

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Silikātu materiālu institūts

Inta KIRILOVIČA

Doktora studiju programmas “Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**HIDRAULISKAS JAVU SAISTVIELAS
IZSTRĀDE DOLOMĪTA
ROMĀNCEMENTA OBJEKTU
RESTAURĀCIJAI**

Promocijas darbs

Zinātniskā vadītāja:

Dr. sc. ing.

Linda KRĀĢE

Rīga 2016

ANOTĀCIJA

Promocijas darbā pētīta hidrauliskas javu saistvielas sintēze sistēmā māls – dolomīts, kas saderīgu ķīmisko un fizikālo īpašību dēļ būtu piemērota vēsturiskās saistvielas – dolomīta romāncementa – restaurācijai. Promocijas darbs sastāv no ievada, trīs galvenajām nodaļām (Literatūras apskats, Metodika un Eksperimentālie rezultāti un to izvērtējums), secinājumiem, darbā izmantotās literatūras saraksta un pielikumiem. Literatūras apskatā apkopota informācija no literatūras avotiem, kas izdoti laika periodā no 20. gs. 30. gadiem līdz 2015. gadam. Tajā sniegtas ziņas par romāncementu – nozīmīgu vēsturisku hidraulisku saistvielu, tā ražošanu un īpašībām. Atsevišķi izklāstīta dolomīta romāncementa vēsture Latvijā, kā arī dolomīta saistvielu īpatnības, kas tās atšķir no kaļķakmens saistvielām. Otrajā daļā aprakstīta paraugu sagatavošanas gaita un metodes, kas izmantotas promocijas darba mērķa sasniegšanai. Darba eksperimentālās daļas pirmā nodaļa veltīta senu Latvijas hidraulisku mūrjavu raksturošanai. Noteikts vairāku raksturīgu Latvijas vēsturisku objektu mūrjavu ķīmiskais sastāvs. Otrajā nodaļā pētīta dolomīta romāncementam atbilstoša materiāla eksperimentāla sintēze no dolomīta miltu un mālu maisījuma ar mērķi iegūt vēsturiskajām mūrjavām piemērotu restaurācijas materiālu. Darbā tiek pētītas sintezētās saistvielas mineraloģisko un fizikāli ķīmisko īpašību izmaiņas atkarībā no apdedzināšanas temperatūras un maisījuma sastāva. Raksturotas iegūtā materiāla fizikāli ķīmiskās, fizikālās un mehāniskās īpašības, kā arī izpētīts tā hidratācijas process. Iegūtā saistviela salīdzināta ar tirgū pieejamu līdzīgu saistvielu, kas pēc īpašībām ir viens no vistuvāk piemērotajiem materiāliem romāncementa restaurācijai.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas (literatūras apskats, metodiskā daļa, eksperimentālā daļa) un secinājumi. Darba apjoms ir 129 lappuses, tajā ietverti 73 attēli, 10 tabulu, 27 vienādojumi, seši pielikumi un izmantotās literatūras saraksts ar 93 atsaucēm.

ANNOTATION

The Doctoral Thesis “The synthesis of hydraulic binder suitable for restoration of dolomitic roman cement objects” researches the synthesis of hydraulic binder in system clay – dolomite, that based on compatible chemical and physical properties would be suitable for restoration purposes of historical dolomitic Roman cement objects.

The Doctoral Thesis consists of an introduction, three main chapters (Literature Review, Methods, Experimental Results and Discussion), conclusions, a list of sources used, and appendices. The literature review, covering a period from 1930-ties till 2015, summarizes information on the fabrication methods and properties of Roman cement – significant historical hydraulic binder. Separately explained the history of dolomitic Roman cement production in territory of Latvia, as well as the properties that distinguishes dolomitic binders from calcitic ones. The second chapter describes the materials and methods used to achieve the aims of the Doctoral Thesis. At the beginning of Experimental part of thesis, chemical investigation of binders of several historical mortars of Latvia is done. The main part of the Thesis is dedicated to the synthesis of binder compatible with historical dolomitic Roman cement from mixture of dolomite flour and clay for restoration purposes. The effect of composition of raw materials and firing temperature on the mineralogical and physico-chemical properties of synthesized binder is studied. The physico-chemical, physical and mechanical properties of obtained material are characterized, as well as the hydration process of it. The synthesised binder is compared with similar commercially available binder that considering its properties could be one of most appropriate materials for restoration of Roman cement.

The Doctoral Thesis has been written in Latvian and comprises an introduction, three chapters (literature review, methodological part, experimental part), conclusions and bibliography with 93 reference sources. It has been illustrated by 73 figures, 10 tables and 27 equations. The volume of the present Doctoral Thesis is 129 pages, including 6 appendices.

PATEICĪBA

Liels paldies manai darba vadītājai Lindai Krāģei par veltīto laiku, rūpīgi palīdzot formulēt darba virzienu. Neizmērojama pateicība Intai Vītiņai un Laumai Lindiņai par aizrautību, uzmundrinājumu, atzinību, iedziļināšanos, palīdzīgu roku, kas sniegta darba izstrādē. Bez jūsu pieredzes un dziļajām zināšanām šādu darbu paveikt nebūtu iespējams.

Pateicība arī citiem kolēģiem, kas palīdzēja atsevišķu darbu veikšanā – Silvijai Igaunei-Blumbergai, Intai Timmai, Santai Lagzdiņai, Līgai Grasei, Laimonam Bīdermanim. Sirsnīgs paldies Ievai Zaķei-Tiļugai, kas, pati tikko aizstāvējusi doktora grādu, sniedza padomu un atbalstu un palīdzēja publikācijas sagatavošanas darbos.

Vēlos no sirds teikt paldies savai ģimenei, kas darīja visu iespējamo, lai man būtu iespēja atrast laiku šā darba sagatavošanai.

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

XRD – rentgenstaru difraktometriskā analīze

DTA – diferenciāli termiskā analīze

SEM – skenējošā elektronu mikroskopija

EDS – rentgenstaru enerģijas dispersijas spektroskopija

m – hidrauliskuma modulis

CI – cementācijas indekss

HI – hidrauliskuma indekss

LSF – kaļķu saturs

C-S-H – kalcijsilikātu hidratī

C-A-H – kalcijsilicāta aluminātu hidratī

$R_2O_3 - Al_2O_3 + Fe_2O_3$

SATURS

IEVADS	7
VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS.....	8
1. LITERATŪRAS APSKATS	10
1.1. Romāncementa raksturojums	10
1.2. Saistvielu hidrauliskums.....	13
1.3. Dolomīta romāncements Latvijā	19
1.4. Dolomīta saistvielu hidratācijas īpatnības	25
2. METODIKA.....	35
2.1. Paraugu izgatavošana	35
2.2. Ķīmiskā sastāva noteikšana	40
2.3. Fāžu sastāva pētījumi (XRD, DTA)	43
2.4. Daļiņu izmēru noteikšana	44
2.5. Saistīšanās laika noteikšana.....	44
2.6. Fizikālo īpašību noteikšana	44
2.7. Salturības mērījumi	46
2.8. Spiedes stiprības noteikšana.....	46
2.9. Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM) un rentganstaru enerģijas dispersīvā analīze (EDS)	47
3. REZULTĀTI.....	48
3.1. Vēsturisku, hidraulisku saistvielu raksturojums	48
3.2. Sintēzei izmantoto izejvielu raksturojums.....	51
3.3. Sintezētās saistvielas raksturojums.....	55
3.3.1. Saistvielas raksturojums pēc apdedzināšanas.....	55
3.3.2. Hidratētas saistvielas raksturojums	67
SECINĀJUMI	94
AIZSTĀVAMĀS TĒZES	96
DARBA APROBĀCIJA	97
IZMANTOTĀ LITERATŪRA	102
PIELIKUMI	110

IEVADS

Darba teorētiskajā daļā raksturota hidraulisku saistvielu (tādu, kas cietē ne vien gaisā, bet arī ūdens klātbūtnē, un ir mitruma izturīgas) loma būvniecībā un restaurācijā. Sniegtas ziņas par romāncementu – nozīmīgu vēsturisku hidraulisko saistvielu, tā ražošanu un īpašībām. Atsevišķi izklāstīta dolomīta romāncementa vēsture Latvijā, kā arī dolomīta saistvielu īpatnības, kas tās atšķir no kaļķakmens saistvielām.

Eksperimentālās daļas pirmā nodaļa veltīta senu Latvijas hidraulisku mūrjavu raksturošanai. Noteikts vairāku raksturīgu Latvijas vēsturisku objektu mūrjavu ķīmiskais sastāvs.

Otrajā nodaļā pētīta dolomīta romāncementam atbilstošas javu saistvielas eksperimentāla sintēze sistēmā māls-dolomīts, ar mērķi iegūt vēsturiskajām mūrjavām piemērotu restaurācijas materiālu. Darbā tiek pētītas mālu – dolomīta miltu maisījuma mineralogisko un fizikāli ķīmisko īpašību izmaiņas atkarībā no apdedzināšanas temperatūras un maisījuma sastāva. Raksturotas iegūtā materiāla fizikāli ķīmiskās, fizikālās un mehāniskās īpašības, kā arī tā hidratācijas process. Iegūtā javu saistviela salīdzināta ar tirgū pieejamu līdzīgu saistvielu, kas pēc īpašībām ir viens no vistuvāk piemērotajiem materiāliem romāncementa restaurācijai.

Darba mērķis ir iegūt javu saistvielu restaurācijas mērķiem, kas būtu gan sastāva, gan īpašību ziņā saderīga ar vēsturiskajām dolomīta romāncementa mūrjavām, un noteikt tās fizikāli ķīmiskās, fizikālās un mehāniskās īpašības.

Kā pamatizejviela izraudzīti dolomīta milti, jo lielākā daļa vēsturisko saistvielu Latvijā ir veidotas uz dolomīta bāzes. Tā kā dolomīta milti ir dolomīta šķembu ražošanas blakusprodukts, to izmantošana sniedz ekoloģisku priekšrocību. Hidraulisko īpašību iegūšanai pievienots māls, jo tā ir plaši iegūstama vietējā izejviela. Arī izraudzītās zemās apdedzināšanas temperatūras sniedz ekonomisku izdevīgumu.

Darbā izstrādātajai zemtemperatūras javu saistvielai, kas iegūta no dolomīta miltu un mālu maisījuma, saņemts LR patents.

VISPĀRĪGS DARBA RAKSTUROJUMS

Tēmas aktualitāte:

Latvijā 19./20. gs. mijā būvniecībā plaši izmantota javu saistviela bija dolomīta romāncements. Tas lietots daudzu tā laika vēsturisku ēku - būtisku arhitektūras pieminekļu – celtniecībā. Līdz ar materiāla ražošanas izbeigšanu 20. gs. vidū ir zudušas arī zināšanas par dolomīta romāncementa iegūšanu un īpašībām. Turklāt restaurācijas vajadzībām ir nepieciešams saderīgs materiāls, un tāds pašlaik komerciāli nav pieejams.

Oriģinālās dolomīta romāncementa izejvielas – dolomīta merģeļa – ieguve ir apgrūtināta, tāpēc izejvielu klāsts tiek papildināts, sintezējot atbilstošu javu saistvielu no dolomīta miltu un māla maisījuma.

Šāda saistviela restaurācijas vajadzībām kalpotu kā tuvākā saderīgā saistviela dolomīta romāncementa objektu restaurācijai. Izejvielu izvēle balstīta uz ekonomisku un ekoloģisku izdevīgumu, jo izejvielas – māls un dolomīta milti – ir vietējas izcelsmes, turklāt dolomīta milti ir ražošanas blakusprodukts.

Darba mērķis:

Darba mērķis ir hidrauliskas javu saistvielas sintēze sistēmā māls-dolomīts, kas saderīgu ķīmisko un fizikālo īpašību dēļ būtu piemērota vēsturiskās saistvielas – dolomīta romāncementa – objektu restaurācijai.

Darba uzdevumi:

Darba mērķa sasniegšanai izvirzīti šādi uzdevumi:

- apzināt un apkopot literatūrā pieejamos datus par romāncementu, tā iegūšanu un īpašībām, sevišķi par dolomīta romāncementu;
- sintezēt zemtemperatūras hidraulisku javu saistvielu sistēmā māls-dolomīts;
- raksturot hidrauliskas saistvielas cietēšanas laikā notiekošos fizikāli ķīmiskos procesus;
- noteikt sintezētās saistvielas ķīmisko un mineraloģisko sastāvu pēc apdedzināšanas un pēc hidratācijas, kā arī fizikālās un mehāniskās īpašības;
- izvērtēt apdedzināšanas temperatūras un mālu daudzuma ietekmi uz saistvielas sastāvu;
- izvērtēt sintezētās saistvielas atbilstību izmantošanai restaurācijā.

Zinātniskā novitāte:

Promocijas darba novitāte ir saistīta ar jaunas, ar dolomīta romāncementu saderīgas javu saistvielas sintēzi no mālu un dolomīta miltu maisījuma, un tās īpašību izpēti, izvērtējot materiālu saderību. Vēsturiski dolomīta romāncementa ieguvei izmantotā izejviela – dabīgs izeis (dolomīta merģelis) – vairs nav pietiekami pieejams, tāpēc izejvielu klāsts tiek papildināts, sintezējot javu saistvielu no dolomīta miltu un mālu maisījuma.

Noskaidrota apdedzināšanas temperatūras ietekme uz sintezētās saistvielas aktivitāti un hidraulisku komponentu veidošanos. Padziļināti skaidrots no dolomīta miltiem un māla sintezētās saistvielas cietēšanas process ilgstošā laika periodā, pierādot MgO hidratācijas un karbonizācijas produktu būtisko lomu stiprības paaugstināšanā.

Darba praktiskā nozīme:

Darba praktiskā nozīme ir saistīta ar javu saistvielas izstrādi restaurācijas mērķiem, kas saderīgu ķīmisko un fizikālo īpašību dēļ būtu piemērota 19./20. gs. mijā celtu nozīmīgu arhitektūras pieminekļu restaurācijai, kuros izmantota vēsturiska javu saistviela – dolomīta romāncements. Komerciāli nav pieejamas ar dolomīta romāncementu saderīgas javu saistvielas, tāpēc materiālu klāsts tiek papildināts, iegūstot hidraulisku, porainu zemtemperatūras javu saistvielu no vietējām izejvielām – dolomīta miltiem un māla. Izstrādātā tehnoloģija sniedz ekoloģisku un ekonomisku priekšrocību, salīdzinot ar citiem līdzīgiem materiāliem, jo pamatizejviela – dolomīta milti – ir ražošanas blakusprodukts, turklāt zemā apdedzināšanas temperatūra (800 °C) samazina saistvielas ieguvei nepieciešamo enerģijas patēriņu.

1. LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskatā apkopota informācija gan no jaunākajām zinātniskajām publikācijām, gan no vēsturiskiem avotiem, kas galvenokārt apraksta romāncementa un citu neorganisku būvniecības saistvielu īpašības un sastāvu. Raksturota hidraulisku saistvielu loma būvniecībā un restaurācijā. Kā teorētiskais darba pamatojums aplūkota dolomīta romāncementa vēsture Latvijā, kā arī vispārīgi dolomīta saistvielu cietēšanas principi.

1.1. Romāncementa raksturojums

Eiropā, tajā skaitā arī Latvijas teritorijā, 19./20. gs. mijā arhitektūrā par javu saistvielu plaši izmantots dabīgs cements jeb romāncements. Mūsdienās šis materiāls ir aizmirsts 20. gs. tirgū ienākušā portlandcementsa straujā popularitātes kāpuma dēļ [1]. Tomēr ir pienācis laiks pievērst uzmanību gadsimtu seno ēku restaurācijai, līdz ar to jāiepazīst tajās lietotais saistvielas materiāls, kuram jāmeklē arī alternatīvas, jo romāncementa ražošana ir pārtraukta un tā ieguvu no dabīgās izejvielas – merģeļa – ierobežo izejmateriāla apgrūtinātā pieejamība.

Romāncementa krāsa un sastāvs ir specifiski, tāpēc nav vienkārši atrast atbilstošu materiālu tā restaurācijai [2]. Viens no restaurācijas būtiskākajiem pamatlikumiem ir tas, ka restaurācijas materiālam ir jābūt saderīgam ar vēsturisko materiālu. Saderība tiek vispārīgi definēta kā restaurācijas materiāla spēja iedarboties ar oriģinālo vēsturisko materiālu, neradot tiešus vai netiešus bojājumus. Vēsturiskā materiāla recepte vai vecās mūrjavas kopija negarantē saderību, jo restaurācijas materiālam jātiek pielāgotam oriģinālajam materiālam tā pašreizējā, novecojušā stāvoklī [3].

Lai restaurācijas java tiktu uzskatīta par saderīgu ar oriģinālu, tai jāatbilst šādiem priekšnosacījumiem [4]:

- 1) porainība vienāda ar oriģinālu vai lielāka;
- 2) stiprība vienāda ar oriģinālu vai mazāka;
- 3) mazāks blīvums un labāka mitruma un tvaiku caurlaidība, nekā oriģinālam;
- 4) pietiekama ilgmūžība.

Romāncementa ēra būvniecībā sākās 1796. gadā, kad Džeimss Pārkers Anglijā patentēja dabīgo cementu, nodēvējot to par romāncementu [5]. Šāds nosaukums izvēlēts tādēļ, ka materiāls hidraulisko īpašību un brūnās nokrāsas dēļ ir līdzīgs Senajā Romā lietotajām kaļķu-pucolāna saistvielām, kaut gan ieguves process ir ļoti atšķirīgs [6]. Romas cements bija kaļķu

un pucolāna maisījums, turpretī Pārķera romāncements – samalts, apdedzināts mālains kaļķakmens, kura sastāvā ietilpa tie paši minerāli, kas hidrauliskajos kaļķos [7]. Dabīgais cements kļuva par nozīmīgu celtniecības materiālu visā Eiropā, kā arī ASV 19. gs. beigās un 20. gs. sākumā [8].

19. gs. raksturojams ar strauju ražošanas attīstību un nozīmīgu būvniecības kāpumu, kas sekmēja pilsētu augšanu, jaunu materiālu un tehnoloģiju pielietojumu. Jauna tipa saistvielas un javas tika lietotas gan konstruktīviem, gan dekoratīviem mērķiem (logu aiļu apdares, dekoratīvi ornamentī, u.c.) [2, 9]. Piemēram, Francijā dabīgais cements tā specifiskās krāsas dēļ, kas variēja no gaiši brūnas līdz sarkanai, tika izmantots galvenokārt dabīgā akmens imitēšanai [2].

Romāncements ir dabīga, hidrauliska zemtemperatūras saistviela, kas ražota, apdedzinot mergeli (minerālu, kas satur 60–75 % kaļķakmeni vai dolomītu un 25–40 % mālu (citur minēts mālu saturs 15–40% [10])) temperatūrās, kas zemākas par saķepšanas temperatūru (800–1200 °C [11], citos avotos 750–900 °C temperatūrā [8]) 8 līdz 20 stundas (30–72 h [5]) (ieskaitot uzsildīšanu, apdedzināšanu un atdzesēšanu) un samaļot (veldzēšana nebija nepieciešama) [8, 10]. Romāncementam raksturīgs īss saistīšanās laiks (visbiežāk 7–20 min), gaiši brūna krāsa, augsta ūdensizturība, liela porainība (ap 30 %) un izcila ilgmūžība (daudzas vēsturiskās romāncementa javas ir noturīgas jau vairāk kā 100 gadus) [1, 2, 11, 12, 13]. Saistvielu klasifikācijā romāncementu var ierindot starp hidrauliskiem kaļķiem un portlandcementu. Atšķirībā no hidrauliskiem kaļķiem, romāncementu nav jāveldzē, tikai jāsamaļ, jo tas satur maz brīva CaO. Toties no portlandcements tas būtiski atšķiras ķīmiskā sastāva un fizikālo īpašību ziņā, jo tiek apdedzināts ievērojami zemākā temperatūrā [11]. Turklāt nozīmīga ir arī vizuālā atšķirība – romāncementam raksturīga dzeltenbrūna krāsa, bet portlandcementam – pelēka [5].

Kā romāncementa priekšrocības var minēt ne vien ātro cietēšanu, bet arī zemas ražošanas izmaksas (dabīgi izejmateriāli un zemas apdedzināšanas temperatūras), pietiekamu stiprību un vieglu uzklāšanu. Īpaši plašas tā pielietošanas iespējas ir ēku ārējo daļu apdarē un ornamentu veidošanā ar liešanas paņēmieni [8]. Dolomīta romāncementam piemīt tāda priekšrocība, ka pēc tā uzklāšanas mūris ātri nožūst. Ātrā cietēšana ļauj būvniecības darbus turpināt nepārtraukti. Ar romāncementu, atšķirībā no kaļķiem, var mūrēt arī lietainā laikā vai vieglā salā [14]. Turklāt romāncementa mazā sarukuma dēļ to bija iespējams uzklāt daudz biezākos slāņos, nekā kaļķu javas [5].

Austrijas standartā (1890) romāncements ticis klasificēts pēc saistīšanās ātruma. Atbilstoši šai klasifikācijai par ātri cietējošu uzskatīja romāncementu, kas saistījās ātrāk kā 15 min laikā un šāds cements pēc 28 dienām sasniedza vairāk kā 6 MPa spiedes stiprību. Lēni cietējošs romāncements saistījās ilgāk kā 15 min, bet pēc 28 dienām tā stiprība bija vismaz 8 MPa [5].

Kā romāncementa plašāka pielietojuma ierobežojošus faktoros min tā ātro cietēšanu (cietēšanas sākums var būt pat mazāk kā 5 min) [5, 14, 15] un iespējamu nevienmērīgu tilpuma maiņu pēc uzklāšanas (attiecas uz dolomīta romāncementu MgO lēnās hidratācijas dēļ), kā arī nepietiekamu mehānisko stiprību slodzi nesošām konstrukcijām (1/5 no portlandcements mehāniskās stiprības). Šīs nelabvēlīgās īpašības iespējams novērst vai mazināt. Piemēram, 4–8 % ģipša piedeva dolomīta romāncementam var paildzināt saistīšanās laiku pat 4,7 reizes [15], kā arī paaugstināt mehānisko izturību [14].

Romāncementu raksturo šādas kristāliskās fāzes: dikalcija silikāts jeb belīts ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, saīsināti – C_2S), dikalcija alumosilikāts jeb gelenīts ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$, saīsināti – C_2AS), trikalcija alumināts ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, saīsināti – C_3A), tetrakalcija alumoferrīts ($4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$, saīsināti – C_4AF), monokalcija silikāts ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, saīsināti – CS) un trikalcija disilikāts ($\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, saīsināti – C_3S_2). Trikalcija silikāts jeb alīts ($3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, saīsināti – C_3S), kas ir dominējošais cementa minerāls, kas veidojas portlandcements klinkerā, romāncementā neveidojas, jo apdedzināšanas temperatūras ir pārāk zemas. Trikalcija alumināts nodrošina ātru saistīšanos (raksturīga romāncementam), bet dikalcija silikāts – pakāpenisku stiprības pieaugumu, kas ir svarīgs mūrjavas ilgmūžības nodrošināšanai [11]. Visas šīs fāzes veidojas cietās fāzes reakcijās starp kalcīta un mālu minerālu sadalīšanās produktiem, kā arī kvarcu [1].

Romāncementu atbilstošā laikposma ēku apdarē iespējams atpazīt un atšķirt no citām saistvielām pēc iedzeltenbrūnā toņa (1.1. att.) un smalka “zirnekļu tīkla” veida plaisu tīklojuma [12]. Tomēr drošai materiāla atpazīšanai ir nepieciešama rūpīga ķīmiska izpēte, kas arī ne vienmēr var sniegt galējo atbildi par materiāla tipu.



1.1. attēls. Romāncementa ornamenti, izgatavoti no eksperimentāli sintezēta kaļķakmens romāncementa *ROCEM* projekta ietvaros (2003–2006).

Francijā, Alpu reģionā atrodas vienīgā romāncementa rūpnīca Eiropā, kas līdz šim pēc vecajām receptēm ražo dabīgo cementu (*Prompt* cementu) [2].

Pēdējās desmitgadēs ir vērojama pieaugoša zinātnieku interese par 19./20. gs. arhitektūras mantojumu un tā restaurāciju. Vairāki zinātnieki [5] pētījuši vēsturisko saistvielu ražošanas tehnoloģiju, kā arī strādājuši pie jaunu saistvielu ieguves, kas būtu saderīga ar vēsturiskajām un lietojamas restaurācijas mērķiem. Kopš 2003. gada, sadarbojoties zinātniekiem no Lielbritānijas, Polijas, Austrijas un citām Eiropas valstīm, īstenoti projekti *ROCEM* (2003–2006) un *ROCARE* (2009–2012) [16], kuru mērķis bija sistemātisku pētījumu veikšana, lai atjaunotu romāncementa izmantošanu, iepazīstot tā īpašības un uzlabojot tā ieguves tehnoloģiju, lai iegūtu restaurācijai piemērotu materiālu. Šajos projektos pētītas vēsturiskās kaļķakmens romāncementa javas, kā arī eksperimentāli atjaunota šā materiāla ieguve.

1.2. Saistvielu hidrauliskums

Hidrauliskas saistvielas ir tādas, kas var cietēt ne vien gaisā, bet arī ūdenī, un ir mitruma izturīgas. Pie hidrauliskām saistvielām pieder hidrauliskie kaļķi (dabīgi vai mākslīgi), romāncements, portlandcements. Cementa minerālu – dikalcija silikāta ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) un trikalcija alumīnāta ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$) – veidošanās, reaģējot aktīvajiem SiO_2 un Al_2O_3 ar brīvo CaO , ir hidraulisko īpašību iegūšanas būtisks priekšnoteikums šajās saistvielās [11].

Līdz 19. gs. sākumam Eiropā javas bija galvenokārt veidotas no kaļķiem. Tās bija vai nu bez hidrauliskām īpašībām, vai arī vāji hidrauliskas. Tīrus kaļķus ieguva no kaļķakmens bez

piemaisījumiem, turpretī vāji hidrauliskās saistvielas – no karbonātieža, kas saturēja nelielu daudzumu mālu [17].

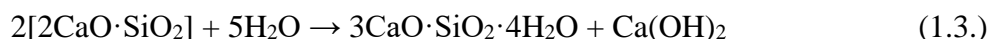
Jau izsenis būvjavu hidrauliskumu celtnieki centušies panākt, pievienojot apdedzinātiem kaļķiem pucolānu piedevas. Par pucolāna piedevām sauc sīkdispersus materiālus, kas satur aktīvu silīcija oksīdu (SiO_2) vai alumīnija oksīdu (Al_2O_3). Sākotnēji lietotas dabīgas pucolānu piedevas – vulkāniskie pelni, vulkāniskais tufs, pemza, diatomīts, trepels, opaka u.c. Vēlāk novērots, ka hidrauliskumu var uzlabot arī mākslīgas piedevas kā dehidratēti ($600\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā apdedzināti) māli, metakaolīns, granulēti domnu sārņi, nefelīna duļķis [7]. Šiem materiāliem pašiem par sevi nepiemīt cementējošas īpašības, taču kombinācijā ar saistvielu un ūdeni istabas temperatūrā tie veido savienojumus, kuriem šādas cementējošas īpašības piemīt. Aktīvie oksīdi reaģē ar veldzētiem kaļķiem ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), veidojot kalcija silikātu hidrātus vai kalcija alumīnātu hidrātus saskaņā ar reakciju vienādojumiem (1.1.) un (1.2.):



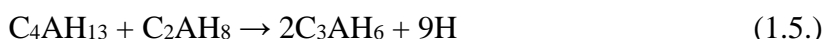
Teritorijās, kur dabīgie pucolānu materiāli nav iegūstami, tajā skaitā arī Latvijā, vēsturiski javām kā piedeva vai dažos gadījumos kā pildviela tikusi pievienota keramikas smelkne. Eksperimentālie rezultāti [18] liecina, ka 5 % dehidratētu mālu smelknes piedeva pat divas reizes pazemina kaļķu javas hidrauliskuma moduli, t.i., palielina ūdens izturību.

Angļu zinātnieku pētījumi pierādīja, ka, kaļķu ieguvei izmantojot mālainus karbonātiežus, iespējams iegūt saistvielu ar hidrauliskām īpašībām. Šī doma noveda pie dabīgā cementa – hidrauliskas saistvielas bez pucolānu piedevas – izveides 18. gs. beigās [19]. 1796. gadā Dž. Pārkers patentēja romāncementu – hidraulisku saistvielu, kuras ieguvē nav nepieciešama hidraulisku piedevu pievienošana. To iegūst, apdedzinot dabīgu, mālus saturošu karbonātiezi – mergeli – $800\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Šajā gadījumā mālvielās esošais aktīvais SiO_2 un Al_2O_3 piedalās hidraulisko savienojumu ($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ un $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) veidošanā, paaugstinātā temperatūrā reaģējot ar CaO . Pēc ūdens pievienošanas noris cementa minerālu hidratācija, veidojot līdzīgus savienojumus kā reakcijās (1.1.) un (1.2.).

Dikalcija silikāta (C_2S) hidratācijas procesu attēlo vienādojums (1.3.) [20]:



Trikalcija alumināts, reaģējot ar ūdeni, veido C_2AH_8 un C_4AH_{13} (heksagonālas fāzes), kur $\text{C} = \text{CaO}$, $\text{A} = \text{Al}_2\text{O}_3$ un $\text{H} = \text{H}_2\text{O}$. Šie produkti ir termodinamiski nestabili un bez stabilizatoriem vai piedevām tie pāriet C_3AH_6 fāzē (kubiska fāze). Šīs reakcijas var attēlot ar vienādojumiem (1.4.) un (1.5.) [20]:



Mūsdienu izplatītākā hidrauliskā saistviela ir portlandcements. Arī šajā gadījumā hidraulisko komponentu veidošanā piedalās CaO , kas veidojas, sadaloties kaļķakmenim, un SiO_2 un Al_2O_3 , kas veidojas mālu sadalīšanās rezultātā. Bet, atšķirībā no romāncementa, izejvielas ir mākslīgs kaļķakmens un mālu maisījums un apdedzināšanas temperatūra ir augstāka (1400–1500 °C).

Portlandcements, kaut arī pelnīti ieņem dominējošo vietu starp mūsdienu saistvielām tā hidraulisko īpašību, augstās stiprības, ūdensizturības un citu faktoru dēļ, vairumā gadījumu restaurācijai nav piemērots, vai pat ir bīstams. Tā nepiemērotību nosaka:

- nesaderība ar senajiem akmensmateriāliem vizuāli, strukturāli un ķīmiskā un mineralogiskā sastāva ziņā;
- augsts sāļu saturs, kas var bojāt oriģinālu kristalizācijas un sasalšanas/atkušanas ciklu dēļ;
- zema elastība, salīdzinājumā ar kaļķu javām, kas kavē temperatūras maiņu radīto un mehānisko kustību izlīdzināšanos;
- augsts blīvums, kas traucē mitruma netraucētu kustību un, aizkavējot mitruma plūsmu, noved pie vājākā materiāla – oriģināla – sabrukšanas [21, 22].

Restaurācijā šāds piemērs ir Sv. Trīsvienības baznīca Liepājā, kur 20. gs. 30. gados senā mūra restaurācijai uzklāts tajā laikā jauns materiāls – portlandcements. Biežais un blīvais cementa slānis ir novedis pie mūra intensīvas sairšanas un cementa slānis atdalās no sienām, atraujot līdzī arī oriģinālo mūri (1.2. att.).



1.2. attēls. Liepājas Sv. Trīsvienības baznīca – cementa javu izmantošanas kaitējums (2012. g.).

Gaisa kaļķu javas ir lietojamas restaurācijā (tām piemīt laba saderība ar novecojušiem vēsturiskiem materiāliem), bet tās nedrīkst lietot ārējās vides apstākļiem pakļautās vietās, jo tās nav izturīgas pret ūdens iedarbību. Turklāt šādas javas nedrīkst uzklāt sala apstākļos. Gaisa kaļķu hidrauliskumu var uzlabot, pievienojot pucolāna materiālu, piemēram, ķieģeļu smelkni. Gaisa kaļķu javām piemīt arī vairāki citi trūkumi – lēna cietēšana, zemāka stiprība nekā cementa javām, un nepieciešams ilgāks laiks, lai šo stiprību sasniegtu, jutība pret mitruma līmeni cietēšanas laikā, utt. [21, 23].

Hidraulisko komponentu klātesamība ir sevišķi nozīmīga, ja saistviela izmantota virsmām, kas pakļautas mitruma iedarbībai. Restaurācijas praksē vairākkārt nācies saskarties ar kļūdām, kad ēku ārējo apdari lietoti tīri baltkaļķi bez hidrauliskām komponentēm. Tīras

baltkaļķu javas ir vājāk saistītas ar oriģinālo virsmu. Tas ir novedis pie straujas apmetuma noārdīšanās laika apstākļu iedarbības dēļ. Kā piemēru nesaderībai starp vēsturisko materiālu (ar hidrauliskām komponentēm) un jauno restaurācijas materiālu (bez hidrauliskām komponentēm) var minēt Puzes baznīcas restaurāciju ar tīriem baltkaļķiem, kas uzklāti nesenās restaurācijas darbu ietvaros. Tīras baltkaļķu javas, kam nepiemīt hidrauliskas īpašības ($m = 43$), lietojums ārsienu apdarē dažu gadu laikā novedis pie ātras un intensīvas ārējo slāņu noārdīšanās laika apstākļu un mitruma ietekmē (1.3. att.).



1.3. attēls. Hidraulisku īpašību trūkuma izraisītas sekas Puzes baznīcas restaurācijā (2011. g.).

Izvēloties it kā vēsturisku saistvielu – gaisa kaļķus, jāņem vērā, ka senāk tika iegūti mazāk “tīri” kaļķi. Tie saturēja māļvielu piemaisījumus, kas kalpoja kā pucolāna piedevas, un šādas saistvielas bija ūdensnoturīgas. Mūsdienās tirgū pieejamie kaļķi ir ar ļoti augstu tīrības pakāpi, tāpēc, lai tos izmantotu ārējā vidē, obligāti jāpievieno kādas hidrauliskas komponentes.

Hidrauliskas īpašības restaurācijas materiāliem ir nozīmīgas ne tikai ēku restaurācijā, kuru celtniecībai izmantots dabīgais cements. Tās ir nozīmīgas arī tad, ja kā saistviela izmantoti citi materiāli ar hidrauliskām īpašībām (piemēram, dabīgie hidrauliskie kaļķi, mākslīgie hidrauliskie kaļķi, u.c.). Hidrauliskās komponentes nodrošina materiāla, un līdz ar to arī

konstrukcijas, mehānisko un mitruma izturību. Arī mūsdienās, sintezējot arvien jaunas alternatīvas jau zināmajām saistvielām, ir nepieciešams nodrošināt saistvielas hidrauliskumu.

Pamatojoties uz ķīmisko analīžu rezultātiem, iespējams aprēķināt saistvielu un to izejvielu hidrauliskumu raksturojošus lielumus – hidrauliskuma moduli m (vienādojums (1.6.)), hidrauliskuma indeksu HI (vienādojums (1.7.)), cementācijas indeksu CI (vienādojums (1.8.)) vai kaļķu saturu LSF (angļu v. – *Lime Saturation Factor*) (vienādojums (1.9.)). Kaut gan vietējā literatūrā bieži izmantots jēdziens “hidrauliskuma modulis”, cementa izejvielu klasificēšanā pasaulē plašāk pazīstams jēdziens “cementācijas indekss” [12, 24].

Hidrauliskuma modulis (m) raksturo bāzisko un skābo oksīdu attiecību. Ja $m > 9,0$, tad tāda java parasti ir parastie gaisā cietējošie būvkaļķi, bet ja $m < 1,7$, tad tai piemīt romāncementa saistvielas īpašības. Stipri hidrauliskiem kaļķiem hidrauliskuma modulis ir no 1,7 līdz 4,5, bet vāji hidrauliskiem kaļķiem – no 4,5 līdz 9,0 [25].

$$m = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2} \quad (1.6.)$$

Vēsturiskajos avotos ieviesta saistvielu klasifikācija (*Leduc's*) nosaka, ka hidrauliskuma moduļa vērtību skala ir sekojoša:

$m = 9,0-2,7$ – hidrauliskie kaļķi;

$m = 2,7-1,7$ – cementkaļķi;

$m = 1,7-1,3$ – romāncements [14].

Tomēr ir novērots, ka dolomīta saistvielām šī gradācija ir atšķirīga, un arī ar lielāku hidrauliskuma moduli, kas iekļaujas hidraulisko kaļķu grupā, dolomīta saistvielas pēc mehāniskām īpašībām jau ierindojamas pie romāncementa, jo vispārīgi dolomīta saistvielu stiprība vērtējama kā augstāka par kalcīta saistvielām [14].

Lai raksturotu dažādu cementu (arī romāncementa) izejvielas, ASV zinātnieks Ekels (*E. C. Eckel*) ieviesa hidrauliskuma indeksu (HI), bet vēlāk – cementācijas indeksu (CI) [12]. Jo augstāks ir CI vai HI (vai zemāks m), jo saistvielai piemīt izteiktākas hidrauliskās īpašības [24]. Pēc *Eckel* (1905) klasifikācijas, dabīgajiem cementiem $CI = 1,0-2,0$. Jo augstāks šajās robežās ir izejvielu CI , jo zemākas apdedzināšanas temperatūras jāpiemēro, lai iegūtu optimālu rezultātu [5]. 900 °C temperatūra un augstāka ir atbilstoša, ja $CI = 2,0$. CI pieņem, ka visas

reakcijas noris līdz galam. Tomēr mūsdienu teorija rāda, ka tā nav. Turklāt labākie romāncementa ieguves rezultāti tiek sasniegti, ja karbonāti nesadalās līdz galam [12].

$$HI = \frac{Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SiO_2}{CaO + MgO} \quad (1.7.)$$

$$CI = \frac{2,8 \cdot SiO_2 + 1,1 \cdot Al_2O_3 + 0,7 \cdot Fe_2O_3}{CaO + 1,4 \cdot MgO} \quad (1.8.)$$

Cementācijas indekss ir līdzīgs mūsdienu jēdzienam „kaļķa saturs” [12].

$$LSF = \frac{CaO + 0,75 \cdot MgO}{2,85 \cdot SiO_2 + 1,18 \cdot Al_2O_3 + 0,65 \cdot Fe_2O_3} \quad (1.9.)$$

Latvijas kultūrvēsturiskajās celtnēs hidrauliskas javas sastopamas bieži. Galvenokārt izplatītas vidēji hidrauliskas dolomītkaļķu javas, kurām hidrauliskuma modulis m (vienādojums 1.6.) ir robežās no 3,5 līdz 6,0.

1.3. Dolomīta romāncements Latvijā

Latvijas teritorijā izplatīts dolomītmerģelis, tāpēc šeit pārsvarā ražots un celtniecībā izmantots dolomīta romāncements, kas iegūts, apdedzinot Daugavas krastu dolomītmerģeli 800–900 °C temperatūrā un smalki samaļot [26]. Vēsturiski izmantotā dolomīta merģeļa ķīmiskais sastāvs redzams 1.1. tabulā.

1.1. tabula

Dolomīta merģeļa (domerīta) – vēsturiskās dolomīta romāncementa izejvielas – ķīmiskais sastāvs [26]

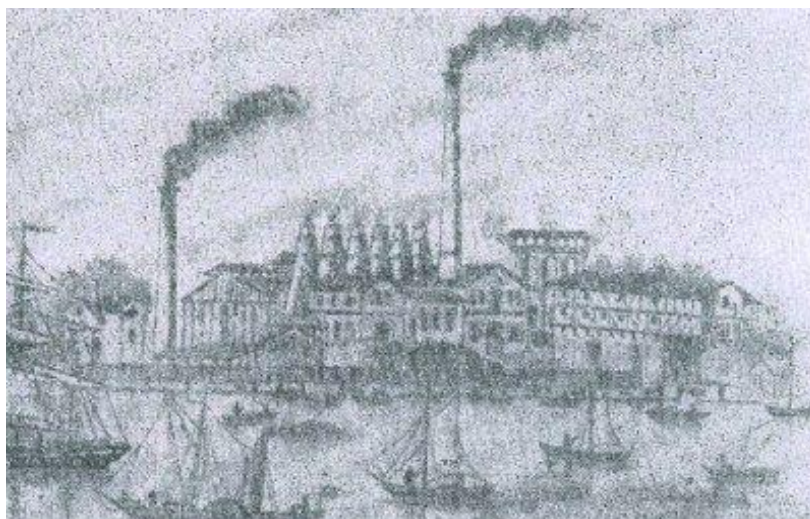
Komponentes	Atradne Sloka-Kūdra	Atradne Sloka-Slocene
Karsēšanas zudumi	37,68	39,70
SiO ₂	12,06	13,88
Al ₂ O ₃	3,64	1,91
Fe ₂ O ₃	2,38	1,27
CaO	26,65	25,40

MgO	16,99	17,51
Summa	99,40	99,67
Dolomīts + kalcīts	77,7 + 5,40	81,06
Māls	16,30	18,61

19./20. gs. mijā dolomīta romāncements Latvijas teritorijā bija dominējošā hidrauliskā saistviela ēku būvniecībā. Dolomīta romāncementa ražošanas aizsākumi Latvijā meklējami 1866. gadā, kad Jurjevas (tagadējās Tartu) Universitātes profesors Karls Kristofors Šmits (1822–1894) Podragā uzcēla cementa ražotni – Rīgas Cementa fabriku (1.4. att.), un 1867. gadā tajā sāka dolomīta romāncementa ražošanu. Par izejvielu izmantoja Daugavas krastu dolomītu, kas saturēja vairāk par 15 % mālu (dolomīta mergēli) [26]. Sākotnējā iecere bijusi pēc Eiropas piemēra ražot portlandcementu. Bet zināšanu trūkums par to, ka izvēlēta izejviela – Daugavas krastu dolomīts – tā augstā MgO satura dēļ nav izmantojams portlandcementa ražošanai (tas kļūdaini uzskatīts par kaļķakmeni), liedza iegūt kvalitatīvu portlandcementu. Tikai pēc tam, kad tika noskaidrots, ka rūpnīcā izmantotais karbonāts ir dolomīts, un līdz ar to nav derīgs portlandcementa iegūšanai, tika atrasts cits tehnoloģisks risinājums – portlandcementa vietā sāka ražot dolomīta romāncementu [14]. Šo cementu ražoja, apdedzinot vietējo mergeļaino dolomītu zem tā saņemšanas temperatūras (800–900 °C) un smalki samaļot [26]. Vācu zinātnieks *Dr. Böhme* šo jauno cementu nodēvējis par „Rīgas romāncementu” [14]. 20. gs. sākumā romāncementu ar nosaukumu “Rīgas cements” izveda ne vien uz Pēterburgu, Minsku un Maskavu, bet arī uz Berlīni [7]. No Salaspils mergeļainā dolomīta ražotais dolomīta romāncements (Maruškas rūpnīca) pat izpelnījies augstāko godalgu kādā Parīzes izstādē [27]. Tas ticis eksportēts arī uz plašiem Polijas, Krievijas un Lietuvas apgabaliem, līdz tās uzsāka pašas savu romāncementa ražošanu [28]. Maskavas rajonā šādu dolomīta romāncementu sākuši ražot daudz vēlāk, acīmredzot, sekojot Rīgas paraugam [14].

Pirms Pirmā pasaules kara divas romāncementa rūpnīcas strādāja Slokā, viena Rīgā un Rumbulā [30]. Pēc tam, kad ģeologi atklāja portlandcementa ražošanai piemērotu kaļķakmens atradni Cieceres ezera krastos, 1936. gadā tika pieņemts lēmums par cementa fabrikas būvi Brocēnos (toreiz – Brocēnu Cementa fabrika, kopš 2005. gada – SIA CEMEX), un portlandcements ieņēma vadošo lomu tirgū [31]. Kopš 20. gs. vidus dolomīta romāncementa ražošana Latvijas teritorijā ir pārtraukta [26]. Mūsdienās trūkst zināšanu par šī materiāla

īpašībām un iegūšanas tehnoloģiju, turklāt vietējās dolomīta merģeļa atradnes vairs nav pietiekamas ražošanas mērķiem [26, 32, 33].



1.4. attēls. Rīgas Cementa fabrika 1870. gadā [29].

Latvijā dolomīta romāncements īpaši plaši lietots Rīgas ēku ārējais apdarei – dekoratīviem elementiem un apmetumam. Raksturīgs tā pielietojuma piemērs ir Jūgendstila ēku fasādes ornamentu, kas veidoti ar liešanas paņēmieni. Dolomīta romāncements ticis lietots tādu ēku kā Upīša pasāžas ēka (Dzirnavu ielā 113, 1929) [34], Rīgas pilsētas elektrocentrāles ēka (Andrejsala, 1905), Jelgavas, Krustpils un Liepājas cukurfabrikas, bijusī Latvijas Valsts Universitātes Ķīmijas fakultātes ēka (Kronvalda bulvāris 4, 1901) (1.5. att.), Rīgas centrāltirgus ēkas (1930), Latvijas Universitātes Ekonomikas un vadības fakultātes ēka (Aspazijas bulvāris 5, 1902), Latvijas Nacionālā teātra ēka (Kronvalda bulvāris 2, 1902), Latvijas Centrālās bankas ēka (K.Valdemāra iela 2a, 1905) u.c. [30, 7].

Dolomīta romāncementa priekšrocības bija ātra saistīšanās, kas bija būtiska dekoratīvu atlējumu veidošanā, kā arī ļāva būvniecības darbus veikt bez pārtraukumiem, kas atbilda straujajam tā laika pilsētu būvniecības tempam. Augsta ūdensnoturība un izturība pret apkārtējās vides nelabvēlīgo ietekmi noteica saistvielas piemērotību lietošanai fasādēs [30]. E. Rozenšteina darbā teikts, ka „dolomīta romāncementu galvenokārt lieto ķieģeļu saistīšanai mūros, sevišķi pagraba telpās, pirtīs un siltumnīcās ārējo un iekšējo sienu apmešanai, un ēku pamatos būvakmeņu saistīšanai” [14].



1.5. attēls. Piemērs dolomīta romāncementa pielietojumam Rīgā – bijusī Latvijas Valsts Universitātes Ķīmijas fakultātes ēka (Kronvalda bulvāris 4, celta 1901. gadā).

Dolomīta romāncements cietē ilgāk, nekā kaļķakmens romāncements (parasti tā saistīšanās laiks ir 30 min līdz 3 stundas) [30], un tā stiprība parasti ir augstāka [14]. Agrākajos pieejamos pētījumos norādīts, ka, atšķirībā no kaļķakmens romāncementa, dolomīta romāncementu var iegūt arī no dolomīta, kurā ir niecīgs mālu saturs – sākot no 5 % [14].

Dolomīta romāncementa stiprību nodrošina $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, kalcijs, alumināti, kalcijs, alumoferrīti un hidratēties spējīgais MgO [35].

