

Ģeopolimēru tehnoloģijas pielietojums zemtemperatūras keramikas produktu izstrādei

Valdis Segliņš¹, ¹University of Latvia, Gaida Sedmale², Ingunda Šperberga³, ¹⁻³Riga Technical University

Kopsavilkums. Raksts veltīts Latvijas zemes dziļu bagātību un minerālo izejvielu novērtējumam no sastāva un raksturīgo īpašību viedokļa, pielietojumam konkrēta keramikas vai arī cita materiāla izstrādei.

Parādīti eksperimentālā darba rezultāti, pielietojot, t.s. ģeopolimēru metodi/tehnoloģiju mālu sagatavošanai turpmākajam tehnoloģiskajam procesam keramikas materiāla ieguvei pazeminātās apdedzināšanas temperatūrās. Ir secināts, ka mālu ķīmiska apstrāde pazemina to saķepināšanas/apdedzināšanas temperatūru, vienlaicīgi nodrošinot, piemēram, būvkeramikai nepieciešamo spiedes izturību.

Atslēgas vārdi: illītu māli, ķīmiskā apstrāde, īpašības.

I. IEVADS

Sakarā ar enerģiju taupošu tehnoloģiju izstrādi un pielietojumu keramikas produktu ieguvē pašlaik ir aktualizēts jautājums saistībā ar minerālo alumosilikātu izejvielu, t.sk., arī dažādu tipu mālu intensīvu ķīmisku priekšapstrādi (t.s. ģeopolimērmēte) [1] ar sekojošu jauna poraina keramikas materiāla ieguvei to cietēšanas/saķepināšanas procesā pie pazeminātām temperatūrām. Šī metode pamatojas uz to, ka mālu minerāli/māli, kā arī termiski aktivēti (temperatūrās ap 700 °C) tiek apstrādāti ar sārnu – ūdens šķīdumu, tādējādi mainot Si/Al attiecību mālu minerālu struktūrā, līdz ar to iegūstot aktīvu keramikas saķepšanu/cietēšanu veicinošu izejmateriālu. Ir svarīgi, lai ar sārnu aktivētā mālu izejvielā abi struktūru veidojošie joni Si^{4+} un Al^{3+} būtu 4 - koordinēti attiecībā pret skābekli un veidotu Si^{4+} - O un Al^{3+} - O tetraedrus, kas savukārt strukturētos ķēdītēs, kārtās vai karkasos ar dažādām $[SiO_4]$ un $[AlO_4]$ tetraedru kombinācijām, veidojot amorfu tīklu. Kā aprakstīts relatīvi daudz pētījumos, piemēram [2-4], šādā veidā var iegūt alumosilikātu (t.sk. keramikas) materiālus ar paaugstinātu stiprību pie ievērojami zemākām temperatūrām nekā tradicionāli tiek pielietotas.

Viens no vairāk pētītajiem alumosilikātiem augstākminētā aspektā ir 1:1 kārtainais alumosilikāts – kaolinīts, ‘baltā’ mālā, kaolinā dominējošais mālains minerāls [4]. Ir arī atzīmēts, ka silīcija jona palielināšana aktivējamā ģeopolimēru šķīdumā paaugstina iegūtā (temperatūru intervālā no 600 līdz 900°C) saķepinātā keramikas materiāla stiprību, kā arī attiecīgi sablīvēšanos [2, 5]. Līdzīgi ir konstatēts, ka alkāliju katjonam K^+ vai Na^+ nav noteicošas nozīmes uz kristāliskās fāzes veidošanos alumosilikātu ģeopolimēros. Šī fāze samazinās, ja alumosilikātos palielinās S/Al attiecība. Neskatoties uz to, ka kristāliskā fāze šajā gadījumā samazinās un ģeopolimēru sastāvs ir relatīvi vienkāršs, ir noteikts, ka iegūtā materiāla sablīvēšanās pakāpe ir augstāka K-ģeopolimēriem, salīdzinot

ar Na/K- un Na-ģeopolimēriem, izmantojot paraugus ar vienādu Si/Al attiecību.

Ievērojami mazāk pētīti ir 2:1 alumosilikāti, kā, piemēram, illīti. Par šādi strukturētu mālu, minerālu/mālu pētījumiem literatūrā ir ievērojami mazāk darbu nekā 1:1 kārtainajiem alumosilikātiem. Viens no tādiem ir kaolinīta analoga – pirofillīta pielietojums ķīmiskai apstrādei. Tā struktūrvienības formula ir $Al_2AlSi_3O_{10}(OH)_2$, kurā oktaedriski koordinētās Al-O kārtas ir ‘ieslēgtas’ no virsmas un apakšas ar divām Si-O kārtām, izveidojot atkārtujošos struktūrvienību [6].

Mēģinājumi iegūt pilnīgi reaģējušu alumosilikātu ģeopolimēru no kristāliskiem 2:1 režģa alumosilikātiem, pirofillītiem, nav izdevies. Ir tomēr parādīts, ka pirofillīta dehidrosilācija pie 800°C ievērojami izmaina Al^{3+} koordināciju, bet neveido ģeopolimēru. Kā norāda šī darba [6] autori, tas liek domāt, ka pirofillītā tomēr saglabājas kristāliskais 2:1 režģis un Si-O kārtā paliek aizsargāta no alkāliju iedarbes ar augšējo un apakšējo Al - O kārtām. Ir parādīts, ka kristāliskā 2:1 slāņa sagraušanu var panākt ar intensīvu mehāniski - ķīmisku malšanu bumbu vai vibro dzirnavās. Tādējādi ir izdevies iegūt ģeopolimēra materiālu ar vērā ņemamu stiprību un cietību pie 60°C termiskas apstrādes. Šis materiāls nav bijis pilnīgi rentgenamorf, bet uzrādījis arī nedaudz kristāliskās ceolīta fāzes piemaisījumu.

Pētījumi par illītu-smektītu mālu, kādi dominē Latvijas teritorijā, reaktivitāti ģeopolimēru sakarā ir maz. Piemēram darba [7] autori ir pētījuši illītu/smektītu mālu spēju veidot ģeopolimērus pēc termiskas apstrādes temperatūru 550-950°C intervālā ar sekojošo alkāliju šķīdumu aktivēšanu. Autori ir secinājuši, ka 2:1 mālu minerāli, tādi kā illīti un smektīti, veido reaktīvus silikātu un alumīnātu veidojumus pēc minētās termoapstrādes. Labākie rezultāti ir iegūti, pielietojot pilnīgi dehidrosilētus mālu minerālus, kā arī novēršot jaunu stabilu kristālisko fāžu, piemēram, špineļa veidošanos.

Šā pētījuma mērķis ir dot ieskatu 2:1 illītu/ smektītu termiski neaktivētu Latvijas mālu raksturojumam, šī brīža novērtējumam no to resursu un izmantošanas viedokļa, un dot eksperimentālo rezultātu vērtējumu to reaktīvai spējai veidot/neveidot ģeopolimērus, kā arī šādas aktivācijas ietekmei uz saķepinātā keramikas materiāla fāžu sastāvu, struktūru un keramikām īpašībām, t.sk. mehānisko stiprību.

II. LATVIJAS MĀLU ATRADŅU PAŠREIZĒJAIS STĀVOKLIS UN NOZĪMĪGĀKO ATRADŅU MĀLU IEGULU RAKSTUROJUMS

Plašā nozīmē māli ir zemjaini ieži, kas sastāv no ļoti smalkām daļiņām, t.sk. nanoizmēru diapazonā. To galvenās sastāvdaļas ir mālu minerāli, kas ir ļoti plaša visai atšķirīgu minerālu grupa. Pēc ķīmiskā sastāva visi mālu minerāli satur divus dominējošos oksīdus - silīcija SiO_2 un alumīnija Al_2O_3 oksīdus, kā arī kālija, nātrija, magnija un kalcija oksīdus,

parasti arī dažādas dzelzs oksīdus, kas piešķir māliem visai atšķirīgas īpašības un arī nokrāsu.

Latvija ir izcili bagāta ar mālu iegulām. Būvmateriālu, kā arī citu keramikas izstrādājumu ražošanai izmantojamo mālu iegulas ir visai daudzveidīgas. Kopumā valstī ir apzinātas vairāk par 500 māla iegulām, tomēr detalizēti māli ir pētīti nedaudz vairāk kā 100 vietām, kurām rūpnieciskai ieguvei ir noteikti mālu daudzumi, kvalitāte un ieguves izmaksu ierobežojumi. Vēl nesenā pagātnē veiktie pētījumi nodrošināja nepieciešamās detalizētas zināšanas par 48 lielām un nozīmīgām mālu atradnēm valstī. Šajās atradnēs detalizēti bija izpētīti aptuveni 138,1 milj. m³ mālu tautsaimniecības attīstībai, ražošanai un nodarbinātībai visos valsts reģionos.

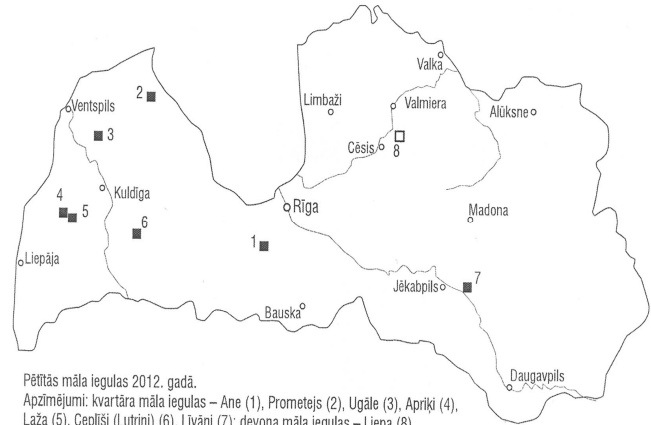
Kopš Latvijas valstiskās neatkarības atgūšanas daudzas pārmaiņas skārušas zemes dziļņu resursu apsaimniekošanu un pārvaldību - mainījūšas ir īpašumu attiecības uz zemi un zemes dziļēm, mazumā gājusi rūpnieciskā ražošana un tās nozīme, vairums uzņēmumu savu darbību ir beiguši, un nepieciešamo tirgu ir aizstājuši importēti izstrādājumi, palielinot ne tikai iekšzemes bezdarbu, bet arī atkarību no piegādātājiem.

