

INFLUENCE OF STRUCTURAL STATE OF SiO₂ MINERALS ON AGGREGATE REACTIVITY

A. Gumuliauskas , A. Navickas & A. Štuopys

To cite this article: A. Gumuliauskas , A. Navickas & A. Štuopys (1996) INFLUENCE OF STRUCTURAL STATE OF SiO₂ MINERALS ON AGGREGATE REACTIVITY, Statyba, 2:7, 46-53, DOI: [10.1080/13921525.1996.10531655](https://doi.org/10.1080/13921525.1996.10531655)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/13921525.1996.10531655>



Published online: 26 Jul 2012.



Submit your article to this journal [↗](#)



Article views: 60



Citing articles: 1 View citing articles [↗](#)

SiO₂ MINERALŲ STRUKTŪRINĖS BŪSENOS ĮTAKA UŽPILDŲ REAKTYVUMUI

A. Gumuliauskas, A. Navickas, A. Štuopys

1. Įvadas

Reaktyviųjų užpildų šarminė korozija vyksta jau sukietėjusiame betone, esant jame skystajai šarminiai terpei, kurios $\text{pH} > 13,4$. Tokią didelę hidroksilo jonų koncentraciją sąlygoja cimente esantys ar (ir) iš išorės patenkantys šarmai (Na^+ , K^+). Ši šarminė aplinka palaipsniui veikia betono užpildus. Kuo terpė šarminesnė, tuo intensyviau ji sąveikauja su reaktyviaisiais užpildais. Ši procesą sąlygoja ne tik skystosios terpės charakteristikos (pH , temperatūra), bet ir užpildų reaktyvumas, priklausantis nuo uolienu sudėties. Šiame straipsnyje aprašomi tik užpildai, kuriuose yra reaktyvaus SiO₂. Mineraluose reaktyviausia yra amorfinio SiO₂ forma, tačiau Lietuvos užpilduose pasitaiko įvairaus kristališkumo laipsnio silicio dioksido. Tai sąlygoja ir šių uolienu reaktyvumą šarminėje aplinkoje. SiO₂ reaktyvumo priklausomybės nuo jo kristališkumo laipsnio tyrimai yra svarbūs aiškinantis užpildų šarminės korozijos mechanizmą betone. Reaktyviųjų mineralų ir uolienu kristališkumo tyrimuose vertinti tik SiO₂ mineralų kristaliniai komponentai, neanalizuojant amorfinės SiO₂ būsenos. Straipsnyje aptarti struktūriniai mineralų ypatumai, sąlygojantys jų tirpumą natrio šarme. Tai aktualu, kai uolienos yra polimineralinės. Siūloma nauja metodika, leidžianti įvertinti reaktyvias uolienas natūralios granulometrinės sudėties polimineraliniuose užpilduose, kompleksškai taikant reakcijos intensyvinimą ir sietinę analizę. Aprašomos užpildų šarminės korozijos pasekmės betone pagal jų reaktyvumą.

2. Plačiausiai gamtoje paplitę SiO₂ mineralai ir jų tirpumas šarmuose

Skaitant literatūrą apie įvairių SiO₂ formų reaktyvumą, galima pastebėti, kad dauguma autorių,

nagrinėdami uolienu mineralinę sudėtį, vartoja skirtingus mineralų pavadinimus net aprašydami tas pačias uolienas. Ypač dažnai tai atsitinka su opalu ir uolienomis iš jo. Be tradicinių, jau nusistovėjusių įvairių opalo atmainų pavadinimų [1, 2], dažnai vartojami retesni arba naujadarai, priimtini ir suprantami tik nedidelei geologų ar kitokių specialistų grupei. Pavyzdžiui, opoka (terminas, naudojamas tik buvusios Sovietų Sąjungos teritorijoje [3]) aprašoma kaip "uoliena, kurios sudėtyje vyrauja ... opalinis silicio dioksidas" [4], arba "... SiO₂ uolienos vadinamos opalinėmis kristobalitinėmis", "... pagrindinė opalų masė sudaryta iš smulkiagrūdžio opal-kristobalito" [5]. Toks uolienos apibūdinimas dviprasmiškas ir neleidžia prognozuoti jos ar gaminių iš jos savybių, iš jų ir opokos užpildų šarminės korozijos galimybių.

Šiame straipsnyje reaktyvios uolienos įvardijamos apibūdinant ir jų kristališkumą. Opalo atveju tam labiausiai tinka J.Joneso ir E.Segnito [3] pasiūlyta klasifikacija. Šie autoriai, remdamiesi rentgenofazinės analizės metodais, įrodė, kad opalo esama trijų atmainų. Žemos temperatūros taisyklingos kristalinės struktūros kristobalitą jie vadina "opal-C", netaisyklingos kristalinės struktūros žemos temperatūros kristobalitą su tridimito pėdsakais - "opal-CT", o amorfinį opalą - "opal-A". Dauguma fizikinių ir net cheminių savybių (išvaizda, blizgesys, tankis, cheminė sudėtis) yra vienodos visų opalo atmainų. Kriterijumi, leidžiančiu atskirti opalą nuo kitų SiO₂ mineralų ar uolienu, sudarytų iš žemos temperatūros kristobalito (pvz., lešateljerito), yra vandens kiekis minerale (uolienoje). "Tikrajame" kristobalite jo bus iki 1%, opale gali būti iki 20% [2]. Todėl cheminė jo formulė užrašoma SiO₂ × nH₂O. Nors nedidelė vandens dalis gali būti struktūriškai sujungta kristobalitinė opalo

kristalų gardelėje, vis dėlto pagrindinis vandens kiekis adsorbuojamas kapiliaruose tarp šių mikrokristalų ir dingsta pašalinant vandenį. Pagrindinės priemaišos opale (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , K_2O , Na_2O) dažniausiai sietinos su molingomis medžiagomis.