Kā galvenie dolomīta romāncementa mīnusi uzskatāma nevienmērīga tilpuma maiņa cietējot (CaO un MgO novēlotas hidratācijas dēļ), strauja cietēšana (saistīšanās sākums 5–10 min, beigas – 10–25 min) un zema mehāniskā stiprība (aptuveni 1/4 no portlandcementsa stiprības (5–10 MPa)). Tomēr, romāncementa mehāniskā stiprība pēc dažām cietēšanas dienām ir lielāka, nekā kaļķiem pēc 28 dienu cietēšanas [26].

Tā kā saistvielā (dolomīta romāncementā) pēc apdedzināšanas bija relatīvi augsts aktīvā $\text{CaO} + \text{MgO}$ saturs, pirms malšanas to aptuveni 2 nedēļas izturēja mitrumā [26]. Romāncementa fabrikās apdedzinātos dolomīta merģeļa gabalus aprasināja ar ūdeni, piemēram, kā minēts E. Rozenšteina darbā, „Rīgas paju cementa fabrika Slokā un Maruškas fabrika aprasināja ar 2–3 % ūdens un pēc tam, novietojot šķūņos ar redeļveida sienām gaisa cirkulācijai, vēdināja mazākais 6 nedēļas un tad mala” [14]. Šāda mitrināšana noderot daļējai aktīvā $\text{CaO} + \text{MgO}$ veldzēšanai, kas mazina materiāla uzbrišanu pēc uznešanas, kā arī palēnina saistīšanos, bet samazinot stiepes izturību [14]. Citos avotos mitrināšanas nozīme aprakstīta citādi, proti, ka

aprasināšanu ar ūdeni veic tādēļ, lai hidratētos kalcija alumināti, kuri nosaka dolomīta romāncementa ātro saistīšanos [36]. E. Rozenšteins gan nonācis pie secinājuma, ka šāda mitrināšana un izturēšana „romāncementa īpašības neuzlabo” [14]. Tomēr pēdējos gados veiktie pētījumi kaļķakmens romāncementa apstrādei liecina, ka tam var būt būtiska nozīme, proti, mitrināšana un uzglabāšana pirms iejaukšanas būtiski paildzina saistvielas izstrādājamības laiku, kavējot kalcija aluminātu ātro cietēšanu, bet neietekmējot kalcija silikātu hidratāciju [37].

Centrālajā Eiropā veiktajos pētnieciskajos projektos (*ROCEM*, *ROCARE*, u.c.), kuru mērķis bija izpētīt vēsturiskās romāncementa saistvielas un radīt stratēģiju kaļķakmens romāncementa izmantošanai ēku restaurācijā, dolomīta romāncements nav ticis apskatīts, jo Eiropas centrālajā daļā dolomīta merģelis nav tik izplatīts, kā Latvijā.

Dolomīta romāncements plaši izmantots tieši Latvijā 19./20. gs. mijā, un tam piemīt no kaļķakmens romāncementa atšķirīgas īpašības, tāpēc šā materiāla pētīšanai agrāk pievērsta vietējo zinātnieku uzmanība [14, 26, 32, 33].

Dolomīta romāncementa pētījumi Latvijā aizsniedzas tikpat tālu, kā silikātu ķīmijas nozares vēsture [38]. Latvijas ķīmijas zinātnes pamatlicējs, profesors Maksimiliāns fon Glāzenaps bija pirmais, kurš deva ieskatu romāncementa ķīmijā [39]. Darbu pie iesāktajiem pētījumiem 20. gs. 20. gados turpināja viņa skolnieks, Latvijas Universitātes zinātnieks prof. Eizens Rozenšteins. Šim tematam bijusi veltīta arī viņa disertācija “Dolomītu romāncements un hidrauliskais dolomīts” [14]. E. Rozenšteins veicis plašu izpēti par mālainu dolomītu un dolomītmerģeļu izplatību Latvijā, īpašībām un noderību hidraulisku būvniecības saistvielu ražošanā [40]. 20. gs. 50. gados romāncementa izpētei pievērsās arī prof. E. Rozenšteina zinātniskā darba pēctecis prof. Jūlijs Eiduks ar savu zinātnieku grupu [30,35,40]. 20. gs. 90. gados dolomīta romāncementam jaunu vērību pievērsa Rīgas Tehniskās universitātes Silikātu materiālu institūta zinātnieku grupa (U. Sedmalis, S. Lagzdiņa, I. Grosvalds). Viņu pētījumi veltīti dolomīta romāncementa trūkumu (pārāk straujas saistīšanās, nevienmērīgas tilpuma maiņas, zemas mehāniskās stiprības) novēršanai [15, 26, 32].

Par dolomīta romāncementa ražošanas tehnoloģiju M. Glāzenaps iepriekš minētajā rakstā teicis: „Rūpniecības ceļos dolomītu merģeļus apdedzina tādās temperatūrās, kā apmēram puse silīcija dioksīda pāriet sālsskābē šķīstošā veidā, ogļskābā magnēzija ir pilnībā dissocēta, ogļskābais kaļķis, turpretī, tikai pa daļai, tā ka apdedzināts dolomītu merģelis satur vienmēr CO₂.” [14]. Turpat minēts, ka apdedzinātais dolomīta merģelis saturējis 10–16 % CO₂, kas

norāda, ka apdedzināšanas temperatūra cepļos ir ap 720–780 °C. Arī E. Rozenšteins novērojis, ka nav vēlams pilnīga dolomīta disociācija, un vēlams, lai paliek neliels daudzums nedisociēta CaCO_3 . Tādā gadījumā panākama augstāka spiedes stiprība [14].

Dolomīta romāncements ticis ražots Latvijas un Krievijas teritorijā, kā arī Amerikā (ar aptuveni 20 % MgO saturu [12]), kur to dēvē par Amerikas dabīgo cementu (joprojām Amerikas dabīgo cementu ražo *Rosendale* cementa rūpnīcā, ASV [5, 41]). Centrāleiropā un Rietumeiropā tas nav bijis izplatīts [14]. Lielākās dolomīta merģeļa atradnes Latvijā bijušas Slokas, Salaspils, Stopiņu apkārtnē. Starp dažādu dolomīta romāncementu ķīmisko sastāvu bija plašas atšķirības, tajā skaitā aktīvā SiO_2 un Al_2O_3 satura ziņā, kas skaidrojams ar merģeļu sastāva nevienādību pat vienas raktuves ietvaros [14].

Kopš 20. gs. vidus dolomīta romāncementa ražošana Latvijā ir pārtraukta, tomēr kultūras mantojuma restaurācijas mērķiem nepieciešama saderīga javu saistviela. Mūsdienās zināšanas par romāncementa ieguvī, lietojumu un īpašībām ir zudušas līdz ar paša materiāla ražošanas pārtraukšanu. Tomēr restaurācijas praksē viens no priekšnosacījumiem ir oriģinālam iespējami līdzīga materiāla izmantošana, turklāt jānodrošina saderība ar vēsturisko materiālu tā pašreizējā, novecojušā stāvoklī. Lai nodrošinātu restaurācijas materiāla ilgmūžību, un arī oriģinālā materiāla stāvokļa nepasliktināšanos, restaurācijas materiāla īpašības jāpielāgo, lai tā mehāniskā stiprība būtu zemāka nekā oriģinālam, ūdens tvaiku caurlaidība – augstāka nekā oriģinālam, un elastības modulis vienāds vai lielāks par oriģinālu. Tajā pašā laikā restaurācijas javai jāspēj pretoties spriegumiem (jābūt mazam sarukumam, augstai stiepes stiprībai) [2].

Tradicionālās romāncementa izejvielas (dolomītmerģeļa) ieguve Latvijā ir apgrūtināta (atradnes izsmeltas un lielākoties atrodas zem ūdens) un ir sarežģīti nodrošināt tās ķīmiskā sastāva nemainību (atsevišķu atradņu krājumi ir nelieli un to sastāvs – mainīgs), tāpēc šajā darbā Rīgas Tehniskās universitātes Silikātu materiālu institūtā veikta eksperimentāla zemtemperatūras hidrauliskas saistvielas sintēze no vietējām minerālām izejvielām – dolomīta miltiem un māla. Tiek izvirzīts pieņēmums, ka, mākslīgi veidojot dolomīta miltu un mālu maisījumu, būtu iespējams iegūt hidraulisku saistvielu, kuras ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs, kā arī fizikālās un mehāniskās īpašības būtu tuvas kā vēsturiskajam dolomīta romāncementam.

Latvijā ir bagāti derīgo izrakteņu – kaļķakmens, dolomīta, mālu, smilts, u.c. – krājumi [14, 33, 42, 43], kas, pareizi iegūti, apstrādāti un izmantoti, nodrošinātu kvalitatīvas izejvielas saistvielu ražošanai.

Literatūrā [15, 42] minēts, ka Latvijā dolomītmerģelis sevišķi plaši sastopams Rīgas apkārtnē. Kā visperspektīvākā nosaukta Slokas atradne. Arī Latvijas Rietumu zonā, aptuveni tagadējās Kurzemes teritorijā, paaugstināta ūdens sāļuma un pastiprinātas mālaina materiāla pieplūdes apstākļos uzkrājušies sedimentogēnie dolomīti un dolomītmerģeļi ar ģipša starpkārtām, kuri varētu būt perspektīvi romāncementa ražošanai.

Mākslīgi iegūti karbonātu un mālu maisījumi bijuši pētīti iepriekš, arī 20. gs. sākumā, bet tolaik uzskatīti par ražošanai ekonomiski neizdevīgiem, salīdzinot ar romāncementa iegūvi no merģeļa [7, 14, 23, 36, 44]. Tomēr mūsdienās šādam materiālam ir uzskaitāmas vairākas būtiskas priekšrocības:

- pieejamas izejvielas (merģeļu atradnes Latvijā lielākoties appludinātas, nav pieejamas);
- iespēja nodrošināt pastāvīgu izejvielu, un līdz ar to arī produkta, sastāva nemainīgumu;
- iespēja variēt gala produkta fizikālās un mehāniskās īpašības, koriģējot izejvielu savstarpējās attiecības;
- izejvielas (dolomīta milti) ir ražošanas blakusprodukts, kura izmantošana rada ekoloģisku un ekonomisku ieguvumu.

1.4. Dolomīta saistvielu hidratācijas īpatnības

Vairākas būtiskas īpašības atšķir dolomīta saistvielas no tāda paša tipa kaļķakmens saistvielām. Ir novērots, ka dolomīta kaļķu javas sasniedz augstāku stiprību, nekā līdzīgas gaisa kaļķu javas, tāpēc ir pamats uzskatīt, ka tā pamatā ir atšķirīgi cietēšanas procesi [45].

Magniju saturošu saistvielu karbonizācijas process ir intensīvu pētījumu objekts, un priekšstats par tās norisi trūkst vienprātības. Saistvielu sastāva noteikšanai ir būtiska loma gan vēsturisko saistvielu izpētē restaurācijas mērķiem, gan saistvielās notiekošo procesu raksturošanai un jaunu materiālu izstrādei.

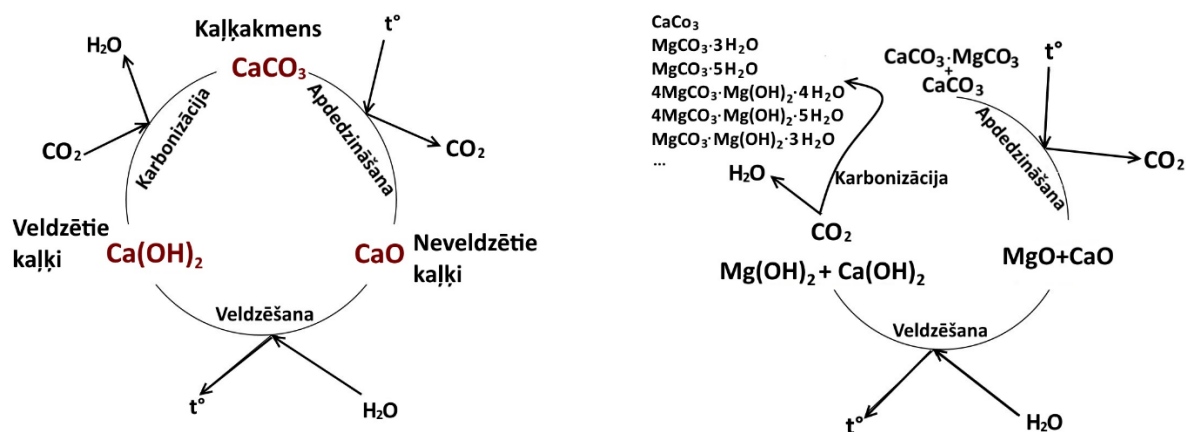
Cietējot saistvielām ar augstu MgO saturu, vispirms notiek MgO hidratācija par Mg(OH)₂ (brusītu) (vienādojums 1.10.). Hidratācijas notiek pēc 3 stadiju mehānisma [46]:

- 1) ūdens adsorbcija uz virsmas un vienlaicīga tā difūzija porainās MgO daļiņās;
- 2) oksīda šķīšana daļiņu iekšienē (porainības izmaiņas);
- 3) šķīduma pārsātināšanās un brusīta augšana uz MgO virsmas.



Hidratētā saistviela tālāk absorbē CO_2 , kas tiek ķīmiski saistīts karbonātu fāzēs sistēmā $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Veidojoties rozetes tipa brusīta kristāliem, palielinās karbonizācijai pieejamā virsma [46]. Mg(OH)_2 karbonizācija vienmēr ir nepilnīga tā zemās šķīdības dēļ [47].

Kalcija kaļķu javu cietēšana notiek, kalcija hidroksīdam (portlandītam) karbonizējoties par kalcija karbonātu. Dolomīta kaļķu javās arī teorētiski varētu notikt magnija hidroksīda (brusīta) karbonizācija par magnija karbonātu, tomēr ir izpētīts, ka šāda pāreja nenotiek, proti, netiek konstatēta MgCO_3 veidošanās [45, 48]. Cietējot dolomītkaļķu javām, karbonizācijas procesā sākotnēji veidojas amorfa, hidratēta magnija karbonāta fāze, bet vēlāk, atkarībā no vides apstākļiem – dažādas magnija karbonāta hidratu formas, piemēram, $\text{Mg(HCO}_3)_2$, hidromagnezīts, neskevonijs, hidrotalcīta grupas minerāli, u.c. (1.6. att.) [5, 45, 48, 49, 50].

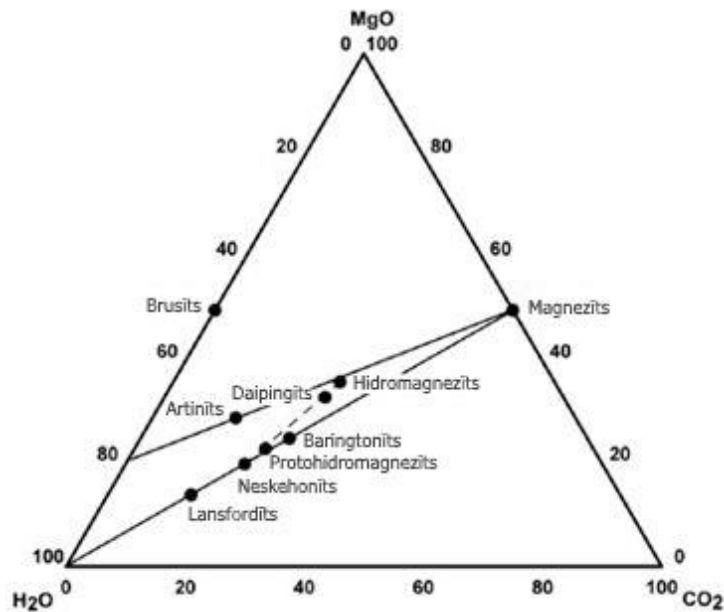


1.6. attēls. Pa kreisi – kaļķu cikls, pa labi – dolomītkaļķu cikls [51].

Sistēmas $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ stabilākā fāze ir MgCO_3 (skat. 1.7. att.). Tomēr temperatūrās zem $60\text{ }^\circ\text{C}$ magnēzīts ūdens klātbūtnē nav stabils. $10\text{--}60\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā stabilā fāze sistēmā $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ ir neskevonijs vai hidromagnezīts, atkarībā no CO_2 spiediena. $10\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā (citur [52] $8,5\text{ }^\circ\text{C}$) neskevonijs pāriet lansfordītā [53].

Magnija karbonāta fāžu stabilitāti var raksturot ar šādu shēmu: magnēzīts \rightarrow hidromagnezīts \rightarrow neskevonijs ($T \geq 8,5\text{ }^\circ\text{C}$)/lansfordīts ($T \leq 8,5\text{ }^\circ\text{C}$) [52].

Jo lielāks ūdens saturs molekulā, jo mazāk stabila karbonāta kristālhidrāta fāze, un tā veidojas zemākā temperatūrā. Atbilstoši Ostvalda soļu likumam (t.i., metastabilās fāzes progresīvi nomaina stabilākas) sistēmā $\text{MgO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ kā noslēdzošā fāze kristalizējas MgCO_3 no hidromagnezīta [52]. Tomēr praksē šī pakāpe saistvielu karbonizācijas rezultātā tiek sasniegta reti.



1.7. attēls. Sistēmas MgO-CO₂-H₂O fāžu sastāva trijstūra diagramma (Davies & Bubela, 1973) [52].

Magniju saturošu saistvielu izpētes rezultātu interpretācija norāda uz vairākām iespējamām magnija karbonāta hidratu formām kā karbonizācijas galarezultātu (skat.1.2. tab.): neskvehonīts (MgCO₃·3H₂O), lansfordīts (MgCO₃·5H₂O), kā arī sārmainie hydrogenkarbonāti, piemēram, hidromagnezīts (4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O), daipingīts (4MgCO₃·Mg(OH)₂·5H₂O), bet nehidartētā formā (magnezīts MgCO₃) tas sastopams reti [49]. Jāuzsver, ka pētījumu rezultāti ir stipri atkarīgi no apkārtējās vides apstākļiem (mitruma, temperatūras, CO₂ piekļuves, pH) [54].

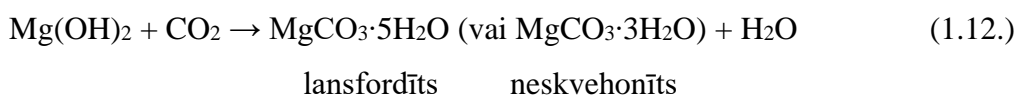
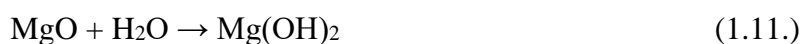
1.2. tabula

Fāzes sistēmā MgO-CO₂-H₂O [52]

Minerāla nosaukums	Ķīmiskā formula
Brusīts	Mg(OH) ₂
Baringtonīts	MgCO ₃ ·2H ₂ O
Neskvehonīts	MgCO ₃ ·3H ₂ O
Lansfordīts	MgCO ₃ ·5H ₂ O
Artinīts	MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·3H ₂ O
Hidromagnezīts	4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·4H ₂ O
Daipingīts	4MgCO ₃ ·Mg(OH) ₂ ·5H ₂ O
Magnezīts	MgCO ₃

Vairākos pētījumos [47, 48, 54, 55] minēts, ka galvenais savienojums, kas veidojas, karbonizējoties dolomīta kaļķu javām, ir hidromagnezīts ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Liela nozīme hidromagnezīta veidošanās procesā no $\text{Mg}(\text{OH})_2$ karbonizācijas rezultātā ir CO_2 piekļuvei, kas jāņem vērā arī izvērtējot eksperimentālos datus. Tomēr, izpētot vēsturiskas dolomīta kaļķu javas, bieži tā klātbūtne netiek konstatēta – atrasts vienīgi magnezīts (MgCO_3) un brusīts ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) [54]. Līdzās kristāliskajām fāzēm sastopamas arī amorfas vai vāji kristāliskas Mg saturošas fāzes [55].

Citi pētnieki [49, 56, 57] norāda, ka, brusītam ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) karbonizējoties, galvenokārt veidojas lansfordīts vai visbiežāk neskvehonīts (atbilstoši reakciju vienādojumiem 1.11. un 1.12.). Ir konstatēts, ka neskvehonīts sastopams jaunās javās, bet vēsturiskos mūros tas netiek atrasts [55, 58]. Neskvehonīts normālos apstākļos tiek uzskatīts par kinētiski dominanto fāzi, salīdzinot ar citiem magnija karbonātiem, kā dolomīts, magnezīts, hidromagnezīts, kuru veidošanās karbonizācijas procesā tiek kavēta [49, 57]. No termodinamikas skatījuma, neskvehonīts ir stabils temperatūrās zem $52\text{ }^\circ\text{C}$, bet hidromagnezīts – virs [57].



Dolomītkaļķu javu cietēšana sākas uzreiz, kad izdalījies liekais ūdens. Tā sākas ar portlandīta karbonizāciju par kalcītu. Porās kristalizējoties brusītam, samazinās porainība un paaugstinās javas stiprība [45].

Ja izejviela saturējusi mālvienas, notiekot reakcijai starp dehidratētiem māliem un kaļķiem, veidojas vāji kristāliski kalcija silikāti un kalcija alumināti, kas nodrošina hidrauliskas īpašības. Kā silīcija avots var kalpot ne vien amorfā fāze, kas veidojusies, sadaloties mālu minerāliem, bet arī kvarcs, augstās temperatūrās notiekot reakcijām uz kvarca graudiņu robežvirsmas [59].

Bez kristālhidrātiem, kas saistvielās veidojas to cietēšanas laikā un piedalās pamatstruktūras veidošanā, kristālhidrāti var veidoties arī jau sacietējušā saistvielā, piemēram, etringīts, magnija sulfāta kristālhidrāti (heksahidrīts $\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), epsomīts $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (mirabilīts). Šādu hidrātu veidošanās rada bojājumus materiālā (vēsturiskos,

porainos būvmateriālos), jo kristālam izveidojoties un piesaistot lielu daudzumu ūdens molekulu, tā tilpums palielinās vairākkārtīgi, līdz ar to radot spriegumu materiālā [60].

Cementa minerāli (kalcijsilikāti, kalcijsilicāti un kalcijsilicāti) ķīmiski reaģē ar ūdeni, veidojot hidratātus. Daži no šiem hidratātiem ir etringīta tipa hidratāti (alumoferrīti). Tie veido dažādas hidratācijas pakāpes, atkarībā no temperatūras un relatīvā mitruma. Šis faktors padara sarežģītu kristālhidrātu noteikšanu, izmantojot DTA metodi, jo, atkarībā no hidratācijas pakāpes, kristālhidrāta raksurojošo termoeфекtu atrašanās vietas būs atšķirīgas [60].

Liela daļa kristālhidrātu neorganiskajās saistvielās ar *XRD* metodi grūti nosakāmi to vāji kristāliskās struktūras dēļ (sevišķi cementa minerālu hidratāti un magnija karbonāta kristālhidrāti). Noteikšanu apgrūtina arī to difrakcijas maksimumu zemā intensitāte, salīdzinot ar citām materiāla komponentēm. Piemēram, kalcijsilicāta klātbūtnē hidromagnezīts var netikt atrasts ar *XRD* metodi pat, ja tā daudzums sasniedz 20 % (piemēram, dolomītkaļķu javā) [54].

Lai precīzāk noteiktu kristālhidrātu klātbūtni, atpazītu konkrētas hidratācijas pakāpes savienojumus un noteiktu to relatīvo daudzumu materiālā, bieži tiek izmantota DTA/TG metode. Savienojumu vizualizācijai noder SEM analīze.

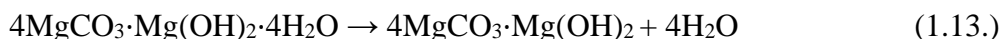
Diferenciāli termiskajai analīzei un termogravimetrijai (DTA/TG) ir būtiska nozīme hidratātu precīzas uzbūves noteikšanai. Veicot DTA analīzes rezultātu izvērtējumu, jāņem vērā, ka hidratētu vai bāzisku magnija karbonātu sadalīšanās vienmēr notiek zemākās temperatūrās, nekā nehidratētu. Magnezīts sadalās 620–650 °C temperatūrā (atkarībā no tā struktūras blīvuma [53]), bet, piemēram, karsējot hidromagnezītu, MgCO₃ sadalīšanās notiek 340–550 °C temperatūrā [57].

Līdz pat mūsdienām magnija karbonātu kristālhidrātu DTA/TG eksperimentālie rezultāti un datu interpretācija ir nevienprātīga. Šeit jāatgādina, ka būtiska nozīme ir eksperimentālās vides apstākļiem. Tomēr, salīdzinot vairāku autoru darbus, vienotas tendences ir vērojamas.

Saistvielu izpētē izmantojot DTA/TG metodi, jāņem vērā, ka var notikt termoeфекtu pārklāšanās. Šādiem gadījumiem kā palīgmetode var tikt izmantota *XRD* analīze. Piemēram, masas zudumi 200–600 °C temperatūru rajonā var attiekties gan uz ķīmiski saistītā ūdens izdalīšanos no cementa minerālu hidratātiem (C-S-H vai C-A-H), gan uz Ca(OH)₂, Mg(OH)₂, magnija karbonātu hidratātu, organisku savienojumu u.c. sadalīšanos [61].

Hidromagnezīts:

Hidromagnezīta sadalīšanos var aprakstīt ar sekojošām ķīmiskajām reakcijām (1.13.), (1.14.) un (1.15.) [62]:



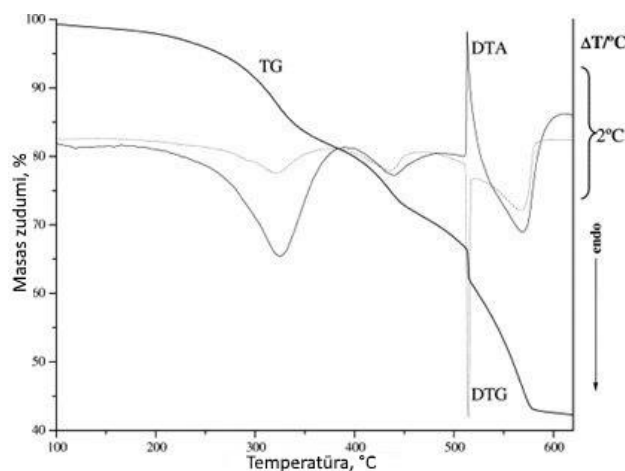
Pirmie divi vienādojumi attiecas uz masas zudumiem DTA/TG līknē 230–380 °C rajonā, un norāda uz ūdens molekulu un hidroksilgrupu izdalīšanos. Trešais vienādojums parāda MgCO₃ sadalīšanos, kas vērojama 340-550°C temperatūru rajonā [62].

Hidromagnezīta (4MgCO₃·Mg(OH)₂·4H₂O) DTA dati dažādu autoru pētījumos salīdzināti 1.3. tabulā. DTA līknes attēlotas 1.8. attēlā.

1.3. tabula

Hidromagnezīta DTA datu apkopojums no dažādu autoru pētījumiem [57, 63]

Autori	Temperatūras intervāls (°C)					
	200 300	300 400	400 500	500 600	600 700	Citas reakcijas
<i>Beck</i> (1950)		375 dehidratācija	440 dehidroksilācija	565 dekarbonizācija	600 dekarbonizācija	510 MgO kristalizācija
<i>Lauer et al.</i> (2000)	296 dehidratācija		426 dehidroksilācija	548 disociācija		511 labi kristalizēta magnezīta veidošanās
<i>Montoya et al.</i> (2001)		320	420	530		
<i>Lanas et al.</i> (2004)		310 dehidratācija	440 dekarbonizācija	510 (eksotermisks pīķis?) 550 dekarbonizācija		



1.8. attēls. Hidromagnezīta DTA/TG līknes [57].

Tīra hidromagnezīta DTA ainā vērojams izteikts eksotermisks pīķis aptuveni 500 °C temperatūrā. Tas varētu būt attiecināms uz oksokarbonāta ($x\text{MgCO}_3 \cdot y\text{MgO}$) kristalizāciju vai MgCO_3 kristalizāciju no amorfās fāzes. Tomēr vēsturiskās dolomītkaļķu javās šis pīķis nav novērojamas, pat ja hidromagnezīts tiek konstatēts. Iespējams, kalcīta klātbūtne kavē oksokarbonāta veidošanos [54].

Neskvehonīts:

Neskvehonīta sadalīšanās termoeфекti DTA analīzē ir ļoti līdzīgi hidromagnezīta termoeфекtiem (sevišķi virs 350 °C, kad dehidratācija beigusies) – dekarbonizācija 440 °C un 550 °C temperatūrā un eksotermisks pīķis 510 °C temperatūrā [57].

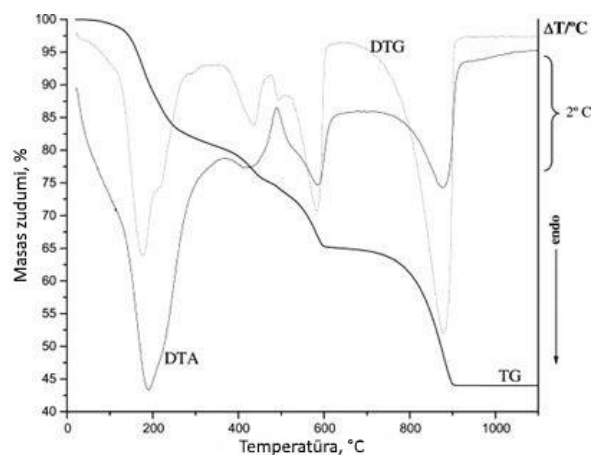
Neskvehonīta ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ jeb $\text{Mg}(\text{HCO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})$) DTA analīzes datu interpretācija dažādu autoru izvērtējumā redzama 1.4. tabulā. DTA līknes attēlotas 1.9. attēlā.

1.4. tabula

Neskvehonīta DTA datu apkopojums no dažādu autoru pētījumiem [57, 63]

Autori	Temperatūras intervāls (°C)				
	200 300	400 500	500 600	600 700	Citas reakcijas
<i>Beck</i> (1950)	210 235 dehidratācija	425 dehidrosilācija	535 585 dekarbonizācija		510 MgO kristalizācija (?)
<i>Tsvetkov et al.</i> (1964)	210 235 dehidratācija (2 moli H_2O)	425 dehidratācija (1 mols H_2O)	535 585 dekarbonizācija		510
<i>Queralt et al.</i> (1997)		455 strukturālā H_2O izdalīšanās		620 CO_2 izdalīšanās	

Lauer et al. (2000)	262 dehidratācija	462 CO ₂ izdalīšanās			
Lanas et al. (2004)	200 dehidratācija (2 moli H ₂ O)	440 dehidratācija (1 mols H ₂ O) vai dekarbonizācija	510 MgCO ₃ kristalizācija no amorfās fāzes 550 MgCO ₃ dekarbonizācija		



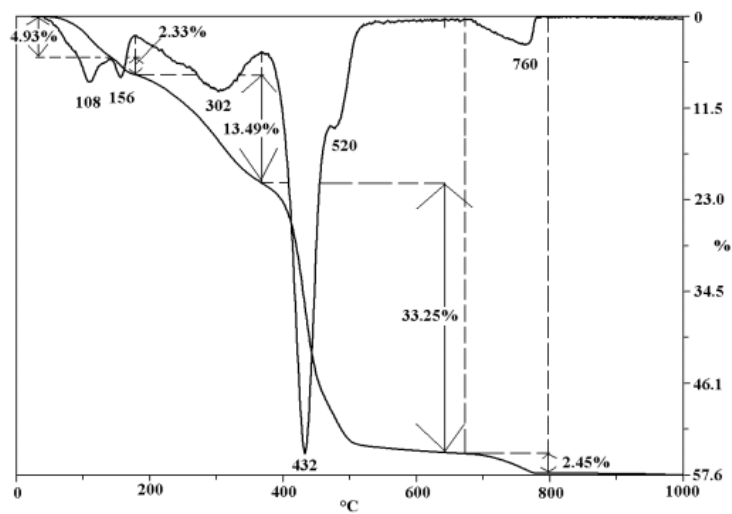
1.9. attēls. DTA/TG līknes karbonizētai dolomītkaļķu javai (neskvehonīts + kalcīts) [57].

Daipingīts:

Visskaidrākie DTA dati ir apkopoti par daipingītu ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Reakciju termoeфекti novērojami šādā secībā (1.10. att.) [63]:

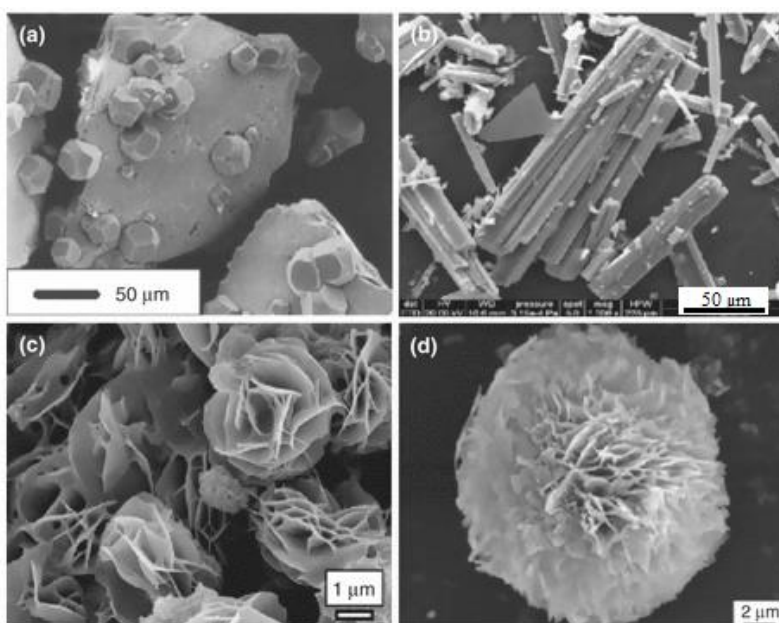
1. Dubults endotermisks pīķis zemās temperatūrās – 2 molu H₂O izdalīšanās;
2. Endotermisks pīķis 300 °C – 3 molu H₂O un 2 molu OH⁻ izdalīšanās;
3. Dubults pīķis 430 °C un 520 °C temperatūrās – dekarbonizācija;
4. Endotermisks pīķis 760 °C – atlikušā CO₂ izdalīšanās.

Dažādu magnija karbonāta kristālhidrātu uzbūve ir atšķirīga, un lielā mērā atkarīga no kristālu veidošanās apstākļiem. Skenējošās elektronu mikroskopijas (SEM) analizē novērots, ka neskvēhonīts (arī lansfordīts) veido adatvidīgas prizmatiskas kristāliskas struktūras (1.11. att. b; 1.12. att. C, D), kas saista apkārtējās saistvielas daļiņas monolītā ķermenī [56]. Dažos avotos šāda struktūra piedēvēta arī brusītam un hidromagnezītam [47, 64], bet vairums autoru [62, 65, 66, 67] apgalvo, ka hidromagnezīts (arī daipingīts) veido rozetes tipa struktūras no plāksņveidīgām daļiņām (līdz 1 μm lielumā) (1.11. att. c, d; 1.12. att. A, B, D; 1.13. att.). Hidromagnezīta veidošanās laikā pastiprinās javas mehāniskā izturība [48].

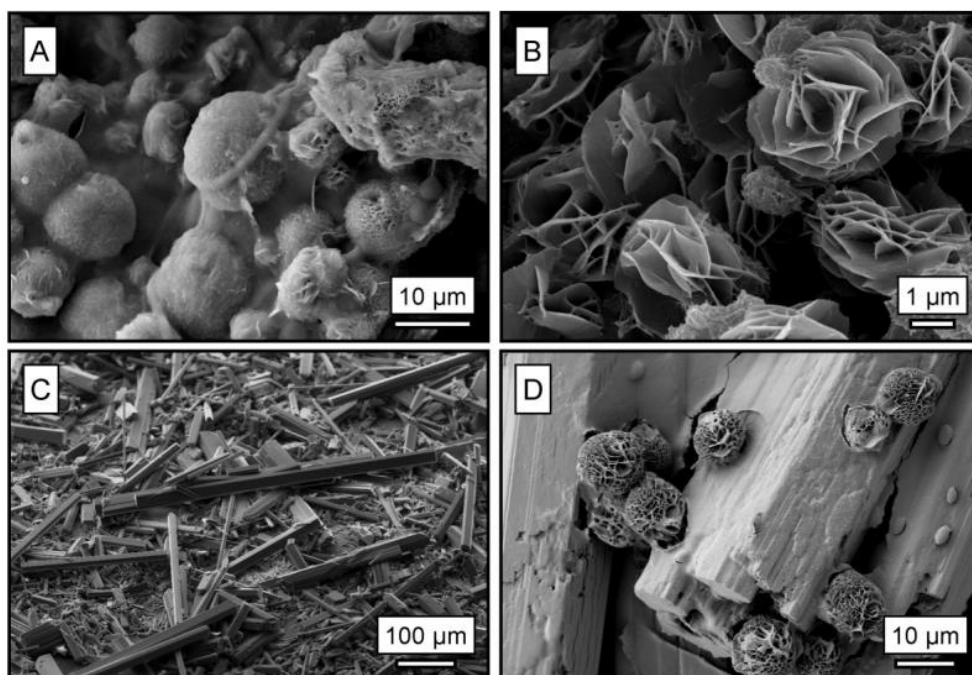


1.10. attēls. Daipingīta DTA/TG līknes [63].

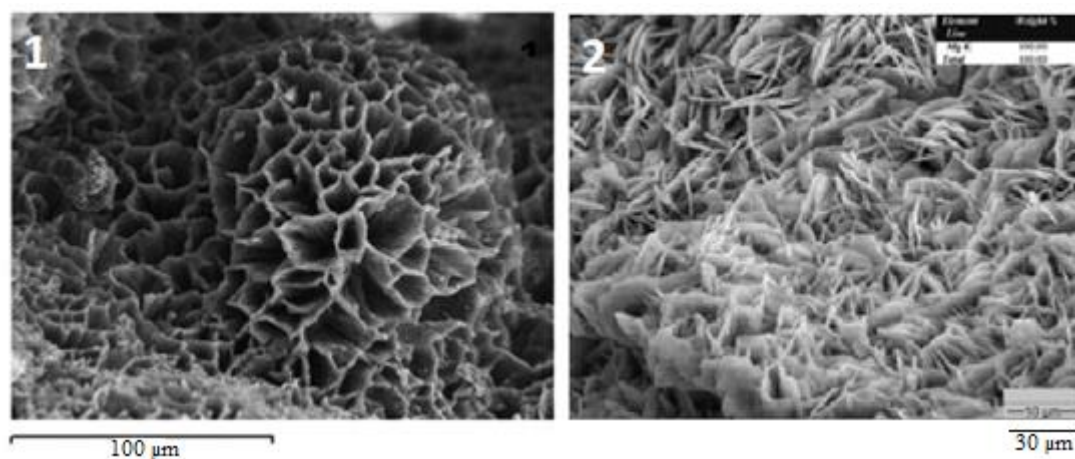
Notiekot karbonizācijai, vērojams liels tilpuma pieaugums, sevišķi prizmatisku kristālu kopu veidošanās gadījumā. Piemēram, veidojoties lansfordītam pēc reakcijas vienādojuma (1.16.), tilpuma pieaugums ir pat 811 % [56].



1.11. attēls. Izplatītāko magnija karbonātu SEM attēli: a) magnézīts, b) neskvehonīts, c) daipingīts, d) hidromagnézīts [68].



1.12. attēls. Mg karbonāta kristālhidrātu SEM attēli: daipingīts veido rozetes tipa struktūru (A, B un D), bet neskevehonīts – prizmatiskus kristālus (C un D) [69].



1.13. attēls. Hidromagnezīts vēsturiskās dolomīta saistvielās (SEM attēli) [62, 66].

2. METODIKA

2.1. Paraugu izgatavošana

Saistvielas ieguvei no divu tipu māliem un dolomīta miltiem tika veidoti maisījumi, kuru sastāvs norādīts 2.1. tabulā. Sastāvdaļu (mālu un dolomīta miltu) masas attiecības tika izvēlētas, pamatojoties uz literatūras datiem par vēsturiski ražotā dolomīta romāncementa sastāvu [30] un izraudzīto izejvielu ķīmisko sastāvu (51. lpp., 3.1. tabula). Tika aprēķināta nepieciešamā izvēlēto izejvielu (Spartaka atradnes kvartāra mālu, Liepas atradnes devona mālu un Kranciema dolomīta miltu) masas attiecība, lai iegūtu maisījumu ar pēc iespējas tuvāku ķīmisko sastāvu vēsturiskajam dolomīta romāncementam. Lai iegūtu aprēķiniem nepieciešamos datus, tika veikta mālu un dolomīta miltu pilna ķīmiskā analīze. Aprēķini tika balstīti uz Al_2O_3 un SiO_2 satura saskaņošanu, jo tiem ir svarīgākā loma romāncementam raksturīgo fāžu – trikalcija alumināta un dikalcija silikāta – veidošanā. Rezultātā tika izveidotas paraugu sērijas, kuru sastāvi attēloti 2.1. tabulā.

2.1. tabula

Eksperimentālo maisījumu sastāvi, masas %

Sastāva apzīmējums	Kvartāra (karbonātu) māli, Spartaka atradne	Devona (bezkarbonātu) māli, Liepas atradne	Dolomīta milti, SIA <i>Saulkalne-S</i> , Kranciema atradne
U1*	13	-	87
U2	24	-	76
A1	-	13	87
A2	-	24	76
A3*	-	30	70

* Sastāvi, kas tika izslēgti no lielākās daļas turpmāko pētījumu to nepietiekamo īpašību dēļ.

Paraugi tika izgatavoti, sajaucot izejvielas sausā veidā. Pirms samaisīšanas gan māli, gan dolomīta milti jau bija smalki samalti, tos izsijā caur 0,2 mm sietu. Maisījumu homogenizācija tika veikta sausā veidā 500 g lielām porcijām. Tam sekoja pussausā presēšana (20 MPa, 10 % ūdens), žāvēšana un apdedzināšana. Tika izmantoti divu formu paraugi – apdedzināta materiāla ķīmiskā un mineraloģiskā sastāva noteikšanai tika presēti nelieli plāksņveida paraugi (56 mm x 26 mm x 6 mm), bet lielāka daudzuma saistvielas ieguvei javas paraugu izgatavošanas mērķim – cilindriski paraugi (h = 3,0 cm, d = 3,5 cm). Izgatavotie plāksņveida paraugi tika apdedzināti 750–1000 °C temperatūrā ar 50 °C soli (temperatūras celšanas ātrums – 7 °/min), izturot katrā maksimālajā temperatūrā 2 stundas, atdzesējot krāsni. Pēc tādas pašas shēmas

salīdzināšanas nolūkam tika apdedzināts arī dabīgs gabalveida dolomītmerģelis (Džūkste, Latvija).

Kopējais pētījumam izgatavoto un mērījumos izmantoto paraugu skaits ir šāds:

- 28 plāksņveida paraugi;
- 234 cilindriski paraugi.

Pēc ķīmisko un mineraloģisko analīžu rezultātiem, kas veiktas uzreiz pēc apdedzināšanas, par optimālo apdedzināšanas temperatūru izraudzīti 800 °C. Pēc sākotnējās izpētes no turpmākiem pētījumiem izslēgts sastāvs U1, kas uzrāda visvājākās saistvielas īpašības. Sastāvs A3 izmantots tikai atsevišķiem mērījumiem.

Lai pētītu saistvielas hidraulisku cietēšanu un noteiktu fizikālās un mehāniskās īpašības pēc rentgenfāžu analīzes rezultātu izvērtēšanas, precizējot apdedzināšanas temperatūru (800 °C) un perspektīvos sastāvus, tika pagatavota otra paraugu sērija sastāviem A1, A2 un U2. Ar pussausās presēšanas paņēmieni (pievienojot 10 masas % ūdens) tika pagatavoti cilindriski paraugi ar augstumu 3,0 cm un diametru 3,5 cm (skat. 2.1. att.). Paraugi tika presēti hidrauliskajā presē (skat. 2.2. att.), lietojot 20 MPa lielu spiedienu.



2.1. attēls. Cilindriskie paraugi.



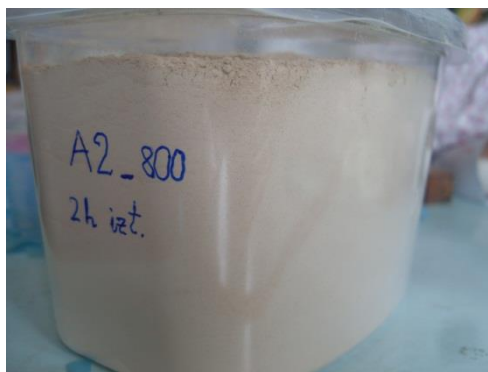
2.2. attēls. Hidrauliskā prese.

Cilindriskie paraugi apdedzināti 800 °C temperatūrā (izturēti 2 stundas, dzesēti krāsni) (2.3. att.).



2.3. attēls. Paraugu apdedzināšana.

Pēc apdedzināšanas paraugi tika smalcināti un sijāti līdz daļiņu izmēram mazākam par 0,2 mm (sieta acu izmērs 0,2 mm) (2.4. att.).



2.4. attēls. Sasmalcināta saistviela.

No iegūtās saistvielas tika gatavoti kubiski javas paraugi (4 cm x 4 cm x4 cm) bez pildvielas, sajaucot saistvielu ar ūdeni (ūdens/saistvielas attiecība 0,65) (2.5. att.). Šāda ūdens/saistvielas attiecība izraudzīta eksperimentāli, proti, tas ir minimālais ūdens daudzums, ar kādu tika sasniegta normāla konsistence (bieza, lejama masa) un pietiekama iestrādājamība, līdz ar to nodrošinot maksimālu paraugu stiprību. Katram paraugam izlietoti 80 g saistvielas pulvera. Saistīšanās palēnināšanai izmantota citronskābe (0,6 % no saistvielas masas). Šādi paši javas paraugi tika izgatavoti arī no tirgū pieejamā *Prompt* kaļķakmens romāncementa (Francija). Lai dati būtu salīdzināmi, izmantota tāda pati w/c attiecība, kaut gan normālas

konsistences javas iegūšanai *Prompt* cementam nepieciešams mazāks ūdens daudzums.
Kopējais izgatavoto javas paraugu skaits – 72 paraugi.



