

MIĘDZYNARODOWE CZASOPISMO NAUKOWE  
POŚWIĘCONE ZAGADNIENIOM CHEMII  
I TECHNOLOGII MATERIAŁÓW WIĄŻĄCYCH I BETONU

ROK XXIV/LXXXVI  
STYCZEŃ – LUTY 2019 r.  
Nr 1

# cement wapno beton

Czasopismo dostępne w wersji elektronicznej na stronie [www.cementwapnobeton.pl](http://www.cementwapnobeton.pl)

---



Smart Minerals, a research institute and accredited testing & inspection body, provides a wide range of services for concrete, cement and mineral building materials and their implementation.

[www.smartminerals.at](http://www.smartminerals.at)



## Zależność przebiegu dekarbonatyzacji od mikrostruktury i stopnia krystaliczności skał węglanowych podczas wypalania wapna

## Relationship between microstructure of carbonate rocks, calcite crystallinity and decarbonisation process during lime burning

### 1. Wstęp

Wapienie są przedmiotem wielu badań od ponad stu lat. W trakcie ich wypalania powstaje tlenek wapnia, który jest głównym składnikiem wapna palonego. Wapień jest również surowcem do produkcji klinkieru portlandzkiego. Pomimo, że wapienie są jednymi z najbardziej rozpowszechnionych i używanych surowców naturalnych na świecie, do tej pory nie wyjaśniono dlaczego z takich samych wapieni, w identycznym procesie wypalania, powstaje wapno o różnych właściwościach oraz w jakim stopniu właściwości fizykochemiczne i mikrostrukturalne wapieni wpływają na powstawanie faz klinkierowych.

Wapno palone powstaje podczas endotermicznego rozkładu węglanu wapnia o zużyciu energii około 178 kJ/mol CaO. Dysocjacja termiczna zachodzi w temperaturze około 900°C (1). Murray i James (2) udowodnili, że dekarbonatyzacja przebiega od powierzchni do środka ziarna. Dopiero po zakończeniu dekarbonatyzacji zaczynają się formować kryształy CaO. Krystalograficznie tę transformację fazową szczegółowo opisali Rodriguez-Navarro i in. (3). Według Lehmana i in. (4), którzy prowadzili zaawansowane badania na wielu próbkach wapieni, wiek geologiczny nie ma wpływu na postęp wypalania wapienia i końcową jakość wapna palonego. To zależy głównie od składu chemicznego wapieni, ich właściwości fizycznych, warunków podczas ich sedymentacji lub sił tektonicznych, które mogły na nie oddziaływać. Korzystając ze skaningowej mikroskopii elektronowej, Eades i Sandberg (5) sformułowali założenie, że na morfologię kryształów CaO ma wpływ pierwotna mikrostruktura i krystaliczność wapienia. Kacker i in. (6) zastosowali DTA do badania wpływu minerałów ilastych: kaolinitu, palygorskite i montmorillonite, na rozkład wapieni i stwierdzili, że ich dodatek zmniejsza pierwotną temperaturę rozkładu wapienia o około 90 - 130°C. Frey (7) stwierdził, że niektóre składniki uboczne, zwłaszcza kwarc i korund, mają wpływ na trwałość termodynamiczną wapienia i zmniejszają porowatość CaO. Potwierdził więc oryginalną pracę Hartmanna i Wegnera (8), którzy dodawali Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> i Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do sztucznie uzyskanego węglanu wapnia w celu stabilizacji jego struktury krystalicznej. Markgraf i Reeder

### 1. Introduction

Limestones have been a subject of extensive examination and investigation for more than a hundred years. Their burning is producing the calcium oxide which is the basis for the production of quicklime and limestone and the raw material for cement clinker production. Despite limestones are one of the most common and widespread natural raw materials on the planet, it cannot yet be proven beyond dispute why apparently the same types of limestones yield limes of different properties at an identical burning process and to what extent the physicochemical and microstructural properties of limestones influence the formation of clinker phases.

Quicklime is formed during endothermic decomposition of calcium carbonate at heat consumption of 178 kJ/mol. The dissociation takes place at the temperature of about 900°C (1). Murray and James (2) has proved that the decarbonisation proceeds from the surface to the centre of a grain. It is after the decarbonisation has finished that CaO crystals begin to form. From crystallographic point of view, this phase transformation was in detail described by Rodriguez-Navarro et al.(3). According to Lehman et al. (4), which performed extensive tests with many samples of limestone, the geological age has no influence on the progress of limestone burning and the final quality of quicklime. This is due mainly to the chemical composition of the limestones, their physical properties and conditions during their sedimentation or tectonic forces which may have had an effect on them. Using scanning electron microscopy, Eades and Sandberg (5) formulated the assumption that the morphology of CaO crystals is influenced by the original limestone microstructure and crystallinity. Kacker et al. (6) used DTA to study the influence of clay minerals – kaolinite, palygorskite and montmorillonite, on the decomposition of limestones and found evidence that their addition reduces the original limestone decomposition temperature by 90 – 130°C. Frey (7) has determined that some adventitious components, especially quartz and feldspar have an effect on the thermodynamic stability of limestone and reduce the porosity of CaO. He thereby confirmed the original work of Hartmann and Wegner (8) who added Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to

(9) zbadali monokryształy kalcytu i magnezytu za pomocą wysokotemperaturowej rentgenografii, aby określić zmiany w strukturze i rozszerzalności cieplnej, w pobliżu temperatury dekarbonatyzacji i próbowali matematycznie opisać ten proces. Skurcz wapieni podczas wypalania badali Murray i in. (10).