Māla iegulas Latvijā savu atrašanās vietas nav mainījušas un resursi ir potenciāli pieejami to izmantošanai. Tomēr ir jāņem vērā, ka zināšanas par šo derīgo izrakteņi ir daļēji novecojušas un mūsdienās nav pietiekamas sekmīgai šo izejvielu izmantošanai. Šobrīd derīgo izrakteņu bilancē ir iekļautas vien 3 atradnes Brocēni II (Brocēnu novadā), Liepa (Priekule novadā), Samiņi (Gulbenes novadā). Kopš 2011. gada Lielauces (Auces novadā) un Progresā (Ozolnieku novadā) atradnes ir izslēgtas no bilances, ieguve notiek tikai atradnēs Brocēni II un Liepa, atjaunota neliela ieguve Druvas atradnē Daugavpils novadā. Pārējās atradnes savu saimniecisko nozīmi ir zaudējušas un to teritorijas vairumā gadījumā ir kļuvušas par dabas liegumiem, Nacionālo parku vai citu dabas aizsargājamo teritoriju daļām. Tas ir pamatoti, jo kopš atradņu atklāšanas un izpēti to teritorijas ir tikušas rezervētas un pēdējos 30-50 gados ir maz pārveidotas un ietekmētas. Vienlaikus saimnieciskām vajadzībām nepieciešamos māla keramikas izstrādājumus un pat mālu masas keramikai jau daudzus gadus importējam, pat slavenajai Latgales keramikai. Savukārt paši iegūstam aizvien mazāk šīs izejvielas. 2011. gadā tika iegūti vien 237,5 tūkst. m³ mālu valsts nozīmes atradnēs un nelielajās atradnēs vēl 34,6 tūkst m³ mālu. Kopā tas ir 272 tūkst m³ mālu jeb 0,04 m³ uz vienu valsts iedzīvotāju, bet neietverot mālu ieguvi cementa ražošanai (182 tūkst. m³), aptuveni tas ir 0,13 m³. Salīdzinošos lielumos tas (neskaitot pundurvalstis) ir pats zemākais rādītājs Eirāzijā un tuvākie līdzinieki meklējami vien dažās Āfrikas valstīs, bet Latvijas apstākļos esam sasnieguši ieguves apjomu, kāds valstī bija pēc 2. pasaules kara līdz 1952. gadam.

Valsts pētījumu programmas mērķis kopumā ir apzināt iespējas un zināšanas par augstvērtīgiem zemes dziļņu resursiem, nododot tās sabiedrībai, uzņēmējiem, pašvaldībām. Jāatzīmē, ka jaunās zināšanas par zemes dziļēm, jaunām tehnoloģijām un produktiem bez nozīmīga un ilgstoša valsts atbalsta mālu pārstrādes un rūpnieciskās jaunu keramikas produktu ražošanas mūsu valstī nebūs iespējama.

Latvijas mālu lielāko un izmantošanai perspektīvāko mālu atradņu izvietojums Latvijas kartē, ņemot vērā iegulu dziļumu, to aptuveno izmantojamo daudzumu, virskārtas slāņa biezumu

u.c. rādītājus, ir parādīta 1.attēlā. 2012. gada periodā no praktiskā izmantošanas viedokļa saistībā ar mālu aktivāciju masas sagatavošanas procesā, izpētei galvenokārt ir izmantoti māli no perspektīvām Lažas un Apriķu mālu un arī Ugāles atradnēm Kurzemē, kā arī kvartāra māli no Līvānu atradnes un devona māli no Liepas atradnes.



Pētītās māla iegulas 2012. gadā.

Apzīmējumi: kvartāra māla iegulas – Āne (1), Prometejs (2), Ugāle (3), Apriķi (4), Laža (5), Ceplīši (Lutriņi) (6), Līvāni (7); devona māla iegulas – Liepa (8).

1.att. Pētīto mālu iegulas 2011/2012.. gadā: kvartāra māla iegulas-1-Āne, 2 - Prometejs, 3 - Ugāle, 4-Apriķi, 5-Laža, 6-Ceplīši (Lutriņi), 7-Līvāni; devona māla iegulas 8 – Liepa (Lode).

Ir jāatzīmē, ka atradnes statusu kopš 2011. gada ir saglabājušas vien kvartāra mālu atradne Brocēni II un devona mālu atradne Liepa. Pārējo pētījumu vietu juridiskais statuss ir pētītās iegulas ar ārpusbilances krājumiem un resursiem. Atkārtoti pārbaudītās māla iegulas aptver kā pamatiežu, tā arī kvartāra mālus, un tās ģeogrāfiski aptver visu valsts teritoriju. Tās ir visai atšķirīgas pēc lieluma un mālu kvalitātes minerālās izejvielas. To raksturojums dots zemāk.

Apriķi

Mālu iegula zināma jau kopš pagājušā gadsimta pirmās puses, tomēr plašāki pētījumi iesākti pagājušā gadsimta sešdesmitajos gados, kad pēc ģeoloģiskās kartēšanas materiāliem tika iegūtas ļoti optimistiskas prognozes par šeit pieejamiem mālu resursiem. Plašās un visai daudzveidīgās mālu iegulas, īpaši ziemeļdaļā, atšķiras ar vairākiem īpašību ziņā visai atšķirīgiem slāņiem. Salīdzinoši viendabīgs mālu kārtojums tika atrasts iegulas centrālajā daļā apm. 1,3 km uz dienvidiem no Apriķiem, un tas tika pētīts vairākos posmos, atrodot iespējami viendabīgus mālus, kas būtu piemēroti keramzīta, arī keramisko bloku, ķieģeļu un drenu cauruļu ražošanai. Pētījumu noslēguma posmā 1983. gadā tikai šajā nelielajā iegulas laukumā tika noteiktas mālu tehnoloģiskās īpašības un piemērotība keramikas produktu ražošanai, un mālu krājumi tika novērtēti un aprēķināti (nedaudz vairāk kā 23,8 milj. m³) lielākajai kvartāra māla atradnei Baltijā. Resursu bagātības dēļ, krājumi tika novērtēti tikai ierobežotā 98,7 ha laukumā un ne visā derīgā izrakteņa dziļumā.

Māla iegula lielākajā tās daļā ir pārsegta tikai ar augsni (0,1-0,3 m), vietām tiek izdalīts augsti karbonātisku mālu slānis, kas pārsež iegulas pamatdaļu, kas piemērota keramzīta ražošanai. Šāda pārsežoša slāņa biezums vidēji ir apm. 1,2 m, tas var nebūt, bet var sasniegt pat 4,3 m biezumu. Derīgās slāņkopas biezums atradnes teritorijā mainās no 1 m līdz

14,7 m, bet vidējais aprēķinātais biežums sastāda 5,16 m visā aprēķinu laukumā.

Kopš iegulas pētījumu un atradnes izpētes, kā savulaik valsts nozīmes atradne pēc izsoles tā tika nodota apsaimniekošanā vietējam uzņēmējam. Turpmākajos gados šeit papildus pētījumiem ir vairākkārtīgi ņemti paraugi, taču derīgā izrakteņa ieguve tā arī nav tikusi uzsākta.

Laža

Savulaik apzinātā un pētītā iegulas daļa atrodas apm. 5 km uz ZA no Aizputes. Ģeoloģiskā nozīmē atradni veidojošā iegula ir piederīga senā Apriķu baseina veidojumiem un pārstāv tā senākos posmus, tas ir, šeit pētītie māli vietām iegul iepriekšēji raksturotās Apriķu atradnes pašās dziļākajās vietās.

Lažas iegula ir detalizēti pētīta 1957. gadā. Tā ir neviendabīga un ģeoloģiskā griezumā droši var izdalīt vismaz četrus pēc ķīmiskā sastāva un īpašībām atšķirīgus slāņus. Savulaik aprēķinātie māla krājumi rūpnieciskai ieguvei ir aprēķināti 0,87 milj. m³ apjomā un noteikta to augstā vērtība keramikas produkcijas ražošanai.

Mālu iegulu pārsedz augsnes un smilšu slānis, kas mainās no 0,15 līdz 4,3 m biežumam, bet vidēji nepārsniedz 1,2 m. Iegulā ļoti skaidri var izdalīt divus atsevišķus derīgā izrakteņa slāņus: sarkanbrūnus mālus ar retām aleirītiska māla lēcām un aleirītu starpkārtām (ar slāņa biežumu 1-5 m) un zem tiem iegulošos gaiši pelēkus, nedaudz brūnus slokšņu mālus (slāņa biežums 1,3-4,2 m). Apakšējais māla slānis ir ar visai mainīgu biežumu, jo iegul tieši virs nelīdzenās morēnmāla virsas un šo mālu slāņa biežums vietām var pārsniegt 11 m.

Derīgais izraktenis ir novērtēts visā aprēķinu laukumā kā vienots masīvs, lai gan pēc īpašībām augšējais mālu slānis sastāv no trim pēc īpašībām atšķirīgām mālu kārtām, kas mūsdienās būtu jāakcentē kā iespēja iegūt atšķirīgas kvalitātes mālus dažādu keramikas produktu ražošanai.

Ugāle jeb Usma

Iegulai ir divi dažādi nosaukumi, jo tā ir vairākkārtīgi pētīta dažādiem mērķiem un pētījumu laukumi daļēji pārsedzas. Tā vienotās iegulas divas nelielas daļas ir tikušas dažādi nosauktas – Usma (Ugāle) un Usma (Grenči), bet zināms, ka mālu slānis ir izplatīts ievērojami lielākā platībā, tajā skaitā zem Usmas ezera.

Usmas jeb Ugāles

Savulaik, 1955. gadā, pētītā atradne ir neliela – tā aizņem apm. 9 ha platību un šeit ir aprēķināti 0,57 milj. m³ augstas kvalitātes mālu rūpnieciskai ieguvei. Segkārtā ir augsne (vidēji 0,42 m) un smalka smilts (vidēji 2,07 m), bet rūpnieciski izmantojamā mālu slāņkopa veidota no divām atšķirīgām daļām. Virspusē iegul māls – trekns, rūsgans, ar zaļganpelēku smilšu ieslēgumiem vai nelielām starpkārtām. Tā biežums mainās no 0,4 līdz 4,2 m un vidēji svērti sastāda 2,32 m. Zem šī slāņa iegul māls - trekns, pelēkbrūns, vietām ar iesārtu vai violetu nokrāsu, bet pašā apakšējā daļā mālam ir raksturīgs slokšņains kārtojums. Šis slānis atšķiras ar augstu biežuma mainīgumu (0,6-6,25 m) un aprēķinu laukumā vidēji ir 3,27 m biežums.

Iegulas savdabību un īpašo interesi mūsdienās nosaka šeit sastopamo mālu sastāvs – šeit iegulā ir apzināts ļoti augsts mālainās frakcijas saturs, māli ir ļoti mazkarbonātiski un

Latvijas apstākļos atšķiras ar ļoti augstu alumīnija oksīdu daudzumu.

Usma (Grenči)

Tā ir salīdzinoši liela atradne apm. 7 km uz austrumiem no Ugāles. Tā ir detalizēti pētīta 1966. gadā un tur aprēķināto krājumu daudzums nedaudz pārsniedz 5,9 milj. m³. Derīgā izrakteņa slāņkopa pārsedz augsne, kūdra un smilts (līdz pat 3,3 m), tur viscaur ir vērojams augsts gruntsūdens līmenis un visa rūpnieciski izmantojamā slāņkopa atrodas zem ūdens līmeņa. Rūpnieciska nozīme tika noteikta bezakmens mālam - tas ir slokšņu māls, brūns vai brūni pelēks ar biežiem karbonātu ieslēgumiem. Pētītajā laukumā slāņkopas biežums mainās no 0,6 līdz 10,95 m un skaidri norāda, ka mūsdienās šī iegula būtu detalizētāk pētāma, izdalot vairākus atsevišķus iecirkņus.

Prometejs

Atradnes nosaukums mūsdienās pietiekami skaidri norāda uz tās apzināšanas un izpētes vēsturi - tā atklāta un detalizēti pētīta apm. 6,4 km uz austrumiem no Dundagas, 1960. gadā aprēķināti 0,45 milj. m³ rūpnieciskas nozīmes mālu krājumi 33 ha platībā. Mālu iegulumu pārsedz tikai plāna (0,15-0,30 m) augsnes sega, bet divās vietās visā laukumā konstatēta arī līdz 3,2 m bieža mālainu aleirītu kārtā.

