



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

هوشنگ پور کاسب<sup>\*</sup>، سهراب ویسه<sup>۱</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 فلورسانی 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 مونتموریلوبنیت بصورت فرعی در بعضی از نمونه‌ها حضور دارند.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ،  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ،  $\text{CaO}$ ،  $\text{SiO}_2$  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 هوازدگی یا دگرسانی سیلیکات‌های آلومینیوم به ویژه فلدسپات‌ها به وجود می‌آیند. همه‌ی پیش‌بینی‌های خواص آجر تولیدی مانند رنگ، تخلخل و استحکام، تعیین ترکیبات‌مضر 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 باشناسایی مارن‌های دارای مقدار مناسب کربنات کلسیم و ترکیبات متخلک و میزان آنها، آجر و بلوك 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 آغازاری 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 چشمۀ 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 انعام 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 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 رسوی 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 رسی 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 گستردگی سازندهای مارنی در ایران و موقعیت نمونه‌برداری [۸].

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 فلورسانی پرتو ایکس انجام گرفت. برای درک بهتر تبدیلات کانی‌ای 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

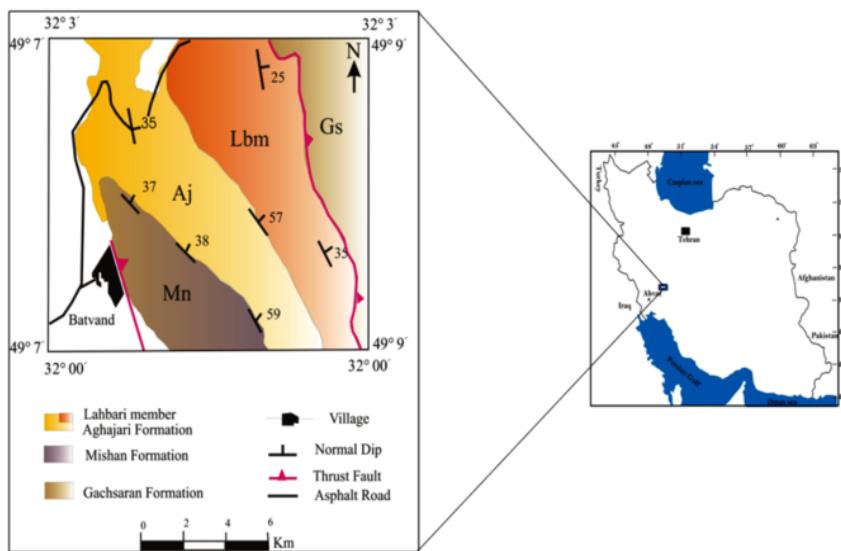
**ترکیب شیمیایی و کانی‌شناسی مواد خام (مارن)** کانی‌های اصلی مارن‌های خاکستری (شکل ۳) از کلسیت، کوارتز، دولومیت و آلبیت تشکیل شده‌اند. کانی‌های فرعی این مارن‌ها عبارتند از ارتوکلاز، کلریت، موسکوویت که در همه‌ی نمونه‌های برداشت شده، وجود دارند. زیپس و ایلیت نیز به عنوان کانی فرعی در مارن‌های خاکستری شناسایی شده‌اند.

#### 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  $32^{\circ} 2^{\prime}$  و  $49^{\circ} 9'$  عرض شمالی و  $8^{\circ} 49'$  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 زیپس 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 کانسaran بینالود ارسال



شکل ۲ نقشه‌ی زمین‌شناسی منطقه‌ی مورد بررسی.



