

# Latvijas karbonātiežu izmantošanas iespējas kaļķu saistvielu ražošanai

Linda Krage<sup>1</sup>, Inta Barbane<sup>2</sup>, Ineta Rozenstrauha<sup>3, 1-3</sup> *Riga Technical University, Inese Sidraba, Latvian University*

**Kopsavilkums.** Darbā aprakstīti kaļķu saistvielu klasifikācijas principi, saistvielu iedalījums un reglamentētās īpašības atbilstoši saistošajiem standartiem. Raksturoti kaļķu saistvielu ražošanai Latvijā pieejamie nogulumiežu derīgo izrakteņu resursi. Izvērtējot eksperimentālās izpētes datus, savstarpēji salīdzināta romāncementa iegūšanas iespējas no dolomītmerģeļa un mākslīgā dolomīta-mālu izejvielu maisījuma. Secināts, ka no dolomīta-mālu maisījuma iespējams iegūt līdzvērtīgu saistvielu ar priekšrocībām nemainīga sastāva nodrošināšanai.

**Atslēgas vārdi:** gaisa kaļķi, hidrauliskie kaļķi, romāncements, dolomīts, dolomītmerģelis, dolomīta-mālu kompozītmateriāls.

## I. IEVADS

Viena no karbonātiežu derīgo izrakteņu izmantošanas iespējām ir kaļķu saistvielu ieguve. Apdedzinot dabīgos karbonātiežus, iespējams iegūt pēc īpašībām un pielietojuma dažādus kaļķu saistvielu veidus. Karbonātiežu ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva pamatā ir kalcija un/vai magnija karbonāti un kalcīta un/vai dolomīta minerāli. Kā izejvielas kaļķu saistvielu iegūšanai izmantojami tādi karbonātus saturoši nogulumieži kā kaļķakmens un dolomīts [1].

Latvijā kaļķu saistvielas izmantotas jau kopš XII-XIII gs. gan mūrjavām un apmetumam, gan dekoratīvajam apmetumam, arhitektonisko dekoru veidojumiem un lējumiem. Senie meistari zināšanas par kaļķu saistvielām uzkrāja pakāpeniski, empīriskā pieredzē, un nodeva tās tālāk no paaudzes paaudzē. Attīstoties portlandcimenta ražošanai, kaļķu saistvielu izmantošana pakāpeniski samazinājās līdz ar zināšanām par kaļķu saistvielu iegūšanu, saistvielu veidiem, īpašībām un pielietojumu. Ja citās Eiropas valstīs - Anglijā, Francijā, Itālijā, Spānijā, neraugoties uz mākslīgā cementa industrijas spiedienu, tomēr saglabājās vēsturiskās tradīcijas kaļķu saistvielu ražošanai un izmantošanai, tad Latvijā tās praktiski izzuda.

Mūsdienās Latvijā kaļķu saistvielu izmantošana būvniecībā praktiski vairs nenotiek, tās pilnībā ir aizstājis portlandcements. Kaļķu saistvielas tiek izmantotas tikai specifiskās nozarēs, piemēram, restaurācijā un videi draudzīgu ēku būvniecībā. Tomēr kaļķu saistvielu izmantošana nezaudē savu aktualitāti, jo, salīdzinot ar portlandcimentu, kaļķu saistvielu ražošanai ir zemāki energoresursu patēriņi, un tās ļauj „elpot” ēku sienu un mūru materiāliem, nodrošinot veselīgu mikroklimatu iekštelpās [2, 3].

Latvijā ir bagāti kaļķakmens un dolomīta derīgo izrakteņu krājumi [4, 5], kas, pareizi iegūti, apstrādāti un izmantoti, nodrošinātu kvalitatīvas izejvielas kaļķu saistvielu ražošanai. Vēsturiski kaļķu saistvielu īpašību nepastāvīgums, ko noteica

izejvielas ieža sastāva neviendabība, tika uzskatīts par pašsaprotamu. Mūsdienās iespējams veikt izejvielu kvalitātes kontroli un attiecīgi prognozēt iegūtās saistvielas īpašības. Tomēr arī reglamentētās atbilstības prasības kaļķu saistvielām mūsdienās ir atšķirīgas no vēsturiskajām, praktiski reglamentējot gala produktam pastāvīgu īpašību nemainību.

## II. KAĻĶU SAISTVIELU VĒSTURISKĀ KLASIFIKĀCIJA UN HIDRAULISKUMA TEORIJA

Vēsturiskā un mūsdienās lietotā kaļķu saistvielu klasifikācija sniegta attiecīgi 1. un 2. tabulā. Ar zināmām atkāpēm abos gadījumos kaļķu saistvielu iedalījuma pamatā ir kaļķa ķīmiskais sastāvs un tā reakcijas īpašības nonākot kontaktā ar ūdeni (reakcija veldzēšanas procesā).

Kaļķu saistvielas tiek iedalītas divās grupās – 1) gaisa kaļķi (pazīstami arī kā kalcija kaļķi vai baltaļķi) un 2) hidrauliskie kaļķi.

### A. Gaisa kaļķi

Gaisa kaļķi pēc ķīmiskā sastāva ir kalcija oksīds (CaO) un/vai hidroksīds (Ca(OH)<sub>2</sub>), un atkarībā no izejvielas ieža sastāva var saturēt arī magnija oksīdu (MgO) un/vai hidroksīdu (Mg(OH)<sub>2</sub>).

Treknie un liesie gaisa kaļķi tiek iegūti, apdedzinot kaļķakmeni, kas satur 0-5% magnija karbonāta [1]. Kaļķu saistvielu galvenā sastāvdaļa ir kalcija oksīds dedzinātajiem kaļķiem un kalcija hidroksīds veldzētajiem kaļķiem.

