

## GLINE

- nekovinska mineralna surovina
- pokriva 40% Zemljine skorje
- uporaba:
  - industrija gradbenih materialov: zidaki, strešniki, zidne in talne obloge, lahki ekspanzirani agregat, surovina za cementni klinker
  - keramična industrija: gospodinjska, sanitarna, elektrotehnična keramika
  - industrija ognjevdržnih gradiv: šamot, visokoglinična
  - papirna industrija
- glina je sipek sediment:
  - drobnozrnata (< 2 $\mu$ m)
  - polarna struktura
  - velika sposobnost vpijanja vode
  - nabrekanje
  - plastičnost
  - plastnatost, psevdoheksagonalna struktura, razkolnost
  - povečana obstojnost po žganju

## Glineni minerali

- nastopajo v glinah, pa tudi v apnencu itd.
- sekundarni produkt preperevanja magm. in metamorfnih kamnin
- plastnati filosilikati:
  - $\text{Al}_2\text{O}_3$  - glinica,  $\text{SiO}_2$  - kremenica,  $\text{H}_2\text{O}$
  - $\text{SiO}_4$  tetraeder,  $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$  oktaeder

Slika:

- kristalna struktura:
  - kaolinitova skupina
  - montmorillonitova skupina
  - illitova skupina
  - kloritova skupina

## 1. Kaolinitova skupina

- t o paket (1:1) velikost osn.celice po c-osi 7,15 Å
- polarna struktura → drobnozrnatost

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (polimorfi)

Kaolinit (triklinska sing.)

Dickit (monokl.sing.)

Nakrit (monokl.sing.)

Fire-clay mineral (defektni kaolinit)

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Halloysit

Dehidrirani halloysit

Stopnja kristaliničnosti

Kaolinit → nakrit → fire-clay m.

Slika:

## 2. Minerali montmorillonitove skupine – smektiti

$\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  ali  $\text{Al}_2[(\text{OH})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})]$

- struktura nepopolno definirana (drobni kristali)
- triplastni paket (2:1) t o t
- električna nevtralnost strukture
- lastnosti:
  - nabrekanje (raztezanje krist.mreže)
  - ionska izmenjava
  - velika sposobnost absorpcije
- industrijska zamenjava kationov – aktivacija  
Hoffmeisterova vrsta:  $\text{H} > \text{Al} > \text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{NH}_4 > \text{K} > \text{Na} > \text{Ti}$   
Izmenjava:           Na   pH ~ 9  
                          Ca   pH ~ 7,5  
                          H    pH < 7
- montmorillonitne gline – bentoniti
- uporaba:
  - niso ognjevzdržni
  - plastifikatorji za keramiko

## Delitev

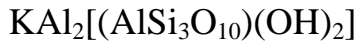
### 1. dioktaedrični

montmorillonit	$\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33}[(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]^{0,33-} \text{Na}_{0,33}(\text{H}_2\text{O})_4$
beidellit	Al montmorillonit
nontronit	$\text{Fe}^{3+}$ montmorillonit
volkonskoit	$\text{Cr}^{3+}$ montmorillonit

### 2. trioktaedrični

hectorit	$\text{Al} \rightarrow \text{Mg} \rightarrow \text{Li}$ montmorillonit
saponit	Mg montmorillonit ( $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$ )
sauconit	$\text{Zn}^{2+}$ montmorillonit
medmontit	$\text{Al} \rightarrow \text{Cu}$ , $\text{Si} \rightarrow \text{Al}$

## 3. Illitova skupina



- najbolj razširjen glineni mineral
- triplastni paket (2:1)
- Al 3+ na oktaedrski mestih delno nadomeščajo ioni:  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$
- nastanek: iz sljude (muskovit) z mehanskim in kemičnim preperevanjem
- $\frac{1}{4}$   $\text{Si}^{4+}$  je nadomeščen z  $\text{Al}^{3+}$  → vgraditev K v medpaketni prostor
- kemično preperevanje muskovita:

muskovit	→	hidrosljude	→	illit
8-10 mas.% $\text{K}_2\text{O}$		(sericit)		5-6 mas.% $\text{K}_2\text{O}$
		> 2 $\mu\text{m}$		< 2 $\mu\text{m}$

- razlike me sljudo in illitom:
  - illit vsebuje vedno kalij, a manj kot sljuda
  - illit ima več vode in kremenice
  - nadomeščanje Si z Al v tetraedrski plasti je večje pri illitu:  $\text{Si}/\text{Al} = 1/6$  za illit,  $\frac{1}{4}$  za sljudo
  - v illitu je  $\text{K}^+$  lahko delno nadomeščen s Ca, Mg, H
  - illit nima tako pravilne razporeditve paketov (slabša kristaliničnost)
  - illit je zelo drobnozrnat (< 2  $\mu\text{m}$ )
  - illit ima lahko med paketi vodo, sljuda pa ne
  - illit z izluževanjem  $\text{K}^+$  preide v nabrekajoči mineral – degradirani illit
  - glavkonit – dioktaedrični illit, ki ima na oktaedrskih mestih  $\text{Fe}^{3+}$

