



МОДИФІКАЦІЯ КАРБОНАТОМІСТКИХ ГІРСЬКИХ ПОРІД

А.М. Орлова, Е.М. Євсєєв

Інститут будівництва і архітектури, каф. "Прикладна хімія", Московський державний будівельний університет (МДБУ), Ярославське шосе, 26, м. Москва, Росія, 129337.

E-mail: evseev_e@mail.ru

Отримана 28 квітня 2007; прийнята 21 вересня 2007.

Анотація. Одними з найбільш поширених гірських порід на Землі є породи, що містять карбонатні породотвірні мінерали (карбонати). Основною проблемою всіх карбонатних порід є низька стійкість до дій кислого середовища. Через 10 - 15 років поліровка на лицьовій поверхні зникає, на виробках з мармуру утворюються каверни і тріщини, вапняк в зонах раковин руйнується. Розроблені в даний час просочення і поліролі мають органічну основу і утримуються на виробі виключно за рахунок пенітрації в порову структуру. При використанні розчинів сульфатів деяких металів для зміни декоративності і фізико-механічних властивостей карбонатних порід має місце хімічна взаємодія на рівні обміну іонами, що підтверджується ІК-СПЕКТРАЛЬНИМ аналізом. Це спричиняє за собою значне збільшення мікротвердості і кислотостійкості, а також зниження водопоглинання порід карбонатного складу. Невисока вартість і відносна простота технологічного процесу дозволили досягти нижчої вартості обробки поверхні облицювання в порівнянні із зарубіжними просочувальними складами.

Ключові слова: карбонати, гірські породи, вапняк, мрамур, модифікація, властивості, сульфати.

МОДИФИКАЦИЯ КАРБОНАТОСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД

А.М. Орлова, Е.Н. Евсеев

Институт строительства и архитектуры, каф. "Прикладная химия", Московский государственный строительный университет (МГСУ), Ярославское шоссе, 26, г. Москва, Россия, 129337.

E-mail: evseev_e@mail.ru

Получена 28 апреля 2007; принята 21 сентября 2007.

Аннотация. Одними из наиболее распространённых горных пород на Земле являются породы, содержащие карбонатные породообразующие минералы (карбонаты). Основной проблемой всех карбонатных пород является низкая стойкость к воздействиям кислой среды. Через 10 - 15 лет полировка на лицевой поверхности исчезает, на изделиях из мрамора образуются каверны и трещины, известняк в зонах раковин разрушается. Разработанные в настоящее время пропитки и полироли имеют органическую основу и удерживаются на изделии исключительно за счёт пенитрации в поровую структуру. При использовании растворов сульфатов некоторых металлов для изменения декоративности и физико-механических свойств карбонатных пород имеет место химическое взаимодействие на уровне обмена ионами, что подтверждается ИК-спектральным анализом. Это влечёт за собой значительное увеличение микротвёрдости и кислотостойкости, а также снижение водопоглощения пород карбонатного состава. Невысокая стоимость и относительная простота технологического процесса позволили достичь более низкой стоимости обработки поверхности облицовки по сравнению с зарубежными пропиточными составами.

Ключевые слова: карбонаты, горные породы, известняк, мрамор, модификация, свойства, сульфаты.

MODIFICATION OF CARBONATE CONTAINING ROCKS

A.M. Orlova, E.N. Evseyev

Institute of Construction and Architecture, Dept. "Applied Chemistry", Moscow State Construction University (MSCU), 26, Yaroslavskoye highway, Moscow, 129337, Russia

E-mail: evseev_e@mail.ru

Received 28 April 2007; accepted 21 September 2007.

Abstract. Carbonate-containing rock-forming minerals are one of the most common minerals on the planet. Low acid resistance is the main lack of this group of minerals. A glance on their face disappears in 10-15 years; caverns and cracks appear on marble items, limestone destructs. Waxes and soaks developed recently have an organic basis and retain on the items by penetrating into the pore structure only. When using the sulfate solutions of some metals to change mechanical and ornamental properties of the carbonate rocks, a chemical interaction on the ionic level takes place, the latter being confirmed by the IR analysis. It results in a significant increase of micro-hardness and acid resistance of the carbonates, as well as in a reduction of water absorption of the carbonate rocks. A low cost and a technological simplicity allowed reaching a lower cost of slab face waxing in comparison with foreign compositions.

Keywords: carbonates, rocks, limestone, marble, modification, properties, sulfates

Одними из наиболее распространённых горных пород на Земле являются породы, содержащие карбонатные породообразующие минералы (карбонаты). Такие породы хорошо поддаются распиловке и другим видам механической обработки, поэтому широко используются для изготовления облицовочных плит, а также для создания малых архитектурных форм.

