

# Latvijas atradņu kvarca smiltis kā pucolāna piedeva betonam

Janina Setina<sup>1</sup>, Vasilijs Akishins<sup>2</sup>, Alona Gabrene<sup>3</sup>, Ieva Ose<sup>4</sup>,  
<sup>1,3,4</sup>Rīga Technical University, <sup>2</sup>AS "Valmieras Stikla šķiedra"

**Kopsavilkums.** Pētītas Latvija devona (Bāles atradne) un juras perioda (Skudras atradne) kvarca smiltis kā dispersās pucolāna piedevas betonam. Veikta abu atradņu smilšu smalcināšana ūdens vidē, noteikts mineralogiskais, granulometriskais sastāvs un morfoloģija pirms un pēc smilšu smalcināšanas. Analizēta un izvērtēta dažāda granulometriskā sastāva smilšu pucolānu reakcijas aktivitāte, nosakot to kā brīvā kalcija hidroksīda daudzumu šķīdumā. Analizēts cementa pastas hidratācijas process atkarībā no Skudras un Bāles atradņu kvarca smilšu dispersitātes un apstrādes laika. Konstatēts, ka augstas dispersitātes Latvijas kvarca smiltīm piemīt pucolāna īpašības, tās veicina cementa pastas hidratācijas procesu un kristālisko kalcija hidrosilikātu veidošanos.

**Atslēgas vārdi:** pucolāna aktivitāte, kvarca smiltis, ķīmiskais, mineralogiskais sastāvs, dispersitāte.

## I. IEVADS

Smiltis ir viena no visizplatītākajām minerālām izejvielām Latvijā. Agrāk veiktā Latvijas devona un juras perioda kvarca smilšu ķīmiskā un granulometriskā sastāva analizē, salīdzinot Ziemeļeiropas un Baltijas reģiona kvarca smilšu atradnes un uzņēmumus, kas sagatavo kvarca smilšu izejvielu stikla rūpniecībā, secināts, ka Latvijas kvarca smiltis pēc krāsojošo piemaisījumu samazināšanas, t.i., veicot bagātināšanu, ir perspektīvas pielietošanai stikla rūpniecībā [1,2]. Augstais SiO<sub>2</sub> saturs un spēja vienkārši tās bagātināt ļauj prognozēt arī kvarca smilšu pielietošanu citās nozarēs, piemēram, būvmateriālu ražošanā.

Betons ir otrs visvairāk patērētais materiāls uz planētas. Tā galvenās sastāvdaļas ir saistviela (cements), rupjās un smalkās pildvielas un piedevas. Betona ražošanā dažādas dispersitātes smiltis izmanto gan kā pildvielas, gan kā aktīvas pucolāna piedevas, to piedeva ir neatņemama betona sastāvdaļa [3-6].

Cementa izgatavošanas procesa lielās energoietilpības dēļ rodas 5-10% no pasaules kopējiem CO<sub>2</sub> izmešiem. Tādēļ pētījumi par jaunu, mazāk energoietilpīgu betonu, kurā galvenā sastāvdaļa ir cements, radīšanu ir sevišķi aktuāli. Viens no šādas problēmas risinājuma veidiem ir cementa satura samazināšana betonā, aizstājot to ar mazāk energoietilpīgiem cementējošiem materiāliem, piemēram, dispersām piedevām - smiltīm ar pucolāna īpašībām. Pucolānu piedevas pievieno betonam salīdzinoši lielos daudzumos, parasti robežās no 20 līdz 70% no kopējās cementa masas [7].

Jāatzīmē, ka pucolāna īpašības piemīt arī materiāliem, kuri tiek uzskatīti par industriālajiem atkritumiem, kā domnu sārņi, elektrofiltu putekļi, stikls, biomasas pelni, minerālās izejvielas [8-10].

Dispersu pucolāna piedevu izmantošana palielina betona homogenitāti, ilgmūžību, iestrādājamību un stiprību. Nepieciešamo disperso piedevu daudzumu nosaka tā daļiņu morfoloģija, dispersitātes pakāpe. Smalkās piedevas, tai skaitā materiāli ar pucolāna īpašībām, gan paaugstina betona cementējošās īpašības, gan darbojas kā poru aizpildītāji. Pēdējos 50 gados ir veikti daudzi pētījumi, kas saistīti ar pucolānu izmantošanu un piedevu dispersitāti (nanodaļiņu izmantošanu betona izgatavošanā) [11,12]. Betona maisījumā pucolānu piedeva palielina SiO<sub>2</sub> daudzumu, kas reaģē ar hidratācijas procesā cementā radušos Ca(OH)<sub>2</sub>, veidojot silikātus, savukārt šo daļiņu nano- un mikro- izmērs palielina īpatnējo virsmu [7,13].