Opisy tekstury i struktury oraz propozycje klasyfikacji wapieni badało wielu autorów, w szczególności Dunham (11), Wright (12), Folk (13, 14) i Wolf (15), których wyniki wykorzystywane są do dzisiaj.

Wyniki badań wapieni i technologii produkcji wapna zostały podsumowane przez Boyntona (15) i Oatesa (16).

Ta praca koncentruje się na określeniu zależności między krystalicznością i mikrostrukturą bardzo czystych wapieni a zużyciem ciepła do ich termicznego rozkładu. Celem było ustalenie, czy występuje korelacja między tymi wielkościami.

## 2. Materiały i metody

Badaniom poddano dziesięć bardzo czystych próbek wapienia, różniących się mikrostrukturalnie i makroskopowo, o zawartości  $\text{CaCO}_3$  większej od 98% i o różnym wieku geologicznym [tablica 1]. Próbki badano za pomocą mikroskopu optycznego, rentgenografii i różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC).

Z każdej próbki przygotowano preparaty o grubości 30  $\mu\text{m}$ , które poddano ocenie petrograficznej za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego Olympus BX 51.

Okolo 5 g każdej próbki rozdrobniono w młynku wibracyjnym, a następnie drobno zmielono na mokro w młynku McCrone Micronising Mill.

Analizę termiczną w zakresie do 1000°C prowadzono w aparacie Setys Setaram Evolution 16, w tyglu korundowym, w atmosferze

Tablica 1 / Table 1

LISTA BADANYCH PRÓBEK

LIST OF ANALYSED SAMPLES

Nr próbki Sample no	Opis makroskopowy Macroscopic description	Wiek geologiczny Geological age
1	Miękka, porowata	Kreda / Cretaceous
2	Soft, porous	Jura / Jurassic
3	Średnio twarda	Trias / Triassic
4	Medium hard	Karbon / Carboniferous
5	Twardy, zwarty	Dewon / Devonian
6	Hard, compact	Dewon / Devonian
7	Twardy, przekryształizowany Hard, recrystallized	Neoproterozoik Neoproterozoic
8		Neoproterozoik Neoproterozoic
9		Ordowik / Ordovician
10		Trias górny, Jura dolna Upper Traissic, Lower Jurassic

artificially produced calcium carbonate with the aim to stabilise its crystalline structure. Markgraf and Reeder (9) examined monocrystals of calcite and magnesite using high temperature XRD to study changes in structure and thermal expansion, near the temperature of decarbonisation and attempted to mathematically describe the process. Shrinkage of limestones during burning was studied by Murray et al. (10).

Texture and structure descriptions and proposals for limestone classification has been undertaken by numerous authors, most notably by Dunham (11), Wright (12), Folk (13, 14) and Wolf (15), which are being drawn upon until today. The global knowledge on lime and limestone technology was summarized by Boynton (15) and Oates (16).

This paper focuses on the determination of the relationship between crystallinity and microstructure of very pure limestones and the heat consumption for their thermal decomposition. The aim was to determine whether there is a correlation among these quantities.

## 2. Material and methods

Ten microstructurally different very pure limestone samples with content of  $\text{CaCO}_3 > 98\%$  and various macroscopic appearance and geological age [Table 1] were analysed by means of light microscopy [LM], powder X-Ray diffraction [XRD], and differential scanning calorimetry [DSC].

Four 30  $\mu\text{m}$  thick polished thin sections were produced from each sample. The thin sections were subjected to petrographic analysis using Olympus BX 51 polarizing microscope.

Approximately 5 g of each sample was ground in a vibration mill and finely ground in liquid, in a McCrone Micronising Mill.

DSC analysis up to 1000°C was conducted using a Setsys Setaram Evolution 16 instrument in corundum crucibles, in a dynamic air atmosphere at heating rate of 10°C/min, with no soaking. The collected data processed using Setaram Calisto software. The decarbonation heat was quantified as the integral intensity of the heat-flow [HF] curve endothermic effect reflecting calcite decarbonisation.

XRD analysis was carried out on a Panalytical Empyrean diffractometer equipped with position sensitive detector in parallel-beam transmission geometry. The instrument was operated at 40 kV and 45 mA, using Ni-filtered  $\text{CuK}\alpha$  radiation of  $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$ , recording 6 – 60° in 0.026° 2 $\theta$  increments with 551.55 s counting time per step and total scan time of 75 m 45 s. The obtained data was processed using Bruker Topas 3 software. The Rietveld's method using fundamental parameters approach, background of 5<sup>th</sup> polynomial order and Lawrence polarization factor fixed to zero was performed for quantitative phase analysis and calcite mean crystallite size calculation. The preferred orientation of calcite parallel to (104) was refined using the March-Dollase function. Structure data from a Bruker structure database was used.  $\text{LaB}_6$

powietrza, przy szybkości ogrzewania 10°C/min. Zebrane dane opracowano za pomocą oprogramowania Setaram Calisto. Zużycie ciepła dekarbonatyzacji określono ilościowo jako całkowite pole efektu endotermicznego na krzywej kalorymetrycznej, obrazującej rozkład kalcytu.