Derīgā izrakteņa slāņkopa šeit veido bezakmens māls, kas pašā apakšējā slāņkopas daļā veido slokšņainu tekstūru. Rūpnieciskai izmantošanai piemērotās slāņkopas biežums pārsniedz 3,5 m, bet to veido trīs atsevišķi slāņi. Vistuvāk zemes virspusei atrodas pirmais māla slānis - tie ir brūni, mazkarbonātiski māli ar organisko vielu piejaukumu (slāņa biežums 0,3-0,5 m). Zemāk iegul bezakmens mālu slānis, arī brūns, bet ar raksturīgām karbonātu konkrēcijām visā slānī (slāņa biežums 0,9-1,1 m). Slāņkopas apakšējā daļā izpētīts 3. māla slānis – tie ir tumši brūni un sarkanbrūni bezakmens māli, kuru slāņa biežums mainās no 2,9 līdz 3,7 m.

Ceplīši

Atradne savulaik tika meklēta un pētīta apm. 3 km uz ziemeļrietumiem no Lutriņiem ķieģeļrūpniecības vajadzībām. Tā pētīta vairākkārtīgi, pēdējoreiz 1989. Gadā, aprēķinot derīgā izrakteņa krājums 0,44 milj. m³ apjomā 7,6 ha krājumu aprēķina laukumā, vienlaicīgi novērtējot iespējas nepieciešamības gadījumā krājumus palielināt turpmākās izpētes gaitā vēl līdz 1,4 milj. m³.

Iegulu sedz salīdzinoši plāna augsnes kārtā (0,2-0,7 m), bet derīgais izraktenis – brūns un sarkanbrūns māls – veido viendabīgu slāņkoku. Slāņa augšējā daļa zināmas organiskās vielas un grants graudu ieslēgumi, bet slāņa apakšējā daļā vietām konstatēti mālainu aleirītu un aleirītu starpslāņi. Pētītajā teritorijā mālu pagulu slānis ir dažādgraudaina un smalka smilts.

Līvāni

Atradne savulaik (1954. g.) tika apzināta un pētīta pilsētas tuvumā (apm. 2,5 km uz austrumiem no pilsētas) un paredzēta ķieģeļrūpniecības attīstībai, bet piemērota arī drenu caurulēm un kārniņu ražošanai. Pētītie krājumi – 6,9 milj. m³ augstas kvalitātes mālu – to ļāva saukt par visai nozīmīgu visā 106,2 ha platībā. Mūsdienās neliela daļa no atradnes ir izstrādāta, ievērojama daļa ir apbūvēta un atradne savu saimniecisko

nozīmi ir zaudējusi. Tajā pašā laikā augstvērtīgu mālu iegula joprojām pamatā nav izmatota (atlikušie, savulaik aprēķinātie, krājumi ir 3,24 milj. m³), un to ir lietderīgi papildus pētīt nākotnē.

Šajā iegulā mālu ieguves apstākļi ir labvēlīgi – pārsedzošā slāņa biezums ir tikai 0,2-1,2 m un šī segkārtā ir izmantojama citām vajadzībām, savukārt derīgā slāņa biezums iegulā svārstās no 2,4 līdz 11,5 m visā aprēķinu laukumā vidēji sasniedzot 6,5 m.

Tikai dažu kilometru attālumā Rožupes pagastā atrodas vēl divas visai ievērojamas līdzīga sastāva māla iegulas (arī savulaik izpētītas kā atradnes) ķieģeļu un keramzīta ražošanai. Tās ir Briežsalas māla atradne (944,4 ha, 1987.gadā izpētītie krājumi tika noteikti 42,5 milj. m³). Šeit un „Rubeņi – māls” (izpētīta 706,9 ha platībā), 1989. gadā izpētītie krājumi sasniedza 2,05 milj. m³ un papildus vēl novērtētie krājumi – 30,8 milj. m³.

Āne jeb Spartaks

Jau kopš pagājušā gadsimta pirmās puses Jelgavas apkārtnē ir zināmas vairākas plašas māla slāņu iegulas, kuras sistemātiski sāka pētīt pēc 2. pasaules kara galvenokārt ķieģeļrūpniecības vajadzībām. Vairākās vietās tika konstatēti visai nozīmīga biezuma rūpnieciskai pārstrādei piemēroti mālu slāņi. Apm. 4,9 km uz austrumiem no Ozolniekiem mūsdienā Ānē ir viena no šādām vietām, kur mālu iegulu pētījumi sekmējās jau 1950. gadā, veicot detalizētu izpēti ar krājumu aprēķinu Spartaka atradnē. Atradne tika daļēji apgūta un 1986. gadā veikti papildus pētījumi, paplašinot rūpnieciski noderīgo mālu izplatības laukumu un aprēķinot 0,86 milj. m³ krājumus. Mūsdienās atradne vairs netiek izmantota, tā ir zaudējusi savu statusu un ir vērtējama kā iegula ar savam laikam atbilstoši novērtētiem resursiem

Ļoti plašā teritorijā izplatītie slokšņu māli Ānes (Spartaka) laukumā atsedzas gandrīz pašā zemes virspusē, un tos sedz 0,1-0,5 m biezs augsnes slānis, bet vairākās vietās mālu slāņkopu sedz arī smilts kārtā (0,7-5,6 m) vai mālaina smilts (0,1-3,5 m). Tieši segkārtas biezums un gruntsūdens augstais līmenis smilšainajos nogulumos vēsturiski ir noteicis rūpnieciskas izstrādes karjeru izvietojumu, izvairoties no minētās smilšainās pārsedzošās slāņkopas. Derīgais izrakteņš šeit ir slokšņu māls – ļoti viendabīgi kārtots un nemainīgām īpašībām. Atšķirīgs ir pirmais metrs no zemes virsas, kas ir visai pārveidots ar augu saknēm, satur ļoti nepastāvīgu organiskās vielas daudzumu un kopumā ir bagāts ar rupjām frakcijām, tas netiek rekomendēts rūpnieciskai pārstrādei. Derīgā izrakteņa slānis krājumu aprēķina laukumā ir mainīga biezuma – no 4,2 līdz 7,3 m, ko nosaka paguļslāņa – morēnmāla virsmas reljefs.

Liepa

Plašāk pazīstama kā a/s Lode atradne jeb Lode. Tā ir ļoti lielas mālu iegulas daļa, no kuras ir ekonomiski lietderīgi iegūt mālus rūpnieciskas produkcijas ražošanai. Ja sākotnēji, 1959. gadā, pētot atradni, mālu noderīgums tika vērtēts attiecībā uz iespējām ražot ķieģeļus un vēlāk arī drenu caurulītes, tad turpmākie pētījumi paredz produkcijas dažādošanu un vienotas atradnes vietā tiek atklātas piecas atšķirīgas iegulas (1975.-1977.g. pētījumi), kuras mūsdienās tiek sauktas par Liepas atradni, bet tās daļas kā bloki jeb iegulas apzīmēti I-V.

Atradne tiek ekspluatēta kopš 1963. gada (II iegula), iegūstot gaišos, grūti kūstošos mālus, bet līdz 1981. gadam IV iegulas krājumi bija gandrīz izsmelti, tāpēc 1981.-1983. g. tika veikta iegulas papildu izpēte, lai pārvērtētu tās krājumus. Mūsdienās Liepas mālu atradnē apstiprinātie A kategorijas mālu krājumi 2012. gada 1. janvārī bija 17 248,50 tūkst. m³.

Tradicionāli derīgajā slāņkopā tiek izdalīti divi rūpnieciskie mālaino nogulumiežu tipi – raibkrāsainie, bezkarbonātie mālainie aleirolīti un tajos kā lieli lēcveida ķermeņi un starpslāņos sastopamie gaiši pelēkie, grūti kūstošie māli. Tieši gaišajiem māliem raksturīgs augsts mālainās frakcijas saturs, tiem piemīt relatīvi viendabīga pelēka krāsa ar dzeltenīgu, zaļu un zilu nokrāsu. Savukārt treknajiem māliem raibkrāsaino mālaino aleirolītu granulometriskais sastāvs ir visai daudzveidīgs.

Atradnē derīgās slāņkopas biezums dažādās atradnes daļās ir ļoti atšķirīgs, ko nosaka mālaino nogulumiežu gan augšējo, gan apakšējo izplatības robežu raksturs. Lodes svītas pamatne ar Sietiņu svītu kontaktē krasi nelīdzeni, bet virsma plašās teritorijās ir nevienmērīgi denudēta vēl pirms kvartāra perioda. Atradnē kopumā derīgās slāņkopas biezums vidēji ir 16-36 m un to pārsedz 5,0-6,6 m biezi kvartārsēgas nogulumi – morēna, smilšaini un granšaini glaciālfluviāli nogulumi.

III. MĀLU IZPĒTEI PIELIETOTĀS EKSPERIMENTĀLĀS METODES

Kopumā mālu laboratorijas izpētei tika pielietota sekojoša secība un procesi:

- mālu žāvēšana un smalcināšana ar sekojošu frakcionēšanu, izsijājot cauri sietam ar acs izmēru 1mm;
- iegūtā mālu 'pulvera' sajaukšana ar izvēlētas koncentrācijas KOH vai NaOH - ūdens šķīdumu tādās attiecībās, lai šķīduma un cietās vielas (mālu pulvera) masas attiecība būtu apmēram attiecīgi 20:80 un veidotu formējamu masu;
- homogenizētās masas izturēšana 50-55°C vai telpas temperatūrā 24 stundas ar sekojošu paraugu formēšanu un lēnu žāvēšanu temperatūru intervālā no 60 līdz 100°C, vai arī paraugu formēšanu tūlīt pēc attiecīgās formējamās masas sagatavošanas ar sekojošu izformēto paraugu izturēšanu noteiktu laiku (no dažām stundām līdz nedēļai) pie temperatūrām, kas nepārsniedz 100°C;
- cilindrisku paraugu ar izmēriem h-20-25mm un d-10-16 mm formēšana veikta, pielietojot paraugu ekstrūziju caur attiecīga diametra virzuļa uzgali spiedes pretestības noteikšanai. Raksturīgo keramikas īpašību noteikšanai izgatavoti arī taisnstūrveida paraugi ar izmēriem 50x25x5-6 mm;
- termiska apstrāde – saķepināšana veikta temperatūru intervālos no 100 līdz 700°C un no 500 līdz 800°C (krāsns Nabertherm HT 16/17).

Izpētei pielietotas sekojošas metodes:

- ķīmiski neapstrādātiem un apstrādātiem māliem infrasarkanā spektroskopija (spectrophotometer IR prestige-21FTIR-59. 8400S), diferenciāli termiskā analīze (Setaram, SETSYS Evolution -1750 model), kristālisko fāžu analīzei pielietota Rentģenu staru difrakometrija (XRD-model 62. Rigaku, Japan), keramikās īpašības noteiktas saskaņā ar EN. Spiedes pretestības mērījumiem izmantota iekārta Toni-

technic modelis 2020. Vidējais spiedes pretestības lielums noteikts no 2-3 paraugu mērījumiem.

