کانی‌شناسی آجر تولیدی را پیش‌بینی کرد [۱۸]. همانطور که در نمودارهای شکل‌های (۸، ۹، ۱۰) می‌توان دید، نمونه‌ی آجر پخته شده در سیستم  $SiO_2-CaO-Al_2O_3$  داخل مثلث کوارتز-آنورتیت-ولاستونیت قرار می‌گیرد. در سیستم  $SiO_2-Al_2O_3-MgO$  نمونه، نزدیک به موقعیت کوارتز و اسمکتیت قرار می‌گیرد و در سیستم  $SiO_2-Al_2O_3-K_2O$  در داخل مثلث کوارتز-فلدسپار-مولیت قرار



شکل ۸ سیستم ۳ تایی  $CaO-SiO_2-Al_2O_3$  و ترکیب نمونه‌ی MH-6 [۱۴].  
 $SiO_2 = 54.02$      $CaO = 35.12$      $Al_2O_3 = 10.8$



شکل ۹ سیستم ۳ تایی  $SiO_2-MgO-Al_2O_3$  و موقعیت نمونه‌ی MH-6 [۱۴].  
 $SiO_2 = 76.24$      $MgO = 5.50$      $Al_2O_3 = 14.36$



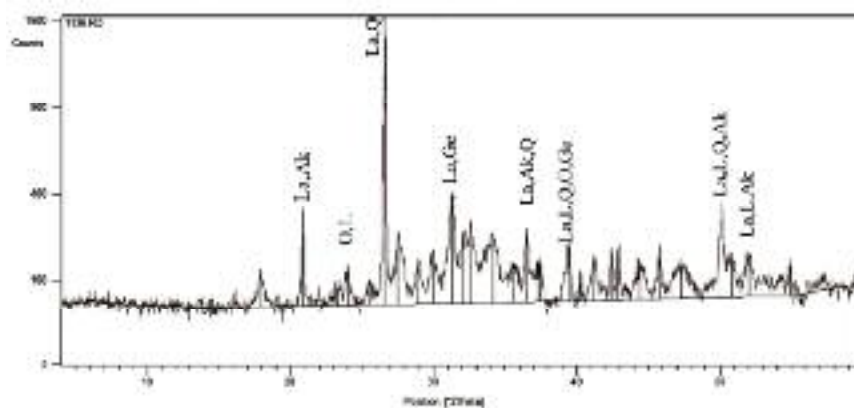
شکل ۱۰ سیستم ۳ تایی SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> و ترکیب نمونه‌ی MH-6 [۱۴].

جدول ۵ نتایج حاصل از پراش پرتو ایکس (XRD) نمونه آجر تولیدی.

نمونه	کانی‌های اصلی	کانی‌های فرعی	کانی‌های کمیاب
MH-6	کوارتز-ژلنیت-آکرمانیت	لارنیت-ارتوکلاز	-

جدول ۶ نتایج حاصل از تجزیه‌ی شیمیایی (XRF) نمونه آجر تولیدی از خاک MH-6

ردیف	اکسیدها	حدود قابل قبول (%)
۱	SiO <sub>2</sub>	۴۴.۶۵
۲	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۸.۴۱
۳	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	۵.۳۹
۴	CaO	۲۹.۵۵
۵	MgO	۵.۵۰
۶	SO <sub>3</sub>	۰.۰۹۵
۷	LOI	۲.۹۳
۸	Na <sub>2</sub> O	۰.۹۵
۹	K <sub>2</sub> O	۱.۳۶
۱۰	TiO <sub>2</sub>	۰.۵۳۵
۱۱	MnO	۰.۰۵۳
۱۲	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	۰.۱۲۹



راهنما: Q: کوارتز؛ La: لارنیت؛ Ak: آکرمانیت؛ Ge: ژلنیت؛ O: ارتوکلاز؛  
 شکل ۱۱ پراش نگاشت حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، نمونه‌ی آجر MH-6.