Ši opalo klasifikacija [3] prieštarauja Frondelio [2] nuomonei, kad opalas - ne amorfinis, o tik submikrokristalis kristobalito kristalų agregatas, kuriame daug adsorbicinio vandens. Pastarieji autoriai opalą mano esant kristobalito atmainai, t.y. kaip chalcedonas yra smulkiakristalė kvarco atmaina. V.Muravjovas [6] opalu siūlo vadinti tik rentgenoamorfine atmainą (t.y. opalą-A pagal Joneso ir Segnito klasifikaciją).

1987 metais Tarptautinei vėžio tyrimo organizacijai (IARC) kvarco dulkes paskelbus galimu kancerogenu [7], opalo apibrėžimo ir klasifikacijos problema nustojo būti vien teorine. Atrodo, kad įvairių sričių specialistai pripažįsta Joneso ir Segnito pasiūlymus [8], nes juose įvertinamas mineralo kristališkumas. Šio straipsnio autoriai taipogi mineralus įvardija pagal šią klasifikaciją, juo labiau, kad uolienu (mineralų) reaktyvumas priklauso nuo jų kristališkumo.

Opalas lengvai ir visiškai ištirpsta karštuose didelės koncentracijos šarmų tirpaluose. Lieka tik netirpūs molio mineralai, smėlio grūdėliai, geležies oksidai ir kitokios priemaišos. Opalas taip pat dalinai ar netgi visiškai ištirpsta (suyra) karštoje koncentruotoje HCl. Greita opalo reakcija su šarmais sąlygojama didelio poringumo ir santykinai nedidelio jo dalelių skersmens.

Stambiakristalis kristobalitas sutinkamas aukštos temperatūros magminėse uolienose ir Lietuvai jis nebūdingas. Kaip antrinio smulkiakristalio mineralo nuosėdinėse uolienose (pavyzdžiui, opokoje) kristobalito pasitaiko sferolitų apvaduose, faunos ir floros liekanose.

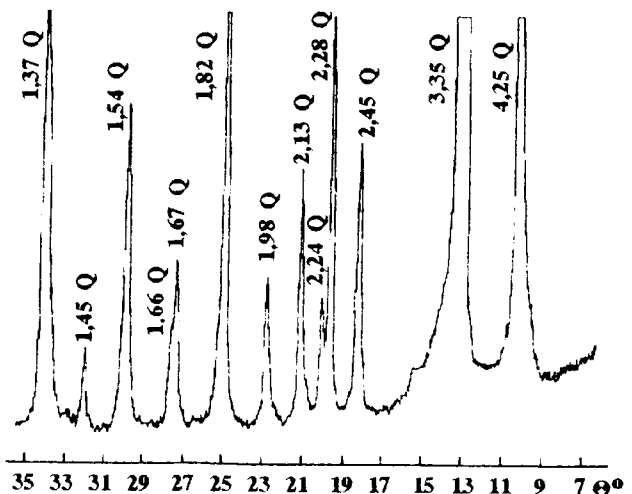
Kvarcas gali būti stambiakristalis arba nuo smulkiakristalio iki kriptokristalio. Smulkiakristalės ar kriptokristalės kvarco atmainos sudarytos iš atskirų grūdelių ar pluoštų, kurie pastebimi tik elektroniniu mikroskopu. Toks kvarcas yra reaktyvus ir, kaip įprasta, vadinamas chalcedonu. Vanduo chalcedone ne kristalizacinis, o užlaikomas kapiliarinių ir adsorbicinių jėgų. Tiriant chalcedoną infraraudonųjų spin-

dulių (IR) spektrometrais nustatyta, kad jame yra OH grupių, kurios gali pakeisti deguonį SiO_4 tetraedruose, išsidėsčiusiuose deformuotose susiliečiančių pluoštų dalyse, arba yra vidinėje pluoštų struktūroje.

Sferinės, kūginės ar netaisyklingos prizmės formų chalcedono agregatai su molio priemaiša sudaro titnagą (smulkiakristalį kvarcą). Titnago konkretijų šviežio lūžio vietoms būdinga šviesiai pilka arba netamsiai pilka spalva. Vėlesnis juodų atspalvių atsiradimas aiškinamas optiniu efektu titnago lūžio paviršiuje, intensyviai sugeriančiame, bet silpnai atspindinčiame šviesą. Sudulėjusių gamtinių konkretijų paviršiai dažnai būna balti, panašūs į kreidos paviršių. Šio paviršinio sluoksnio baltą spalvą nulemia šviesos išsišklaidymas tarp smulkių dalelių ir porų sienelių [2].

Šarmo tirpalai lengvai išplauna didelius SiO_2 kiekius iš chalcedono ir jo atmainų. Tai leido atsirasti hipotezei, kad chalcedone, tarpuose tarp kvarco pluoštų, esama opalo, lengvai tirpstančio šarme. Tačiau tiesioginių įrodymų, kad chalcedone opalas egzistuoja kaip atskiras komponentas, nėra. Chalcedono ar titnago rentgenofaziniai duomenys patvirtina tikrai kvarco (Q) buvimą (1 pav.).

Geras chalcedono ir titnago tirpumas šarmuose dažniausiai aiškinamas dideliu mikrokristalio agregato, turinčio didelį savitąjį paviršių, poringumu. K.Frondelis [2] chalcedono tirpumą aiškina didesniu silicio dioksido reaktyvumu deformacijos pažeistose zonose, kur susijungia kaimyniniai pluoštai. Be to, jis pažymi, kad opalas ir chalcedonas gamtoje dažnai sudaro mišinius uolienose.



1 pav. Titnago iš Jurbarko rajono rentgenograma
Fig. 1. X-ray pattern of flint from Jurbarkas region
(Lithuania)

Mineralinė-petrografinė uolienuų analizė padeda jose atskirti SiO₂ mineralus ir leidžia tik preliminariai prognozuoti šarminės korozijos tikimybę betone su tokiais užpildais. Tačiau net žinant reaktyvius užpildus sudarančius mineralus, negalima tiksliai įvertinti jų tirpumo šarmo tirpale.

