

Applicazione del caolino di Piloni e dell'eurite dell'Elba nella composizione d'impasti per monoporosa e gres smaltato

G. Baldi, D. Settembre Blundo: Colorobbia Italia/Sovigliana Vinci (Fi)
V. Viviani, V. Bertolani: Eurit/Porto Azzurro (Li)

Relazione presentata alla
Giornata di studio sul tema
"Materie prime, tecniche di analisi
e sistemi di macinazione per gli
impasti in gres porcellanato"
organizzata
dal Gruppo Editoriale
Faenza Editrice,
Sassuolo 10 febbraio 2000.

I giacimenti caolinici di Piloni di
Torniella si trovano nelle rioliti di
Roccastrada (Grosseto), nel sud della
Toscana. Dalle ricerche più recenti,
risulta che il minerale argilloso più
diffuso è la caolinite. La capacità
produttiva è stata valutata in
5.000.000 di tonnellate. Oggetto di
questa ricerca sono il nuovo materiale
della miniera "I Piloni" denominato
A.P.E., associato al prodotto euritico
QMC (le cui caratteristiche sono già
note), che EURIT S.p.A propone per la
formulazione d'impasti da grès
porcellanato (A.P.E. + QMC) e da
monoporosa bianca (A.P.E.).

1 - INTRODUZIONE

Il giacimento di Piloni Torniella è noto dal 1892 [1], ma solo nel 1910 venne descritto dettagliatamente da Panichi [2]. Il giacimento è stato coltivato per parecchi anni per ricavarne caolino, che veniva arricchito con un impianto di lavaggio, poi per quasi trenta anni la lavorazione è stata abbandonata e i cantieri chiusi [3]. Successivamente la produzione è stata riattivata negli anni ottanta ottenendo materiali utilizzati in impasti ceramici ma, dopo circa un anno, è stata sospesa per disaccordi contrattuali tra il titolare della licenza e chi curava l'estrazione del minerale. Nel 1998 la società EURIT ha acquistato la proprietà ed ha avviato una campagna di sondaggi per individuare in profondità le caratteristiche della mineralizzazione.

2 - INQUADRAMENTO GEOLOGICO

I giacimenti caolinici di Piloni di Torniella si trovano nelle rioliti di Roccastrada (Grosseto), nel sud della Toscana (Fig. 1). Queste rioliti sono solo una



V. Bertolani.

parte delle numerose e recenti manifestazioni vulcaniche dell'Italia centrale. Quando furono scoperte vennero descritte come trachiti [1,4], ma furono classificate come rioliti da Rosembusch [5]. Nel 1938 furono oggetto di uno studio condotto da Rodolico [6]. Gli studi più recenti sono stati realizzati da Ma-

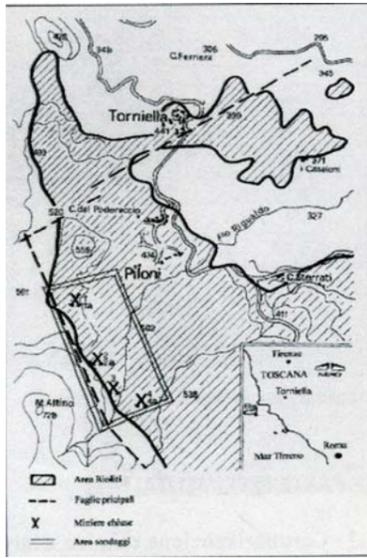


Fig. 1 - Ubicazione del giacimento [9].

rinelli [7], Mazzuoli [8] e Bertolani e Loschi Ghittoni [9]: sono rocce caoliniche con un eccesso di allumina, differenziate solo minimamente dal punto di vista chimico. Tuttavia presentano strutture diverse, da microgranulari a perlitiche; le componenti principali sono quarzo, talvolta corroso, sanidino, plagioclasti, biotite e più raramente cordierite. Inoltre è stata rilevata anche la presenza di tormaline [1]. Le rioliti di Roccastrada sono fra le più acide della Toscana.