Pucolāns ir silikātus vai alumosilikātus saturošs materiāls, kuram piemīt nelielas cementējošās īpašības, bet, kas dispersā veidā – un klātesot mitrumam – ķīmiski reaģē ar kalcija hidroksīdu, veidojot savienojumus ar cementējošām īpašībām – grūti šķīstošus kalcija silikātus; tāpat var veidoties citi cementa materiāli atkarībā no pucolānu sastāva [12]. Mūsdienās visbiežāk izmantotie pucolāni ir vieglie pelni, *silica fume* – smalki dispersais silīcija dioksīds (mikrosilika), metakaolīns ar augstu reaģētspēju, granulētie domnas sārņi un citi materiāli [14,15].

Dabā sastopamam pucolānam piemīt vairāk vai mazāk cementējošās īpašības, bet bāziskā vidē pēc 28 dienām pucolāns uzrāda labākas cementējošās īpašības. Pieaugošā stiprība tiek izskaidrota ar silīcija dioksīda reakciju ar kaļķiem, kuras rezultātā veidojas sekundārās cementa fāzes (kalcija silikāta hidratācija ar zemu Ca/Si attiecību) un pakāpeniskais īpašību (stiprības) uzlabojums parādās parasti pēc 7 dienām. Stiprības attīstības pakāpe ir atkarīga no pucolānu ķīmiskā sastāva: jo augstāks ir silīcija dioksīda un alumīnija oksīda saturs un amorfās daļas tajā, jo labāk noris pucolānu reakcijas un ātrāk materiāls uzrāda augstu stiprību [13].

Pucolānu piedevas var darboties 3 veidos: 1) kā pildviela – šīs piedevas/piemaisījumi ir smalkāki nekā cements, tāpēc, pievienojot tās betonam, tiek aizpildītas mazās poras, kas ir vakantas; 2) kā smalka aktīva piedeva – tās paātrina hidratācijas procesu; 3) kā pucolāns – notiekot pucolānu reakcijai [7].

Pucolānu materiāliem tiek uzstādītas vairākas prasības:

- tiem ir jāsaturs ķīmiski reaģētspējīgi silikāti vai alumosilikāti;
- daļiņām jābūt smalkām, lai nodrošinātu pietiekamu virsmas laukumu cietvielu reakciju norisei (piedevu normālais virsmas laukums ir > 300 m<sup>2</sup>/kg);

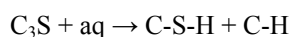
- daļiņām jāreaģē ar cementa sastāvdaļu kalcija hidroksīdu, veidojot savienojumus (kalcija hidrosilikāta gēls, kalcija alumosilikāti u.c.), kuriem piemīt cementējošas īpašības [12].

Lielākā daļā darbu ir norādīts, ka maksimālais daļiņu lielums nedrīkst pārsniegt 45µm. Tomēr, lai savlaicīgi notiktu reakcija starp Ca(OH)<sub>2</sub> no cementa un SiO<sub>2</sub> vai alumosilikātiem no pucolāna, ir nepieciešama daļiņu dispersitāte pat 10..35µm [12, 13].

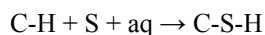
Cietējot betonam, no cementa izdalās kaļķis, kas reaģē ar silīcija dioksīdu, veidojot silikātus vai alumosilikātus. Pamatpildviela betona sastāvā ir dažāda granulometriskā sastāva smiltis, kuras galvenā sastāvdaļa ir silīcija dioksīds. Samazinātā zemā virsmas laukuma dēļ silīcija dioksīds lēni reaģē ar kaļķi, tā rezultātā uz smilšu graudiņu virsmas veidojas gēls. Šim gēlam piemīt spēja augt, izplesties, un sākuma stadijā tas ir pozitīvi, jo tiek aizpildītas betona tukšās poru vietas, tādējādi novēršot ūdens iekļūšanu un materiāla degradēšanos. Problēma sākas, palielinoties gēla apjomam, kas ir izveidojies pēc betona sacietēšanas. Tas parasti notiek, ja izmanto liela izmēra pucolāna daļiņas. Ņemot vērā salīdzinoši nelielo kopējo agregātu virsmas laukumu vai lielu pucolānu daļiņu izmēru, kā arī lēno reakcijas ātrumu starp kaļķi un silīcija dioksīdu, lielākā gēlu daļa tiek iegūta pēc betona sacietēšanas. Rezultātā iespējama postoša spiediena uzkrāšanās, kas var lēni iznīcināt betonu. Lai to novērstu, pucolāniem ir jābūt ļoti smalkiem (<10 µm), lai nodrošinātu lielākās gēlu daļas veidošanos pirms betona sacietēšanas. Izvēloties optimālu pucolāna daudzumu ar atbilstošu daļiņu izmēru, tiek panākta betona masas laba sajaukšanās, tiks iegūts sabalansēts un ūdensnecaurlaidīgs mākslīgais akmens [12,13].