Do analizy rentgenograficznej stosowano dyfraktometr Panalytical Empyrean, wyposażony w detektor pozycyjny z geometrią transmisji, zapewniającej równoległość wiązki promieniowania. Napięcie wynosiło 40 kV, natężenie 45 mA, promieniowanie CuK $\alpha$  o długości  $\lambda = 0,15418$  nm, z filtrem Ni. Zakres kątowy od 6° do 60°, w krokach co 0,026° kąta 2 $\Theta$ , z czasem zliczania 551,55 s na krok i całkowitym czasem skanowania 75 minut 45 s. Dane opracowano używając oprogramowania Bruker Topas. Ilościową analizę fazową wykonano metodą Rietvelde. Do obliczenia średniej wielkości krystalitów kalcytu wykorzystano algorytm Lawrence'a, w którym potęga wielomianu wynosiła 5 a współczynnik polaryzacji ustawiono na zerze. Do wyeliminowania wpływu płaszczyzny uprzywilejowanej kalcytu (104) wykorzystano funkcję March-Dollase. Wykorzystano bazę danych strukturalnych Brukera. Jako wzorzec strukturalny stosowano LaB<sub>6</sub> (NIST SRM 660b). Średni rozmiar krystalitów kalcytu obliczono używając parametru Lvol-FWHM, przyjmując średnią wielkość krystalitów jako wynik funkcji Voight. Stałą Scherrera ustawiono na 0,89. Dane te dotyczą programu Bruker Topas 3.

Do obliczeń statystycznych użyto programu „R”.

### 3. Wyniki i dyskusja

Wapienie zostały sklasyfikowane według podziału skał węglanowych Dunhama (11), która została później zmodyfikowana i rozszerzona przez Wrighta (12). Wyniki badań petrograficznych zestawiono w tabelicy 2. Reprezentatywne mikrofotografie w płaszczyźnie polaryzacji światła zamieszczono na rysunku 1.

Wyniki ilościowej analizy fazowej, oznaczania krystaliczności kalcytu i intensywności całkowitej efektu dekarbonatyzacji na krzywej wydzielania ciepła zamieszczono w tabelicy 3.

Wyniki ilościowej analizy fazowej wykazują, że wszystkie badane wapienie są bardzo czyste [tablica 3], z wyjątkiem próbki nr 6, która zawiera 3,7% dolomitu. Zawartość kalcytu przekracza 99,5%. Obecność dolomitu jest dowodem metasomatycznej przemiany skały. Zawartość kwarcu jest mała, poniżej 0,4%. W próbkach, w których kalcyt uległ rekrytalizacji, o numerach 9 i 10, kwarc nie występuje wcale. Illit znaleziono rentgenograficznie tylko w próbce nr 8. Minerale ilaste i wodorotlenki żelaza, sporadycznie obserwowano pod mikroskopem optycznym w próbce nr 5.

Średnią wielkość kryształów i krystalitów kalcytu oraz intensywność całkowitą efektu dekarbonatyzacji na krzywej termicznej przedstawiono w tabelicy 4. Krzywe analizy termicznej próbek w zakresie temperatur 600-1000°C pokazano na rysunku 2. Badane próbki znacznie się różnią mikrostrukturalnie a w związku z tym również rozmiarami kryształów kalcytu [tablice 2 i 4, rysunek 1]. Jednak

[NIST SRM 660b] was used as a size/strain standard. Calcite mean crystallite size was calculated as Lvol-FWHM parameter, assuming intermediate crystallite size modelled by Voight function. The Scherrer constant was defined as 0.89. R software was used for statistical calculations.

### 3. Results and discussion

The limestones were classified according to Dunham's classification (11) of carbonate rocks, which was later revised and extended by Wright (12). The results of petrographic analysis are summarized in Table 2, representative microphotographs in plane polarized light (PPL) are shown in Fig. 1.

The results of quantitative phase analysis, calcite crystallinity determination and integral intensity of decarbonation effect on the heat curve are shown in Table 3.