3. Reaktyviųjų mineralų ir uolienuų kristališkumo tyrimai

Betono technologijoje, prognozuojant užpildų reaktyvumą, geologų siūlomu SiO₂ kilmės klasifikavimu praktiškai nesinaudojama, nes biogeninio ir abiogeninio SiO₂ atskyrimas dažnai problemiškas ir reikalauja sudėtingų matavimų (pavyzdžiui, deguonies izotopinės sudėties nustatymo [9] ir pan.). Daugiau apie mineralo (uolienos) reaktyvumą galima pasakyti žinant jos geologines formavimosi sąlygas. Žinoma, kad nuosėdinės kilmės opalai būna amorfiniai (opalo-A pavidalu), o vulkaninės kilmės - pusiau amorfiniai ar beveik kristališki (opalo-C ir opalo-CT pavidalu) [10].

Lietuvoje dauguma reaktyviųjų užpildų yra nuosėdinės kilmės ir dažnai kyla lyginamojo reaktyvumo įvertinimo arba reaktyviųjų dalelių kiekio užpilduose nustatymo problemų. Dažniausiai jos sprendžiamos taikant cheminius tyrimo metodus.

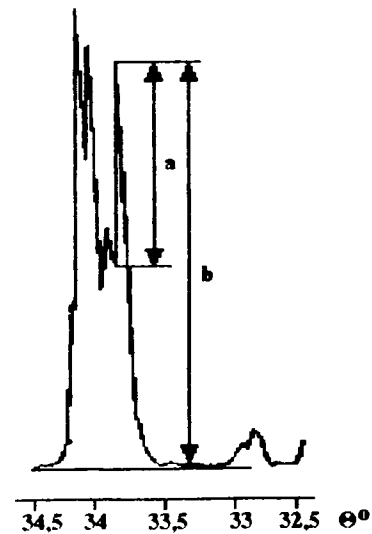
Esama ir kitų užpildų reaktyvumo įvertinimo metodų. Tarus, kad visais atvejais reaktyvesnė bus amorfinė ar mažiau kristalinė medžiaga, manoma, kad SiO₂ kristališkumas atvirkščiai proporcingas jo hidratacijos laipsniui ir prisotinimui silanolinėmis Si-OH grupėmis [2]. Remiantis šia prielaida sukurta metodika, pagal kurią infraraudonųjų (IR) spindulių spektroskopu nustatomas OH⁻ grupėms būdingų IR spindulių sugėrimo juostų intensyvumas užpilde ir pagal tai sprendžiama apie šių grupių kiekį jame, t.y. apie užpildo reaktyvumą [11].

Medžiagos kristalinį būvį akivaizdžiai rodo jos rentgenofazinės analizės duomenys. Yra sukurta nemažai metodų įvertinti įvairių medžiagų kristališkumą. Šiame straipsnyje pasinaudota kiekybinis kvarco "kristališkumo indeksas" [12, 13] nustatymo metodu. Pagal šį metodą kvarco miltelių rentgenograma užrašoma taip, kad būtų aiškiai išskirti K serijos dubletai α_1 ir α_2 [14] maksimumų grupėje tarp

33,5° ir 34,5° θ kampų (žr. 2 pav.). K.Frondelis [2] pateikė tokias šių maksimumų Brago kampų reikšmes, tarplokštuminius atstumus ir Milerio indeksus: α_1 - 67,743 ir α_2 - 67,934 2 θ , $d=1,38204 \text{ \AA}$ bei $hkil$ - 2 1 3 2. Kristališkumo indeksas CI skaičiuojamas pagal formulę:

$$CI=10k \cdot a/b. \quad (1)$$

K.Murata bei O.Liutnerova su bendraautoriais [12, 13] skaičiuodami šį indeksą įtraukia papildomą daugiklį k , kuris suapvalina maksimalią CI reikšmę iki 10. Tada kvarco bandiniai, kurių $CI=10 \dots 8$, laikomi labai kristališkais, kai $CI=6,5 \dots 8$ - vidutinio kristališkumo ir esant CI žemesniam už 6,5 - žemo kristališkumo. Tačiau kai kvarco CI mažesnis už vienetą ar nedaug didesnis, dar nereiškia jog mineralas amorfinis, nes kiti maksimumai rentgenogramoje išlieka intensyvūs. Šių tyrimų metu CI maksimali reikšmė neapvalinta iki 10, pasitenkinta tik daugikliu 10, kuris daugumą a/b reikšmių paverčia didesnėmis už 1.



2 pav. Kvarco kristališkumo įvertinimas pagal maksimumo $d=1,38204 \text{ \AA}$ dubletu α_1, α_2 santykinę aukštį $CI=10a/b$
Fig. 2. Estimation of quartz crystallization according relative height $CI=10a/b$ of maximum $d=1,38204 \text{ \AA}$ duplicate α_1, α_2

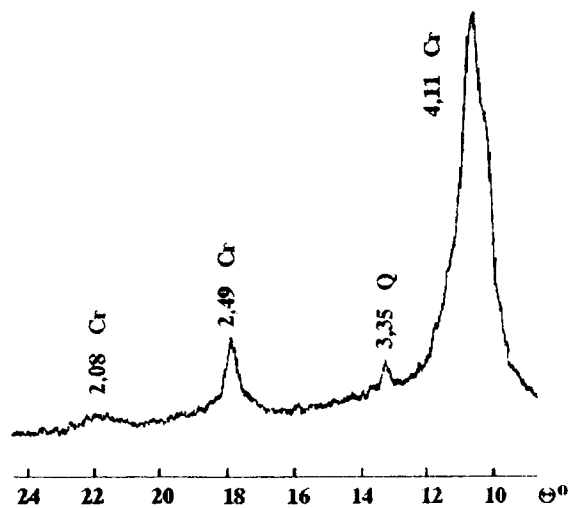
K.Murata su M.Normanu išvardijo atvejus, kada jų siūlomas kvarco kristališkumo įvertinimo metodas neefektyvus ar netikslus. Jie nurodė, kad kristališkumo indeksas labai priklauso nuo kvarco kristalų dydžio. Smulkiakristalio kvarco CI visada bus mažesnis. Be to, pagal H.Klugą ir L.Aleksanderį [15],