## Delitev

### 1. dioktaedrični (večina)

### 2. trioktaedrični

## 4. Kloritovo – vermikulitova skupina

Klorit  $\text{Mg}_3[(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2]\cdot\text{Mg}_3(\text{OH})_6$

- triplastni paket (kot sljuda) – oktaedrska plast (brucitova)
- klorit nastaja zaradi mehanskega drobljenja debelozrnatega klorita v slabo metamorfni kamninah
- v magmatskih kamninah je le sekundarni hidrotermalni produkt pri nastajanju Mg – Fe mineralov

Vermikulit

- oksidna formula  $(\text{Mg}_3, \text{Al}_2, \text{Fe}_2)\text{O}_3 \cdot 4(\text{Si}_3, \text{Al}_4, \text{Fe}_4)\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot (x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{Mg} \cdot z\text{Ca})$   
  okt.p.                              tetr.p.                      krist.  medpaket.p.
- triplastni paket (2:1)
- dobra ionska izmenjava
- nastopanje: svetli lističi, mehki, upogljivi, moker je plastičen
- nastanek:
  - kemično preperevanje biotita, muskovita, illita, ko odstranimo  $\text{K}^+$
  - kemično preperevanje klorita, če odstranimo brucitovo plast
- segrevanje do  $100^\circ\text{C}$   $\rightarrow$  izguba  $\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ , ostalo postopno do  $750^\circ\text{C}$
- hitro segrevanje  $\rightarrow$  nabrekanje z  $\Delta V = 20 - 30$  krat  $\rightarrow$  uporaba za ognjevzdržna gradiva

## 5. Glineni minerali z zmesno strukturo

I-M	illit – montmorillonit
I-C	illit - klorit
I-V	illit - vermikulit
C-M	klorit - montmorillonit
Allevardit	sljuda – montmorillonit
M-V	montmorillonit – vermikulit
B-V	biotit – vermikulit
V-C corrensit	vermikulit – klorit
V-P rectorit	vermikulit - pirofilit

- najbolj pogosta I-M in C-M zmesna minerala
- določanje: z rtg difrakcijo, da ugotovimo kombinacijo, zaporedje glinenih mineralov v zmesni strukturi, delež posameznega minerala v zmesni strukturi

## Nastanek glinenih mineralov

- minerali silikati sestavljajo  $\frac{3}{4}$  Zemljine skorje (predvsem glinenci)
- glineni minerali nastajajo predvsem iz K glinenca
- kemično preperevanje alumosilikatov (glinencev) iz magmatskih kamnin
- atmosferski pogoji:
  - mehansko preperevanje
  - kemično preperevanje:  $H_2O$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$ ,
- nastanek novih mineralov (eksotermna reakcija)  $\rightarrow$  alkalijske soli, Ca soli, Al hidroksidi, kremenčni minerali, glineni minerali

## Preperevanje

- izluževanje  $K^+$ , nato  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$   $\rightarrow$  obarjanje iz vodne raztopine kot sulfati in kloridi. N.pr.:  $KCl$ ,  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ ,  $CaCO_3$
- izluževanje Al in Si (najmanj topna). Zaradi slabe topnosti se hitro obarjata iz razredčenih pravih raztopin  $\rightarrow$  koloidi (velikost delcev  $10^{-5}$  do  $10^{-7}$  cm) tvorijo prehod med zrni mineralov in ioni, kristalinični pa tudi amorfni.

## Opisan način velja za:

- zelo razredčene raztopine
- pri temperaturah 20 do 40 °C
- odprte vodne sisteme
- sicer lahko nastajajo pseudomorfoze po glinencih.

## Obarjanje kremenice:

- rastline jo potrebujejo za izgradnjo organizma (diatomeje)
- zaradi izhlapevanja vode (topila)
- zaradi spremembe pH raztopine: izluženi  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  raztopini dvignejo pH na  $> 8,5$ . Trohnenje organskih snovi ( $H_2CO_3$ ) v vodi zniža pH  $< 7$ . V kislem se topnost kremenice značilno zmanjša
- nastanek gela  $SiO_2 - H_2O$ , amorfen – opal (neobstoje)  $\rightarrow$  nizkotemp.kristobalit  $\rightarrow$  vlaknati kremen – kalcedon  $\rightarrow$  zrnat kremen (stabilen)

Opal: kroglice  $SiO_2 - H_2O$ , ki se nalagajo v plasteh  $\rightarrow$  lom svetlobe  $\rightarrow$  obarvanost