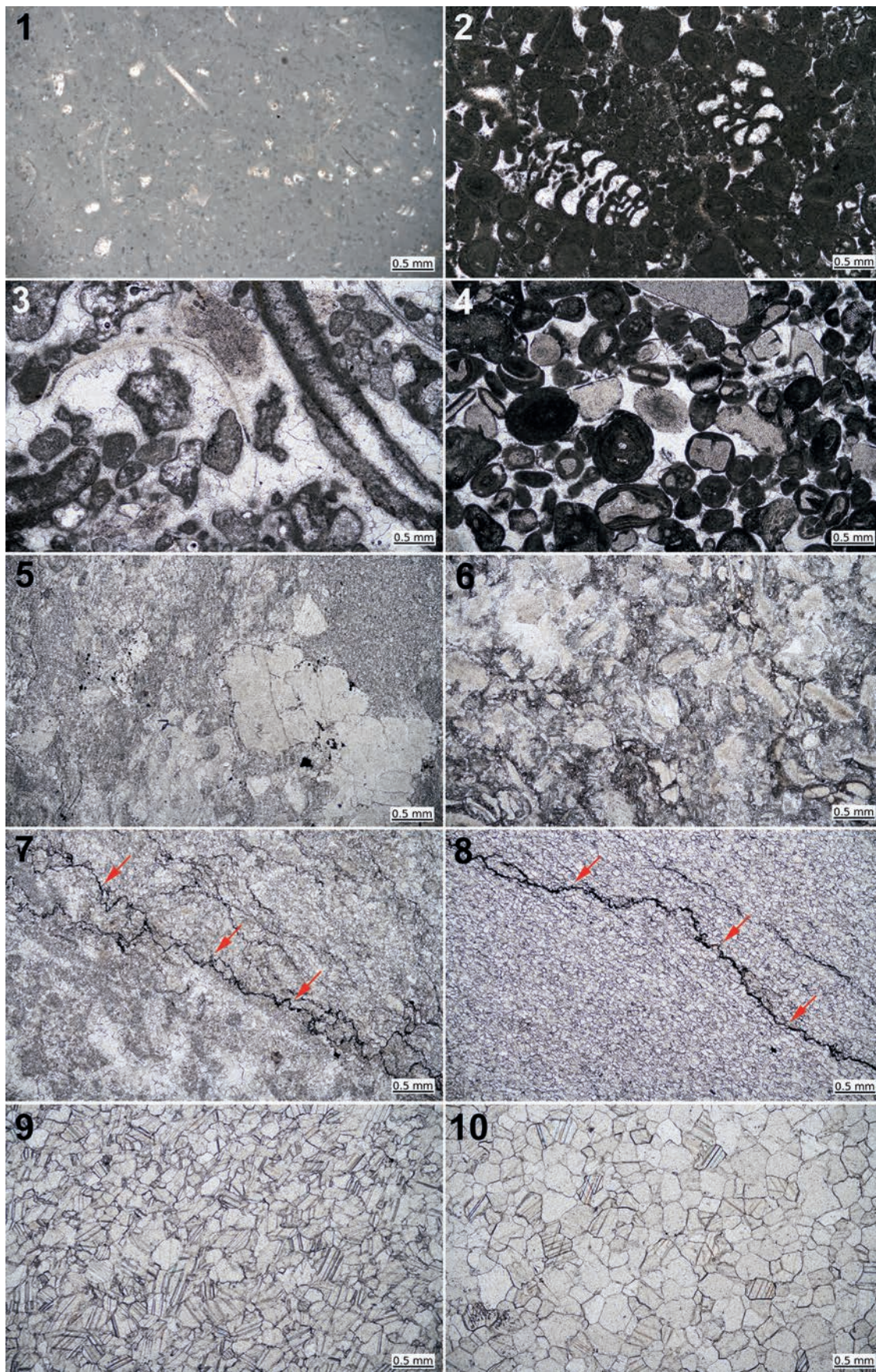
The results of quantitative phase analysis show that all the examined limestones are very pure [Table 3]. With the exception of sample no. 6, which contains 3.7% of dolomite, calcite contents exceed 99.5%. The presence of dolomite is the evidence of metasomatic alteration of the rock. Quartz contents are low, below 0.4%. In the coarse recrystallized samples 9 and 10, quartz is not present at all. Illite was identified by XRD only in sample no. 8. Clay minerals and iron hydroxides were rarely found by LM in the sample no. 5.

Calcite mean crystal and crystallite sizes and integral intensity of decarbonisation effect on the heat flow curve [DSC] are shown in Table 4. DTA curves of the analysed samples in the temperature range 600 – 1000°C are shown in Fig. 2. Microstructures and thus also the sizes of calcite crystals in the samples significantly differ [Tables 2, 4, Fig. 1]. However, the differences of calcite crystallinity calculated from XRD data and expressed as crystallite mean size are not so large [Table 4]. Transmission geometry of the diffractometer was used to minimize preferred orientation of calcite crystallites, parallel to cleavage planes (104). Back loading sample preparation and reflectance geometry produced a strong preferred orientation especially in the samples with coarse microstructure [sample no. 5 – 10], therefore it was not used. The results of reflectance geometry measurements were useless for crystallinity calculation even if the (104) preferred orientation was refined.

Heat of decarbonisation is proportional to the integral intensity of calcite decarbonation peak on the DTA curves [Fig. 2]. The obtained values were compared to mean crystal size and crystallite size of calcite [Table 4, Fig. 3].

With the exception of samples 1, 9, and 10, a strong correlation [0.95 according to the Pearson test] between calcite mean crystal size observed by light microscopy and decarbonisation heat was found [Table 4, Fig. 3]. Sample 1 contains the smallest calcite crystals; it mostly consists of submicroscopic micrite. Nevertheless, its microstructure is very dense with low porosity [Table 2, Fig. 1].