Pucolānu reakcijā kaļķis, kas ir izveidojies C<sub>3</sub>S (3CaO·SiO<sub>2</sub>) un C<sub>2</sub>S (2CaO·SiO<sub>2</sub>) hidratācijas laikā, pārveidojas kalcija silikāta hidratā (C-S-H). Šī reakcija notiek 2 stadijās:

1) cementa hidratācija, kuras laikā veidojas Ca(OH)<sub>2</sub>



2) pucolānu reakcija, veidojas kalcija silikāta hidratā



Pucolānu reakcijas ir lēnas, tāpēc betona stiprības attīstības un hidratācijas siltuma pakāpe, kas saistīta ar šo reakciju, arī ir zema. Dažos avotos ir minēts, ka temperatūras pieaugums var paātrināt pucolānu reakciju un attiecīgi arī stiprības attīstību. Pateicoties pucolānu reakcijām, CH ar zemu blīvumu pārveidojas CSH ar lielāku blīvumu un lielas poras tiek aizpildītas, paliekot porām ar mazāku diametru [16].

Pētot pucolānu reakciju mehānismu, par pucolānu piedevu izmantojot, piemēram, mikro- vai nano- izmēra SiO<sub>2</sub>, noskaidrots, ka pirmajā stundā, SiO<sub>2</sub> saskaroties ar kaļķiem ūdens klātbūtnē, uz silīcija dioksīda daļiņu virsmas izveidojas gēls, kas ir bagāts ar silīciju un satur maz kalcija. Pēc kāda laika uz silīcija dioksīda virsmas izveidotais gēls sāk šķīst un reaģē ar kalcija hidroksīdu, veidojot kalcija silikāta hidratātus. Betona izstrādes procesā cementa klātbūtnē iepriekš minētais mehānisms kļūst sarežģītāks. SiO<sub>2</sub> uzsūc kaļķos esošo ūdeni,

veido ar silīciju bagātu gēlu un patērē lielāko daļu no pieejamā ūdens. Betonā bez piedevām porās pēc 3 stundām veidojas atsevišķi kalcija hidroksīda kristāli, bet, izmantojot pucolānu piedevas, izveidojies kaļķis reaģē ar silīciju bagāto gēlu, rezultātā veidojas kalcija hidrosilikāti, kurus raksturo augstākas cementējošās īpašības kā kalcija hidroksīdam. Kopējā pucolānu aktivitāte ir saistīta ar silikātu un alumosilikātu saturu amorfajā fāzē, kā arī ar materiālu virsmas laukumu [18].

Dotā darba mērķis – izvērtēt iespēju izmantot Bāles un Skudru atradņu kvarca smiltis kā pucolāna piedevas betonam.

## II. MATERIĀLI UN METODES

Darbā izmantotas divu atradņu smiltis: Juras perioda Skudras atradnes un devona perioda Bāles atradnes kvarca smiltis.

Veikta abu atradņu smilšu smalcināšana, izmantojot planetārās dzirnavas. Malšanas režīmi: 4...6 stundas ūdenī. Apzīmējumi: Bāles atradnes smiltis B-4, B-6; Skudras atradnes smiltis S-4, S-6.

Smilšu granulometriskais sastāvs noteikts, izmantojot lāzera granulometriju iekārtu CILAS 930 Naβ, mērīšanas diapazons 0.20 – 500 µm.

Kvarca smilšu aktīvās virsmas mērījumiem pēc malšanas izmantots slāpekļa adsorbcijas porozimētrs "Nova 1200 E-Series, Quantachrome Instruments" (porām no 0,35-200 nm).

Betona paraugu sagatavošanai izmantots „Aalborg” firmas baltais cements – CEM I 52,5 R. Cementam pievienots 20% malto smilšu, paraugi pētīti pēc 60 dienu hidratācijas ūdenī. Darbā izmantoto paraugu izmēri: 40x40x40 mm. Apzīmējumi: paraugi ar Bāles atradnes smiltīm BH- 4, BH- 6, ar Skudras atradne smiltīm SH- 4, SH- 6.

Pucolānu reakcijas aktivitāte novērtēta, analizējot brīvā kalcija hidroksīda (CH) daudzumu šķīdumā [15-16]. Darbā izreaģējušā pucolāna daudzums tika noteikts, izšķīdinot paraugu sālsskābē (šajā pārbaudē viss, izņemot neizreaģējušo pucolānu, tiek sadalīts pa komponentēm, atbilstoši Massazza M.F. izstrādātajai metodei) [15-18].

Analīzes gaita:

1. Sagatavo kalcija hidroksīdu Ca(OH)<sub>2</sub> – 10g Ca(OH)<sub>2</sub> izšķīdina 200ml H<sub>2</sub>O, sakrata un iztur 24 stundas, nofiltrē.
2. Sešās koniskās kolbās iesver pa 1g pucolāna parauga, pievieno 100 ml nofiltrēta Ca(OH)<sub>2</sub>.
3. Analizējamās Ca(OH)<sub>2</sub> šķīdumus ar disperso SiO<sub>2</sub> maisot iztur 3, 24 stundas, 3, 7, 14, 28 dienas.
4. Pēc attiecīgā izturēšanas laika analizējamo šķīdumu nofiltrē un nosaka kalcija daudzumu šķīdumā.
5. Kalcija noteikšanas analīzes gaita: 25ml analizējamā šķīduma pievieno 50ml H<sub>2</sub>O un indikatoru fenolftaleīnu (bezkrāsains pie pH <8, rozā krāsa pie pH>8) un titrē ar 0,1N HCl, līdz rozā krāsas šķīdums kļūst bezkrāsains. Parāli veic trīs analīzes katram paraugam.
6. Ca(OH)<sub>2</sub> šķīdumam veic tukšo mēģinājumu, nosakot kalcija daudzumu tajā.