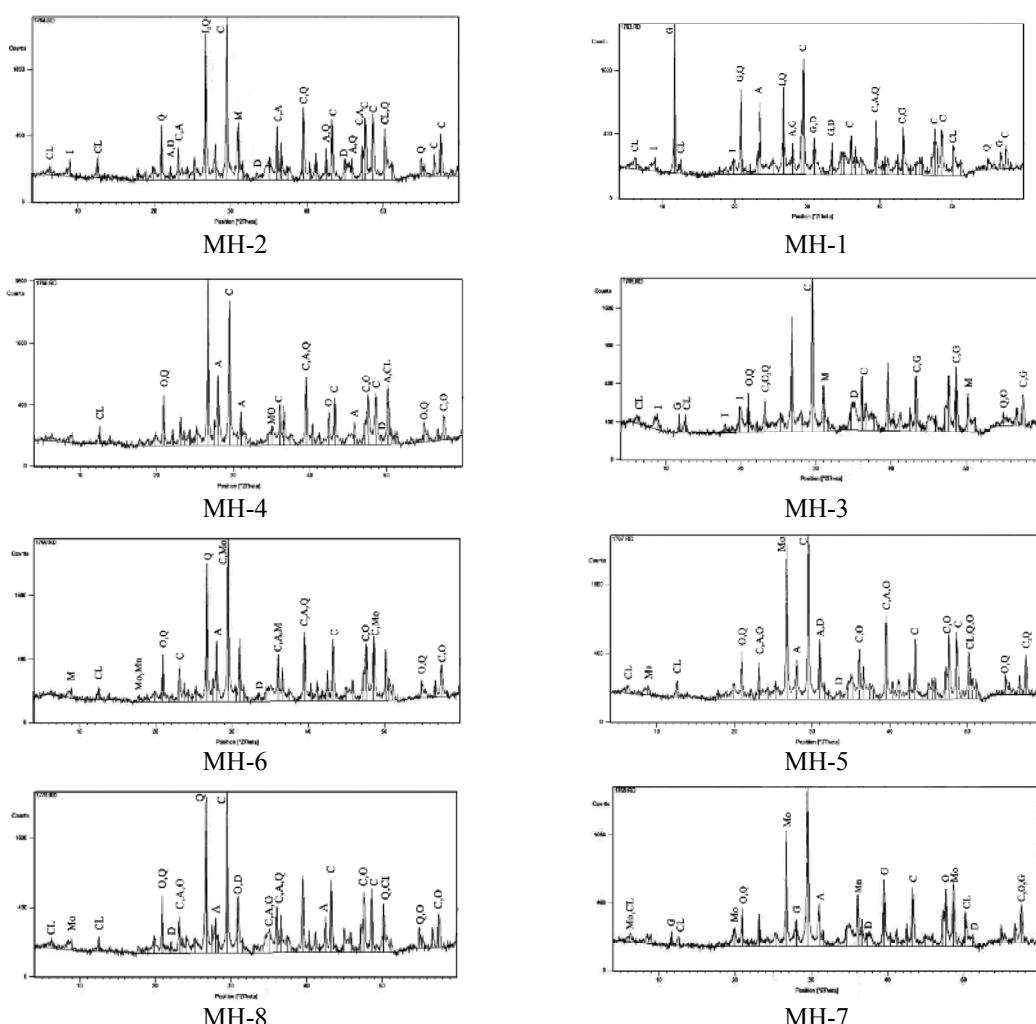
شکل ۳ نمایی دور (الف) و نزدیک (ب) از مارن‌های خاکستری سازند میشان (دید به سمت شمال).

و زیپس 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. آلیت نیز در بعضی از نمونه‌ها جزء کانی‌های اصلی است. ارتوکلاز، کلریت، موسکویت در بیشتر نمونه‌ها و همچنین مونتموریولنیت