Rys. 1. Mikrofotografie badanych wapieni, numer próbki w lewym górnym rogu. „Szwyz z rozpuszczania” powstałe pod ciśnieniem w procesach geologicznych, widoczne w próbkach 7 i 8 oznaczono strzałkami

Fig. 1. Microphotographs of analysed limestones [sample number is placed in the upper left corner]; PPL. Dissolution seams in the samples 7 and 8 are marked with arrows



Tablica 2 / Table 2

## WYNIKI BADANIA PETROGRAFICZNEGO WAPIENI I WIELKOŚCI KRYSZTAŁÓW KALCYTU, MM\*

## RESULTS OF PETROGRAPHIC DESCRIPTION OF STUDIED LIMESTONES AND RANGES OF CALCITE CRYSTAL SIZE, MM\*\*

Sample no. Nr próbki	Microscopic description / Opis mikroskopowy	Zakres wielkości kryształów Crystal size range, $\mu\text{m}$
1	Szarogłaz bioklastyczny do mułowca wapiennego. Skała jest masywna z bardzo małą porowatością. Szpat wapienny (kalcyt) pojawia się tylko wewnątrz skamielin, które są nieliczne, małe (wielokomorowe otwornice, kokolitowce, gąbki morskie) i bardzo rozproszone. Przeważnie węglanowe, rzadko krzemowe. Skałę przecinają cienkie pęknięcia. Bioclastic wackestone to lime mudstone. The rock is massive with very low porosity. Sparite appears only inside fossil shells, which are few and small (multichambered foraminiferas, calcispheres, sponge spicules), widely scattered, dominantly carbonate, seldom siliceous. The rock is disrupted by thin cracks.	<1
2	Oolity ziarnowe do zwartych. Przestrzenie pomiędzy jednorodnymi oidami są wypełnione przekryształizowanym sparytem. Sparyt jest również obecny w centrach niektórych oidów lub bioklastów. Bioklasty węglanowe (głównie otwornice) o podobnej wielkości jak ooidy są lokalnie nagromadzone. Oolitic grainstone to packstone. Spaces among uniformly sized ooids are filled with recrystallized sparite. Sparite is also present in the centres of some ooids or bioclasts. Carbonate bioclasts (predominantly foraminiferas) of similar size as ooids are locally accumulated.	>1–50
3	Kalcyklastyczne ziarniste. Obficie występujące węglanowe klastery mikrytowe, grudki drobnoustrojów i peloidy. Skamieliny małży i małżoraczków różnej wielkości w matrycy sparytowej. Calcioclastic grainstone. Micrite carbonate clasts, microbial lumps and peloids are abundant. Fossil shells of bivalves and ostracods of the size are filled with sparite.	8–50
4	Oolity ziarnowe. Podobna do próbki nr. 2, obficie występujące skamieniałości (otwornice, liliowce, echinoidy i małże). Nagromadzenia skamielin są otoczone dużymi kryształami sparytów. Oolitic grainstone. Similar to sample no. 2, fossils (foraminiferas, crinoids, echinoids, and bivalves) are more abundant. The accumulations of fossils are surrounded by large sparite crystals.	<1–50
5	Szarogłaz bioklastyczny. Skamieniałości małży są fragmentaryczne, częściowo zachowane muszle są wypełnione sparytem. Miejscowo zidentyfikowano minerały ilaste i wodorotlenki żelaza. Bioclastic wackestone. Fossils of bivalves are crushed, partly preserved shells are filled with sparite. Clay minerals and iron hydroxy-oxides were identified locally.	9–50
6	Bioklastyczne zwarte do upakowanych ziarnowców. Niejednorodny rozmiar kryształów - skupiska dużych kryształów są rozproszone w matrycy drobniejszych. Wpływ ciśnienia geologicznego przejawia się odkształceniami plastycznymi dużych kryształów kalcytu. Resztkowe struktury wachlarzowe manifestują pierwotną obecność skamielin (np. liliowców, glonów). Bioclastic packstone to fitted grainstone. Inhomogeneous crystal size – clusters of large crystals are scattered inside a matter of finer ones. Influence of geological pressure traced by plastic deformations of large calcite crystals. Fan-like residual structures document the original presence of fossils (e.g. crinoids, algae).	8–100
7	Kalcyt mikrokryształiczny. Mikrostruktura jest podobna do próbki 12, ale rozkład wielkości kryształów jest bardziej jednorodny. Rzadko obecne ziarna kwarcu. Skały z widocznym wpływem ciśnienia geologicznego – widoczne szwy z rozpuszczania (stylolitowe). Microsparstone. Microstructure is similar to sample 12, but crystal size distribution is more uniform. Rarely present quartz. Rock affected by geological pressure – dissolution seams are present.	20–100
8	Kalcyt mikrokryształiczny. Pochodzenie diagenetyczne. Podobna mikrostruktura do próbki nr. 7, w tym szwy z rozpuszczania (stylolitowe). Microsparstone. Diagenetic origin. Similar microstructure to sample no. 7 including dissolution seams.	30–80
9	Wapienie sparytowe. Pochodzenie diagenetyczne. Jednolity rozkład wielkości kryształów. Sparstone. Diagenetic origin. Uniform crystals size.	50–300
10	Wapienie sparytowe. Podobna mikrostruktura do próbki nr 9 z wyjątkiem większego rozmiaru kryształów. Sparstone. Similar microstructure to sample no. 9 with the exception of larger crystals size here.	80–380