smulkiakristalio kvarco (1-5 μm) rentgenogramoje didelių θ kampų srityje (joje ir yra maksimumas $d=1,38204 \text{ \AA}$) visi maksimumai gaunami "nekokybiški", iškreipti. Netinka šis metodas ir tuo atveju, kada uoliena užteršta geležies (rūdiniais) mineralais, nes tada padidėja rentgeno spindulių sugėrimas ir fluorescencija (pakyla rentgenogramos fonas). K.Murata su bendraautoriumi [12] užsiminė apie būtinybę kruopščiai paruošti bandinius, kurių rentgenogramos užrašomos, ir paminėjo, kad reikia atlikti kelis tos pačios uolienos kristališkumo indekso matavimus, tačiau plačiau nekomentavo, kiek būtent. Jie nurodo, kad tas *CI* reikšmes, kurios pasirodė anomalias, tiesiog atmetė.

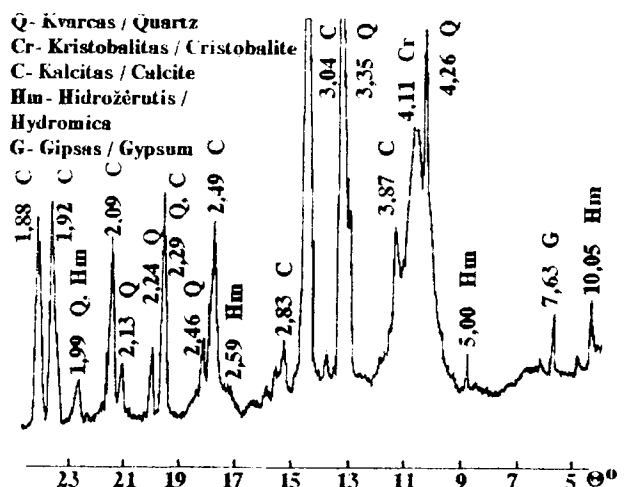
Pabandžius nustatyti kvarco standarto, naudojamo rentgeno aparato derinimui, kristališkumo indeksą, paaiškėjo, kad jis labai priklauso nuo kvarco grūdelių orientacijos rentgeno aparato laikiklyje. Tačiau netgi išvengus kvarco grūdelių orientacijos, neišvengiama *CI* reikšmių išsibarstymo, jeigu po kiekvieno maksimumo $d=1,38204 \text{ \AA}$ užrašymo tą patį mėginį laikiklyje pasuksime nedideliu kampu ar net tik pajudinsime. Anykščių kvarciniam smėliui būdingas toks pat *CI* kitimas, priklausantis nuo bandymo sąlygų. Išmatavus rodiklį šiam smėliui 14 kartų, maksimali *CI* reikšmė gauta 6,18, minimali - 4,44, o vidurkis - 5,24. Variacijos koeficientas - 9,41%. Reikšmių išsibarstymas gana didelis.

J.Senkovskis [9] išskyrė biogeninės, kriptobiogeninės ir abiogeninės kilmės nuosėdines SiO_2 uolienas. Jis pabrėžė, kad biogeninis opal-kristobalitas ir žemos temperatūros kristobalitas atskiriami nuo abiogeninės kilmės šių mineralų difraktometrines analizės metodais. Biogeninės formos pasižymi nedideliu "struktūriniu tvarkingumu", išreikštu kristobalitinio maksimumo $d=4,05-4,10 \text{ \AA}$ aukščio ir pločio santykiu. Biogeniniuose opal-kristobalituose šis santykis iki dešimties, o abiogeniniuose - 4 - 6 dešimtys. Mūsų tyrime opale-C (Uralas) šis santykis apie 5-7 (3 pav.), Stoniškių opokoje - apie 8-12 (4 pav.). Priklausomybę šiai opalo-C atmainai rodo intensyvus maksimumas $d=4,11 \text{ \AA}$, bei gana intensyvūs kiti kristobalitiniai ir kvarcui priklausantys maksimumai. Opale-CT maksimumas $d=4,11 \text{ \AA}$ būtų ne toks intensyvus ir platesnis, o likusieji kristobalito maksimumai būtų dar mažiau intensyvūs. Opokos atveju tokius matavimus atlikti

ganėtina sunku, nes kristobalito maksimumą ($d=4,10 \text{ \AA}$) išplečia kalcito ir kvarco maksimumai (atitinkamai $d=3,87$ ir $4,25 \text{ \AA}$, 4 pav.). Be to, dėl didelio rentgenoamorfines medžiagos kiekio opokoje sunkiau nubrėžti bazinę liniją, ties kuria (nuo kurios) matuojamas maksimumo plotis (aukštis).



3 pav. Opalo-C (iš Uralo kalnų) rentgenograma
Fig. 3. X-ray pattern of opal-C (from Ural mountains)

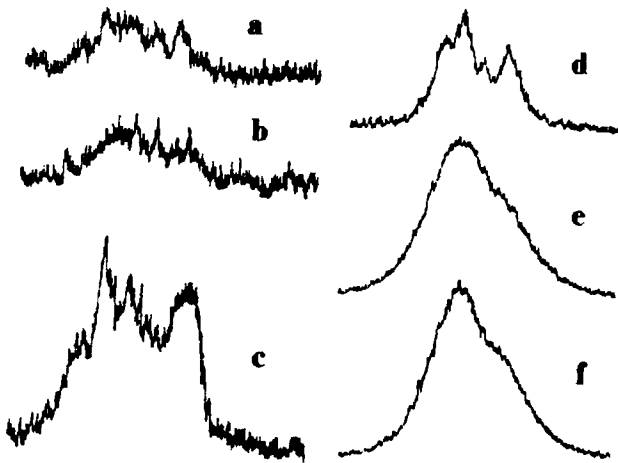


4 pav. Tamsiai pilkos Stoniškių opokos rentgenograma. Kvarco ($d=4,26 \text{ \AA}$) ir kalcito ($d=3,87 \text{ \AA}$) maksimumai "iškreipia" intensyviausią kristobalito liniją