Основной проблемой всех карбонатных пород является низкая стойкость к воздействиям кислой среды. Кислые дожди и тающий снег разрушают их поверхность, она становится рыхлой. Камень то намокает, то высыхает, и связь между зёрнами кальцита ослабевает. Ещё сильнее действует вода при резкой смене температур. Через 10 - 15 лет полировка на лицевой поверхности исчезает, на изделиях из мрамора образуются каверны и трещины, известняк в зонах раковин разрушается. В современном крупном городе для светлых мраморов и известняков характерно почернение от копоти и прочих видов грязи при использовании в качестве материала для наружной облицовки. Даже применение этих материалов в экологически чистых районах, пригородах, парковых зонах сопровождается довольно интенсивной потерей декоративных свойств.

Обобщив современные научно-технические достижения в области защиты камня мож-

но заключить, что окончательное решение этой проблемы ещё не достигнуто. Разработанные в настоящее время пропитки и полироли имеют органическую основу и высокую стоимость, а в некоторых случаях способствуют ускорению процессов разрушения камня из-за кристаллизации солей под плёнкой, образованной пропиточным составом.

При использовании неорганических соединений для изменения декоративности и физико-механических свойств карбонатных пород можно ожидать существенную экономию трудовых и энергетических ресурсов, а невысокая, по сравнению с органическими пропиточными композициями, цена исходных компонентов позволит усилить экономический эффект.

В процессе работы использовались образцы мрамора «Коелга» (Коелгинское месторождение), известняка «Мячковский» (с. Мячково, Западный карьер), мела белого в виде призм и кубов размерами, регламентированными Государственными стандартами на испытания горных пород. В качестве компонентов для приготовления растворов применялись кристаллогидраты сульфатов меди и железа (II) с массовой долей основного вещества не менее 96 %.

В ходе определения оптимальных способов нанесения растворов сульфатов меди и желе-

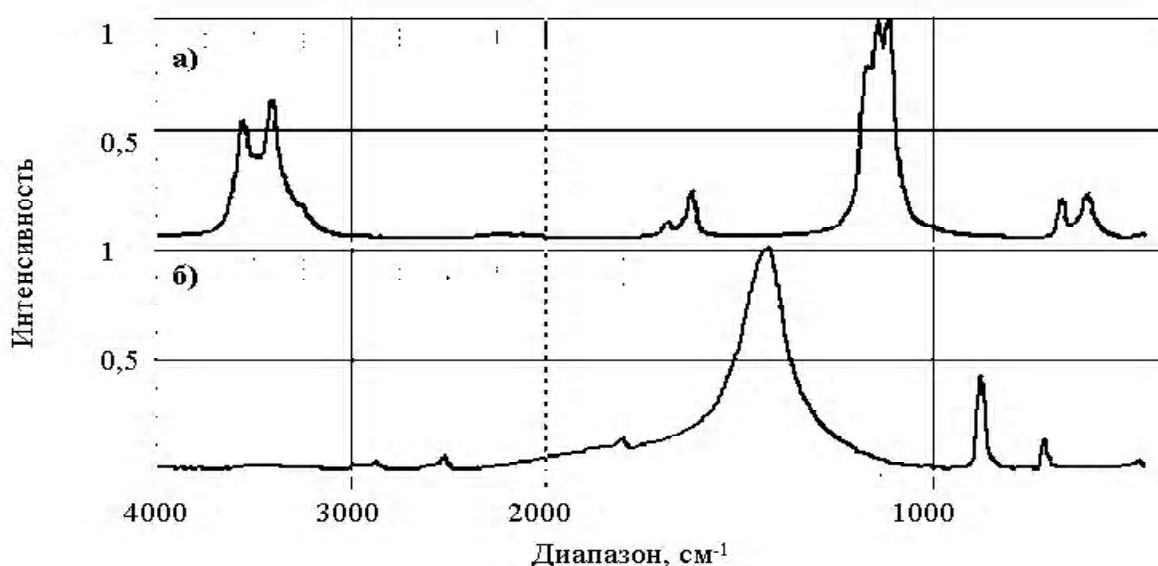


Рис. 1. ИК-спектры необработанных образцов: а) гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; б) мел CaCO_3 .