\*odrzucono sporadycznie występujące wymiary kryształów

\*\*extreme rarely occurring crystals sizes were left out

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI ILOŚCIOWEJ ANALIZY RENTGENOGRAFICZNEJ SKŁADU FAZOWEGO, % MASOWY

RESULTS OF XRD QUANTITATIVE PHASE ANALYSIS, % BY MASS

Nr próbki / Sample no.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Kalcyt / Calcite	99.9	99.6	99.7	99.6	99.7	96.2	99.8	99.5	100.0	100.0
Dolomit / Dolomite	–	–	–	–	–	3.7	–	–	–	–
Kwarc / Quartz	0.1	0.4	0.3	0.4	0.3	0.1	0.2	0.2	–	–
Illit / Illite	–	–	–	–	–	–	–	0.3	–	–
$R_{wp}^*$	4.381	4.624	5.421	4.624	6.421	5.841	6.748	5.325	5.231	4.892

\* współczynnik rozbieżności Pearsona

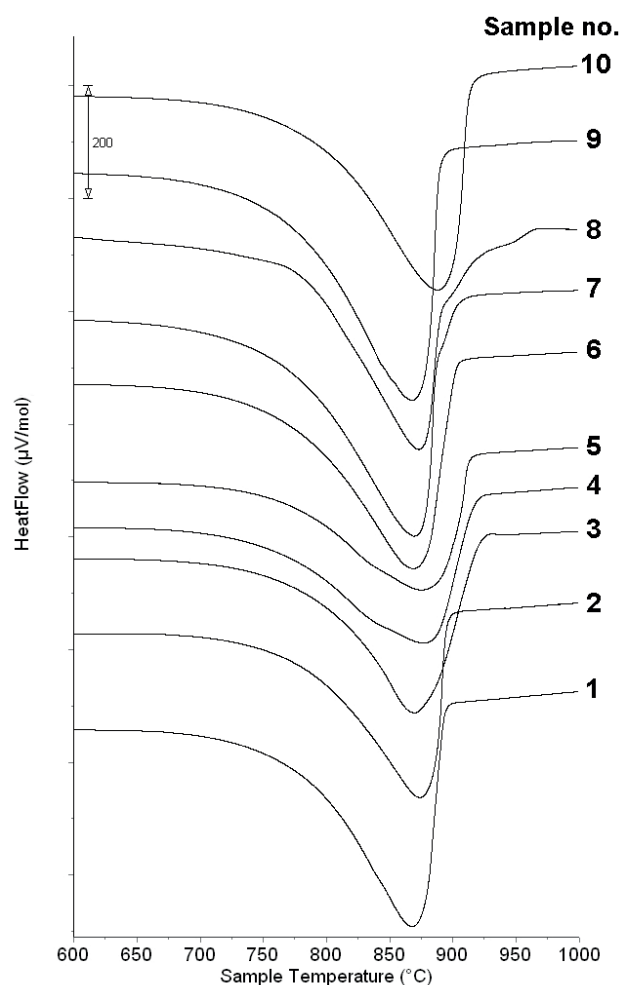
różny stopień krystaliczności kalcytu, obliczony na podstawie danych rentgenograficznych i wyrażony jako średnia wielkość krystalitów, nie jest duży [tablica 4]. Zastosowano dyfraktometr z geometrią transmisyjną, aby zminimalizować orientację krystalitów kalcytu względem uprzywilejowanej płaszczyzny (104). Badanie próbek w dyfraktometrze z geometrią odbicia dawało duży wpływ płaszczyzny uprzywilejowanej na uzyskany wynik, szczególnie w próbkach złożonych z dużych kryształów [próbki nr 5 – 10]. Wyniki pomiarów geometrii współczynnika odbicia okazały się bezużyteczne przy obliczaniu stopnia krystaliczności, nawet po zminimalizowaniu wpływu płaszczyzny uprzywilejowanej (104).

Ciepło dekarbonatyzacji kalcytu jest proporcjonalne do całkowitej intensywności pików na krzywej termicznej [rysunek 2]. Uzyskane wielkości porównano ze średnim rozmiarem kryształów i z wielkością krystalitów kalcytu [tablica 4, rysunek 3].

Z wyjątkiem próbek 1, 9 i 10 stwierdzono silną korelację, wynoszącą 0,95 zgodnie z testem Pearsona, średnich rozmiarów kryształów kalcytu, zmierzonych w mikroskopie optycznym, z ciepłem dekarbonatyzacji [tablica 4, rysunek 3]. Próbka 1 zawierała najmniejsze kryształy kalcytu i składała się głównie z submikrokrystalicznego mikrytu. Jej mikrostruktura jest bardzo zwarta z małą porowatością [tablica 2, rysunek 1]. Jest to prawdopodobnie przyczyną stosunkowo dużej ilości ciepła potrzebnego do dekarbonatyzacji kalcytu. Z drugiej strony próbki nr 9 i 10 składają się z największych i najlepiej wykształconych kryształów kalcytu [rysunek 1]. Jednak ich energia dekarbonatyzacji jest porównywalna z próbkami 7 i 8, w których rozmiary kryształów kalcytu są 3 - 4 razy mniejsze. Próbki 7 i 8 wykazują wpływ ciśnienia geologicznego [pokazano „szwy z rozpuszczania” wapienia pod ciśnieniem w procesach geologicznych, rysunek 1], które mogły spowodować zagęszczenie mikrostruktury i wzrost ciepła dekarbonatyzacji. Próbki 9 i 10 nie były zdeformowane efektami geologicznymi. Można to uznać za przyczynę ich stosunkowo małej odporności na temperaturę prażenia.