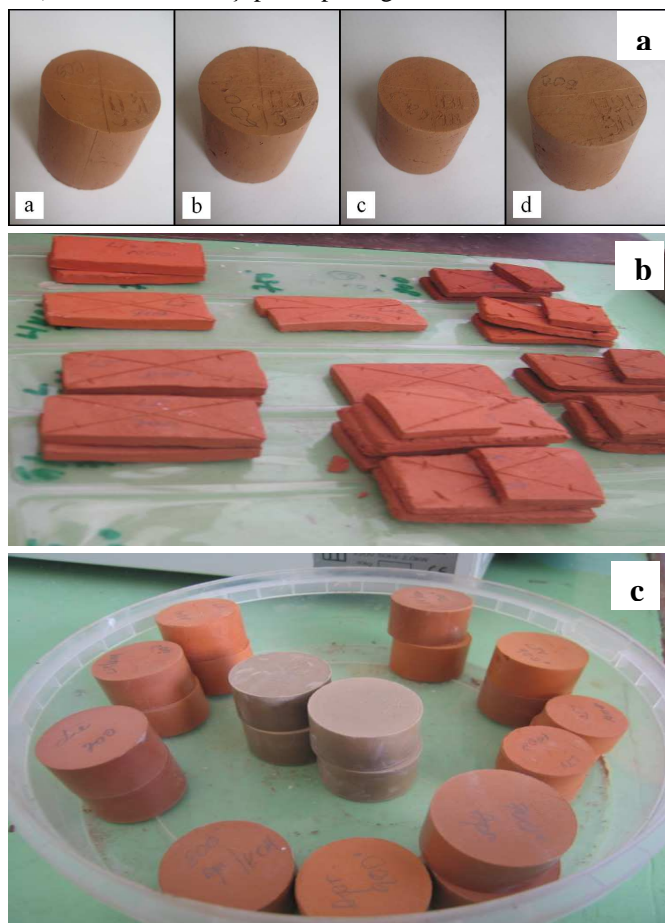
IV. REZULTĀTI UN TO NOVĒRTĒJUMS

Atspoguļojot iegūtos praktiskos rezultātus, ir jāatzīmē relatīvi ievērojamā atšķirība starp dažādiem Latvijas māliem (kā arī vienas atradnes ietvaros – no to iegulu dziļumiem) no ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva viedokļa, kas savukārt nosaka arī to granulometriskā sastāva un keramisko īpašību atšķirības [8,9]. Līdz ar to katras vienas atradnes mālu izpēte un arī to praktiskās pielietojamības iespējas no minētās ģeopolimēru (iepriekšējās ķīmiskās/termiskās apstrādes) tehnoloģijas viedokļa ir nedaudz atšķirīga. Pētīšanai pielietotos mālus varētu grupēt kā:

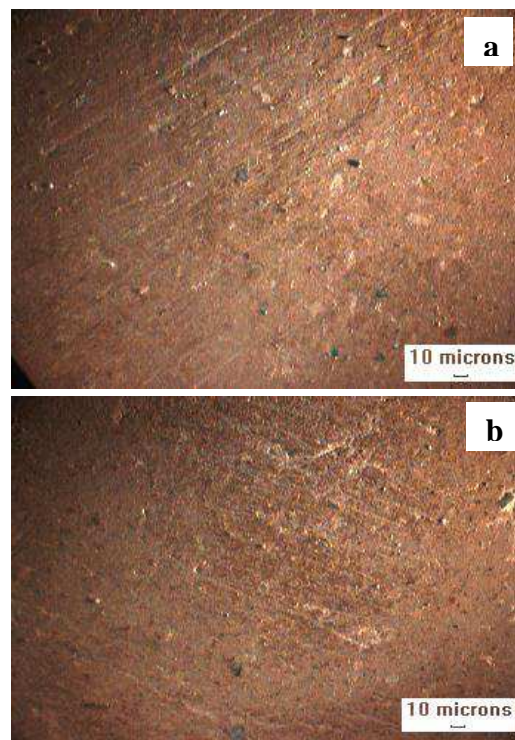
- mālus ar relatīvi augstu karbonātu minerālu (kalcīts, dolomīts) vai arī no ķīmiskā sastāva viedokļa - ar relatīvi augstu CaO/MgO saturu un
- mālus, kurus parasti saucam par bezkarbonātu māliem un kuros minēto karbonātu saturs ir niecīgs.

Formēto paraugu vizuāls vērtējums, t.sk., pēc saķepināšanas

2.a -2.c attēlā ir parādīti laboratorijā formētie paraugi no attiecīgi sagatavoto dažādu atradņu mālu masām pēc saķepināšanas līdz temperatūrai 600°C (2.a att.) un 700°C (2.b att.), kā arī daži nesaķepināti paraugi 2.c attēlā.



2.att. Saķepināto līdz maksimālai temperatūrai 600°C: (a) Lažas atradnes mālu paraugu vizuālais izskats. Paraugu izvietojs: a - paraugs no ķīmiski nepastrādāta māla masas, sekojošie – b, c, d paraugi no ķīmiski apstrādātām māla masām – attiecīgi ar 1M, 3M un 6M KOH – ūdens šķīdumu; (b)-Liepas karjera mālu paraugi, saķepināti līdz 700°C; (c) – saķepināti un nesaķepināti paraugi no Līvānu, Liepas un Apriķu atradnēm.



3. att. 600°C temperatūrā saķepināto Lažas mālu keramikas paraugu, kas gatavoti (a) no ķīmiski neapstrādātas mālu masas un (b) gatavoti no masas, kas apstrādāta ar 3M KOH – ūdens šķīduma. Tekstūra apm. 20x palielinājumā.

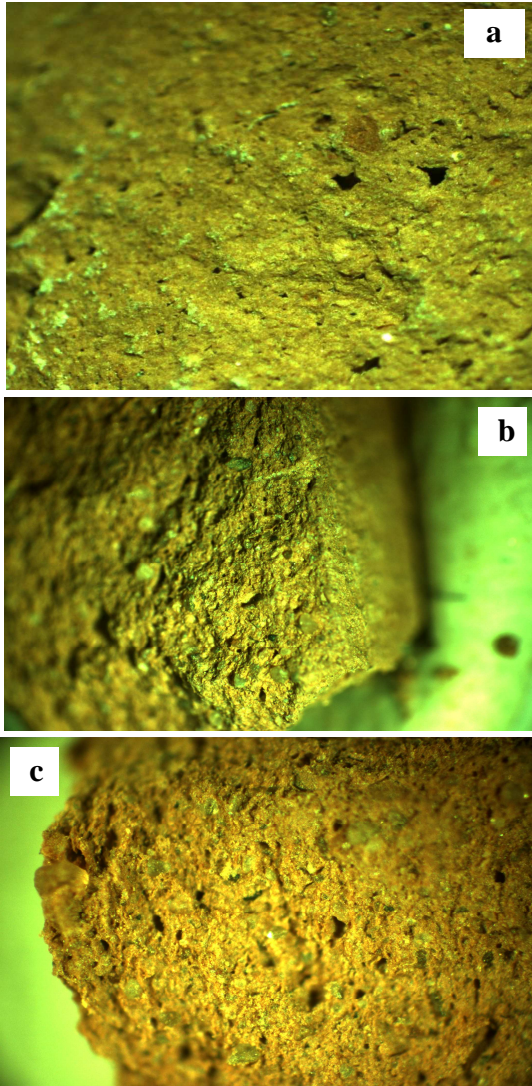
Savukārt salīdzinošs paraugu tekstūras vērtējums pie apm. 18-32x palielinājuma (3.a, 3.b attēls) norāda, ka vienīgās redzamās izmaiņas tekstūrā, piemēram, paraugiem no Lažas atradnes māla (3.a, b att.) saistītas ar klātesošo kvarca graudu (gaišie punktiņi 3.a attēlā), kas novērojami ķīmiski neapstrādātā saķepinātā (līdz 600°C) paraugā, bet ir gandrīz „sadalījušies” saķepinātam paraugam, kas ir gatavots no mālu masas, kas apstrādāta ar 3M KOH – ūdens šķīdumu.

Nedaudz atšķirīga heterogēna tekstūra ir novērojama saķepinātajiem paraugiem no Apriķu, Līvānu un Liepas māliem, kas apstrādāti ar 10% KOH un saķepināti līdz 700°C, 4. a, b, c attēls. Šajos paraugos līdzīgi – ir vērojamas poras, arī gaišie kvarca graudi.

Saistībā ar porainību un poru diferenciālo sadalījumu (5.a,b attēls) ir jāatzīmē, ka gandrīz visos ķīmiski apstrādātos un līdz 700°C saķepinātos paraugos dominē poras ar vidējo izmēru diapazonā no 0,01 līdz 1 μm, t.s. mezo - poras.

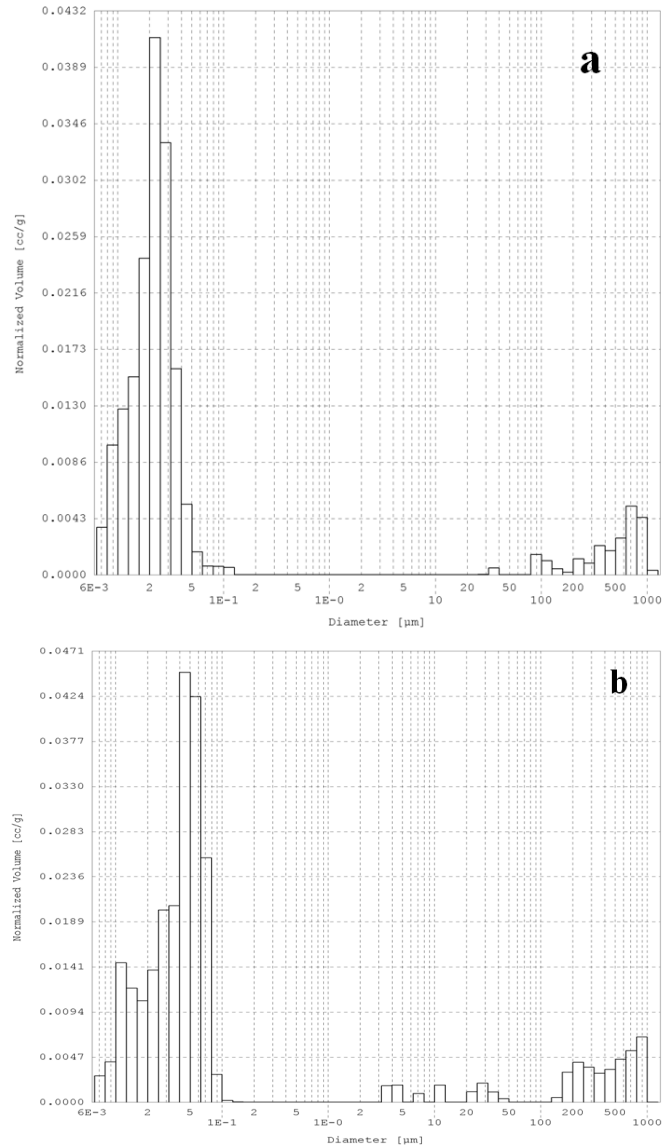
Kā redzams, pielietoto Apriķu mālu ķīmiskās apstrādes rezultātā poru diferenciālais sadalījums maz izmainās ‘mazo’ un ‘lielo’ poru diapazonā, bet parādās ‘vidēja izmēra poras’, kuras paplašina t.s. makro poru diapazonu.

Līdzīgu poru sadalījumu var novērot arī pārējiem saķepinātiem keramikas paraugiem no augstāk minētiem ķīmiski neapstrādātiem un apstrādātiem māliem, piemēram, Līvānu mālu gadījumā (6. attēls), kas relatīvi gan ķīmiskā, gan mineraloģiskā sastāva ziņā atšķiras no Apriķu māliem, poru sadalījums mērītā poru diapazonā ir visai līdzīgs.