Indagini radiometriche svolte da Borsi et al. [10] nel 1967 danno un'età di 2.3 M.A. Le rocce vulcaniche presentano due principali manifestazioni di superficie: una a est e l'altra a ovest sul crinale del Monte Alto (m. 797) vicino a Roccastrada; Mazzuoli nel 1967 suppose che si trattasse di vere e proprie colate di lava [8]. L'ammasso a est del Monte Alto è il più grande, la forma è ellittica, allungata in direzione nord-ovest-sudest, con l'asse maggiore di circa 7 Km e l'asse minore di 2 Km circa. È interessato da una importante linea di frattura in direzione appenninica sul limite sudovest, e da due fenditure perpendicolari ad esso in corrispondenza dell'abitato di Torriella e del fiume Senese.

Il giacimento di caolino si trova nell'affioramento riolitico ad est del Monte Alto. Fu Matteucci il primo a menzionarlo nel 1892 [1], mentre Panichi nel 1910 notò nell'affioramento delle alunite che ritenne componessero gran parte del

giacimento [2]. Conseguentemente Dittler e Kirnbauer (1937) parlarono di prodotti caolinici [11]; Rodolico studiò questi prodotti di trasformazione nel 1938 [6]. Mazzuoli condivise l'opinione della genesi idrotermale del caolino e collegò queste mineralizzazioni con i fenomeni idrotermali dei solfuri nella evaporite triassica; suppose inoltre che l'arrivo dei fluidi idrotermali fosse in relazione con il sistema di fratture precedentemente menzionate. Quindi considerò il giacimento come materiale accumulato da un piccolo bacino lacustre corrispondente all'area della faglia principale, adagiata su vulcaniti in parte caolinizzate [8].

Dalle ricerche più recenti condotte da Bertolani e Loschi Ghittoni [9], risulta che il minerale argilloso più diffuso è la caolinite in quantità variabile a seconda dei livelli minori o maggiori di trasformazione. La caolinite è derivata dai feldspati e dal vetro che spesso resta presente in quantità variabili nel materiale trasformato, ma che, in altri casi, passa in caolini e a volte in alunite. Il quarzo è fra le componenti più abbondanti, essendo logica conseguenza dell'alta acidità delle vulcaniti di Roccastrada. Il feldspato è più o meno abbondante a seconda della trasformazione rocciosa: predomina il sanidino mentre il plagioclasio è particolarmente abbondante nel caolino sedimentario.

3 - IL GIACIMENTO

La concessione mineraria per il caolino denominata "I PILONI", in comune di Roccastrada (GR), si estende su una superficie di 103 ettari di cui 60 di proprietà.

La mineralizzazione è ubicata sulla pendice Nord-Est di Monte Alto, costituita da un ammasso riolitico, è raggiungibile per mezzo della strada statale Senese-Aretina in prossimità dell'abitato di Torriella (Fig. 1). Ci sono diverse interpretazioni sulla genesi del giacimento, si può riassumere come un'alterazione per effetto di acque termali che hanno attraversato la riolite nelle sue fratture, portando alla caolinizzazione parziale dei feldspati e alla riduzione dei feldspati [8].

3.1 - Attività operativa

La società EURIT ha di recente impostato

una rete di sondaggi per una profondità di 30 m. Questa ricerca ha permesso di localizzare la mineralizzazione. I carotaggi sono stati sottoposti ad analisi chimica e mineralogica ottenendo una visione in profondità delle caratteristiche del giacimento che è andata a completare la conoscenza della superficie, già studiata e pubblicata da M. Bertolani e AG. Loschi Ghittoni [3].

Sono state scartate le zone dove sono presenti sostanze negative per l'utilizzo nel settore ceramico (Alunite) e sono state sottoposte ad escavazione le zone con caratteristiche positive.

In questa fase sono state trovate una serie di gallerie chiuse nel periodo di sospensione dei lavori, o franate nei quarant'anni di inattività, che hanno permesso di confermare i risultati emersi con i sondaggi.

Sono stati così identificati sette cantieri con chimismo sufficientemente stabile, ed in oltre perdita al fuoco, ritiro in cotto e porosità costanti.

La miscelazione in percentuali dei vari cantieri consente di ottenere un prodotto finale sempre uguale, indipendentemente dalle variazioni che si possono avere in fase di escavazione, intervenendo sulle percentuali dei singoli cantieri.

Questa tecnica è da tempo utilizzata nelle produzioni EURIT all'isola d'Elba, con soddisfacenti risultati.

3.2 - Impianto di lavorazione

La miniera "I PILONI" è attrezzata con un capannone della capacità di 10.000 m³ adibito allo stoccaggio del prodotto finito.