Ja gaisa kaļķi satur MgO, tad tie tiek klasificēti kā magneziālie un/vai dolomītkaļķi. Magneziālie kaļķi tiek iegūti, apdedzinot magneziālus kaļķakmeņus, kas satur 5-35% magnija karbonātu, savukārt dolomītkaļķus iegūst, apdedzinot dolomītu, kas satur 35-48% magnija karbonāta [1].

Gaisa kaļķi saistās un cietē gaisā karbonizācijas procesā, piesaistot gaisā esošo CO<sub>2</sub>. Magneziālie un dolomītkaļķi parasti ir nehidrauliski, tomēr dažreiz tiem var būt vāji hidrauliskas īpašības [1]. No nogulumiežiem gaisa kaļķu izejvielas ir kaļķakmens un dolomīts, un kaļķakmens-dolomīts pārejas iežu tipi.

### B. Hidrauliskie kaļķi

Kaļķi pēc ķīmiskā sastāva atkarībā no izejvielas ieža sastāva bez kalcija un magnija oksīdiem vai hidroksīdiem var saturēt arī mālvienas, kas saistvielai piedod hidrauliskas īpašības. Kaļķu saistvielu hidrauliskuma teoriju 1818. gadā formulēja franču zinātnieks *L. J. Vicat* [1,6,7], konstatējot, ka, ja izejvielas kaļķakmens saturēs Si, Al un Fe oksīdus, tiks iegūtas kaļķu saistvielas, kas saistīsies un cietēs gan gaisā, gan

1. TABULA

KAĻĶU SAISTVIELU VĒSTURISKAIS IEDALĪJUMS UN SAISTVIELU VEIDU RAKSTUROJUMS [1]

Saistvielu iedalījums		Atbilstība EN 459-1	Aktīvo mālvieļu saturs	Saistīšanās laiks ūdenī	Veldzēšanās laiks	Izplešanās veldzējot	Tipiskās krāsas
Gaisa kaļķi	Treknie	Kalcija kaļķi (CL)	<6%	Nesaistās	ļoti ātrs	ievērojama, 2-3 reizes	Balta
	Liesie		<12%	nesaistās	ātrs	plaša	Balta, smilškrāsas
	Magneziālie	Dolomītkalķi (DL)	30%	nesaistās	ļoti lēns	var būt ievērojama	Balta, smilškrāsas
Hidrauliskie kaļķi	Vāji hidrauliski	Dabīgie hidrauliskie kaļķi (NHL2)	<12%	>20 dienas	lēns	niecīga	Smilškrāsas, blāvi pelēka
	Vidēji hidrauliski	Dabīgie hidrauliskie kaļķi (NHL3,5)	12-18%	15-20 dienas	lēns	niecīga	Blāvi pelēka, blāvi dzeltenbrūna
	Stipri hidrauliski	Dabīgie hidrauliskie kaļķi (NHL5)	18-25%	2-4 dienas	ļoti lēns	niecīga	Pelēka, tumši pelēka, brūna
	Dabīgie cementi	-	30-40%	12 stundas	ļoti lēns	niecīga	No gaišas līdz tumši brūnai

2. TABULA

HIDRAULISKO KAĻĶU SAISTVIELU KLASIFIKĀCIJA, REGLAMENTĒTĀS ĶĪMISKĀS ĪPAŠĪBAS UN SPIEDES STIPRĪBA PĒC EN 459-1:2010

Saistvielu klasifikācija			Reglamentētās prasības							
			Ķīmiskais sastāvs, masas%				Spiedes stiprība, MPa			
Nosaukums		Apzīmējums	Kopējais CaO+MgO	Aktīvais kaļķis <sup>1</sup>	MgO	CO <sub>2</sub>	SO <sub>3</sub>	pēc 7 dienām	pēc 28 dienām	
Būvkaļķi (Building lime)	Gaisa kaļķi (Air lime)	Kalcija kaļķi (Calcium lime)	CL 90	≥ 90	≥ 80	≤ 5	≤ 4	≤ 2	X	X
			CL 80	≥ 80	≥ 65	≤ 5	≤ 7	≤ 2	X	X
			CL 70	≥ 70	≥ 55	≤ 5	≤ 12	≤ 2	X	X
		Dolomītkalķi (Dolomitic lime)	DL 90-30	≥ 90	X	≥ 30	≤ 6	≤ 2	X	X
			DL 90-5	≥ 90	X	> 5	≤ 6	≤ 2	X	X
			DL 85-30	≥ 85	X	≥ 30	≤ 9	≤ 2	X	X
	DL 80-5		≥ 80	X	> 5	≤ 9	≤ 2	X	X	
	Kaļķi ar hidrauliskām īpašībām (Lime with Hydraulic properties)	Dabīgie hidrauliskie kaļķi (Natural Hydraulic lime)	NHL2	X	≥ 35	X	X	≤ 2	-	≥ 2 ... ≤ 7
			NHL3,5	X	≥ 25	X	X	≤ 2	-	≥ 3,5 ... ≤ 10
			NHL5	X	≥ 15	X	X	≤ 2	≥ 2	≥ 5 ... ≤ 15
		Sintezētie kaļķi (Formulated lime)	FL A (2, 3,5, 5)	X	≥ 40 ... < 80	X	X	≤ 2	-	≥ 2 ... ≤ 7
			FL B (2, 3,5, 5)	X	≥ 25 ... < 50	X	X	≤ 2	-	≥ 3,5 ... ≤ 10
			FL C (2, 3,5, 5)	X	≥ 15 ... < 40	X	X	≤ 2	≥ 2	≥ 5 ... ≤ 15
		Hidrauliskie kaļķi (Hydraulic lime)	HL2	X	≥ 10	X	X	≤ 3	-	≥ 2 ... ≤ 7
			HL3,5	X	≥ 8	X	X	≤ 3	-	≥ 3,5 ... ≤ 10
HL5			X	≥ 4	X	X	≤ 3	≥ 2	≥ 5 ... ≤ 15	