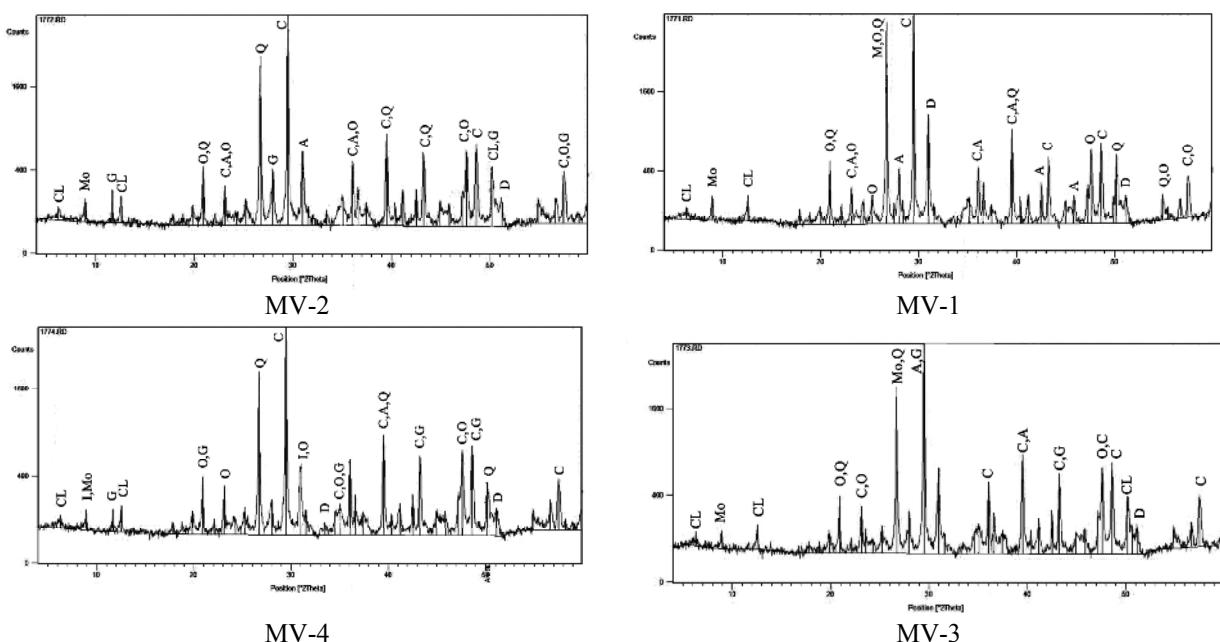


شکل ۴ نمایی دور (الف) و نزدیک (ب) از مارن‌های قرمز سازند میشان (دید به سمت شمال).



راهنمای: Q: کوارتز؛ Mn: مونت میولونیت؛ CL: کلسیت؛ Mo: موسکویت؛ Mn: مگنتیت؛ O: ارتوکلاز؛ D: دولومیت؛ A: آلیت؛ C: کلریت؛ I: ایلیت.

شکل ۵ پراش نگاشت‌های پرتو ایکس (XRD) ۸ نمونه‌ی برداشت شده از سازند میشان.



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

دی اکسید کربن در کوره می‌تواند اثری بازدارنده داشته باشد؛  
مانع خوب پخته شدن آجرها شود و در نتیجه رنگ و استحکام  
مطلوب به دست نمی‌آید. کلسیت همچنین در ارتباط با تراکم  
پخت، چگالی بدن، تخلخل و جذب آب و بنابراین پایداری آن  
د. بار بخندان، اهمیت سیلای، دارد [۱].

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 مونتموریبلونیت‌ها، 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  
شكل‌دهی 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 تقاضت 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 (۹-۴٪)، مونت‌موریونیت (۱۸٪)، لایه‌های مختلط موسکوویت-ایلیت (۷-۳٪) هستند. کانی‌های غیر رسی عبارتند از کوارتز (۲۵٪-۷٪)، کلسیت (۴۳-۳۲٪)، دولومیت (۱۲٪-۷٪)، آلبیت (۱۸٪-۱۴٪)، ارتوکلاز (۱۲-۳٪) و زیپس (۱-۳٪) (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 اکسید کننده‌ی درون آجر نقش دارد و موجب تشکیل هسته‌ی سیاه می‌شود. در صورت حضور کلسیت در مقادیر زیاد

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

کانی های جزئی	کانی های فرعی	کانی های اصلی	شماره نمونه
-	موسکوویت- کلریت- آلیت- دولومیت	ژیپس- کلسیت- کوارتز	MH-1
-	موسکوویت- کلریت	کلسیت- کوارتز- دولومیت- آلیت	MH-2
-	ارتوكلاز- کلریت- ایلیت- آلیت- دولومیت- ژیپس	کلسیت- کوارتز	MH-3
-	ارتوكلاز- کلریت- موسکوویت- دولومیت	کلسیت- کوارتز- آلبیت	MH-4
-	ارتوكلاز- کلریت- موسکوویت	کلسیت- کوارتز- دولومیت- آلبیت	MH-5
-	ارتوكلاز- کلریت- موسکوویت- مونتموریلوینیت	کلسیت- کوارتز- دولومیت- آلبیت	MH-6
-	ارتوكلاز- کلریت- موسکوویت- ژیپس- مونتموریلوینیت	کلسیت- کوارتز	MH-7
-	ارتوكلاز- کلریت- موسکوویت- آلبیت	کلسیت- کوارتز- دولومیت	MH-8
-	ارتوكلاز- کلریت- موسکوویت	کلسیت- کوارتز- دولومیت- آلبیت	MV-1
-	ارتوكلاز- کلریت- موسکوویت- ژیپس	کلسیت- کوارتز- دولومیت- آلبیت	MV-2
ژیپس	ارتوكلاز- کلریت- موسکوویت	کلسیت- کوارتز- دولومیت- آلبیت	MV-3
-	ارتوكلاز- کلریت- موسکوویت و ایلیت- ژیپس	کلسیت- کوارتز- دولومیت- آلبیت	MV-4