Le lavorazioni del minerale verranno effettuate con un impianto della capacità produttiva di 120 Ton ora; la capacità produttiva della miniera è stata valutata in 5.000.000 di Ton.

4 - MATERIALI E METODI

Oggetto di questa ricerca sono il nuovo materiale della miniera "I Piloni" di nominato APE, associato al prodotto euritico QMC (le cui caratteristiche sono già note), che EURIT S.p.A propone per la formulazione d'impasti da grès porcellanato (A.P.E. + QMC) e da monoporosa bianca (A.P.E.). Per la formulazione degli impasti da

	MP	EMPB5	EPSB7	EPSB9
Argilla tedesca	34	28	18	13
Argilla ukraina	/	14	15	15
Argilla francese	5	/	/	/
Argilla spagnola	/	/	2	2
Feldspato sodico turco (STD)	34	10	/	/
Feldspato sodico nazionale	/	/	19	18
Sabbia feldspatica nazionale	13	16	24	24
EURITE QM C	/		22	18
A.P.E.	/	16	/	10
CaCO ₃	14	16	/	/

Tabella I - Composizione degli impasti

porcellanato, oltre ai prodotti proposti, sono state scelte materie fra quelle oggi maggiormente impiegate nella produzione di gres porcellanato: argille illitico-caoliniche tedesche, ucraine e spagnole, feldspato sodico nazionale e sabbie feldspatiche nazionali.

Per la formulazione degli impasti da monoporosa, oltre al prodotto della miniera "I Piloni", sono state scelte le seguenti materie: argille illitico-caoliniche tedesche, ucraine e francesi, feldspato sodico turco, carbonato di calcio e sabbie feldspatiche nazionali (Tabella I).

La macinazione ad umido degli impasti è stata condotta in un mulino rapido da laboratorio MMS fino a raggiungere un residuo di 6-7 % e 0.7-1 %, rispettivamente per la monoporosa e il gres smaltato, nel setaccio da 63 µ. Le barbotine ottenute sono state essiccate, frangizollate e le polveri umidificate con un 6% d'acqua e granulate per mezzo di un mulino a lame rotanti.

Le polveri granulate sono state pressate in una pressa uniaxiale Nanetti Mignon S a 250 e 400 Kg/cm², %, rispettivamente per la monoporosa e il gres smaltato, per ottenere provini del diametro di 40,3 mm e dello spessore di 5 mm.

Le cotture si sono realizzate in un forno rapido a rulli Kemac con ciclo di 50' a 1200°C per i porcellanati e 40' a 1120°C per gli impasti monoporosi (Fig. 2).

Per ogni campione si è determinato il ritiro lineare per mezzo di un micrometro di precisione e l'assorbimento d'acqua secondo la norma EN 99. Le fasi cristalline degli impasti, prima e dopo cottura, sono state identificate

(wt%)	A.P.E.	QM C
SiO ₂	70.00	75.50
Al ₂ O ₃	17.00	14.50
Fe ₂ O ₃	0.90	0.69
TiO ₂	0.20	tr.
MgO	0.20	0.20
CaO	0.20	0.04
Na ₂ O	1.20	0.04
K ₂ O	3.70	6.45
S	0.09	0.011
L.O.I.	6.40	2.32

Tabella II - Analisi chimiche.

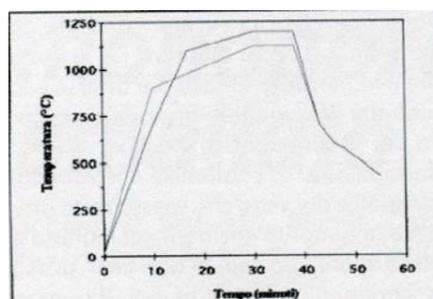


Fig. 2 - Cicli di cottura degli impasti.

attraverso un diffrattometro Philips PW 1710 con radiazione CuKα ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$), filtro al Ni, voltaggio 40 Kv., amperaggio 30 mA., velocità di scansione 0.05°/sec nel range 10-60° 2θ.

I riflessi sono stati comparati per mezzo della equazione di Bragg $n\lambda = 2d \sin \theta$ con i valori d tabulati del JCPDS (The Joint Committee of Power Diffraction Standards) utilizzando il programma APD della Philips.

