

УДК 543.422.8: 548.315: 666.815.4

**МИНЕРАЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ НЕКОТОРЫХ ДРЕВНИХ
СООРУЖЕНИЙ ГАБАЛЫ, ШЕКИ, ГАХА И
КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЙ МЕХАНИЗМ КАРБОНАТИЗАЦИИ
ИЗВЕСТКОВЫХ РАСТВОРОВ**

**М.И.ЧИРАГОВ, И.Н.АЛИЕВА, К.Г.РАГИМОВ,
А.Ф.ШИРИНОВА, Р.Б.МОБИЛИ**
Бакинский Государственный Университет
mchiragov@yandex.ru

В работе установлено, что в строительстве ряда древних сооружений Габалы, Шеки и Гаха в качестве кладочных материалов использованы обкатанные песчаники различного размера и облицовочные камни травертины. По результатам рентгенофазового анализа выявлено, что минеральный состав кладочных растворов состоит, в основном, из кальцита, при этом кварц, полевые шпаты и глинистые минералы использованы как заполнители. Рентгеноспектральным анализом определен оксидный состав минералов и конфигурация анионных групп. Впервые, методом сравнительной кристаллохимии установлен структурный механизм твердения известковых растворов в процессе длительной карбонатизации.

Ключевые слова: минеральный состав, известковые растворы, карбонатизация

Азербайджан богат древними строительными сооружениями и историческими памятниками. Их исследование является основной целью данной работы. Современными комплексными физико-химическими методами изучен минеральный состав вяжущих растворов и строительных материалов и с учетом структурных особенностей выявлен кристаллохимический механизм процесса твердения. Данными исследованиями могут быть получены следующие результаты: установление фазовых составов вяжущих материалов и на их основе изготовление рецептов для реставрации древних памятников, выявление методов изготовления вяжущих материалов, использованных в древних сооружениях; установление кристаллохимического механизма процессов твердения и проявления вяжущих свойств; уточнение возраста древних памятников современными физико-химическими методами.

Следует отметить, что при строительстве некоторых древних сооружений Азербайджана – памятников Карабаха использованы гажевые растворы, а крепостей Абшерон и Гюлистан, памятника пос. Ходжалы - из-

вестковые растворы с добавкой кварца и полевых шпатов (1, 2).

Объектами исследования являются некоторые древние сооружения Габалинского, Шекинского и Гахского районов Азербайджана. В настоящей работе представляются результаты рентгенофазового, рентгено-спектрального и инфракрасного спектрального анализов строительных материалов и кладочных растворов следующих древних памятников: I. Древний городок Габала. II. Албанские памятники (Габала, пос. Нидж): 1. Чотари – XVII в.; 2. Гой – XIX в.; 3. Булун – XIX в. III. Мавзолей Хазра: 1. Шейх Бадраддин – 1446 г (XV в.); 2. Шейх Мансур – XVI в.; 3. Шейх Мухаммед – XV в.; 4. Без имени – XIV в. IV. Албанские памятники Шеки: 1. Памятник Киш; 2. Комплекс памятников Зайзит.

V. Гахский район: 1. Древние памятники Гум – VI в.; 2. Исторические памятники с. Илису.

Рентгенофазовый анализ проводился на современном дифрактометре D8ADVANCE типа (BRUKER). Режим работы: 40 кV, 40 mA; CuK_{α} - излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, Ni - фильтр; $5^{\circ} < 2\theta < 80^{\circ}$; $T = 20^{\circ} \text{ C}$. Полученные дифрактограммы обработаны в новом автоматическом режиме программами EVA и TOPAZ. В результате этого установлены значения $\frac{d}{n}$ и интенсивности дифрагированных лучей / 3 /. Рентгеноспектральный анализ проводился на современном спектрометре WORIBAX-GT-7000, а ИКС анализ на спектрометре Varian 640 – IR FT-IR. Для этого из кладочных растворов и строительных материалов различных старинных сооружений Габалинского, Шекинского, Гахского районов было взято более 50 образцов, установлены их минеральные составы, формы распределения редких элементов и структурная конфигурация анионных групп.