Fig. 4. X-ray pattern of darkly grey Stonishkiai gaize (Lithuania). Quartz ($d=4,26 \text{ \AA}$) and calcite ($d=3,87 \text{ \AA}$) maximums "distort" most intensive line of cristobalite

Tamsiai pilka Stoniškių opoka (4 pav.) sudaryta iš kelių reaktyviųjų komponentų. Jų maksimumai rentgenogramoje persidengia, todėl iš įprastos

rentgenogramos apie uolienos reaktyvumą galima spręsti tik apytiksliai. Visose pateiktose rentgenogramose galima išvelgti požymių, liudijančių, jog šios uolienos gali būti reaktyvios: platūs kvarco ar kristobalito maksimumai, neįprastas šių maksimumų intensyvumų santykis, amorfinei medžiagai būdingas rentgenogramos fono pakilimas. Tačiau bandant išmatuoti kvarco kristališkumo indeksą reikia prisiminti, kad opokos (5 pav., a, b, c) ir silifikuoto smiltainio (5 pav., d) tirpumą nulemia ne tik žemo kristališkumo laipsnio kvarcas, bet ir kristobalitas. Be to, Stoniškių opokos atveju, matuojant uolienos kvarco CI (~3.5), dar reikia pašalinti kalcio karbonatus rūgštinti, nes $CaCO_3$ ir kvarco maksimumai persidengia (žr. 5 pav., a, b).



5 pav. Kvarco maksimumai, besigrupuojančių tarp $33-35^\circ \theta$, vaizdas:

- a) šviesiai pilkoje Stoniškių opokoje,
- b) tamsiai pilkoje Stoniškių opokoje,
- c) tamsiai pilkoje Stoniškių opokoje, paveiktoje 30% koncentracijos HCl tirpalu,
- d) silifikuotame smiltainyje (Kauno rajonas),
- e) titnage (Jurbarko rajonas), chalcedone (Uralo kolekcija)

Fig. 5. View of quartz maximums, available between $33-35^\circ \theta$, in: brightly grey Stonishkiai (Lithuania) gaize, darkly grey Stonishkiai (Lithuania) gaize, darkly grey Stonishkiai (Lithuania) gaize, effected by 30% HCl, chert from Kaunas region (Lithuania), flint from Jurbarkas region (Lithuania), chalcedony from Ural mountains (collection)

Silifikuotame smiltainyje $CI=3,57$, o Jurbarko titnage ir chalcedone CI galima laikyti mažesniu už vieneta, nes nepavyko išskirti maksimumo $d=1,38204 \text{ \AA}$ (5 pav.).

4. Reaktyviųjų užpildų tyrimai cheminiais metodais

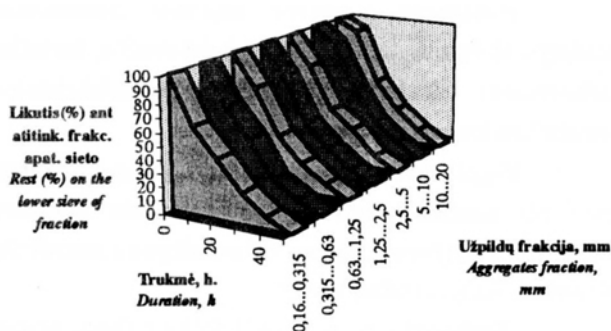
Šarminės korozijos vyksmui turi įtakos ne tik reaktyviosios uolienos santykinis kiekis betono užpilduose, bet ir tos uolienos grūdelių dydis (skersmuo). Smulkesnės frakcijos uolienu užtenka mažesnio kiekio, sudarant tokį pat reagavimo paviršių kaip ir stambesniųjų frakcijų. Todėl svarbu nustatyti polimineralinių reaktyviųjų uolienu kiekį visose užpildų frakcijose. Analizuojant užpildų reaktyvumo tyrimo metodus matosi, kad juose neįvertinama praktinė betono ir užpildų sudėtis. Šiuo metu galiojančiuose standartuose [16] cheminis uolienos reaktyvumas nustatomas kaip bandinio vidutinis dydis, kuris, esant mineralų mišiniui, neparodo tikrojo užpildų reaktyvumo. Matuojant deformacijas betone su specialiai paruoštais reaktyviais užpildais, kurie neparodo realios reaktyviųjų komponentų granulometrijos ir jų pasiskirstymo uolienose, gaunami iškreipti rezultatai. Pagal juos užpildų šarminės korozijos eigą ir pasekmes prognozuoti sunku. Tokie metodai tinka tik monomineralinių užpildų tyrimui. Be to, polimineralinių užpildų atveju reaktyviojo SiO_2 tirpumą mažina Al^{+3} ir kiti jonai, sudarydami santykinai netirpius silikatus.

Lietuvos žvyrynų užpilduose reaktyviosios uolienos pasiskirsčiusios nevienodai ir vidutinė tirpaus SiO_2 koncentracija šarmo tirpale, esant polimineralinėms uolienoms, yra mažiau 50 mmol/l (milimolių litre), tačiau šio kiekio gali užtekti, kad betone vyktų reakcija tarp cemento šarmų ir reaktyviųjų užpildų [17]. Ankstesniuose darbuose [18, 19] nustatyta, kad Jurbarko karjero užpilduose įsimašę (0,1-1,2%) dvi reaktyviųjų uolienu rūšys: opoka ir titnagas. Pačių uolienu reaktyvumas (į tirpalą perėjusio SiO_2 kiekis) svyruoja 330 mmol/l (titnago) ... 630 mmol/l (opokos) ribose. Tačiau tyrinėjant šio karjero smėlį cheminiu metodu, gautas visas SiO_2 reaktyvumas tik 15-25 mmol/l, - tai dvigubai mažiau už standarto [16] ribojamą dydį. Panašus reaktyvaus SiO_2 kiekis nustatytas ir kituose Lietuvos karjerų smėliuose. Taip nustatant reaktyvaus SiO_2 kiekį smėlyje buvo gauta, kad Lietuvos karjerų smėlyje reaktyviųjų uolienu nėra.

