

УДК 666.94

Якимечко Я.Б., канд. техн. наук, доцент,
Панчук Б.Р., аспірант,
Кафедра хімічної технології силікатів,
Національний університет «Львівська політехніка»
м. Львів, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ОСНОВНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ МЕРГЕЛІВ ГАЛИЧИНИ ДЛЯ СИНТЕЗУ РОМАНЦЕМЕНТУ ТА ГІДРАВЛІЧНОГО ВАПНА

© Якимечко Я.Б., Панчук Б.Р., 2013

У роботі розглянуто сучасні проблеми розвитку в'язучих реставраційних матеріалів та короткі історичні відомості про них. Визначено технологічні параметри одержання романцементу та гідралічного вапна з мергелів та мергелистих вапняків Галичини.

Постановка проблеми. Важливим завданням у культурному розвитку кожної держави є збереження архітектурної спадщини і визначних пам'яток. Розвиток реставрації як науки повинен базуватись на наукових засадах, що дасть підставу для створення якісних та сучасних реставраційних матеріалів. На сьогодні існує проблема реконструкції та відновлення історичних будівель та пам'яток, побудованих з романцементу та гідралічного вапна. Розроблення в'язучих композицій на основі романцементу дозволить зберегти архітектурну привабливість і автентичність історичних пам'яток.

Романцемент та гідралічне вапно – історичні в'язучі матеріали, що широко використовувались в Європі та світі упродовж XVIII-XX століть. Багато архітектурних пам'яток Європи та України побудовані на основі дрібнозернистих розчинів з використанням гідралічного вапна та романцементу. Це підтверджують дослідження численних зарубіжних та українських вчених даного періоду. В наш час постало питання їх збереження, консервації та реставрації [1]. Сучасні реставраційні суміші на основі портландцементу, будівельного гіпсу чи вапна не придатні для реконструкції даних об'єктів, оскільки володіють зовсім іншими експлуатаційними властивостями. Слід зазначити, що використання звичайного портландцементу призводить до швидкого руйнування архітектурних пам'яток та цілковитої їхньої втрати. Ренесанс романцементу та його застосування спостерігається на протязі останніх двадцяти років, і є результатом зростаючого інтересу європейського мистецтва до епохи кінця XIX та початку XX століть. Розпочаті спроби дослідження історичних романцементних ліпнин і декорацій з метою розробки стратегій і адекватних цільових заходів щодо їх реставрації, консервації і збереження. У зв'язку з цим європейськими вченими на початку XXI століття був започаткований міжнародний проект ROCEM, метою якого було відновлення забутих технологій виробництва романцементу та отримання оптимізованого в'язучого матеріалу з чітко встановленими фізико-механічними показниками [2].

Романцемент та гідралічне вапно належать до класу білітових цементів з різним вмістом вільного вапна. Мінералогічний склад досліджуваних в'язучих матеріалів в основному представлений декількома модифікаціями біліту α' - C_2S , β - C_2S (залежно від температури випалу), сумішшю алюмінатів кальцію складу CA , C_5A_3 , $C_{12}A_7$, незначною кількістю кальцієвого фериту C_2F , аморфною глинистою складовою, вільним CaO , нерозкладеним вапняком та мінералами: геленітом C_2AS і браунміллеритом. Кількість та співвідношення між вище наведеними складовими компонентами в основному залежать від хімічного складу сировинних матеріалів та параметрів одержання в'язучого [3,4,5].

На теренах України та у країнах пострадянського простору промислове виробництво романцементу відсутнє. Це пов'язано із нестабільністю складу сировинної бази для виробництва романцементу, складним технологічним режимом випалу, а також відсутністю стабільного ринку збуту. Окрім цього одержаний цемент характеризується скороченими термінами тужавіння (початок тужавіння менше 5 хв), що ускладнює технологію його використання на об'єктах реставрації.

Аналіз властивостей та оптимального складу в'язучих композицій дасть змогу створити якісно новий реставраційний матеріал, який буде придатний для відновлення багатьох історичних об'єктів Галичини та України.