Pucolāna aktivitāti izsaka kā CaO daudzuma samazināšanos šķīdumos, salīdzinot ar tukšo analīzi:

$$CaO = (V_1 - V_0) \cdot T_1 \cdot k \cdot B \cdot 100/m, \text{ kur}$$

$V_1$  – titrēšanai izlietotās HCl daudzums šķīdumam ar  $\text{SiO}_2$ , ml  
 $V_2^0$  – tukšā mēģinājuma titrēšanā izlietotās HCl daudzums, ml  
 $T_1$  – 0,1N HCl titrs CaO (0.0028)

$k$  – korekcijas koeficients sālskābes šķīduma koncentrācijas precizēšanai

$B$  – visa analizējamā šķīduma tilpuma attiecība pret CaO noteikšanai ņemtā šķīduma tilpumu, ml

$m$  – analizējamā parauga iesvars, g.

Noteikts kristālisko fāžu sastāvs, izmantojot rentgenstaru difraktometru Rigaku Ultima<sup>+</sup> ar  $\text{Cu}_{K\alpha}$  starojumu. Rentgenogrammas identificētas, izmantojot PDF-4+ 2012 Sleve datu bāzi.

### III. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

#### A. Skudras un Bāles atradņu kvarca smilšu raksturojums

Iepriekšējos izpētes darbos [1,2] veiktā ķīmiskā analīze parādīja, ka Skudras un Bāles atradņu smiltis raksturo augsts  $\text{SiO}_2$  saturs - līdz 98%, bet daļiņu izmērs ir 0,1-0,5 mm robežās.

Apstrāde ūdenī planetārās dzirnavās Skudras atradnes smiltīm paaugstināja  $\text{SiO}_2$  saturu līdz > 99%, vienlaicīgi, samazināja  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  daudzumu. Bāles atradnes smiltīm novēroja nelielas dzelzs satura izmaiņas, bet  $\text{SiO}_2$  saturs praktiski palika nemainīgs. Ķīmiskā analīze norādīja uz atšķirīgu piemaisījumu raksturu šīm atradņu smiltīm. Noskaidrots, ka Skudras atradnes smiltīm raksturīgs virsmas piemaisījumu veids.

Mazgāšanas laikā ūdenī smilšu izejmateriāla graudiņi ne tikai tika atbrīvoti no virsmas piemaisījumiem, bet arī būtiski mainījās granulometrija un daļiņu konfigurācija.

Skudras un Bāles atradņu kvarca smiltis pēc apstrādes ūdenī un malšanas planetārajās dzirnavās var sasniegt pucolāna piedevas mikrosilikas dispersitāti, t.i., 30 - 450 nm un aktīvo virsmu 7 – 8,5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

Latvijā betona ražošanā visplašāk pielietotā pucolāna piedeva ir mikrosilika ar dispersitāti 30 - 450 nm un aktīvo virsmu 7 – 8,5  $\text{m}^2/\text{g}$ . Skudras un Bāles atradņu kvarca smiltis pēc apstrādes ūdenī un malšanas planetārajās dzirnavās var sasniegt mikrosilikas dispersitāti.

Agrāk veiktā Bāles un Skudras atradņu smilšu granulometriskā izpēte parādīja, ka abas atradnes pieder pie vidējās un smalkās frakcijas smilšu atradnēm, tām raksturīgs neliels smalkās frakcijas daudzums <0,25 %, bet Bāles smiltīm rupjā frakcija >1 mm ir 0,85% [2,19].

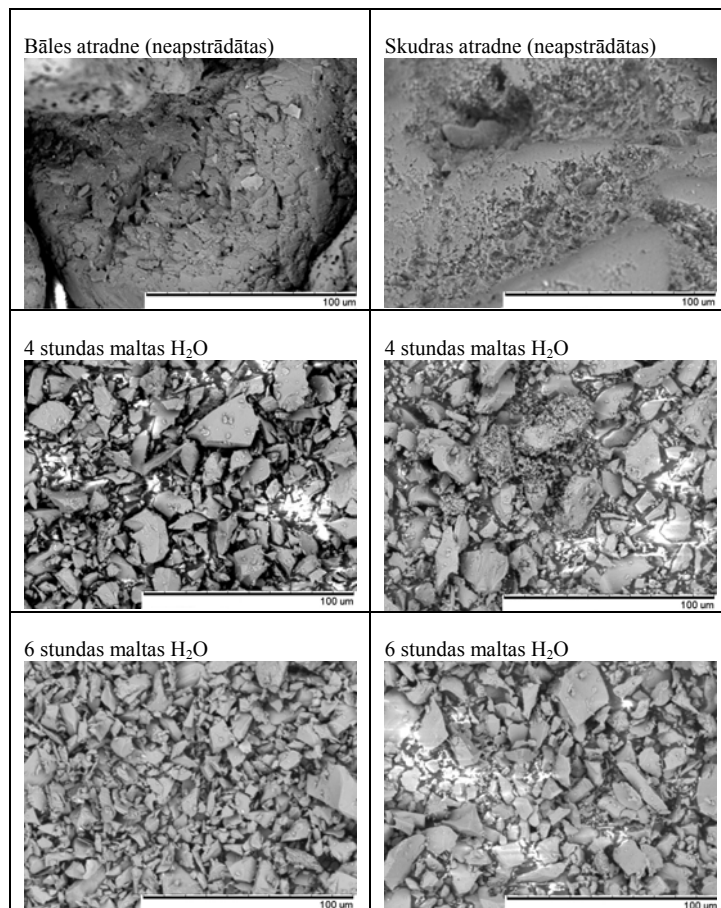
Skudru un Bāles atradņu kvarca smilšu graudiņu īpatnējā virsma pēc 4 un 6 stundu malšanas ievērojami palielinās un pārsniedz šodien izmantotā smilšu pulvera īpatnējās virsmas lielumus (1. tabula).