Le analisi chimiche delle materie prime e degli impasti si sono effettuate con uno spettrometro di fluorescenza a raggi-X a dispersione di lunghezza d'onda Philips PW 480 corredato del programma di calcolo ed elaborazione spettrale X44.

Le curve di sinterizzazione sono state eseguite impiegando un microscopio riscaldante Expert System con un gradiente di 10°C/minuto.

Sono state realizzate le curve DTA utilizzando un apparecchio NETZSCH Simultaneous Thermal Analyzer STA 409, mentre quelle dilatometriche con uno strumento NETZSCH 402 E, in entrambi i casi con un gradiente di 10°C/minuto.

5 - PARTE SPERIMENTALE

5.1 - Caratterizzazione chimica e mineralogica dei materiali EURIT

L'analisi chimica (Tabella II) mostra come A.P.E. presenti un rapporto SiO₂/Al₂O₃ sbilanciato verso la silice e quindi inusuale per un caolino, cioè imputabile alla presenza di vetro alcalino che contribuisce ad innalzare il tenore SiO₂ mantenendo comunque un basso coefficiente di dilatazione pari a 64 K°10⁻⁷. Sono abbastanza significative le percentuali di potassio e sodio; mentre ferro, titanio e zolfo sono presenti in percentuali sufficientemente contenute.

Nella stessa tabella viene presentata l'analisi dell'eurite QM C. Si tratta di un'eurite classica che ha un'ottima percentuale di potassio, ferro contenuto, titanio e zolfo in tracce ed è priva di carbonati.

L'EURIT S.p.A. ha deciso di ripresentare questo prodotto assieme ad A.P.E. perché si è dimostrato complementare nella formulazione di impasti per porcellanato smaltato.

Dall'analisi mineralogica ai raggi-X (Fig. 3) emerge chiaramente che A.P.E. è costituita da quarzo, caolino, K-feldspato, illite, Na-feldspato, anortite. È inoltre presente del vetro.

L'eurite QM C è costituita principalmente da quarzo, ortoclasio e plagioclasie, associati a regolari interlaminazioni tra illite e muscovite.

5.2 - Formulazione degli impasti

MP è un impasto per monoporosa attualmente in produzio-

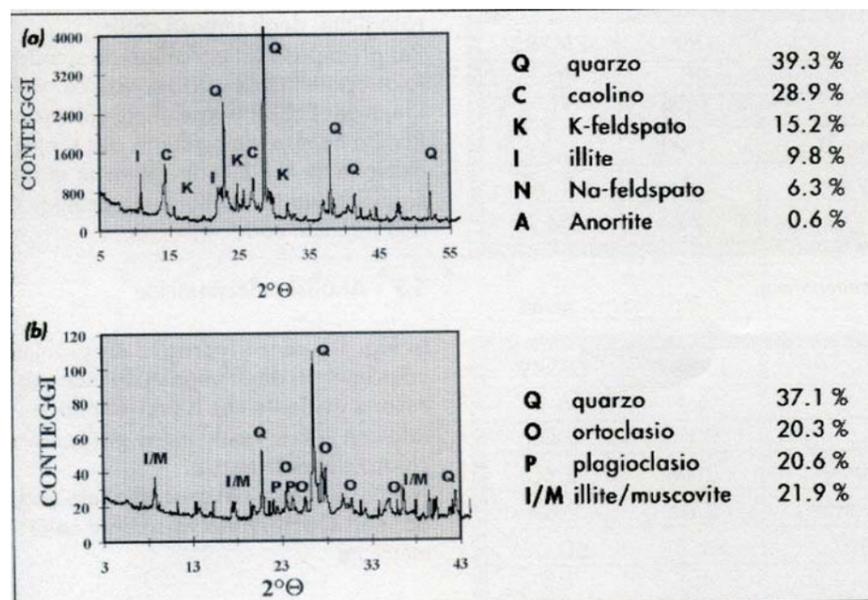


Fig. 3 - Analisi diffrattometriche qualitative e quantitative di A.P.E (a) e QM C (b).

ne con caratteristiche di colore, ritiro, assorbimento, coefficiente di dilatazione, modulo di rottura in essiccato e in cotto mediamente rappresentative dell'attuale produzione di mercato.