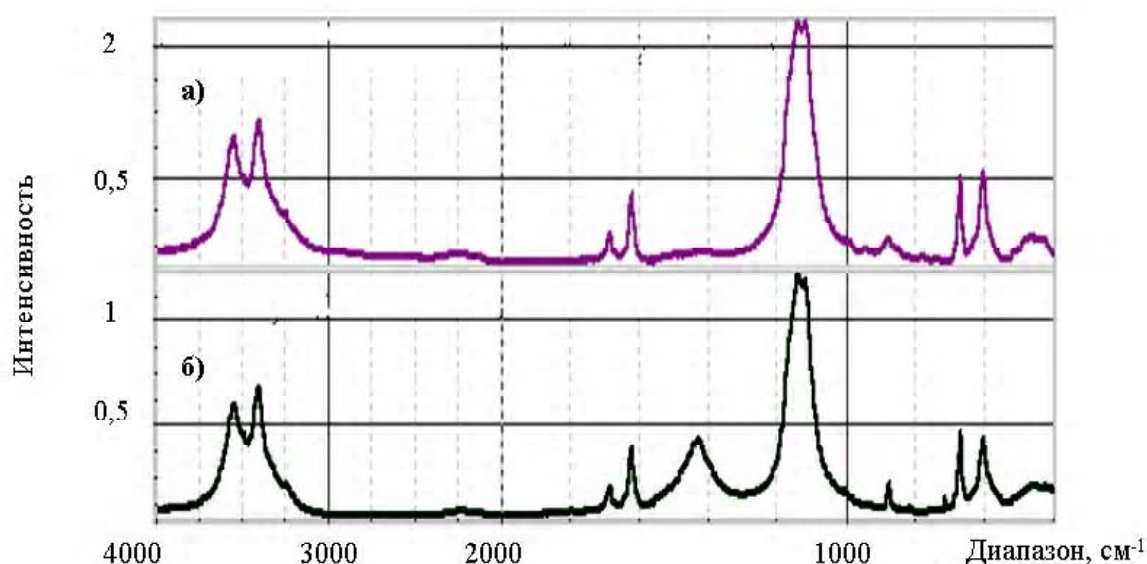


Рис. 2. ИК-спектры образцов мела пропитанных раствором медного купороса: а) на поверхности образца; б) в центре поперечного сечения.

за (II) был зафиксирован максимальный прирост микротвёрдости и снижение водопоглощения в ходе обработки пропиткой. Перед тем, как перейти к более детальному определению физико-механических характеристик, необходимо было провести химический анализ. Исследование влияния сульфатов меди, железа (II) и железа (III), цинка, хрома, марганца, на CaCO_3 , проводили с использованием образцов мела, мрамора и известняка методом ИК-фурье-спектроскопии.

Целью спектрального анализа было проследить распределение в образцах сульфат-ионов в зависимости от глубины их проникновения в образец и длительности обработки. Для сравнения были сняты спектры необработанного мела и гипса (рис. 1.). Для CaCO_3 в ИК-спектрах характерны полосы карбонат-иона CO_3^{2-} : очень интенсивная и широкая полоса около 1430 см^{-1} и слабые узкие полосы около 880 и 710 см^{-1} . Для $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в спектрах появляется сильная широкая полоса (с несколькими

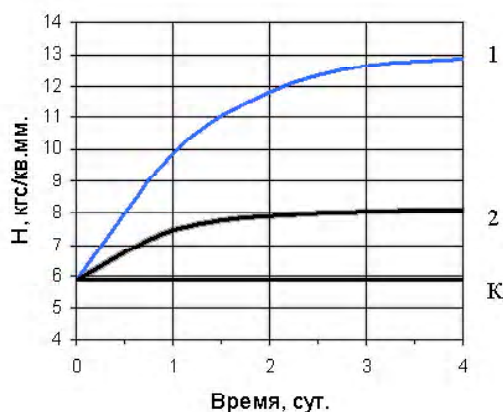
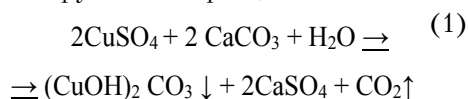


Рис. 3. Зависимость изменений микротвёрдости образцов известняка от времени обработки пропиткой. (1, 2 – растворы сульфатов меди и железа (II); К – необработанный образец; справа – уравнения регрессии).

максимумами) сульфат-иона SO_4^{2-} в области $1100\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ и две более слабые полосы около 600 и 670 см^{-1} . В диапазоне $3400\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ ИК-спектра гипса появляется полоса гидроксильной группы OH^- .

Водный раствор сульфата меди имеет характерный сине-голубой цвет. Эта окраска свойственна гидратированным ионам $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$, образующимся в результате первой стадии гидролиза. Наличие в растворе этого иона ведёт к образованию основной соли меди при погружении образца:



Образованный в результате реакции (1) гидроксикарбонат меди встречается в природе в виде минерала малахита, имеющего красивый изумрудно-зеленый цвет. Такой цвет и приобрёл образец мела в результате эксперимента.