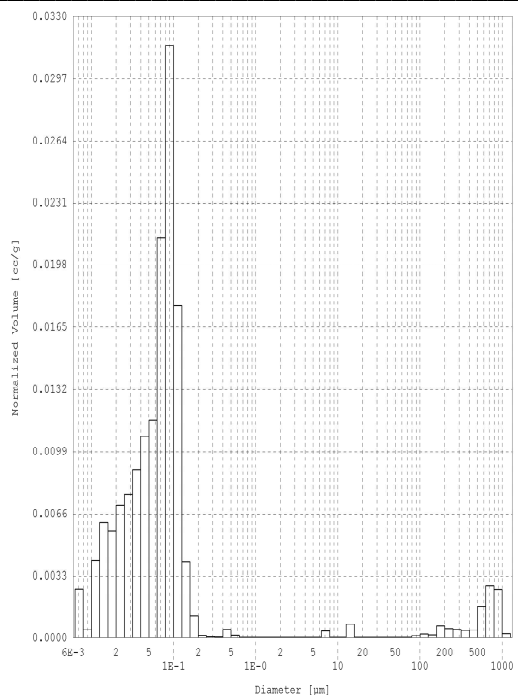
4.att. 700°C temperatūrā saķepināto keramikas paraugu, kas gatavoti no ķīmiski apstrādātiem ar 10% KOH šķīdumu māliem no:
 (a) Apriķu atradnes,
 (b) Liepas karjera un
 (c) Līvānu karjera.
 20 x palielinājumā paraugiem no Apriķu un Liepas māla, 32 x palielinājumā – no Līvānu māla.

Ūdens uzsūce/vaļējā porainība un kopējā porainība, kā piemēram, 600 un 700 °C temperatūrā saķepinātai keramikai no ķīmiski apstrādāta un neapstrādāta Lažas māla (7. attēls, a un b) svārstās visai plašās robežās, kas ir atkarīgs gan no saķepināšanas temperatūras, gan no pielietotā sārma šķīduma un tā koncentrācijas, kā arī no māla ķīmiskā un mineralogiskā sastāva. Saķepināšanas temperatūrai palielinoties virs 700°C vaļējā porainība samērā ar amorfās fāzes veidošanos samazinās, kas ir īpaši raksturīgi keramikai no maz karbonātus saturošiem māliem, gan arī līdzīgi no ķīmiski apstrādātiem māliem, piemēram, ir minami Liepas karjera māli un Apriķu atradnes māli (9. attēls).

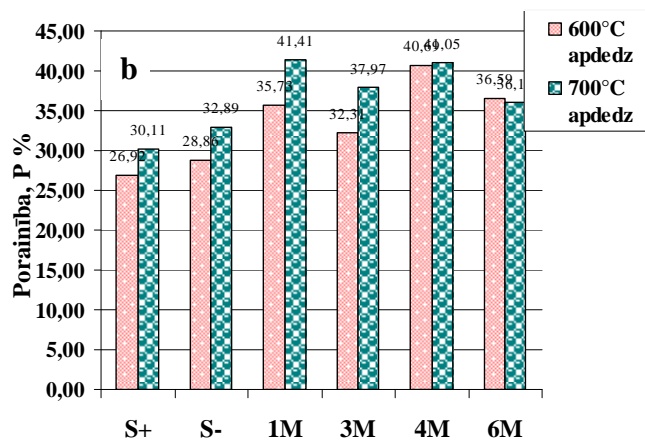
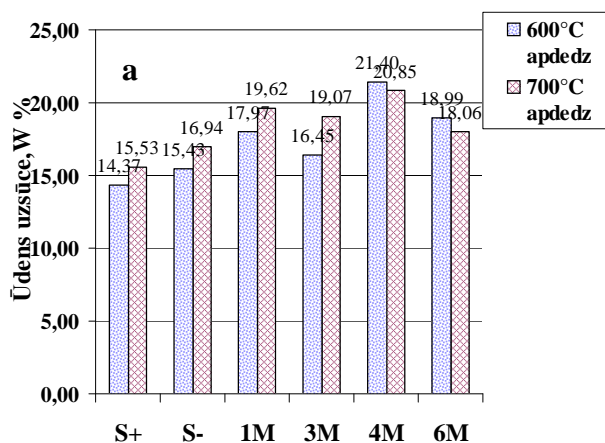


5.att. Poru diferenciālais sadalījums 700°C saķepinātiem keramikas paraugiem no Apriķu māla: a - no neapstrādātas māla masas un b - no apstrādātas ar 10% KOH sārma šķīdumu.

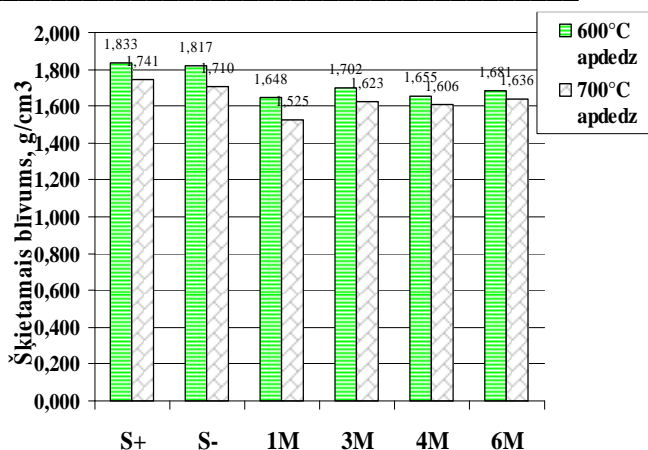
Attiecīgi keramikai no augstākminētajiem māliem mainās arī šķietamais blīvums (8.attēls), kas likumsakarīgi korelē ar porainības palielināšanos saķepinātiem paraugiem, gatavotiem no 1M, 3M un 4M KOH šķīdumu apstrādātiem māliem.



6.att. Poru diferenciālais sadalījums 700°C saķepinātiem keramikas paraugiem no Līvānu māla, kas apstrādātas ar 10% KOH sārmu šķīdumu.

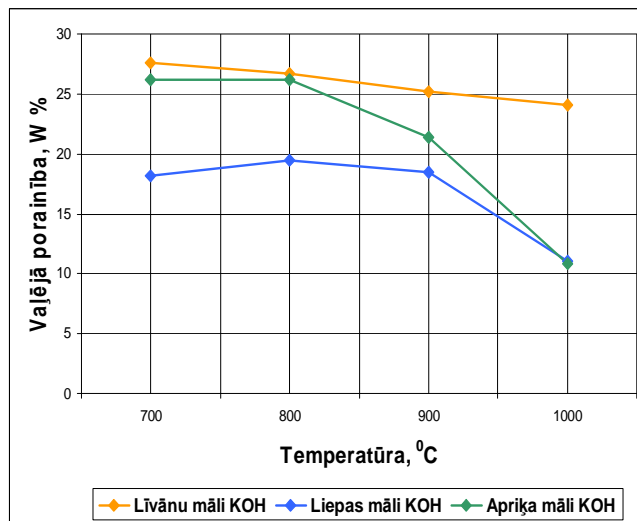


7.att. Ūdens uzsūce/valējā porainība (a) un kopējā porainība (b) 600 un 700°C saķepinātiem keramikas paraugiem no ķīmiski apstrādāta Lažas māla ar dažādas koncentrācijas KOH sārmu šķīdumu (S+ un S- attiecīgi ir izejas māls, S-izejas māls ar atdalītu smilšu frakciju).



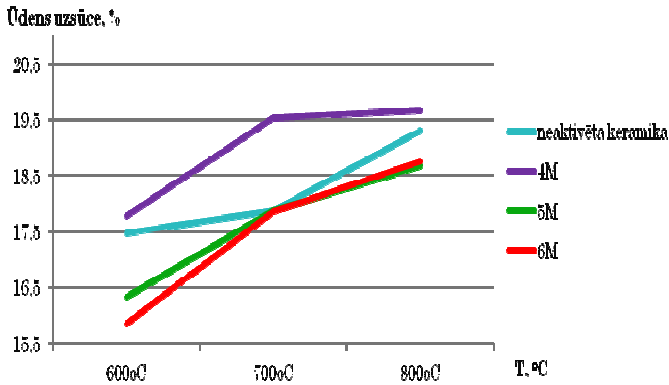
8.att. Šķietamais blīvums 600 un 700°C saķepinātiem keramikas paraugiem no ķīmiski apstrādāta Lažas māla ar dažādas koncentrācijas KOH sārmu šķīdumu (S+ un S- sk. pie 5.att.).

Līdzīgas ūdens uzsūces/valējā porainības vērtības uzrāda arī keramikas paraugi, kas saķepināti 700°C no ķīmiski ar 10% KOH šķīdumu apstrādātiem Līvānu, Liepas un Apriķu māliem (9.attēls), kā arī saķepinātiem 600°C - 800°C temperatūrā keramikas paraugiem no Ugāles māla (10.attēls) Ir redzams, ka keramikas paraugi no karbonātu saturošā Līvānu māla raksturojas ar augstāku valējo porainību un ievērojami lēnāku saķepšanu temperatūrās virs 700°C salīdzinot ar paraugiem no mazkarbonātu Apriķu un Liepas māliem. Arī paraugiem no Ugāles māla (10.attēls) ūdens uzsūces/valējās porainības lielumi paraugiem no neapstrādātiem un apstrādātiem māliem ir visai diferencēti.

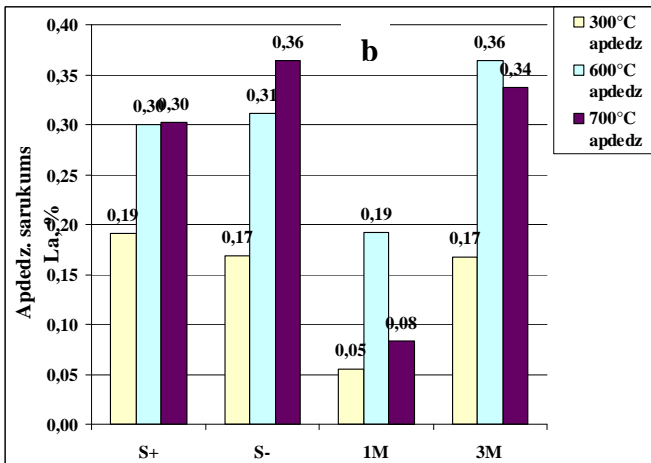
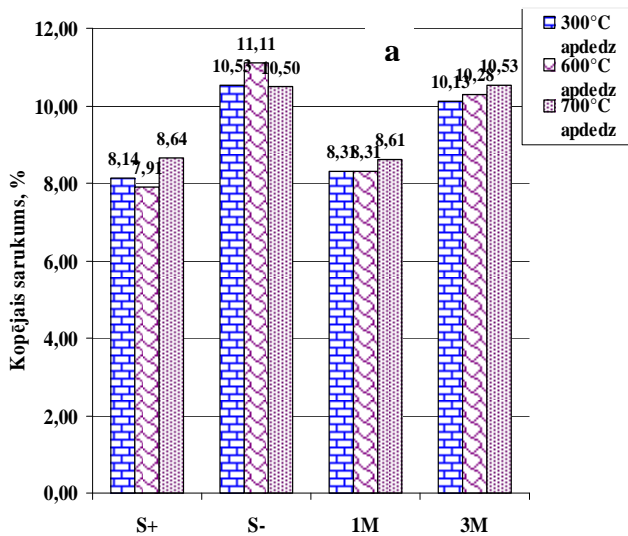


9.att. Valējā porainība temperatūrās virs 700°C saķepinātiem keramikas paraugiem ar 10% KOH sārmu šķīdumu ķīmiski apstrādātiem Līvānu, Liepas un Apriķu māliem.