1.attēlā parādītas SEM mikrofotogrāfijas Skudras un Bāles atradņu kvarca smilšu graudiņiem pēc malšanas. Smilšu graudiņu virsma pirms apstrādes abos gadījumos ir heterogēna, bet Bāles atradnes smilšu graudiņiem novērojama zvīņveida virsma, kas saistīta ar piemaisījumu esamību uz virsmas. Piemaisījumus iespējams viegli atdalīt, smalcinot smiltis ūdenī un tādā veidā paaugstinot  $\text{SiO}_2$  saturu [1,2]. Pēc 4 un 6 stundu malšanas ieguva plākšņainus graudus, kas imitē kvarca kristāla struktūru.

1. TABULA  
KVARCA SMILŠU GRAUDIŅU ĪPATNĒJĀ VIRSMA

Smilšu atradne	Piegādātais, $\text{m}^2/\text{g}$	Malta 4 st. $\text{H}_2\text{O}$ $\text{m}^2/\text{g}$	Malta 6 st. $\text{H}_2\text{O}$ $\text{m}^2/\text{g}$
1. Smilšu pulveris*	0.91	-	-
2. Bāles	-	1.176	3.19
3. Skudras	-	1.689	2.071

\*Betona ražošanā izmantojamā dispersā piedeva



1. att. SEM mikrofotogrāfijas Bāles un Skudras atradņu kvarca smiltīm.

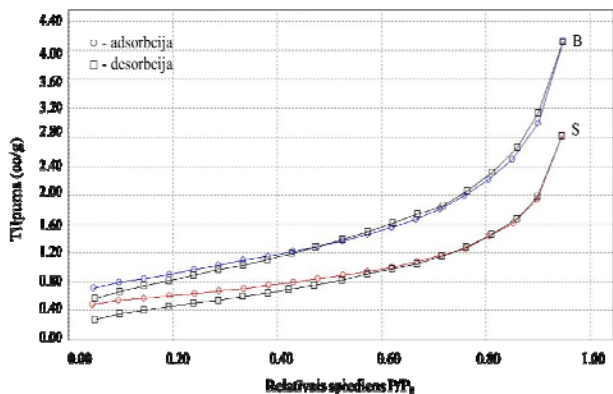
Izmantojot slāpekļa adsorbcijas porozimetru, maltām smiltīm uzņemtas adsorbcijas un desorbcijas līknes, kuras norādīja uz Bāles atradnes smilšu lielāku īpatnējo virsmu (2. attēls). Adsorbcijas un desorbcijas līkņu raksturs un gaita praktiski ir analogisks, kas saistāms ar daļiņu kristāliskumu.

2. tabulā un 3.-5. attēlos dotās histogrammas parādīta smilšu dispersitāte pēc malšanas ūdenī dažādos režīmos. Redzams, ka pēc malšanas ūdens vidē, kas intensificē malšanas procesu, abu atradņu smiltīm iegūti praktiski analogiski rezultāti, t.i., graudu vidējais izmērs pēc 4 stundu apstrādes ir robežās 16.52..18.54  $\mu\text{m}$ , pēc 6 stundām – 12.45...13.49  $\mu\text{m}$ .

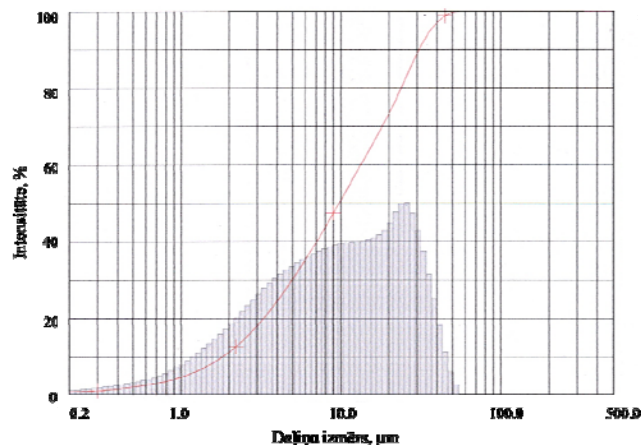
2. TABULA

BĀLES UN SKUDRAS ATRADŅU SMILŠU GRANULOMETRISKAIS SASTĀVS PĒC MALŠANAS DAŽĀDOS REŽĪMOS, MAS. %

Paraugs	Daudzums 10%, μm	Daudzums 50%, μm	Daudzums 90%, μm	Vidējais izmērs, μm
Bāles				
B- 4	2.08	13.19	35.61	16.52
B- 6	1.55	9.08	29.02	12.45
Skudru				
S- 4	2.30	15.67	39.14	18.54
S- 6	1.82	9.76	30.86	13.49