L'impasto EMPB5 è stato formulato con l'intento di riprodurre le proprietà dell'impasto industriale, sfruttando al meglio le particolari caratteristiche del caolino di Piloni, operazione che ha permesso un significativo contenimento del costo finale dell'impasto (Tabella II).

La composizione EPSB7 viene proposta come un classico impasto da gres smaltato, con buone caratteristiche di greificazione in cicli anche rapidi, con notevole stabilità dimensionale, costo contenuto e colore compatibile con le tipologie attualmente in produzione. L'EPSB9, nella cui composizione entra A.P.E., permette di mantenere le stesse proprietà tecnologiche consentendo un'ulteriore riduzione dei costi.

5.3 - Curve di greificazione

Le curve di sinterizzazione, ottenute con microscopio riscaldante (Fig. 4), dimostrano che gli impasti di per monoporosa bianca, sia l'impasto di confronto che EMPB5, fino a 1170°C non hanno ritiro permettendo un buon margine di regolazione dei forni. Negli impasti per porcellanato smaltato si nota che la curva di sinterizzazione, in tutti e due i casi procede

in modo lineare con pendenza molto dolce fino a 1250°C. Questo significa che hanno una buona stabilità dimensionale concedendo margini abbastanza ampi nelle curve di cottura.

5.4 - Curve DTA

Le curve DTA per gli impasti per monoporosa (Fig. 5) mostrano il picco endotermico della perdita d'acqua di struttura dei caolini a 550°C e quello a 840°C della calcinazione dei carbonati.

Le curve DTA per gli impasti per porcellanato smaltato (Fig. 6) mostrano il picco endotermico della perdita d'acqua di struttura dei caolini a 550°C la successiva trasformazione in metacaolino, la perdita di silice e l'inizio della formazione di mullite.

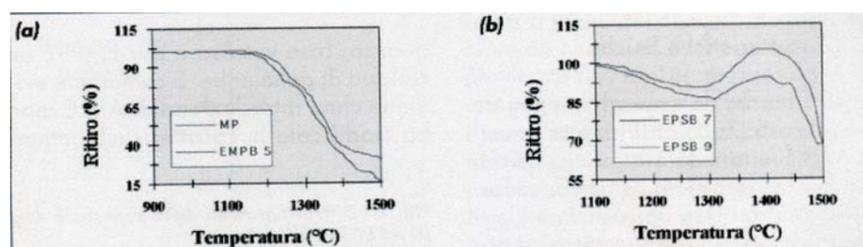


Fig. 4 - Curve di sinterizzazione con il microscopio riscaldante. MP e EMPB5 (a), EPSB9 (b).

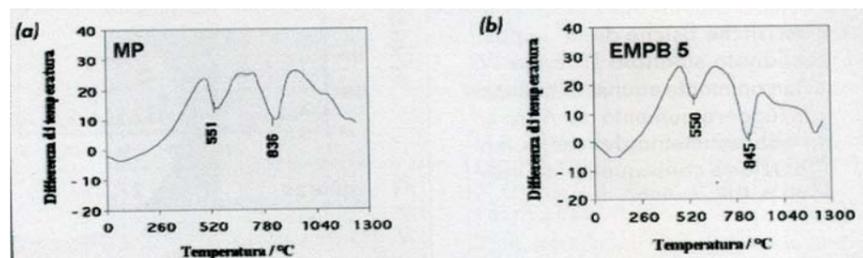
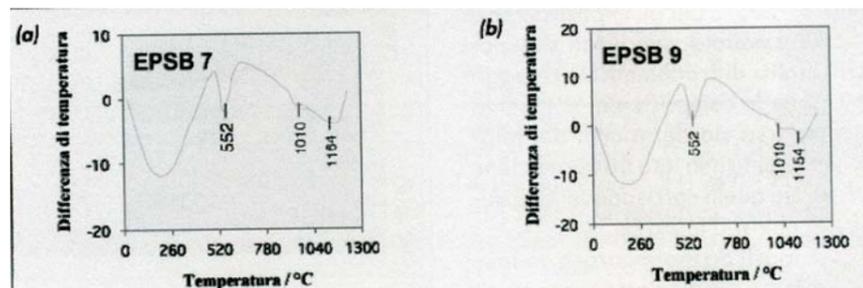


Fig. 5 - DTA degli impasti da monoporosa. MP (a) EMPB5 (b)

Fig. 6 - DTA degli impasti da gres smaltato. EPSB7 (a) EPSB9 (b).