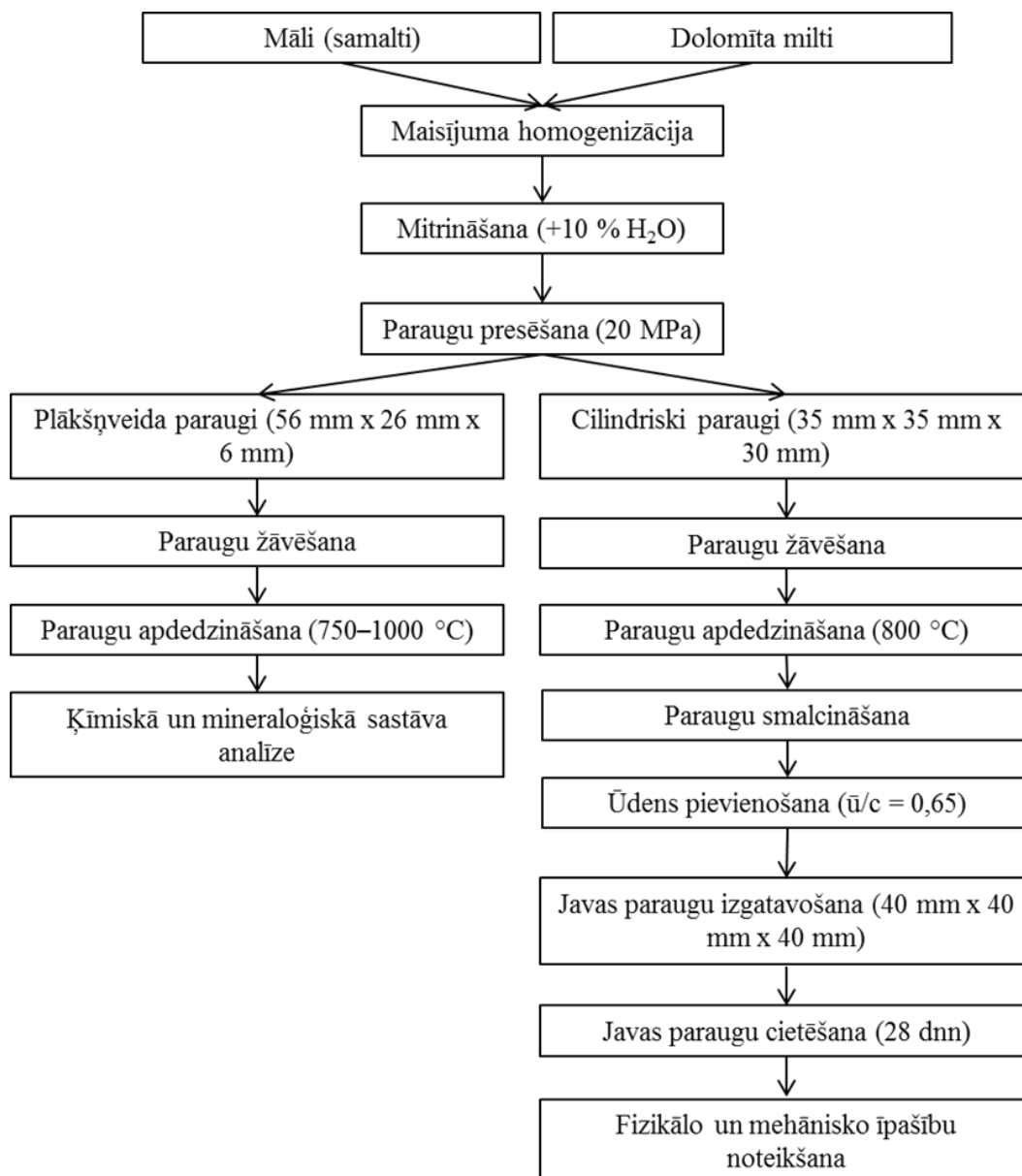
2.5. attēls. Javas paraugi.

Pēc iepildīšanas paraugi noturēti formās 1 dienu (mitrinot), pēc tam izņemti no formas un mitrumā turēti 7 dienas, mitrinot ar destilētā ūdenī saslapinātu audumu (RH = 90–100 %) (2.6. att.). Tālāk cietēšana notikusi gaisā (laboratorijas vidē, 20 °C), pa laikam mitrinot.



2.6. attēls. Paraugu cietēšana.

Paraugu ieguves un apstrādes secība attēlota 2.7. attēlā.



2.7. attēls. Paraugu ieguves un apstrādes shēma.

Tā kā izmēģinājumu veikšanai tehnisku apstākļu dēļ nebija iespējams sagatavot lielākas saistvielas partijas, netika veikti mērījumi, kas patērē lielu daudzumu materiāla (normālkonsistences noteikšana, lieces stiprības noteikšana, u.c.).

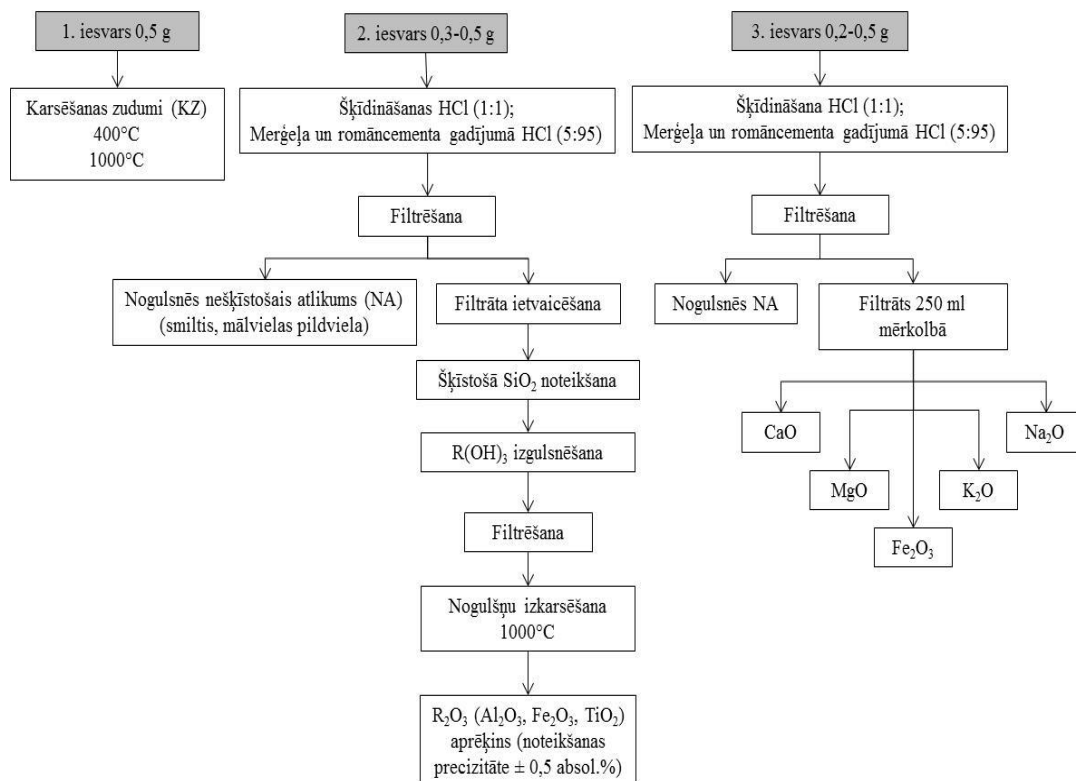
Korekcijas darba tehnikā bija nepieciešamas arī tādēļ, ka romāncementa iejaukšanai jānotiek ļoti ātri tā ātrās saistīšanās dēļ. Tas varēja ietekmēt mehānisko īpašību vērtības, jo, paātrinot iejaukšanas un paraugu iepildīšanas procesus, nebija panākama pietiekama sablīvēšanās un homogenitāte.

2.2. Ķīmiskā sastāva noteikšana

Pilna ķīmiskā analīze

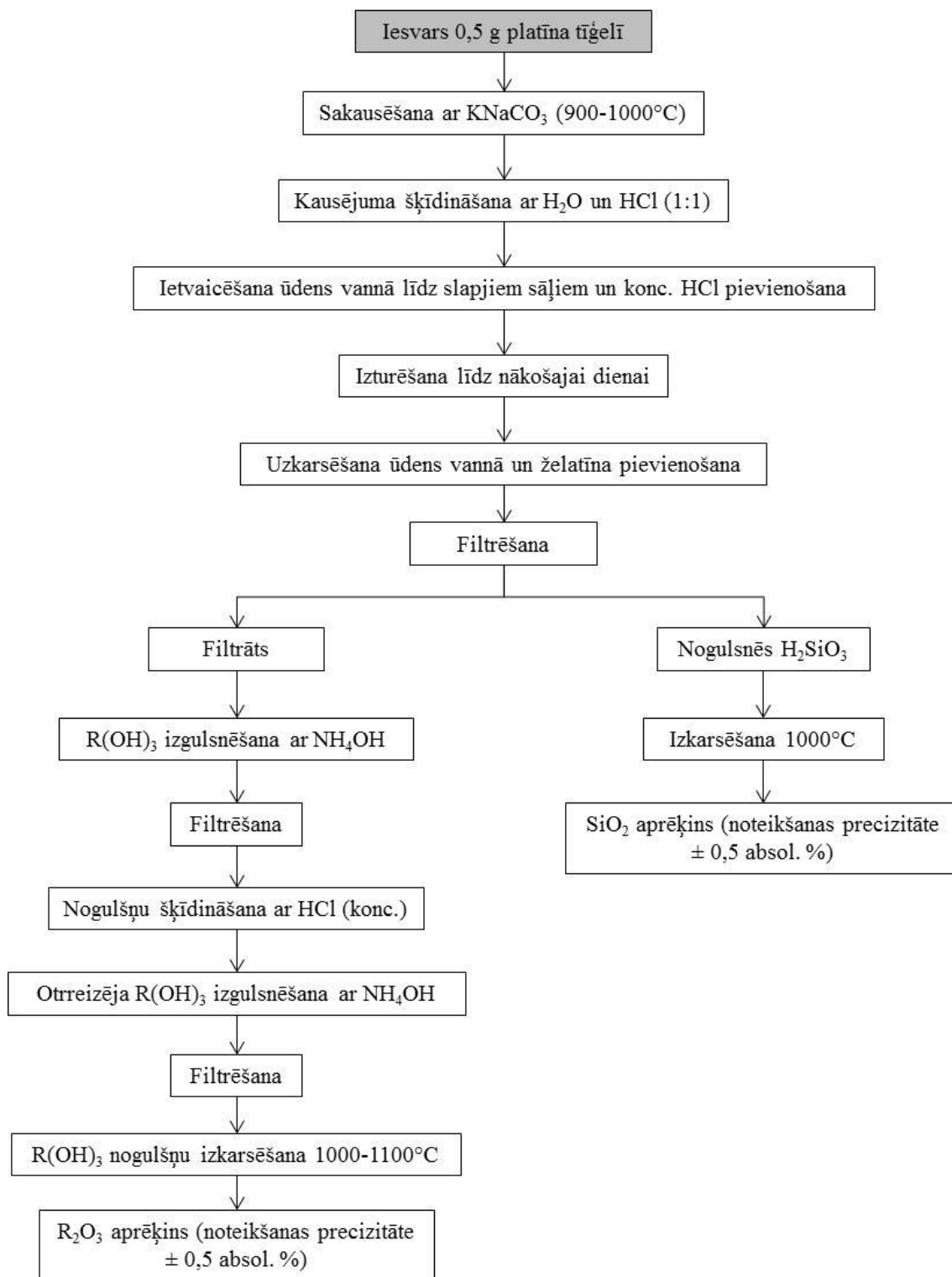
Pilna ķīmiskā analīze veikta atbilstoši standartam LVS EN 196-2:2013 [70], *A Laboratory Manual for Architectural Conservators* (Teutonico, J.M., 1988) [71], kā arī [72] un [73].

Karbonātu materiālu (dolomīta un vēsturisko mūrjavu) ķīmiskā analīze veikta pēc shēmas, kas redzama 2.8. attēlā. Veicot šo analīzi, jāņem vērā, ka, lai iegūtu pareizus nešķīstošā atlikuma un šķīstošā SiO₂ rezultātus, analīzes gaitā jānovērtē, vai analizējamais materiāls nesatur amorfo SiO₂ (merģeļains dolomīts, kaļķakmens, romāncements un cements) vai arī mālvienas, no kurām karsēšanas zudumu noteikšanas laikā var veidoties amorfais SiO₂. Tādā gadījumā parauga šķīdināšanai jālieto HCl (5 : 95) un pirms parauga šķīdināšanas nedrīkst noteikt karsēšanas zudumus, lai nogulsnēs kopā ar nešķīstošo atlikumu nepāriet gēlveidīgā silīcijskābe. Šķīdinot HCl (5 : 95), silīcijskābe pāriet šķīdumā (solā) un tālākajā analīzes gaitā būs kā šķīstošais SiO₂.

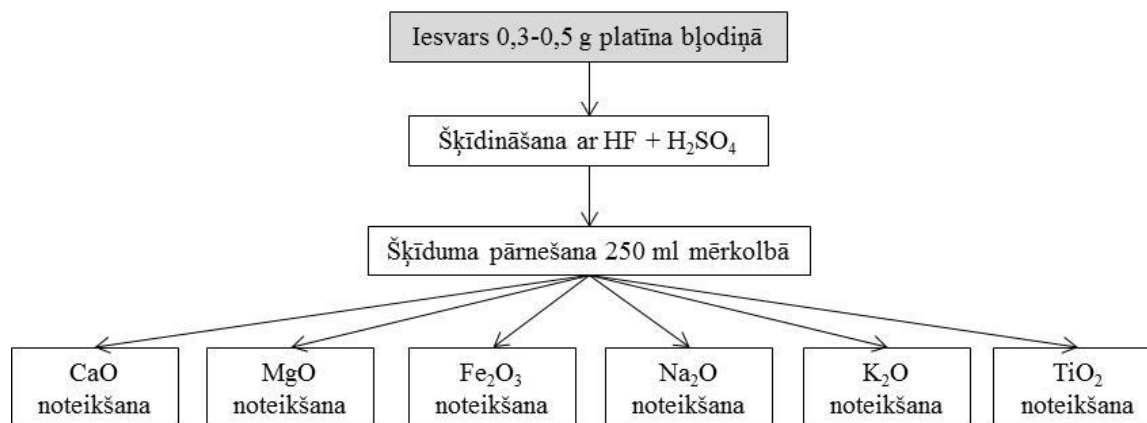


2.8. attēls. Karbonātu materiālu (dolomīta, kaļķakmens un vēsturisko mūrjavu) ķīmiskās analīzes shēma.

Mālu, smilšu un silikātu materiālu (dabīgo un mākslīgo) ķīmiskās analīzes shēmas redzamas 2.9. un 2.10. attēlā:



2.9. attēls. Mālu klasiskās analīzes metodes shēma SiO_2 un R_2O_3 (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2) noteikšanai.



2.10. attēls. Paātrinātās analīzes metodes CaO, MgO, Fe₂O₃, Na₂O un K₂O noteikšanai.

CaO un MgO noteikšana ar kompleksometriskās titrēšanas metodi (ar trilonu B), noteikšanas precizitāte $\pm 0,3 \div 0,5$ absol. %.

Fe₂O₃ noteikšana ar fotokolorimetrisko metodi (ar sulfosalicilskābi), noteikšanas precizitāte $\pm 0,01 \div 0,1$ absol. %.

Na₂O un K₂O noteikšana ar liesmas fotometrisko metodi, noteikšanas precizitāte $\pm 0,1 \div 0,2$ absol. %.

TiO₂ noteikšana ar fotokolorimetrisko metodi (ar ūdeņraža peroksīdu), noteikšanas precizitāte $\pm 0,01 \div 0,02$ absol. %.

No kopējā procentuālā sastāva atskaitot karsēšanas zudumus, kas raksturo karbonizācijas rezultātā radušos masas pieaugumu un nešķīstošo atlikumu, kas savukārt izsaka pildvielas (smilts) saturu, aprēķināts lietotās saistvielas ķīmiskais sastāvs, kā arī kaļķu un smilšu attiecības.

Titrimetriska CaO + MgO aktivitātes noteikšana

Kopējā aktīvo CaO + MgO, izteiktu kā CaO, noteikšanai lietota neitralizācijas metode, titrējot ar HCl. Noteikšana veikta saskaņā ar Eiropas standartu LVS EN 459-2:2011 [74].

0,5–1,0 g sasmalcināta parauga ievieto 250 ml koniskā kolbā, uzlej 150 ml destilēta ūdens, pieber 15–20 stikla pērlītes, nosedz ar piltuvi vai pulksteņstiklu un silda 5 minūtes neuzvārot. Pēc atdzišanas kolbas sienas noskalo ar destilētu ūdeni, iepilina 2–3 pilienus fenolftaleīna šķīduma spirtā (1 %) un titrē, nepārtraukti maisot, ar 0,5 n HCl līdz izzūd rozā krāsa. Aktīvo CaO + MgO daudzumu, izteiktu kā CaO, nosaka pēc formulas (2.1.):

$$\%(\text{CaO} + \text{MgO}) = \frac{V \cdot 1,402 \cdot K}{G} \quad (2.1.)$$

- kur V – izlietotais 0,5 n HCl tilpums, ml;
K – 0,5 n HCl titra korekcija;
G – iesvars [72].

Aktīvā SiO₂ un R₂O₃ noteikšana

Pētījumi par aktīvo komponentu veidošanos pamatojas uz Eiropas standartu LVS EN 196-2:2013 (Cementa ķīmiskā analīze) [70]. Metode pamatojas uz to, ka no 2CaO·SiO₂ un 3CaO·Al₂O₃ izšķīst aktīvais SiO₂ un R₂O₃ ar vāju HCl.

Uz analītiskajiem svāriem vārglāzē iesver 1 g sasmalcināta parauga un pievieno 50 ml stipri atšķaidītas HCl (5 : 95), nosedz ar pulksteņstikliņu un vāra pusstundu. Iegūto šķīdumu filtrē. Filtrātu ietvaicē, pievienojot 10 ml konc. HCl, ūdens vannā līdz slapjiem sāļiem un pēc tam atstāj uz 24 stundām.

Otrā dienā ūdens vannā karsē 10 min, tad pielej 10 ml želatīna šķīdumu (1 %), uzvāra un filtrē, mazgājot ar karstu ūdeni (paskābinātu ar HCl), pēc tam turpina ar tīru ūdeni.

Nogulsnēs H₂SiO₃, izdedzinot 1000 °C, iegūst SiO₂, %.

Filtrātā ar NH₄OH (1 : 1) izgulsnē R(OH)₃, mazgā, pārgulsnē, izdedzina 1000 °C. Iegūst kopējo R₂O₃ (Al₂O₃ + Fe₂O₃), %. R₂O₃ nogulsnes sakausē ar K₂S₂O₇, šķīdumā nosaka Fe₂O₃ un TiO₂.

2.3. Fāžu sastāva pētījumi (XRD, DTA)

Rentgenstaru difraktometriskā analīze (XRD)

Rentgenstaru difraktometriskā analīze tika pielietota kristālisko fāžu pētījumiem paraugos pēc apdedzināšanas un pēc hidratācijas.

Rentgenstaru difraktometriskā analīze veikta ar *Rigaku* firmas rentgendifraktometru *Rigaku Ultima +*, izmantojot CuK_α starojumu, anodstrāva 20 mA, spriegums 40 kV, skanēšanas ātrums 2 grādi minūtē. Paraugi pagatavoti, iepildot tos stikla paraugu turētājā. Rentgenogrammu atšifrēšanai – kristālisko fāžu identificēšanai izmantota *PDF-4+* 2014. gada datu bāze. Mērījumi veikti 2θ intervālā 5–60°.

Paraugu pētīšanai tika izmantota pulvera metode, t.i., pētāmais objekts ir polikristālais pulveris.

Diferenciāli termiskā analīze (DTA)

Diferenciāli termiskai analīzei izmantota termiskās analīzes iekārta *SETARAM SETSYS Evolution – 1750*. Eksperimentā izmantoti korunda tīģeļi un gaisa atmosfēra. Pētītais temperatūru intervāls ir 20–1100 °C, temperatūras celšanas ātrums – 10 °C/min. Šī metode ir īpaši noderīga amorfu fāžu noteikšanai, kuras nav iespējams noteikt ar *XRD* analīzi.

2.4. Daļiņu izmēru noteikšana

Mūrjavu pildvielas granulometrija

Granulometriskā sastāva analīze vēsturisko saistvielu paraugiem veikta, izšķīdinot javas parauga saistvielu 14 % HCl un ar sietu metodi nosakot pildvielas daļiņu izmēra sadalījumu.

Daļiņu izmēru sadalījuma noteikšana

Analīzes veikšanai izmantota vibrosietu iekārta *Analysette* ar sietu izmēriem 200 μm, 125 μm, 100 μm un 63 μm.

2.5. Saistīšanās laika noteikšana

Saistīšanās sākums un saistīšanās beigas noteikti saistvielas paraugiem bez pildvielas (ūdens/saistvielas attiecība = 0,65), nepievienojot saistīšanās palēninātāju. Mērījumi veikti, izmantojot *Vicat* metodi.

2.6. Fizikālo īpašību noteikšana

Dzīvsudraba porozimetrija

Dzīvsudraba porozimetriju izmanto informācijas iegūšanai par poru izmēriem, to sadalījumu. Saistvielas paraugu poru izmēru sadalījums tika pētīts, izmantojot dzīvsudraba porozimetru *Pore Master 33 Quantachrome Instruments* (pētāmais poru izmēru intervāls 0,064–950 μm). Analizējot paraugu ar šo metodi, paraugā ar virsspiedienu iespiež Hg, un pēc tā, cik Hg iespiežas paraugā, nosaka parauga porainību un, ņemot vērā noteiktas fizikālas sakarības un to, ka Hg neslapina materiālu, aprēķina citus parauga raksturojumus.

Datu atveidojums tiek pamatots ar Vašburna vienādojumu (2.2.):

$$p \cdot r = -2 \cdot \gamma \cdot \cos\theta_{\text{Hg}} \quad (2.2.)$$

kur p – spiediens, kādam vajadzētu būt, lai iespiestu šķidru dzīvsudraba cilindriskās porās;

- r – poru rādiuss;
- γ – dzīvsudraba virsmas spiediens;
- Θ_{Hg} – saskares leņķis.

Ūdens uzsūces mērījumi

Ūdens uzsūce pilnīgi iegremdējot, žūšanas dinamika un porainības mērījumi (veicot piespiedu ūdens uzsūci) tika veikti saskaņā ar *ICCROM* izstrādāto metodiku [71].

Sagatavotos paraugus (iepriekš žāvētus pie 60 °C līdz konstantam svaram) ievieto destilētā ūdenī tā, lai ūdens līmenis būtu vismaz 2 cm virs parauga augšējās malas. Pēc noteiktiem laika intervāliem paraugus izņem no ūdens, nosusina ar mitru audumu lieko ūdeni un nosver. Pēc tam paraugus ievieto atpakaļ traukā. Svēršana notika pēc šādiem intervāliem: 1", 2", 3", 4", 5", 10", 15", 20", 25", 30", 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 24h, 48h un 72h.

Paraugu masas izmaiņas pēc katras svēršanas fiksē un aprēķina saskaņā ar formulu (2.3.):

$$W\% = \frac{m_i - m_d}{m_d} \cdot 100\% \quad (2.3.)$$

- kur m_d – sausa parauga svars, g;
- m_i – ar ūdeni piesūcināta parauga svars laikā t_i , g;
- W – ūdens saturs paraugā, %.

Iegūtie rezultāti tiek attēloti līknes veidā, kā uzsūktā mitruma daudzuma atkarība no laika.

Žūšanas dinamikas mērījumi

Pēc ūdens uzsūces mērījumiem tūlīt tika noteikta žūšanas dinamika. Paraugi tika izņemti no ūdens un žāvēti istabas temperatūrā. Žūšanas dinamika tika noteikta, sverot paraugus pēc noteiktiem laika intervāliem: 1", 2", 3", 4", 5", 10", 15", 20", 25", 30", 1h, 2h, 3h, 4h, 5h, 24h, 48h un 72h.

Ūdens atdevi jeb žūšanas dinamiku izsaka kā parauga ūdens satura samazināšanos atkarībā no laika (2.4.):

$$W\% = \frac{m_i - m_d}{m_d} \cdot 100\% \quad (2.4.)$$

- kur m_d – sausa parauga svars, g;
- m_i – ar ūdeni piesūcināta parauga svars laikā t_i , g;
- W – ūdens saturs paraugā, %.

Iegūtie rezultāti tiek attēloti līknes veidā, kā atdotā mitruma daudzuma atkarība no laika.

Piespiedu ūdens uzsūce un ar to saistīto fizikālo īpašību noteikšana

Porainības dažādi raksturlielumi tika aprēķināti pēc paraugu piespiedu ūdens uzsūces – 5 stundu vārīšanas destilētā ūdenī. Mērījumiem tika izmantoti trīs (4 cm × 4 cm × 4 cm) paralēlie paraugi. Piesūcinātie paraugi tika svērti gaisā un ūdenī (hidrostatiski). Izmantojot iegūtos datus, tika aprēķināts šķietamais blīvums (2.5.), patiesais blīvums (2.6.) un porainība (2.7.):

$$\rho_a = \frac{M_0}{M_{\max} - M_h} \quad (2.5.)$$

$$\rho_r = \frac{M_0}{M_0 - M_h} \quad (2.6.)$$

$$P = \frac{1 - \rho_a}{\rho_r} \cdot 100\% \quad (2.7.)$$

kur M_0 – sausa parauga svars, g;
 M_h – piesūcināta parauga svars ūdenī, g;
 M_{\max} – piesūcināta parauga svars gaisā, g;
 ρ_a – šķietamais blīvums (g/cm³);
 ρ_r – patiesais blīvums (g/cm³);
P – porainība.

2.7. Salturības mērījumi

Salturības pārbaude veikta, pamatojoties uz EN 1237:2001 E un GOST 7025-78 standartiem. Katrs salturības cikls ilgst 24 stundas un sastāv no 8 stundu izturēšanas saldēšanas kamerā –15 °C līdz –20 °C temperatūrā, kam seko 16 stundas atkausēšana ūdenī istabas temperatūrā (20 ± 5 °C). Paraugu ciklošana tika veikta, līdz masas zudumi sasniedza 10 % vai paraugs sadalījās.

2.8. Spiedes stiprības noteikšana

Spiedes stiprība noteikta kubiskiem (4 cm × 4 cm × 4 cm) javas paraugiem pēc 7 un 28 dienu cietēšanas. Pirms stiprības noteikšanas paraugi izžāvēti 80 °C temperatūrā. Stiprības noteikšanai lietota mehāniskā prese (max. 10 tonnas), slogojot ar ātrumu 0,5–1,0 MPa/s.

2.9. Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM) un rentganstaru enerģijas dispersīvā analīze (EDS)

Javas paraugu mikrostruktūras izpētei cietēšanas procesa laikā izmantota SEM/EDS iekārta. Paraugu virsmas pētījumiem cietēšanas procesā sekots, izmantojot SEM iekārtu *Hitachi TableTop Microscope TM3000*. Augstas izšķirtspējas mikrostruktūras pētījumiem un rentgenstaru enerģijas dispersīvai analīzei (EDS) izmantots augstas izšķirtspēja lauka emisijas (Šotki) zema vakuuma elektronu mikroskops *FEI Nova NanoSEM 650*, kas aprīkots ar EDS sistēmu. Darbā netika izmantoti lādiņu mazinoši pārklājumi.

3. REZULTĀTI

3.1. Vēsturisku, hidraulisku saistvielu raksturojums

Restaurācijas materiāla izvēlei jābūt balstītai uz zināšanām par katra objekta oriģinālo materiālu. Rīgas Tehniskās universitātes Silikātu Materiālu institūtā tika veikta vairāku vietējo vēsturisko saistvielu ķīmiskā un mineraloģiskā izpēte (nosakot saistvielas pilnu ķīmisko sastāvu, tās tipu, oriģinālās komponentes, hidrauliskuma moduli, saistvielas/pildvielas attiecību un pildvielas granulometriju (atbilstoši [70])), ar mērķi raksturot oriģinālo materiālu, lai varētu izvērtēt restaurācijas materiālu atbilstību un veidot restaurācijas stratēģiju. Tika pētīti 13 javu paraugi no dažādām Latvijas ēkām un vēsturiskiem objektiem (t.sk., Vīngrotāju iela 1 (Rīga), Daugavpils cietoksnis (Daugavpils), Alekšupītes krastu mūri (Kuldīga), u.c.) (skat. 1. pielikumu).

Izvērtējot ķīmiskās analīzes rezultātus, tika noteikts, ka lielākā daļa no analizētajām saistvielām ir dolomīta kaļķi vai baltkaļķi ar dažādu hidrauliskuma pakāpi. Ķīmisko un granulometrisku analīžu rezultāti apkopoti 2. pielikumā. Hidraulisko komponentu daudzumam saistvielā ir būtiska nozīme, nodrošinot mehānisko izturību un ūdensizturību. Tas ir cieši saistīts ar vēsturisko saistvielu novecojuma pakāpi. Proti, tika konstatēts, ka vēsturiskās saistvielas ar augstāku aktīvā (šķīstošā) SiO_2 un Al_2O_3 saturu ir labākā stāvoklī un mehāniski izturīgākas. Saistvielas hidrauliskums var tikt raksturots, izmantojot hidrauliskuma moduli m (vienādojums 3.1.) [25]:

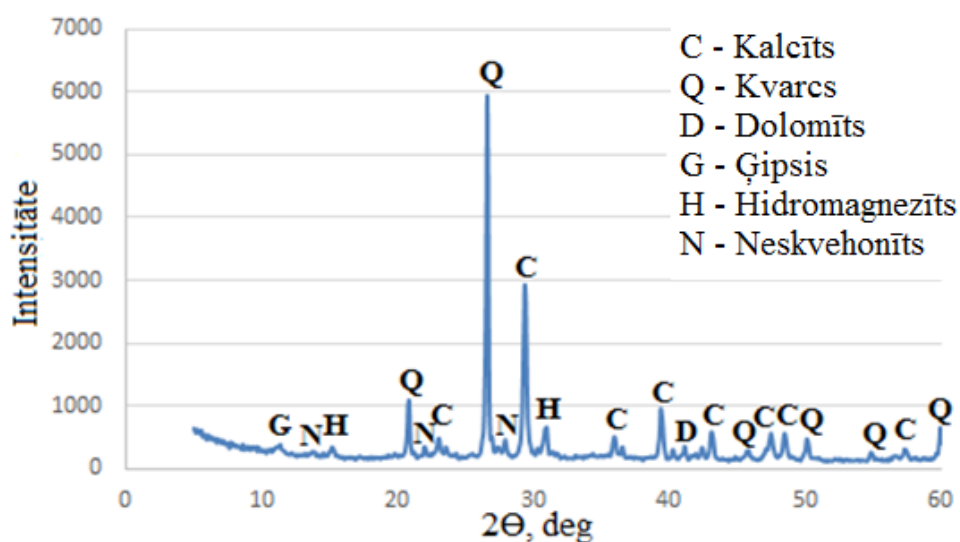
$$m = \frac{\%(\text{CaO}+\text{MgO})}{\%(\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (3.1.)$$

Ja hidrauliskuma modulis $m > 9,0$, tā ir tīra kaļķu java, bet, ja $m < 1,7$ – šādu saistvielu var uzskatīt par romāncementu. Hidrauliskiem kaļķiem m ir robežās 1,7–9,0 [25].

Visi no izpētītajiem paraugiem, kam $m > 6,0$, ir raksturojami kā korodējuši un cietuši no šķīstošo sāļu un ūdens migrācijas. Šādu mūrjavu mehāniskā stiprība un noturība pret izskalošanos ir zemas.

Pētīto vēsturisko saistvielu, kas datējamās ar 19./20. gs. miju (vai vecākas), hidrauliskā daba var būt iegūta, saistvielu ražošanai izmantojot izejvielas ar augstu mālvielu saturu. Apdedzināti māli (pēc dehidratācijas) darbojās kā pucolāna piedeva, kas saistvielai paaugstināja sākotnējo stiprību. Saistvielās, kurās tika lietota ķieģeļu smelknes piedeva, hidrauliskās komponentes veidojās uz smelknes daļiņu robežvirsmām [75].

Vēsturisko mūrjavu paraugos *XRD* analīze kā galvenās kristāliskās fāzes uzrāda karbonātus, kas veidojušies kaļķu karbonizācijas rezultātā. Dolomītkaļķu javās, piemēram, mūrjavas paraugā no Daugavpils cietokšņa, tika konstatētas arī divas magnija karbonāta kristālhidrātu formas – hidromagnezīts ($4\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) un neskvehonīts ($\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) (3.1. att.). Kalcija silikātu hidratēti (C-S-H) un kalcija alumīnātu hidratēti (C-A-H), kas ir galvenās hidratētās fāzes starp pucolānu reakcijas produktiem, ar *XRD* analīzi netika novērotas. To varētu izskaidrot ar šo savienojumu sadalīšanos mūrjavas novecošanās rezultātā, vai arī zemu kristāliskumu [65].

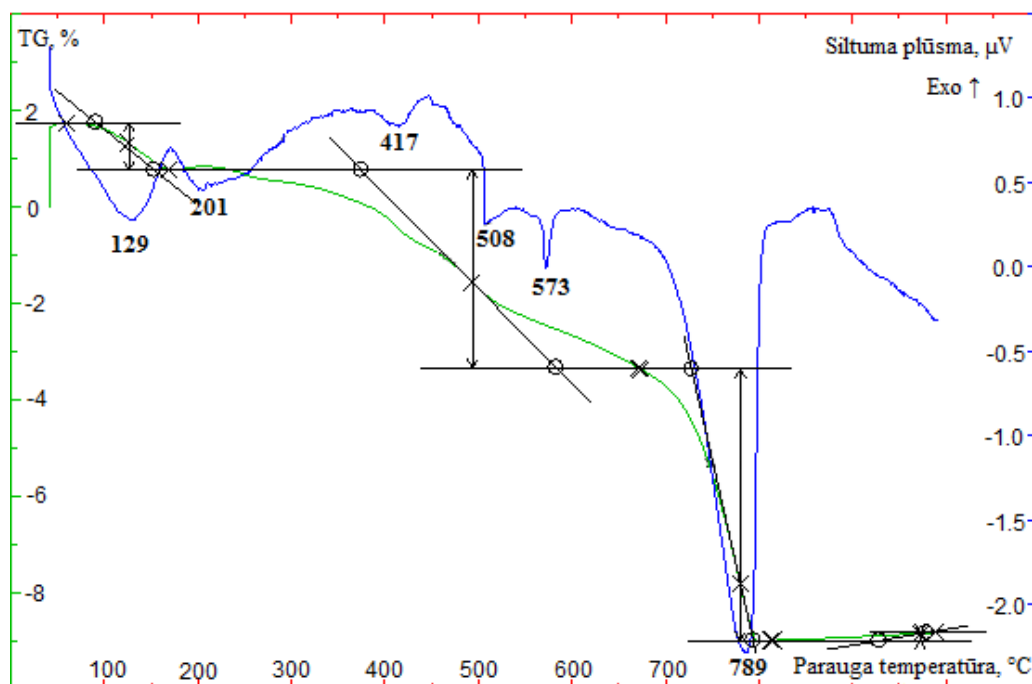


3.1. attēls. Vēsturiskas dolomītkaļķu javas rentgenogramma (4. paraugs (skat. 1. pielikumā)).

Spriežot pēc literatūras datiem [76], hidraulisku kaļķu un dabīgo cementu novecošanās rezultātā 100 gadus vecos mūrjavu paraugos sagaidāms, ka sākotnējie hidratācijas produkti būs sadalījušies, veidojot $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, tobermorītu, kalcija karbonātu un inertu pildvielu. Laika gaitā C-S-H reaģē ar atmosfēras CO_2 vai CO_3^{2-} , un veidojas CaCO_3 . Karbonizācija izsauc C-S-H noārdīšanos, kā rezultātā veidojas $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ kā gala produkts. Kalcija alumīnātu hidratācijas vēlākās fāzēs, klātesošā kalcīta šķīšanas rezultātā, veidojas karbonātus saturoši hidratēti alumīnāti. MgO veido $\text{Mg}(\text{OH})_2$ un tālāk, iespējams, pārveidojas par hidrotalcītu (mainīga sastāva savienojums ar vispārīgo formulu $\text{Mg}_{1-x}(\text{Al},\text{Fe})_x(\text{OH})_2 \cdot [\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$, kura struktūra ir veidota no pozitīvi lādētiem brusīta tipa slāņiem, starp kuriem atrodas anjoni $[\text{A}^{n-}]$, kā piemēram, OH^- , Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} vai ūdens molekulas), vai arī Mg tiek ieslēgts C-S-H fāzē [5].

Dažādi zinātnieki, pētot dolomīta saistvielu cietēšanu, kā hidratācijas produktus atraduši gan brusītu, gan magnezītu, gan hidromagnezītu, gan neskvehonītu, gan arī citas gan amorfas, gan kristāliskas Mg saturošas fāzes [47, 48, 49, 54, 55, 56, 57, 58].

Termiskā analīze (DTA/TG) veikta četrām dolomītkaļķu javām ar dažādu hidrauliskuma pakāpi (skat. 3. pielikumā). Visu pētīto vēsturisko dolomīta javu paraugu DTA līknes skaidri norāda uz to hidraulisko dabu (divi izteikti endotermiski efekti temperatūru rajonā 100–300 °C) [76, 77]. Pirmais endoeffekts (130 °C) atbilst kalcija silikātu hidrātu (C-S-H), bet otrais (200 °C) – kalcija alumīnātu hidrātu (C-A-H) sadalīšanās reakcijām. Visos paraugos sastopams nekarbonizējies kaļķis Ca(OH)_2 (endotermisks efekts 500–510 °C rajonā) [63, 76]. Paraugiem ir kopīgi arī termoeffekti, kas attiecināmi uz kvarca inversiju (573 °C) un kalcīta sadalīšanos (aptuveni 800 °C temperatūrā). Daļā no paraugiem vērojams endoeffekts 380–420 °C temperatūrā, kas varētu būt attiecināms uz Mg(OH)_2 sadalīšanos (3.2. att.), bet citos šis efekts nav novērots, toties aptuveni 440–450 °C temperatūrā konstatēts eksotermisks efekts. Aptuveni 280 °C temperatūrā novērots vēl viens neliels endotermisks efekts, kura izcelsmi nav izdevies noskaidrot. Tiek pieļauta varbūtība, ka šie termoeffekti skaidrojami ar mālu minerālu reakcijām vai hidrotalcīta sadalīšanos, kas ir viens no iespējamiem ilgstošas hidratācijas galaproduktiem saistvielās ar augstu MgO saturu [5].



3.2. attēls. Vēsturiskas dolomītkaļķu javas (7. paraugs (skat. 1. pielikumā)) DTA/TG līknes.

3.2. Sintēzei izmantoto izejvielu raksturojums

Restaurācijas mērķiem paredzētas hidrauliskas saistvielas sintēzei tika izraudzītas vietējās izejvielas – kvartāra (karbonātu) māli (Spartaka atradne, Latvija), devona (bezkarbonātu) māli (Liepas atradne, Latvija) un dolomīta milti (SIA *Saulkalne-S*, Kranciema atradne, Latvija).

Izejvielām tika veikta pilna ķīmiskā analīze. Papildus tika analizēts arī vietējais dolomīta merģelis (ieguves vieta – Džūkste, Latvija) – iespējama dabīgā dolomīta romāncementa izejviela. Ķīmisko analīžu rezultāti apkopoti 3.1. tabulā.

3.1. tabula

Noteiktais saistvielas izejvielu sastāvs, masas %

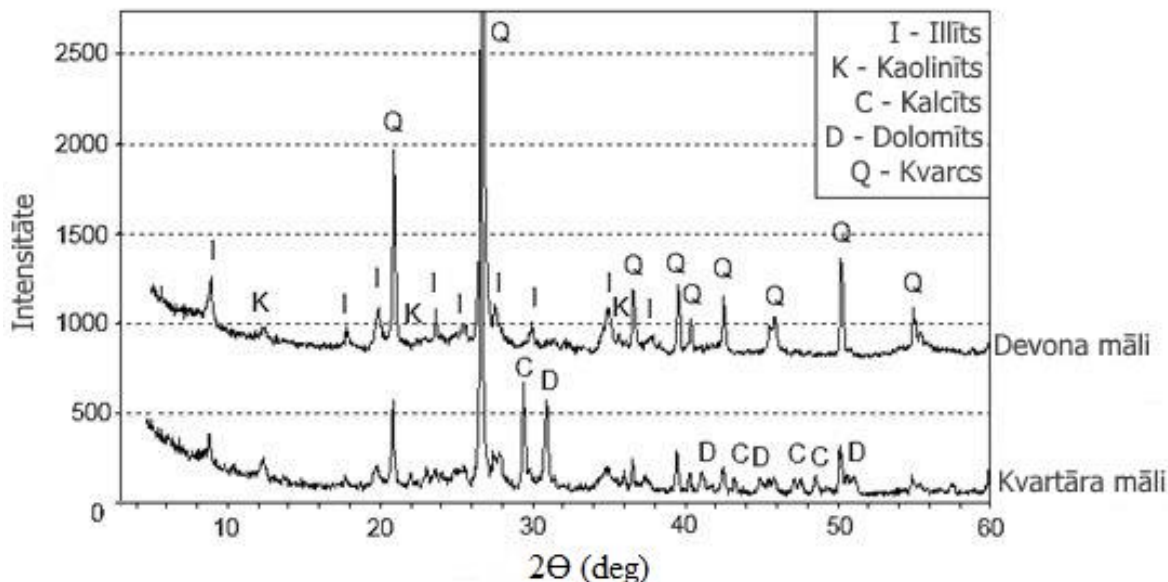
Paraugšs Komponente	Dolomīta milti, SIA <i>Saulkalne-S</i> , (Kranciems)	Kavrtāra (karbonātu) māli, Spartaka atradne	Devona (bezkarbonātu) māli, Liepas atradne	Dolomīta merģelis (Džūkste)	Noteikšanas precizitāte, ± absol. %
Karsēšanas zudumi 400 °C	0,60	1,70	1,34	0,64	0,30
Karsēšanas zudumi 1000 °C	38,87	11,62	3,31	37,87	0,30
SiO ₂	8,47	49,52	71,22	13,26	0,50
CaO	27,88	9,04	0,37	25,87	0,50
MgO	17,83	3,48	0,96	16,15	0,50
Al ₂ O ₃	4,92	14,84	14,58	4,77	0,50
Fe ₂ O ₃	0,58	5,07	4,17	0,85	0,10
Na ₂ O	0,11	0,50	0,06	0,03	0,01
K ₂ O	0,21	3,39	3,21	0,10	0,01
CaO/MgO	1,56	–	–	1,60	–

No ķīmiskās analīzes datiem aprēķināts, ka karbonātu saturs (CaCO₃ + CaCO₃·MgCO₃) Spartaka atradnes (kvartāra) mālos sasniedz 24 %. Karbonātu saturs tiek aprēķināts atbilstoši karsēšanas zudumiem 1000 °C temperatūrā, kas raksturo no karbonātiem izdalītā CO₂ saturu. Tiek pieņemts, ka viss MgO ir dolomīta sastāvā.

XRD analīze (3.3. att.) apstiprina, ka Spartaka atradnes māli ir tipiski karbonātu māli. Dominējošais mālu minerāls tajos ir illīts. Konstatēta arī kaolinīta, mikroklīna, plagioklaza un kvarca klātbūtne.

Karbonātu saturs Liepas atradnes (devona) mālos, atbilstoši ķīmiskās analīzes rezultātiem (3.1. tab.), ir 6 %. Rentgenfāžu analīzē konstatēts, ka galvenais mālu minerāls tajos ir illīts, bet

sastāvā ir arī kaolinīts (3.3. att.). Turklāt šie māli satur lielu daudzumu kvarca smilšu frakcijā [78].

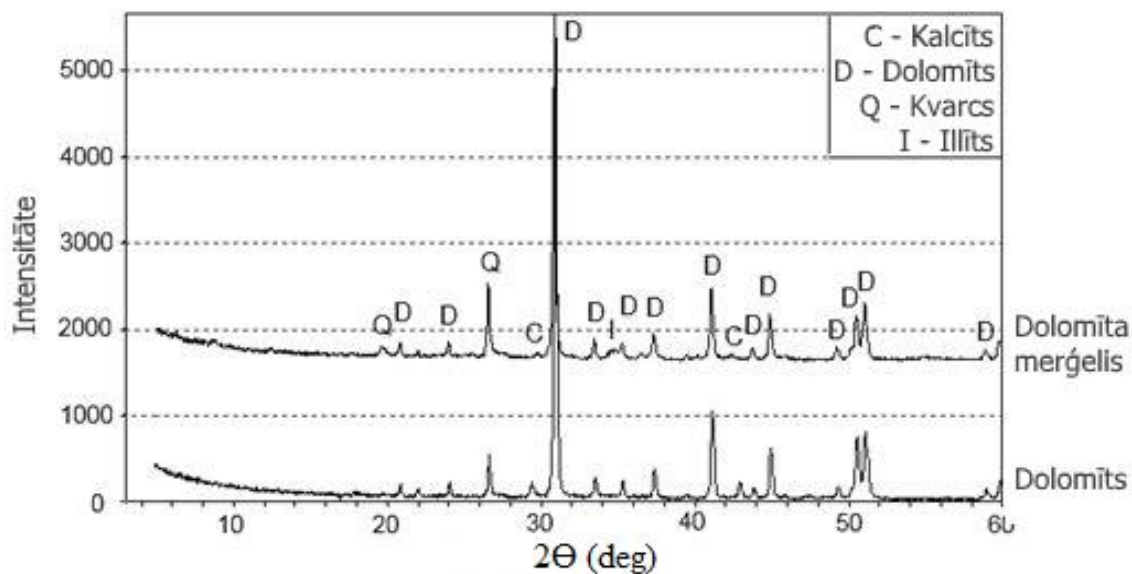


3.3. attēls. Devona mālu (Liepas atradne) un kvartāra mālu (Spartaka atradne) rentgenogrammas.

Dolomīta milti no Kranciema atradnes satur 88 % karbonātus (galvenokārt dolomītu) un 12 % piemaisījumus – kvarcu un mālu minerālus (3.4. att.). CaO/MgO attiecība ir 1,6.

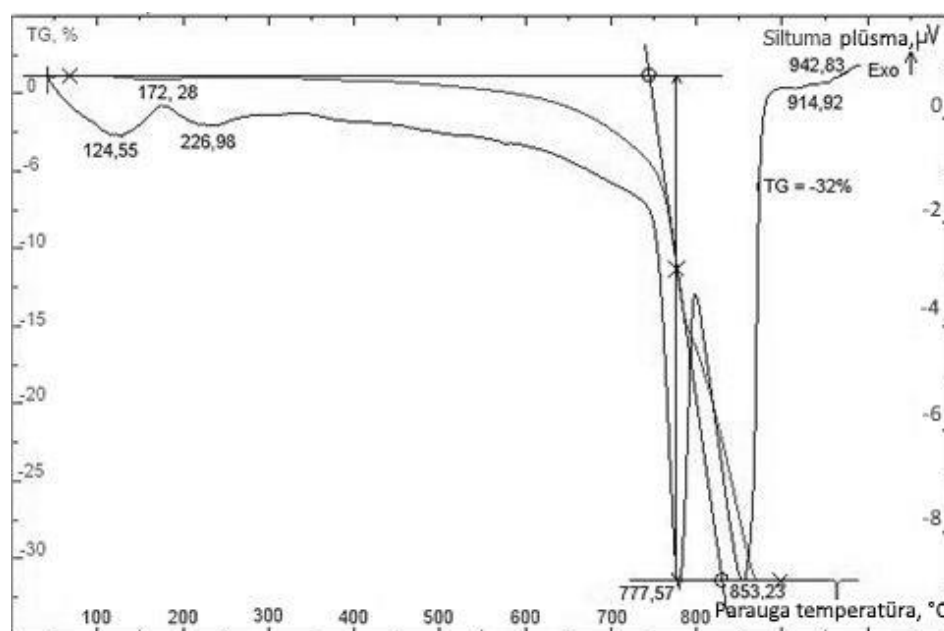
Pēc ģeoloģiskās izpētes datiem Kranciema dolomīta atradnē dolomīta ķīmiskais sastāvs ir sekojošs: MgO – 18,46–20,43 %, CaO – 28,04–29,22 %, SiO₂ – 3,20–8,60 %, Fe₂O₃ – 0,42–0,96 %, Al₂O₃ – 0,45–0,84 % [43]. Salīdzinot ar tīru Kranciema dolomītu, darbā izmantotajos dolomīta miltos ir paaugstināts Al₂O₃ saturs. Tas saistīts ar dolomīta milto ieguves tehnoloģiju. Tos iegūst no atsijām un mazāk izturīgajiem iežiem, kuros ir augstāks mālu saturs.