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

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

می دهد که سیلیس نمونه ها بین ۲۹ تا ۴۶ درصد بوده و کمی از حد مجاز یاد شده کمتر است. اکسید آلمینیوم در این نمونه ها بین ۶ و ۹ درصد به دست آمده که با ویژگی استاندارد فاصله ای کمتری دارد. مقدار  $\text{Al}_2\text{O}_3$  نمونه ها با مقدار  $\text{K}_2\text{O}$  آنها سازگاری دارد و علت آن را می توان به کانی هایی مانند ارتوكلاز، موسکوویت و ایلیت موجود در نمونه ها ربط داد. استاندارد شماره ای ۱۱۶۲ ایران حد مجاز برای اکسید فریک را بین ۳ و ۱۲ درصد معین کرده است.

تمام نمونه ها برای تعیین اکسیدهای اصلی نیز با روش فلورسانی پرتو ایکس (XRF) در آزمایشگاه کانسaran بینالود تجزیه هی شیمیایی شدند. خطای اندازه گیری 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،  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  به ترتیب فراوان ترین اجزای تشکیل دهنده نمونه مارن های تجزیه شده اند. حد مجاز اکسید سیلیسیم بنابر استاندارد ایران (جدول ۴) ۴۰ تا ۶۰ درصد است. نتایج آزمایش ها نشان

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

نمونه	ترکیب شیمیایی											
	MV-4	MV-3	MV-2	MV-1	MH-8	MH-7	MH-6	MH-5	MH-4	MH-3	MH-2	MH-1
$\text{SiO}_2$	۲۹,۰۹	۲۹,۷۱	۳۳,۵۷	۲۹,۰۱	۳۶,۵۴	۳۲,۴۶	۳۶,۳۱	۳۴,۹۶	۴۶,۵۷	۳۸,۶۴	۳۳,۷۲	۳۶,۴۰
$\text{Al}_2\text{O}_3$	۶,۷۶	۶,۷۱	۶,۶۹	۶,۴۱	۷,۶۱	۷,۱۲	۶,۲۳	۷,۰۲	۷,۶۷	۹,۳۹	۶,۹۹	۷,۶۲
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	۴,۱۲	۳,۹۲	۳,۷۶	۳,۴۷	۴,۵۸	۴,۴۶	۳,۶۳	۴,۷۹	۲,۸۰	۵,۸۰	۴,۲۱	۵,۸۱
$\text{CaO}$	۲۶,۶۹	۲۶,۷۹	۲۴,۲۶	۲۸,۱۹	۲۲,۰۴	۲۴,۶۰	۲۴,۴۴	۲۳,۵۳	۱۷,۸۹	۱۷,۷۰	۲۴,۳۳	۱۴,۸۴
$\text{Na}_2\text{O}$	۰,۴۱	۰,۴۵	۰,۴۸	۰,۵۳	۰,۴۵	۰,۳۱	۰,۵۳	۰,۴۲	۰,۸۰	۰,۲۷	۰,۴۹	۰,۲۵
$\text{K}_2\text{O}$	۱,۷۰	۱,۷۱	۱,۶۶	۱,۵۲	۱,۶۶	۱,۶۶	۱,۳۳	۱,۶۰	۱,۵۲	۲,۲۸	۱,۵۸	۲,۰۶
$\text{MgO}$	۲,۷۲	۳,۵۵	۳,۶۶	۳,۵۱	۴,۲۸	۳,۷۰	۳,۳۴	۳,۹۶	۲,۰۲	۴,۸۴	۴,۰۶	۶,۱۴
$\text{TiO}_2$	۰,۴۵۱	۰,۴۶۳	۰,۴۸۸	۰,۵۰۰	۰,۵۴۳	۰,۴۷۸	۰,۴۹۰	۰,۵۹۱	۰,۴۹۵	۰,۵۴۷	۰,۴۸۸	۰,۵۳۳
$\text{MnO}$	۰,۰۲۸	۰,۰۳۷	۰,۰۳۴	۰,۰۳۵	۰,۰۵۶	۰,۰۵۴	۰,۰۵۰	۰,۰۵۷	۰,۰۴۸	۰,۰۴۰	۰,۰۵۳	۰,۰۴۱
$\text{P}_2\text{O}_5$	۰,۱۳۴	۰,۱۲۵	۰,۱۲۴	۰,۱۵۲	۰,۱۲۶	۰,۱۱۵	۰,۱۲۶	۰,۱۲۳	۰,۱۰۸	۰,۱۱۰	۰,۱۲۲	۰,۱۱۲
$\text{SO}_3$	۱,۹۰۳	۱,۴۲۰	۱,۵۷۰	۰,۵۰۳	۰,۱۱۳	۱,۱۷۸	۰,۰۰۳	۰,۰۰۳	۰,۲۵۲	۰,۵۲۰	۰,۰۲۵	۸,۷۴۰
LOI	۲۴,۶۲	۲۴,۸۰	۲۳,۱۶	۲۵,۹۵	۲۱,۷۳	۲۳,۵۰	۲۳,۲۰	۲۲,۵۰	۱۷,۷۰	۱۹,۴۳	۲۳,۴۶	۱۷,۱۹