Мета роботи. Дослідження фізико-хімічних, мінералогічних та петрографічних властивостей мергелів Межигірсько-Дубовецького родовища (Івано-Франківська обл.) та встановлення їх придатності для одержання романцементу та гідравлічного одержання, як в'язучих компонентів для реставраційних композицій.

Методи досліджень і матеріали. Для одержання романцементу використовували мергель і мергелистий вапняк Межигірсько-Дубовецького родовища. Визначення хімічного складу вихідних порід та випалених продуктів проводили класичним хімічним аналізом та з використанням рентгеноспектрометру ARL 9800 XP.

Мінералогічний склад мергелів та випалених продуктів визначався рентгенофазовим аналізом. Рентгенофазові дослідження проводили методом порошків на дифрактометрі ДРОН-2.0 при CuK_α -випромінюванні. За допомогою детектора рентгенівського випромінювання, в якості якого застосовувався сцинтиляційний лічильник з швидкістю підрахунку 500 імп/с, записувались дифрактограми в інтервалі кутів $2\theta=4-65^\circ$.

Результати досліджень. Для одержання досліджуваних в'язучих матеріалів використовували мергелі різного хімічного складу Межигірсько-Дубовецького родовища. Основні породи, що знаходяться у кар'єрі – мергелі та мергелясті вапняки.

Досліджувана сировина – це мергель сірого кольору, осадового походження і є сумішшю дрібнодисперсних частинок CaCO_3 , глини з домішками доломіту, дрібнозернистого кварцового піску і польового шпату. Структура мергелів залежно від глибини залягання - щільна і тверда або землисто-рихла. Залягають мергелі переважно у вигляді шарів, що відрізняються один від одного за складом та вмістом домішок. Густина мергелів коливається від 2000 до 2500 кг/м^3 .

Мергелистий вапняк – це осадова порода, що містить від 6 до 25% глинистих і високодисперсних піщаних домішок. Мергелисті вапняки, крім глинистих домішок, зазвичай також містять домішки карбонату магнію та деяких інших мінералів.

Геологічний розріз родовища [6] наведений у таблиці 1.

Класичним мокрим методом аналізу був встановлений хімічний аналіз сировинних матеріалів досліджуваного родовища. Результати хімічного аналізу досліджуваних порід наведені у табл.1.

Петрографічний аналіз і дослідження мікроструктури порід показали, що мергелистий вапняк (рис. 1) – це пелітоморфний, органогенно-дендритовий, біохемогенний, глинистий вапняк із приховано смугастою текстурою. Карбонату в ньому 75-80%, глини близько 15% іноді із серицитом (поодинокі скупчення) та дрібними поодинокими кристаликами піриту. Порода сильно озалізнена, досить широкий розвиток гетиту у породі, який іноді утворює власні скупчення до 0,05 мм. Зерна кварцу (3-5%) грануломорфні, слабко обкочені із розмірами 0,1-0,4 мм. У породі іноді спостерігаються тонкі 0,01-0,03 мм прожилки із чистого кальциту, вміст яких незначний і пов'язаний із кристалізацією кальциту у тріщинах синерезису. Загалом порода практично перенасичена мікрофауною і більш за все належить до групи біогенних осадів. Порода однорідна за своїм складом та фізико-механічних властивостях.