ساخت محصولات سرامیکی متخلخل تعیین می‌کند. بر اساس نتایج آنالیز XRD ترکیب کانی‌شناسی مارن‌های قرمز و خاکستری محدوده‌ی مطالعاتی تفاوت چندانی با هم ندارند ولی مقدار کانی‌ها متغیر است. به طور کلی می‌توان گفت کانی‌های اصلی تشکیل‌دهنده منطقه، در اکثر نمونه‌های برداشت شده، کوارتز، کلسیت، دولومیت و آلبیت است. کانی‌های فرعی مشخص شده بیشتر شامل ارتوکلاز، کلریت و موسکوویت می‌باشد. کانی‌های ایلیت و مونتموریلونیت که دو کانی از سه کانی اصلی رس‌ها هستند، یا در نمونه‌ها وجود ندارند و یا همراه سایر کانی‌ها کانی‌های فرعی هستند. کائولینیت نیز در هیچ نمونه‌ای گزارش نشده است. تجزیه‌ی شیمیایی مارن‌های مورد بررسی نشان می‌دهد که در منطقه‌ی مورد مطالعه اکسیدهای  $\text{SiO}_2$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{MgO}$  به ترتیب فراوان‌ترین اجزای اصلی. هر کدام از این اکسیدها بر رفتار مواد اولیه‌ی آجر تأثیر دارند. بررسی کانی‌شناسی نمونه‌ی آجر تولیدی، تشکیل کانی‌های مرحله‌ی پخت از جمله پیروکسن‌هایی از قبیل ژلنیت و آکرمائیت را اثبات می‌کند. لارنیت و ارتوکلاز نیز فازهای فرعی محسوب می‌شوند. در مقایسه‌ی نتایج حاصل از نمودارهای ۳ تایی و آنالیز XRD آجر تولیدی ناسازگاری مشاهده می‌شود. علت عدم سازگاری را می‌توان با ۲ دلیل توجیه کرد اول این که نسبت بالای کلسیت به سایر کانی‌ها و درشت دانه بودن آن باعث تشکیل کانی ژلنیت و عدم تشکیل آنورتیت شده است. همچنین حضور اندک کانیهای رسی از تشکیل مولیت و کانی‌های آلومینیوم‌دار جلوگیری کرده است. دوم این که در فرآیند پخت، زمان لازم برای انجام واکنش‌ها کافی نبوده و بعضی از فازهای مورد انتظار تشکیل نشده و واکنش‌ها ناقص انجام شده‌اند. احتمالاً دلیل آن کوتاه بودن زمان پخت یا کوتاه بودن زمان ماندن در دمای حداکثر (۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس) باشد. مقایسه‌ی ترکیب شیمیایی مارن منطقه با ترکیب شیمیایی مناسب خاک آجرپزی نشان می‌دهد که میانگین ترکیب شیمیایی منطقه نزدیک به حد استاندارد است. به طور کلی می‌توان گفت از نظر ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی، مارن‌های منطقه با افزودن درصد کمی رس پرمایه می‌توانند به عنوان مواد اولیه صنعت آجر استفاده شوند.

آکرمائیت و ژلنیت از کانی‌های گروه ملیلیت و از سوروسیلیکات‌ها هستند. شرایط تشکیل این کانی‌ها در سیستمی با درصد بالای  $\text{CaO}$  و  $\text{SiO}_2$  است [۱۶].

بنابراین حضور این کانی‌ها در نمونه‌ی آجر پخته شده، دور از انتظار نیست. ژلنیت زمانی تشکیل می‌شود که  $\text{CaO}$  با  $\text{Si}$  و  $\text{Al}$  رس واکنش می‌دهد [۲۰، ۱۹]. این فاز نیمه پایدار با  $\text{SiO}_2$  واکنش داده و ولاستونیت و آنورتیت تشکیل می‌دهد [۱۶]. لارنیت<sup>۲</sup> کانی سیلیکات کلسیم است که از واکنش کوارتز با کلسیت در دمای بالای  $900^\circ\text{C}$  به وجود می‌آید. مقایسه ترکیب کانی‌شناسی حاصل از آنالیز XRD آجر پخته شده با ترکیبات پیشنهادی فاز نمودارهای مذکور نشان می‌دهد سازگاری بین این دو وجود ندارد. عدم تشکیل ولاستونیت را به اینصورت می‌توان توجیه کرد که در دمای بالا ولاستونیت ناپایدار شده و باعث تشکیل لارنیت شده است [۲۰].

علت حضور ژلنیت و عدم تشکیل کانی آنورتیت را می‌توان به نسبت بالای کلسیت به سایر کانی‌ها نسبت داد. انستاتیت ( $[\text{Mg Fe}]\text{SiO}_3$ ) در سیستمی که غنی از کلریت است (% ۲۵  $>$ ) معمولاً در دمای ۱۰۰۰ درجه‌ی سلسیوس و بالاتر، تشکیل می‌شود [۱۷]. ولی مقدار کلریت در نمونه‌ی پخته شده ۴ درصد گزارش شده است. بنابراین  $\text{Mg}$  به جای تشکیل انستاتیت وارد ساختار آکرمائیت شده است. حضور اندک کانی‌های رسی مانع از تشکیل مولیت و دیگر کانی‌های آلومینیوم‌دار در آجر می‌شود [۲۱].

با این تفسیر ذکر شده می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که در فرآیند پخت، زمان لازم برای انجام واکنش‌ها کافی نبوده و بعضی از فازهای مورد انتظار فرصت تشکیل نداشته و واکنش‌ها ناقص انجام شده‌اند و این حقیقت اثبات می‌شود که فرآیند پخت به تعادل نرسیده است و احتمالاً دلیل آن کوتاه بودن زمان پخت یا کوتاه بودن زمان ماندن در دمای حداکثر (۱۰۰۰ درجه سلسیوس) باشد.