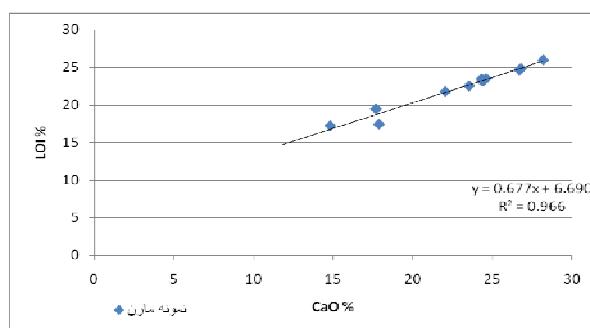
جدول ۴ ترکیب شیمیایی مناسب خاک آجرپزی.

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. بر عکس 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 (۴-۳٪) با نتایج XRD که حضور دولومیت بین کانی‌های فرعی ثابت 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 MV-1, MV-8, MH-7, MH-1, MH-3 و MV-3 در بعضی از نمونه‌ها (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 ژیپس 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 ۱۷/۱۹- ۲۵/۹۵ 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



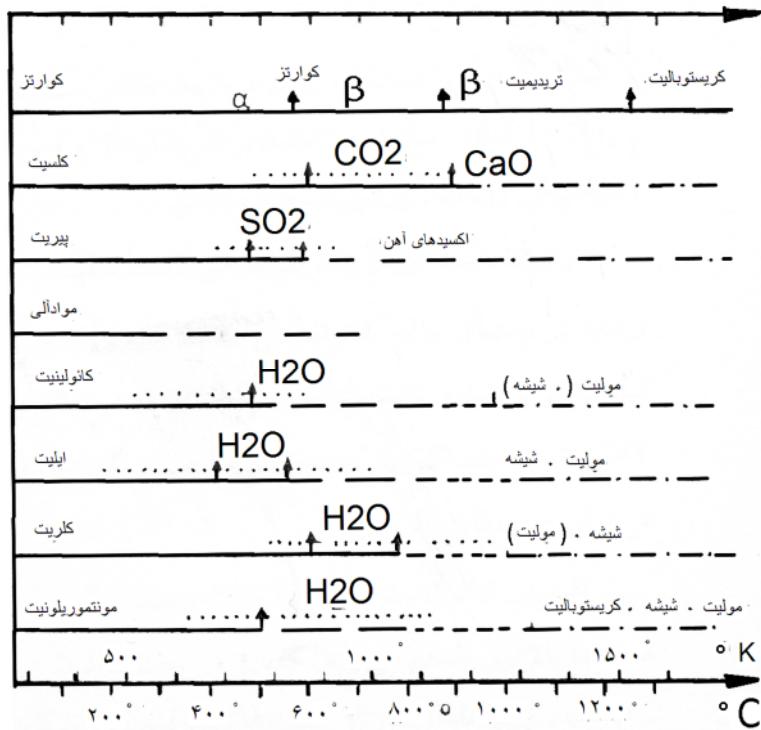
شکل ۶ رابطه‌ی بین درصد CaO و LOI در نمونه‌های مارن.