Таблиця 1

Геологічний розріз Межигірсько-Дубовецького родовища

№ шару	Опис порід	Потужність, в м (від – до)
1	Шар ґрунту	0,1 – 2,0
2	Суглинки бурувато-жовті, щільні, записочені	0,7 – 14,0
3	Глини бурувато-жовті, щільні, плямисті	0,0 – 5,6
4	Гіпс білий, сірий, крупно - і дрібнокристалічний, щільний. масивний	2,0 – 14,5
5	Пісковики глауконітово-кварцові, світло-сірі, зеленувато-сірі, дрібнозернисті, глинисті, сильно вапняковисті	0,3 – 4,0
6	Глини сіро-зелені до темно-зелених, щільні, жирні, пластичні	0,4 – 3,9
7	мергелі-натурали, світло-сірі, щільні, міцні, маркі з нерівним зламом, товстоплитчасті, з вмістом CaCO_3 – 67-76%	21,0 – 32,0
8	Мергелі темно-сірі і блакитно-сірі, глинисті, з вмістом CaCO_3 – 50-65 % , щільні, тріщинуваті, товстоплитчасті	34,0 – 44,0
9	Вапняки мергелисті і мергелі вапняковисті. Колір породи змінюється від білого до темно-сірого з блакитним відтінком.	7,0 – 8,0
10	Вапняк крейдо подібний, світло-сірий, кремово-білий, білий, мікрозернистий, товстощаровий. Вміст CaCO_3 – 95%	2,25 – 23,3

Таблиця 2

Хімічний склад мергелів

Назва сировини	Вміст основних оксидів, мас. %								
	SiO_2	CaO	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	Na_2O	В.П.П
Мергель	21,21	35,55	2,31	5,79	0,71	0,65	1,05	0,53	31,99
Мергелистий вапняк	16,99	44,44	1,67	5,31	0,57	0,34	0,84	0,01	29,30

Аналіз зразка з мергелю (рис. 2) показав, що він в основному складається переважно з карбонату (в основному не кальциту), глинистого компоненту, кварцу, серициту, рудного мінералу (піриту і гетиту) та фауністичних решток. Карбонат складає більшу частину породи і представлений точковидними мікрозернами, які складають суцільну масу. Карбонат тісно асоціює із глинистою складовою у вигляді шлірів та мікрошлірів або частіше чергується з мікропрошарками карбонату, підкреслюючи мікрошарувату текстуру породи. Розмір зерен в середньому коливається від 0,01 до 0,001 мм на фоні глинисто-карбонатної маси виділяються окремі нечисленні зерна кварцу, переважно ізометричної форми з гострокутними границями розміром 0,1 мм. Також зустрічаються поодинокі голкоподібні виділення серициту і точковидні зерна рудного мінералу, який іноді виповнює мікротріщини. Фауністичні рештки у породі карбонатні, розподілені рівномірно, іноді концентруються на межі глинистої і карбонатної речовини.

За даними комплексного термічного аналізу на кривій DTA мергелю (рис. 3) спостерігається ряд ендотермічних ефектів. Ендоефект за температури 100 °С зумовлений виділенням фізично зв'язаної води, що корелюється з втратами маси на кривих TG і DTG. Незначний ендоефект на кривій DTA в області 200-290 °С може бути обумовлений виділенням гідратної води з глинистих мінералів породи. Екзоэффект у температурному інтервалі 400 – 430 °С пов'язаний з вигоранням органічної складової мергелю. Втрати маси за температури 480°C з максимумом за 570 °С спричинені виділенням хімічно зв'язаної води глинистою складовою мергелю. Ендоефект з

екстремумом за 760 °С пов'язаний з руйнуванням кристалічної ґратки глинистої складової мергелю монтморилонітового складу. Останній ендотермічний ефект на дериватографічній кривій спостерігається за температури 860 °С і зумовлений декарбонізацією карбонатної складової мергелю. Дериватографічний аналіз показав, що основні фізико-хімічні процеси, пов'язані з утворенням аморфної дегідратованої глинистої складової, декарбонізацією вапняку у породі та проходженням основних твердофазових реакцій відбуваються до 900 °С.