2. att. Bāles (B) un Skudras (S) atradņu kvarca smilšu adsorbcijas un desorbcijas līknes pēc 6 stundu malšanas ūdenī.



5. att. Bāles atradnes 6 stundas ūdenī malto smilšu histogramma.

B. Skudras un Bāles atradņu kvarca smilšu kā pucolāna piedevu raksturojums

Malto smilšu aktivitātes novērtēšanai, veikts iegūto smilšu pucolāna aktivitātes tests, kur atbilstoši augstāk aprakstītai metodikai, aktivitāti raksturo kā SiO<sub>2</sub> spēju reaģēt ar Ca(OH)<sub>2</sub> šķīdumu, izsakot kā reaktīvā CaO (mas. %) daudzumu.

3. TABULA

PUCOLĀNA AKTIVITĀTE (REAKTĪVĀ CaO MAS. % DAUDZUMS) UN SPECIFISKĀ AKTĪVĀ VIRSMA

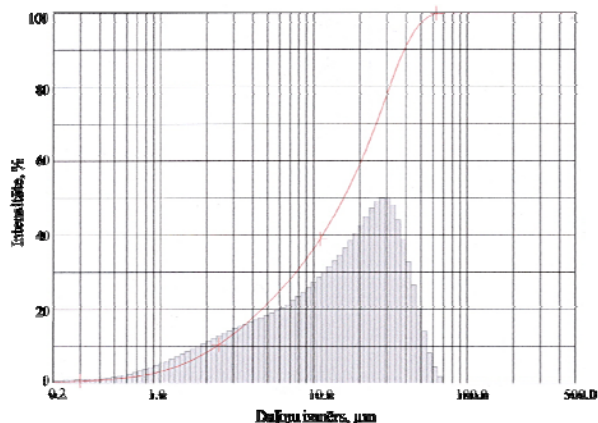
Paraugs	Reaktīvā CaO daudzums pēc 3 dienām, mas. %	Reaktīvā CaO daudzums pēc 7 dienām, mas. %	Reaktīvā CaO daudzums pēc 14 dienām, mas. %	Specifiskā aktīvā virsma, m <sup>2</sup> /g
Smilšu pulveris*	1.299	1.473	1.422	0.91
Bāles				
B-4	1.65	1.67	1.65	1.176
B-6	1.73	1.69	1.72	3.19
Skudru				
S-4	1.833	1.851	1.99	1.687
S-6	1.971	2.03	2.234	2.071

\*Betona ražošanā izmantojamā dispersā piedeva

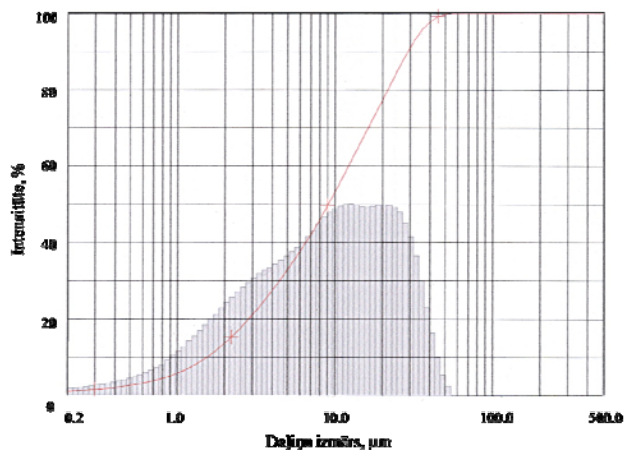
3. tabulas dati parāda, ka Bāles un Skudras atradnes malto smilšu pucolāna aktivitāte pieaug līdz ar aktīvās virsmas palielināšanos, tas ir, ar dispersitāti. Skudras atradnes smiltis raksturo augstāks reaktīvā CaO daudzums, kas pieaug, pagarinot smilšu apstrādes laiku Ca(OH)<sub>2</sub> šķīdumā. SiO<sub>2</sub> daļiņām kalcija hidroksīda ūdens šķīdumā uz virsmas veidojas gēls, kas šķīst un reaģē ar sārmu. Nelielais reaktīvā CaO daudzuma pieaugums laika periodā no 3 līdz 14 dienām parāda, ka reakcijas spējīgā silīcija dioksīda gēla kārtā izveidojas 3-7 dienās un, gēla daļiņu aglomerācijas dēļ, reakcija ar sārmu turpmāk tiek ierobežota.