Lai salīdzinātu romāncementa iegūšanu arī no dabīgā dolomītmerģeļa, kā iespējama izejviela tika analizēts Džūkstes dolomītmerģelis. No ķīmisko analīžu rezultātiem (2. tab.) aprēķināts, ka karbonātu saturs ir 80 % (74 % CaCO₃·MgCO₃ un 6 % CaCO₃), bet mālvielu un kvarca saturs – 20 %. To apstiprina arī XRD analīzes (3.4. att.): dolomīts, illīts un kvarcs ir vienīgās kristāliskās fāzes, kas konstatētas dolomīta merģelī pirms apdedzināšanas.



3.4. attēls. Džūkstes dolomīta merģeļa un Kranciema dolomīta miltu rentgenogrammas.

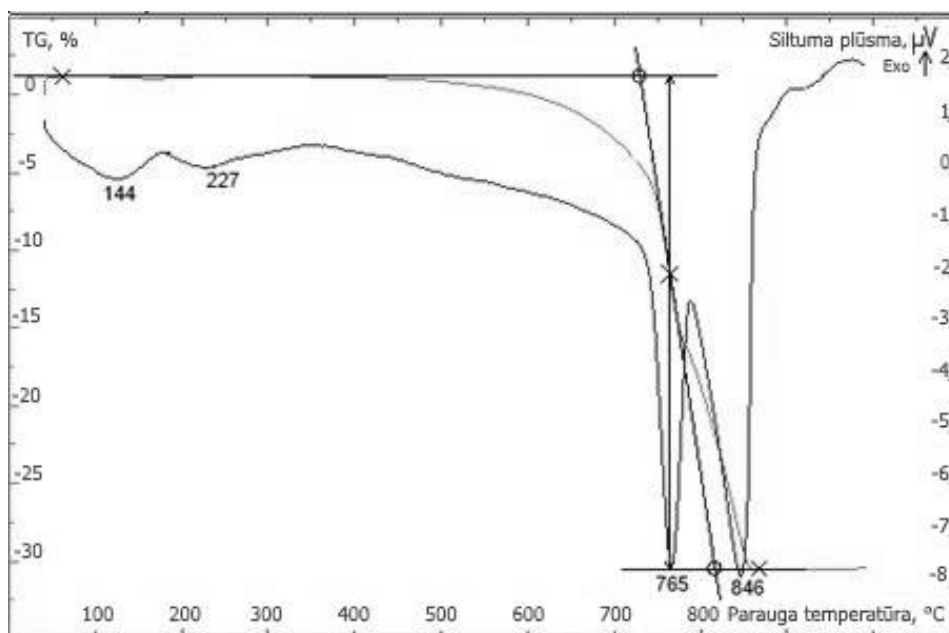
Veicot DTA/TG analīzi izejvielu maisījumam (sastāvs U2), novēroti divi endotermiski efekti temperatūru intervālā 100–300 °C (3.5. att.), kas atbilst adsorbētā un ķīmiski saistītā ūdens izdalīšanai no mālu minerāliem. Divi izteikti endotermiski efekti 777 °C un 853 °C temperatūrās ataino attiecīgi dolomīta un kalcīta sadalīšanos [78]. Kopējais masas zudums ir 32,6 %. Visu izgatavoto sastāvu DTA/TG līkņu raksturā nav būtisku atšķirību.



3.5. attēls. DTA/TG līknes sintezētajam sastāvam U2 pirms apdedzināšanas.

Ņemot vērā, ka literatūrā ieteikts dolomīta romāncementa ieguvei izmantot temperatūru, kurā CaCO_3 nav pilnībā sadalījies [35], un pēc DTA datiem pilnīga tā sadalīšanās notikusi $850\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, bet MgCO_3 sadalās $750\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, par optimālu apdedzināšanas temperatūru atbilstoši šiem kritērijiem uzskatāma $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūra.

Neapdedzināta Džūkstes dolomītmergēļa DTA/TG līknē (skat. 3.6. att.) redzami tādi paši siltumefekti kā sastāvam U2 (3.5. att.), vienīgi karbonātu sadalīšanās notiek nedaudz zemākās temperatūrās. Džūkstes dolomīta mergēlis sāk sadalīties ap $725\text{ }^\circ\text{C}$ un maksimumu sasniedz $765\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā, kad dolomīts sadalās MgCO_3 un CaCO_3 , tajā pašā laikā notiekot straujai MgCO_3 disociācijai. Tālāk seko CaCO_3 disociācija, kas maksimumu sasniedz $846\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Masas zudumi ir $31,7\%$.



3.6. attēls. Džūkstes dolomīta mergēļa DTA/TG līknes.

3.3. Sintezētās saistvielas raksturojums

3.3.1. Saistvielas raksturojums pēc apdedzināšanas

Sintezētās saistvielas raksturošanai tika pētīti šādu saistvielu paraugi:

- sastāvs A1: 87 % dolomīta miltu + 13 % Liepas mālu;
- sastāvs A2: 76 % dolomīta miltu + 24 % Liepas mālu;
- sastāvs A3: 70 % dolomīta miltu + 30 % Liepas mālu;
- sastāvs U2: 76 % dolomīta miltu + 24 % Spartaka mālu;
- apdedzināts Džūkstes dolomīta mergēlis – iespējama dolomīta romāncementa izejviela;
- komerciāls produkts – kaļķakmens romāncements *Prompt*, Francija.

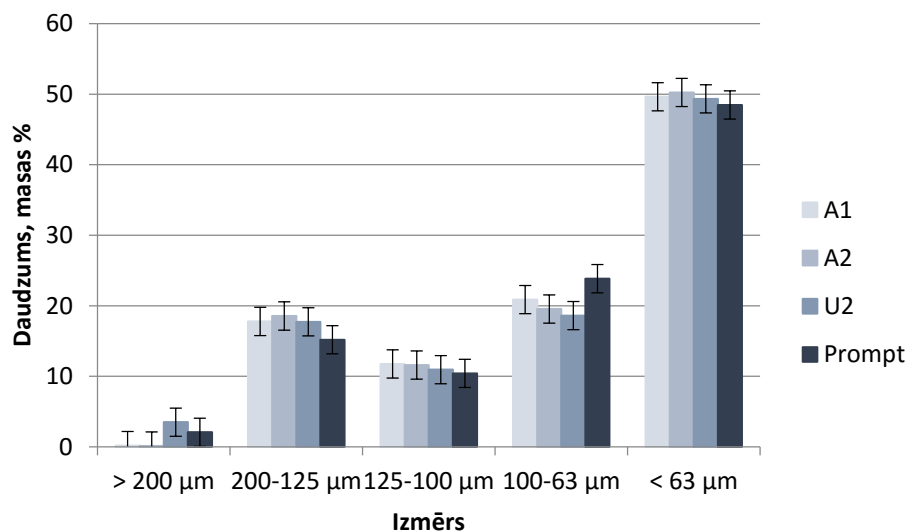
Saistvielai pēc apdedzināšanas noteiktas šādas īpašības:

- daļiņu izmēru sadalījums;
- ķīmiskais sastāvs;
- mineraloģiskais sastāvs (*XRD* un *DTA*);
- kristālisko fāžu relatīvā daudzuma izmaiņas atkarībā no apdedzināšanas temperatūras (*XRD*);
- aktīvā CaO + MgO saturs atkarībā no apdedzināšanas temperatūras;
- aktīvo oksīdu – Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃ – saturs atkarībā no apdedzināšanas temperatūras;
- saistīšanās laiks.

Daļiņu izmēru sadalījums

Sintezētajiem perspektīvajiem sastāviem A1, A2 un U2 pēc apdedzināšanas un smalcināšanas, kā arī komerciālajam kaļķakmens romāncementam *Prompt* tika noteikts daļiņu izmēru sadalījums.

Rezultāti rāda, ka iegūtajā saistvielā pēc smalcināšanas visas daļiņas ir mazākas par 200 μm un 50 % no daļiņām (pēc svara) ir mazākas par 63 μm. Visiem sastāviem daļiņu sadalījums ir ļoti līdzīgs (3.7. att.).



3.7. attēls. Saistvielas daļiņu izmēru sadalījums.

Ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs

Sintezētajai saistvielai un kaļķakmens romāncementam *Prompt* tika noteikts ķīmiskais un mineraloģiskais sastāvs. Ķīmisko analīžu rezultāti attēloti 3.2. tabulā, kur tie salīdzināti ar literatūras datiem par vēsturiski ražotā dolomīta romāncementa sastāvu.

No 3. tabulas datiem redzams, ka visi sintezētie sastāvi ir tuvi vēsturiskā, 20. gs. sākumā ražotā dolomīta romāncementa sastāvam (kas bija sagaidāms, pamatojoties uz iepriekš veiktajiem aprēķiniem, kuriem par pamatu ņemts izejvielu sastāvs), un ir stipri hidrauliski ($m = 2,39-3,21$).

Karsēšanas zudumi 400 °C temperatūrā raksturo adsorbētā un ķīmiski saistītā ūdens izdalīšanos un organisko vielu izdegšanu, bet 1000 °C – karbonātu sadalīšanos. Izdalītais CO₂ daudzums (10–14 %) norāda uz nesadalījušos karbonātu klātbūtni, kas atbilst literatūrā [14] norādītajam vēsturiskā dolomīta romāncementa nesadalījušos karbonātu saturam, un uzskatāms par vēlamu.

3.2. tabula

Saistvielas ķīmiskais sastāvs, masas %

	Sastāvs U2 (apdedzināts 800 °C)	Sastāvs A2 (apdedzināts 800 °C)	Sastāvs A1 (apdedzināts 800 °C)	Vēsturiskais dolomīta romāncements (Rīga) [30]	Vēsturiskais dolomīta romāncements (Podojska) [30]	<i>Prompt</i> kaļķakmens romāncements (800–1200 °C) Francija	Noteikšanas precizitāte ± absol. %
KZ 400 °C	0,46	0,50	0,54	–	–	1,36	0,30
KZ 1000 °C	12,45	10,58	13,91	10,70	22,45	8,70	0,30
NA	29,46	25,28	17,16	–	–	7,82	0,50
SiO ₂ (šķ.)	8,08	8,08	6,90	14,72	9,09	13,88	0,50
CaO	29,75	27,06	30,26	36,74	40,56	47,88	0,50
MgO	18,28	17,65	21,66	22,26	21,85	1,61	0,50
Al ₂ O ₃	9,61	9,20	8,01	8,56	4,66	10,70	0,50
Fe ₂ O ₃	1,68	1,40	1,27	2,70		2,77	0,20
Na ₂ O	0,05	0,07	0,06	–	–	0,05	0,02
K ₂ O	0,73	0,71	0,71	–	–	0,88	0,02
SO ₃	–	–	–	–	–	3,70	0,30
Summa	100,55	100,53	100,48	95,68	98,61	99,35	–
CaO/MgO	1,63	1,53	1,40	1,65	1,86	29,74	–
SiO ₂ (šķ.) + Al ₂ O ₃ + Fe ₂ O ₃	19,37	18,68	16,18	25,98	13,75	27,35	–
<i>m</i>	2,48	2,39	3,21	2,27	4,54	1,81	–

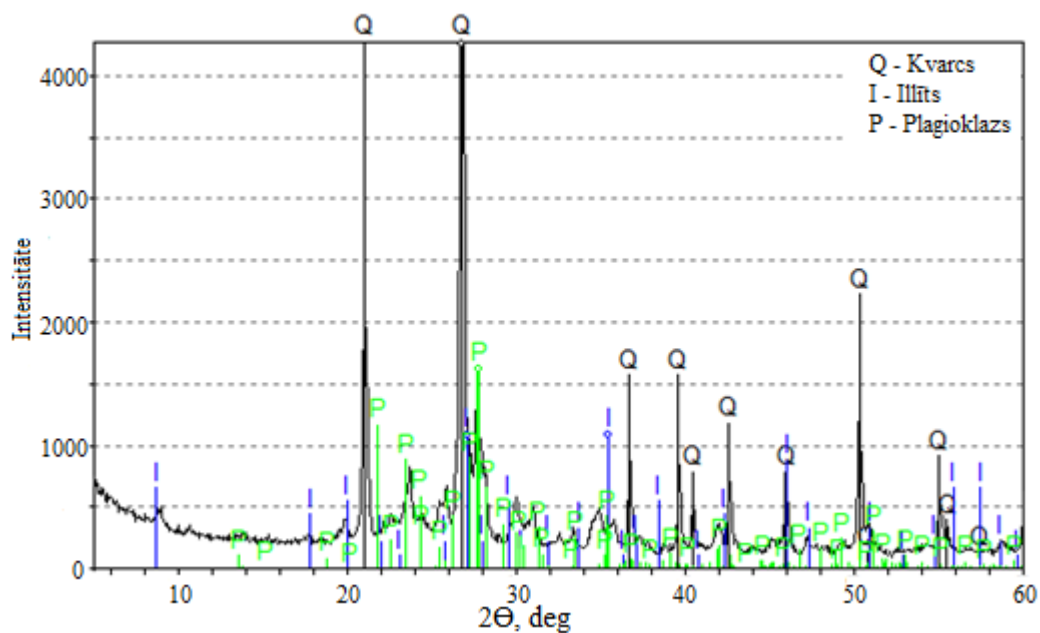
KZ – karsēšanas zudumi;

NA – nešķīstošais atlikums (smiltis, nesadalījušās mālvielas);

$$m = \frac{\text{CaO} + \text{MgO}}{\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2} - \text{hidrauliskuma modulis.}$$

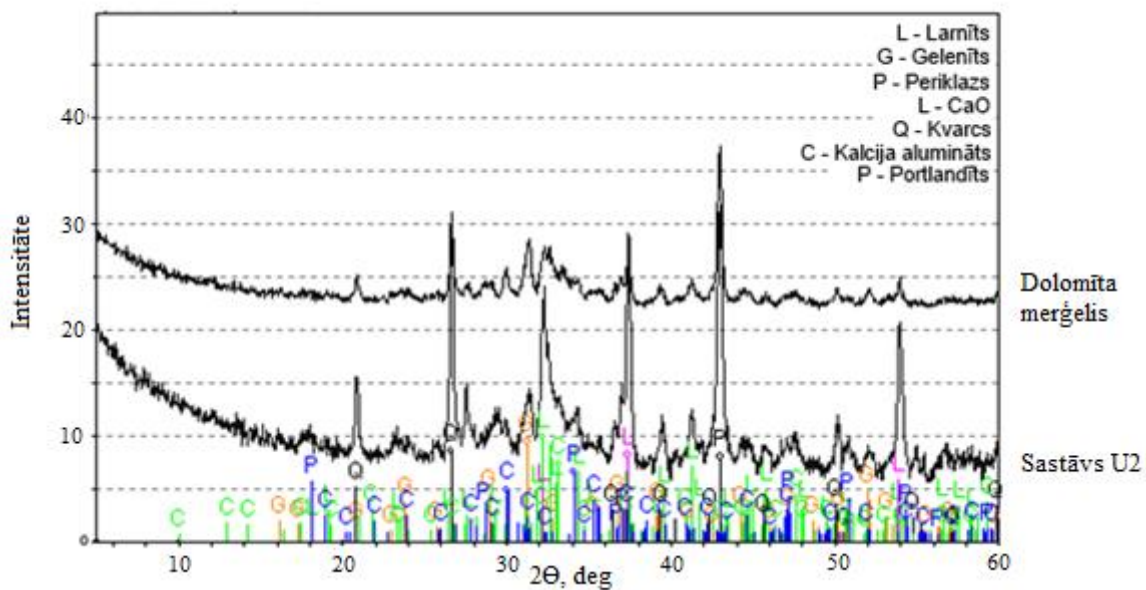
Īpaši nozīmīgs ir aktīvo oksīdu – SiO₂, Al₂O₃ un Fe₂O₃ – saturs. Tās ir galvenās komponentes, kas nodrošina cementa minerālu veidošanos reakcijā ar brīvo CaO. Sintezētajos sastāvos mālvielu daudzums ir 16–19 %, bet kaļķakmens romāncementā *Prompt* tas ir augstāks – 27 %. Galvenā atšķirība starp kaļķakmens un dolomīta romāncementu ir CaO/MgO attiecībā.

Jāņem vērā, ka nešķīstošais atlikums (NA) satur ne vien smiltis, bet arī neizreaģējušās mālvielas (piešķirot saistvielai brūnu toni) un laukšpatus, jo 800 °C temperatūra ir par zemu, lai mālvielas sadalītos pilnībā. Nešķīstošā atlikuma rentgenogramma redzama 3.8. attēlā. Tā kā *Prompt* cements tiek apdedzināts augstākās temperatūrās, tajā NA ir zemāks, un attiecīgi augstāks aktīvā SiO₂, Al₂O₃ un Fe₂O₃ saturs.



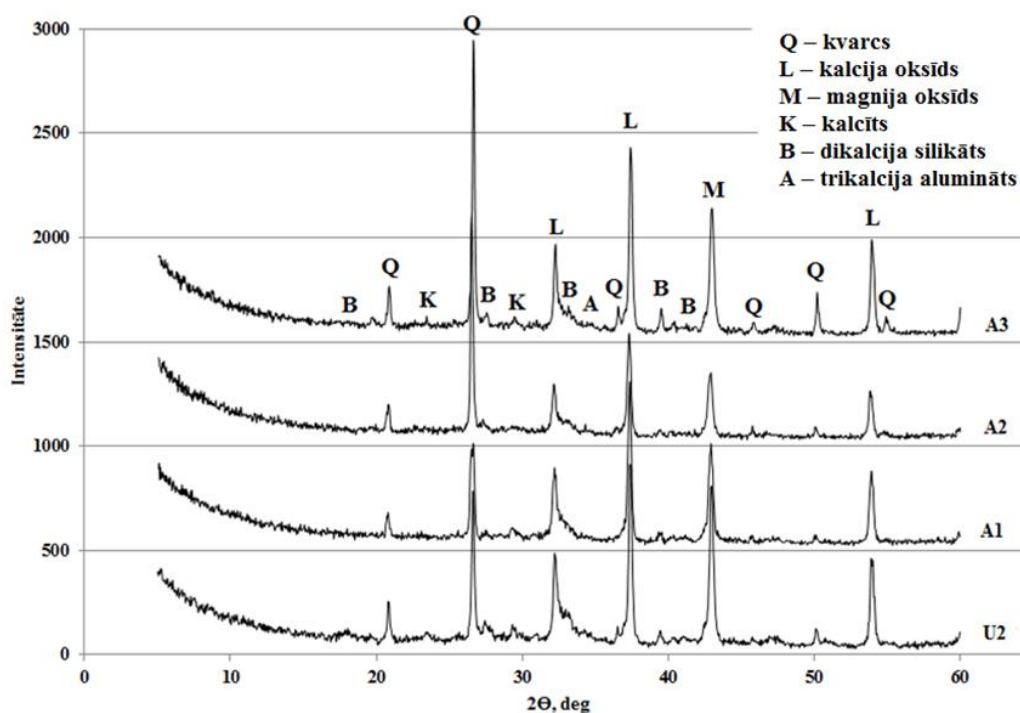
3.8. attēls. Sastāva U2 (apdedzināts 800 °C temperatūrā) nešķīstošā atlikuma rentgenogramma.

XRD analīzes rezultāti rāda, ka sintezētajos sastāvos pēc apdedzināšanas veidojas tādas pašas kristāliskās fāzes kā dolomītmerģelī, kas apdedzināts tādā pašā temperatūrā (3.9. att.).



3.9. attēls. Sastāva U2 un Džūkstes dolomītmerģeļa rentgenogramma pēc apdedzināšanas 900 °C temperatūrā.

Galvenās kristāliskās fāzes sintezētajā saistvielā pēc apdedzināšanas ir kvarcs (SiO_2), kalcija oksīds (CaO), magnija oksīds (MgO), dikalcija silikāts ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) un trikalcija alumināts ($3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$). Gelenīts ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$) veidojies temperatūrās, kas augstākas par 850°C . Temperatūrās, kas zemākas par 850°C , konstatēts arī nesadalījis kalcīts (CaCO_3). Kristāliski ferrīti netiek konstatēti. 3.10. attēlā salīdzinātas sintezēto sastāvu rentgenogrammas pēc apdedzināšanas 800°C temperatūrā.

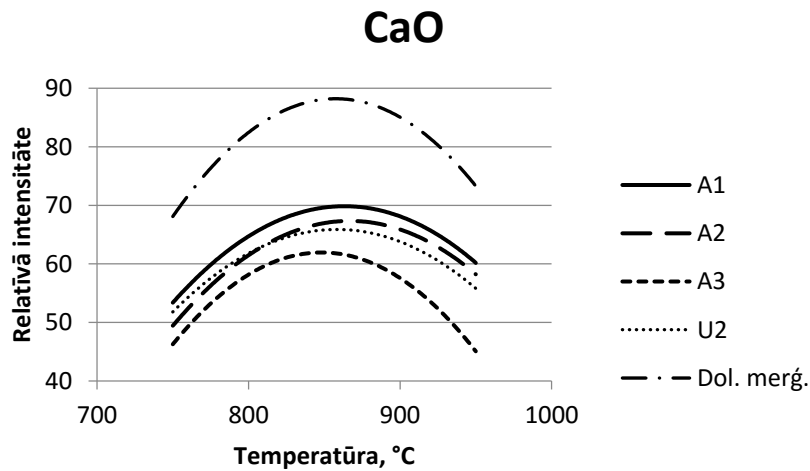


3.10. attēls. Sintežēto sastāvu rentgenogrammas pēc apdedzināšanas 800°C temperatūrā.

Fāžu relatīvā daudzuma izmaiņas

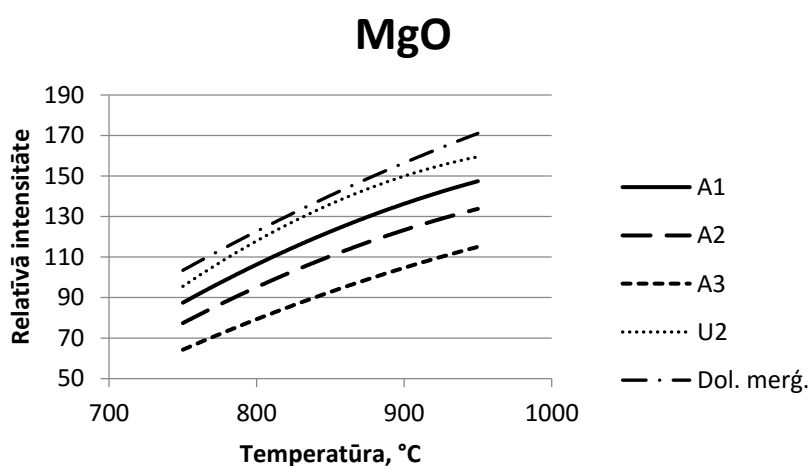
Sintezētajā saistvielā, kā arī tādā pašā temperatūrā apdedzinātā dolomīta mergelī, tika noteiktas galveno kristālisko fāžu daudzuma relatīvās izmaiņas atkarībā no apdedzināšanas temperatūras pēc izejvielu maisījuma apdedzināšanas 5 dažādās temperatūrās $750\text{--}950^\circ\text{C}$ intervālā, mērot katras fāzes raksturīgo *XRD* difrakcijas maksimumu augstumu vienādos apstākļos. Šāda metode nesniedz informāciju par fāžu patieso daudzumu materiālā, bet ir pietiekama relatīvo tā izmaiņu noteikšanai. Visiem sintezētajiem saistvielas sastāviem fāžu sastāvs ir identisks, mainās vienīgi to daudzuma attiecības.

Atbilstoši *XRD* datiem brīvā kalcija oksīda daudzums sasniedz maksimumu 850°C temperatūrā (3.11. att.).



3.11. attēls. CaO kristāliskās fāzes daudzuma izmaiņa atkarībā no apdedzināšanas temperatūras.

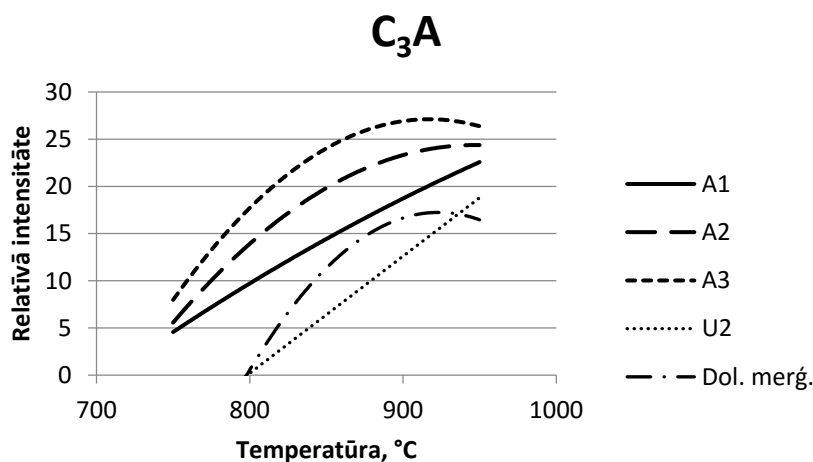
Magnija oksīda kristalizācijas intensitāte pieaug, paaugstinoties temperatūrai, un līdz 950 °C temperatūrai nav vērojams tā intensitātes kritums, kas būtu saistāms ar iesaistīšanos jaunu fāžu veidošanā (3.12. att.). Atbilstoši DTA datiem MgO izdalīšanās, sadaloties dolomītam, ir beigusies jau aptuveni 770 °C temperatūrā, līdz ar to var secināt, ka augstākās temperatūrās MgO difrakcijas maksimumu intensitātes pieaugums ir skaidrojams ar kristalizācijas pakāpes palielināšanos.



3.12. attēls. MgO kristāliskās fāzes daudzuma izmaiņa atkarībā no apdedzināšanas temperatūras.

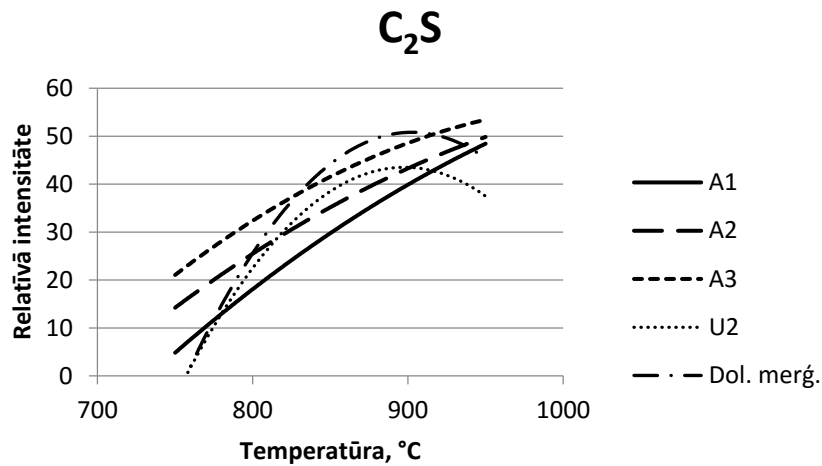
Divu galveno cementa minerālu – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) un $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) – veidošanās sintezētajos sastāvos atkarībā no maisījuma apdedzināšanas temperatūras ir attēlota 3.13. un 3.14. attēlā.

Cementa minerāla – trikalcija alumināta (C_3A) – kristalizācijas intensitāte pieaug, paaugstinoties apdedzināšanas temperatūrai. Tā veidošanās sastāvos A1, A2 un A3 konstatēta jau $750\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā (3.13. att.), bet sastāvā U2, līdzīgi kā dolomīta mergēlī, tā kristalizācija sākas $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā. Vairāk C_3A veidojas sastāvos, kur pievienots vairāk mālu (sastāvs A3 ar 30 % mālu).



3.13. attēls. C_3A kristāliskās fāzes daudzuma izmaiņa atkarībā no apdedzināšanas temperatūras.

Līdzīgi kā C_3A , arī dikalcija silikāts (C_2S) sastāvos A1, A2 un A3 konstatēts sākot no $750\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūras, bet sastāvā U2 un dolomīta mergēlī – no $800\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūras. Arī C_2S daudzums pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru (3.14. att.). Vairāk šī minerāla veidojas sastāvos ar augstāku mālu saturu, bet augstās temperatūrās šī atšķirība ir mazāk izteikta.



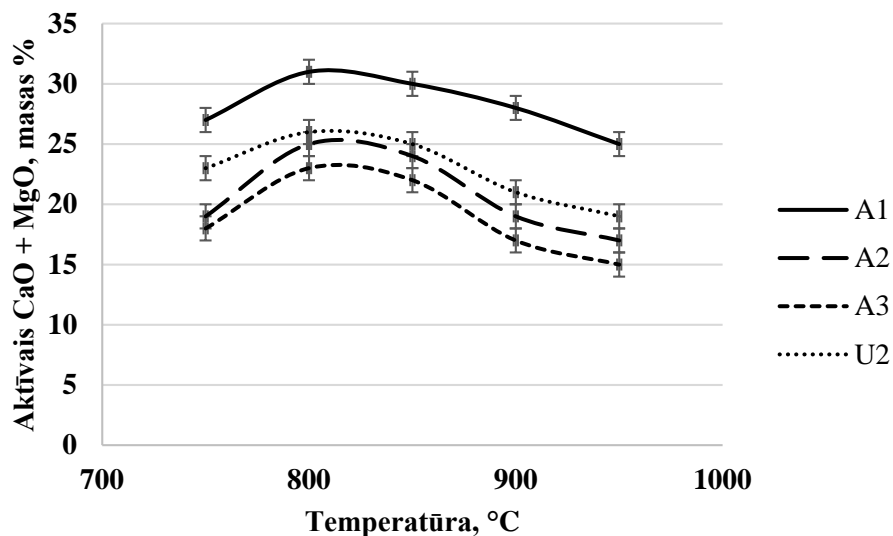
3.14. attēls. C₂S kristāliskās fāzes daudzuma izmaiņa atkarībā no apdedzināšanas temperatūras.

Iegūstamais cementa minerālu daudzums pie vienādas apdedzināšanas temperatūras ir lielāks sastāvos, kuros pievienots vairāk mālu. Piemēram, sastāvā A1 (13 % mālu) cementa minerālu intensitāte 850 °C temperatūrā ir tāda pati, kā sastāvam A2 (24 % mālu) 800 °C temperatūrā. Tas nozīmē, ka paaugstināta mālu piedeva ļauj samazināt apdedzināšanas temperatūru, kas sniedz ekonomisku priekšrocību.

CaO + MgO aktivitāte

Ar titrēšanas metodi noteikts, ka brīvā (aktīvā) CaO + MgO daudzums sasniedz maksimumu 800–850 °C temperatūrā (3.15. att.). Šis rezultāts saskan ar XRD metodē iegūtajiem datiem. 800 °C temperatūrā CaO + MgO daudzums sintezētajos sastāvos ir 23–31 %.

Līdz 850 °C temperatūrai brīvā CaO + MgO daudzums pieaug, sadaloties karbonātiem, bet pēc tam samazinās, intensīvi veidojoties jauniem, CaO saturošiem savienojumiem. Kā tas ir sagaidāms, brīvā CaO un MgO daudzums paraugos pēc apdedzināšanas ir augstāks, ja sastāvā pievienots mazāk mālu.



3.15. attēls. Aktīvā CaO+MgO daudzums, noteikts titrējot ar sāļsskābi.

Aktīvie oksīdi – Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3

Vājā skābē šķīstošie oksīdi (SiO_2 , Al_2O_3 un Fe_2O_3) norāda uz jauno savienojumu – cementa minerālu – veidošanos. Kamēr šie oksīdi saistīti mālu minerālu struktūrā, tie ir skābē nešķīstoši, bet, sadaloties mālu minerāliem, tie pāriet aktīvā, skābē šķīstošā stāvoklī. Līdz ar to pēc šķīstošo (aktīvo) oksīdu daudzuma izmaiņas var spriest par mālvielu izraģēšanas pakāpi un izdalījušos elementu iesaistīšanos jaunu savienojumu veidošanā.

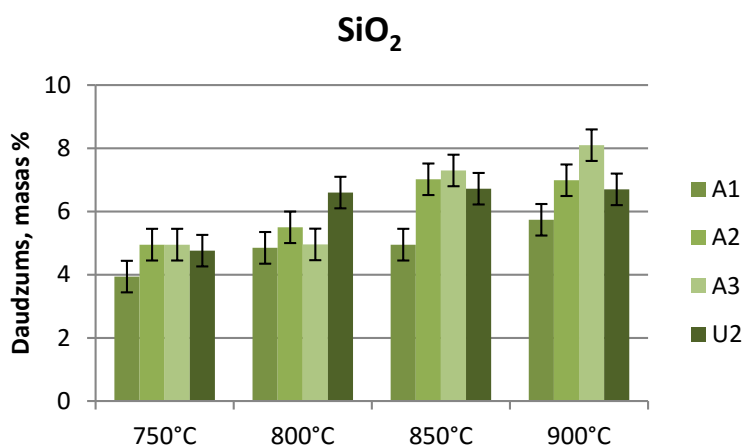
Konstatēta sakarība, ka visos sastāvos aptuvenā SiO_2 / R_2O_3 ($R_2O_3 = Al_2O_3 + Fe_2O_3$) attiecība neatkarīgi no apdedzināšanas temperatūrās ir aptuveni 1 : 1 (skat. 3.3. tabulu).

3.3. tabula

Aktīvie oksīdi sintezētajos sastāvos pēc apdedzināšanas, masas %

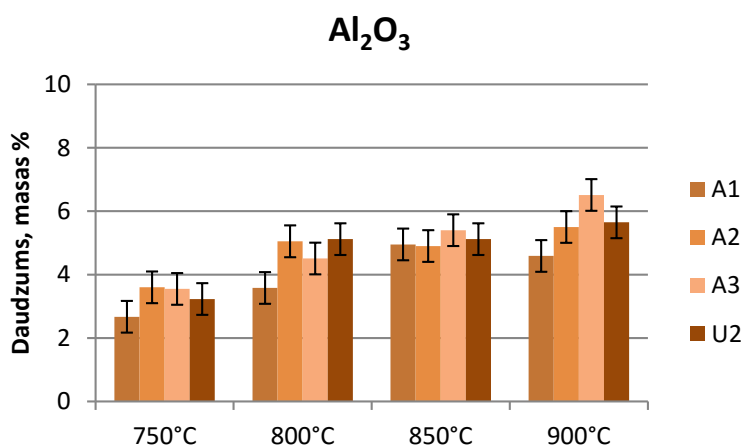
	A1		A2		A3		U2	
	SiO_2	R_2O_3	SiO_2	R_2O_3	SiO_2	R_2O_3	SiO_2	R_2O_3
750 °C	3,94	3,82	4,95	4,81	4,95	4,73	4,76	4,81
800 °C	4,85	4,59	5,50	6,26	4,96	5,70	6,60	6,70
850 °C	4,95	6,10	7,02	6,13	7,30	6,59	6,72	6,68
900 °C	5,74	5,76	6,99	6,74	8,10	7,73	6,70	7,27
Noteikš. precizit. ± abs.%	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50

Aktīvā SiO₂ daudzums visos sastāvos pieaug, paaugstinot apdedzināšanas temperatūru (3.16. att.). Sastāviem A2 un A3 izteikts aktīvā SiO₂ daudzuma pieaugums vērojams 850 °C temperatūrā, bet sastāvam U2 – jau 800 °C temperatūrā. Sastāvam A1 SiO₂ daudzums pieaug vienmērīgi.



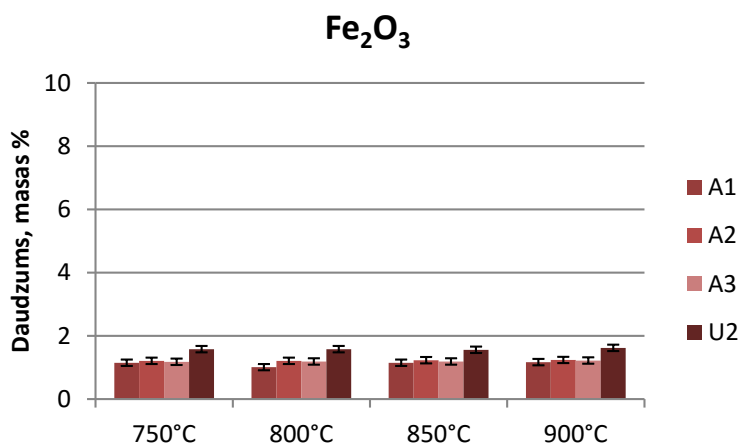
3.16. attēls. Aktīvais SiO₂, masas %.

Arī aktīvā Al₂O₃ daudzums paraugos pieaug, paaugstinoties apdedzināšanas temperatūrai, un sasniedz maksimālo vērtību jau 800 °C temperatūrā (3.17. att.). Arī E. Rozenšteins savā darbā [14], pētot dolomīta merģeļa sastāva izmaiņas apdedzināšanas procesā, norādījis, ka “nepilnīgi apdedzinātos merģeļainos dolomītos Al₂O₃ uzslēdzas (izšķīst – *aut.*) vieglāk, nekā SiO₂. Ar temperatūras paaugstināšanu, pilnīgāku apdedzināšanu, sālskābē šķīstošās SiO₂ saturs pieaug straujāk, nekā šķīstošā Al₂O₃ saturs”.



3.17. attēls. Aktīvais Al₂O₃, masas %.

Aktīvā Fe_2O_3 daudzums paraugos ir ļoti mazs un nemainās atkarībā no apdedzināšanas temperatūras (3.18. att.). Sastāvā U2 ir vairāk aktīvā Fe_2O_3 , nekā pārējos sastāvos, kas varētu būt skaidrojams ar to, ka kvartāra mālos ir gandrīz par 1 % vairāk dzelzs, nekā devona mālos (skat. 2. tabulā). Šim efektam varētu būt arī saistība ar atšķirīgo dzelzs saistīšanās veidu dažādos mālu tipos, proti, devona mālos dzelzs savienojumi parasti sastopami kā oksīdu vai hidroksīdu plēvītes uz graudu virsmas. Mazākā mērā dzelzs joni ir arī mālu minerālu kristāliskajā režģī. Turpretī kvartāra mālos lielākā daļa dzelzs ir mālu minerālu kristāliskajā režģī, bet brīvu oksīdu un hidroksīdu ir maz [79].



3.18. attēls. Aktīvais Fe_2O_3 , masas %.

Kaļķakmens romāncementa *Prompt* sastāvā, veicot aktīvo savienojumu noteikšanu, konstatēti 7,47 % aktīvā SiO_2 un 6,64 % R_2O_3 .

Pamatojoties uz ķīmisko un mineraloģisko analīžu rezultātiem, 800–850 °C temperatūra var tikt uzskatīta par optimālu hidrauliskas, ātri cietējošas saistvielas sintēzei no māliem un dolomīta miltiem atbilstoši aprakstītajai sintēzes metodikai (2. nodaļa). Šajā temperatūrā cementa minerāli – C_2S un C_3A – jau ir veidojušies, bet gelenīta un citu hidrauliski neaktīvu fāžu veidošanās vēl nav sākusies. Turklāt zemās temperatūrās veidojušies CaO un MgO ir aktīvāki un hidratējas relatīvi ātri. Tomēr, jāņem vērā, ka daļa mālu paliek neizreagējuši.

Temperatūras virs 900 °C nav piemērotas hidrauliskas saistvielas sintēzei uz dolomīta bāzes, jo veidojas neaktīvs MgO , kas hidratējas ļoti lēni un izplešoties var radīt bojājumus uzklātas mūrjavas cietēšanas laikā. Turklāt gelenīta (minerāls, kam nepiemīt hidrauliska aktivitāte) kristalizācija sākas 850 °C un augstākā temperatūrā. Šī fāze arī ir nevēlama, ja ir mērķis iegūt saistvielu ar augstu hidraulisku aktivitāti.

Ekonomisku apsvērumu dēļ turpmākajiem eksperimentiem tiek izvēlēta zemākā pietiekamā apdedzināšanas temperatūra, un turpmākās īpašības tiek noteiktas 800 °C temperatūrā apdedzinātiem sastāviem.

Saistīšanās laiks

Sintezēto sastāvu saistīšanās laiks ir dažāds. Visātrāko saistīšanos uzrāda sastāvs ar vismazāko māla piedevu – sastāvs A1, kas sāk saistīties pēc 3 minūtēm, bet saistīšanās beigusies jau pēc 16 minūtēm (3.4. tab.). Līdzīgs saistīšanās ātrums ir arī komerciālajam kaļķakmens romāncementam *Prompt*. Sastāvi A2 un U2, kuros ir lielāks mālu saturs, saistās lēnāk, un saistīšanās beigas sasniedz pēc 3 stundām vai pat vēlāk. Tomēr visi sastāvi raksturojami kā ātri cietējošas saistvielas. Cietēšanas ātrumu iespējams regulēt, izmantojot dažādus paņēmienus, piemēram, pievienojot ģipsi vai citus saistīšanās palēninātājus [15, 26], mitrinot un pirms lietošanas uzglabājot mitrā gaisā [14, 37].

3.4. tabula

Saistvielas saistīšanās laiks

	A1 (800 °C)	A2 (800 °C)	U2 (800 °C)	<i>Prompt</i>
Saistīšanās sākums, min	3	30	15	7
Saistīšanās beigas, min	16	> 180	180	12

Jāpiebilst, ka saistīšanās ātrumu jūtami ietekmē uzglabāšanas laiks, jo saistviela zaudē aktivitāti (saistās lēnāk), ilgstoši uzglabājot. „Svaigāka” saistviela saistās ātrāk, un tikko sintezēti visi sastāvi saistās dažu minūšu laikā. Šīs saistīšanās ātruma vērtības noteiktas 3 mēnešus pēc sintēzes, nepievienojot saistīšanās palēninātāju. Aktivitātes maiņas procesu izpratnei nepieciešami papildus pētījumi.

Šajā darbā, lai palēninātu saistvielas cietēšanu, izgatavojot javas paraugus, turpmāk izmantots saistīšanās palēninātājs – citronskābe (0,6 % no saistvielas svara). Šāda metode ļauj paildzināt apstrādes laiku, kas nodrošina javas atbilstošu uzklāšanu. Ir pētījumi, kas norāda, ka, pievienojot saistīšanās palēninātāju, iespējams saistīšanās laiku paildzināt 3 reizes, tajā pašā laikā neietekmējot izstrādājuma stiprību [5].

3.3.2. Hidratētas saistvielas raksturojums

Lai raksturotu saistvielas hidratācijas procesu, veikti šādi mērījumi:

- mineralogiskā sastāva izmaiņas sintezētajai saistvielai (sastāvi A1, A2 un U2) hidratācijas laikā (vienu gadu ilgā periodā; *XRD* metode);
- kristālisko fāžu daudzuma izmaiņas hidratācijas laikā atkarībā no apdedzināšanas temperatūras (sastāvs U2; 850 °C, 900 °C, 950 °C, 1000 °C: *XRD* metode);
- termiskā analīze 2 mēnešus hidratētiem saistvielas paraugiem (sastāvi A1 un U2);
- SEM/EDS analīze hidratācijas laikā (sastāvi A1 un U2).

Mineralogiskais sastāvs – XRD

Fāžu sastāva izmaiņu pētīšanai hidratācijas procesā tika izmantota *XRD* metode. Šim mērķim apdedzinātie paraugi tika samalti, un pievienots ūdens, sasniedzot javas konsistenci. Hidratācijas procesa laikā paraugi tika izturēti mitrumā.

Visos eksperimentālajos sastāvos pēc 28 dienu cietēšanas konstatēti sekojoši kristāliski hidratācijas produkti – portlandīts ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), brusīts ($\text{Mg}(\text{OH})_2$), kalcija aluminātu hidrāti (galvenokārt $4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 13\text{H}_2\text{O}$), kā arī pārējās (nehidratētās) fāzes – kvarcs (SiO_2), periklāzs (MgO), kalcīts (CaCO_3), belīts ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) un gelenīts ($2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$).

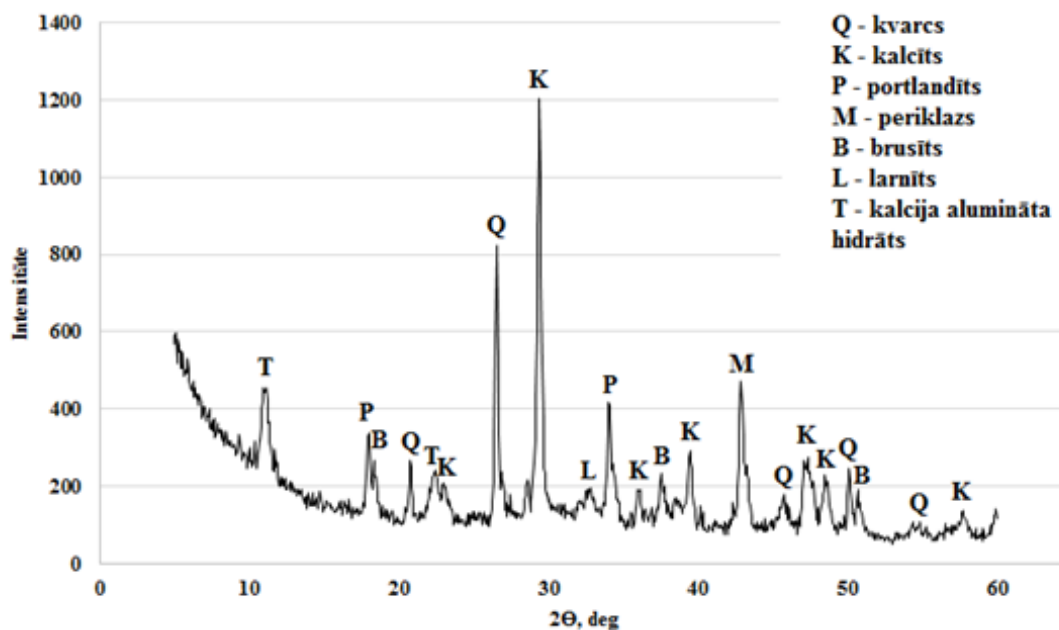
Kalcija silikāta hidrāti (C-S-H) nav konstatēti ar *XRD* metodi to amorfās, gēlveidīgās struktūras dēļ. Uz to veidošanos norāda sākotnējā minerāla – belīta ($2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$) – daudzuma samazināšanās.