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 ولستونیت 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 پلازیوکلاز واکنش می‌دهد [۱۶، ۱۸]. کوارتز عموماً از  $800^{\circ}\text{C}$  تا  $1100^{\circ}\text{C}$  به تردیمیت 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 فلیوسیلیکات‌ها و کانی‌های همراه مثل کوارتز، فلدسپار، کلسیت، دولومیت و هماتیت، یک رشته‌ی تبدیلات رخ دهد که ویژگی‌های نهایی محصولات سرامیکی را تعیین می‌کند [۱۵، ۱۶]. در طول فرآیند سرامیکی، ساختارهای بلورین متجاوز از محدوده‌ی



راهمنا: خط‌های پیوسته = ساختمان بلورین به طور عمدۀ باقی مانده است.

خط‌چین طویل = شبکه تجزیه شده، فازهای بسیار فعال وجود دارد.

خط‌چین‌های کوتاه = شکل‌گیری فازهای کانی‌های جدید، گاهی تنها موقتی.

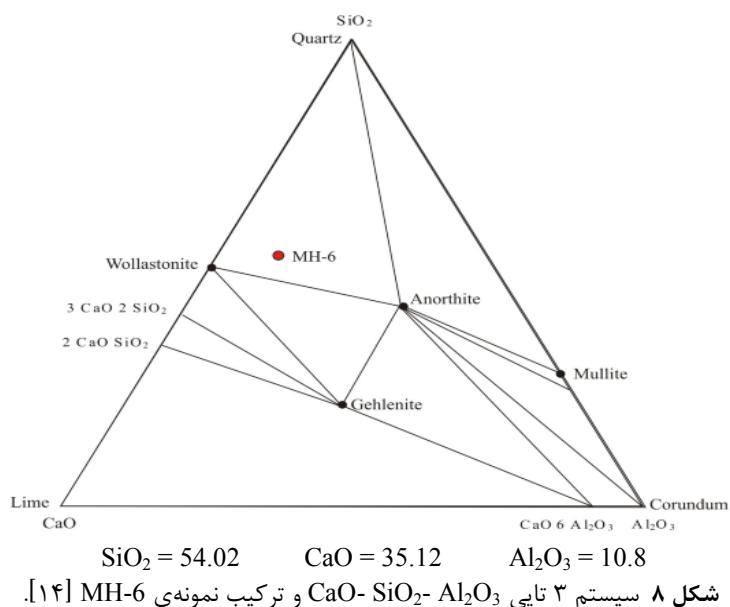
خط نقطه = تشکیل فازهای کانی‌های جدید.

نقطه‌چین = آزاد شدن اجزای گازی، و پیکان‌ها معرف محدوده‌ی زمانی است که به ویژه گازها شدیداً ایجاد می‌شوند.

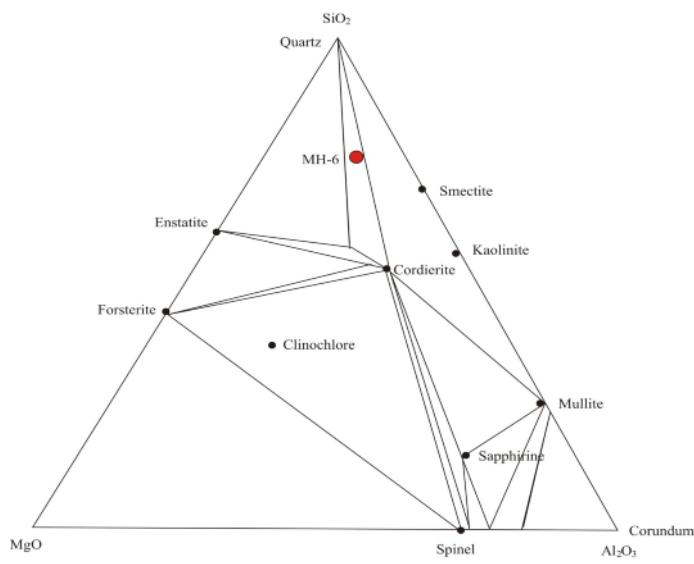
شکل ۷ تغییرات در ترکیب کانی‌ها در طول پخت رس‌های آجرپزی [۱۱].