Daugumos jų vidutinis tirpumas natrio šarme buvo 15,5-27,7mmol/l.

SiO₂ tirpumas labai priklauso nuo šarmo tirpalo temperatūros. Didėjant tirpalo temperatūrai, intensyvėja tirpimo procesas. Daugumoje standartų naudojamų KOH ir NaOH tirpalų temperatūra - 80...90°C. Tirpimo kinetikai turi įtakos ir tirpalo koncentracija. Buvo atlikti 0,16/0,315 mm frakcijos Jurbarko titnago tirpumo 1N NaOH tirpale cheminiai tyrimai [20]. Gauti duomenys patvirtino, kad, norint greitai išsiaiškinti užpildų reaktyvumą, būtina naudoti pakankamai didelių koncentracijų ir temperatūrų NaOH (KOH) tirpalus.

Tiriant smėlio ir žvirgždo užpildus su reaktyviųjų uolienu priemaisomis, būtinas tikslus kokybinis ir kiekybinis jų atskyrimas. Tai leidžia atlikti bendri mineraliniai-petrografiniai ir cheminiai tyrimai. Tačiau atrinkus uolienas pagal mineralinius požymius ir ruošiant cheminiams tyrimams, pakeičiama užpildų mišinio granulimetrinė sudėtis.



6 pav. Jurbarko titnago tirpumas 90°C 2,5N NaOH tirpale.

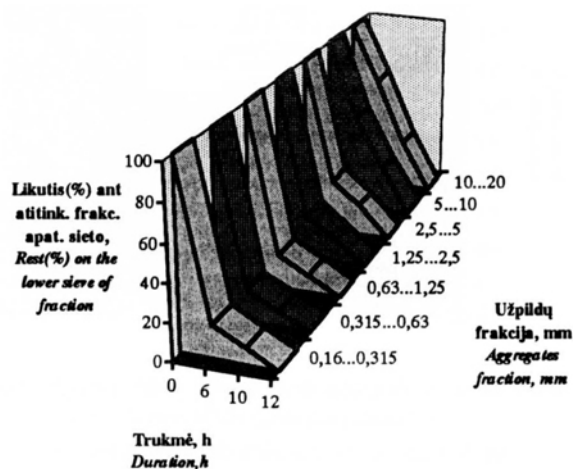
Aptirpusio titnago procentinis kiekis, praėjus vienodam laiko tarpui nuo tirpinimo pradžios, panašus ir nepriklauso nuo užpildų frakcijos

Fig. 6. Solubility of Jurbarkas flint in 90°C 2,5N NaOH solution. Amount (%) of melted away flint during the same time is similar and it does not depend on aggregate fraction

Palengvinant ir pagreitinant cheminius tyrimus bei nekeičiant užpildų granulometrijos, buvo pasiūlyta tirti visų užpildų granulimetrinės sudėties pokyčius dėl reaktyviųjų uolienu grūdelių aptirpimo šarme [19, 20]. Tyrimuose buvo naudotos Lietuvoje paplitusios reaktyviosios uolienos: opoka ir titnagas. Pirmiausia nustatyta optimali NaOH tirpalo koncentracija, kuriai esant SiO₂ tirpo sparčiausiai. Tiriant 10/20 mm frakcijos titnagą ir opoką, jie buvo paveikti

90°C temperatūros NaOH tirpalu. Skystų ir kietų medžiagų masių santykis - 70. Tyrimais buvo nustatyta, kad optimali NaOH tirpalo koncentracija yra 2,5N. Atliekant tyrimus šarmo tirpale, reaktyvūs užpildai aptirpo. Tokius užpildus išdžiovinus, jie pleišėjo. Sijojant užpildus, sutrupėję (aptirpę) grūdėliai jau išbyrėdavo pro apatinį tam tikros frakcijos sietą. Tyrimai parodė, kad vienodas sureagavusių uolienu kiekis gaunamas priklausomai nuo uolienu reaktyvumo. Reaktyvesnė uoliena (pvz., opoka) tirpsta greičiau, lyginant su mažiau reaktyvia uoliena (titnagu). Be to, tapo aišku, kad atliekant bandymus pagal tokią metodiką reaktyviųjų užpildų supleišėjimo mastai (jų struktūros ardymo mastai) ir plyšių vystymosi greitis priklauso tik nuo užpildų reaktyvumo, bet ne nuo jų skersmens ar savitojo paviršiaus.

Beveik pusė titnago užpildų, išbuvusius 90°C 2,5N NaOH tirpale 20 h, jau išbyrėjo pro apatinį frakcijos sietą (6 pav.). Po 48 h tirpimo šarmo tirpale jau visų frakcijų išdžiovinti titnago užpildai išbyrėjo pro apatinį tam tikros frakcijos sietą, tai yra jų vidutinis skersmuo sumažėjo daugiau kaip dvigubai. Kadangi pagrindinis titnago komponentas yra smulkiakristalis pluoštinis kvarcas, galima teigti, kad tiriant užpildus pagal siūlomą metodiką, toks kvarcas supleišės po 48 h truncančios reakcijos 90°C temperatūros 2,5N NaOH tirpale.