## Obarjanje glinice:

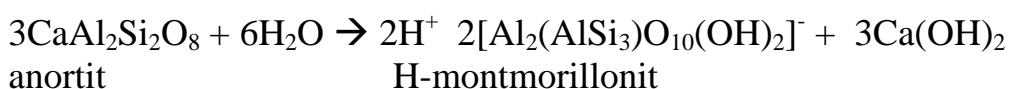
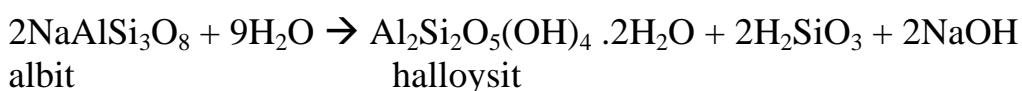
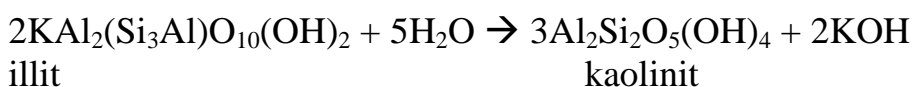
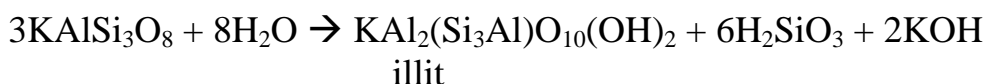
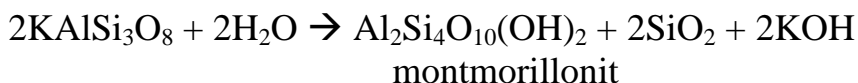
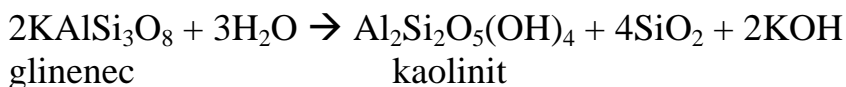
- visoka topnost glinice pri pH  $< 4$  in pH  $> 9$
- pri pH = 7 se glinica obori kot  $Al(OH)_3$  zaradi:
  - izhlapevanja topila (vode)
  - zaradi dviga pH do 7:
    - če se voda ogreje in  $H_2CO_3$  odhlapi,
    - če se  $H_2CO_3$  nevtralizira na apnencu
- oborjeni  $Al(OH)_3$   $\rightarrow$  nastanek boksitov

## Diagram topnosti $\text{Al}_2\text{O}_3$ in $\text{SiO}_2$ v odvisnosti od pH

### Obarjanje glinenih mineralov:

- iz razredčenih pravih raztopin v atmosferskih pogojih se obarjata hkrati glinica in kremenica → glineni minerali
- $\text{pH} < 4 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 1/2 \rightarrow$  kaolinitni minerali
  - veliko padavin, veliko  $\text{H}_2\text{CO}_3 \rightarrow$  močvirja, premogišča, sulfidna rudišča. N.pr. Bor, Idrija
  - še več padavin → raztapljanje kaolinita in nastanek Al hidroksidov
- $\text{pH} > 8,5 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2 = 1/3$  do  $1/4 \rightarrow$  montmorillonitovi minerali
- glineni minerali nastajajo iz glincev in glinenčevih nadomestkov, kianita, sljud, piroksenov, olivinov, vulkanskega stekla
- temperatura:  $20 - 40^\circ\text{C}$

### Sumarne reakcije



## Lastnosti glin

### Plastičnost – sposobnost oblikovanja

Sistem: delec gline – voda

Plastično stanje: delci se medsebojno premikajo kljub veliki vlečni trdnosti (kapilarne sile, velikost in oblika delcev, adsorpcijska sposobnost glinenih mineralov)

Slika:

Delec gline            vodni dipoli            adsorbirani kation            delec gline

### Sposobnost ionske izmenjave – izmenjalna kapaciteta

Mineral	mekv/100 g suhe snovi
Montmorillonit	80 – 150
Illit	10 – 40
Kaolinit	3 – 15
Halloysit	10 – 40
Klorit	10 – 40
Vermikulit	100 – 150

- odvisna je od velikosti zrn. Drobna zrna → velika kapaciteta, ker se z mletjem več število napak v mreži

## Vrste glin

### Primarne (avtohtone) gline

- nastanek: preperevanje magmatskih kamnin
- sestava:
  - skoraj monomineralne
  - odvisna je od stopnje alkalnosti (pH) vode, ki reagira s silikati. Na pH vode vpliva temperatura, klimatski pogoji, vrsta vegetacije
  - sestava silikatne kamnine, ki prepereva, vpliva na hitrost preperevanja
- kaolin:
  - kaolinitna glina
  - nastala iz kisljih magmatskih kamnin in metamorfnih kamnin, bogatih z glinenci (granit, pegmatit, sienit)