Анализ образцов был проведен по вышеуказанной схеме:

I. Древний городок Габала. Расшифровкой дифрактограммы определен минеральный состав вяжущих (К-13, К-19, К-22) и строительных материалов (К-12, К-18, К-15). Состав вяжущих материалов: кальцит $CaCO_3$ [3.041 (10), 2.091 (7), 1.914 (8), 1.831 (9) (Å)], кварц SiO_2 [3.344 (10), 1.819 (9), 2.282 (7), 2.455 (5)], анортит $(Ca_{0.98}Na_{0.02})(Al_{1.98}Si_{0.02})Si_2O_8$ [3.208 (10), 2.499 (7), 1.829 (6), 1.739 (5) (Å)], наблюдаются слабые дифракционные линии монтмориллонита $(Na, K)_{0.5}(Al, Fe, Mg)(Si, Al)Si_3O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$ и гипса - $Ca(SO_4) \times 2H_2O$. Основной состав кладочных растворов: карбонат кальция, который является продуктом процесса карбонатизации портландита $Ca(OH)_2$. Кварц входит в состав песчаников в мелкозернистой форме и присутствует в качестве наполнителя. В незначительных количествах присутствуют другие породообразующие минералы. Строительные материалы, в основном, состоят из обкатанных песчаников, а в качестве облицовочных материалов использованы травертины. Минеральный состав строительных материалов, в основном, кварц, ортоклаз - $KAlSi_3O_8$,

албит - $NaAlSi_3O_8$, в незначительном количестве кальцит. В строительстве также использованы красные кирпичи, в которых присутствуют высоко-температурный кварц, кальцит, полевые шпаты, в незначительном количестве другие породообразующие силикаты.

II. Албанские памятники (пос. Нидж). Изучен минеральный состав трех Албанских церквей – Чотари, Гой и Булун. В сооружениях церкви Чотари использованы кладочные растворы (К-1, К-3, К-6). Рентгенодифрактометрическим методом установлен минеральный состав, где встречается, в основном, кальцит, также в малом количестве кварц, ортоклаз, монтмориллонит, иллит, полевые шпаты. В церкви Чотари фазовый состав «священного камня» представлен кварцем, в малом количестве кальцитом и полевым шпатом.

В церкви Гой изучены четыре образца из кладочных растворов колонок и подоконников. Кладочные растворы подколонки отличаются от вяжущих материалов в колонке. Первый образец (К-7) состоит из чистого кальцита, в незначительном количестве наблюдается монтмориллонит. Минеральный состав второго (К-3) представлен, в основном, кварцем, кальцитом, полевым шпатом, иллитом и монтмориллонитом. Дифрактограммы образцов (К-5, К-6), взятых из подоконника и между окнами идентичны. Их состав состоит из кальцита, в незначительном количестве кварца, монтмориллонита - $14A - Na_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O$, анортита и гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

Кладочные растворы, взятые из нижней части стены с дверью, из колонны и из стены церкви Булун имеют одинаковые дифракционные картины (К-31, К-32, К-34). Основную часть составляют кальцит, кварц, в минимальном количестве имеется албит, каолинит - $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$ и монтмориллонит. Источником полевых шпатов в составе кладочных растворов являются строительные материалы. Из дифрактограммы образца, взятого из нижней части строительного материала, т.е. травертина установлено, что основная масса представлена кальцитом (К-33), наблюдаются следы монтмориллонита. По дифрактограммам красных кирпичей, взятых из церкви Булун (К-35), определен минеральный состав, представленный кварцем, ортоклазом - $KAlSi_3O_8$ и полевыми шпатами.

III. Мавзолей Хазра

В комплекс Хазра входит четыре мавзолея. Как отмечают старые жильцы поселка, в 1969-70 годах мавзолей реставрирован мастерами армянской национальности. Стены мавзолея изнутри и снаружи покрыты новыми облицовочными камнями, древние надписи уничтожены и «сундуковые могилы» разбросаны вокруг мавзолея. По дифрактограммам образцов К-24, К-25, установлено, что минеральный состав в основной массе составляет кальцит, в меньшем количестве присутствует кварц.

Методом рентгеноспектрального анализа изучен оксидный состав четырех образцов (К-12, К-18, К-19, К-22) (табл.1).

Таблица 1

Результаты рентгеноспектральных анализов

№ пробы	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO	Fe ₂ O ₃	пр. компон.
К 12	2.27	1.55	7.56	49.17	0.11	3.87	15.99	1.27	0.072	6.25	11.43
К 18	2.45	1.89	6.75	51.44	0.11	3.15	23.08	0.81	0.087	5.83	4.13
К 19	0.67	0.78	0.39	12.54	0.12	0.75	54.73	0.01	0.17	4.59	29.81
К 22	0.71	0.84	2.20	28.87	0.12	4.30	42.44	0.14	0.078	4.49	22.62

Примечание: К-12 – образец строительного материала их древнего города Габала; К-18 – образец строительного материала из нижней части двери замка древнего города Габала; ; К-19 – образец кладочного раствора древнего города Габала (взятый с поверхности); К-22 образец кладочного раствора (измененные формы) древнего города Габалы.