X – standarts attiecīgo īpašību nereglamentē

<sup>1</sup> – Aktīvais kaļķis CL grupai ir CaO neveltzētajiem kaļķiem un Ca(OH)<sub>2</sub> veldzētajiem kaļķiem; NHL, FL un HL grupai - Ca(OH)<sub>2</sub>

ūdēns klātbūtnē. L. J. Vicat ieviesa terminu „hidrauliskie kaļķi” un klasificēja kaļķu saistvielas saskaņā ar to hidrauliskuma indeksu, kas ir attiecība starp mālvieļu piemaisījumiem un kaļķi.

Tā kā hidraulisko kaļķu izejvielu iezis satur mālvieļas, tad, to apdedzinot, daļa kalcija oksīda saistās ar mālvieļās esošajiem Si, Al un Fe oksīdiem, veidojot dikalcija silikātu (2CaO·SiO<sub>2</sub>), kalcija aluminātu (CaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) un dikalcija ferītu (2CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Tie ir savienojumi, kas nodrošina saistvielai hidrauliskās īpašības – tie ķīmiski reaģē ar ūdeni, veidojot stabilus un nešķīstošus hidrātus. Jo vairāk izejvielas iezis satur mālvieļas, jo iegūtajā produktā ir mazāk brīvā kalcija oksīda. Tādi kaļķi veldzējas sliktāk, bet labākas ir to hidrauliskās īpašības. Pretēji gaisa kaļķiem, kas saistās un

cietē tikai karbonizācijas procesā, hidrauliskās saistvielas saistās un cietē, arī ķīmiski reaģējot ar ūdeni. Tradicionāli hidraulisko kaļķu izejvielas ir SiO<sub>2</sub> vai mālvieļas saturoši kaļķakmeņu litoloģiskie tipi [1].

Dabīgos cementus, kuru terminoloģija variē atkarībā no reģiona, var definēt kā saistvielas, kas iegūtas, apdedzinot ar mālvieļām bagātus kalcija karbonātu saturošus iežus. No vienas puses dabīgo cementu saistvielas maz atšķiras no stipri hidrauliskajiem kaļķiem, bet, ja izejvielas iezī procentuālais Si, Al un Fe oksīdu saturs ir ļoti augsts attiecībā pret kalcija karbonātu, dabīgie cementi vairs neatbilst kaļķu saistvielu definīcijai [1]. Latvijā savulaik ražots un izmantots romāncements, kas tika iegūts no vietējā nogulumieža dolomītmerģeļa [4].

Runājot par saistvielu hidrauliskumu, jāpievērš uzmanība, ka ne vienmēr sacietējušai javai, kuras saistīšanās un cietēšana notikusi hidrauliski, tikušas izmantotas hidrauliskās saistvielas. Javas hidraulisku saistīšanos un cietēšanu var nodrošināt arī gaisa kaļķu saistvielas, kam pievienotas hidrauliskās piedevas, piemēram, pucolāna piedevas. Minētajā gadījumā nevar runāt par hidrauliskām saistvielām, bet gan par saistvielu hidraulisku saistīšanos un cietēšanu.

### III. KAĻĶU SAISTVIELU KLASIFIKĀCIJA UN REGLAMENTĒTĀS ĪPAŠĪBAS PĒC EN 459-1:2010

Mūsdienās Eiropas valstīs kaļķu saistvielu atbilstības novērtēšana tiek veikta saskaņā ar Eiropas standartu EN 459-1:2010 [8]. Arī Latvijā ir spēkā nacionalizētais Eiropas standarts LVS EN 459-1:2010. Standarts nav tulkots latviešu valodā un priekšroka dodama oriģinālajam tekstam angļu valodā. Analizējot standartu dotā darba ietvaros, tiek lietota autoru interpretācija par atbilstošāko tulkojumu latviešu valodā, kas nav uzskatāma par oficiālu terminoloģiju. Tāpēc saistvielu klasifikācijas termini sniegti gan latviešu, gan angļu valodā.

Eiropas standarts nereglamentē kaļķu saistvielu izejvielas un iegūšanas tehnoloģiju, bet klasificē kaļķu saistvielas, attiecīgi katrai grupai nosakot reglamentētās īpašības (sk. 2. tabulu). Standartā kaļķu saistvielu klasifikācijā ir saglabāts iedalījums gaisa kaļķos un hidrauliskajos kaļķos.

#### A. Gaisa kaļķi

Gaisa kaļķi tiek iedalīti divās grupās – 1) kalcīta kaļķi (CL), Latvijā tiek lietots arī nosaukums „baltkaļķi” un 2) dolomītkaļķi (DL). Katrai grupai iespējami divu tipu kaļķi – 1) neveltzētie kaļķi (*quicklime*) un 2) veldzētie kaļķi (*hydrated lime*).

##### Kalcija kaļķi (CL).

Kalcija kaļķiem reglamentētais CaO un MgO kopīgais saturs ir 70-90 %, bet MgO saturs  $\leq 5$  %. Var secināt, ka, lai iegūtu atbilstošu saistvielu, kā izejviela izmantojams kaļķakmens ar kalcīta (CaCO<sub>3</sub>) saturu vismaz 90%.