- bentonit:
  - montmorillonitna glina
  - nastal iz izbruhov lav, bogatih z Mg (andezitne, bazaltne)
- illit:
  - illitna glina

### **Sekundarne (alohtone) gline**

- nastanek: prenešene (sedimentirane)
- sestava:
  - drobnozrnate
  - manj čiste,
  - slojevite
- vrste sekundarnih glin:
  - kaolinitna, montmorillonitna, illitna, kloritna
  - kaolinitno-illitna, illitno-kaolinitna,
  - kloritno-kaolinitno-illitna, ...

### **Ločevanje glin po pogojih transporta in sedimentacije**

- ledeniške: nesortirane, neplastovite
- pobočne: na pobočjih iz starejših glinenih kamnin
- rečne: plastovite, slabo sortirane. Uporaba za lončarstvo
- jezerske in močvirske: z vložki kremenovega peska ali proda, organske snovi, železovi minerali → ognjevzdržne gline (do 1500 oC) (kaolinitne)
- morske:
  - obalne
  - globokomorske: vsebujejo kalcit in dolomit
- gline vulkanskega izvora: kemično preperevanje pepela montmorillonitne in bentonitne gline)
- eolske (publica)
- metamorfne: nastale kot posledica dinamične metamorfoze (flint clay ali »kamnaste«)

### **Uporabnost glin**

- lončarska: plastična »mastna«, malo primesi
- opekarska: plastična, veliko talil ( $T_{tal} = 900 - 1150$  oC). Mineralna sestava: illit, kaolinit, klorit, montmorillonit, kremen, glinenci, muskovit
- keramične (ball-clay): bela črepinja po žganju. Mineralna sestava: kaolinit, org. primesi, kremen. Uporaba: sanitarna keramika, ognjevzdržni materiali, elektro porcelan



- ognjevzdržna glina: T tališča = 1500 °C. Po žganju bela ali rahlo obarvana črepinja. Sestava: kaolinit, illit. Uporaba: izdelava šamota

## Uporaba glin

- mednarodne industrijske norme – ISO

### Kaolin

- »surovi« kaolin
- plavljeni – obogateni kaolin

Uporabnost: surovina za porcelan, keramiko, šamot, beli portlandski cement, polnilo in premaz za papir, tekstilna vlakna, gumo, usnje, smole, plastične mase, barve, lake, mila, čistilna sredstva, polirna sredstva, tiskarsko črnilo, za čiščenje vina, olja, surovina v farmacevtski in dustriji, kozmetiki, dodatek krmilom, živilom.

## Nahajališča glin

### Nahajališča primarnih glin

#### Kaolin

- Sedlec na Češkem: 6 km<sup>2</sup>, debelina slojev 14 m, površinski in jamski kop. Geneza: iz bazalta
- Hirschau in Schnaittenbach v Nemčiji. Geneza: iz peščenjaka
- Meissen, Nemčija. Geneza: iz granita
- Kemmlitz, Nemčija. Geneza: iz kremenovega porfirja
- Cornwall, Anglija. Geneza: iz granita

#### Halloysit

- Djebel Debar, Alžirija

#### Na - bentonit

- Wyoming, ZDA

## **Ca – bentonit**

- Moosburg, Nemčija (Bavarska)
- Zaloška gorica. Geneza: andezitni tuf iz oligocena

## **Illit**

- Črna pri Kamniku. Jamski kop

## **Nahajališča sekundarnih glin**

- Globoko pri Brežicah: keramična ognjevdržna glina, plastična. Jamsko pridobivanje, ročno prebiranje, bogatenje s plavljenjem. Mineralna sestava: kaolinit, illit, muskovit, kremen, montmorillonit, glinenec. Geneza: v pliocenski premogovi kadunji leži na sloju lignita 100 m debela serija glin in kremenovega peska.
- Laško: plavljenje, da odstranijo kremen in železove minerale. Uporaba: keramika z belo črepinjo. Geneza: iz kremenovega keratofirja in tufa
- Liboje

## **Preiskave glin**

### Standardizirane preiskave

- kemična analiza
- mineralna analiza. Mineralna sestava vpliva na lastnosti: plastičnost, upogibno trdnost v suhem surovem stanju, viskoznost, tiksotropijo, sposobnost tvorjenja suspenzije, ponašanje po žganju, možnost kemičnega beljenja. Oblika, v kateri nastopajo nečistoče in škodljivi oksidi težkih kovin, abrazivnost
- fizikalne lastnosti: jamska vlaga, zrnatost, ognjevdržnost, barva po žganju, skrčki pri sušenju in žganju, interval sintranja