Сопоставлением оксидного состава (табл.1) с дифрактометрическими данными установлено, что минеральный состав строительных материалов состоит, в основном, из обкатанных песчаников (кварц), в минимальном количестве кальцита и *Na*- и *K*- полевых шпатов. В незначительном количестве встречаются *Fe*- монтмориллонит и иллит (К-12, К-18). Минеральный состав кладочных растворов (К-19, К-22) представлен кальцитом, в качестве наполнителя встречается кварц, в наименьшем количестве *Fe*- монтмориллонит. Мало распространенные металлические элементы *Mg, Ti, Fe, Mn, Co, Ni* образуют изовалентное или гетеровалентное изоморфное замещение.

IV. Албанские памятники Шеки.

Рентгенодифрактометрическим анализом установлено, что фазовый состав кладочных растворов, взятых из фундамента и наружной части памятника Киш (Sk-2, Sk-3) не отличаются. Основной минеральный состав вяжущих материалов представлен кальцитом, который составляет 78.01% от общей массы. Рентгеноспектральным анализом определен химической состав минерала – Ca_{0.97}Mg_{0.03}CO₃. Незначительное замещение атомов кальция атомами магния сопровождается уменьшением параметра ячейки $c=16.9884(4) \text{ \AA}$. Кварц составляет 15.18% от общей массы. Содержание полевых шпатов, глинистых минералов и прочих компонентов составляет 6.82%. Минеральный состав кладочных растворов комплекса памятников Зайзид (Sz-1, Sz-2, Sz-3) почти идентичен памятникам Киш, где в основной массе количество кальцита – 83.84, кварца - 11.16, а содержание прочих силикатных компонентов составляет 5%.

V. Древние памятники Гаха.

1. Древний памятник Гум (VI в). Минеральный состав кладочных растворов, в основном, представлен кварцем (60%) и кальцитом (40%) (Qm-1, Qm-2), в незначительном количестве присутствуют силикатные минералы.

2. Исторические памятники с. Илису. Установлено, что основную массу раствора составляют кальцит – 62%, кварц – 33.1%, Na – алюмосиликат – Na_{2.02}Al₂Si_{4.7}O₉₈ – 2.8% и в незначительном количестве другие Ca-силикаты.

Для уточнения состава строительных растворов и конфигурации анионных групп в образцах кладочных растворов из древних памятников Габалы, Шеки и Гах, был использован метод инфракрасной спектроскопии. В результате установлено, что образцы из старого города

Габалы (К – 15, 19, 20), Шеки (древнее сооружение Зайзид Sz – 1, 2, 4; старинная церковь Киш Sk – 2, 3) и Гаха (церкви Гум Qm – 1, 3) по распределениям полос поглощения не отличаются.

В спектральных данных выявлено, что колебание (ν_1) не активно. Наблюдаются колебания в плоскости 874 см^{-1} и вне плоскости 712 см^{-1} , из них первый соответствует симметричному (ν_2), а второй асимметричному (ν_4) деформационному колебанию (C–O). Широкие полосы поглощения наблюдаются в интервале $1425\text{-}1445 \text{ см}^{-1}$, который соответствует симметричному и асимметричному (ν_3) валентным колебаниям (C – O). Во всех образцах выявленные полосы поглощения 1040 см^{-1} , 799 см^{-1} , 525 см^{-1} и 465 см^{-1} соответствуют валентным и деформационным колебаниям (Si–O–Si) в строениях кварца.

Таким образом, можно сделать вывод, что в строительстве древних сооружений Габалы, Шеки и Гаха, в качестве вяжущих материалов использованы известковые растворы с кварцем и полевыми шпатами в качестве наполнителя. Составы изученных образцов позволяют считать, что продукты химического взаимодействия (между вяжущим, наполнителем и углекислым газом) связаны с процессами карбонатизации.

Известно, что в карбонате кальция для появления вяжущих свойств, необходимо образование извести - CaO при высоких температурах, т.е.