Nie znaleziono korelacji między zużyciem ciepła potrzebnego do dekarbonatyzacji a krystalicznością kalcytu [średnią wielkością krystalitów] [tablica 4, rysunek 3].

It is probably the cause of the relatively high heat of calcite decarbonisation. On the other hand, samples no. 9 and 10 consist of the largest and the best developed calcite crystals [Fig. 1]. However, their heat of decarbonisation are comparable to samples no. 7 and 8 with 3 – 4 times smaller calcite crystals. Samples 7 and 8 display pressure effect [dissolution seams are present there Fig. 1], which could cause the densification of microstructure and increase of decarbonisation heat. Samples no. 9 and 10 were not deformed by any geological process. It can be assumed as the cause of their relatively low resistance to heating temperature.



Rys. 2. Krzywe DTA próbek wapieni

Fig. 2: DTA curves of limestone samples

Nr próbki Sample no.	Ciepło potrzebne do dekarbonatyzacji, Calcite decarbonation heat consumption $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mol}$ DSC	Średni rozmiar krystalitów, Mean crystallites sizes nm, XRD	Średni rozmiar kryształów, Mean crystals sizes $\mu\text{m}$ , LM
1	189.15	132.3	<1
2	158.01	127.1	25
3	174.63	144.9	29
4	169.26	128.8	25
5	153.15	115.3	29
6	200.98	126.8	54
7	224.18	141.0	60
8	213.90	166.1	55
9	233.01	132.8	175
10	206.15	160.8	230

#### 4. Wnioski

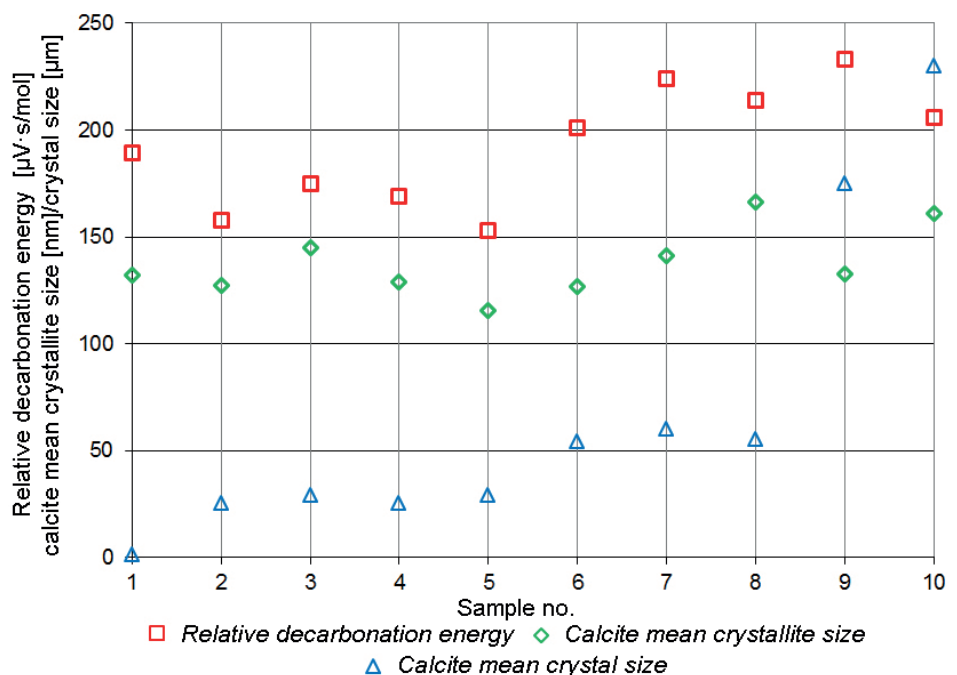
Pomimo dużego zakresu doświadczeń nie znaleziono czynników mających wpływ na rozkład termiczny wapieni. Wyniki wykazują, że proces dekarbonatyzacji, z punktu widzenia zużycia ciepła, można w niektórych przypadkach przewidzieć. Właściwym narzędziem do przewidywania może być analiza petrograficzna pod mikroskopem optycznym, ewentualnie połączona z analizą obrazu. Uzyskane wyniki wykazują, że dekarbonatyzacja jest prawdopodobnie częściowo zależna od wielkości kryształów kalcytu, a także od mikrostruktury wapienia. Silną korelację [0,95 według Pearsona] tych właściwości stwierdzono w siedmiu z dziesięciu analizowanych przypadków.

Rentgenograficzne określenie stopnia krystaliczności jest szybkie i łatwe. Niestety, nie znaleziono korelacji między średnią wielkością krystalitów a zużyciem ciepła niezbędnego do dekarbonatyzacji.