	MP	EMPB5
Ritiro (%)	0	-0.3
Assorbimento (%)	14.8	16.2
Resistenza alla flessione in verde (N/mm ²)	0.90	0.74
Resistenza alla flessione in essiccato (N/mm ²)	2.16	2.38
Coefficiente di dilatazione (K ⁻¹ ·10 ⁻⁷)	72	74.7

Tabella III – Caratteristiche fisiche degli impasti da monoporosa.

	EPSB7	EPSB9
Ritiro (%)	6.5	6.8
Assorbimento (%)	0.00	0.03
Resistenza alla flessione in verde (N/mm ²)	0.68	0.60
Resistenza alla flessione in essiccato (N/mm ²)	2.65	2.54
Resistenza alla flessione in cotto (N/mm ²)	61.32	60.00
Coefficiente di dilatazione (K ⁻¹ ·10 ⁻⁷)	80	77

Tabella IV – Caratteristiche fisiche degli impasti da gres porcellanato.

5.5 - Caratteristiche fisiche

Il confronto dei dati per gli impasti da monoporosa (Tabella III) mette in evidenza che tutte le caratteristiche fisiche sono abbastanza simili, anche se la formulazione dei due impasti è decisamente diversa. Questo permette di utilizzare EMPB5 senza incontrare problemi per le dimensioni degli stampi e per l'accordo con gli smalti attualmente in uso.

Le caratteristiche fisiche degli impasti da porcellanato smaltato (Tabella IV) sono sostanzialmente equivalenti. Si nota solo un leggero aumento del ritiro ed un netto abbassamento del coefficiente di dilatazione conseguente all'inserimento di A.P.E.

5.6 - Analisi diffrattometrica ai raggi-X impasti cotti

Tutti i campioni, cotti alla temperatura di 1120°C per gli impasti per monoporosa e 1200°C per gli impasti da porcellanato smaltato, sono stati sottoposti ad analisi diffrattometrica ai raggi-X: per tutte le composizioni si osserva la scomparsa sia dei picchi dei feldspati, in seguito alla loro trasformazione in vetro, sia quelli corrispondenti ai minerali argillosi (Figura 7). Per gli impasti da monoporosa la fase principale è il plagioclasio, seguita

da quarzo, fase vetrosa e per EMPB5 un residuo di gehelinite. È comunque evidente che l'introduzione di A.P.E. non ha modificato le caratteristiche mine-

ralogiche degli impasti cotti. Per gli impasti da porcellanato smaltato compare la fase vetrosa, quarzo, mullite, e per EPSB9 tracce di plagioclasio. Risulta comunque evidente che l'introduzione di A.P.E. non altera in modo significativo la struttura mineralogica dell'impasto cotto.

5.7 - Analisi colori metrica

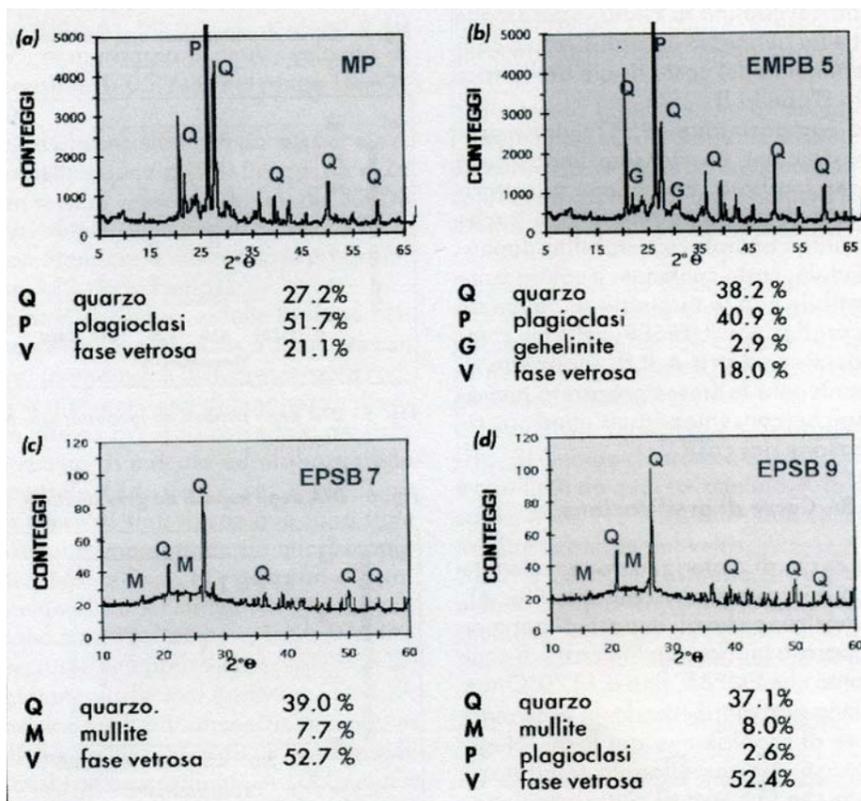
In Fig. 8a sono riportati i diagrammi colorimetrici degli impasti da monoporosa: è evidente che il prodotto formulato con A.P.E. risulta meno giallo e più chiaro del riferimento. Nel caso invece del gres smaltato (Fig. 8b) non si osservano variazioni colorimetriche.