$\text{CaCO}_3 \xrightarrow{t^0} \text{CaO} + \text{CO}_2$. Далее в водной среде $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$ формируется портландит, который обладает вяжущими свойствами. Портландит был использован в сооружениях представленных древних памятников, который в процессе длительного твердения превратился в кальций карбонат $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (за счет атмосферного газа CO_2). Немалый интерес представляет кристаллохимический механизм этого процесса. Для этого необходимо на атомном уровне проанализировать структурный тип NaCl , так как кальцит и известь образуют структуру типа NaCl . Следует отметить, что в структуре извести CaO однородность расстояний $\text{Ca} - \text{O}$ и $\text{O} - \text{O}$ обеспечивает высокую упорядоченность распределения анионов и образуется высокосимметричная кубическая гранецентрированная ячейка. А в структуре кальцита в CO_3 группе расстояния $\text{O} - \text{O} = 2.22 \text{ \AA}$, в Ca-октаэдре расстояние O-O, равно 3.19 \AA и 3.41 \AA , $\text{Ca} - \text{O} = 2.36 \text{ \AA} / 4, 5 /$. Из-за неоднородности расстояний анионы не образуют плотнейшую упаковку и это сопровождается уменьшением степени упорядоченности анионов. В результате кубическая ячейка деформируясь вдоль одной из осей третьего порядка, превращается в ромбоэдрическую ячейку (рис. 1 б). В структуре кальцита каждый атом кислорода связан с одним атомом углерода и двумя атомами кальция из смешанных катионных слоев (рис. 1 а). Как отметили выше, при температуре 550^0C кальцит разлагается на поликристаллический агрегат из мелких зерен извести. Это связано со структурным родством двух фаз, у которых катионные подрешетки почти одинаковые. В обеих структурах расстояние $\text{Ca} - \text{Ca}$ приблизительно равно - 3.40 \AA . Структурное подобие кальцита и

известии отражается на рис.1 б, в, где представлены проекции структур на плоскость, перпендикулярную кристаллографическим осям $[111]_{CaO}$ и $[0001]_{CaCO_3}$. С выделением CO_2 упорядоченность распределения анионов увеличивается и, в результате, структура кальцита трансформируется в ионную структуру CaO , где электронейтральность структуры обеспечивается одинаковой координацией катиона и аниона (расстояние $Ca - O = 2.405 \text{ \AA}$, сумма ионных радиусов $R_{Ca^{2+}} + R_{O^{2-}} = 1.04 + 1.36 = 2.40 \text{ \AA}$) (рис. 1 г). В водной среде известь превращается в портландит, где атом кислорода гетеровалентно замещается $(OH)^-$ - группой.

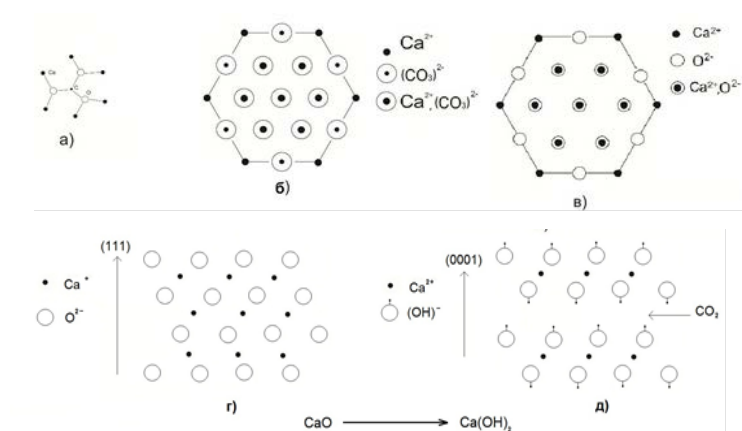


Рис. 1. Структурный фрагмент кальцита (а); структура кальцита в проекции на плоскость, перпендикулярную оси (0001) (б); структура извести (CaO) в проекции на плоскость, перпендикулярную оси (111) (в); в структуре (CaO) четырехслойная плотнейшая упаковка (г); в структуре портландита двухслойная плотнейшая упаковка (д).

В структуре последнего координация катиона сохраняется. Для обеспечения электронейтральности структуры каждая $(OH)^-$ - группа связывается с тремя атомами кальция, в результате формируется триоктаэдрический слой, где анионы образуют двухслойную плотнейшую упаковку, в которой половины октаэдрических пустот заполнены атомами кальция (рис.1 д). Таким образом, образуется слоистый структурный тип, с которым связано ценное вяжущее свойство портландита. Портландит при длительном процессе твердения, за счет атмосферного газа CO_2 , превращается в кальций карбонат, который является продуктом процесса карбонатизации.