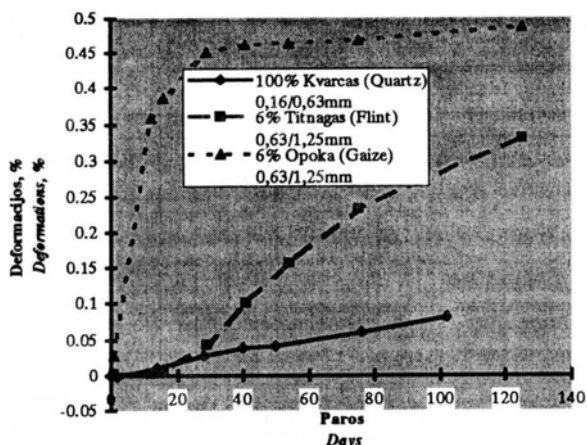
7 pav. Stoniškių opokos tirpumas 90°C 2,5N NaOH tirpale. Po 12 h tyrimo visų frakcijų opokos grūdėliai išbyrėjo pro tam tikrus apatinius sietus

Fig. 7. Solubility of Stonishkių gaize in 90°C 2,5N NaOH solution. After 12 h treatment gaize grains of all fractions fall out from corresponding lower sieves

Opoka, kurios pagrindiniai reaktyvieji komponentai yra submikrokristaliai kristobaliti (opalas), šarmo tirpale tirpsta dar intensyviau (7 pav.). Jau po 12 h truncančios reakcijos 90°C temperatūros 2,5N NaOH tirpale visų frakcijų opokos užpildai supleišėjo ir išbyrėjo pro apatinius tam tikrų frakcijų sietus. Išlaikius 96 h 90°C temperatūros 2,5N koncentracijos šarmo tirpale kvarco, dolomito, kalcito uolienas, jos nesupleišėjo. Tai patvirtino jų stabilumą šarmo tirpale. Siūloma metodika leido išskirti uolienas pagal jų reaktyvumą natūralios granulimetrinės sudėties užpilduose.

5. Užpildų šarminė korozija betone

Skirtingo reaktyvumo uolienos skirtingai elgiasi ir betone. Siekiant tai pademonstruoti, betone sudaryta skysta terpė, kurioje NaOH koncentracija buvo 1N. Tai įgalino suintensyvinti užpildų šarminės korozijos procesus projekcinį stiprumą pasiekusiame betone. Nereaktyvius betono užpildus sudarė stambiakristalio kvarco smėlis ir granito uolienos. Dalis (vienos frakcijos) šių uolienu buvo pakeistos reaktyviomis - opoka ir titnagu. Priklausomai nuo uolienos reaktyvumo keitėsi ir betono plėtimosi deformacijų dydžiai (8 pav.).



8 pav. Betono plėtimosi deformacijų priklausomybė nuo uolienu (užpildų) reaktyvumo

Fig. 8. Concrete expansion depending on rock (aggregates) reactivity

Labiausiai betonas iro, kai reaktyviu SiO₂ užpildu jame buvo submikrokristalis kristobalitas (opoka). Stambios plėtimosi deformacijos pasirodė gana greitai (jau po 2 savaičių nuo inicijavimo pradžios pagal [21] metodiką) ir savo absoliutine reikšme buvo

didžiausios (0,487% po 125 parų). Chalcedonas, kuriame vyravo smulkiakristalis pluoštinis kvarcas, sąlygojo vėlesnius (po 2 mėnesių) užpildų šarminės korozijos procesus, kai po 125 parų betonas išsiplėtė 0,33%. Tokios deformacijos taip pat sąlygojo plyšių atsiradimą. Tuo tarpu smulkiagrūdžiame betone naudojant tik kvarcinį smėlį (kvarco ~ 98%), 1N koncentracijos šarminė terpė nesukėlė reakcijos tarp SiO₂ ir šarmų. Tokio betono plėtimosi deformacijos po 102 parų (pagal [21] metodiką) sudarė tik 0,081% ir jis nebuvo supleišėjęs.

Gauti rezultatai patvirtino, kad betono su reaktyvesnėmis uolienomis (pvz., opoka, sudaryta iš žemos temperatūros kristobalito, turinčio adsorbicinio vandens) plėtimosi deformacijos yra didesnės, lyginant su betonu, pagamintu naudojant tą patį kiekį mažesnio reaktyvumo uolienu (pavyzdžiui, titnago, sudaryto iš smulkiakristalio kvarco).

6. Išvados

1. Reaktyvūs Lietuvos užpildai dažniausiai sudaryti iš žemos temperatūros kristobalito, turinčio adsorbicinio vandens, ir (arba) smulkiakristalės struktūros kvarco mineralų.

2. Pagal SiO₂ kristališkumo laipsnį galima įvertinti santykinę tos pačios cheminės sudėties uolienos reaktyvumą, tačiau tai netaikytina amorfinių ir mišrių SiO₂ atmainų atveju.

3. Polimineralinių (ne vien iš SiO₂) uolienu atveju kristališkumo laipsnio matavimai gali tapti komplikuotais, kai maksimumus SiO₂ rentgenogramose dengia (iškreipia) kitų mineralų maksimumai. Priemaišų pašalinimas fizikiniais ir cheminiais metodais sudėtingas ir ne visada pasiteisina.

4. Taikomuose cheminiuose betono užpildų reaktyvumo tyrimo methoduose neįvertinama reali granulimetrinė sudėtis ir priemaišų įtaka (polimineralinių užpildų atveju) šarminės korozijos vyksmui. Tai įvertina kompleksinė uolienu reaktyvumo šarmuose intensyvinimo ir sietinės analizės tyrimo metodika.

5. Betono plėtimosi deformacijos, esant tam pačiam reaktyviųjų uolienu grūdelių dydžiui ir kiekiui bei korozijai palankioms sąlygoms (išlaikant kitas sąlygas vienodas), yra didesnės reaktyvesnio užpildo atveju.