CO<sub>2</sub> saturs kalcija kaļķos ir saistīts ar karbonāta disociāciju jeb dekarbonizāciju (kas notiek pēc reakcijas CaCO<sub>3</sub> → CaO+CO<sub>2</sub>), un tā daudzums atkarīgs no kaļķakmens apdedzināšanas kvalitātes. Savukārt SO<sub>3</sub> piemaisījumi, kuru daudzums tiek ierobežots, var būt saistīti gan ar izejvielu kvalitāti, gan izmantotā kurināmā veidu un apdedzināšanas tehnoloģiju (viens no SO<sub>3</sub> avotiem var būt izmantotais kurināmais).

Kalcija kaļķiem tiek reglamentēts arī aktīvā kaļķa daudzums (sk. 2. tabulu), jo atkarībā no izmantotās kaļķakmens apdedzināšanas un kaļķu iegūšanas tehnoloģijas ne viss CaCO<sub>3</sub> pilnībā disociē, veidojot aktīvo Ca oksīdu. Aktīvā CaO daudzuma noteikšana rekomendējama praksē kā papildus garantija tam, ka konkrētais iegādātais produkts atbilst norādītajai kalcija kaļķu klasei un produkta fasēšanas, transportēšanas un uzglabāšanas laikā tā īpašības nav mainījušās.

##### Dolomītkaļķi (DL).

Dolomītkaļķiem tiek reglamentēts kopējais CaO un MgO saturs, kas pieļaujams 80-90% robežās, bet atšķirībā no kalcija kaļķiem netiek reglamentēts aktīvā kaļķa saturs. Iespējams, tas saistīts ar to, ka dolomītkaļķi veldzējas ievērojami lēnāk nekā kalcija kaļķi, tāpēc aktivitātes noteikšana ar vienkāršotām metodēm dod subjektīvus rezultātus.

Dolomītkaļķi tiek iedalīti četrās klasēs, kas, vadoties pēc reglamentētā MgO satura, iegūstamas atkarībā no izejvielas ieža – attiecīgajiem kaļķakmens un dolomīta litoloģiskajiem tiem.

Gaisa kaļķiem atkarībā no to tipa - veldzēti vai neveltzēti kaļķi, tiek reglamentētas arī fizikālās īpašības, kuru noteikšana veicama saskaņā ar norādītajām testēšanas metodēm pēc EN normām.

#### B. Kaļķi ar hidrauliskām īpašībām

Ja gaisa kaļķu gadījumā Eiropas standartā nav būtiskas atšķirības no vēsturiskās klasifikācijas, tad hidraulisko kaļķu grupā ir ieviestas izmaiņas, piemēram, iekļautas tādas saistvielu grupas, kas satur arī portlandcementu. Pēc vēsturiskās klasifikācijas principiem minētās saistvielas nemaz nebūtu attiecināmas uz kaļķu saistvielām.

Hidrauliskie kaļķi tiek iedalīti 3 grupās, katrai grupai tiek reglamentētas ķīmiskās īpašības (aktīvā kaļķa saturs), stiprība spiedē un fizikālās īpašības.

##### Dabīgie hidrauliskie kaļķi (Natural hydraulic lime) - NHL.

Dabīgie hidrauliskie kaļķi tiek definēti kā kaļķi ar hidrauliskām īpašībām, kas iegūti, apdedzinot vairāk vai mazāk mālainus vai SiO<sub>2</sub> saturošus kaļķakmeņus. Šiem kaļķiem saistīšanās un cietēšana notiek hidrauliski un karbonizācijas procesā. Standarts nosaka, ka 1) saistvielai hidrauliskās īpašības piedod tikai un vienīgi dabīgās izejvielas ķīmiskais sastāvs, 2) dabīgie hidrauliskie kaļķi nesatur nekādas piedevas.

##### Sintezētie kaļķi (Formulated lime) - FL.

Sintezētie kaļķi ir kaļķi ar hidrauliskām īpašībām, kas pamatā sastāv no gaisa kaļķiem (CL) un/vai dabīgiem hidrauliskiem kaļķiem (NHL) ar pievienotām hidrauliskām un/vai pucolāna piedevām. Šiem kaļķiem saistīšanās un cietēšana arī notiek hidrauliski un karbonizācijas procesā. Kaļķa sastāvs jādeklarē saskaņā ar standartā norādītajām sastāvdaļām. Sintezēto kaļķu grupā tiek pieļauta cementa (CEM I, CEM II, CEM III), kā arī portlandcimenta klinkera pievienošana, līdz ar to, ja būvniecībā šo kaļķu izmantošana ir pieļaujama, tad restaurācijā FL markas hidrauliskās saistvielas labāk neizmanto.

##### Hidrauliskie kaļķi (Hydraulic lime) HL.

Hidrauliskie kaļķi tiek definēti kā saistviela, kas sastāv no kaļķa un citiem materiāliem, tādiem kā cements, domnu sārņi un pelni, kaļķakmens pildvielas un citi piemēroti materiāli. Saistviela saistās un cietē ūdenī, un atmosfēras oglekļa dioksīds sekmē cietēšanas procesu.

Līdzīgi kā FL markas hidrauliskajām saistvielām, arī HL tipa saistvielas ir piemērotas būvniecībā, bet nav izmantojamas restaurācijā.

Eiropas standarts neklasificē dabīgos cementus, var pieņemt, ka tie ietilpst klasifikācijā NHL5.