#### Podziękowanie

Badania przeprowadzono przy wsparciu finansowym z projektów: GA17-24954S "The Conditions of Thermodynamic Stability and Transformation of AFt Phases", No. LO1408 "AdMaS UP - Advanced Materials, Structures and Technologies", supported by Ministry of Education, Youth and Sports under the „National Sustainability Programme I”.

Klasyfikację wapieni i identyfikację skamieniałości wykonał Tomáš Kumpan [Wydział Nauk Geologicznych, Uniwersytet Masaryka].



Rys. 3. Względna energia dekarbonatyzacji a średnie rozmiary krystalitów i kryształów kalcytu

Fig. 3. Plot of relative decarbonation energies and mean crystallite and crystal sizes of calcite

No correlation between heat of decarbonisation and calcite crystallinity [mean crystals size] was found [Table 4, Fig. 3].

#### 4. Conclusions

Although the very extensive and detailed studies were conducted, no way of limestone burning factors prediction were found. The paper shows that the decarbonisation process in terms of heat consumption can be predicted in certain cases. The applicable tool for the prediction might be light microscopic petrographic analysis, possibly combined with image analysis. The obtained results show that decarbonisation is very probably partly controlled by the size of calcite crystals and also by complex microstructure of the rock.



## Literatura / References

1. J. Stark, B. Wicht, **Zement und Kalk** - der Baustoff als Werkstoff., 376 (2000).
2. A. Murray, I. James, Shrinkage, activity as functions of lime burning conditions. *Pit and Quarry*, **49**, 122-27, (1957).
3. C. Rodriguez-Navarro, E. Ruiz-Agudo, A. Luque, A. B. Rodriguez-Navarro, and M. Ortega-Huertas, Thermal decomposition of calcite: Mechanisms of formation and textural evolution of CaO nanocrystals. *Am Mineral*, **94**, 578–593 (2009).
4. H. Lehmann, J. Wührer, J. W. Lahl, Das Brennverhalten von Kalksteinen aus verschiedenen geologischen Formationen. – *TIZ-Zbl.*, **82**, 486 – 489, (1958).
5. J. L. Eades, P. A. Sandberg, Characterization of the Properties of Commercial Lime by Surface Area Measurements and Scanning Electron Microscopy: Seventy-second Annual Meeting - American Society For Testing And Materials, 3-23 (1970).
6. K. P. Kacker, R. C. Satiya, D. Chandra, Einfluß von Tonmineralien auf die thermische Zersetzung von Kalkstein und Dolomit. *ZKG INT*, **25**, 37-41 (1972).
7. M. L. Frey, Zusammenhang zwischen Branntkalk- und Kalkstein-Eigenschaften: Formulierung, quantifizierende Beschreibung und funktionelle Verknüpfung von Eigenschaften: Aachener Geowissenschaftliche Beiträge, **29**, 364 (1998).
8. H. Hartmann, W. Wegener, Beitrag zum Löschverhalten von Weißkalk in Abhängigkeit von Brenntemperatur und chemischer Zusammensetzung. *ZKG INT*, **7**, 229- 240 (1954)
9. S. A. Markgraf, R. J. Reeder, High-temperature structure refinements of calcite and magnesite, *Am Mineral*. **70**, 590-600 (1985).
10. J. A. Murray, H. C. Fischer, L. S. Rolnick, Shrinkage of high-calcium limestone during burning, *J. Am. Ceram. Soc.*, **37**, 323-328 (1954).
11. R. J. Dunham, Classification of carbonate rocks according to depositional texture. – In: Ham, W. E. (ed.): *Classification of carbonate rocks. A symposium. Amer. Ass. Petrol. Geol. Mem.*, **1**: 108-171 (1962).
12. V. P. Wright, A revised classification of limestones, *Sed. Geol.*, **76**: 177-186 (1992).
13. R. L. Folk, Spectral subdivision of limestone types. *Amer. Ass. Petrol., Geol. Mem.* **1**, 62-84 (1962).
14. R. L. Folk, Practical petrographic classification of limestones: *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.*, **43**, 1-38 (1959).
15. K. H. Wolf, Simplified classification of limestone. *Am. Assoc. Petroleum Geologists Bull.* **44**, 1414-1416 (1960).
16. R. S. Boynton, *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*. John Willey & Sons, INC. 1980.
17. J. A. H. Oates, *Lime and Limestone: Chemistry and Technology, Production and Uses*. Willey-VCH Verlag GmbH (1998).

A strong correlation (0.95 according to the Pearson test) of these values was found in seven of the ten analysed samples.

The identification of crystallinity by XRD is fast and elegant. Unfortunately, no correlation between mean crystallite size and heat consumption for decarbonisation was found.

## Acknowledgements

The paper was elaborated with the financial support of GA 17-24954S "The Conditions of Thermodynamic Stability and Transformation of AFt Phases" project and project No. LO1408 "AdMaS UP - Advanced Materials, Structures and Technologies", supported by Ministry of Education, Youth and Sports under the „National Sustainability Programme I"

Thanks for the classification of limestones and identification of fossils are due to Tomáš Kumpan (Department of Geological Sciences, Masaryk University).