5.8 - Immagini risultati

Nelle prove di monoporosa bianca è molto evidente la differenza del punto di bianco a favore dell'impasto EMPB5, che si abbina ad un sensibile abbattimento dei costi.

Negli impasti per porcellanato smaltato è possibile osservare che sono sostanzialmente

Fig. 7 – Diffattogrammi della superficie degli impasti dopo cottura: MP (a), EMPB5 (b), EPSB7 (c) ed EPSB9 (d).



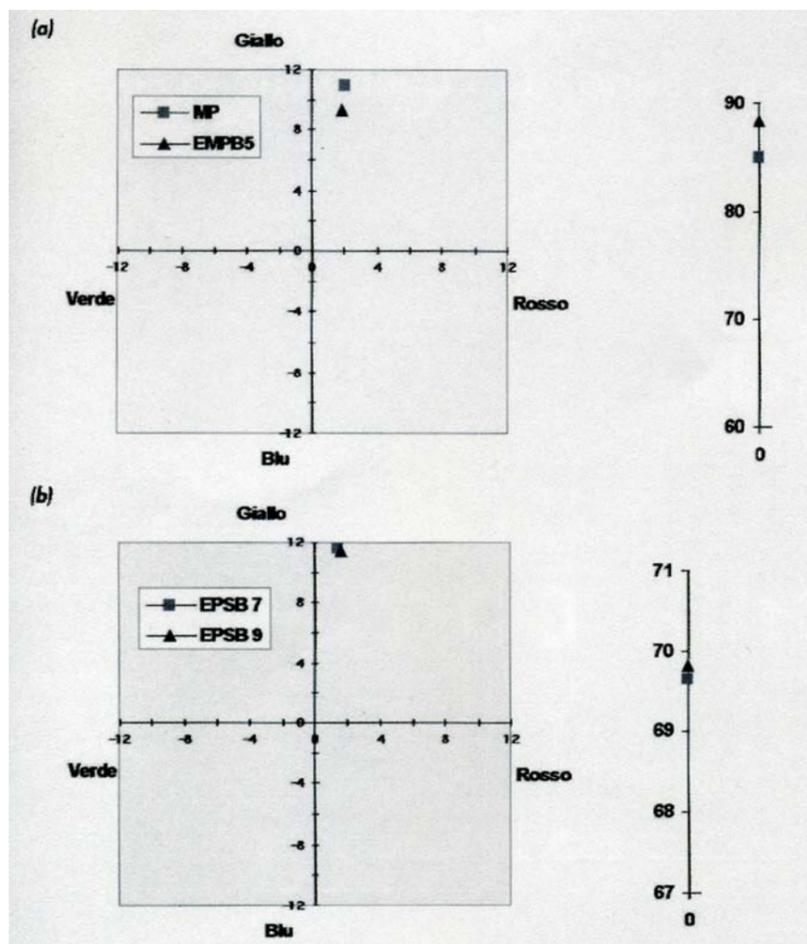


Fig. 8 – Diagrammi colorimetrici MP e EMPB5 (a), EPSB7 e EPSB9 (b)