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда Развития Науки при Президенте Азербайджанской Республики. Грант № EIF – 2011-1(3)-82/42/2

ЛИТЕРАТУРА

1. Теймуров Г.С., Чирагов М.И., Мамедов Х.С. О гидравлической активности полуводного гипса. Неорганические матер., 1982, т.18, №1, с.202-204.
2. Аллахвердиев К.М., Теймуров Г.С., Чирагов М.И. Изучение фазового состава кладочных растворов некоторых сооружений старого Баку. Азербайджанский химический журнал. 1983, №1, с.115-120.
3. Moropoulou A., Bakolas A., Bisbikon K. "Characterization of Ancient, Byzantine and Later Historic Mortars by Thermal and X-ray Diffraction Techirques". Thermochi Acta, 1995, 269-270, p.779-795.
4. Ambers J. Stable carbon isotope ratios and their relevance to the determination of accurate radiocarbon dates for lime mortars. Journal of Archaeological science, 1987, 14, p.569-576.
5. Vikki Chu, Lior Regev, Steve Weiner, Elisabetta Boaretto. Differentiating between anthropogenic calcite in plaster, ash and natural calcite using infrared spectroscopy: implications in archaeology. Journal of Archaeological science, 2008, 35, p.905-911.

QƏBƏLƏ, ŞƏKİ VƏ QAXIN BİR SIRA QƏDİM TİKİLİLƏRİNİN İNŞAAT MATERİALLARININ MİNERALOJİ-GEOKİMYƏVİ XÜSUSİYYƏTLƏRİ VƏ ƏHƏNG MƏHLULLARININ KARBONATLAŞMASININ KRİSTALLOKİMYƏVİ MEXANİZMİ

M.İ.ÇİRAQOV, İ.N.ƏLİYEVƏ, K.Q.RƏHİMOV, A.F.ŞİRİNOVA, R.B.MOBİLİ

XÜLASƏ

İşdə Qəbələ, Şəki və Qax ərazilərindəki bir sıra qədim abidələrin tikintisində hörgü materialı kimi müxtəlif ölçülü qum daşlarından və üzlük daşları travertinlərdən istifadə olunduğu müəyyən edilmişdir. Rentgen faza analizlərinin nəticəsində hörgü bağlayıcıları kimi əsasən kalsium karbonatdan istifadə olunduğu, doldurucu komponentlərin kvars, çöl şpatları və gil minerallarından ibarət olduğu aşkar edilmişdir. Rentgen spektral analiz nəticəsində mineralların oksid tərkibləri müəyyən edilmiş, anion qruplarının konfigurasiyaları təyin edilmişdir. İlk dəfə olaraq müqayisəli kristallokimya üsulu ilə uzunmüddətli karbonatlaşma prosesində bağlayıcılıq xüsusiyyətlərinin yaranmasının quruluş mexanizmi verilmişdir.

Açar sözlər: mineral tərkibi, əhəng məhlulları, karbonatlaşma

MINERALOGICAL AND GEOCHEMICAL CHARACTERISTICS OF BUILDING MATERIALS OF SOME ANCIENT CONSTRUCTIONS IN GABALA, SHAKI, GAKH AND CRYSTAL CHEMICAL MECHANISM OF CARBONATISATION OF LIME MORTAR

M.İ.ÇİRAQOV, İ.N.ƏLİYEVƏ, K.Q.RƏHİMOV, A.F.ŞİRİNOVA, R.B.MOBİLİ

SUMMARY

The paper has revealed that run-sands of different sizes and facing stones of travertine were used as masonry materials in the construction of a number of ancient buildings in Gabala, Shaki, Gakh. According to the results of X-ray analysis, it has been established that the mineral composition of masonry solutions consists mainly of calcite, quartz, feldspar and clay minerals used as fillers. The oxide compositions of minerals and the configuration of the anionic groups were determined as the results of X-ray analysis. First, the structural mechanism of hardening of lime mixtures during prolonged carbonation was established by the method of comparative crystal chemistry.

Key words: mineral composition, lime mixtures, carbonation

Поступило в редакцию: 16.01.2013 г.

Подписано к печати: 06.03.2013 г.