#### IV. KAĻĶU SAISTVIELU IZEJVIELAS

No dabīgajiem nogulumiežiem tradicionālās kaļķu saistvielas pēc ģeoloģiskās izcelsmes ir iežu rindas kaļķakmens-dolomīts dažādie litoloģiskie tipi, kurus apdedzinot iegūstamas gan gaisa kaļķu, gan hidraulisko kaļķu saistvielas, kā arī dabīgie cementi. Raksturīgāko kaļķu saistvielu veidu izplatība parasti ir saistāma ar konkrētajā reģionā pieejamiem izejvielu resursiem Latvijā būvkaļķiem pārsvarā tikušas izmantotas kaļķu saistvielas ar mālvielu saturu līdz pat 15% un vairāk [9-12]. Latvijas teritorijā ir plaši dolomīta derīgo izrakteņu resursi, kas ļauj netieši secināt, ka tieši dolomīts un tā paveidi ir raksturīgākās kaļķu saistvielu izejvielas. Šajā ziņā Latvija būtiski atšķiras no citām Eiropas valstīm, kur tradicionāli vēsturiski un arī mūsdienās izejviela kaļķu saistvielām ir kaļķakmens un tā paveidi [1,7].

Latvijā perspektīvākie dolomīta derīgo izrakteņu resursi lokalizēti Augšdevona nodaļas Daugavas, Pļaviņu un Stipinu svītu nogulumos, no kuriem lielāko un kvalitatīvāko resursu apjomus nodrošina Daugavas svītas nogulumi. Protams, jāreķinās, ka dolomīta atradņu derīgās slāņkopas parasti veido vairākiem litoloģiskajiem tipiem piederīgu dolomītu slāņu mija, un iegūt atsevišķi kādu no tiem ir gandrīz neiespējami. Reāli iegūstamās dolomītu masas kvalitāte ir atkarīga no atsevišķo tipu daudzuma attiecībām [4,5].

Pēc derīgo izrakteņu bilances datiem par 2011. gadu [13], dolomīta ieguve tika veikta 6 valsts nozīmes atradnēs un 17 atradnēs, kam nav valsts nozīmes atradnes statuss. Būvkaļķu, konkrēti dolomītkāļķu, ražošanai dolomīta ieguve tika veikta vienā atradnē „Kranciems”.

Ar mālvielām bagātus dolomītus (mālvielu saturs 25-30%) var izmantot romāncementa ražošanai. Atbilstoši dolomītu resursi Latvijā pieejami Augšdevona nodaļas Daugavas un Pļaviņu svītas atradnēs. Mūsdienās romāncementu Latvijā, līdzīgi kā citur Eiropā, vairs neražo. Tomēr dabīgā cementa saistviela ir nepieciešama gan vēsturisko ēku restaurācijā, gan zemākas kvalitātes betona gatavošanā. Par to liecina arī pašlaik Eiropā veiktie zinātniskie pētījumi un praktiskie romāncementa ražošanas atjaunošanas centieni [14,15].

No kaļķakmens derīgo izrakteņu krājumiem Latvijā lielākā praktiskā nozīme ir Perma sistēmas kaļķakmeņiem. Lielas atradnes sastopamas apmēram 800 km<sup>2</sup> platībā Latvijas dienvidrietumu daļā – rajonos ap Aucī, Saldu, Skrundu, Priekuli un Liepāju [4].

Kaļķu ražošanai derīgi izrakteņu krājumi izpētīti kopumā 9 atradnēs [13], no kurām 5 atradņu krājumi pēc to apjoma vērtējami kā atbilstoši rūpnieciskajai ražošanai (sk. 3. tabulu). Pēc ķīmiskā sastāva (sk. 3. tabulu) Latvijas kaļķakmeņi izmantojami kalcija kaļķu ražošanai, tomēr šodien Latvijā kaļķakmens netiek iegūts kaļķu saistvielu ražošanai. Kaļķakmens ieguve tiek veikta tikai vienā atradnē „Kūmas” [13], ko apsaimnieko SIA „Cemex”, izmantojot kaļķakmeni cementa ražošanai.

#### V. HIDRAULISKĀS KAĻĶU SAISTVIELAS NO DOLOMĪTA-MĀLU MAISĪJUMA

Hidrauliskās kaļķu saistvielas iespējams iegūt arī no karbonātieža un mālu mākslīga maisījuma [16]. Priekšrocības mākslīgā maisījuma izmantošanai ir iespēja nodrošināt pastāvīgu izejvielu sastāva nemainīgumu un gala produktu atbilstošas fizikālās un mehāniskās īpašības, koriģējot izejvielu savstarpējās attiecības. Iegūtās hidrauliskās kaļķu saistvielas var izmantot gan būvniecībā, gan vēsturisko būvju restaurācijā.

Lai veiktu salīdzinošu novērtējumu hidrauliskajiem kaļķiem, kas iegūti no dolomītmerģeļa un divkomponentu dolomīta-mālu maisījuma, tika izgatavotas paralēlas paraugu sērijas. Paraugu izgatavošanā lietotās izejvielas un to ķīmiskais sastāvs dots 4. tabulā.

Divkomponentu maisījums tika izgatavots attiecībā 76:24 (dolomīts : māli). Paraugu sērijas sagatavotas no pulverveida izejvielu maisījuma, pievienojot 10% ūdens un presējot ar 20 MPa spiedienu. Dolomītmerģelis tika apdedzināts gabalveidā. Pēc žāvēšanas paraugi tika apdedzināti dažādās temperatūrās no 650 līdz 1050°C (maksimālās temperatūras izturēšanas ilgums – 2 h), pēc tam dzesēti un veldzēti ar ūdeni.