Izpētes turpinājumā izveidoti cementa pastas paraugi, kuros smalkās Bāles un Skudras atradnes smilšu piedevas daudzums ir 20%. Pēc 60 dienu hidratācijas pēģta paraugu mikrostruktūra un noteikts paraugu kristāliskais sastāvs.

Mikrostruktūra cementa pastas hidratētiem paraugiem ar Bāles, Skudras atradņu un smilšu pulvera piedevu parādīta 6. attēlā. Pēc 60 dienu hidratācijas SEM attēlos uz cementa



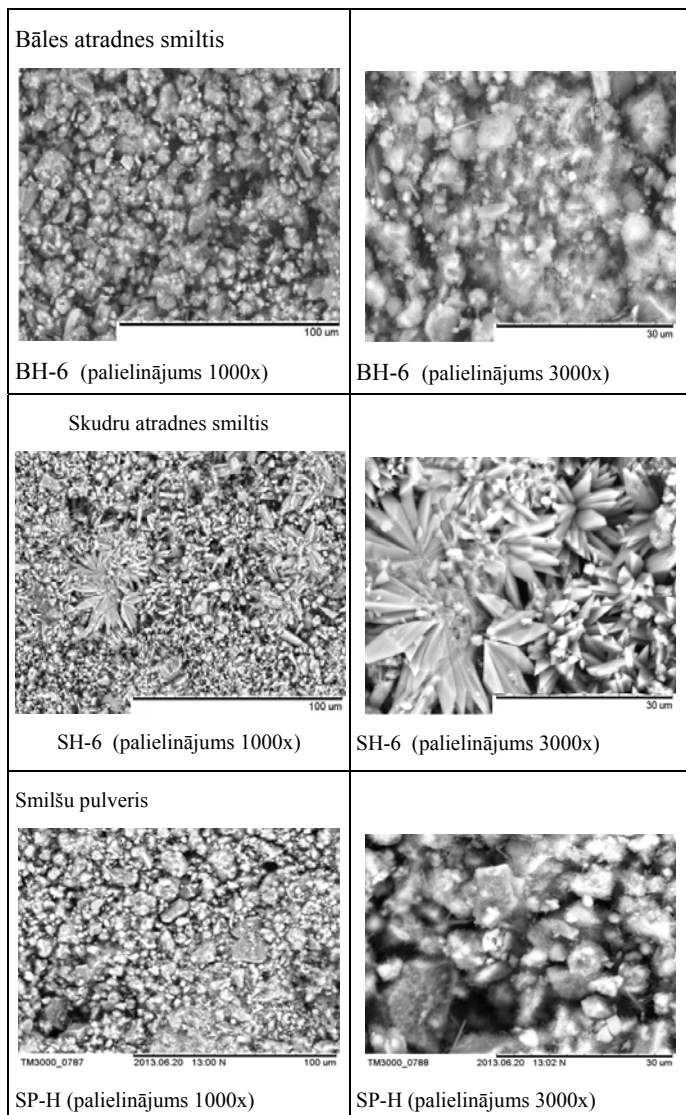
3. att. Skudras atradnes 4 stundas ūdenī malto smilšu histogramma.



4. att. Skudras atradnes 6 stundas ūdenī malto smilšu histogramma.



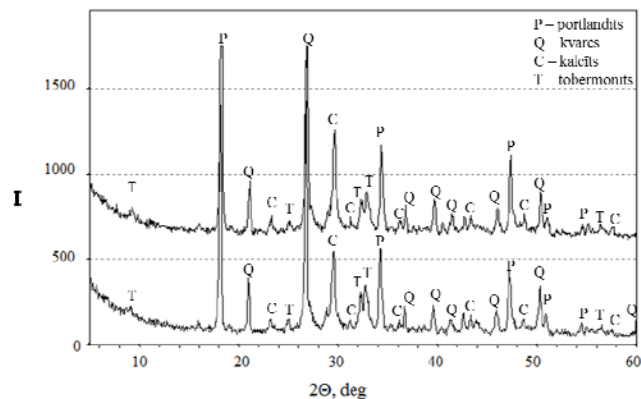
graudiņiem ar Bāles smilšu piedevu tika konstatēta amorfas gēlveida kārtiņas veidošanās un diegveida veidojumi, kas liecina par kristāliskā  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  klātbūtni. Paraugiem ar Skudras atradnes smiltīm tika novērota atšķirīga mikrostruktūra. Līdzās amorfai sastāvdaļai redzami izteikti kristāliski veidojumi, kas raksturīgi kalcija hidrosilikātiem [17]. Paraugu ar Skudras atradnes disperso smilšu piedevu mikrofotogrāfijas parādīja, ka šīm smiltīm piemīt pucolāna īpašības. Kaļķis no cementa reagē ar silīciju bagāto gēlu uz smilšu daļiņām, veidojot kristāliskos kalcija hidrosilikātus, tādā veidā paaugstinot betona cementējošās īpašības.



6. att. SEM mikrofotogrāfijas paraugiem SP-H, BH-6 un SH-6 pēc 60 dienu hidratācijas.