Otra savienojumu grupa, kuru noteikšana ar *XRD* metodi ir ierobežota to vāji kristāliskās uzbūves dēļ, ir Mg saturoši hidratācijas produkti (piemēram, magnija karbonātu kristālhidrāti) [80]. To veidošanās, ja materiāla apdedzināšanas temperatūra ir bijusi zema (< 900 °C), ir sagaidāma, un šajā darbā ir konstatēta.

Hidratācijas procesam var sekot, aplūkojot 4. pielikumā sastāvu A1, A2 un U2, rentgenogrammas pēc 1 dienas, 1 nedēļas, 1 mēneša un 1 gada cietēšanas. Gadu cietējušu sintezēto saistvielu rentgenogrammās parādījušās jaunas kristāliskās fāzes, kas pēc 3 mēnešu cietēšanas vēl netika konstatētas. Ar *XRD* metodi noskaidrots, ka viena no fāzēm ir artinīts ($\text{MgCO}_3\cdot\text{Mg}(\text{OH})_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$), bet otra veidojusies fāze, līdzīgi kā minēts literatūrā [5,81], atbilst

hidrotalcīta grupas (vispārīgā formula $Mg_6R_2^{3+}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, kur $R^{3+} = Al, Cr, \text{ vai } Fe$ [82]) savienojumam ar formulu $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$.

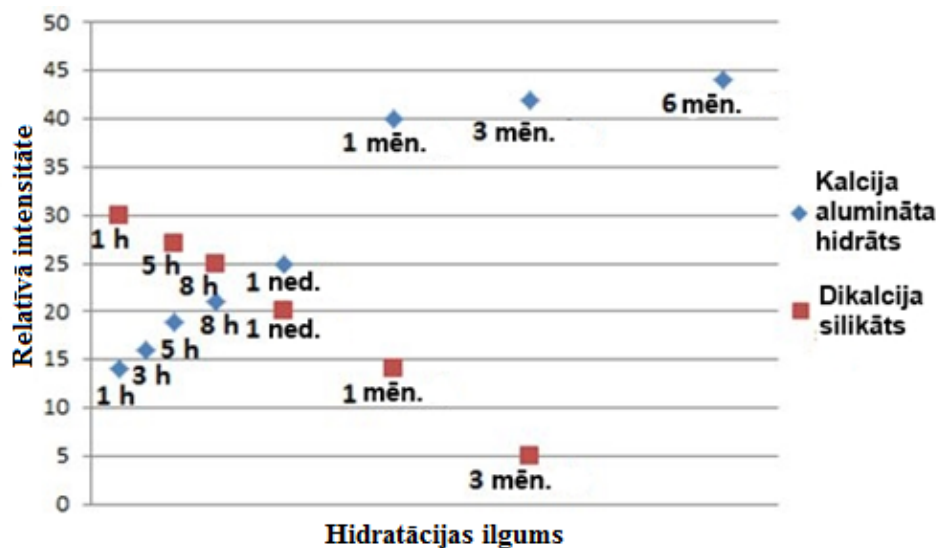
Attēlā 3.19. kā ilustratīvs piemērs parādīta sastāva A1 (apdedzināšanas temperatūra 800 °C) rentgenogramma pēc 1 mēneša hidratācijas. Atsevišķu kristālisko fāžu daudzumu relatīvās izmaiņas hidratācijas gaitā aplūkotas nākamajā nodaļā.



3.19. attēls. Sastāva A1 rentgenogramma pēc apdedzināšanas 800 °C temperatūrā un hidrauliskas cietēšanas 1 mēnesi.

Sintezētās saistvielas ātro hidraulisko cietēšanu labi raksturo kristāliska kalcija alumināta hidrāta (C-A-H) veidošanās. Galvenā kalcija alumināta hidrāta forma, kas ir konstatēta, ir $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$, kaut arī teorētiski iespējama arī citu hidrāta formu veidošanās [20]. Šī fāze nodrošina sākotnējo stiprības pieaugumu.

Pēc ūdens pievienošanas sintezētajiem sastāviem notiek strauja C-A-H veidošanās. Ar XRD metodi konstatēts, ka $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 13H_2O$ veidojies jau vienas stundas laikā pēc ūdens pievienošanas, un gandrīz pilnīga hidratācija sasniegta jau pēc 1 mēneša (3.20. att.). Toties dikalcija silikāta hidratācija ir lēna. Kaut gan tā hidratācijas produkti ar XRD metodi nav konstatējami, jo ir rentgenamorfi, par minerāla hidratāciju var spriest pēc nehidratētās formas daudzuma samazināšanās, kā tas redzams 3.20. attēlā. $2CaO \cdot SiO_2$ (C_2S) nehidratētā formā sastopams pat vēl pēc 3 mēnešu hidrauliskas cietēšanas. Un tikai paraugos, kas cietējuši 6 mēnešus, $2CaO \cdot SiO_2$ vairs nav konstatēts.



3.20. attēls. C-A-H veidošanās un $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ daudzuma samazināšanās sintezētajā sastāvā A2 (apdedzināts $800\text{ }^\circ\text{C}$) atkarībā no hidratācijas ilguma (noteikts pēc *XRD*).

Cementa minerālu hidratācijas produktus ir sarežģīti konstatēt, izmantojot vienīgi *XRD* metodi, jo C-A-H veido ļoti sīkus kristālus vai pat ir amorfi, un visi kalcija silikātu hidratācijas produkti veido amorfu, gēlveidīgu struktūru [12]. Šī iemesla dēļ papildus izmantotas tādas metodes, kā DTA/TG un SEM/EDS.

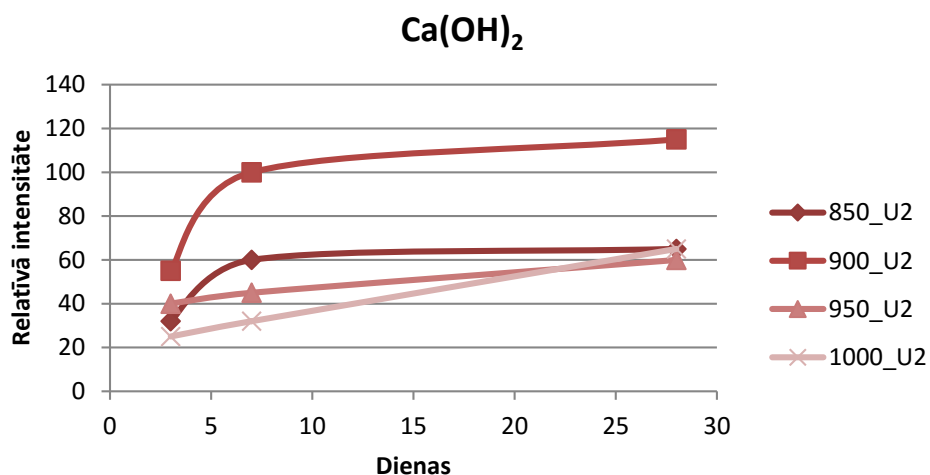
Kristālisko fāžu daudzuma izmaiņas hidratācijas laikā

Kristālisko fāžu relatīvā daudzuma izmaiņām sekots, pētot dažādās temperatūrās (intervālā $850\text{--}1000\text{ }^\circ\text{C}$) apdedzinātu sastāva U2 paraugu hidratāciju ar *XRD* metodi. Katras fāzes izmaiņas aplūkotas atsevišķi. Attēlos 3.21.–3.24. redzamas fāžu daudzuma izmaiņas hidratācijas laikā. Gelenīta daudzums nemainās pat pēc 28 hidratācijas dienām. Viss brīvais CaO strauji hidratējas par $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Jau pēc 3 dienām paraugos vairs nevar konstatēt brīvu CaO.

Portlandīts ($\text{Ca}(\text{OH})_2$)

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ fāzes daudzuma izmaiņas uzrāda visai atšķirīgas tendences, jo tā daudzumu stipri ietekmē atšķirības mitruma daudzumā. Zemākajās temperatūrās ($850\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$) apdedzinātajos paraugos $\text{Ca}(\text{OH})_2$ daudzums, hidratējoties CaO, nedēļas laikā pieaug straujāk,

salīdzinot ar augstākās temperatūrās apdedzinātajiem, jo zemākās temperatūrās veidojas aktīvāks CaO.

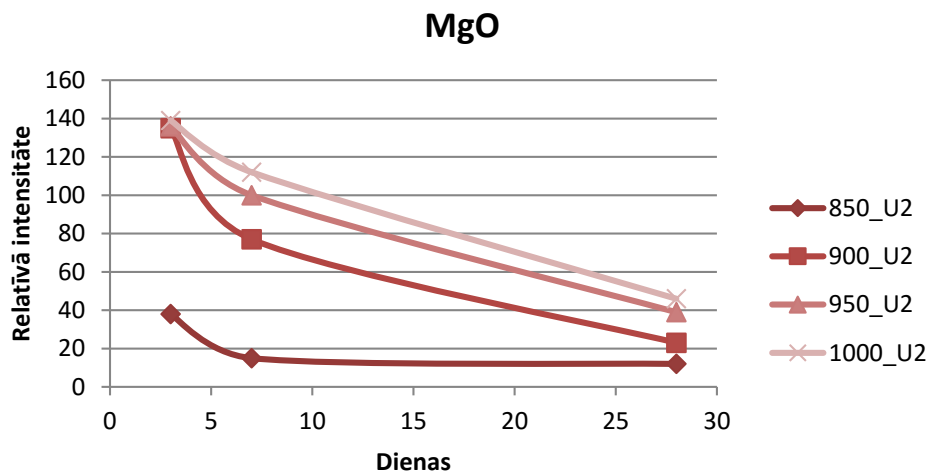


3.21. attēls. Ca(OH)₂ sastāvā U2 hidratācijas laikā.

Periklāzs (MgO)

Pēc 3 dienu hidratācijas sastāvā U2 XRD analīzes dažādās temperatūrās apdedzinātos paraugos uzrāda atšķirīgu MgO intensitāti. Visos paraugos sākotnēji, sadaloties dolomītam 800 °C temperatūrā, veidojas vienāds MgO daudzums. Salīdzinot ar pārējiem paraugiem, 850 °C temperatūrā apdedzinātie paraugi pēc 3 dienām uzrāda mazāku MgO kristalizācijas maksimumu intensitāti. Būtiskā atšķirība starp 850 °C temperatūrā apdedzināto paraugu un augstākās temperatūrās iegūtiem paraugiem skaidrojama ar MgO pāreju neaktīvā formā 900 °C temperatūrā. Visos paraugos hidratācijas rezultātā MgO daudzums samazinās. Šis process ir lēns, un pēc 28 dienām paraugos vēl saglabājies nehidratēts MgO.

Zemā temperatūrā (850 °C) iegūts MgO ir ļoti aktīvs un īpaši strauji hidratējas pirmajā nedēļā. Literatūrā [83] minēts, ka 750 °C temperatūrā iegūts MgO pilnībā hidartējas jau 3 dienu laikā.



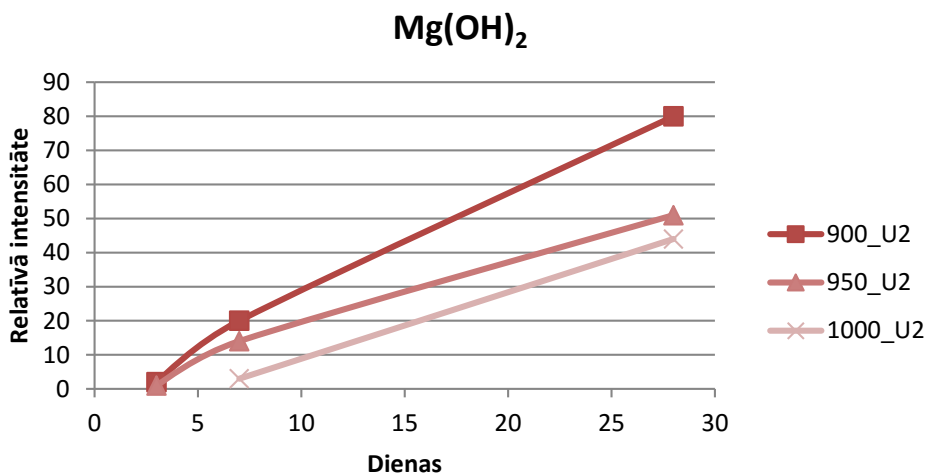
3.22. attēls. MgO sastāvā U2 hidratācijas laikā.

Brusīts ($Mg(OH)_2$)

Hidratācijas laikā $Mg(OH)_2$ daudzums strauji pieaug, apgriezti proporcionāli MgO daudzumam. Jo augstāka apdedzināšanas temperatūra, jo mazāk $Mg(OH)_2$ veidojas. Tas skaidrojams ar MgO augsttemperatūras modifikācijas lēno hidratāciju.

Tā kā 850 °C apdedzinātajos paraugos MgO saturs strauji krītas, bet *XRD* analīze neuzrāda $Mg(OH)_2$ rašanos, var secināt, ka veidojas amorfi hidratācijas produkti, piemēram, magnija oksihidrāts ($MgO \cdot Mg(OH)_2 \cdot mH_2O$) [32, 35, 84], vai, iespējams, notiek strauja veidotā $Mg(OH)_2$ tālāka karbonizācija, veidojoties kādiem no Mg karbonātu hidrātiem, kas arī savas sīkkristāliskās struktūras dēļ var nebūt reģistrējami ar *XRD* metodi.

Temperatūrās, kas augstākas par 900 °C, apdedzinātajos paraugos MgO hidratācija notiek novēloti. Sastāvā U2 900–950 °C temperatūrās apdedzinātajos paraugos MgO sāk hidratēties par $Mg(OH)_2$ pēc 3 dienām, bet 1000 °C – tikai pēc nedēļas.

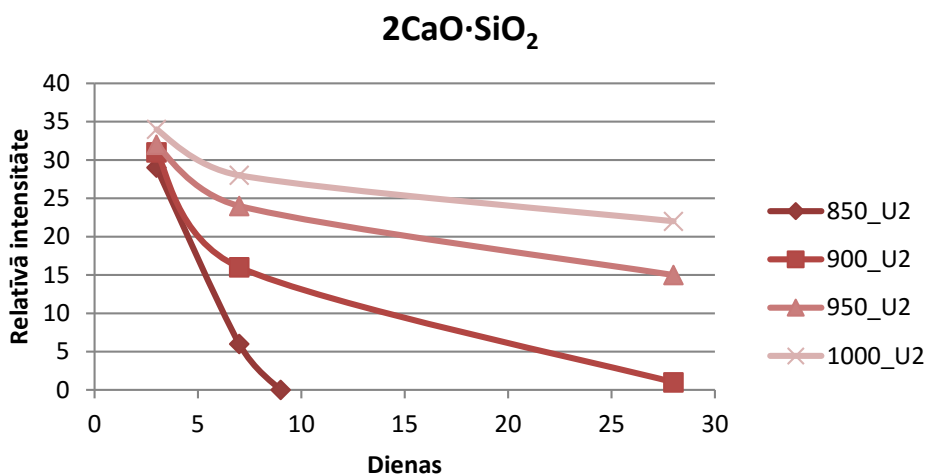


3.23. attēls. Mg(OH)₂ sastāvā U2 hidratācijas laikā.

Belīts (2CaO·SiO₂)

Hidratācijas pirmajās dienās paraugos saglabājies apdedzināšanas procesā veidojies belīts nehidratētā formā. Turpinoties hidratācijai, tā daudzums samazinās, jo veidojas kalcija silikāta hidrāti.

Belīta hidratācija notiek lēni, un arī pēc 28 dienām paraugos, kas iegūti augstās temperatūrās, saglabājies ievērojams daudzums šī minerāla. Zemākās temperatūrās apdedzinātos paraugos belīta hidratācija notiek straujāk. Hidratējoties veidojas galvenokārt gēlveidīgs C-S-H. Nelielos daudzumos pieļaujama arī kristāliska dikalcija silikāta hidrāta (hillebrandīta) veidošanās.



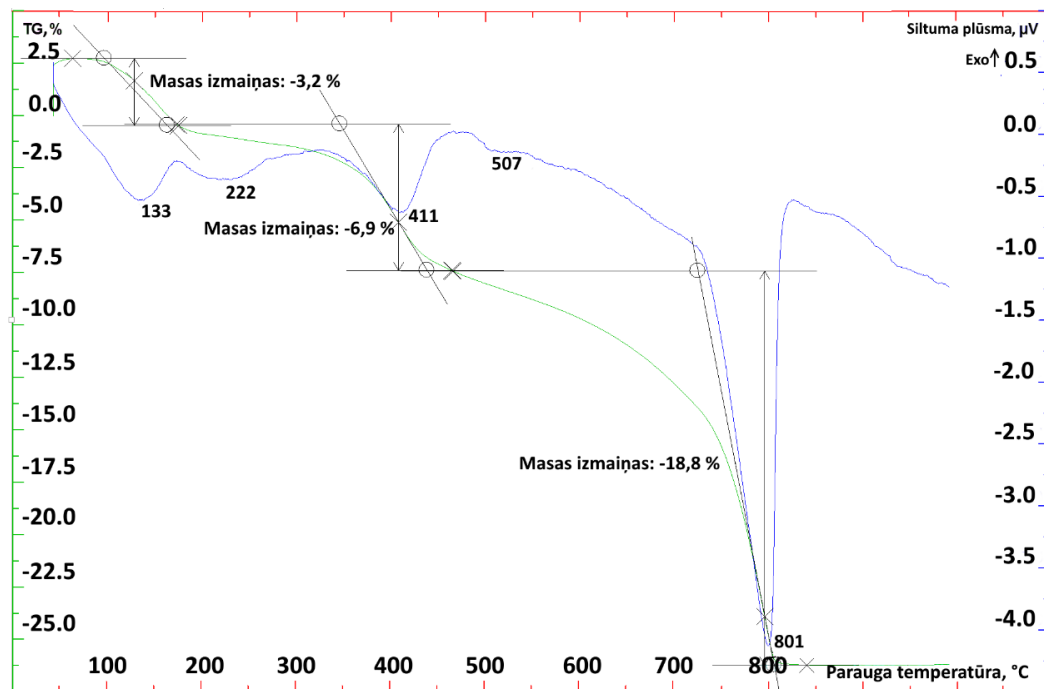
3.24. attēls. Belīts (2CaO·SiO₂) sastāvā U2 hidratācijas laikā.

Diferenciāli termiskā analīze (DTA)

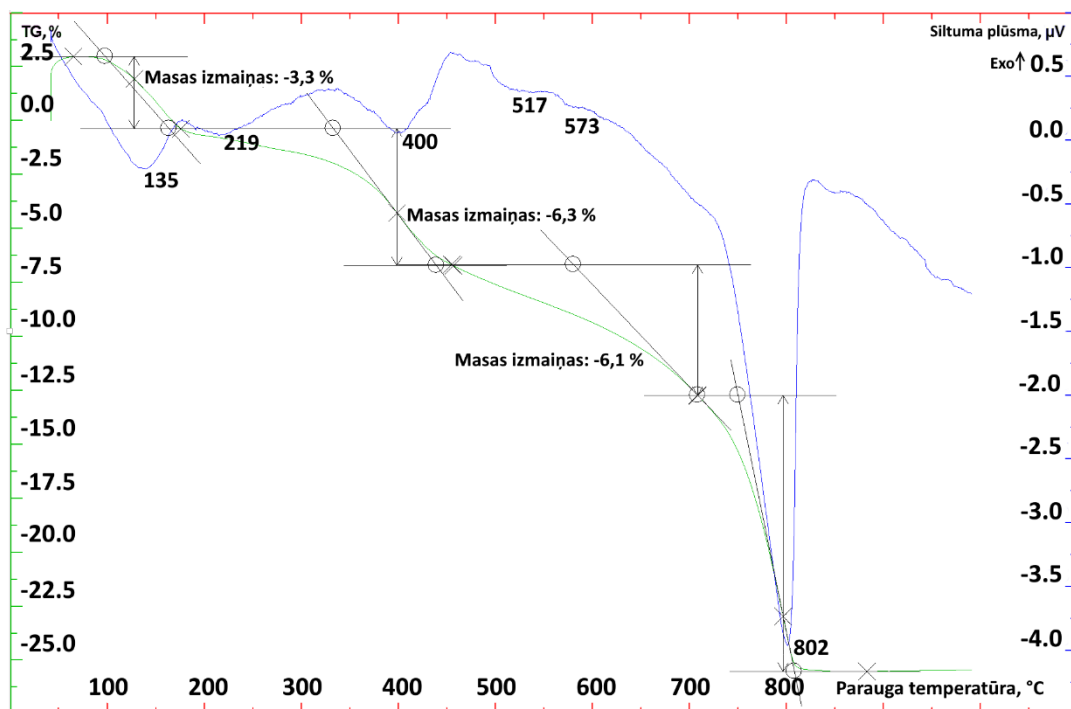
Termiskā analīze ļauj noteikt hidrauliskās komponentes, ko bieži ir grūti noteikt ar *XRD* metodi to rentgenamorfās vai vāji kristāliskās struktūras dēļ.

Hidratētai saistvielai veikta diferenciāli termiskā analīze un termogravimetriskā analīze (DTA/TG), uzņemot termogrammas 2 mēnešus cietējušiem paraugiem, kuri iegūti apdedzinot maisījumu 800 °C temperatūrā.

Salīdzinot sastāvu A1 un U2 termogrammas, var vērot, ka tās ir ļoti līdzīga rakstura (3.25. un 3.26. att.). Termogrāfiskie pētījumi uzrāda divus plašus endotermiskus termoeftus aptuveni 135 °C un 220 °C temperatūrā, kas norāda attiecīgi uz kalcija silikātu hidratu (C-S-H) un kalcija aluminātu hidratu (C-A-H) sadalīšanos [5, 35, 85]. Temperatūru zonā, kas zemākas par 120 °C, parasti vērojama higroskopiskā ūdens izdalīšanās [86]. Šajā temperatūru intervālā (120–400 °C) iespējama arī termoeftu parādīšanās, kas saistīti ar Mg saturošu hidratācijas produktu dehidratāciju un nesadalījušos mālu minerālu sadalīšanos [57, 63, 87]. Līdz ar to jāsecina, ka sarežģītai sistēmai, kāda ir mūsu gadījumā, iespējama termoeftu pārklāšanās.



3.25. attēls. Sastāva A1 termogramma pēc 2 mēnešu hidratācijas.



3.26. attēls. Sastāva U2 termogramma pēc 2 mēnešu hidratācijas.

Izteikts endotermiskais minimums temperatūru rajonā 400–410 °C pēc literatūras datiem [35, 46] atbilst brīvam $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (sadalīšanās atbilstoši vienādojumam (3.2.)). Šajā temperatūru zonā notiek arī saistītā ūdens izdalīšanās no Mg karbonātu kristālhidrātiem [46].

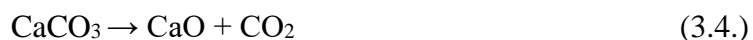


Otrs mazāk izteikts endotermisks efekts, kas atbilst brīvam $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (sadalīšanās atbilstoši vienādojumam (3.3.)), redzams temperatūrā ap 510 °C [5, 35]. Tomēr arī šajā temperatūrā iespējama pārklāšanās ar Mg karbonātu hidratu sadalīšanās termoeffektiem [57,63].



Nelielu endotermisku efektu var novērot arī 573 °C temperatūrā, kas atbilst kvarca pārejai no zemtemperatūras (α) uz augsttemperatūras (β) modifikāciju.

Aptuveni 800 °C temperatūrā notiek karbonātu sadalīšanās (vienādojums (3.4.)), kur sadalās apdedzināšanas laikā nesadalīties primārais CaCO_3 , kā arī sekundārais CaCO_3 , kas veidojies, karbonizējoties $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [5, 87].



Salīdzinot šos datus ar citiem avotiem, jāņem vērā, ka termoeфекtu maksimumu atrašanās vieta termogrammās ir atkarīga no sildīšanas ātruma.

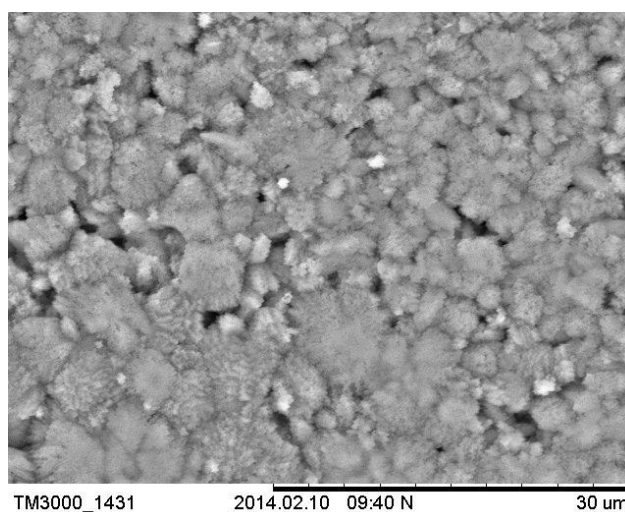
Skenējošā elektronu mikroskopija (SEM)

Sintezētās saistvielas paraugu virsmas struktūras izmaiņu pētīšanai hidratācijas procesa laikā izmantota skenējošā elektronu mikroskopija (SEM). Attēlu analīze atklāj dažādo veidojušos fāžu mikrostruktūru.

Tika pētīta struktūra sērijas A1 un U2 paraugiem, kas izgatavoti, apdedzinot izejvielu maisījumu 800 °C temperatūrā. Pēc apdedzināšanas materiāls smalcināts, tam pievienots ūdens un izgatavoti javas paraugi. Pildviela vai saistīšanās palēninātāji netika pievienoti. Pirmās 3 diennaktis paraugi izturēti mitrumā, pēc tam – laboratorijas apstākļos.

SEM analīze veikta ik pēc 7 dienām 3 mēnešu garumā, pētot materiāla cietēšanas procesu. Rezultātu apkopojums (palielinājums 2000x, *Compo* režīms, spriegums 15 kV) sniegts 5. pielikumā. 6. pielikumā pievienoti atsevišķu struktūru SEM attēli.

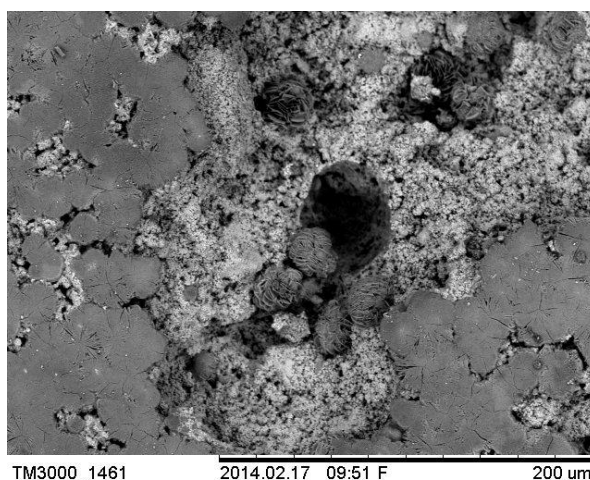
Saistvielas paraugu cietēšanas laikā tika novērotas būtiskas struktūras izmaiņas. Pirmā mēneša laikā uz paraugu virsmas vērojami smalki kristāli, kas aug un aglomerējas (3.27. att.).



3.27. attēls. Sastāva A1 SEM attēls pēc 4 nedēļu cietēšanas (palielinājums 3000x).

Viena no fāzēm, kas varētu būt veidojušās šajā periodā, ir $Mg(OH)_2$. Spriežot pēc *XRD* analīžu rezultātiem (3.23. att.), zemā temperatūrā apdedzinātos paraugos tā veidošanās notiek strauji, un cietēšanas laikā tā kristalizācijas intensitāte turpina augt.

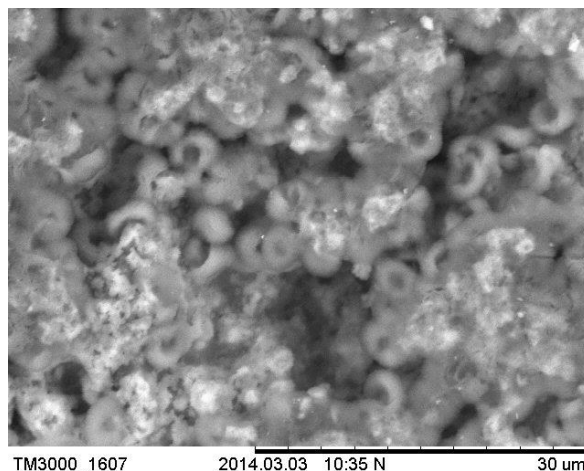
Sasniedzot 5 nedēļu cietēšanas laiku, uz sastāva A1 parauga virsmas veidojas lieli kristāli (gan nenoteiktas formas, gan prizmas tipa), kā arī porās veidojas rozetes tipa kristāliskas struktūras (iespējams, hidromagnezīts [80, 67]) (3.28. att). Sastāvā U2 pēc 5 nedēļu cietēšanas joprojām ir smalkgraudaina struktūra. C-S-H veidošanās novērota tikai sākot no aptuveni 1 mēneša, kas sakrīt ar citos pētījumos veikto romāncementa paraugu hidratācijas analīzi [5].



3.28. attēls. Sastāva A1 SEM attēls pēc 5 nedēļu cietēšanas (palielinājums 500x).

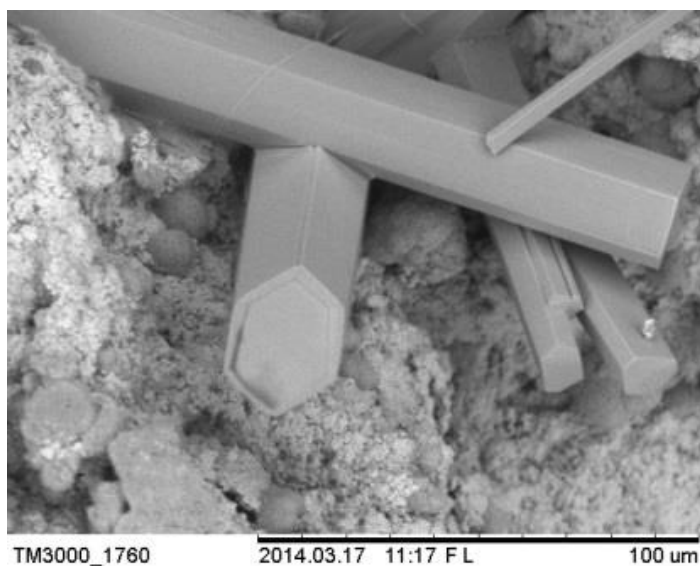
Pēc 6 nedēļu cietēšanas sastāva U2 virskārta klāta ar smalku plaisu tīklu, kas, iespējams, izveidojies, gēlveidīgai fāzei pārmērīgi izžūstot. Poras aizpildās ar dažādu formu kristāliem. Sastāvā A1 turpina augt rozetes tipa un prizmatiski kristāli, lēnām pārklājot virsmu.

Pēc 7 nedēļām sastāvā A1 vērojami liela izmēra prizmatisku kristālu veidojumi, kā arī šūnu tipa sfēriski kristāliski veidojumi, bet sastāvā U2 novērojama izteikti gēlveidīgu sfērisku veidojumu rašanās (3.29. att.), kādi sastāvā A1 netiek konstatēti.



3.29. attēls. Sastāva U2 SEM attēls pēc 7 nedēļu cietēšanas (palielinājums 3000x).

Pēc 8 nedēļu cietēšanas arī sastāvā U2 parādās lieli monokristāli, kā arī prizmas formas kristāli un šūnu struktūras rozetes. Paraugs A1 turpina sablīvēties, poras aizpilda liela izmēra heksagonāli prizmatiski kristāli (3.30. att.).

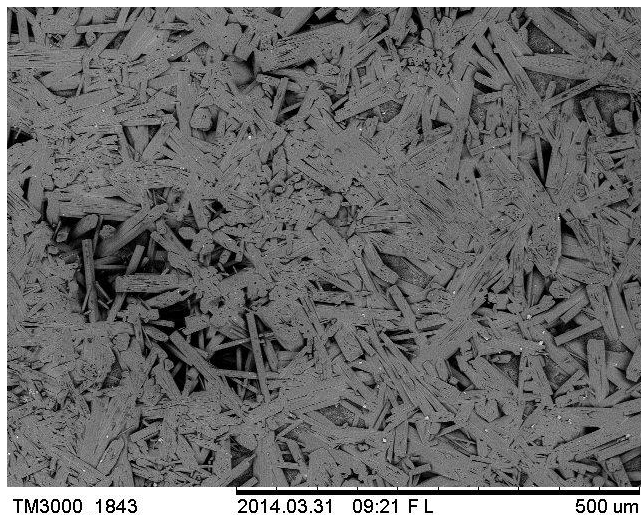


3.30. attēls. Sastāva A1 SEM attēls pēc 8 nedēļu cietēšanas (palielinājums 1000x).

Pēc 9 nedēļām A1 virsmu klāj jaunizveidojušies, gaiši kristāliņi (iespējams, kalcīts). Arī uz U2 virsmas izveidojušies lieli adatveida kristālu klāsteri, bet kristālu struktūra nav tik simetriska kā sastāvam A1.

Pēc 10 nedēļām uz A1 virsmas izveidojušies jauni lapu tipa kristāli, kas vietām saplūduši monolītā klājumā, aizpildot vietu starp prizmatiskajiem kristāliem.

Pēc 11 un 12 nedēļām sastāva A1 virsma jau gandrīz pilnībā segta prizmatisku kristālu tīklā (3.31. att.).



3.31. attēls. Sastāva A1 SEM attēls pēc 11 nedēļu cietēšanas (palielinājums 200x).

SEM attēlos novērojama izteikta kristālu saaugšana. Šādu saaugušu kristalītu struktūru var uzskatīt par pamatojumu Mg saturošu saistvielu izcilajai ilgmūžībai un paaugstinātai stiprībai, salīdzinot ar kalcija saistvielām. Prizmātiskie kristāli “saauž” materiālu, paaugstinot sasaisti un palielinot materiāla stiprību.

Rentgenstaru enerģijas dispersīvā analīze (EDS)

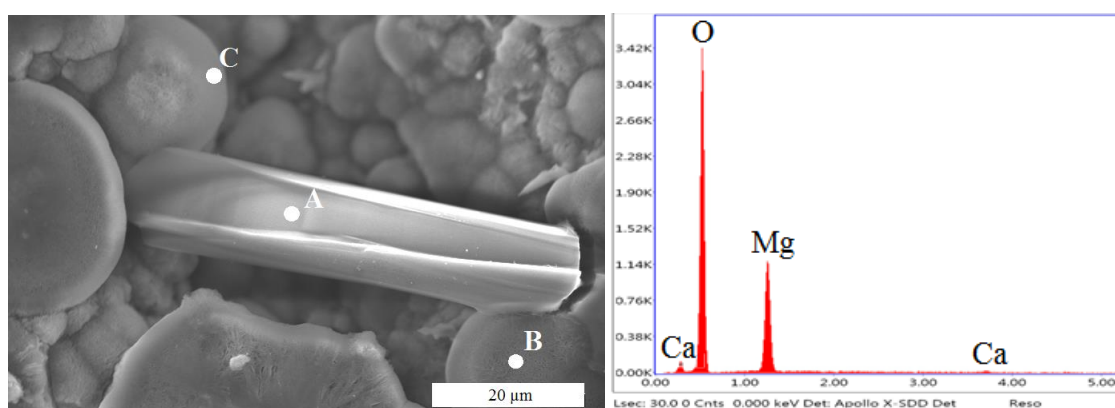
Lai noteiktu fāžu elementāro sastāvu un atpazītu veidojušās fāzes, SEM/EDS analīze veikta abiem sastāviem (A1 un U2, iegūti 800 °C temperatūrā) pēc 6 nedēļu un pēc 14 nedēļu ilgas cietēšanas.

EDS analīze dažādās parauga virsmas vietās galvenokārt identificē fāzes ar augstu Mg (arī Ca) saturu. Si saturs nav augsts, un Al ir konstatēts tikai vietām. Līdz ar to var secināt, ka virsmu karbonizācijas rezultātā pārklājuši galvenokārt Ca un Mg hidratācijas un karbonizācijas produkti, bet Si un Al savienojumi ieslēgti zem parauga virskārtas. Visos mērījumos kā galvenie elementi dominē Mg un O.

SEM attēlos pēc 6 nedēļu ilgas cietēšanas vērojama sekojoša aina: parauga A1 virsmu klāj rozetes tipa struktūras, kā arī lieli prizmas tipa kristālu klasteri, bet parauga U2 virsma

galvenokārt klāta ar gēlveidīgu fāzi, kas vietām saplaisājusi, un novērojamas arī rozetes tipa struktūras, bet ne tik lielos apjomos, kā sastāvā A1.

Prizmas tipa kristālu (3.32. att., punkts A) sastāvs, pēc EDS, ir šādas (masas %): O = 72,4, Mg = 26,8, Ca = 0,9. Niecīgā daudzuma dēļ, Ca var uzskatīt par piemaisījumu. Šie prizmas tipa kristāli varētu būt Mg(OH)₂, jo, spriežot pēc XRD datiem, pēc 6 nedēļu hidratācijas viss MgO jau ir izreaģējis. Tomēr, Mg(OH)₂ elementu Mg:O masas attiecības teorētiski ir 1 : 1,33, bet kristālu sastāvā šī attiecība ir ap 1 : 2,67, proti tajā ir divreiz vairāk skābekļa. Iespējams, ka attiecīgais savienojums ir kāda jauktā forma, piemēram, MgO·Mg(OH)₂.

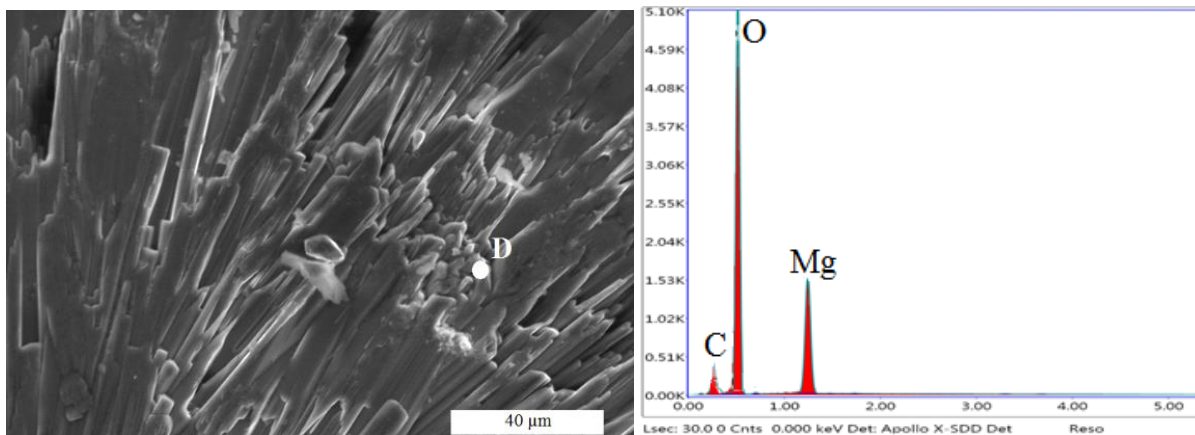


3.32. attēls. SEM/EDS analīze sastāvam A1 pēc 6 nedēļu hidratācijas (palielinājums 2500x), un punkta A EDS spektrs.

Arī sfēriskās struktūras (3.32. att., punkts B un C) galvenās komponentes ir Mg un O līdzīgās proporcijās kā punktā A, bet konstatēts arī C (6–14 masas %), līdz ar to var secināt, ka šīs ir kādas Mg karbonizācijas rezultātā veidojušās fāzes. Dažviet konstatēta arī Ca klātbūtne. Novērota sakarība, ka dziļāk porās sfēriskās struktūrās ir augstāks Ca saturs nekā uz virsmas, un tur aptuvenā galveno komponentu attiecība Mg : O : Ca ir 1 : 4 : 1.

Nosakot elementāro sastāvu ar SEM/EDS metodi jāsecina, ka Mg un Ca saturošās fāzes ir cieši saaugušas, veidojot mainīga, grūti nosakāma sastāva fāzes. Arī citi autori atzīmē, ka EDS analīze Mg saturošām fāzēm ir sarežģīta [88].

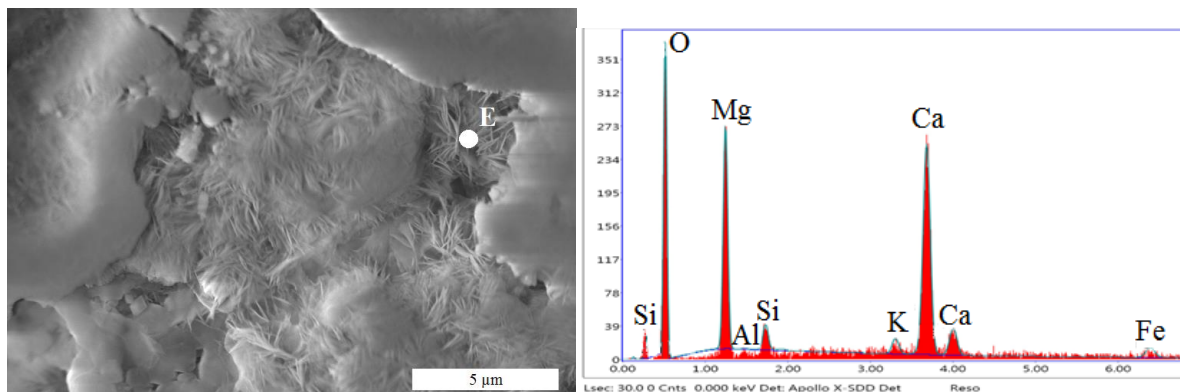
Zonās, kur veidojušies jau lieli prizmas tipa struktūru klasteri (3.33. att.), to sastāvā konstatējams C, līdz ar to var secināt, ka tās, salīdzinot ar tikko veidoto kristālu kā 3.32. attēlā, ir jau karbonizējušās. Vidējā Mg : C : O attiecība ir 1 : 1 : 4 (3.33. att. punkts D).



3.33. attēls. SEM/EDS analīze sastāvam A1 pēc 6 nedēļu hidratācijas (palielinājums 1200x), un punkta D EDS spektrs.

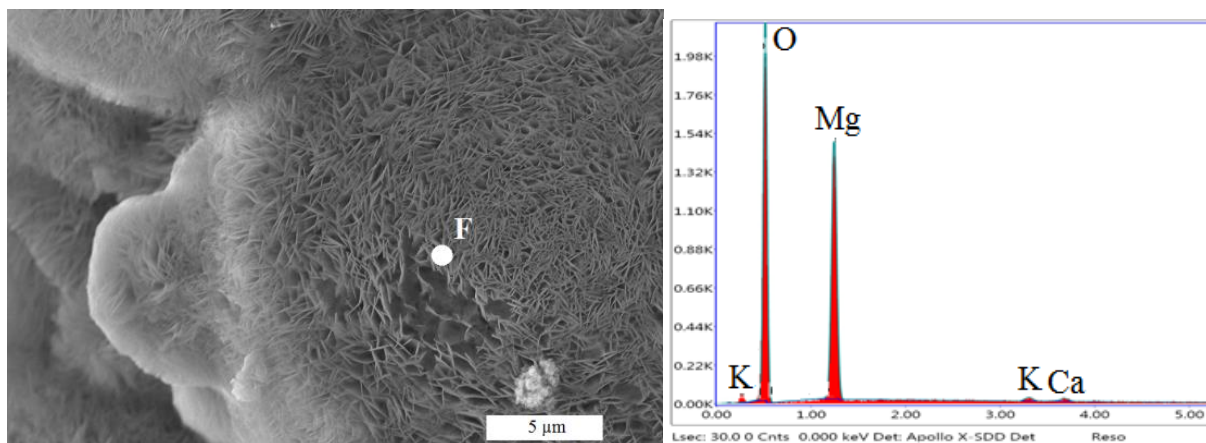
Sastāva U2 struktūra pēc 6 nedēļu hidratācijas ir nedaudz atšķirīga. Tajā ir vairāk gēlveidīgas fāzes, kā arī šūnu tipa rozetes. Šādu rozešu veidošanās (kas varētu būt hidromagnezīts) nodrošina ciešu sasaisti un, līdz ar to, stiprības pieaugumu [46].

EDS uzrāda (3.34. att. punkts E), ka fāzes bagātākas ar Ca, nekā tas novērots sastāvā A1. Līdz ar to galvenie fāzes veidojošie elementi ir Mg, Ca un O. Arī Si sastopams biežāk (Si saturošās fāzēs 1–4 masas %), kas varētu kalpot par pierādījumu, lai secinātu, ka te veidojies vairāk C-S-H fāzes. Tomēr augstais Mg saturs norāda, ka šajā fāzē ieslēgti Mg savienojumi. Karbonizācija šajā posmā vēl nav izteikta, vidējais C saturs ir 10 masas %.



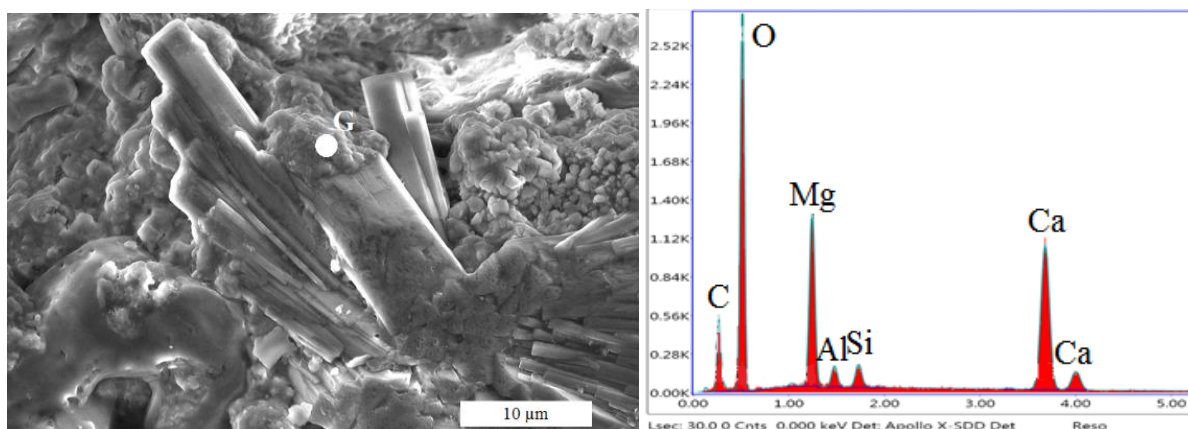
3.34. attēls. SEM/EDS analīze sastāvam U2 pēc 6 nedēļu hidratācijas (palielinājums 10 000x), un punkta E EDS spektrs.

Pēc 14 nedēļu ilgas hidratācijas sastāva A1 virsmu pārklājusi sūkļa tipa fāze, kurā ieslēgtu lieli blīvu, prizmatisku kristālu klasteri. Sūkļa tipa fāzes sastāvā ir Mg, O (3.35. att. punkts F), kā arī mazākā daudzumā K un Ca. Prizmatisko kristālu aptuvenais sastāvs raksturojamas kā elementu Mg : C : O sistēma ar masas attiecību vidēji 2 : 1 : 6.