Lai izvērtētu produktu ķīmiskās saistīšanās procesu, tika veikta kristālisko fāžu analīze pēc apdedzināšanas un pēc attiecīgi 3, 7 un 28 dienu hidratācijas.

Pēc apdedzināšanas abu saistvielu kristālisko fāžu sastāvs ir praktiski identisks - kvarcs (SiO<sub>2</sub>), kalcija oksīds (CaO), dikalcija silikāts (2CaO•SiO<sub>2</sub>), trikalcija alumināts (3CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), gelenīts (2CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•SiO<sub>2</sub>) un magnija oksīds (MgO).

Izpētē konstatēts, ka dikalcija silikāta un trikalcija alumināta kristalizācija sākas pie 800°C un intensīvi turpinās pie augstākām temperatūrām, dikalcija silikāta kristalizācijas maksimumu sasniedzot pie 950°C.

Arī pēc veldzēšanas gan vienkomentu, gan divkomponentu izejvielu maisījuma paraugos, noteiktas analogiskas kristāliskās fāzes – kalcīts, kvarcs, periklāzs, portlandīts, brusīts, gelenīts, dikalcija silikāts un kalcija hidroalumināts (skat. 1.attēlu).

Salīdzinot rentgenifrakcijas ainu pēc apdedzināšanas, konstatēts, ka vienīgā atšķirība starp izejvielu paraugu sastāviem pēc apdedzināšanas ir brīvā kalcija oksīda daudzums, kas ir lielāks dolomīta-mālu maisījuma izejvielas gadījumā. Iespējams, tas ir saistīts ar to, ka divkomponentu maisījums nav tik homogēns un kompakts kā dabiskais mālainais izeis.

Rentgenfāžu analīze liecina, ka veldzēšanās procesā kalcija hidroalumināta (turpmāk – CAH) veidošanās notiek strauji, process ir beidzies pāris stundu laikā. Rentgenfāžu analīzē konstatētā CAH kristāliskā fāze ir 4CaO•Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>•13H<sub>2</sub>O. Cementa minerālu hidratācijas produkti rentgenfāžu analīzē ir grūti identificējami, jo CAH ir sīkkristāli vai arī paliek amorfi, savukārt dikalcija silikāta hidratācijas produkti ir gēlveida.

3. TABULA

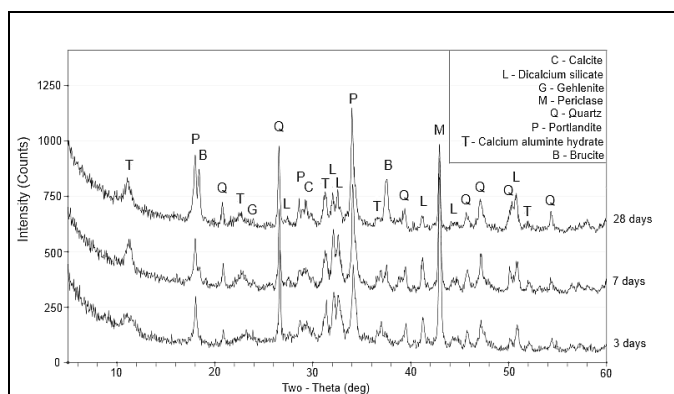
KAĻĶU RAŽOŠANAI IZPĒTĪTĀS KAĻĶAKMENS ATRADNES [13]

Atradnes	Krājumi, milj.m <sup>3</sup> [13]	Kaļķakmens ķīmiskais sastāvs, masas% [4]							
		CaO	MgO	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MgCO <sub>3</sub>
Kūmas, valsts nozīmes atradne	60,24	51,84	1,49	2,38	0,47	0,46	0,08	92,57	3,07
Nīgrande	1,05+0,57	53,60	0,85	0,85	0,34	0,43	0,18	95,66	1,78
Auce-1967, valsts nozīmes atradne	29,15	Piezīmes. Tabulā iekļautas tikai tās atradnes, kuru izpētītie krājumi (A kategorijas) ir ≥1 milj.m <sup>3</sup> . Uzrādītie krājumi ir pēc derīgo izrakteņu datiem uz 01.01.2012.							
Saldus	6,70								
Kursiši	113,2								

4. TABULA

HIDRAULISKO KAĻĶU SAISTVIELU IZEJVIELAS, MASAS %

Komponentes	Izejvielas		
	Dabīgs iezis	Dolomīta-mālu maisījums	
	Dolomītmerģelis (Džūkste)	Dolomītmitli (SIA „Saulkalne-S”, dolomīta atradne „Kranciems”, Ikšķiles novads, Ogres rajons, devona sistēmas nogulumi)	Māli (atradne „Spartaks”, Ozolnieku novads, Cenu pagasts, kvartāra sistēmas nogulumi)
Karsēšanas zudumi pie 1000° C	37,87	38,87	11,62
CaO	25,87	27,88	9,04
MgO	16,15	17,83	3,48
SiO <sub>2</sub> (nešķīstošais un šķīstošais)	13,26	8,47	49,52
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,77	4,92	14,84
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,85	0,58	5,07
Na <sub>2</sub> O	0,03	0,11	0,50
K <sub>2</sub> O	0,10	0,21	3,39



1.att. Pie 900°C apdedzināta divkomponenta dolomīta-mālu maisījuma rentgenifrakcijas aina pēc 3, 7 un 28 dienu hidratācijas. Apzīmējumi: C – kalcīts, L – dikalcija silikāts, G – gelenīts, M – periklāzs, Q – kvarcs, P – portlandīts, T – kalcija hidroalumināts, B – brusīts.