#### برداشت

ترکیب کانی‌شناسی و شیمیایی مواد تا درجه‌ی زیادی بر ویژگی‌های فناوری آنها تأثیر می‌گذارد و کاربرد آنها را برای

## مراجع

- [1] ویسه س.، خدابنده ن.، "آجرسیک با استفاده از سنگ آهک"، مرکز تحقیقات ساختمان و مسکن، تهران، نشریه‌ی شماره‌ی ۴۰۳ (۱۳۸۳).
- [2] مرادی س.، "بررسی و بهینه‌سازی ترکیب خاک آجرپزی در محدوده‌ی شهر شیراز"، پایان‌نامه‌ی کارشناسی ارشد دانشگاه شیراز، (۱۳۸۴).
- [3] James G.A., Wynd J.G., "Stratigraphic nomenclature of Iranian oil consortium agreement area", AAPG Bull. 49 (1965) 2182- 2245.
- [4] دانشیان ج.، زواره‌ای ا.، همایون‌زاده س.، قلاوند ه.، "لیتواستراتیگرافی سازند میشان در بخش مرکزی فروافتادگی دزفول، جنوب شرقی رامهرمز"، مجله علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی، شماره ۶۹ (۱۳۸۷).
- [5] فشکی ع.، کنی ا.، قلاوند ه.، "بازنگری سن سازند میشان در برش نمونه بر مبنای نانو فسیل‌های آهکی" مجموعه مقالات هفتمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، (۱۳۸۲) ص ۵۴۶-۵۴۸.
- [6] خسروتهرانی خ.، "زمین‌شناسی ایران"، مرکز چاپ و انتشارات دانشگاه پیام نور، (۱۳۷۶).
- [7] فرهنگد س.، "بررسی مارن سازند میشان مناطقی از استان بوشهر تا استان فارس جهت تولید آجر"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۹۰).
- [8] قزوینیان ع.، فتحی ع.، رشیدی م.، قره‌چه م.، "کاربرد روش‌های غیر مخرب در اندازه‌گیری برخی پارامترهای فیزیکی و مکانیکی مارن‌های زاگرس"، کنفرانس مهندسی معدن ایران، (۱۳۸۳).
- [9] پرنیتیس جان ای.، "زمین‌شناسی مواد ساختمانی"، ترجمه‌ی فرید مر، مرکز نشر دانشگاه شیراز، (۱۳۷۶).
- [10] Seynou M., Millogo Y., Ouedraogo R., Traore K., Tirlocq J., "Firing transformations and properties of tiles from a clay from Burkina Faso", Applied Clay Science 51(2011) 499 – 502.
- [11] ویسه س.، "آجر رسی، خواص و تولید"، مرکز تحقیقات ساختمان و مسکن تهران، نشریه شماره ۲۰۶ (۱۳۷۳).
- [12] Trindade M. J., Dias M. I., Rocha F., Prudencio M. I., Coroado J., "Bromine volatilization during firing of calcareous and non-calcareous clays: Archaeometric implications", Applied Clay Science (2010).
- [13] Eliche-Quesada D., Martinez-Garcia C., Martinez-Cartas M. L., Cotes- Palomino M.T., Perez- Villarejo N., Cruz- Perez N., Corpas-Iglesias F. A., "The use of different forms of waste in the manufacture of ceramic bricks", Applied Clay Science 52 (2011) 270- 276.
- [14] Wang X., Jin Y., Wang Z., Nie Y., Huang Q., Wang, Q., "Development of lightweight aggregate from dry sewage sludge and coal ash", Waste Management 29 (2009) 1330- 1335.
- [15] Real C., "Ana' lisis por difraccio 'n de rayos X de fases de alta temperatura resultantes de materias primas de intere's industrial", Tesis. Fac. de Ciencias, Universidad de Sevilla, (1977)
- [16] Jordan M. M., Sanfeliu T., Fuente C., "Firing transformations of Tertiary clays used in the manufacturing of ceramic tile bodies", Applied Clay Science, 20 (2001) 87- 95.
- [17] Jordan M. M., Boix A., Sanfeliu T., de la Fuente C., "Firing transformations of cretaceous clays used in the manufacturing of ceramic tiles", Applied Clay 14 (1999) 225- 234.
- [18] Trindade M. J., Dias M. I., Coroado J., Rocha F., "Mineralogical transformations of calcareous rich clays with firing: a comparative study between calcite and dolomite rich clays from Algarve, Portugal", Applied Clay Science 42 (2009) 345– 355.
- [19] Manning D. A. C., "Introduction to Industrial Minerals", Chapman & Hall, London, (1995) Chap. 8, pp. 159–184.
- [20] Emami K., "Mineralogische untersuchungen zur archaometallurgie von toroud, Iran", (2002), DBM, Bochum/ Deutschland.
- [21] Tjerk P., "Simple device to avoid orientation effects in X-ray diffractometer samples", Noreko Rep. 17 (1970) Ž2., 23–24, England.