3.35. attēls. SEM/EDS analīze sastāvam A1 pēc 14 nedēļu hidratācijas (palielinājums 4233x), un punkta F EDS spektrs.

Arī sastāvā U2 pēc 14 nedēļām sastopami prizmatisko kristālu klasteri, bet tos aptver blīvāka fāze, nekā sastāvā A1 novērotā sūkļa tipa fāze (3.36. att.). Arī šeit prizmatisko kristālu sastāvs raksturojams ar Mg : C : O attiecību aptuveni 2 : 1 : 6. Aptverošā fāze ir ar augstu Ca saturu (3.36. att. punkts G). Sastāvā U2 arī Si saturošas fāzes novērotas biežāk, nekā sastāvā A1, un tajās Si saturs ir ap 2%.



3.36. attēls. SEM/EDS analīze sastāvam U2 pēc 14 nedēļu hidratācijas (palielinājums 2540x), un punkta G EDS spektrs.

Spriežot pēc prizmatisko kristālu heksagonālās uzbūves, kā arī elementārā sastāva (aptuvenā galveno komponentu attiecība $Mg : O : C = 2 : 6 : 1$), šie kristāli varētu būt brusīta karbonizācijas produkts – hidrotalcīts ($Mg_6R^{3+}(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$, kur $R^{3+} = Al, Cr, \text{ vai } Fe$ [82]). Arī to veidošanās laiks (šādi kristāli parādās pēc apmēram mēnesi ilgas paraugu cietēšanas) ir atbilstošs $Mg(OH)_2$ karbonizācijas ātrumam. Arī citi pētnieki norādījuši uz hidrotalcīta kā karbonizācijas produkta veidošanos dolomītkalķu javās vai javās ar augstu MgO saturu [5]. Citu magnija karbonātu kristālhidrātu struktūra ir atšķirīga, piemēram, hidromagnezīts un daipingīts veido rozetes tipa struktūru. Monolītās struktūras dēļ prizmatiskie kristāli “saauž” materiālu, un nodrošina saistvielas stiprību.

Izvērtējot elementāro sastāvu, iespējama arī varbūtība, ka heksagonālie prizmas tipa kristāli varētu būt kāds cits magnija karbonāta kristalizācija produkts, visticamāk, jaukta tipa fāzes – magnija oksokarbonāts ($xMgCO_3 \cdot yMgO$ [54]), neskevionīts ($MgCO_3 \cdot 3H_2O$) vai citas.

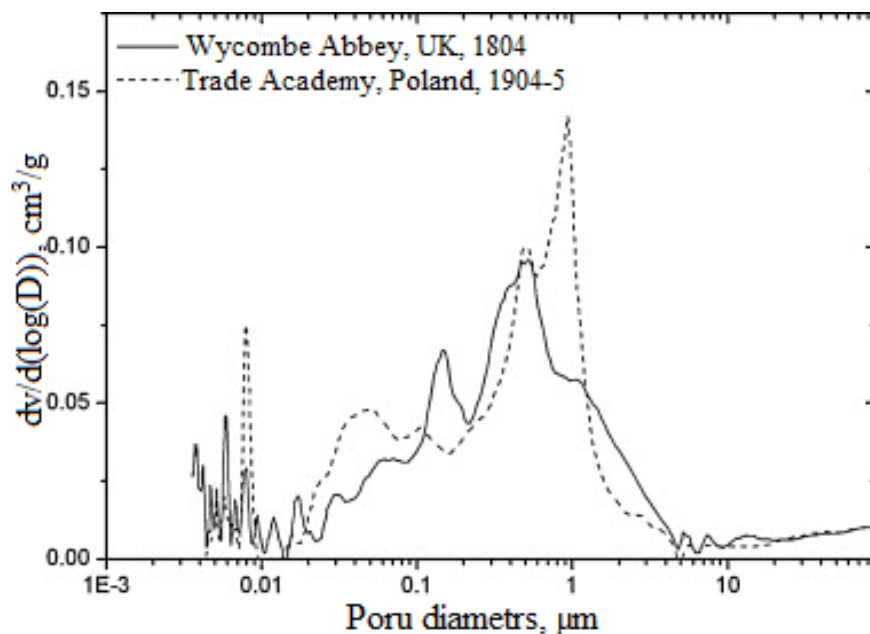
Fizikālās un mehāniskās īpašības

Romāncementam raksturīgās fizikālās un mehāniskās īpašības noteiktas sacietējušiem javas paraugiem (saistvielas ieguves temperatūra $800\text{ }^\circ\text{C}$) ar ūdens/saistvielas attiecību 0,65, nepievienojot pildvielu, bet kā saistīšanās palēninātāju izmantojot citronskābi (0,6 % no saistvielas masas). Cietēšanas ilgums – 28 dienas (porainības mērījumiem – 4 mēneši).

Porainība

Porainība, poru izmēru sadalījums un poru struktūra ir vienas no galvenajām īpašībām, kas ietekmē javas ūdens un tvaiku caurlaidību, tāpēc tas ir ļoti būtisks kritērijs restaurācijā saderības novērtēšanā. Ir svarīgi, lai restaurācijas materiāls veido līdzīgu poru struktūru ar oriģinālu. Saderīga poru struktūra un to izmēru sadalījums nodrošina netraucētu mitruma plūsmu caur materiālu (vēsturisko un restaurācijas), samazinot risku, ka var veidoties bojājumu zona ūdens vai sāļu kristalizācijas dēļ materiālu saskares vietā. Šāda zona samazina saķeri starp javām un samazina kopējo saderību [3].

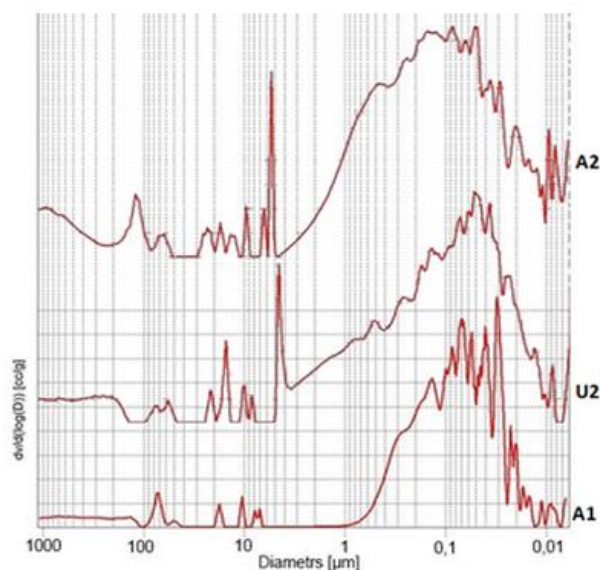
Pētījuma *ROCEM* ietvaros apkopoto vēsturisko Centrāleiropas kalķakmens romāncementa javu paraugu dominējošais poru diametrs ir $0,04\text{--}3,1\ \mu\text{m}$ (3.37. att.) [3].



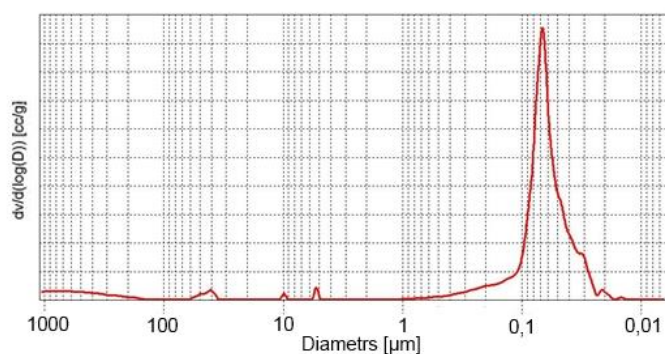
3.37. attēls. Vēsturisku romāncementa javas paraugu poru izmēru sadalījums [3].

Porainība noteikta sintezētās saistvielas sastāvu A1, A2 un U2, kā arī komerciālā *Prompt* romāncementa paraugiem. Dzīvsudraba porozimetrijas dati liecina, ka pēc 4 mēnešu ilgas cietēšanas javas paraugos poru izmēru sadalījums ir plašs un tuvs vēsturiskajām romāncementa javām (vidēji 0,01–5 μm) (skat. 3.38. att.). Tas dod pamatu uzskatīt, ka iegūtā saistviela nodrošinātu netraucētu ūdens migrāciju mūrī, kas ir viens no galvenajiem oriģinālā materiāla ilgmūžības nosacījumiem. Var secināt, ka iegūtās saistvielas poru izmēru sadalījums ir atbilstošs vēsturisko romāncementa javu poru izmēru sadalījumam.

Turpretī identiskos apstākļos izgatavota *Prompt* cementa poras atrodas šaurā intervālā – 0,03–0,1 μm (3.39. att.). Materiālā trūkst lielo poru, kurām var būt būtiska nozīme ūdens migrācijā.



3.38. attēls. Poru izmēru sadalījums sintezētās saistvielas paraugos.



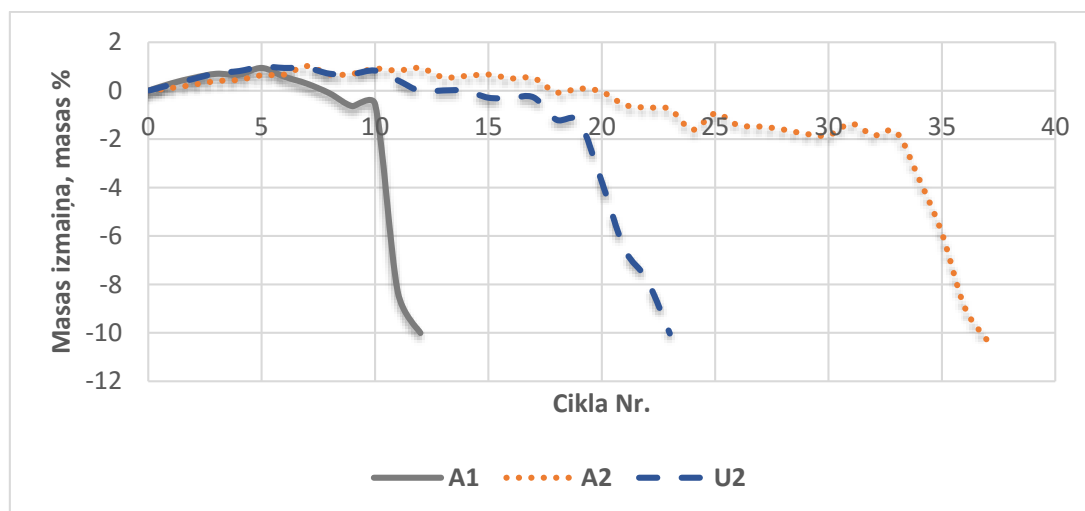
3.39. attēls. Komerciālā *Prompt* romāncementa poru izmēru sadalījums.

Literatūrā [3] teikts, ka vēsturiskajos romāncementa materiālos ar dzīvsudraba porozimetrijas metodi konstatētas trīs poru izmēru kategorijas. Smalkākās poras ar diametru, kas mazāks par 0,1 µm ir sastopamas labi nocietējušā, “vecā” romāncementa javā. Lielākās “gaisa” poras ar diametru 0,2–2 µm, veidojušās, iztvaikojot „liekajam” ūdenim, cietējot gaisā, kā arī, ja notikusi nepilnīga hidratācija. Poras, kas lielākas par 2 µm sastopamas reti un galvenokārt tās ir ar žūšanas sarukuma un novecošanu saistītas mikroplaisas.

Materiāla porainību iespējams regulēt, uzmanīgi palielinot vai samazinot ūdens/saistvielas attiecību. Pieaugot pievienotajam ūdens daudzumam, pieaug porainība. Šādi iespējams materiālu pielāgot katram vēsturiskajam materiālam. Porainība un poru izmēru sadalījums būtiski ietekmē materiāla salturību un šķīstošo sāļu noturību [13].

Salturība

Salturības mērījumos iegūtie dati (3.40. att.) rāda, ka sintezēto sastāvu salturība pārsniedz 10 ciklus. Tā ir augstāka par salturību, kas piemīt kaļķu javām ar ķieģeļu smelknes piedevu (3–4 cikli [89]), kas arī tiek izmantotas kā hidrauliskas javas restaurācijā. Vislielākā salturība – 35 cikli – vērojama sastāvam ar vislielāko mālvielu saturu – A2 (24 % devona mālu).



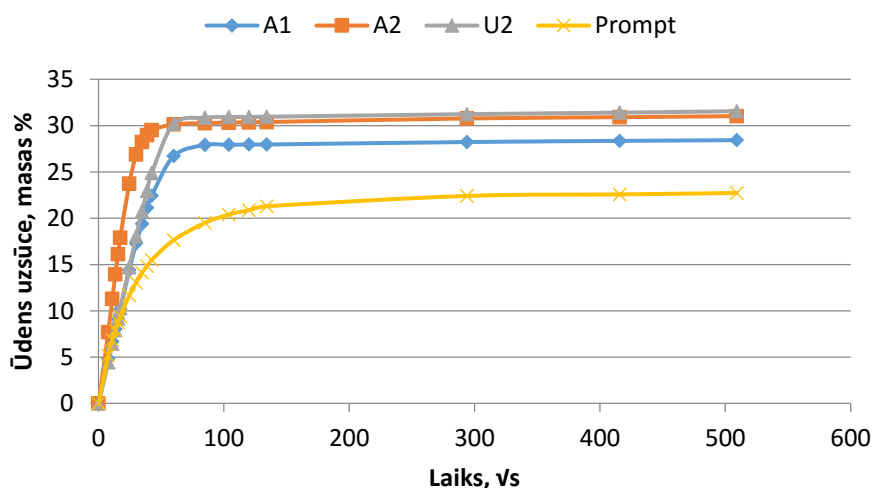
3.40. attēls. Sintežēto sastāvu salturība.

Ūdens uzsūces un žūšanas dinamika

Sintežētās saistvielas paraugiem un *Prompt* kaļķakmens romāncementam tika noteikta ūdens uzsūce un žūšanas dinamika. Katrā mērījumā tika izmantoti 3 paralēlie paraugi, no kuriem tika aprēķināta vidējā vērtība.

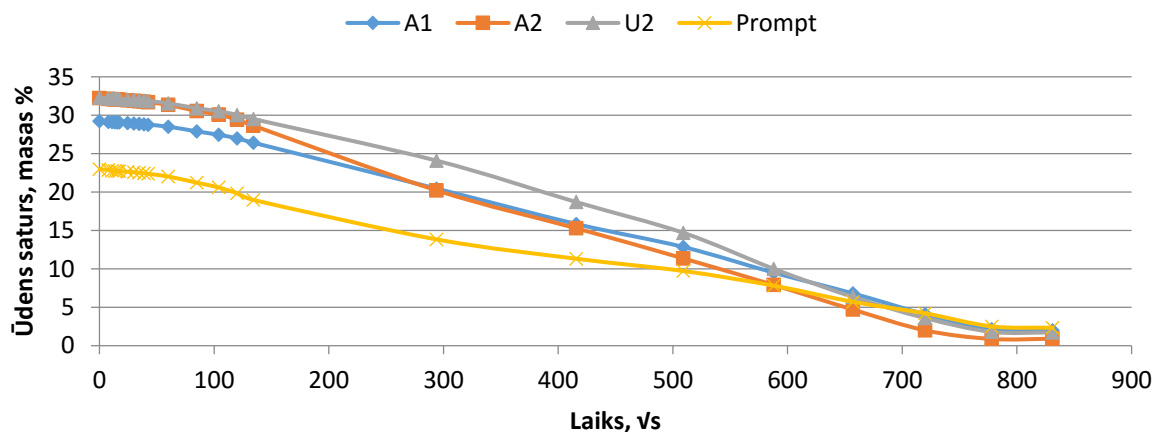
Mērījumu rezultātā noteikts, ka iegūtajai saistvielai ir augsta ūdens uzsūce (28–32 masas %). Literatūrā minētā vēsturisko Centrāleiropas romāncementa javu paraugu ūdens uzsūce mainās plašās robežās, atkarībā no izstrādājuma veida, piemēram, *Tišlová* [5] aplūkoto paraugu ūdens uzsūce bijusi 11–27 masas %, bet *Klisińska-Kopacz* [3] – 23–44 tilp. %. Sintežēto paraugu ūdens uzsūces dinamika ir strauja, tie pilnīgi piesātināti jau pēc 1 stundas (3.41. att.). Turpretī Francijas *Prompt* romāncementa ūdens uzsūce ir zemāka – tikai 23 %, tas ūdeni uzsūc ievērojami lēnāk un pilnīgu piesātinātību sasniedz tikai pēc 1 diennakts. Materiāls ar tādu ūdens uzsūci varētu nebūt piemērots restaurācijā, jo restaurācijas javai jābūt ar lielāku ūdens uzsūci, nekā vēsturiskajam materiālam, lai nodrošinātu netraucētu ūdens un mitruma plūsmu materiālos. Svarīgi ņemt vērā, ka restaurācijas materiālam jābūt saderīgam ar vēsturisko

materiālu tā pašreizējā, novecojušā stāvoklī. Un korodējušu, novecojušu mūrjavu ūdens uzsūce visbiežāk ir augstāka, nekā materiālam sākotnēji.



3.41. attēls. Brīvā ūdens uzsūce saistvielas paraugiem, pilnīgi iegremdējot.

Pēc paraugu izņemšanas no ūdens, to žūšana gaisā notiek lēni un pēc 3 diennaktīm sintezēto sastāvu paraugos saglabājies 12–15 % ūdens. Arī komerciālā *Prompt* sastāva paraugos saglabājas 10 % ūdens. Paraugi pilnībā izžuvuši tikai pēc 7 diennaktīm (3.42. att.).



3.42. attēls. Žūšanas dinamika saistvielas paraugiem.

Citu zinātnieku sintezētiem kaļķakmens romāncementa paraugiem ar ūdens/saistvielas attiecību = 0,6 un cietēšanas laiku 3 mēneši, un pievienotu pildvielu (pildvielas/saistvielas

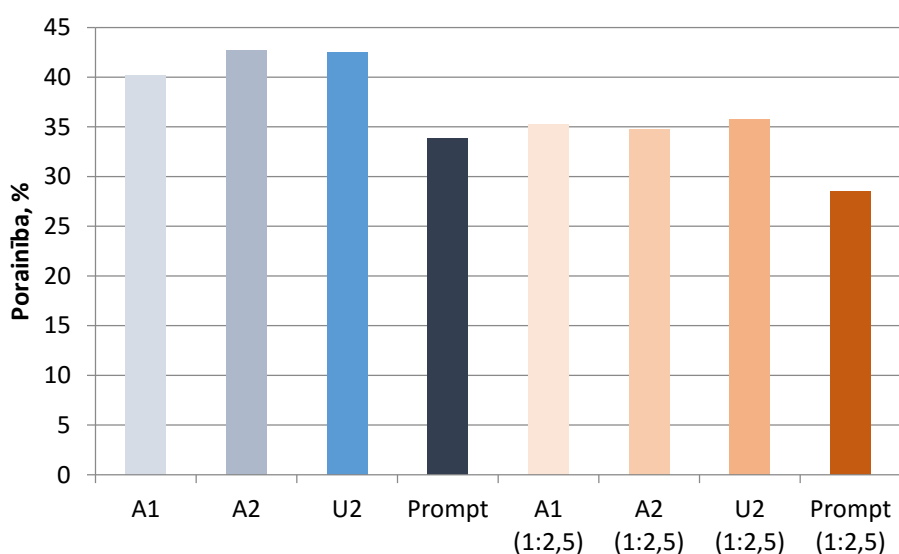
attiecība = 0,5) novērota līdzīga ūdens uzsūces dinamika – tie ir piesātināti pēc vienas stundas [13].

Piespiedu ūdens uzsūce un ar to saistītās fizikālās īpašības

Svarīgākās no fizikālajām īpašībām ir porainība un ūdens uzsūce, jo tās nosaka mūrjavu ilgmūžību. Brīva ūdens migrācija materiālā ir ilgmūžību nosakošais galvenais faktors. Tā kā vēsturisko romāncementa javu porainība ir augsta – 30–40 % (pēc tilpuma) [5, 10], tad restaurācijas saistvielai jābūt vismaz ar tikpat augstu porainību.

Fizikālās īpašības aprēķinātas pēc piespiedu ūdens uzsūces (vārīšanas 5 stundas, svēršanas gaisā un ūdenī). Salīdzinātas divas paraugu sērijas – bez pildvielas un ar pildvielu (pildviela – smiltis, saistvielas : pildvielas attiecība = 1 : 2,5).

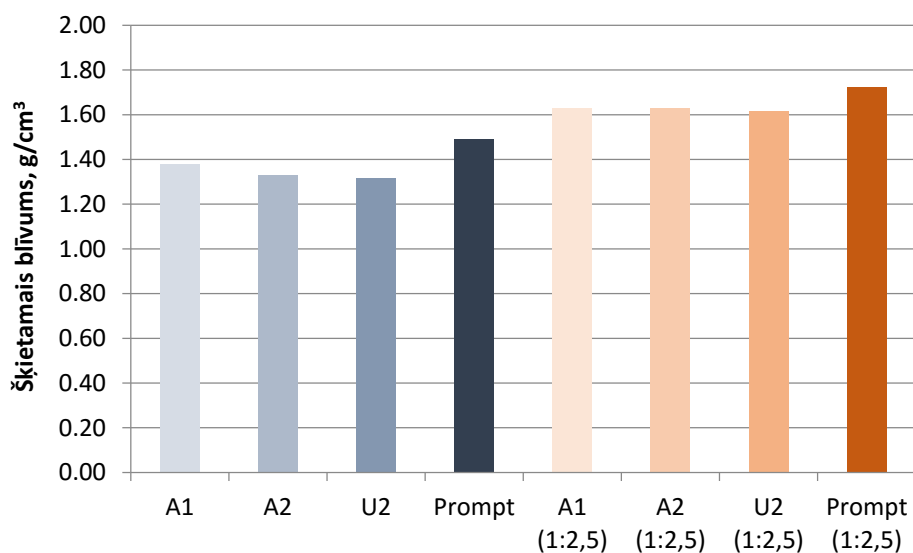
Iegūtās saistvielas sastāvi uzrāda augstu vaļējo porainību (bez pildvielas – 40–43 %, ar pildvielu – 35 %), kas uzskatāma par vēlamu ūdens migrācijas nodrošināšanai (3.43. att.). Salīdzinoši *Prompt* romāncementa porainība ir zemāka (bez pildvielas – 34 %, ar pildvielu – 29 %).



3.43. attēls. Saistvielas paraugu vaļējā porainība.

Restaurācijas javām ir vēlams zemāks blīvums un augstāka porainība, nekā vēsturiskajam materiālam, lai nodrošinātu mūra „elpošanu” un netraucētu mitruma migrāciju. Šķietamais blīvums raksturo materiāla blīvumu, ieskaitot tajā esošās poras. Izgatavoto paraugu šķietamais

blīvums ir 1,32–1,38 g/cm³ (ar pildvielu – 1,63 g/cm³). *Prompt* cementa šķietamais blīvums ir vidēji par 8 % augstāks, nekā sintezētajiem sastāviem (3.44. att.).



3.44. attēls. Saistvielas paraugu šķietamais blīvums.

Pēc literatūras datiem [2] vēsturisku romāncementa paraugu no Francijas, kas datējami ar 1873. –1889. gadu, vaļējā porainība ir 14–30 %, bet blīvums – 1,87–2,33 g/cm³.

Spiedes stiprība

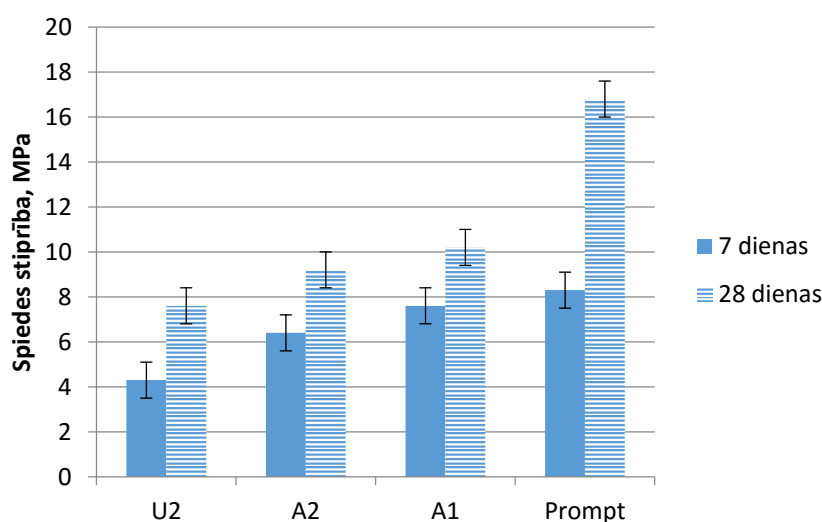
Sintezētās saistvielas paraugu spiedes stiprība pēc 7 dienu cietēšanas ir 4–8 MPa, bet pēc 28 dienām – 8–10 MPa (3.45. att.) Tā ir līdzvērtīga literatūrā dotajai vēsturiskā Slokas romāncementa spiedes stiprības vērtībai (attiecīgi, 4–7 MPa un 10–12 MPa) [30]. Arī dati par dabīga, no merģeļa iegūta kaļķakmens romāncementa spiedes stiprību (pie 800 °C apdedzināšanas temperatūras) ir tuvi iegūtajiem rezultātiem – aptuveni 2 MPa pēc 7 dienām, bet pēc 28 dienām – 9–13 MPa [59].

Ārzemju pētījumi [90] rāda, ka kalcīta romāncementa spiedes stiprība pēc gada var sasniegt 20 MPa, bet vēsturisko mūrjavu spiedes stiprība 100 gadu ilgā laika posmā sasniegusi pat 50 MPa, toties vēsturiskai dolomīta romāncementa (Amerikas dabīgā cementa) mūrjavai konstatēta spiedes stiprība 13 MPa. Jāņem vērā, ka restaurācijas java nedrīkst būt izturīgāka par

vēsturisko oriģinālu, tai jābūt elastīgai un porainai. Pārāk augsta stiprība var radīt spriegumus vājākajā, vēsturiskajā materiālā [3].

Augstāka spiedes stiprība konstatēta paraugiem, kuros izmantoti devona māli (A1 un A2). No sintezētajiem sastāviem mēneša laikā visaugstāko stiprību uzrāda sastāvs ar vismazāko mālu saturu (sastāvs A1, kurā ir 13 % mālu).

Salīdzinājumam izgatavoti un testēti arī *Prompt* kaļķakmens romāncementa paraugi ar tādu pašu ūdens/saistvielas attiecību. Šo paraugu stiprība pēc 7 dienām ir tuva sintezēto sastāvu stiprībai (8 MPa), bet tālāk novērojams izteikts stiprības pieaugums. 28 dienas cietējušu *Prompt* paraugu stiprība ir pieaugusi 2 reizes, sasniedzot 17 MPa. Literatūrā sniegtā *Prompt* cementa spiedes stiprība paraugiem ar saistvielas/pildvielas attiecību 1 : 2 ir 6,5 MPa pēc 7 dienu cietēšanas un 9 MPa pēc 28 dienām [5].



3.45. attēls. Saistvielas paraugu spiedes stiprība pēc 7 un 28 dienu cietēšanas.

Stiprības pieauguma pamatā ir hidraulisko komponentu (cementa minerālu) hidratācija, kā arī $\text{Ca}(\text{OH})_2$ karbonizācija [87, 91]. Kaut arī parasti tiek definēts, ka romāncements gandrīz nesatur brīvu CaO , sintezētajā saistvielā tas ir ievērojamā daudzumā, kas nosaka saliktu cietēšanas mehānismu – paralēli notiek gan karbonizācija, gan hidratācija.

Sākotnējo stiprības pieaugumu nosaka ātra C_3A hidratācija. Šo procesu aktivē brīva CaO klātbūtne [26]. MgO darbība ir divējāda – sākotnēji notiek tā hidratācija, bet pēc tam cietēšanas procesā būtiska nozīme ir karbonizācijai.

Tā kā materiāla cietēšana notiek divu atšķirīgu mehānismu rezultātā (karbonizācija gaisā un hidratācija ar ūdeni), ļoti būtiski ir cietēšanas apstākļi. Jānodrošina, lai sākotnējā cietēšana

notiktu mitrumā, bet tālāk jābūt gaisa piekļuvei (paraugi nav jāievieto ūdenī), lai notiktu karbonizācija [92]. Tāpēc paraugu izgatavošanā izraudzīta 7 dnn cietēšana mitrumā (apklājot ar mitru drānu un ievietojot plastikāta maisā) un tālāka cietēšana gaisā, laboratorijas apstākļos. Šāds mitruma režīms arī vistuvāk īstenojams reālos objektos. Šāda tipa hidrauliskām saistvielām nav piemērota cietēšana tikai gaisā, vai tikai ūdenī. Visoptimālākos rezultātus arī agrākos pētījumos sasnieguši paraugi, kas izturēti mitrā telpā [14].

Mehānisko īpašību noteikšanai, sadarbojoties ar Latvijas Lauksaimniecības universitāti, izmantota arī testēšanas iekārta *Instron 5985*. Tika izgatavoti cilindriski paraugi (diametrs:augstums attiecība – 1 : 2) no sintezētās saistvielas sastāviem A1, A2 un U2 (apdedzināti 800 °C), pievienojot 60 % ūdens, un paraugus izturot mitrumā 7 dienas (3.46. att.). Testēšana tika veikta 7 un 28 dienas pēc paraugu izgatavošanas (ūdens pievienošanas). Pirms testu veikšanas paraugi tika izžāvēti 80 °C temperatūrā, kā arī nosvērti, lai noteiktu blīvumu. Salīdzinājumam, paralēli tika testēti arī kaļķakmens romāncementa *Prompt* analogos apstākļos izgatavoti paraugi [93].



3.46. attēls. Sintezētās saistvielas paraugi mehānisko īpašību noteikšanai [93].

Testēšanas metodika, paraugu izmēri un dimensijas (saskaņā ar LVS EN 196-1) izvēlēti, balstoties uz šādiem apsvērumiem:

- minerāliem materiāliem ar nenoskaidrotām mehāniskām īpašībām vispiemērotākā testēšanas metode ir spiedes stiprības noteikšana īsiem, cilindriskiem paraugiem;
- pārbaudes galvenais mērķis ir meklēt pielietojuma sfēras jaunajam materiālam, tāpēc izvēlēta vispārīga testēšana.

Tika izraudzīts neliels parauga izmērs (diametrs 28,5 mm), jo pētāmā materiāla daudzums bija ierobežots. Nosakot spiedes stiprību, slodze tika pievadīta uniaksiāli, ar slodzes paaugstināšanas ātrumu 0,2 mm/s (3.47. att.). No katra sastāva tika testēti 5 paraugi, un testēšana tika veikta 7 un 28 dienas cietējušiem paraugiem.



3.47. attēls. Uniaksiāls spiedes stiprības tests.

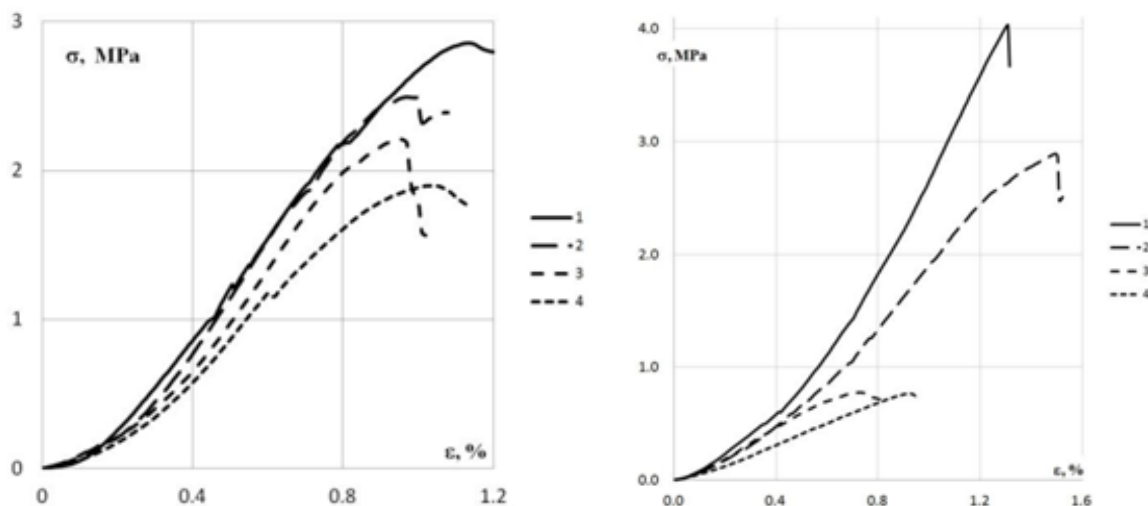
Pārsvarā tika novēroti 2 dominējošie deformācijas tipi: 1 – paraugu augšējās daļas plaisāšana; 2 – paraugu plaisāšana visā to tilpumā vai paraugu vidū (3.48. att.). Paraugiem, kas sabruka atbilstoši 1. deformācijas tipam, novērota pazemināta slodzes kapacitāte paraugu augšdaļā ietverto gaisa ieslēgumu dēļ, tāpēc šādi sabrūkošie paraugi tika izslēgti no turpmākās analīzes [93].



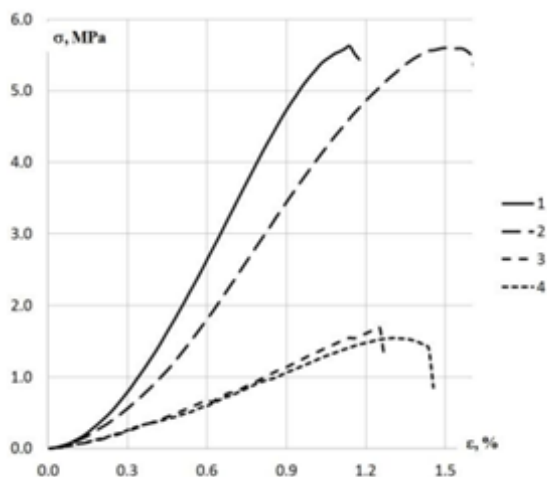
3.48. attēls. Divi dominējošie paraugu deformācijas (sabrūkšanas) tipi.

Novērota sakarība, ka spiedes stiprība atkarīga gan no saistvielas sastāva, gan pievienotā ūdens daudzuma, gan, visvairāk, no cietēšanas ilguma. Visos sastāvos spiedes stiprība pieaug, palielinoties cietēšanas ilgumam (3.49. att.). Pēc 1 nedēļas cietēšanas sintezēto sastāvu noteiktā spiedes stiprība ir 1–2 MPa, bet *Prompt* cementam – 5 MPa. Savukārt, pieaugot pievienotā ūdens daudzumam, spiedes stiprība samazinās. Lai noteiktu ūdens daudzuma ietekmi uz paraugu stiprību, tika izgatavoti sastāva U2 paraugi ar 60 un 70 % ūdens. 60 % ir zemākais iespējamais ūdens daudzums, lai iegūtu pastu ar pietiekamu iestrādājamību. Tā kā saistvielai raksturīga ļoti ātra cietēšana, kā palēninātājs tiek lietots 0,6 % citronskābes šķīdums.

Kā redzams 3.50. att., paaugstināts ūdens daudzums rada pazeminātu blīvumu, un līdz ar to pazeminās stiprība, tādēļ javas iejaukšanai par optimālu uzskatāms 60 % ūdens saturs [93].



3.49. attēls. Spiedes stiprības izmaiņas atkarībā no cietēšanas ilguma: pa kreisi – sastāvs A1, pa labi – sastāvs A2 (apzīm.: 1, 2 – cietēšanas laiks 4 nedēļas, 3, 4 – cietēšanas laiks 1 nedēļa).



3.50. attēls. Sastāva U2 spiedes stiprības atkarība no pievienotā ūdens daudzuma (apzīm.: 1, 2 – $\bar{u}/c = 60\%$, 3, 4 – $\bar{u}/c = 70\%$).

Kā minēts iepriekš, paātrinātais iejaukšanas un paraugu iepildīšanas process, kā dēļ nebija panākama pietiekama sablīvēšanās, var tikt uzskatīts par iemeslu zemo mehānisko īpašību vērtībām, sevišķi, strādājot ar šaurajiem cilindriem.

Sintezētās saistvielas īpašību apkopojums

Saistvielas fizikālo un mehānisko īpašību apkopojums sniegts 3.5. tabulā. Visiem sintezētajiem sastāviem raksturīga ātra saistīšanās (saistīšanās sākums 3–30 min). Visstraujāko saistīšanos un visaugstāko stiprību uzrāda sastāvs ar vismazāko mālu saturu (13 %). Pēc 28 dienu cietēšanas javas iegūtā stiprība ir 8–10 MPa.

3.5. tabula

Sintezēto saistvielu fizikālo un mehānisko īpašību apkopojums

	A1	A2	U2	Prompt kaļķakmens romāncements, Francija	Vēsturiskais dolomīta romāncements [30]
Izejvielas	13 % bezkarbonātu mālu; 87 % dolomītmitu	24 % bezkarbonātu mālu; 76 % dolomītmitu	24 % karbonātu mālu; 76 % dolomītmitu	Kaļķakmens merģelis	Dolomīta merģelis
Apdedzināšanas temperatūra, °C	800	800	800	800–1200	800
Saistīšanās sākums, min	3	30	15	7	45–70
Saistīšanās beigas, min	16	>180	180	12	150–240
Spiedes stiprība pēc 7 d., MPa	8	6	4	8	4–7
Spiedes stiprība pēc 28 d., MPa	10	9	8	17	10–12
Ūdens uzsūce, %	28	32	32	23	–
Porainība, %	40	43	43	34	–
Šķietamais blīvums, g/cm ³	1,38	1,33	1,32	1,49	–
Poru izmēri, µm	0,01-1,00	0,01-5,00	0,01-7,00	0,03-0,10	–
Krāsa	Gaiši dzeltenbrūna	Sārta	Gaiši sarkanbrūna	Dzeltenbrūna	–

Iegūtās saistvielas raksturlielumi ir tuvi vēsturiskā, no dolomīta merģeļa ražotā romāncementa īpašībām (skat. 3.5. tab.). Tai piemīt porainība, kas tuva vēsturisku romāncementa javu porainībai. Mehāniskā stiprība atbilst datiem par oriģinālam piemītošo stiprību tādā pašā laika posmā. Saistvielai raksturīgs zems blīvums un augsta vaļējā porainība. Par ilgmūžību var spriest pēc salturības rādītājiem, kas pārsniedz 10 ciklus. Var secināt, ka, atbilstoši saderības definīcijai starp restaurācijas javām un oriģinālu, iegūtais materiāls uzskatāms par saderīgu ar vēsturiskajām dolomīta romāncementa mūrjavām.

SECINĀJUMI

1. Iegūta un izpētīta hidrauliska zemtemperatūras javu saistviela, kas pēc īpašībām atbilst vēsturiskajam dolomīta romāncementam. Saistvielas galvenais paredzamais lietojums – vēsturisku objektu restaurācijas joma.
2. Noskaidroti optimālie izejvielu maisījumi saistvielas ieguvei:
 - A1: 87 % dolomīta miltu + 13 % devona mālu (Liepas atradne);
 - A2: 76 % dolomīta miltu + 24 % devona mālu (Liepas atradne);
 - U2: 76 % dolomīta miltu + 24 % kvartāra mālu (Spartaka atradne).
3. Izejvielu maisījumu apdedzināšanas temperatūra 750–1000 °C, optimālā temperatūra 800–850 °C.
4. Palielināta mālu piedeva ļauj samazināt apdedzināšanas temperatūru, jo, piemēram, sastāvā ar 24 % mālu piedevu 800 °C temperatūrā iegūstams līdzvērtīgs hidrauliski aktīvu minerālu daudzums kā sastāvā ar 13 % mālu piedevu, to apdedzinot 850 °C temperatūrā.
5. Veikta izejvielu, sintezētās saistvielas un vēsturisko mūrjavu pilna ķīmiskā analīze. Fāžu sastāvs sintezētajai saistvielai, kā arī pēc hidratācijas un cietēšanas noteikts, izmantojot DTA un XRD metodes, saistvielas mikrostruktūras izmaiņas cietēšanas procesā izsekotas, balstoties uz SEM un EDS analīžu datiem.
6. No dolomīta miltu un mālu maisījuma iegūtās saistvielas ir ar augstu mehānisko stiprību (8–10 MPa pēc 28 dienām), kas tiek sasniegta tās specifiskās struktūras dēļ. Tā ir veidota no kaļķu tipa struktūras (Ca(OH)_2 , Mg(OH)_2 , CaCO_3) un no amorfiem un kristāliskiem hidratācijas produktiem: kalcija silikātu hidratāti, kalcija alumīnātu hidratāti, Mg(OH)_2 karbonizācijas produkti, kas cieši saauguši ar karbonātu struktūru. Prizmatiskie Mg karbonātu hidratātu kristāli “saauž” materiālu, paaugstinot sasaisti un palielinot stiprību.
7. Materiāla stiprību nosaka divu procesu kopsumma – hidraulisko komponentu hidratācija un Mg(OH)_2 un Ca(OH)_2 karbonizācija.
8. Saistvielas hidrauliskās īpašības un cietēšanu nodrošina hidrauliski aktīvie minerāli – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S) un $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A), kas veidojas jau 800–850 °C, bet devona mālu gadījumā pat 750 °C. Būtiski, ka šajās temperatūrās nenotiek gēlētā un citu hidrauliski neaktīvu fāžu veidošanās. Liela nozīme cietēšanas procesā, atšķirībā no līdzīgām saistvielām uz kaļķakmens bāzes, ir MgO hidratācijai un tālākai karbonizācijai.

9. Sacietējušas javas paraugiem noteiktas fizikāli mehāniskās īpašības – poru izmēru sadalījums (0,01–5 μm), sala izturība (>10 cikli), ūdens uzsūce (28–32 %), vaļējā porainība (40–43 %), spiedes stiprība (8–10 MPa pēc 28 dienām).
10. Izstrādātā romāncementa tipa saistviela ir piemērotāka restaurācijas vajadzībām, salīdzinot ar tirgū pieejamo kaļķakmens romāncementu *Prompt*, ko ražo Francijā, jo veido poraināku, mazāk blīvu, labāk elpojošu javu vēsturisko mūru restaurācijai.
11. Sintezētā saistviela raksturojama kā ātri cietējoša. 800 °C temperatūrā iegūto saistvielu saistīšanās sākums visiem sastāviem ir <30 min.
12. Iegūto saistvielu raksturo augsta vaļējā porainība (40–43 %), kas atbilst vēsturisko romāncementa paraugu porainībai (30–40 %), tādējādi nodrošinot brīvu ūdens un mitruma migrāciju starp materiāliem, kas ir viens no būtiskākajiem materiālu saderības faktoriem restaurācijā.
13. Iegūtie rezultāti par Mg saturošu kristālisko fāžu un hidraulisko komponentu veidošanos ilglaicīgā cietēšanas procesā var izskaidrot daudzu vēsturisko objektu mūrjavu saglabātību vai sairšanu.

AIZSTĀVAMĀS TĒZES

1. Ir iespējams iegūt zemtemperatūras hidraulisku saistvielu no dolomīta miltiem un māla, ķīmiski, mineraloģiski un fizikāli saderīgu ar vēsturisko dolomīta romāncementu.
2. MgO hidratācijas un karbonizācijas produktiem ir būtiska loma uz dolomīta un mālu bāzes sintezētas saistvielas stiprības nodrošināšanā.
3. Hidraulisko komponentu – $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ un $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ – veidošanos saistvielā, kas sintezēta no māliem un dolomīta miltiem, veicina palielināts mālu saturs izejvielu maisījumā.
4. Paaugstināta saistvielas hidratācijas aktivitāte iegūstama, pazeminot izejvielu maisījuma apdedzināšanas temperatūru.

DARBA APROBĀCIJA

Promocijas darba “Hidrauliskas javu saistvielas izstrāde dolomīta romāncementa objektu restaurācijai” rezultāti aprobēti 10 pilna teksta rakstos (no tiem 2 indeksēti *SCOPUS* vai *Web of Science* datubāzēs) un 16 starptautiskās un vietējās zinātniskajās konferencēs un kongresos. Uz darba pamata iegūts LR patents.