می‌گیرد. با توجه به موقعیت قرارگیری نمونه در سیستم‌های ۳ تایی، می‌توان چنین پیش‌بینی کرد که کانی‌های تشکیل‌دهنده شامل کوارتز- ولاستونیت- فلدرسپار- 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- آکرمانیت ( $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ )، که کانی‌های اصلی هستند. لارنیت ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ )، و ارتوکلاز فازهای فرعی این نمونه را شامل می‌شوند.

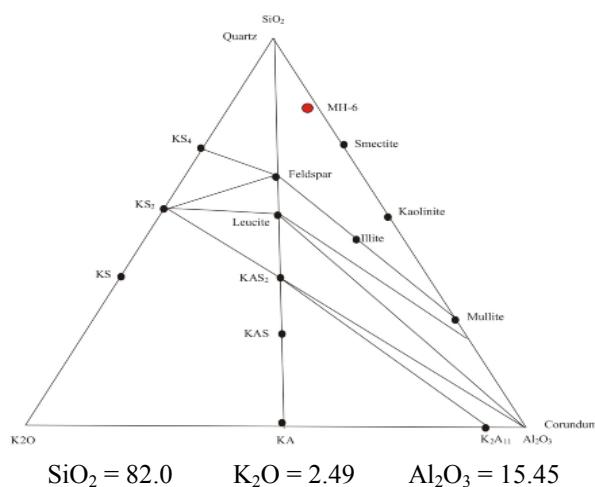
با استفاده از داده‌های تجزیه‌ی ژئوشیمیایی و سیستم‌های  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{O}$  می‌توان ترکیب کائی‌شناسی آجر تولیدی را پیش‌بینی کرد [۱۸]. همانطور که در نمودارهای شکل‌های (۸، ۹ و ۱۰) می‌توان دید، نمونه‌ی آجر پخته شده در سیستم  $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ - $\text{CaO}$ - $\text{MgO}$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Na}_2\text{O}$  می‌گیرد. در سیستم  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{MgO}$  موقعیت کوارتز و اسمکتیت قرار می‌گیرد و در سیستم  $\text{SiO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{K}_2\text{O}$  در داخل مثلث کوارتز- فلدسپار- مولیت قرار



شکل ۸ سیستم ۳ تایی  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  و ترکیب نمونه‌ی MH-6 [۱۴].



شکل ۹ سیستم ۳ تابی MH-6 و موقعيت نمونه‌ی [۱۶]  $\text{SiO}_2$ - $\text{MgO}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .



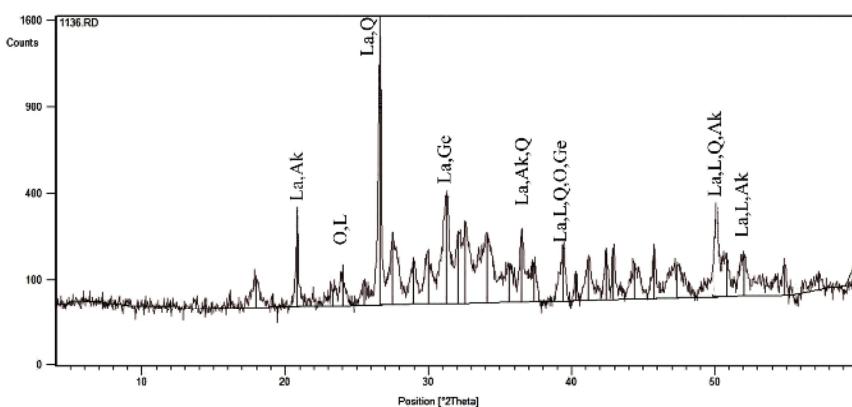
شکل ۱۰ سیستم ۳ تایی  $\text{SiO}_2$ - $\text{K}_2\text{O}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  و ترکیب نمونه MH-6

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

نمونه	کانی‌های اصلی	کانی‌های فرعی	کانی‌های کمیاب
MH-6	کوارتز-ژلینیت-آکرمانیت	لارنیت-ارتوكلاز	-

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

ردیف	ردیفها	حدود قابل قبول(%)	کانی‌های کمیاب
۱	$\text{SiO}_2$	۴۴-۶۵	
۲	$\text{Al}_2\text{O}_3$	۸-۴۱	
۳	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	۵-۳۹	
۴	$\text{CaO}$	۲۹-۵۵	
۵	$\text{MgO}$	۵-۵۰	
۶	$\text{SO}_3$	۰-۰-۹۵	
۷	LOI	۲-۹۳	
۸	$\text{Na}_2\text{O}$	۰-۹۵	
۹	$\text{K}_2\text{O}$	۱-۳۶	
۱۰	$\text{TiO}_2$	۰-۵۳۵	
۱۱	$\text{MnO}$	۰-۰-۵۳	
۱۲	$\text{P}_2\text{O}_5$	۰-۱۲۹	