Izpētē konstatēts, ka pēc 28 dienu hidratācijas,  $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$  daudzums ir augstāks paraugos, kas apdedzināti pie temperatūras  $\geq 900^\circ\text{C}$ . Kalcija alumināta hidratācija noris ātri, par ko liecina intensīva siltuma izdalīšanās javas iekļaušanas laikā. Pēc 3 dienu hidratācijas kalcija alumināts jau ir pilnībā hidratējies (skat. 1.att.).

Savukārt dikalcija silikāta hidratācija notiek ievērojami lēnāk un pat pēc 28 dienām paraugi joprojām satur ievērojamu daudzumu nehidratēta silikāta.

Cementa minerālu veidošanās sākas pēc dolomīta disociācijas, izdaloties brīvajam CaO. Ar DTA analīzes palīdzību noteikts, ka šis process sākas jau pie  $777^\circ\text{C}$  temperatūras, kas sakrīt arī ar rentgenfāžu analīzē

identificētajām dikalcija silikāta un trikalcija alumināta kristālisko fāžu veidošanos virs  $800^\circ\text{C}$  temperatūras.

Apdedzināšanas temperatūras virs  $900^\circ\text{C}$  nav piemērotas kvalitatīvu hidraulisko kaļķu saistvielu iegūšanai no dolomīta-mālu maisījuma, jo veidojas neaktīvais MgO (periklāzs), kas lēni hidratējas un var izraisīt defektus javā jau pēc tās iestrādāšanas. Savukārt, apdedzinot paraugus pie temperatūrām virs  $850^\circ\text{C}$ , veidojas gelenīts, kam nav hidraulisku īpašību, un līdz ar to hidraulisko kaļķu saistvielās tas nav vēlams. Lai iegūtu hidraulisku kaļķu saistvielas no dolomīta-mālu maisījuma, optimālā apdedzināšanas temperatūra ir robežās  $800 - 850^\circ\text{C}$ .

## VI. SECINĀJUMI

No Latvijas karbonātiežiem kā izejvielas kaļķu saistvielu iegūšanai izmantojami kaļķakmeņi un dolomīti, kurus apdedzinot iespējams iegūt gan gaisa kaļķus, gan dabīgos hidrauliskos kaļķus, kas atbilstu LVS EN 459-1:2010 klasifikācijai un reglamentētajām īpašībām.

Vienlīdz kvalitatīvus dabīgos hidrauliskos kaļķus iespējams iegūt gan no mālainiem iežiem (dolomītmerģeļa), gan no dolomīta-mālu izejvielu maisījuma. Dolomīta-mālu izejvielu maisījuma priekšrocības ir iespēja modelēt izejvielu sastāvu un gala produkta īpašības, vienlaicīgi nodrošinot iegūtās saistvielas īpašību nemainību.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] Ashurst J., *Mortars, Plaster and Renders in Conservation*. Ecclesiastical architects' and surveyors' association, 2002. 107 lpp.
- [2] Davidovits J., *Geopolymer Chemistry and Applications*. Saint-Quentin, FR: Geopolymer Institute, 2nd ed., 2008

- [3] Preparation and use of lime mortars, Historic Scotland Technical Advice Note 1, Historic Scotland, 1995, 60 pp
- [4] **Kuršs V., Stīnkule A.** *Latvijas derīgie izrakteņi*. Rīga: Latvijas Universitāte, 1997. 200 lpp.
- [5] **Kondratjeva S., Hodireva V.**, *Latvijas dolomīti*. Rīga: Valsts ģeoloģijas dienests, 2000. 79 lpp.
- [6] **Sommain D.**, Use of Prompt Natural Cement in Mixes with natural Hydraulic Limes. Technical Specifications. *In: The Louis Vicat Technical Center Materials and Microstructures Laboratory, Special Binders Section*. 2006, p 1-21
- [7] **Cowper A. D.**, *Lime and Lime Mortars*, Building Research Establishment, reprinted Donhead Publishing, 2005. 81 lpp.
- [8] EN 459-1:2010 „Building lime – Part 1: Definitions, specifications and conformity criteria”
- [9] **Drdacky M., Slizkova Z., Valek J., Zeman A., Michoinova D., Krage L., Bokan Bosiljkov V.**, Historic mortars – inspiration for high performance restoration materials. *In: Proceedings of the 7<sup>th</sup> European Conference “SAUVEUR”, Prague, Czech Republic, 2006, Vol.2, pp 956-959*
- [10] **Krage L., Vitina I., Micekveica L., Lagzdina S.**, *The Research of Historical Binders of Rauna Castle (Latvia) Motivated for Restoration*. 16. Internationale Baustofftagung IBAUSIL, Weimar, Germany, 2006, Vol.2, pp 1257 – 1264
- [11] **Krage L.**, *Research and Investigation of Historic Materials in Latvia*. European research on Cultural heritage. State-of-the-Art Studies. Proceedings of the ARCCIHHP Workshops supported from the EC 5<sup>th</sup> FP Project N<sup>o</sup> ICA1-CT-2000-70013. Prague, ITAM 2004, Vol.3,123- 131
- [12] **Krāģe L., Vitiņa I.**, *Saistvielu izpēte Latvijas vēsturiskajās būvēs: īss pašreizējā stāvokļa raksturojums*. 7. Baltijas valstu restauratoru triennāle, Konferenču materiāli. Latvijas Restauratoru Biedrība, Rīga, ISBN 9984-751-90-2, 2005, 47.-52.lpp. (angļu val. 204.-209.lpp)
- [13] <http://www.meteo.lv>, Profesionālā informācija-Tematiskie pārskati un ziņojumi-Ģeoloģija-Derīgo izrakteņu un pazemes ūdeņu krājumu bilances; <http://mapx.map.vgd.gov.lv:8082/Cadaster>
- [14] **Kozłowski R., Adamski G., Mucha D.**, 2004. Roman cements – key materials in effectively restoring the built heritage of the 19th century/early 20th century. *In: RTU zinātniskie raksti, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, Rīga, Latvia, 2004, Vol. 8, 102-109.*
- [15] **Weber J., Gadermayr N., Kozłowski R. et al.**, Microstructure and mineral composition of Roman cements produced at defined calcination conditions. *Mater. Char.*, 2007, No 58, p.1217-1228
- [16] **Barbane, I., Sedmale, G., Dzene, L.**, Dolomīta – mālu maisījumu izpēte romāncementa izstrādei. RTU zinātniskie raksti Scientific Journal of Riga technical university, material Science and Applied Chemistry, Vol.24. RTU izdevniecība, Rīga, 2011. 35.-38. lpp.