Pilna teksta publikācijas žurnālos un rakstu krājumos

1. **I. Kirilovica**, L. Gulbe, I. Vitina, S. Igaune-Blumberga. Chemical Characterization of Lime-Based Binders in Historic Buildings of Latvia. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **2015**, Vol. 96, Iss.1, Art.No. 012074. ISSN 1757-8981, e-ISSN 1757-899X. Pieejams: doi:10.1088/1757-899X/96/1/012074 (*SCOPUS* un *Web of Science* datubāzes)
2. **I. Kirilovica**, L. Krage, I. Vitina, S. Igaune-Blumberga. Chemical and Physical Processes in the Synthesis of Romancement from Clay and Dolomite. *Key Engineering Materials*, Vol. 604, **2014**, pp. 102–105. Pieejams: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.604.102 (*SCOPUS* un *Web of Science* datubāzes)
3. **I. Kirilovica**, I. Vitina, L. Krage, S. Igaune-Blumberga. Roman cement type binder for restoration purposes. *Conference Proceedings of 10th Baltic States Restorers' Triennial Meeting "Seeking Balance: Preservation, Use, Conservation"*, **2014**, pp. 176–189, ISBN 978-9934-14-108-9
4. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Lindina, L. Krage. Investigation of physical and chemical properties of low-temperature hydraulic binder from Latvia's raw materials. *Journal of Sustainable Architecture and Civil Engineering*, **2013**, vol. 1, no. 2, pp. 35–39. eISSN 2335-2000, ISSN 2029-9990 (*IndexCopernicus International* datubāze)
5. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Lindina. Study of the chemical and mineralogical composition of romancement synthesized from Latvia's clay and dolomite. *Строительные Материалы*, **2013**, no. 1, pp. 40-43. ISSN 0585-430X.
6. B. Kirulis, J. Kreilis, L. Krage, **I. Barbane**, I. Sidraba. Mechanical properties of low temperature hydraulic binders. *Proceedings of 4th International Scientific Conference "Civil Engineering'13"*, 1, **2013**, pp. 207–211. ISSN 2255-7776, eISSN 2255-8861

7. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Krage. Low-temperature Hydraulic Binders for Restoration Needs. *Scientific Journal of Riga Technical University, Material Science and Applied Chemistry*, 28, **2013**, pp. 5–9. eISSN 2255-8713, ISSN 1407-7353
8. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Lindina. Synthesis of romancement from Latvia's clay and dolomite. *Proceedings of International Conference on Building Materials "18. ibausil"*, vol. 1, **2012**, pp. 749-755. ISBN 978-3-00-034075-8
9. L. Krāģe, **I. Barbane**, I. Rozenštrauha, I. Sidraba. Latvijas karbonātiežu izmantošanas iespējas kaļķu saistvielu ražošanai. *RTU zinātniskie raksti. 1. sēr., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*. 26. sēj., **2012**, 82.–87. lpp. eISSN 2255-8713, ISSN 1407-7329
10. **I. Barbane**, G. Sedmale, L. Dzene. Dolomīta-mālu maisījumu izpēte romāncementa izstrādei. *RTU zinātniskie raksti. 1. sēr., Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*, 24. sēj., **2011**, 35–38. lpp. ISSN 1407-7353

Patents

1. **I. Barbane**, L. Krāģe, I. Sidraba, S. Igaune-Blumberga (**2013**) *Šihtā dolomīta romāncementa ieguvei*, LR patents Nr. 14661 B.Int. CI C04B7/34

Konferenču tēzes

1. **I. Kirilovica**, I. Vitina, S. Igaune-Blumberga, I. Timma. Research of mortars of historic buildings in Latvia. *Abstracts of the Riga Technical University 55th International Scientific Conference, Section: Material Science and Applied Chemistry*, RTU Press, **2014**, pp. 43.
2. **I. Barbane**, L. Krage, I. Vitina. Chemical and Physical Processes in the Synthesis of Romancement from Clay and Dolomite. *Book of Abstracts of BALTMATTRIB 2013, 22nd International Baltic Conference of Engineering Materials & Tribology*, Latvia, Riga, November 14–15, **2013**, pp. 75. ISBN 978-9984-49-987-1
3. **I. Barbane**, L. Dzene, L. Krāģe. Kalciju saturošu minerālu veidošanās zemtemperatūras hidrauliskajās saistvielās. *LU 71. konference, "Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne. Referātu tēzes."*, Latvija, Rīga, **2013**, 276.–278. lpp. ISBN 978-9984-45-650-8
4. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Krage. Low-Temperature Hydraulic Binders for Restoration Needs. *Abstracts of the Riga Technical University 53rd International Scientific Conference*, Latvia, Riga, October 11–12, **2012**, pp. 27. ISBN 978-9934-10-357-5

5. **I. Barbane**, I. Vitina, L. Lindina, L. Krage. Investigation of physical and chemical properties of low-temperature hydraulic binder from Latvia's raw materials. *Proceedings of 3rd International Conference "Advanced construction"*, Lithuania, Kaunas, October 18–19, **2012**, pp. 88. ISSN 2029-1213 (*Web of Science* datu bāze)
6. **I. Barbane**, G. Sedmale, L. Lindiņa, I. Lūse. Pētījumi par fāžu veidošanos sistēmā kvartāra māls – dolomīts. *LU 69. konference, "Ģeogrāfija. Ģeoloģija. Vides zinātne. Referātu tēzes."*, Latvija, Rīga, **2011**, 273.-274. lpp. ISBN 978-9984-45-451-9
7. **I. Barbane**, I. Vītiņa Romāncementa sintēze sistēmā māls-dolomīts. *52. RTU Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli II*, Latvija, Rīga, RTU izdevniecība, **2011**, 196. lpp.
8. **I. Barbane**, I. Vītiņa, Romāncements vēsturisko ēku celtniecībā un restaurācijā. *51. RTU Studentu zinātniskās un tehniskās konferences materiāli III*, Latvija, Rīga, RTU izdevniecība, **2010**, 163. lpp.

Dalība starptautiskās zinātniskās konferencēs

1. **Kirilovica, I.**, Gulbe, L., Vitina, I., Igaune-Blumberga, S. Chemical Characterization of Lime-Based Binders in Historic Buildings of Latvia. *2nd International Conference "Innovative Materials, Structures and Technologies" (IMST 2015)*, September 30 – October 2, **2015**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts)
2. **Kirilovica, I.**, Gulbe, L., Vitina, I., Igaune-Blumberga, S. The investigation of lime – based binders for restoration purposes in Latvia. *12th International Congress for Applied Mineralogy (ICAM)*, August 10–12, **2015**, Istanbul, Turkey (**stenda** referāts)
3. **Kirilovica, I.**, Vitina, I., Igaune-Blumberga, S., Timma I. Research of mortars of historic buildings in Latvia, *Riga Technical University 55th International Scientific Conference*, October 14–17, **2014**, Riga, Latvia (**stenda** referāts)
4. **Kirilovica, I.**, Vitina I., Krage L., Igaune-Blumberga S. Roman cement type binder for restoration purposes. *10th Baltic States Restorers' Triennial Meeting "Seeking Balance: Preservation, Use, Conservation"*, May 27–30, **2014**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts)
5. **Kirilovica, I.**, Krage L., Vitina I., Igaune-Blumberga S. Chemical and Physical Processes in the Synthesis of Romancement from Clay and Dolomite. *The 22nd International Baltic*

Conference of Engineering Materials & Tribology – BALTMATTRIB 2013, November 14–15, **2013**, Riga, Latvia (**stenda** referāts)

6. Kirulis, B., Kreilis, J., Krage, L., **Barbane, I.**, Sidraba, I. Mechanical properties of low temperature hydraulic binders. *4th International Scientific Conference “Civil Engineering’13”*, May 16–17, **2013**, Jelgava, Latvia (**stenda** referāts)
7. **Barbane, I.**, Vitina, I., Lindina, L., Krage, L. Investigation of physical and chemical properties of low-temperature hydraulic binder from Latvia’s raw materials. *3rd International Conference “Advanced construction”*, Building Materials Section, October 18–19, **2012**, Kaunas, Lithuania (**mutisks** referāts)
8. **Barbane, I.**, Vitina, I., Krage, L. Low-Temperature Hydraulic Binders for Restoration Needs. *Riga Technical University 53rd International Scientific Conference*, Material Science Section, October 10–12, **2012**, Riga, Latvia (**mutisks** referāts)
9. **Barbane, I.**, Vitina, I., Lindina, L. Synthesis of romancement from Latvia’s clay and dolomite. *International Conference on Building Materials “18. ibausil”*, Inorganic Binders Section, September 12–15, **2012**, Weimar, Germany (**stenda** referāts)

Dalība vietējās zinātniskās konferencēs un kongresos

1. **Kiriloviča, I.**, Vītiņa, I., Igaune-Blumberga, S., Krāģe, L. Romāncements vēsturisko ēku celtniecībā un materiāli restaurācijai. 22. LMPB kongress, **2015.** gada 19. martā, Rīga (**mutisks** referāts)
2. **Barbane, I.**, Vītiņa, I. Zemtemperatūras saistvielas ieguve uz dolomīta un māla bāzes restaurācijas javām, 54. RTU Studentu zinātniskā un tehniskā konference, Rīga, aprīlis, **2013** (**mutisks** referāts)
3. **Barbane, I.**, Dzene, L., Krāģe, L. Kalciju saturošu minerālu veidošanās zemtemperatūras hidrauliskajās saistvielās. LU 71. konference, Lietišķās ģeoloģijas apakšsekcija, **2013.** gada 1. februāris, LU ĢZZF, Rīga (**mutisks** referāts)
4. **Barbane, I.**, Vītiņa, I., Lindiņa, L. Zemtemperatūras hidrauliskās saistvielas no Latvijas minerālām izejvielām. LU 70. konference, Lietišķās ģeoloģijas apakšsekcija, **2012.** gada 3. februāris, LU ĢZZF, Rīga (**mutisks** referāts)

5. **Barbane, I.**, Vītiņa, I. Romāncementa sintēze sistēmā māls – dolomīts. 52. RTU Studentu zinātniskā un tehniskā konference, Rīga, aprīlis, **2011** (**mutisks** referāts)
6. **Barbane, I.**, Sedmale, G., Lindiņa, L., Lūse, I. Pētījumi par fāžu veidošanos sistēmā kvartāra māls – dolomīts. LU 69. konference, Lietišķās ģeoloģijas apakšsekcija, **2011.** gada 28. janvāris, LU ĢZZF, Rīga (**mutisks** referāts)
7. **Barbane, I.**, Vītiņa, I. Romāncements vēsturisko ēku celtniecībā un restaurācijā. 51. RTU Studentu zinātniskā un tehniskā konference, Rīga, aprīlis, **2010** (**mutisks** referāts)

IZMANTOTĀ LITERATŪRA

- [1] J. Weber, N. Gadermayr, R. Kozłowski, D. Mucha, D. Hughes, D. Jaglin, W. Schwarz. Microstructure and mineral composition of Roman cements produced at defined calcination conditions. *Mater. Char.* **2007**, 58, 1217–1228.
- [2] M. Bouichou, E. Cailleux, E. Marie-Victoire, D. Sommain. Evaluation of compatible mortars to repair 19th century natural cement cast stone from the French Rhône-Alpes region, *Conservar Património*, **2008**, 8, 59–66.
- [3] A. Klisińska-Kopacz, R. Tišlová, G. Adamski, R. Kozłowski. Pore structure of historic and repair Roman cement mortars to establish their compatibility. *J. Cult. Herit.* **2010**, 15 (4), 404–410.
- [4] J. J. Hughes, J. Valek. *Mortars in historic buildings: A review of the conservation, technical and scientific literature*, Historic Scotland, Edinburgh, 2003, 80 p.
- [5] R. Tišlová (2008) *Hydration of natural cements*. PhD Thesis, University of Pardubice, Czech Republic
- [6] F. Pintér, I. Vidovszky, J. Weber, K. Bayer. Mineralogical and microstructural characteristics of historic Roman cement renders from Budapest, Hungary, *J. Cult. Herit.* **2014**, 15 (3), 219–226.
- [7] I. Grosvalds. *No piramīdām līdz dzelzsbetonam*, Latvijas PSR Zinātņu akadēmijas izdevniecība, Rīga, 1964, 99 lpp.
- [8] M. J. Varas, M. Alvarez de Buergo, R. Fort. Natural cement as the precursor of Portland cement: methodology for its identification. *Cement. Concr. Res.* **2005**, 35, 2055–2065.
- [9] J. Weber, K. Bayer, F. Pinter. Nineteenth Century “Novel” Building Materials: Examples of Various Historic Mortars Under the Microscope. *Historic Mortars*, **2012**, RILEM Bookseries, 7, p. 89–103.
- [10] R. Kozłowski, D. Hughes, J. Weber. Roman Cements: Key Materials of the Built Heritage of the 19th Century. In.: *Materials, Technologies and Practice in Historic Heritage Structures*, Berlin, **2010**, p. 259–277.
- [11] R. Kozłowski, G. Adamski, D. Mucha. Roman cements – key materials in effectively restoring the built heritage of the 19th century/early 20th century. *Rīgas Tehniskās*

- universitātes zinātniskie raksti, 1. sērija, 8. sējums*, RTU izdevniecība, Rīga, **2004**, 102. – 109. lpp.
- [12] D. C. Hughes, D. Jaglin, R. Kozłowski, D. Mucha. Roman cements – Belite cements calcined at low temperature. *Cement. Concr. Res.* **2009**, 39 (2), 77–89.
- [13] A. Klisińska-Kopacz, R. Tišlová. The Effect of Composition of Roman Cement Repair Mortars on Their Salt Crystallization Resistance and Adhesion, *Procedia Engineering*, **2013**, 57, 565–571.
- [14] E. Rozenšteins. Dolomītu romāncements un hidrauliskais dolomīts, *Latvijas Universitātes raksti, Ķīmijas fakultāte sērija, II. 2*, **1931**, 25. –144. lpp.
- [15] I. Grosvalds, S. Lagzdiņa, U. Sedmalis. Dolomitic romancement with improved properties. In: *4th International Conference of Modern Building Materials, Structures and Techniques*, Vilnius, **1995**, p. 13–17
- [16] ROCEM projekta mājaslapa. Pieejams internetā: www.heritagescience.pl (lapa skatīta 14.12.2013.)
- [17] Rilem TC 203-RHM. Repair mortars for historic masonry. Testing of hardened mortars, a process of questioning and interpreting. *Mater. Struct.* **2009**, 42, 853–865.
- [18] L. Dzene (2011) *Ķieģeļu smelknes ietekme uz kaļķu javas īpašībām*, Bakalaura darbs, Rīgas Tehniskā universitāte, Rīga
- [19] A. Ashurst, F. G. Dimes. *Conservation of Building and Decorative Stone*. Vol. 2. Butterworth-Heinemann, 1990, 254 p., ISBN 0-7506-1269-X.
- [20] H. F. W. Taylor. *Cement Chemistry*, Academic Press, London, 1990, p. 3–17.
- [21] M. Arandigoyen, J. I. Alvarez. Pore structure and mechanical properties of cement-lime mortars. *Cement. Concr. Res.* **2007**, 37 (5), 767–775.
- [22] A. Moropoulou, A. Bakolas, P. Moundoulas, E. Aggelakopoulou, S. Anagnostopoulou. Strength development and lime reaction in mortars for repairing historic masonries. *Cement. Concr. Compos.* **2005**, 27 (2), 289–294.
- [23] P. T. Ellison (1998) *Hydraulic lime mortars*. Master Thesis, University of Pennsylvania, Philadelphia, PA
- [24] K. Callebaut, J. Elsen, K. Van Balen, W. Viaene. Nineteenth century hydraulic restoration mortars in the Saint Michael's Church (Leuven, Belgium): Natural hydraulic lime or cement?, *Cem. Concr. Res.* **2001**, 31 (3), 397–403.

- [25] M. Avots, J. Eiduks, O. Maksimova, E. Nemanis, U. Upenieks. *Vispārīgā silikātu tehnoloģija*, Izdevniecība “Zvaigzne”, Rīga, 1968
- [26] I. Grosvalds, S. Lagzdina, U. Sedmalis. Dolomitic romancement – low temperature hydraulic binder. In: *Abstracts of 10th International Congress on the Chemistry of Cement*, Gothenburg, Sweden, **1997**, Vol. 2, p. 52–55.
- [27] *Ekonomists*, Nr.16 (15.08.1938), 707.lpp.
- [28] *Ekonomists*, Nr.3 (01.02.1938), 133. lpp.
- [29] U. Alksnis, I. Grosvalds. Ķīmijas attīstība Latvijā. Mācību materiāls. Pieejams internetā: http://old.kimijassk.lv/izzinas_materiali/kimijas_vesture/kimijas_attistiba/2_1_1.php (lapa skatīta 13.09.2014.)
- [30] Ю. Эйдук, И. Гросвалд. Развитие производства доломитового романцемента в России и на территории Латвийской ССР. *Latvijas valsts P.Stučkas universitātes zinātniskie raksti*, XXII sēj., Ķīmijas fakultāte, VI, **1958**, 283.–295. lpp.
- [31] SIA CEMEX cementa rūpnīcas vēsture. Pieejams internetā: <http://www.cemex.lv/cement-plant-history.aspx> (lapa skatīta 09.02.2016).
- [32] S. Lagzdina, L. Bidermanis, U. Sedmalis. New material in the system clay – dolomite. *Scientific Israel – Technological Advantages*, **2003**, 1–2, 113–118.
- [33] U. Sedmalis. Widespread mineral raw materials of Latvia and possibilities of their application. *Latvian Journ. of Chemistry*, **1997**, 2, 16–30.
- [34] *Tehniskais Žurnāls*, Nr.15-20 (01.11.1929), 145. lpp.
- [35] J. Eiduks, A. Vaivads, A. Mjagkova. Vietējo dolomitmerģeļu un kaļķa margģeļu noderģgums romancementa ražošanai. *Latvijas PSR Zinātņu Akadģmijas Vģstis*, **1950**, 12 (41), 147.–162. lpp.
- [36] K. Karlsons. *Cements*, Latvijas Valsts izdevniecģba, Rģga, 1956, 145 lpp.
- [37] V. Starinieri, D.C. Hughes, C. Gosselin, D. Wilk, K. Bayer. Pre-hydration as a technique for the retardation of Roman cement mortars. *Cement. Concr. Res.*, **2013**, 46, 1–13.
- [38] I. Grosvalds, U. Alksnis, M. Lģruma. Professor Jģlijs Eiduks – His Life, Work and Personality. *The Humanities and Social Sciences*, **2015**, 24, 35–43.
- [39] E. Rozenģsteins. Profesora M. Glazenappa piemiņai. *Latvijas inģeneru un tehniķu kongresa biroja žurnāls*, **1923**, 1–2, 19–26.
- [40] J. Auģkāps. *Zinātne tģvzemei divdesmit gados (1918–1938)*, Latvijas Universitģte, Rģga, 1938, 175.–176. lpp.

- [41] *Rosendale* dabīgā cementa mājaslapa (*Edison Coatings, Inc.*). Pieejams internetā: <http://www.rosendalecement.net> (lapa skatīta 04.11.2015.)
- [42] V. Kuršs, A. Stinkule. *Latvijas derīgie izrakteņi*, Latvijas Universitāte, Rīga, 1997
- [43] S. Kondratjeva, V. Hodireva. *Latvijas dolomīti*, Valsts ģeoloģijas dienests, Rīga, 2000
- [44] The Luis Vicat Technical Center, Materials and Microstructures Laboratory, Special Binders Section: Prompt Natural Cement – The Roman Cement of Grenoble. Technical Specifications, 2007
- [45] J. Lanás, J. L. Pérez Bernal, M. A. Bello, J. I. Alvarez. Mechanical properties of masonry repair dolomitic lime-based mortars, *Cem. Concr. Res.* **2006**, *36* (5), 951–960.
- [46] C. Unluer, A. Al-Tabbaa. The role of brucite, ground granulated blastfurnace slag, and magnesium silicates in the carbonation and performance of MgO cements. *Constr. Build. Mater.* **2015**, *94*, 629–643.
- [47] F. Fratini, A. Cagnini, S. Porcinai, P. Lorenzi, S. Pasolini. An unusual mortar with a magnesium binder in the Perseus of Giovan Battista Pieratti in Boboli Gardens (Florence), *Periodico di Mineralogia*, **2013**, *82* (3), 381–391.
- [48] R. M. Dheilily, A. Bouguerra, B. Beaudoin, J. Tudo, M. Queneudec. Hydromagnesite development in magnesian lime mortars, *Mater. Sci. Eng.* **1999**, A 268, 127–131.
- [49] J. Lanás, J. I. Alvarez. Dolomitic limes: evolution of the slaking process under different conditions, *Thermochim. Acta*, **2004**, *423* (1–2), 1–12.
- [50] H. Siedel, S. Michalski, B. Ullrich. Characterisation of Dolomitic Lime Mortars from the Benedictine Monastery in Riesa, Saxony (Germany), In: *Historic Mortars: Characterisation, Assessment and Repair* (J. Valek et al. (eds.)), RILEM Bookseries 7, **2012**, p. 115–124.
- [51] H. Hartshorn (2012) *Dolomitic lime mortars: carbonation complications and susceptibility to acidic sulphates*, Master Thesis, Columbia University
- [52] P. Bénézech, G.D. Saldi, J.L. Dandurand, J. Schott. Experimental determination of the solubility product of magnesite at 50 to 200 °C, *Chemical Geology*, **2011**, *286*, 21–31.
- [53] W. A. Deer. *Rock-forming Minerals: Non-Silicates*, Volume 5B, Geological Society of London, 1998, p. 136–149
- [54] C. Montoya, J. Lanás, M. Arandigoyen, I. Navarro, P. J. Garcia Casado, J. I. Alvarez. Study of ancient dolomitic mortars of the church of Santa Maria de Zamarce in Navarra

- (Spain): comparison with simulated standards, *Thermochim. Acta*, **2003**, 398 (1–2), 107–122.
- [55] A. Diekamp, J. Konzett, P. W. Mirwald. *Dolomitic lime mortar - burning, slaking and setting*, Geophysical Research Abstracts, 13, 2011
- [56] Austrālijas cementa pētniecības kompānijas *TecEco* mājaslapa. Pieejams internetā: <http://www.tececo.com/technical.permecocrete.php> (lapa skatīta 17.01.2016.)
- [57] J. Lanas, J. I. Alvarez. Dolomitic lime: thermal decomposition of nesquehonite. *Thermochim. Acta*, **2004**, 421 (1–2), 123–132.
- [58] J. T. Kloprogge, W. N. Martens, L. Nothdurft, L. V. Duong, G. E. Webb. Low temperature synthesis and characterization of nesquehonite, *Journal of Materials Science Letters*, **2003**, 22 (11), 825–829.
- [59] D. C. Hughes, D. Jaglin, R. Kozłowski, N. Mayr, D. Mucha, J. Weber. Calcination of Marls to Produce Roman Cement, *J. ASTM Int.* **2007**, 4 (1)
- [60] L. G. Baquerizo, T. Matschei, K. L. Scrivener, M. Saeidpour, A. Thorell, L. Wadsö. Methods to determine hydration states of minerals and cement hydrates, *Cem. Concr. Res.* **2014**, 65, 85–95.
- [61] P. J. P. Gleize, E. V. Motta, D. A. Silva, H. R. Roman. Characterization of historical mortars from Santa Catarina (Brazil), *Cem. Concr. Compos.* **2009**, 31 (5), 342–346.
- [62] P. Adriano, A. Santos Silva, R. Veiga, J. Mirão, A.E. Candeias. Microscopic characterisation of old mortars from the Santa Maria Church in Évora, *Mater. Charact.* **2009**, 60 (7), 610–620.
- [63] M. Földvári. *Handbook of thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice*, Geological Institute of Hungary, Budapest, 2011
- [64] W. Chen, X. Chen, P. Shen. Carbonation resistance of concrete containing Mg(OH)₂ as a carbon immobilizer, *Sustainable construction materials*, **2012**, p. 158–162.
- [65] A. Arizzi, G. Cultrone. Aerial lime-based mortars blended with a pozzolanic additive and different admixtures: a mineralogical, textural and physical-mechanical study. *Constr. Build. Mater.* **2012**, 31, 135–143.
- [66] A. Formia, C. L. Serra, M. Zerbinatti, J. M. Tulliani. The plasters of the Sacro Monte of Varallo Sesia. From the characterisation to the proposition of a restorative mix, *Case Studies in Construction Materials*, **2014**, 1, 46–52.

- [67] I. Villaseñor, C. A. Price. Technology and decay of magnesian lime plasters: the sculptures of the funerary crypt of Palenque, Mexico. *J. Archaeol. Sci.* **2008**, 35 (4), 1030–1039.
- [68] C. Unluer, A. Al-Tabbaa. Characterization of light and heavy hydrated magnesium carbonates using thermal analysis, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2014**, 115 (1), 595–607.
- [69] I. M. Power, S. A. Wilson, J. M. Thom, G. M. Dipple, G. Southam. Biologically induced mineralization of dypingite by cyanobacteria from an alkaline wetland near Atlin, British Columbia, Canada, *Geochemical Transactions*, **2007**, 8, 13
- [70] LVS EN 196–2:2013. *Method of testing cement – Part 2: Chemical analysis of cement.*
- [71] J. M. Teutonico. *A Laboratory Manual for Architectural Conservators.* ICCROM, Rome, 1988
- [72] R. Švinka, I. Vītiņa. *Laboratorijas darbi vispārīgā silikātu tehnoloģijā*, Rīgas Politehniskais institūts, Rīga, 1973, 56 lpp.
- [73] А. И. Пономарев. *Методы химического анализа силикатных и карбонатных горных пород*, М. Изд. АН СССР, 1961
- [74] LVS EN 459–2:2011: Būvkaļķi – 2. daļa: Testēšanas metodes
- [75] A. Moropoulou, A. Bakolas, K. Bisbikou. Characterization of ancient, byzantine and later historic mortars by thermal and X-ray diffraction techniques, *Thermochim. Acta* **1995**, 269–270, 779–795.
- [76] P. R. Ellis. Analysis of mortars (to include historic mortars) by differential thermal analysis. In: *Proceedings of the International RILEM Workshop “Historic Mortars: Characteristics and Tests”*, ed. P. Bartos *et al.*, RILEM Publications, **2000**, p. 133–147.
- [77] G. M. Ingo, I. Fragala, G. Bultrini, T. de Caro, C. Riccucci, G. Chiozzini. Thermal and microchemical investigation of Phoenician–Punic mortars used for lining cisterns at Tharros (western Sardinia, Italy), *Thermochim. Acta* **2004**, 418, 53–60.
- [78] V. Svinka, L. Bidermanis, R. Svinka, L. Lindina, A. Cimmers, I. Timma. Thermochemical Reactions of Clay Minerals for Production of Honeycomb Ceramics. In: *Scientific Journal of Riga Technical University, Material Science and Applied Chemistry*, Riga, **2011**, Vol. 24, p. 6–60
- [79] V. Kuršs, A. Stinkule. *Māli Latvijas zemes dzīlēs un rūpniecībā*, Liesma, Rīga, 1972, 84 lpp.
- [80] A. Diekamp, J. Konzett, W. Wertl, R. Tessadri, P. W. Mirwald. Dolomitic lime mortar – a commonly used building material for Medieval buildings in western Austria and northern

- Italy, In: *Proceedings of the 11th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*, (J. W. Lukaszewicz & P. Niemcewicz (eds.)), Torun, Poland, **2008**, Vol. I, p. 597–604.
- [81] M. D. Jackson, E. N. Landis, P. F. Brune, M. Vitti, H. Chen, Q. Li, M. Kunz, H. R. Wenk, P. J. M. Monteiro, A. R. Ingraffea. Mechanical resilience and cementitious processes in Imperial Roman architectural mortar. In: *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2014**, *111* (52), 18484–18489.
- [82] Mineralogijas datu bāze. Pieejams internetā: <http://webmineral.com> (lapa skatīta 14.03.2016.).
- [83] H. H. M. Darweesh. Building materials from siliceous clay and low grade dolomite rocks, *Ceram. Int.* **2001**, *27* (1), 45–50.
- [84] U. Sedmalis, S. Lagzdiņa, L. Bīdermanis, J. Liepiņš. Building ceramics with hydraulic activity. *Tile & Brick Int.* **2001**, *17* (2), 108–113.
- [85] A. Sepulcre-Aguilar, F. Hernandez-Olivares. Assessment of phase formation in lime-based mortars with added metakaolin, Portland cement and sepiolite, for grouting of historic masonry. *Cement. Concr. Res.*, **2010**, *40* (1), 66–76.
- [86] E. Pecchioni, P. Malesani, B. Bellucci, F. Fratini. Artificial stone utilised in Florence historical palaces between the XIX and XX centuries. *J. Cult. Herit.* **2005**, *6* (3), 227–233.
- [87] P. Maravelaki-Kalaitzaki, A. Bakolas, I. Karatasios, V. Kilikoglou. Hydraulic lime mortars for the restoration of historic masonry in Crete. *Cem. Concr. Res.* **2005**, *35* (8), 1577–1586.
- [88] L. Bertolini, M. Carsana, M. Gastaldi, F. Lollini, E. Redaelli. Binder characterisation of mortars used at different ages in the San Lorenzo church in Milan. *Mater. Charact.* **2013**, *80*, 9–20.
- [89] P. Degrysea, J. Elsen, M. Waelkens. Study of ancient mortars from Sagalassos (Turkey) in view of their conservation.. *Cem. Concr. Res.* **2002**, *32*, 1457–1463.
- [90] R. Vyskocilova, W. Schwarz, D. Mucha, D. Hughes, R. Kozłowski, J. Weber. Hydration Processes in Pastes of Roman and American Natural Cements. *J. ASTM Int.* **2007**, *4* (2)
- [91] Ö. Cizer, K. Van Balen, D. Van Gemert, J. Elsen. Competition between carbonation and hydration on the hardening of calcium hydroxide and calcium silicate binders, *Building Materials and Building Technology to preserve the Built Heritage*, **2009**, *2* (33–2), 353–368.

- [92] C. Bläuer-Böhm, E. Jägers. Analysis and recognition of dolomitic lime mortars. In: *Proceedings of International Workshop on Roman Wall Painting* (H. Béarat, M. Fuchs, M. (eds.)), Institute of Mineralogy and Petrography, Fribourg, **1996**, p. 223–235.
- [93] B. Ķirulis, J. Kreilis, L. Krāģe, I. Barbane, I. Sidraba. Mechanical properties of low temperature hydraulic binders. In: *Civil Engineering '13*, **2013**, Vol.1, p. 207–2011.

PIELIKUMI

Vēsturisko saistvielu paraugu raksturojums

Parauga Nr.	Objekts	Parauga raksturojums
1	Alekšupītes krasta stiprinājums, Kuldīgā (18. gs.)	Mūrjava ar ķieģeļu smelknes piedevu
2	Alekšupītes labā krasta stiprinājums nišā pie Pasta ielas, Kuldīgā (18. gs.)	Mehāniski izturīga mūrjava ar ķieģeļu smelknes piedevu
3	Velve zem Skolas ielas tilta pār Alekšupīti, Kuldīgā (18. gs.)	Mehāniski izturīga mūrjava ar ķieģeļu smelknes piedevu
4	Daugavpils cietokšņa 1. krasta lunete, Daugavpilī (19. gs.)	Korodējusi mūrjava ar augstu sulfātu un hlorīdu piesāļojumu
5	Daugavpils cietokšņa 1. krasta lunete, Daugavpilī (19. gs.)	Balta, irstoša java ar augstu sulfātu un hlorīdu piesāļojumu
6	Daugavpils cietokšņa 1. krasta lunete, Daugavpilī (19. gs.)	Mehāniski izturīga cementa java, kas uzklāta uz dekoratīvu baltkaļķa elementu virsmas
7	Ēka Vingrotāju ielā 1, Rīgā (1885)	Balta, mehāniski izturīga java
8	Ēka Vingrotāju ielā 1, Rīgā (1885)	Balta, mehāniski izturīga java starp ķieģeļiem
9	Ēka Vingrotāju ielā 1, Rīgā (1885)	Sairusi, pelēka mūrjava, cietusi no sulfātu korozijas
10	Svētā Aleksandra Ņevska baznīcas zvanu tornis Brīvības ielā 56, Rīgā (1863)	Balta, korodējusi mūrjava zem cementa slāņa
11	Profesionālās skolas ēka Saules ielā 15, Ventspilī (20. gs.)	Pelēka, korodējusi java
12	Ēka Miesnieku ielā 13, Rīgā (17./18. gs.)	Mehāniski izturīga java no dekora
13	Puzes baznīca, Puzes pagastā (1692)	Baltkaļķu java

Vēsturisko saistvielu ķīmisko analīžu rezultāti

Vēsturisko jaču ķīmiskais sastāvs, masas %

Komponente	Parangs 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Noteikšanas precizitāte, ± absol. %
Karsēšanas zudumi 1000°C	16.03	25.04	21.78	27.29	27.04	14.21	13.20	11.44	30.60	8.62	10.10	14.13	44.05	0.3
Neaizīstotais atlikums	61.84	49.56	47.92	41.84	52.61	62.73	68.81	72.12	35.44	80.46	72.87	45.23	11.45	0.5
CaO	15.21	13.94	21.32	16.04	12.09	16.56	9.59	10.01	19.37	7.03	8.05	24.92	42.20	0.5
MgO	2.78	7.35	2.41	9.60	7.90	0.72	3.76	2.86	9.43	1.96	3.38	3.36	1.71	0.5
Sīkstotais SiO ₂	0.96	1.70	2.28	1.36	0.31	1.17	2.80	2.26	1.61	0.68	4.20	6.04	0.37	0.3
Al ₂ O ₃	1.71	1.52	2.72	1.20	0.89	2.13	1.05	0.97	1.08	0.45	0.76	4.09	0.44	0.3
Fe ₂ O ₃	0.96	0.50	1.08	0.65	0.33	0.53	0.34	0.28	0.56	0.19	0.38	1.07	0.21	0.1
Total	99.36	99.50	99.45	97.92	98.17	98.05	99.55	99.71	97.77	99.57	99.74	98.84	100.43	-
CaO/MgO	5.47	1.90	8.80	1.67	1.53	23.0	2.55	3.50	2.05	3.5	2.38	7.4	24.68	-
m (hidrauliskuma modulis)	4.6	5.7	4.0	8.0	13.1	4.5	3.2	3.7	8.9	6.8	2.1	2.5	43.0	-
Saistvielas:pildvielas attiecība	1:2	1:1.5	1:1.5	1:1.4	1:2.3	1:2.7	1:3.8	1:4.4	1:1	1:7	1:4	1:0.8	1:0.3	-

Pēc ķīmiskajām analīzēm aprēķinātais vēsturisko mūrjaču saistvielu sākotnējais sastāvs, masas %

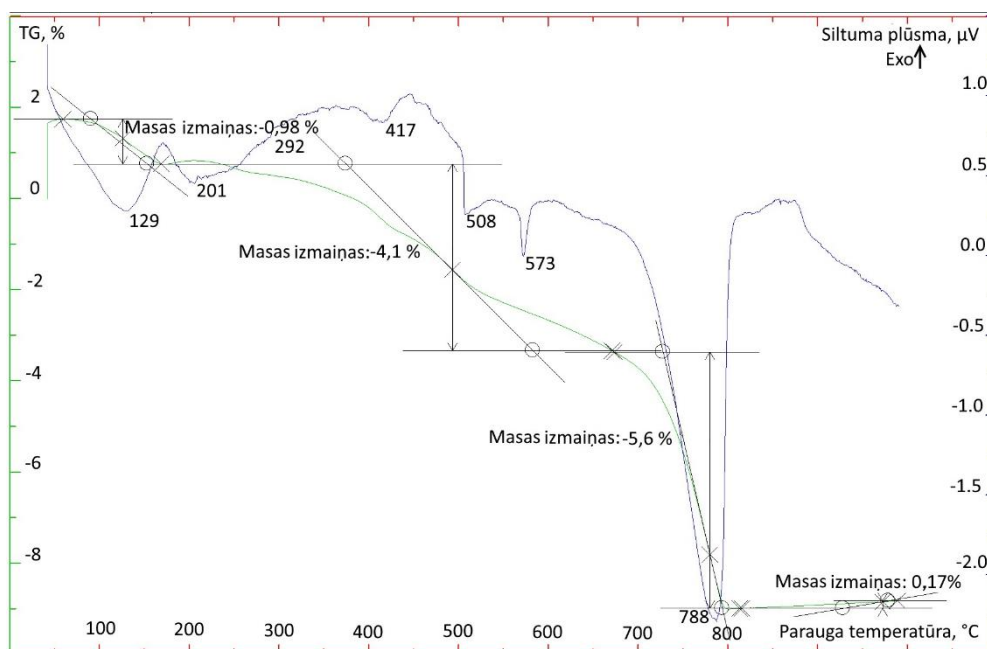
Komponente	Parangs 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Noteikšanas precizitāte, ± absol. %
CaO	68.8	54.9	70.4	51.9	51.8	71.8	53.4	60.9	57.0	64.4	47.1	61.4	90.3	0.5
MgO	12.6	28.4	7.9	31.0	33.8	3.1	20.9	17.4	27.8	17.9	19.8	8.3	3.8	0.5
Sīkstotais SiO ₂	4.5	6.7	7.5	4.4	1.3	6.1	15.6	13.7	4.7	6.2	24.5	14.9	0.8	0.5
Al ₂ O ₃	7.7	6.0	8.9	3.9	3.8	9.2	5.8	5.9	3.2	4.1	4.4	10.1	1.0	0.5
Fe ₂ O ₃	3.7	2.0	3.6	2.1	1.4	3.3	1.8	1.7	1.6	1.7	2.2	2.6	0.4	0.1
Hidrauliskās komponentes ^a	15.9	14.7	20.0	16.4	6.5	18.6	23.2	21.3	9.5	12.1	31.1	27.6	2.2	-
Saistvielas veids ^b	SH, CL	SH, DL	SH, CL	WH, DL	WH, DL	SH, C/L	SH, DL	SH, DL	WH, DL	WH, DL	SH, DL	SH, DL	SH, C	NH, CL

^a Hidrauliskās komponentes = (SiO₂ + Al₂O₃ + Fe₂O₃).^b SH = stipri hidraulisks; WH = vāji hidraulisks; CL = batīkalci; DL = dolomītkalci; C/L = cements ar kalķu piedevu; C = cements.

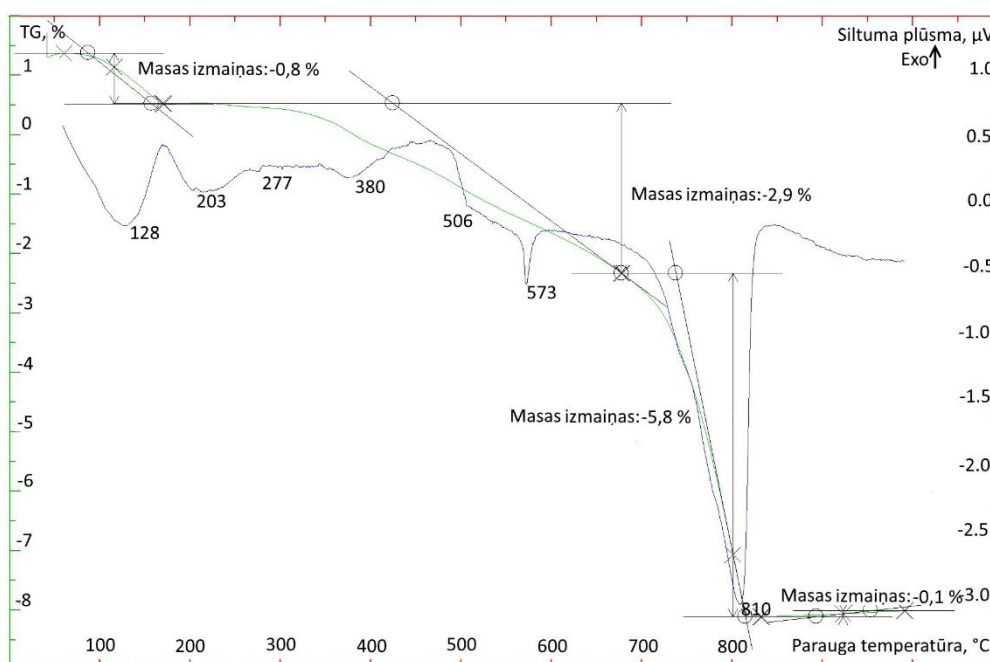
Daļiņu izmēru sadalījums, masas %

Daļiņu izmērs d, mm	Parangs 1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Noteikšanas precizitāte, ± absol. %
> 0.7	26.1	38.8	28.2	44.0	32.8	9.5	30.2	31.2	11.2	11.2	14.8	14.8	14.8	0.5
0.5-0.7	44.6	31.2	32.7	28.8	31.1	48.0	36.2	48.9	60.1	60.1	45.1	45.1	45.1	0.5
0.2-0.5	16.8	15.7	15.8	10.8	15.5	24.5	17.5	11.9	23.4	23.4	21.3	21.3	21.3	0.5
0.16-0.2	3.1	5.3	6.2	5.3	6.9	5.3	8.5	3.8	2.4	2.4	6.7	6.7	6.7	0.5
< 0.16	9.4	9.0	17.1	11.1	13.7	12.7	7.6	4.2	2.9	2.9	12.1	12.1	12.1	0.5
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	0.5

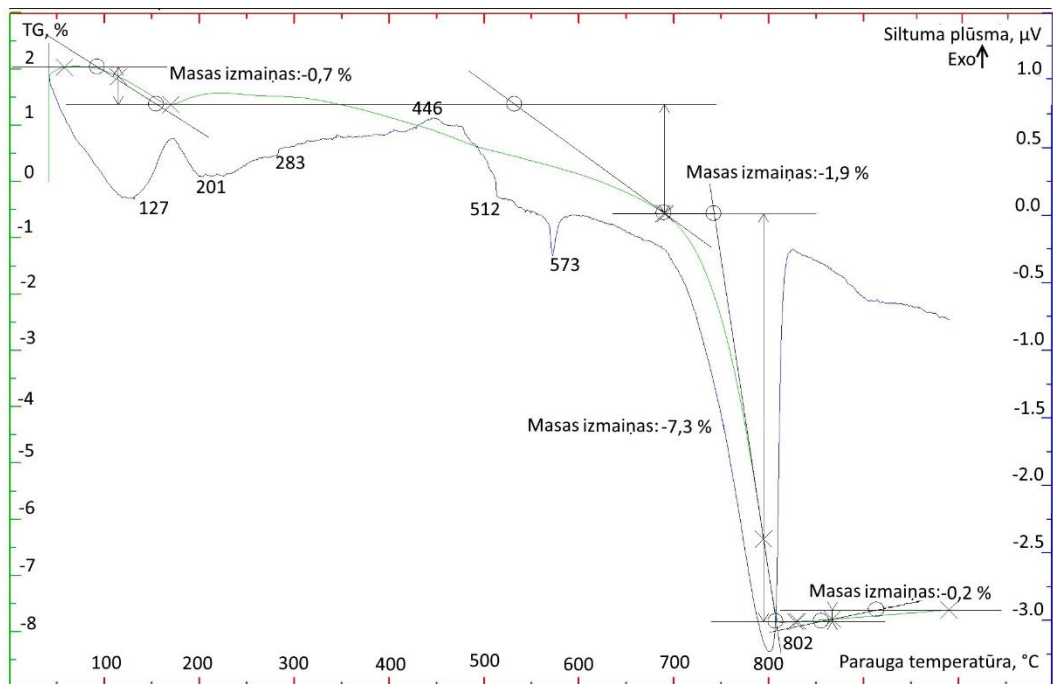
Vēsturisko mūrjavu paraugu DTA/TG līknes



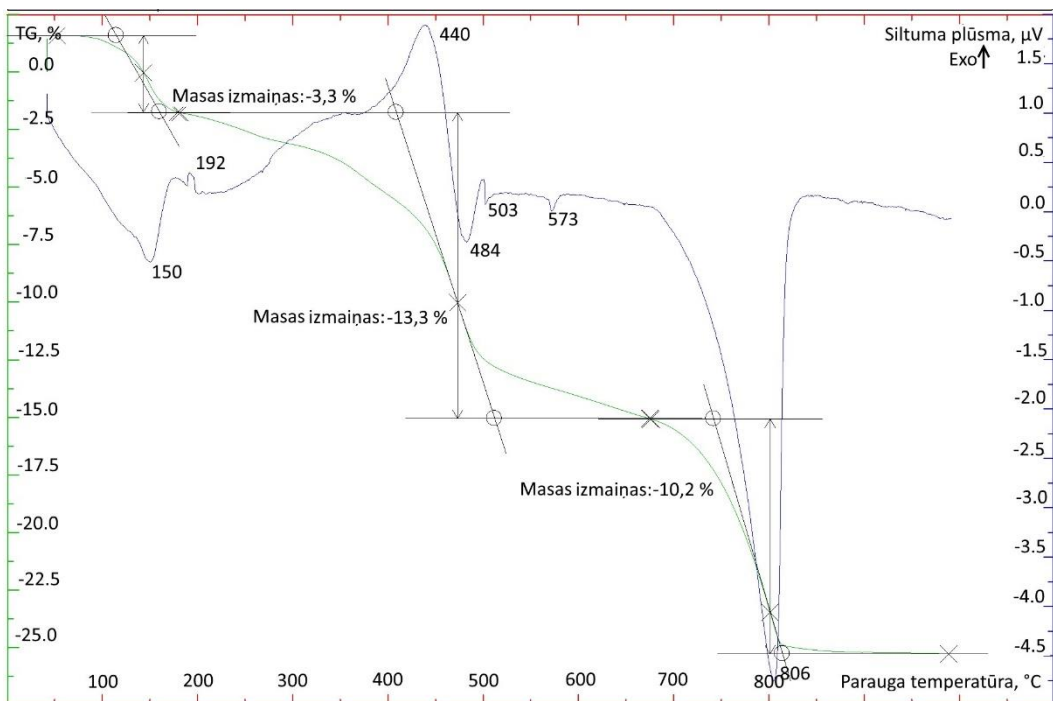
1. attēls. Stipri hidrauliska, mehāniski izturīga dolomītkaļķu java (Vingrotāju iela 1, Rīga, 1885) – 7. paraugs (skat. 1. pielikumu).



2. attēls. Pelēka dekoratīvā šuvju java – vāji hidrauliska dolomītkaļķu java ar 10 % ogles piedevu (Vingrotāju iela 1, Rīga, 1885) – 9. paraugs (skat. 1. pielikumu).

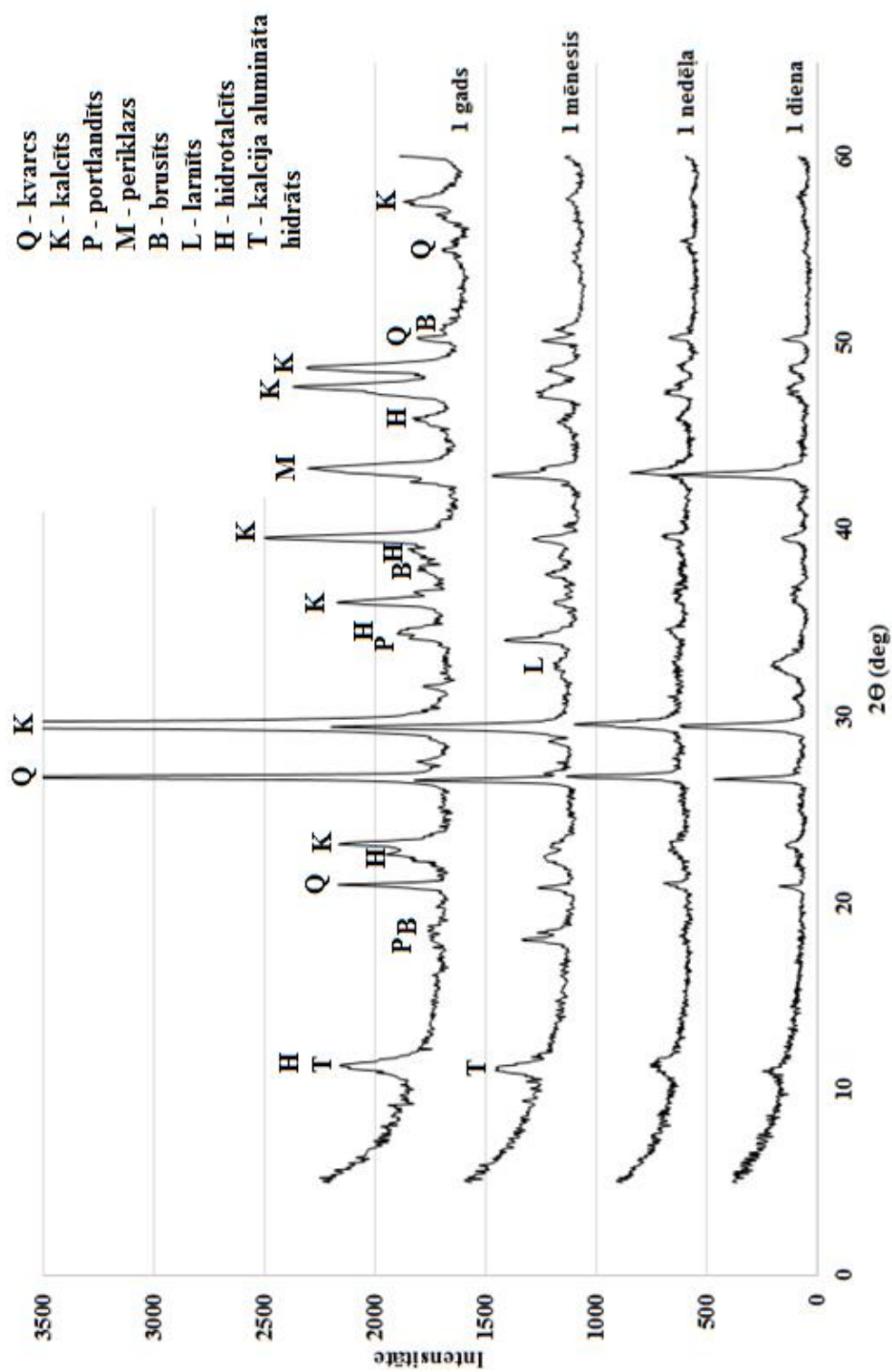


3. attēls. Stipri hidrauliska dolomītkaļķu java starp ķieģeļiem (Vingrotāju iela 1, Rīga, 1885) – 8. paraugs (skat. 1. pielikumu).