Kopumā vērtējot zemās temperatūrās (līdz maksimālai temperatūrai 700°C) saķepināto keramikas paraugu kopējā sarukumu vērtības ir redzams (11.attēls), ka tas ir aptuveni 8-12% Robežās. To izmaiņas, salīdzinot vienādās temperatūrās saķepinātos paraugus, galvenokārt ir atkarīgas no pielietotā sārmu koncentrācijas mālu apstrādei. Piemēram, Lažas mālu sarukums pieaug, palielinoties apstrādei pielietotā K-sārmu koncentrācijai.



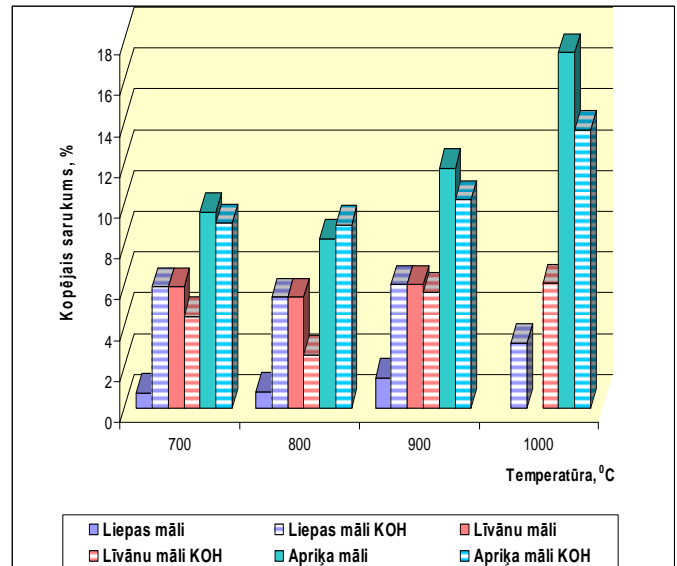
10.att. Ūdens uzsūce/vaļējā porainība temperatūrās virs 600°C saķepinātiem keramikas paraugiem no ķīmiski apstrādātiem ar 4-6M KOH sārma šķīdumu Ugāles māliem.



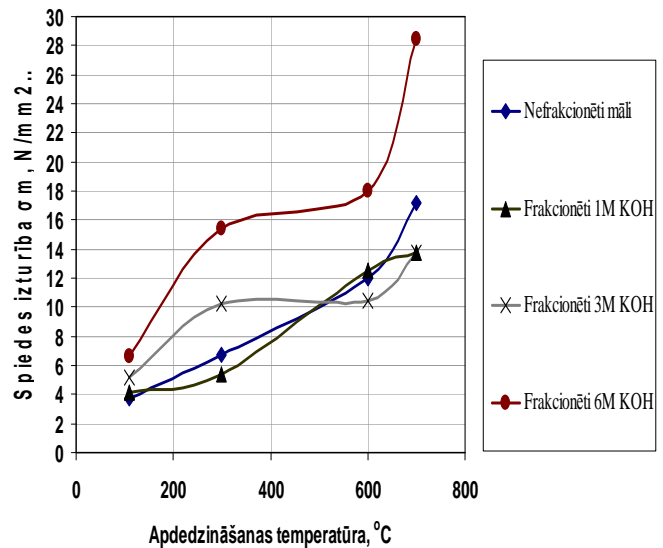
11.att. Kopējais (a) un apdedzināšanas sarukums (b) saķepinātiem keramikas paraugiem no ķīmiski apstrādāta Lažas māla ar dažādas koncentrācijas KOH sārma šķīdumu (S+ un S- , sk. pie 5.att.).

Dominējošais ieguldījums kopējā sarukuma lielumam ir paraugu žūšanas procesā, jo, kā redzams no 11.b attēla, apdedzināšanas sarukuma lielumi ir nelieli un to skaitliskā vērtība Lažas māla gadījumā paraugiem no ķīmiski apstrādāta māla ir zemāka par paraugu apdedzināšanas sarukumu no neapstrādāta māla (paraugi S+ un S-, 11. b attēls).

Kopējās sarukuma vērtības, kuras noteiktas temperatūrās virs 700°C saķepinātiem keramikas paraugiem no ķīmiski apstrādātiem un neapstrādātiem Liepas, Apriķu un Līvānu māliem, atšķiras ar visai izkliedētiem sarukuma lielumiem. Kopumā ar temperatūras pieaugumu sarukuma lielumiem ir tendence palielināties, kas it sevišķi ir izteikts keramikas paraugiem no Apriķu māliem. Ievērojami mazākas sarukuma izmaiņas ir novērojamas paraugiem, izgatavotiem gan no ķīmiski apstrādātiem, gan neapstrādātiem Liepas un Līvānu māliem (12.att.).



12.att. Kopējais sarukums saķepinātiem keramikas paraugiem no ķīmiski neapstrādātiem un apstrādātiem Liepas, Līvānu un Apriķu māliem.

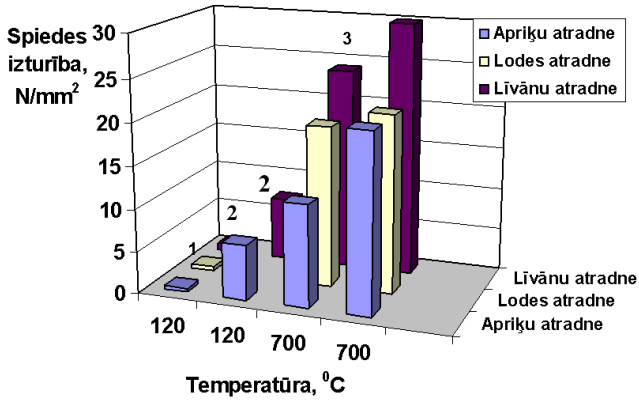


13.att. Keramikas paraugu no ķīmiski apstrādāta Lažas māla salīdzinājums ar neapstrādāta māla keramikas (nefrakcionēti) spiedes stiprību atkarībā no temperatūras.

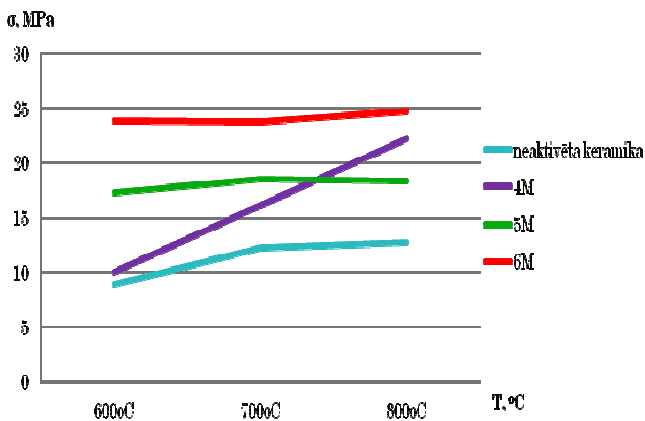
Dažādas koncentrācijas KOH šķīdumos apstrādātu Lažas mālu spiedes izturības (13.attēls) izmaiņas atkarībā no pielietotā sārma koncentrācijas un saķepināšanas temperatūras norāda, ka keramikas paraugiem no dažādi apstrādātiem Lažas māliem, salīdzinot ar neapstrādātu mālu keramikas paraugiem,

spiedes izturība palielinās, it sevišķi, pieaugot apstrādāšanai pielietotā sārma koncentrācijai un saķepināšanas temperatūrai.

14.attēlā savukārt ir parādītas spiedes stiprības izmaiņas Līvānu, Liepas un Apriķu atradņu mālu keramikas paraugiem no ķīmiski ar 10% KOH šķīdumu apstrādāta un neapstrādāta māla, saķepinātiem pie 120°C un 700°C temperatūrām, bet 15.attēlā, līdzīgi saķepinātiem paraugiem no dažādi apstrādātiem Ugāles māliem.



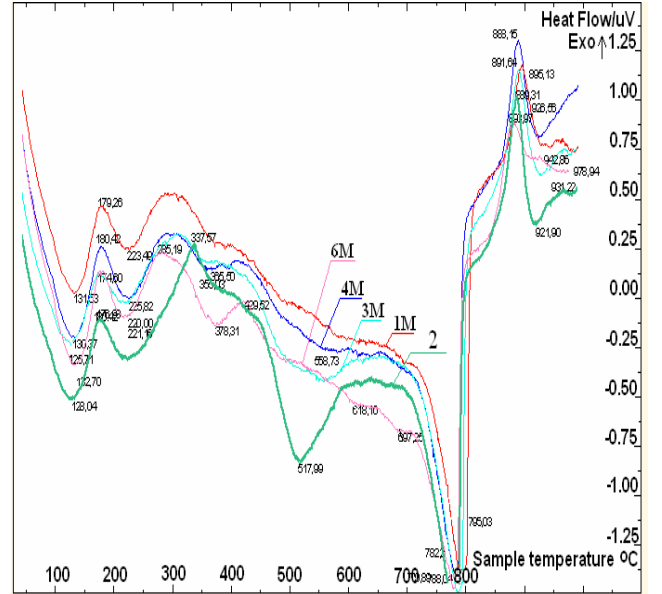
14.att. Keramikas paraugi no ķīmiski apstrādātu Apriķu, Lodes un Līvānu māla (2. un 4. paraugs) salīdzinājumā ar neapstrādātu mālu (1. un 2. paraugs) keramikas paraugu, kas saķepināti 120 °C un 700 °C temperatūrās, spiedes stiprība.



15.att. Keramikas paraugi no ķīmiski apstrādātiem Ugāles māliem salīdzinājumā ar neapstrādātu mālu keramikas paraugu, kas saķepināti 600 °C - 800 °C temperatūras intervālā, spiedes stiprība.

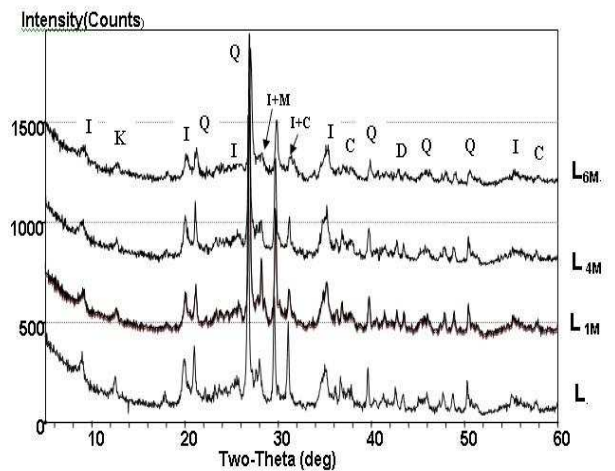
Kā redzams (14.att.), ķīmiskās apstrādes ietekme uz stiprības pieaugumu saķepinātiem paraugiem no ķīmiski apstrādāta māla, relatīvi ir ievērojama.