**Linda Krage** – Dr. sc. ing. (1999), asoc. prof. in Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry, Institute of Silicate Materials. Author of more than 75 publications in the field of inorganic binders, ceramics, concrete and restoration. Main outputs of glass-ceramic materials are protected in 2 patents of Latvia.  
Address: Azenes str. 14/24, Rīga, LV-1048, LATVIA,  
Phone: + 371 67089277, Fax: + 371 67615765  
E-mail: linda@ktf.rtu.lv

**Inese Sidraba** – Dr.sc.ing. (2006), researcher in Latvian University, Faculty of Geography and Earth Sciences, Department of Geology and stone conservator in SIA “Slēgākments”.

**Inta Barbane** is the 2nd year master’s student in Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry, studying at chemical technology program. For five years she has been working in the Laboratory of Chemical Analysis of Silicates in the Institute of Silicate materials, Faculty of Material Science and Applied Chemistry. The main direction of the work is dedicated to restoration of the stone materials.

**Ineta Rozenstrauha** - Dr.sc.ing. (1999), asoc. prof. in Riga Technical University, Institute of Applied Chemistry. Author of more than 70 publications in the field of glass-ceramics production from various type of industrial waste. Main outputs of glass-ceramic materials are protected in 3 patents of Latvia.  
Address: Azenes Str. 14/24, LV- 1048, Rīga, Latvia  
Phone: + 371 67089277, Fax: + 371 67615765  
E-mail: ineta@ktf.rtu.lv

#### **Linda Krage, Inese Sidraba, Inta Barbane, Ineta Rozenstrauha. Carbonate Rocks Providing the Raw Material for Lime in Latvia**

The given paper describes the historical classification of lime based binders, the theory of hydraulicity as well as the current classification principles, classification and regulated properties of lime binders according to LVS EN 459-1:2010. Mineral resources of Latvian carbonate rocks applicable for the production of lime binders are described. Historically for the building lime in Latvia the lime binders with clay content up to 15 % have been used. In Latvia there are abundant dolomite mineral resources, what allows indirectly to conclude that particularly dolomite and its lithological varieties like dolomite marl were the most characteristic historical raw material for lime binders. From Latvian carbonate rocks, both limestone and dolomite are appropriate as the raw materials, after burning yielding air or hydraulic lime corresponding to LVS EN 459-1:2010 by their classification and properties. In order to compare the properties of hydraulic binder obtained from carbonate rocks (dolomite marl) and artificial dolomite – clay mixture, parallel sample series were prepared. Evaluation of chemical setting process was carried out by analyses of crystalline phases (XRD) after burning and during hydration. According to the data obtained during experimental studies it is possible to conclude that hydraulic lime with equal properties could be obtained from both natural, clay containing dolomite (dolomite marl) and from the mixture of dolomite and clay. The advantage of artificial mixture of raw materials is the possibility to simulate both the composition as well the properties of end product.

#### **Линда Краге, Инта Барбане, Инета Розенштрауха, Инесе Сидраба. Карбонатные породы Латвии как сырьё для известковых вяжущих**

В работе дано описание принципов классификации известковых вяжущих и регламентированных свойств вяжущих согласно стандарту LVS EN 459-1:2010, а также охарактеризованы седиментарные горные породы Латвии, используемые для производства вяжущих. Исторически для строительных растворов в Латвии использовались известковые вяжущие с содержанием глины до 15% и больше. На территории Латвии широко распространены объёмные ресурсы доломитовых горных пород, что даёт возможность сделать выводы, что именно доломит и его разновидности являются самым характерным сырьём для известковых вяжущих. От латвийских карбонатных пород как сырьё для известковых вяжущих можно использовать доломит и также известковый камень, обжигом которых возможно получить воздушную известь, а также гидравлическую известь, которая бы соответствовала классификации и свойствам стандарта LVS EN 459-1:2010. Ссылаясь на даты экспериментального исследования, взаимно сравнивались возможности получения гидравлических вяжущих, используя карбонатные породы и искусственную смесь доломита и глины. Натурально гидравлическую известь с одинаковым качеством и свойствами возможно получить от глинистых пород - доломитового мергеля, а также при использовании искусственной смеси доломита и глины. С помощью рентгеновского анализа доказано, что кристаллографические фазы после обжигания и гашения идентичны в обоих случаях. Преимуществом смеси доломита-глины является возможность моделировать состав сырья и готового продукта, сохраняя свойства вяжущего постоянного качества.