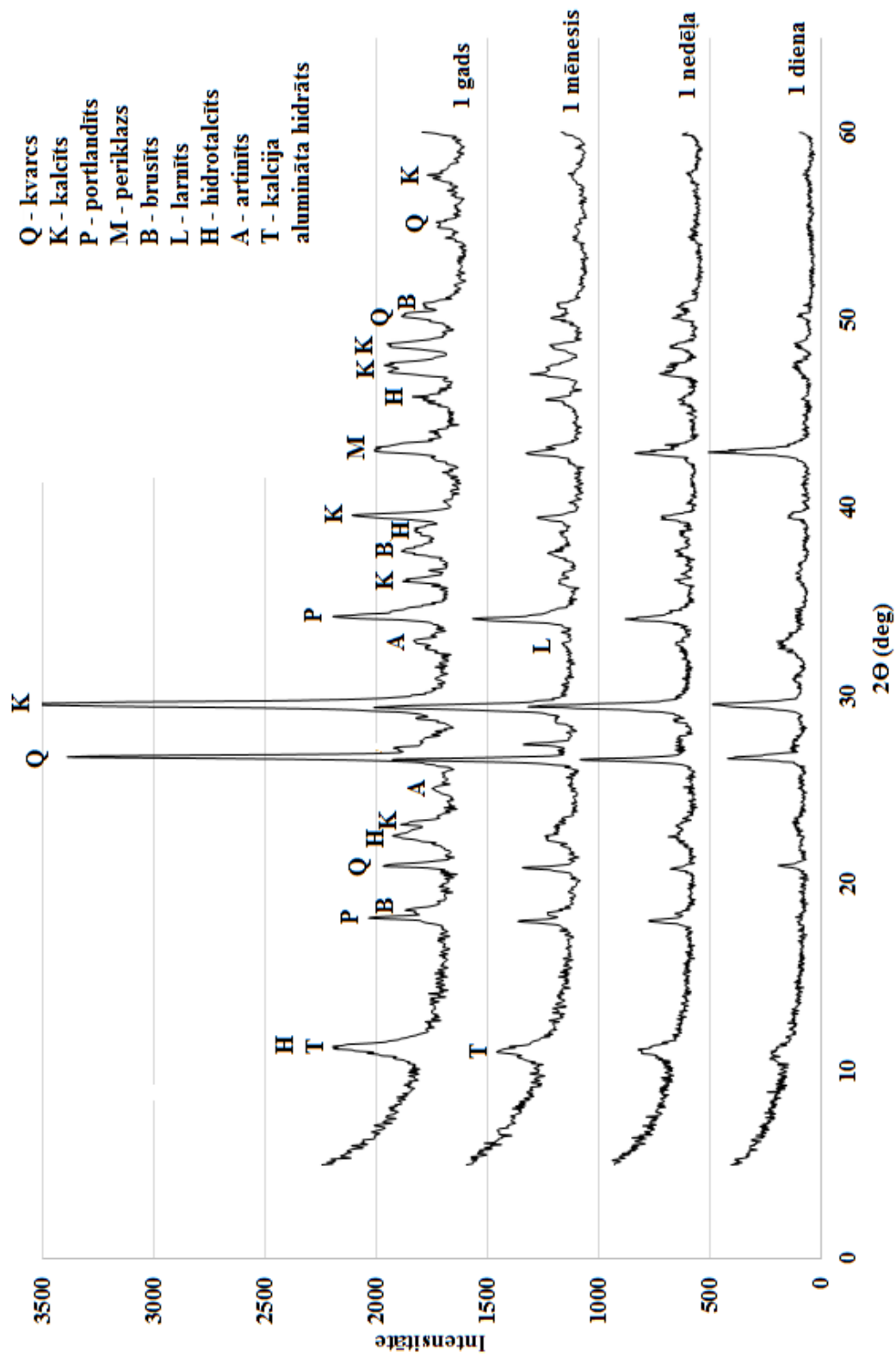


4. attēls. Stipri hidrauliska, izskalota dolomītkaļķu java (Saules iela 15, Ventspils, 1912) – 11. paraugs (skat. 1. pielikumu).

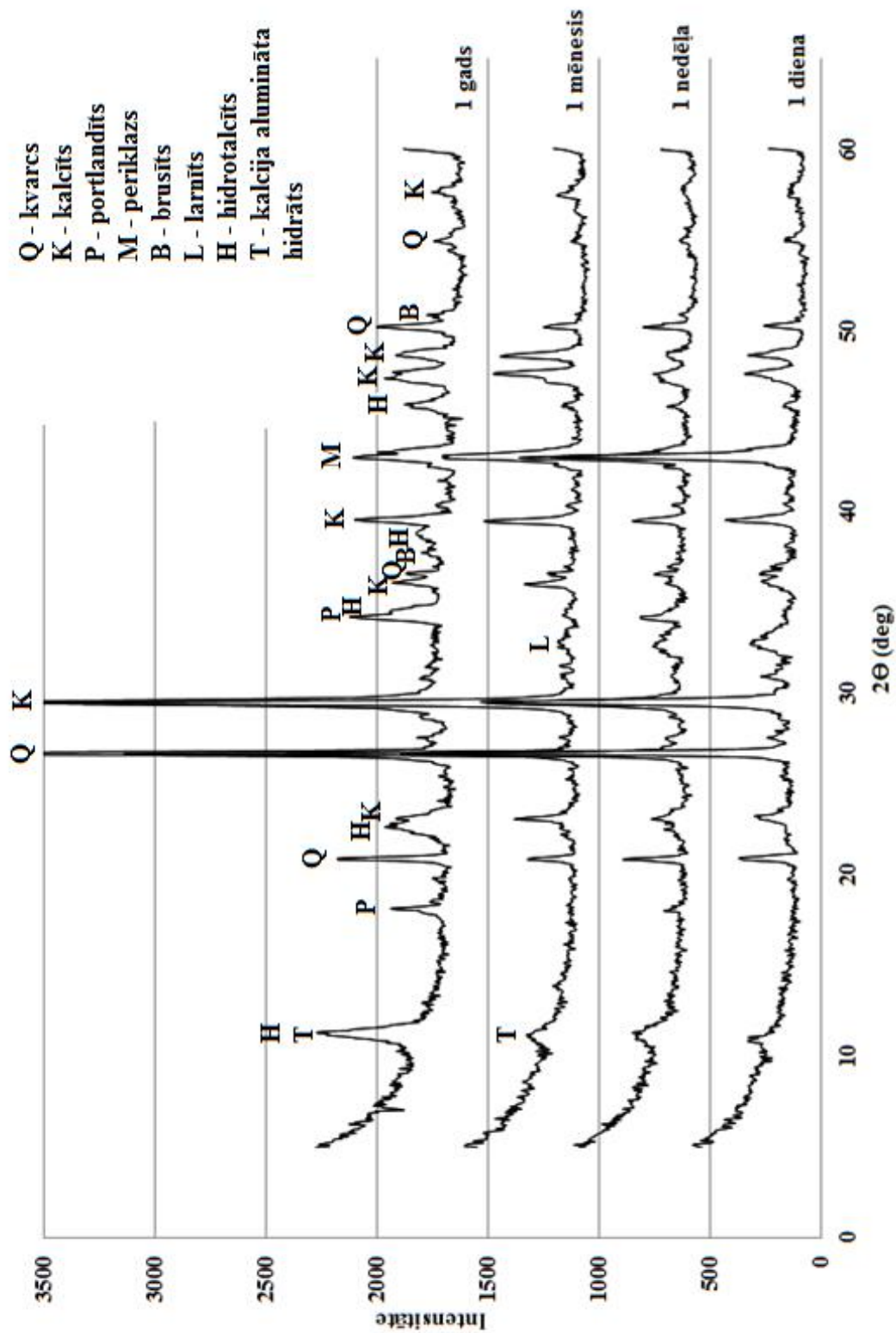
Sintezēto sastāvu hidratācijas process – XRD analīze



1. attēls. Sastāva A1 (apdedz. 800°C) hidratācija – 1 diena, 7 dienas, 1 mēnesis un 1 gads.



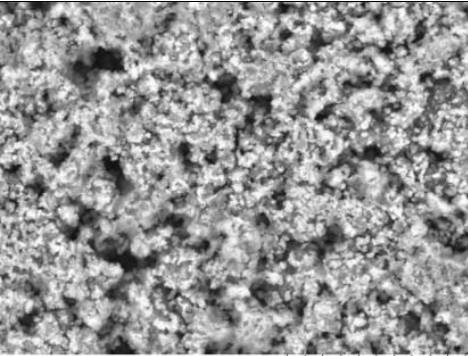
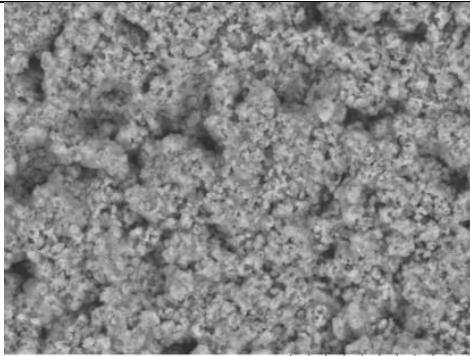
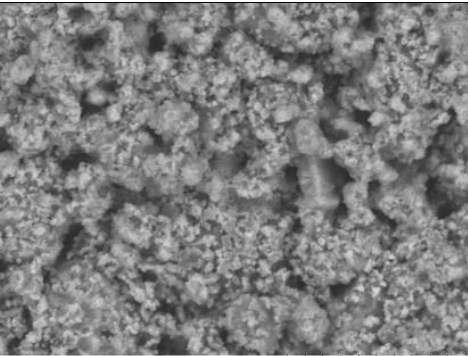
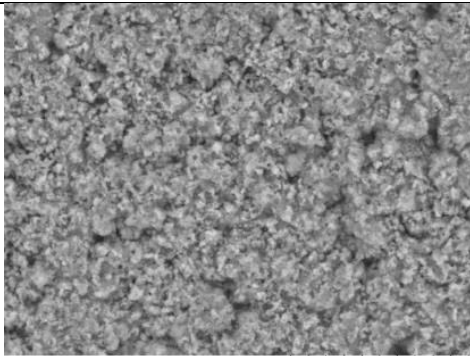
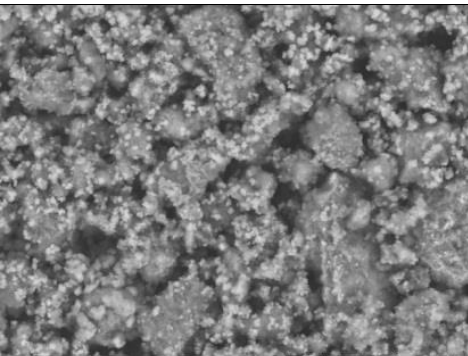
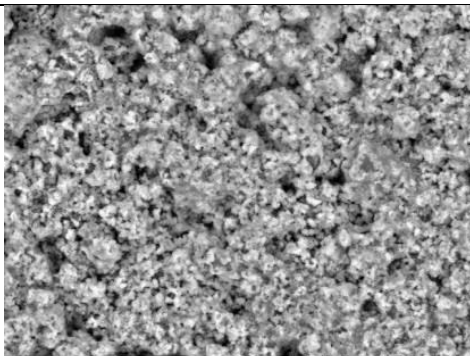
2. attēls. Sastāva U2 (apdedz. 800°C) hidratācija – 1 diena, 7 dienas, 1 mēnesis un 1 gads.

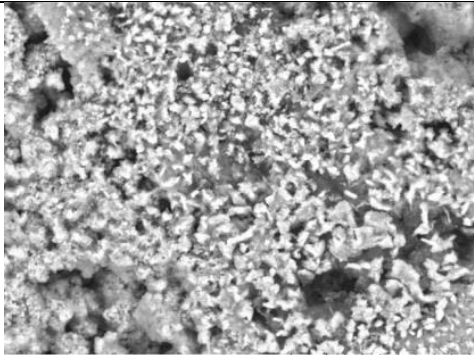
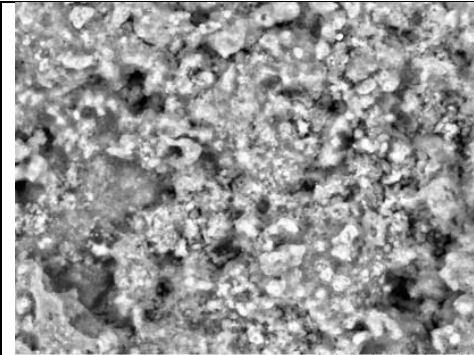
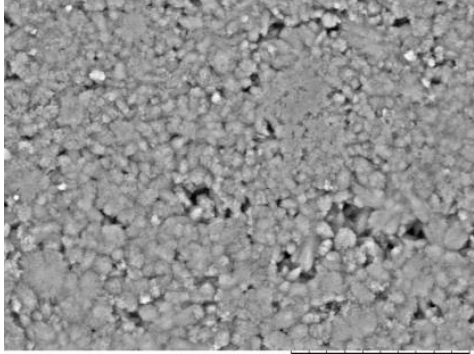
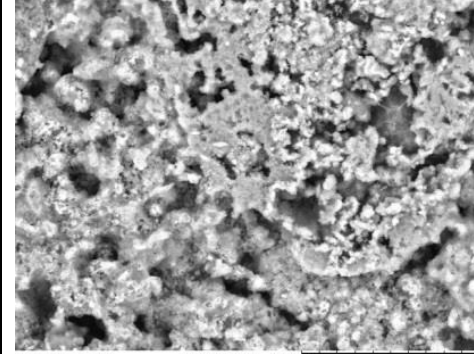
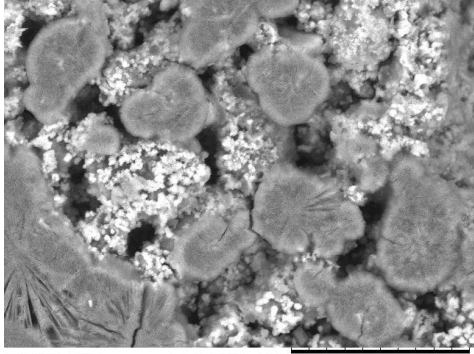
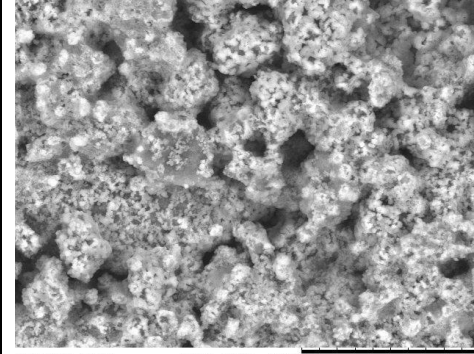
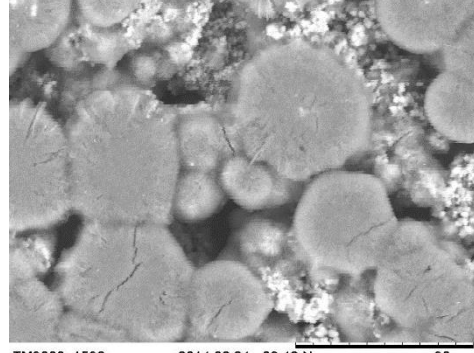
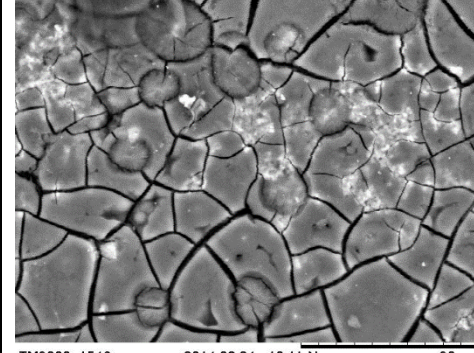


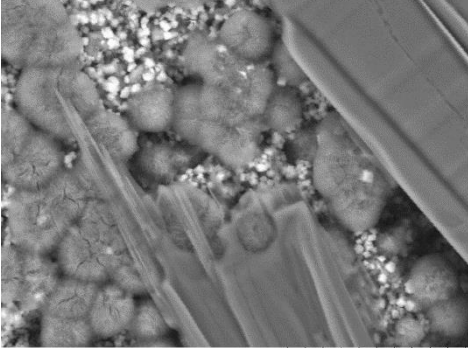
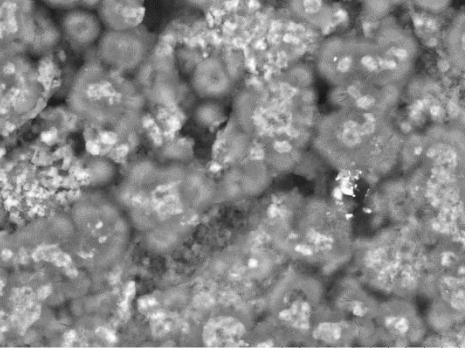
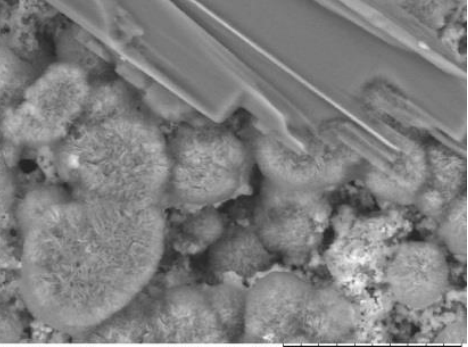
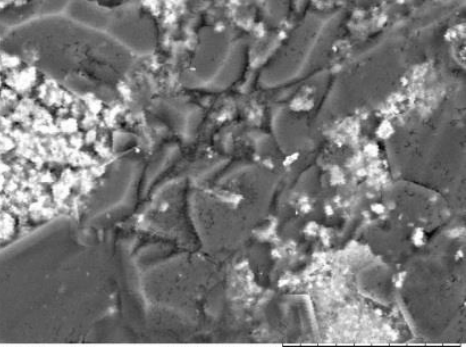
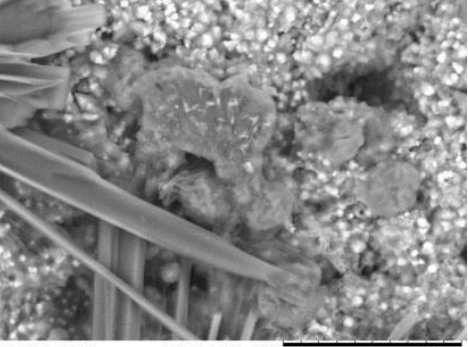
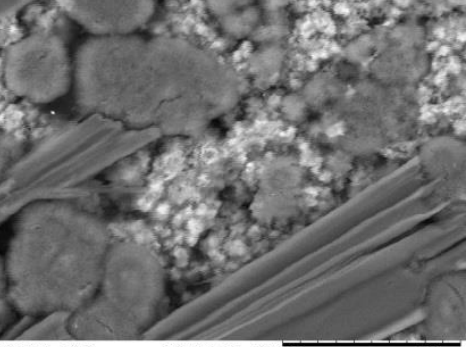
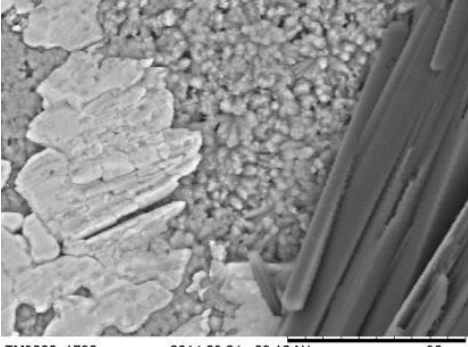
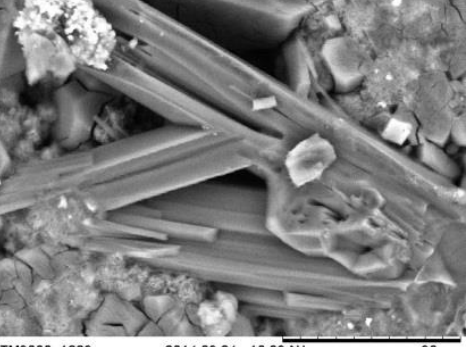
3. attēls. Sastāva A2 (apdedz. 800°C) hidratācija – 1 diena, 7 dienas, 1 mēnesis un 1 gads.

Sintezēto sastāvu hidratācijas process – SEM analīze

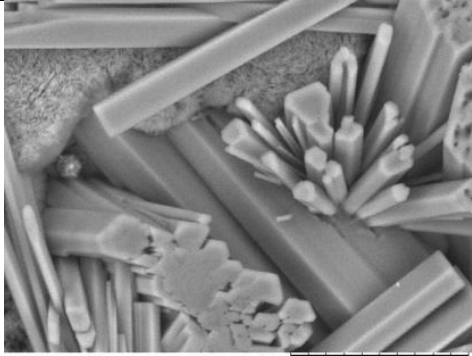
Sintezētās saistvielas cietēšanas process – SEM datu apkopojums (palielinājums 2000x, režīms *Compo*, spriegums 15 kV):

Laiks, dienas	A1_800	U2_800
3d	 <p>TM3000_1336 2014.01.16 12:34 N 30 um</p>	 <p>TM3000_1341 2014.01.16 12:50 N 30 um</p>
7d	 <p>TM3000_1346 2014.01.20 09:55 N 30 um</p>	 <p>TM3000_1355 2014.01.20 10:19 N 30 um</p>
14d	 <p>TM3000_1358 2014.01.27 09:55 N 30 um</p>	 <p>TM3000_1368 2014.01.27 10:18 N 30 um</p>

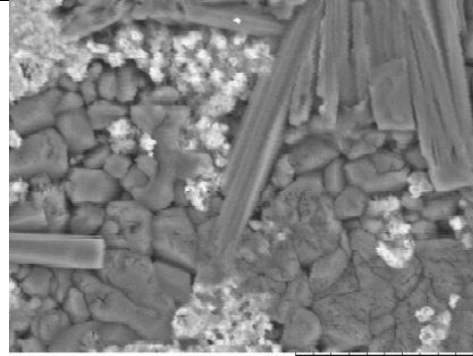
21d	 <p>TM3000_1415 2014.02.03 10:28 N 30 um</p>	 <p>TM3000_1422 2014.02.03 10:44 N 30 um</p>
28d	 <p>TM3000_1430 2014.02.10 09:38 N 30 um</p>	 <p>TM3000_1439 2014.02.10 09:57 N 30 um</p>
35d	 <p>TM3000_1449 2014.02.17 09:30 N 30 um</p>	 <p>TM3000_1468 2014.02.17 10:06 N 30 um</p>
42d	 <p>TM3000_1532 2014.02.24 09:42 N 30 um</p>	 <p>TM3000_1546 2014.02.24 10:11 N 30 um</p>

49d	 <p>TM3000_1578 2014.03.03 09:55 N 30 um</p>	 <p>TM3000_1605 2014.03.03 10:33 N 30 um</p>
56d	 <p>TM3000_1650 2014.03.10 09:34 N 30 um</p>	 <p>TM3000_1675 2014.03.10 11:20 N 30 um</p>
63d	 <p>TM3000_1756 2014.03.17 11:08 NL 30 um</p>	 <p>TM3000_1771 2014.03.17 11:38 NL 30 um</p>
70d	 <p>TM3000_1790 2014.03.24 09:18 NL 30 um</p>	 <p>TM3000_1823 2014.03.24 10:03 NL 30 um</p>

77d

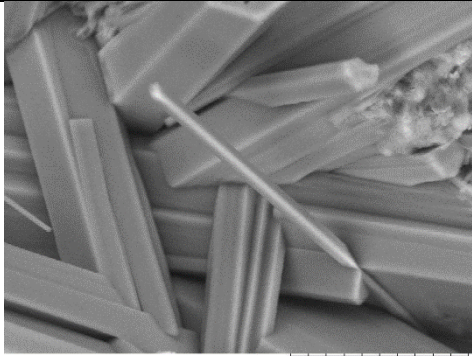


TM3000_1838 2014.03.31 09:13 NL 30 um

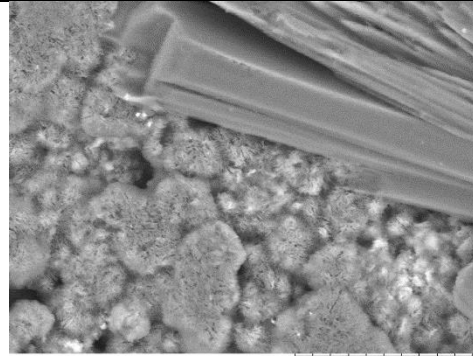


TM3000_1857 2014.03.31 09:46 NL 30 um

84d

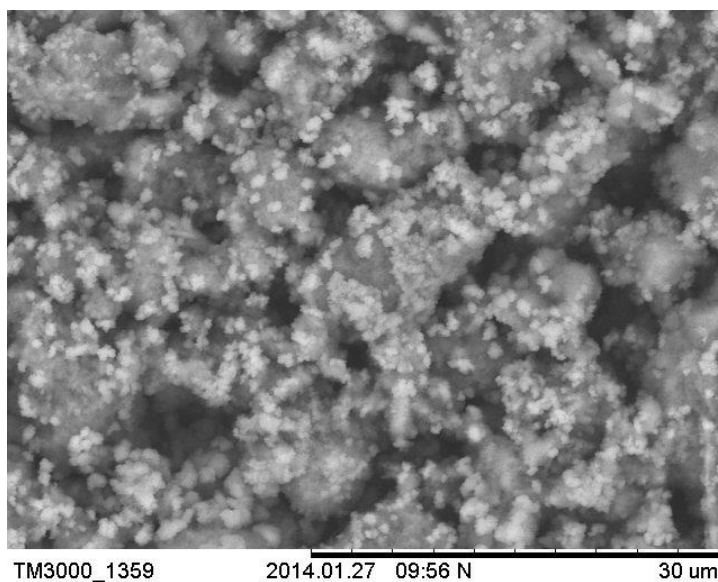


TM3000_1870 2014.04.08 10:01 NL 30 um

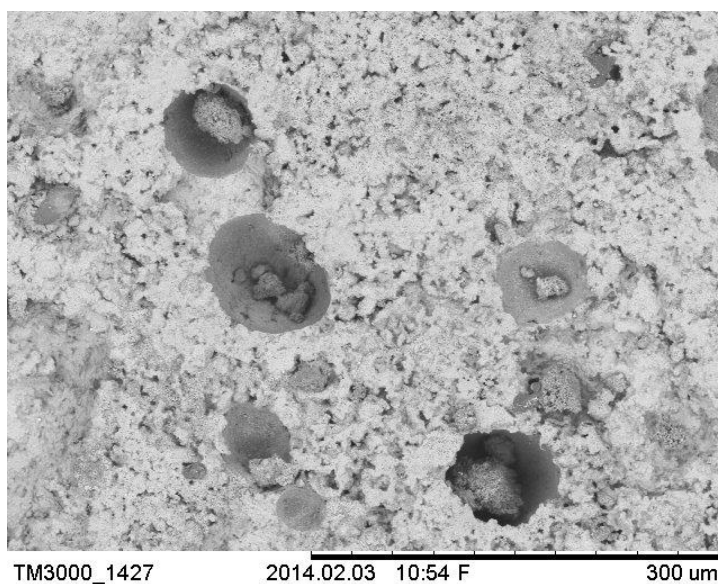


TM3000_1880 2014.04.08 10:18 NL 30 um

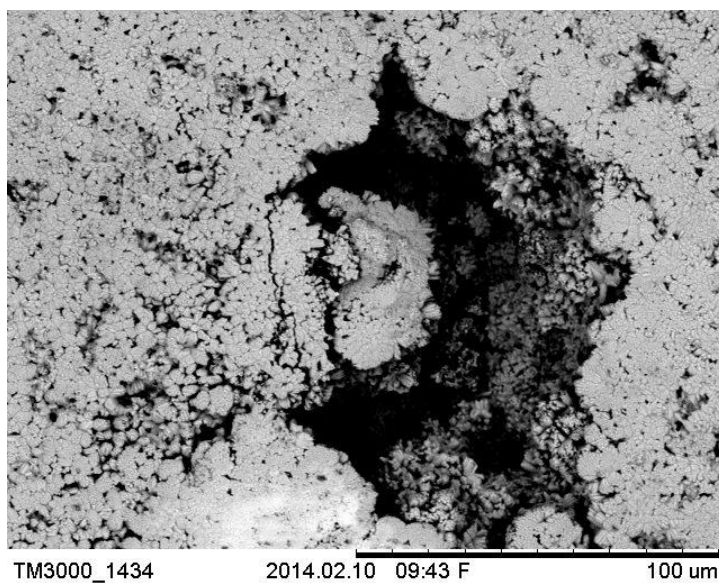
Atsevišķu struktūru attēli (SEM)



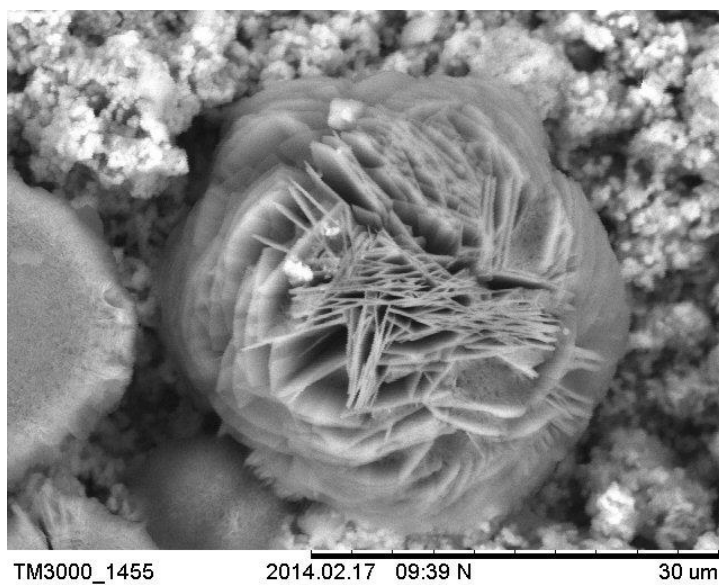
1. attēls. Sīki, gaiši kristāliņi uz virsmas (sastāvs A1, cietējis 2 ned., 3000x paliel.).



2. attēls. Poru aizpildīšanās ar jaunizveidotiem kristāliem (sastāvs U2, cietējis 3 ned., 300x paliel.).



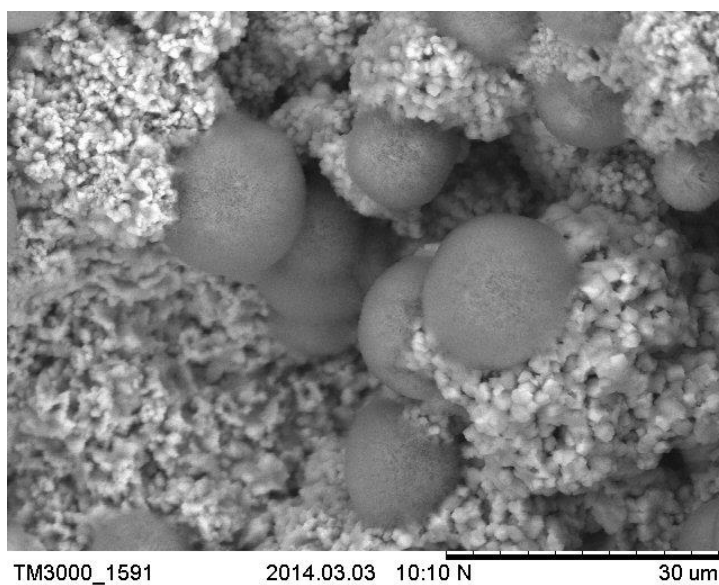
3. attēls. Poru aizpildīšanās ar jaunizveidotiem kristāliem
(sastāvs A1, cietējis 4 ned., 800x paliel.).



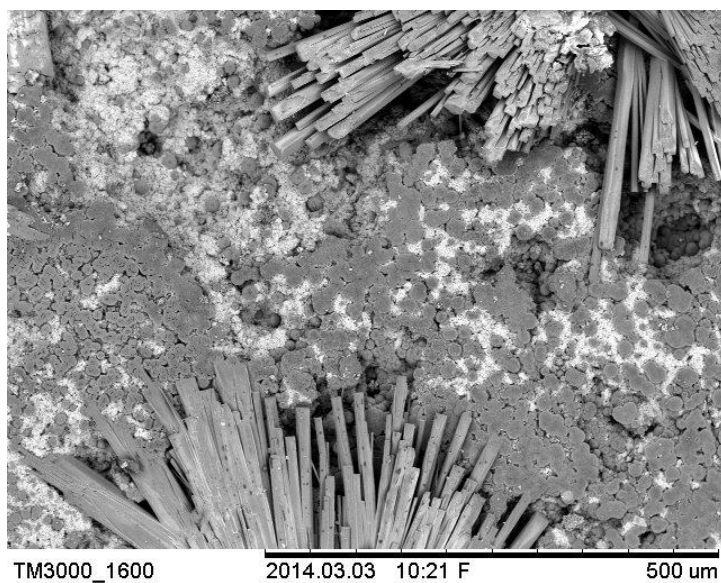
4. attēls. Rozetes tipa struktūra (sastāvs A1, cietējis 5 ned., 3000x paliel.).



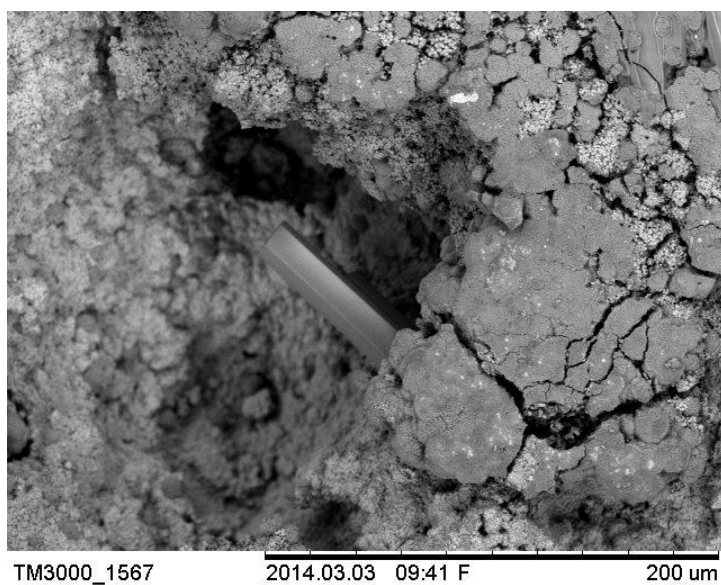
5. attēls. Jaunu kristālu veidošanās porā (sastāvs A1, cietējis 5 ned., 300x paliel.).



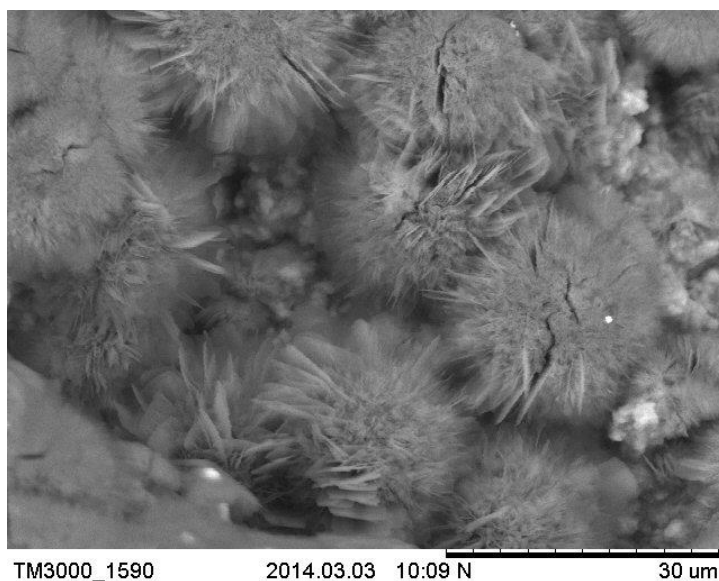
6. attēls. Sfēriski kristāli (sastāvs A1, cietējis 7 ned., 2000x paliel.).



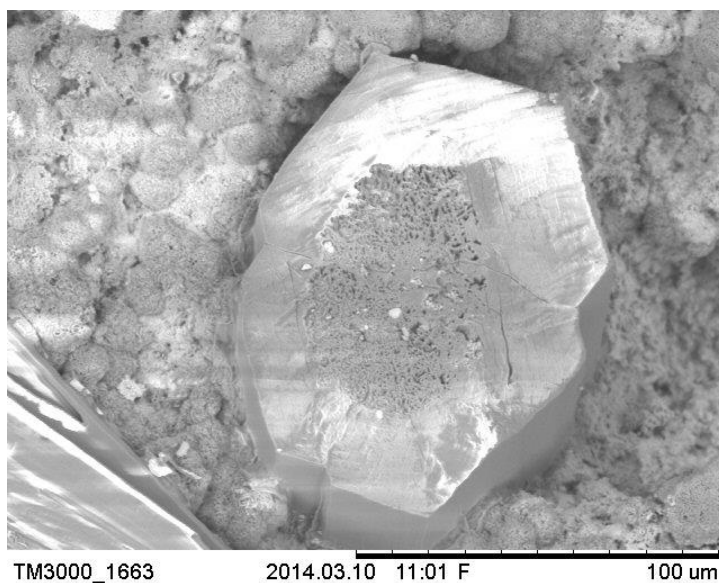
7. attēls. Lielu prizmatisku kristālu klasteri (sastāvs A1, cietējis 7 ned., 200x paliel.).



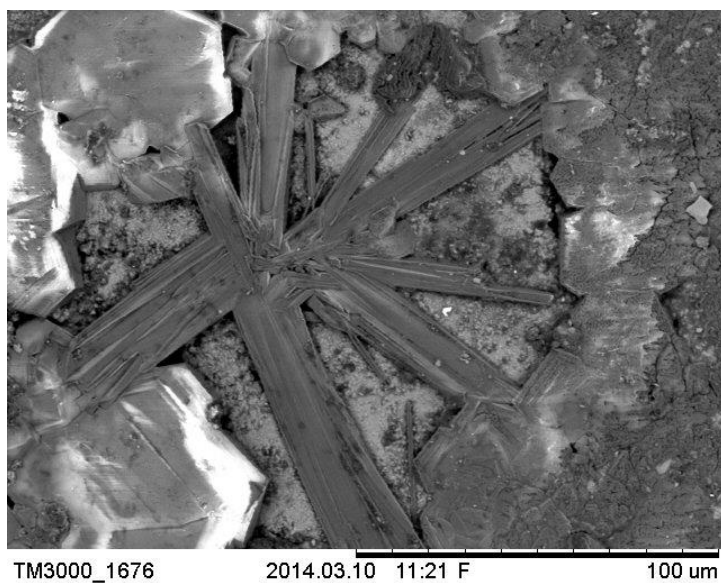
8. attēls. Prizmatiska kristāla augšana porā (sastāvs A1, cietējis 7 ned., 500x paliel.).



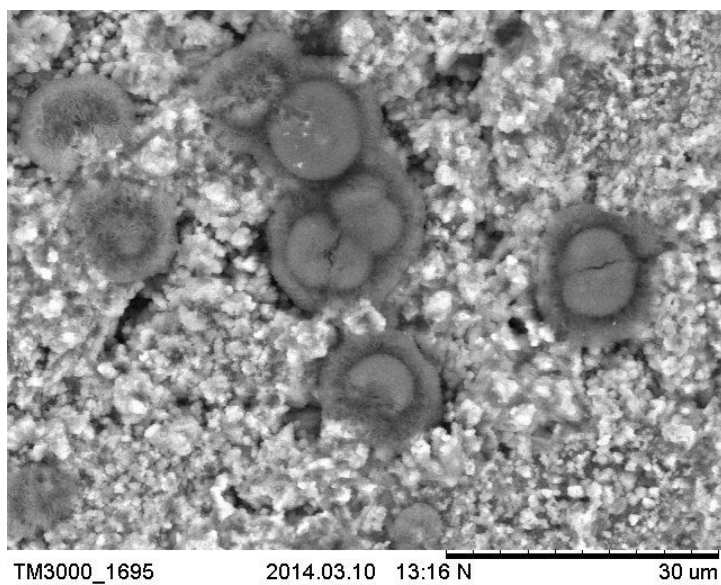
9. attēls. Lapiņu tipa rozetes veidošanās no sfēriskajām struktūrām (sastāvs A1, cietējis 7 ned., 2000x paliel.).



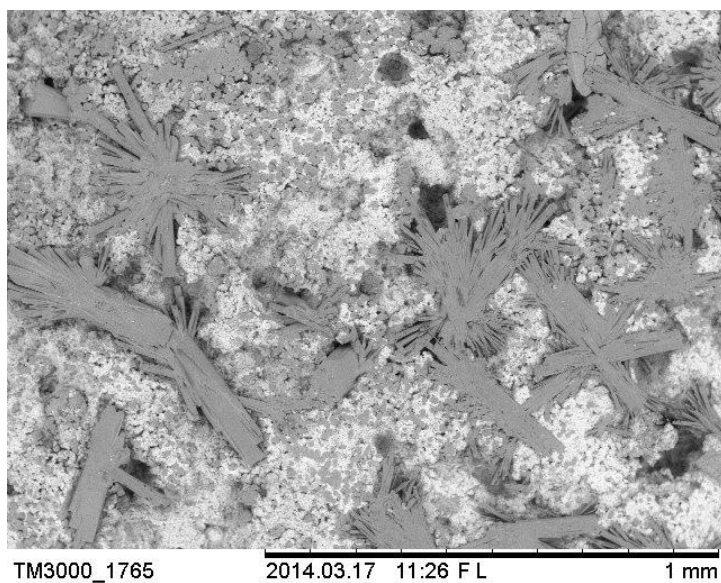
10. attēls. Prizmatiskā kristāla šķērsriezums (sastāvs A1, cietējis 8 ned., 800x paliel.).



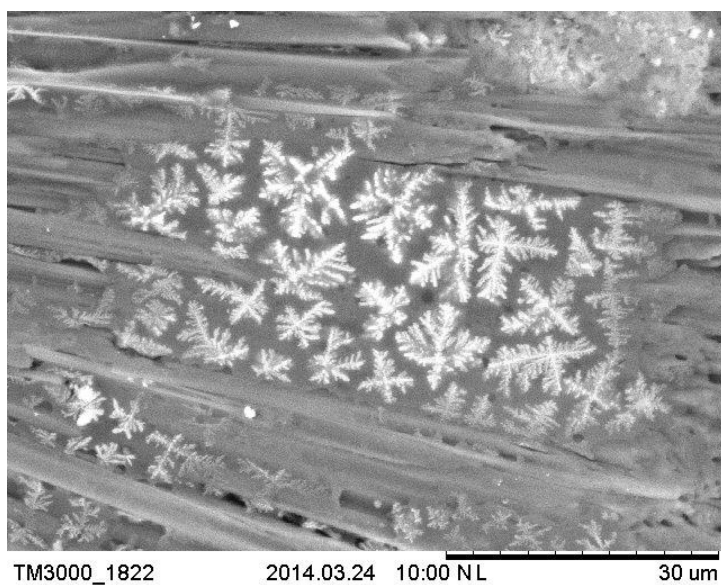
11. attēls. Poras aizpildīšanās ar prizmatiskiem kristāliem (sastāvs U2, cietējis 8 ned., 800x paliel.).



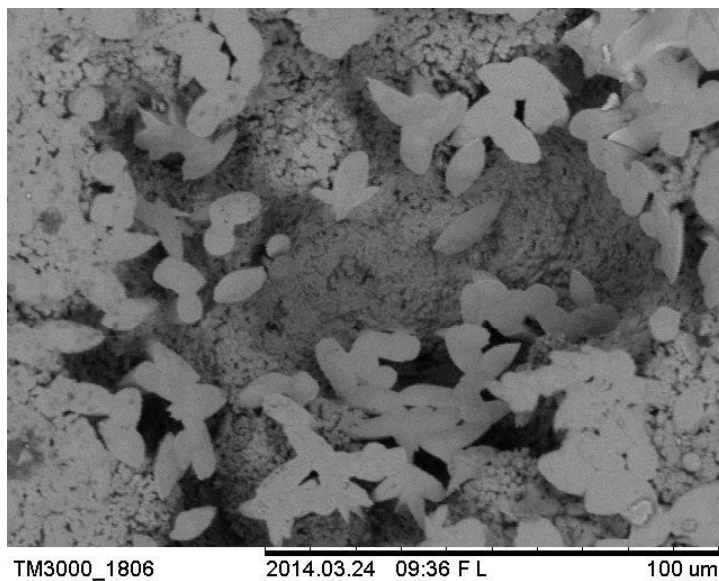
12. attēls. Sfērisku kristālu augšana (sastāvs U2, cietējis 8 ned., 2000x paliel.).



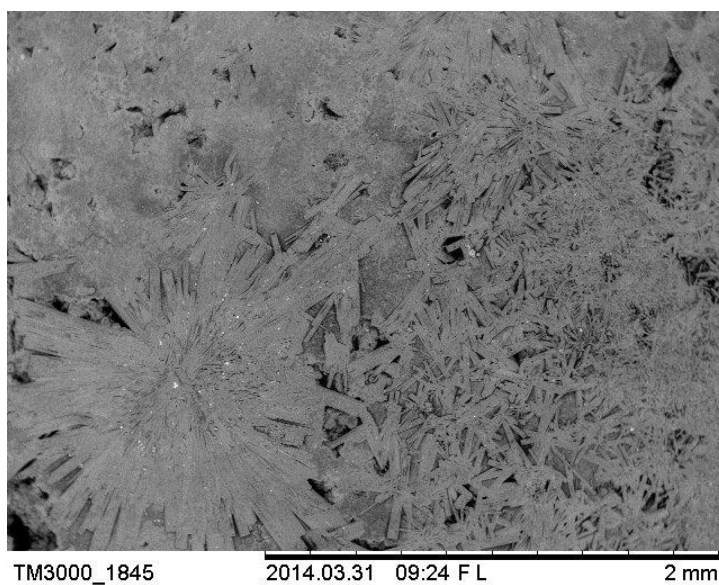
13. attēls. Prizmatisku kristālu klasteri (sastāvs A1, cietējis 9 ned., 100x paliel.).



14. attēls. Sniegpārslu formas kristāli (sastāvs U2, cietējis 10 ned., 2000x paliel.).



15. attēls. Lapiņu tipa kristāli (sastāvs A1, cietējis 10 ned., 1000x paliel.).



16. attēls. Virsmu pārklāj prizmatisko kristālu tīkls (sastāvs A1, cietējis 11 ned., 50x paliel.).