راهنما: کوارتز: Q لارنیت: Ge آکرمانیت: Ak ژلینیت: O ارتوكلاز: O  
شکل ۱۱ پراش نگاشت حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، نمونه 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 آلیت 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  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  های مرحله‌ی پخت از جمله پیروکسن‌هایی ازقیبل ژلینیت و آکرمانیت را ثابت می‌کند. لارنیت و ارتوکلاز نیز فازهای فرعی محسوب می‌شوند. در مقایسه‌ی نتایج حاصل از نمودارهای  $^3$  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 ژلینیت 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 باقی ماندن در دمای حداقل  $1000^{\circ}\text{C}$  در می‌شود.

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.

آکرمانیت و ژلینیت 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. ژلینیت زمانی تشکیل می‌شود که  $\text{Si}$  با  $\text{CaO}$  و  $\text{SiO}_2$  رس واکنش می‌دهد [۲۰، ۱۹]. این فاز نیمه پایدار با  $\text{Al}$  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 ترکیبات 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 ژلینیت و عدم تشکیل کانی آنورتیت را می‌توان به نسبت بالای کلسیت به سایر کانی‌ها نسبت داد. انستاپیت ( $\text{Mg Fe}[\text{SiO}_3]$ ) در سیستمی که غنی از کلریت است (۲۵٪) عمولاً در دمای  $1000^{\circ}\text{C}$  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 انستاپیت وارد ساختار آکرمانیت 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 فرست 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 باقی ماندن در دمای حداقل  $1000^{\circ}\text{C}$  درجه‌ی سلسیوس) باشد.

### برداشت

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

- [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., "Analisis por difracción de rayos X de fases de alta temperatura resultantes de materias primas de interés industrial", Tesis. Fac. de Ciencias, Universidad de Sevilla, (1977)
- [16] Jordan M. M., Sanfeliu T., Fuenta 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.

## مراجع

- [۱] ویسه س، خدابده ن، آجرسیک با استفاده از سنگ آهک، مرکز تحقیقات ساختمان و مسکن، تهران، نشریه شماره ۴۰۳(۱۳۸۳).
- [۲] مرادی س، بررسی و بهینه‌سازی ترکیب خاک آجری در محدوده شهر شیراز، پایان‌نامه کارشناسی ارشد دانشگاه شیراز، (۱۳۸۴).
- [۳] James G.A., Wynd J.G., "Stratigraphic nomenclature of Iranian oil consortium agreement area", AAPG Bull. 49 (1965) 2182- 2245.
- [۴] دانشیان ج، زواره‌ای ا، همایون‌زاده س، قلاوند ۵، "لیتواستراتیگرافی سازند میشان در بخش مرکزی فروافتادگی دزفول، جنوب شرقی رامهرمز"، مجله علوم پایه دانشگاه آزاد اسلامی، شماره ۶۹(۱۳۸۷).
- [۵] فشکی ع، کنی ا، قلاوند ۵، "بانگری سن سازند میشان در برش نمونه بر مبنای نانو فسیل‌های آهکی" مجموعه مقالات هفتمین همایش انجمن زمین‌شناسی ایران، (۱۳۸۲) ص ۵۴۶- ۵۴۸.
- [۶] خسروتهرانی خ، "زمین‌شناسی ایران"، مرکز چاپ و انتشارات دانشگاه پیام نور، (۱۳۷۶).
- [۷] فرهمند س، "بررسی مارن سازند میشان مناطقی از استان بوشهر تا استان فارس جهت تولید آجر"، سازمان زمین‌شناسی و اکتشافات معدنی کشور، (۱۳۹۰).
- [۸] 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).
- [۹] پرنتیس جان ای، "زمین‌شناسی مواد ساختمانی"، ترجمه فرید مر، مرکز نشر دانشگاه شیراز، (۱۳۷۶).
- [۱۰] 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.
- [۱۱] ویسه س، آجر رسی، خواص و تولید، مرکز تحقیقات ساختمان و مسکن تهران، نشریه شماره ۲۰۶ (۱۳۷۳).