Literatūra

1. Минералогическая энциклопедия / Под ред. К.Фрея. Ленинград: Недра, 1985. 512 с.
2. Дж. Д. Дена, Э. С. Дена, К. Фрондель. Система минералогий. Том 3. Минералы кремнезема. Москва: Мир, 1966. 430 с.
3. J.B.Jones, E.R.Segnit. The nature of opal. 1. Nomenclature and constituent pleases // Journal of the Geological Society of Australia. Vol. 18, No 1, 1971, p. 57-68.
4. Lietuvos geologija / Sudarė A.Grigelis, V.Kadūnas. Vilnius: Mokslas, 1991. 447 p.
5. В.Н.Иваненко. Строительные материалы и изделия из кремнистых пород. Киев: Будивельник, 1978. 120 с.
6. В.И.Муравьев. Минеральные парагенезисы глауконитовокремнистых формаций. Москва: Наука, 1983. 207с.
7. IARC Monographs on the Evolution of Carcinogenic Risk of Chemicals to Humans. Vol. 42. Silica and Some Silicates. Lyon:World Health Organization, 1987. 289p.
8. J.E.Chisholm. Determination of cristobalite in respirable airborne dust using x-ray diffraction // Analytica Chimica Acta. Vol. 386, No.1, 1994, p. 87-95.
9. Ю.Н.Сеньковский. Использование комплекса некоторых физических методов для выяснения генезиса силицитов // Кристаллохимия минералов и геологические проблемы. Москва: Наука, 1975, с. 206-211.
10. J.V.Sanders. Microstructure and Crystallinity of Gem Opals // American Mineralogist. Vol. 60, 1975, p. 749-757.
11. D.Hoffmann, K.P.Funke. Die infrarot-Spektroskopie als Methode zur Bestimmung der Alkaliempfindlichkeit von Betonzuschlagstoffen // Silikatechnik. Vol. 39, No 10, 1988, p. 341-344.
12. K.J.Murata, M.B.Norman. An index of crystallinity for Quartz // American Journal of Science. Vol. 276, 1976, p. 1120-1130.
13. O.Liutnerova, M.Peterčakova. Relict Opal-CT Lepispheres in Lower Cretaceous Nodular Cherts (Klippen Belt and Central Western Carpathians) // Geologica Carpathica. Vol.45, No.2, 1994, p. 121-128.
14. Г.Липсон, Г.Стилл. Интерпретация порошковых рентгенограмм. Москва: Мир, 1972. 384 с.
15. Н.Р.Klug, Л.Е.Alexander. X-ray diffraction procedures. New York: John Wiley & Sons, 1954. 716 p.
16. ASTM C 289 - 87. Standart Test Method for Potential Reactivity of Aggregates (Chemical Method).
17. A.Gumuliauskas, A. Navickas. Betono užpildų iš Lietuvos žvyrunų užterštumas reaktiškumais priemaisomis // Statybinės medžiagos ir dirbiniai: Respublikinės konferencijos medžiaga. Kaunas: KTU, 1993, p. 139-142.
18. А.Гумуляускас, П.Закарас. Реакционно-способные породы в заполнителях Юрбаркского месторождения // Statybinės medžiagos: Respublikinės konferencijos pranešimų tezės. Kaunas: KPI, 1978, p. 114-115.
19. А.Гумуляускас. Исследование щелочной коррозии Юрбаркских заполнителей // Statybinės medžiagos: Respublikinės konferencijos pranešimų tezės. Kaunas: KPI, 1979, p. 108-109.
20. А.Гумуляускас, Л.Пашкаускайте. Растворимость опоки и кремния Юрбаркского месторождения в щелочной среде // Statybinės medžiagos: Respublikinės konferencijos pranešimų tezės. Kaunas: KPI, 1979, p. 108-109.
21. A.Gumuliauskas, A.Navickas. Natrio hidroksido poveikis cementiniam skiediniui // Statyba ir statybos pramonė: Konferencijos pranešimų medžiaga. Kaunas: Technologija, 1995, p. 87-91.

Įteikta 1996 05 10

INFLUENCE OF STRUCTURAL STATE OF SiO₂ MINERALS ON AGGREGATE REACTIVITY

A. Gumuliauskas, A. Navickas, A. Štuopys

Summary

Interaction of an alkaline medium with a reactive aggregate determines not only characteristics of a liquid medium but also the aggregate reactivity, which depends mostly on rock composition. Reactive Lithuanian aggregates are from quartz minerals of cryptocrystalline structure (chert and flint, Fig. 1 rocks) and from low temperature cristobalite with adsorption water (gaze rocks, Fig. 4). Reactivity of SiO₂ minerals (rocks) was estimated by their origin, chemical-mineralogical composition, crystallinity index (Fig. 2), solubility in an alkaline solution. Shortcomings of these methods were caused by the aggregate polycrystallinity (Fig. 5) and / or inidentity of the investigation conditions to real ones. An integrated method of promotion of the alkaliaggregate reaction with a following sieve analysis was proposed (Fig. 6 and 7). A real granulometrical and chemical-mineralogical composition of the aggregates was estimated by this method. The method was tested with flint, gaze or quartz sand aggregates in a fine-graded aggregate concrete (Fig. 8) with an alkaline medium (1N NaOH). The expansion of a concrete with the gaze aggregates was 1.0-1.5 times larger than with the flint. The expansion of a concrete with the quartz aggregates was insignificant. Concrete expansion with the same size and amount of the reactive rock grains and under favourable conditions to the alkaliaggregate reaction (other conditions were uniform) was greater with more reactive aggregates.

Algirdas GUMULIAUSKAS. Doctor, Associate Professor. Department of Building Materials, Kaunas University of Technology (KTU). Studentų str. 48, 3028 Kaunas, Lithuania. In 1959 Doctor's degree (investigation in calcium silicate concrete technology). In 1961-75 Head of the Concrete laboratory at the Institute of Architecture and Building Construction. In 1979-88 Head of the Building Materials Department at KTU. Research interests: structural, technological and durability investigations of cement concrete and calcium silicate concrete.

Arūnas NAVICKAS. Doctoral student. Department of Building Materials, Kaunas University of Technology (KTU). 48 Studentų St, 3028 Kaunas, Lithuania. Since 1985 he has been working at KTU laboratory of Building Materials. Since 1991 a post-graduate student at KTU. Research interests: durability of concrete, alkali-aggregate reaction.

Arminas ŠTUOPYS. Doctoral student. Department of Building Materials, Kaunas University of Technology (KTU). 48 Studentų St, 3028 Kaunas, Lithuania. Research interests: refractory concrete and other refractories, zeolites and their synthesis from natural and technical glasses or other raw materials (wastes).