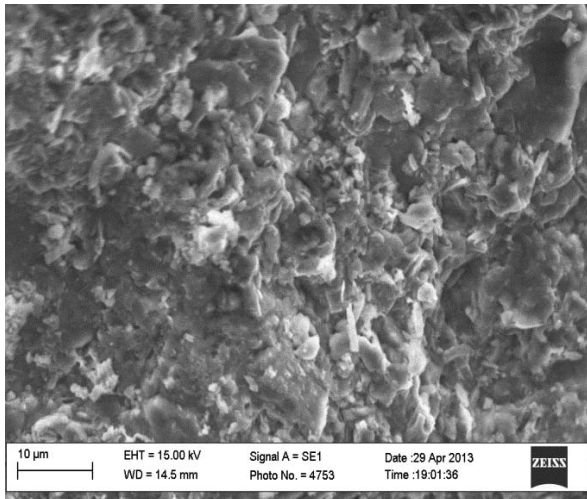


Рисунок 1. Електронно-мікроскопічна фотографія поверхні сколу мергелистого вапняку

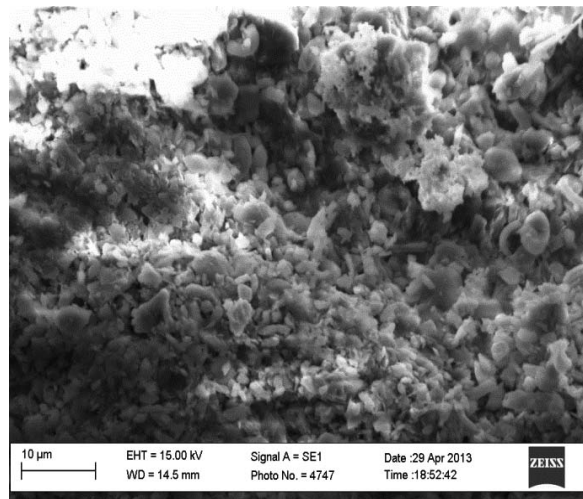


Рисунок 2. Електронно-мікроскопічна фотографія поверхні сколу мергелю

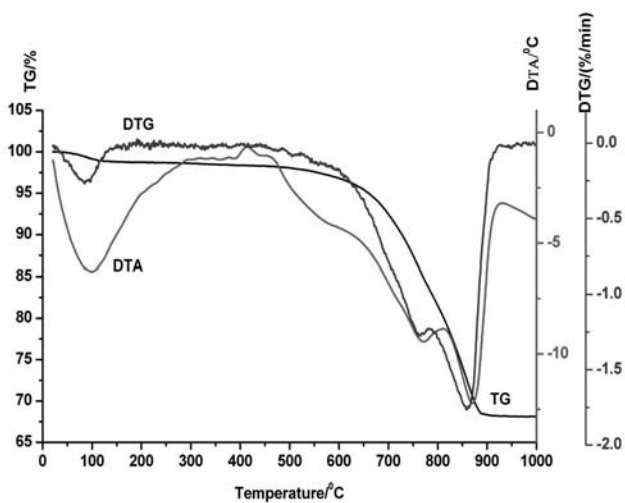


Рисунок 3. Дериватограма мергелю

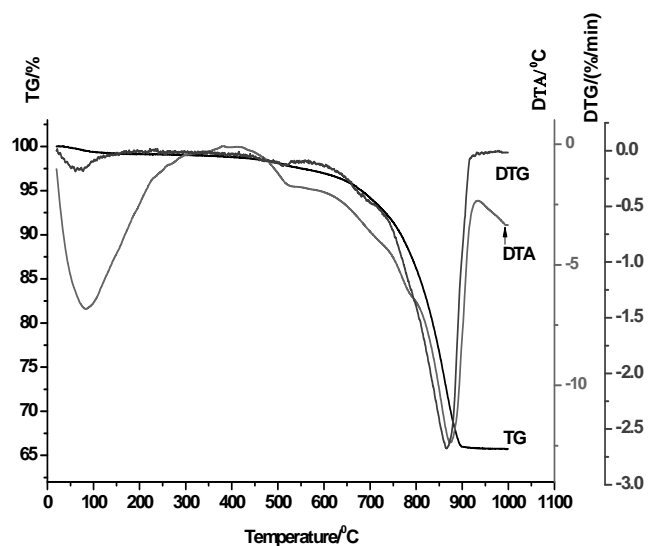


Рисунок 4. Дериватограма мергелистого вапняку

Характер термічного розкладу мергелистого вапняку (рис. 4) має деякі відмінності. Виділення природної вологи і води, що знаходилась у капілярних порах проходить за температури 90 °С. Незначний, але дещо розмитий екзоефект наявний за температур 350-470 °С зумовлений вигорянням органічних домішок у мергелистому вапняку. Наявність двох ендоефектів за температур 520 °С і 690 °С може бути обумовлена полімінеральним складом глинистої складової