Diferenciāli termiskās analīzes (DTA) pētījumu rezultāti, piemēram, ķīmiski neapstrādātam Lažas mālam (16.attēls, 2. līkne), salīdzinot ar dažādās KOH šķīdumu koncentrācijās apstrādātiem māliem, rāda, ka ķīmiski apstrādāto mālu termiskā apstrādē, resp., arī paraugu saķepināšanas procesā galvenās pārvērtības ir saistāmas ar mālu minerālu struktūras ūdens izdalīšanos pie apmēram 500°C un līdz ar to struktūras izmaiņām, tai kļūstot „vājāka”. Šīs izmaiņas pazemina keramikas paraugu saķepināšanas temperatūru, vienlaicīgi nodrošinot arī pietiekamu spiedes stiprību, kāda nepieciešama, piemēram, keramikas būvmateriāliem.



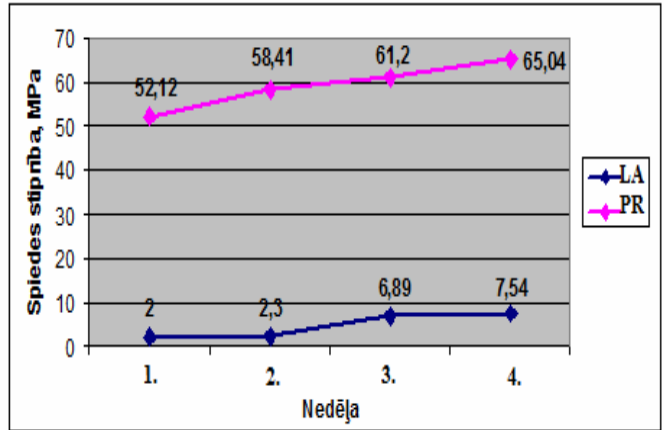
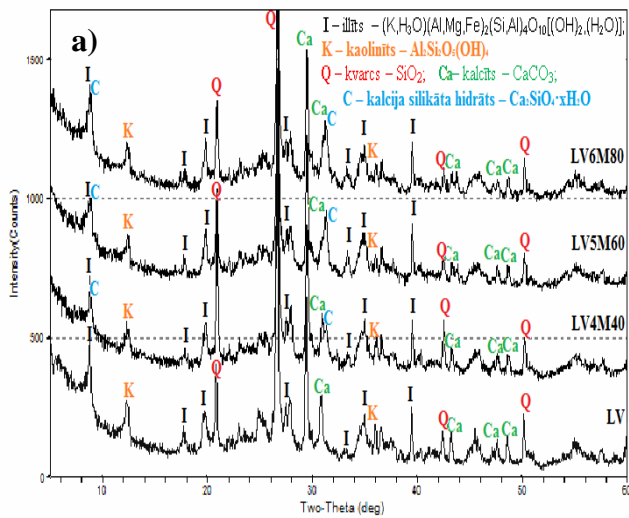
16.att. Diferenciāli termiskās analīzes līknes ķīmiski neapstrādātiem Lažas atradnes māliem (2) un ķīmiski apstrādātiem ar 1M, 3M, 4M un 6M KOH šķīdumu.

Rentģena fāžu analīze (RFA), 17. attēls, savukārt arī norāda uz niecīgu mālaino minerālu, it sevišķi kaolinīta, kā arī ilīta difrakcijas maksimumu samazināšanos, resp., struktūras sagraušanu”, pieaugot pielietotā sārma koncentrācijai, kas korēlē ar DTA rezultātiem, piemēram, Lažas mālu paraugiem.

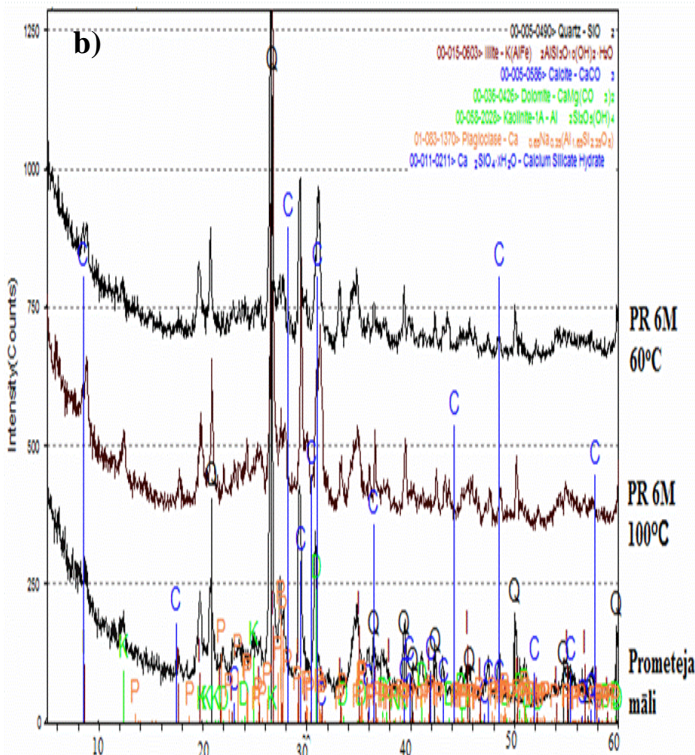


17. att. RFA rezultāti neapstrādātam Lažas atradnes mālam (L) un ķīmiski apstrādātam ar 1M, 3M, 4M un 6M KOH šķīdumu.

18. a un b attēlā savukārt ir parādīts, ka t.s karbonātus saturošos mālos, pie kuriem attiecināmi, piemēram, Līvānu un Prometeju atradnes māli, ķīmiskās apstrādes procesā 1 nedēļas laikā pie temperatūrām, kas nepārsniedz 100°C, sāk veidoties kalcija hidrosilikāts $Ca_2SiO_4 \cdot xH_2O$, kas ir cementa minerāls un norāda uz to, ka šiem karbonātus saturošiem ķīmiski apstrādātiem māliem zināmā mērā piemīt hidrauliska cietēšana. Šajā procesā iegūtam produktam ievērojami pieaug spiedes izturība.



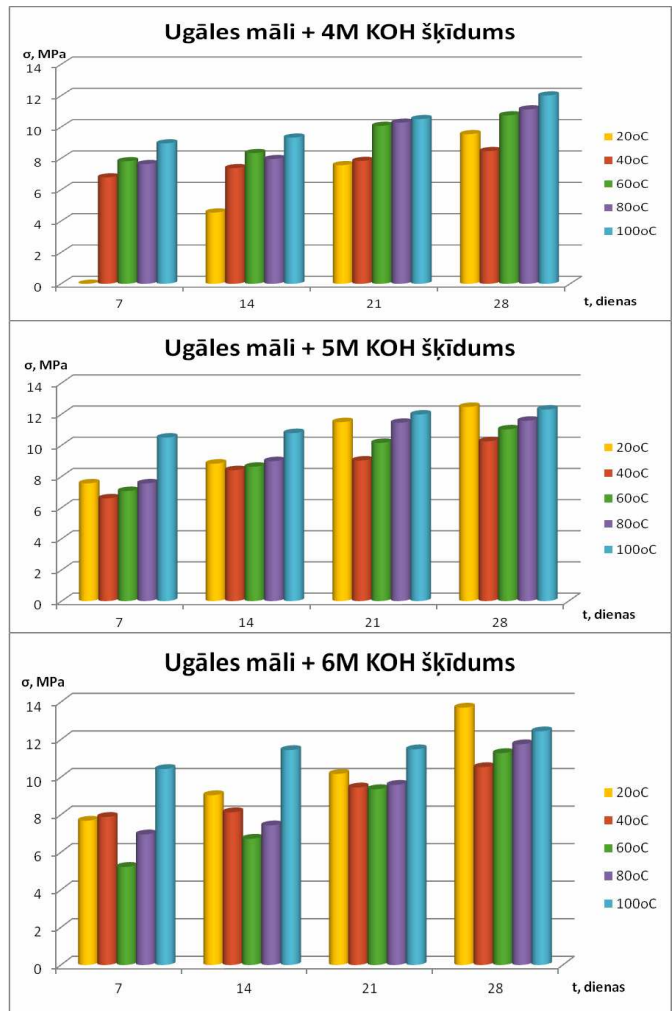
19.att. Spiedes stiprības izmaiņas paraugiem no 6M KOH apstrādātiem Prometeja un Lielauces māliem 100°C temperatūrā atkarībā no izturēšanas laika.



18.att. RFA rezultāti neapstrādātam un ķīmiski apstrādātam Līvānu (a) un Prometeja (b) atradnes māliem: C-kalcija hidrosilikāts $Ca_2SiO_4 \cdot xH_2O$.

Spiedes stiprības lielumi (19.attēls), kas iegūti no ar 6M KOH šķīdumu apstrādātiem Prometeja māliem salīdzinājumā ar Lielauces māliem pie dažādiem izturēšanas laikiem 100°C temperatūrā, ir augsti, un, pakāpeniski veidojoties tipiskam cementa minerālam - kalcija hidrosilikātam, pieaug.

Līdzīga tendence ir novērojama arī saistībā ar Ugāles mālu paraugiem, kas apstrādāti ar 4M - 6M KOH šķīdumiem (20.attēls), kuriem atkarībā no izturēšanas laika pie temperatūrām 20°C - 100°C intervālā spiedes stiprība palielinās, bet, salīdzinot ar Prometeja māla paraugiem, ievērojami mazākā mērā.



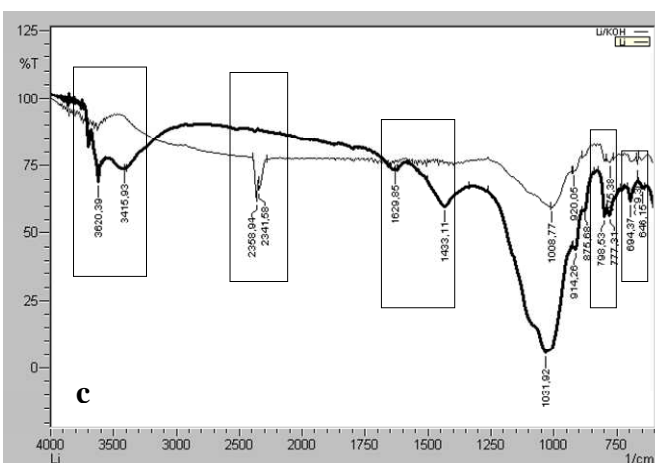
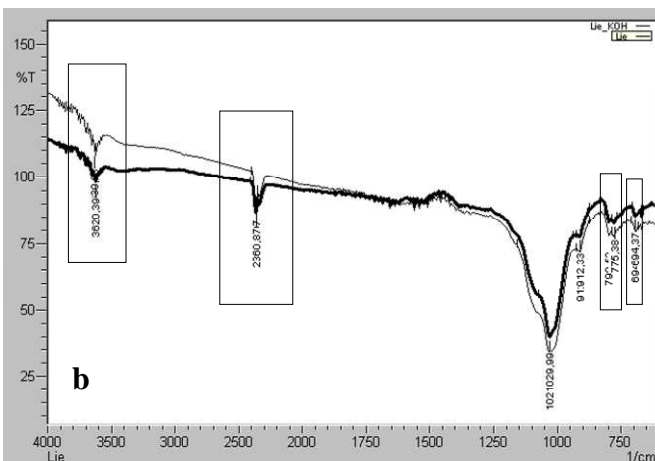
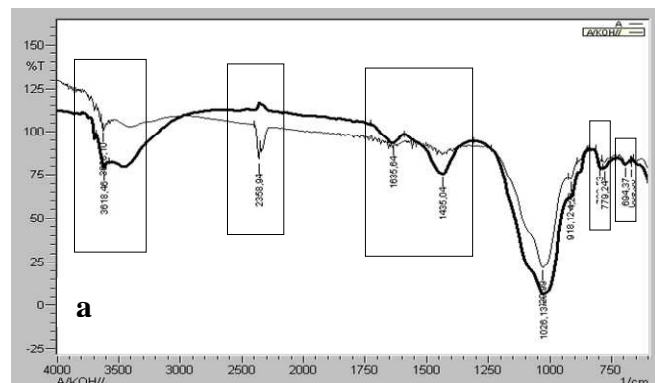
20.att. Ugāles mālu paraugu, apstrādātu ar 4M - 6M KOH šķīdumiem spiedes stiprība 20°C -100°C temperatūrā atkarībā no izturēšanas laika.