Спектральный анализ соскоба, взятого с поверхности образца, показал наличие интенсивной полосы сульфат-иона в области $1100\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ при едва видимом присутствии иона CO_3^{2-} . Карбонат-ион постепенно проявляется к центру образца пропорционально затуханию диффузии раствора, о чём говорит пик около 1430 см^{-1} и слабые узкие полосы около 880 и 710 см^{-1} . Интенсивность полосы иона SO_4^{2-} , в

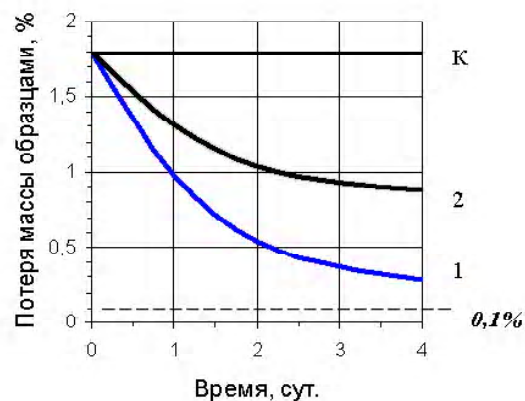
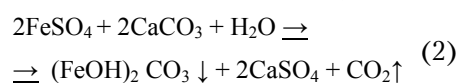


Рис. 4. Зависимость потери массы образцов мрамора от времени обработки пропиткой (1, 2 – серии, пропитанные растворами сульфата меди и железа (II); К – контрольная серия; справа – уравнения регрессии).

свою очередь, снижается. Такой характер спектральных кривых объясняет уменьшение насыщенности цвета в глубину образца. Для обоих спектров характерно наличие интенсивной полосы с двумя максимумами в диапазоне $3400\text{--}3550\text{ см}^{-1}$, свидетельствующей о наличии группы OH^- (рис. 2), подтверждающей образование гидроксикарбонатов.

В свою очередь, водный раствор железного купороса, благодаря гидроксо-ионам $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$, окрашен в оливковый цвет. Несмотря на окраску раствора, образец мела в ходе реакции ионного обмена (2) приобрёл оранжевый цвет, который после пребывания образца на воздухе стал близок к жёлто-бурому.



Таким образом, с помощью методов ИК-фурье-спектроскопии и рентгенодифракционной спектроскопии доказано химическое взаимодействие между растворами сульфатов и породообразующим минералом. Благодаря этому, следует ожидать улучшения эксплуатационных свойств обработанных карбонатосодержащих горных пород. Установлено также, что при обработке мела, мрамора и известняка насыщенными растворами медного и железного купоросов происходит изменение окраски поверхности этих материалов.

Увеличение показателей микротвёрдости для известняка иллюстрируется графиком (рис. 3).

Кислотостойкость обработанных пород также увеличилась, что иллюстрируется рис. 4: при испытании серий образцов мрамора, обработанных раствором сульфата меди, был получен показатель потери массы $\Delta m = 0,22\%$, близкий к требованиям ГОСТ 30629-99 для кислотостойких пород.

Экономический эффект от применения растворов сульфатов некоторых металлов для обработки поверхности камня был рассчитан с учётом затрат на приготовление растворов, затрат на их нанесение и периодичности обработки. Для сравнения была использована водоотталкивающая кремнийорганическая пропитка НМ-Н-МА производства Германии с отпускной ценой 23,5 € за килограмм. Полученные результаты показали, что стоимость

обработки камня растворами сульфатов некоторых металлов составляет не более 0,15 € за 1 м², в то время как обработка НМ-Н-МА обошлась в 7,1 € за 1 м².

Обоснована возможность повышения декоративных и эксплуатационных свойств изделий из карбонатных пород путём их поверхностной обработки сульфатами меди и железа (II) с образованием нерастворимых гидроксикарбонатов, которые заполняют поры и микродефекты, способствуя снижению пористости и повышению других физико-механических свойств обрабатываемого материала, а также улучшению декоративности.

Литература

1. "Химия: Учебник для вузов." Никольский А.Б., Суворов А.В. СПб.: Химиздат, 2001. – 512С.

Орлова Анжела Манвеловна працює професором, завідувачем кафедри "Прикладна хімія" Інституту будівництва і архітектури. Наукові інтереси: підвищення довговічності і декоративних властивостей кам'яних матеріалів, вживаних у будівництві.

Євсєєв Єгор Миколайович працює науковим співробітником кафедри "Прикладна хімія" Інституту будівництва і архітектури. Наукові інтереси: підвищення довговічності і декоративних властивостей кам'яних матеріалів, вживаних у будівництві.

Орлова Анжела Манвеловна работает профессором, заведующей кафедры "Прикладная химия". Научные интересы: повышение долговечности и декоративных свойств каменных материалов, применяемых в строительстве.

Евсеев Егор Николаевич работает научным сотрудником кафедры "Прикладная химия". Научные интересы: повышение долговечности и декоративных свойств каменных материалов, применяемых в строительстве.

Orlova Angela Manvelovna is Professor, Head of the Department of Applied Chemistry. Scientific interests: increase of longevity and decorative properties of stone materials applied in building

Evseyev Egor Nikolaevich is Scientist of the Department of Applied Chemistry. Scientific interests: increase of longevity and decorative properties of stone materials applied in building