породи. Невеликий пік за 760 °С, викликаний процесом розкладу кристалічної гратки глинистої складової. Останній ендотермічний ефект на термографічній кривій спостерігається за температури 860 °С і пов'язаний з декарбонізацією карбонатної складової мергелю.

Нижча температура виділення фізично зв'язаної води (90 °С) свідчить про те, що мергелистий вапняк має більшу пористість порівняно з мергелем. Органічного компоненту у породі практично немає. Мергель в основному представлений глинистою складовою монтморилонітового складу, натомість у мергелистому вапняку глиниста складова є полімінеральною. Втрати маси під час дисоціації карбонатної складової у мергелистому вапняку є значно вищими у порівнянні з мергелем.

Для встановлення мінералогічного складу був проведений рентгенофазовий аналіз порід. Мергель представлений наступними мінералами: кальцитом CaCO_3 ($d, \text{Å} = 3,34; 3,03; 2,28; 2,091$), кварцом SiO_2 ($d, \text{Å} = 4,24; 3,34; 1,815$), німітом $(\text{Ni}; \text{Mg}; \text{Fe}^{2+})_5\text{Al}(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ ($d, \text{Å} = 14; 7,0; 4,7$), мусковітом $\text{K}_2\text{O} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($d, \text{Å} = 9,9; 4,9; 4,46; 2,566$).

Подібна картина спостерігається і на рентгенограмі мергелистого вапняку. Однак, в ньому кількісно переважає карбонатна складова (кальцит) над всіма іншими компонентами. Натомість, у мергелі більш суттєво виражена глиниста складова, яка представлена німітом та мусковітом.

Висновок. Проведено короткий історичний опис одержання романцементу та гідравлічного вапна, наведено їх основні характеристики та галузі застосування. На основі одержаних результатів показана можливість використання мергелів та мергелистих вапняків Межигірсько-Дубовецького родовища в якості сировини для виробництва романцементу та гідравлічного вапна. Досліджено основні петрографічні характеристики порід, їхню мікроструктуру та розподіл мінералів у породах. Вивчено процеси термічної деструкції досліджуваних порід, що дає підстави для розроблення режимів випалу матеріалу в лабораторних умовах.

ЛІТЕРАТУРА

1. David C. Hughes, Johannes Weber and Roman Kozłowski. Roman Cement for the Production of Conservation Mortars. Preprints of 2nd Historic Mortars Conference & Rilem TC 203-RHM Repair Mortars for Historic Masonry Final Workshop, Prague, 22-24.08.2010.
2. The EU-project ROCARE. Roman Cements for Architectural Restoration to New High Standards [Електронний ресурс]. – Режим доступу : <http://www.rocare.eu/page/start.html>.
3. Пащенко О.О., Сербін В.П., Старчевська О.О. В'язучі матеріали. - К.: Вища школа, 1995.
4. Hughes, D.C., Jaglin, D., Kozłowski, R., Mayr, N., Mucha, D., and Weber, J. (2007A). Calcinations of marls to produce Roman cement. J ASTM Int, 4, 1. JAI100661.
5. Kozłowski R, David Hughes DC Johannes Weber J. Roman cements - key materials of the built heritage of the nineteenth century, 2010.
6. Минерально-сырьевая база цементной промышленности УССР. – Харьков: Харьковская комплексная геологоразведочная экспедиция. 1971г. - 191с.