Pēģito mālu IS spektrogrammas, kas parādītas 21. a-c attēlā, rāda, ka dominējošās adsorbcijas joslas ir saistāmas ar frekvencēm sekojošos intervālos:

- 3620 – 3415 cm^{-1} ,

- 2358 – 2341 cm^{-1} ,
- 1650 – 1630 cm^{-1} ,
- 777 – 685 cm^{-1} .

Pirmajā absorbcijas joslā - 3620 – 3415 cm^{-1} – redzamās izmaiņas ir saistītas ar OH grupu molekulu „iespiešanos” SiO_4 un AlO_6 kārtās. Otrā absorbcijas josla pie frekvencēm intervālā 2358 – 2341 cm^{-1} varētu būt saistīta ar svārstībām hidroksila grupā vai ūdens molekulā atkarībā no tā, ar kādu atomu mālos/mālu minerālos tie saistīti. Trešā absorbcijas josla - 1650 – 1630 cm^{-1} – un 1423 cm^{-1} norāda uz saites K-O-Si izveidošanos. Savukārt ceturtās joslas - 777 – 685 cm^{-1} – diapazons norāda uz svārstībām starp SiO_4 un AlO_6 kārtām.



14.att. Apriķu (a), Liepas (b) un Līvānu (c) atradņu neapstrādātu un ar 10% KOH šķīdumu apstrādātu mālu infrasarkanie spektri.

Būtiskākās izmaiņas, kas konstatējamas infrasarkanajā spektroskopijā, ir novērojamas Līvānu un Apriķu mālos. Līdzīgi kā Apriķu mālu infrasarkanajā spektroskopijā, ar KOH neapstrādātajos Līvānu mālos izveidojas divas pilnīgi jaunas joslas intervālā 3620 – 3415 cm^{-1} , un apstrādātā māla gadījumā tās parādās intervālā 2358 – 2341 cm^{-1} . Liepas mālu spektroskopija neatkarīgi no tā, vai ir apstrādāta ar KOH sārmu šķīdumu vai nav, nemainās.

V. SECINĀJUMI

Dots kopējais raksturojums par māla iegulām Latvijā un to resursiem potenciālai pieejamībai un izmantošanai. Detalizēti raksturotas Kurzemes mālu atradnes (Apriķu, Lažas, Ugāles/Usmas, Prometeja un Ceplīšu atradnes), galveno vērtību pievēršot resursu daudzumam, virskārtas biežumam, mālu slāņu dziļumam. Raksturotas arī Līvānu Spartaka/Ānes un Liepas atradnes.

Parādīta 2:1 illītu/ smektītu termiski neaktivētu Latvijas mālu reaktīvā spēja veidot/neveidot ģeopolimērus, kā arī šādas aktivācijas ietekme uz saķepinātā keramikas materiāla fāžu sastāvu, struktūru un keramiskajām īpašībām, t.sk. mehānisko stiprību.

Ir noteikts, ka katrs viens no pētītajiem māliem/mālu minerāliem (Lažas, Apriķu, Prometeja, Līvānu un Liepas atradnes) gan no keramisko un spiedes izturības īpašību izmaiņām, gan arī, mazākā mērā, no struktūras viedokļa diferencēti 'reagē' uz to ķīmisko apstrādi ar sārmu. Dotajā izpētes posmā nav pārliecinošas konstatācijas par ģeopolimēru veidošanos, ķīmiski apstrādājot illītu mālus.

Saistībā galvenokārt ar saķepināšanas/apdedzināšanas temperatūru un spiedes izturības lielumu var secināt, ka ķīmiskā mālu apstrāde ievērojami samazina saķepināšanas temperatūru līdz apmēram 700 $^{\circ}\text{C}$ (atkarībā no konkrētā māla), pie kuras keramikas materiāls iegūst pietiekami augstu spiedes izturību, kas pārsniedz 25N/mm 2 .

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. **Davidovits, J.** *Geopolymer (Chemistry & Applications)* 2nd edition. France, Published by Institut Geopolimere, 2008. 350 p.
2. **Palomo, A., Grutzeck, M.W. and Blanco, M.T.,** Alkali-activated fly ashes – a cement for future. *Cement Concrete. Res.*, 1999., 29 (8), 1323 – 1329.
3. **Duxson, P., Grant C., Lukey G. C., et al.,** The thermal evolution of metakaolin geopolymers: Part 2-Phase stability and structural development. *J. Non-Cryst. Solids*, 2007, 353, 2186-2200.
4. **Mac Kenzie, K.J.D., Brew, D.R.M., Fletcher, et al.,** Formation of aluminosilicate geopolymers from 1:1 layer-lattice minerals pre-treated by various methods: a comparative study. *J. Mater. Sci.* 42, 4667-4674
5. **Duxson, P., Fernandez-Jimenez, A., Provis, J.L., et al.,** Geopolymer technology: the current state of the art. *J. Mater. Sci.*, 2007, 42, 2917-2933.
6. **Mac Kenzie, K.J.D., Meinhold, R. H., Brown, et al.,** Thermal reactions of pyrophyllite studied by high-resolutions solid-state ^{27}Al and ^{29}Si nuclear magnetic resonance spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.*, 1985, 68, 266-272.
7. **Buhwald A., Hohman M., Posern K., et al.,** 2009 The suitability of thermally activated illite/smectite clay as raw material for geopolymer binders. *Applied Clay Science*, 2009, 46, 300-304.
8. **Segliņš V., Sedmale G., Vircava I.** Latvijas minerālās izejvielas: īpašību apkopojums, *Materiāzināne un lietišķā ķīmija*, 2011, 24.sējums, Nr 1, 116.-135. lpp.
9. **Kuršs V., Stinkule A.** *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga: Latvijas Universitāte, 1997., 67.-88. lpp.

Darba eksperimentālo daļu ir izpildījuši maģistra un bakalaura līmeņa ķīmijas tehnoloģijas studiju programmas studenti: Artūrs Korovkins, Maija Matroze, Dainīda Ulme, Alīna Kļaviņa un Inga Kuzņecova,

Valdis Seglins, Dr. geol., University of Latvia, Faculty of Geography and Earth Sciences, Department of Geology, author of up to 300 scientific publications in area of Earth Sciences.

Address: Raiņa bulv. 19, LV1050, Riga, Latvia
Phone +37167331, Fax: +371 67332704
e-mail: valdis.seglins@lu.lv

Gaida Sedmale, Dr.habil.chem., asoc.prof./lead researcher is author of more than 200 scientific publications in the branch of glass and ceramic chemistry and technology. The main outputs of glassy and ceramic materials is protected

by more than 50 Latvian and Russian patents. Of late 20 years she's scientific interest is connected with the new high-temperature and traditional ceramic materials. She delivers lectura course "Chemistry and Technology of Fice Ceramics" for bachelor and master of science degree students.

Address: Azenes Str.14/24, LV 1048, Riga Latvia
Phone: +37167089257, Fax: +37167615765
e-mail: gsemdmale@ktf.rtu.lv

Ingunda Sperberga, Dr.sc.ing. (1998), asoc.prof., lead.researcher is author of more than 75 publications including 5 monographs and textbooks concerning crystallography, mineralogy, mineral raw materials of Latvia and physical chemistry of silicates

Address: Azenes Str.14/24, LV 1048<Riga Latvia
Phone: +37167089266, Fax: +37167615765
e-mail: sperberga@ktf.rtu.lv

Valdis Seglins, Gaida Sedmale, Ingunda Sperberga. Application of Geopolymer Technology for Obtaining of Low-temperature Ceramic Products

Article is dedicated to the assessment of mineral raw materials of Latvia from deposit size, location, upper layer thickness and a short geological description as well as from the composition and characteristic properties point of view for application of specific ceramic or other material development using chemically activated clays for further technologies. There is emphasis on the statement of real situation that since revival of Latvian national independence many changes have undergo management of mineral raw materials – changes in the property relations of the land and entrails of the earth, industrial production and its importance have diminished, many companies have stopped their activities and necessary market have replaced with imported products thus increasing not only the domestic unemployment but also dependence on suppliers. Clay deposits in Latvia have not changed their position and resources are potentially available for using.

The study aims to provide insight into present situation of the chemically treated 2:1 illite/smectite Latvian clays from their application view point, based on the experimental results of their reactive ability to develop/not develop geopolymers, as well as on the effect of chemical activation on phase composition, structure and ceramic properties including mechanical strength of sintered ceramic materials. The results of experimental work were shown using so-called geopolymer method/technology in connection with Laza, Apriki, Prometejs, Ugale, Livani and Liepa clay deposits. It was found that each studied clay/clay minerals 'react' differentially on the chemical treatment with alkali from the ceramic properties and mechanical strength view point. There is no conclusive evidence on the formation of geopolymers in chemical treatment of Latvian clays in this stage. It is concluded that in connection with sintering temperature and mechanical strength value chemical treatment of clays significantly reduces the sintering temperature up to 700 °C (depending on the specific clay) reaching sufficiently high compressive strength exceeding 25 N/mm².

Валдис Сеглиньш, Гайда Седмале, Ингунда Шперберга. Применение технологии геополимеров для разработки низкотемпературной керамики.

Статья посвящена оценке объемов местонахождений, толщины поверхностного слоя и геологической характеристики иллитовых глин Латвии, а также с точки зрения состава и свойств для разработки керамического или другого вида материала с применением в технологическом цикле приготовления глинистой массы т.н. метода геополимеров. Приведена констатация факта о том, что большинство месторождений не используются, т.к., ряд керамических заводов на сегодняшний день работу прекратили.

Цель данной работы заключается в исследовании 2:1 иллитовых глин Латвии с применением химической обработки для установления возможности получения т.н. геополимеров и установления влияния химической активации на керамические и механические свойства полученной при низких (~700⁰C) керамики, а также изучения фазового состава и структуры с применением рентгенофазового анализа, СЭМ, оптической микроскопии и инфракрасной спектроскопии. Всего изучены глины семи месторождений. Установлено, что каждая из изученных глин по-разному «реагирует» на процесс химической обработки щелочами КОН или NaOH разной концентрации. Убедительно не доказано образование геополимеров с использованием 2:1 иллитовых глин. Сделан вывод о том, что химическая обработка глинистых масс значительно увеличивает прочность на сжатие полученных при низких температурах керамических образцов. В зависимости от использованной конкретной глины полученный керамический образец при ~700⁰C достигает прочности на сжатие 25 и более N/mm².