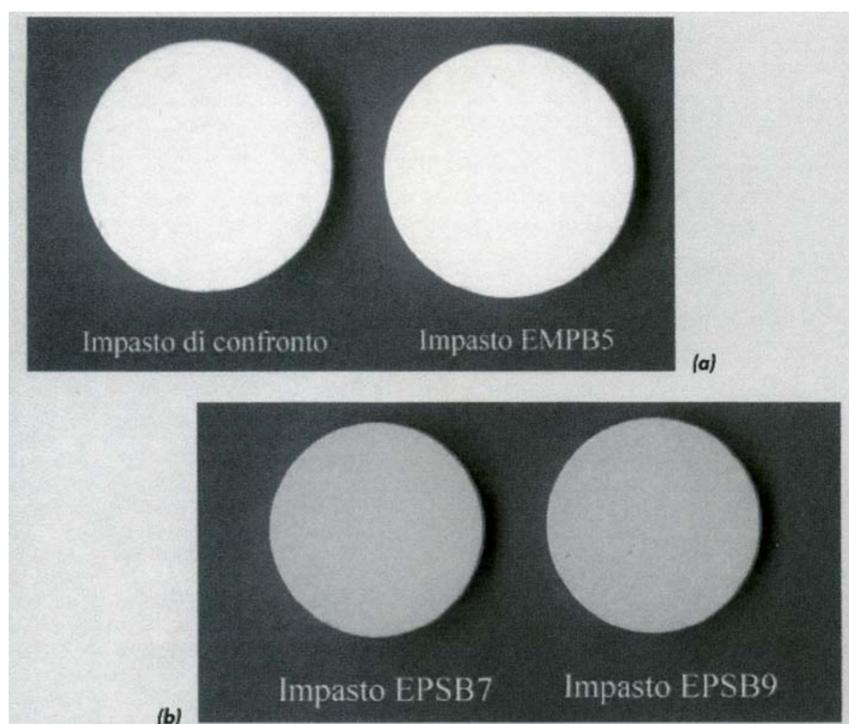


Fig. 9 – Foto degli impasti da monoporosa (a) e da porcellanato smaltato (b)

stanziamente equivalenti, l'introduzione di A.P.E. non altera il punto colore dell'impasto e, anche in questo caso, si realizza una riduzione del costo (Fig. 9).

6 - CONCLUSIONI

Il giacimento descritto si trova presso Piloni di Torriella, in provincia di Grosseto, è derivato da trasformazione idrotermale di rocce riolitiche recenti (2.5 M.A.), che hanno subito caolinizzazione parziale o totale. Azioni successive di dilavamento del caolino hanno formato depositi secondari in piccoli bacini lacustri

La caolinite è il minerale predominante, presente è anche l'alunite, distribuita in aree ben identificate non interessate dall'escavazione di minerale; altre componenti presenti sono il quarzo, il sanidino, la muscovite e il vetro vulcanico.

La paragenesi dei depositi lacustri è formata da caolinite, feldspato potassico, plagioclasio, biotite muscovite e tormalina, mentre rara è l'alunite.

Il materiale estratto (A.P.E.) è risultato idoneo per la formulazione di impasti per monoporosa bianca di ottima qualità. Associato con l'eurite QM C permette di ottenere impasti per porcellanato smaltato con colorazione in linea con quelli attualmente in produzione con basse temperature di greificazione e buona stabilità dimensionale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] R.V. Matteucci. *Boll. Soc. Geol. It.*, 10 (1892)643.
- [2] U. Panichi. *Rend. R. Acc. Lincei.*, 19 (1910)656.
- [3] M. Bertolani e A.G. Loschi Ghittoni *Ceramica Informazione*, ? (1990) 442.
- [4] L. Pareto, *Giornale Arcadico*, C (1844).
- [5] H. Rosebusch. *Mikroskopische Physiographie.*, 19 (1877) 656.
- [6] F. Rodolico. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat.*, Mem., 47(1938)203.
- [7] G. Marinelli. *Atti Soc. Sc. Nat. Mem.*, 68(1961)74
- [8] R. Mazzuoli. *Atti Soc. Tosc. Sc. Nat. Mem.*, 74(1967)315
- [9] M. Bertolani e A.G. Loschi Ghittoni *L'Industria Mineraria*, 2 (1989) 19
- [10] S. Borsi, G. Ferrari e E. Tongiorgi. *Boll. Soc. Geol. It.* 86 (1967) 403
- [11] E. Dittler, F. Kirnbauer. *Z. Praktische Geol.*, 45 (1937) 117.