SEM mikrofotogrāfijās cementa pastai ar šodien betona ražošanai izmantotā smilšu pulvera piedevu redzams, ka hidratācijas procesā pēc 60 dienām veidojas gēlveida kārtiņa, bet attēlā nav cementa un silīcija dioksīda gēla kārtiņas mijiedarbības produktu. Mazās specifiskās aktīvās virsmas ( $0.91 \text{ m}^2/\text{g}$ ) dēļ pētītajam smilšu pulverim nepiemīt cementējošās pucolāna īpašības, tas darbojas tikai kā poru aizpildītājs.

Rentgenifraktogrammās (skat. 7.attēlu) konstatētas sekojošas kristāliskās fāzes: kvarcs un cementā esošie minerāli kalcīts  $\text{CaCO}_3$  un portlandīts  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Abos paraugos konstatēti difrakcijas maksimumi, kas norāda uz kalcija hidrosilikāta tobermarīta veidošanos. Tātad Bāles un Skudras atradņu maltās smiltis darbojas kā pucolāna piedeva un veicina kalcija hidrosilikāta veidošanos. Paraugos ar smilšu pulvera piedevu nav konstatēta tobermarīta veidošanās.



7. att. Rentgenifraktogrammas paraugiem SH-6 (1) un BH-6 (2) pēc 60 dienu hidratācijas.

#### IV. SECINĀJUMI

Darbā pētīta iespēja izmantot Latvijas devona perioda Bāles atradnes un juras perioda Skudras atradnes kvarca smiltis kā pucolāna piedevu betona ražošanā. Skudras un Bāles atradņu kvarca smiltīm pētīta sakarība: smalcināšanas laiks – dispersitāte - graudiņu specifiskā aktīvā virsma – pucolāna aktivitāte. Smilšu specifiskā aktīvā virsma pēc smalcināšanas ievērojami palielinās līdz  $3.19 \text{ m}^2/\text{g}$  un pārsniedz šodien betona ražošanā izmantotā smilšu pulvera īpatnējās virsmas lielumu ( $0.91 \text{ m}^2/\text{g}$ ).

Bāles un Skudras atradņu maltām kvarca smiltīm  $\text{N}_2$  gāzes adsorbcijas un desorbcijas līkņu raksturs un gaita praktiski ir analogiska, histerēzes cilpas veids norāda uz daļiņu kristāliskumu. SEM mikrofotogrāfijās pēc 4 un 6 stundu smalcināšanas konstatēti plāksņveida graudiņi, kas imitē kvarca kristāla struktūru.

Abu atradņu smilšu dispersitāte pēc malšanas ūdenī dažādos režīmos ir analogiska, t.i., graudu vidējais izmērs pēc 4 stundu apstrādes ir robežās  $16..19 \mu\text{m}$ , pēc 6 stundām –  $12..14 \mu\text{m}$ .

Malto smilšu pucolāna aktivitātes novērtēšanai, veikts pucolāna aktivitātes tests, kas parādīja, ka Bāles un Skudras atradņu malto smilšu pucolāna aktivitāte pieaug līdz ar specifiskās aktīvās virsmas palielināšanos, tas ir ar dispersitāti. Skudras atradnes smiltis raksturo augstāka pucolāna aktivitāte. Nelielais reaktīvā  $\text{CaO}$  daudzuma pieaugums laika periodā no 3 līdz 14 dienām parāda, ka reakcijas spējīgā silīcija dioksīda gēla kārtā uz smilšu graudiņiem izveidojas 3-7 dienās un gēla daļiņu aglomerācijas dēļ reakcija ar sārnu turpmāk tiek ierobežota.

Morfoloģijas un kristālisko fāžu pētījumi cementa pastām ar maltām Latvijas smiltīm hidratācijas procesā parāda, ka smiltis ar graudu izmēru  $12..14 \mu\text{m}$  darbojas gan kā poru aizpildītāji, gan kā cementējošās pucolāna piedevas, veicinot kalcija hidrosilikātu veidošanos.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] **Sētiņa, J., Akišins, V.** Latvijas kvarca smiltis stikla ražošanai, *RTU zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*. 24. sēj., 2011, 61.-70. lpp.
- [2] **Sētiņa, J., Akišins, V., Kirilova, S.** Bāles un Skudras atradņu kvarca smilšu izpēte, *RTU zinātniskie raksti. Materiālzinātne un lietišķā ķīmija*. 26. sēj., 2012, 88.-96. lpp.
- [3] **Mehta, P.K., P.J.M. Monteiro, P.J.M.,** *Concrete: Microstructure, Properties, and Materials*, 3rd Edition, McGraw-Hill, 2006, 387p.
- [4] **Donza, H., Cabrera, O., Issarar, E.F.** High-strength concrete with different fine aggregate. *Cem. Concr. Res.*, 2002, 32, pp.1755-1761. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846\(02\)00860-8](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-8846(02)00860-8)
- [5] ACI E4, *Chemical Admixtures for Concrete*, ACI Education Bulletin E4-03, American Concrete Institute, Farmington Hills. Michigan, 2003, 12 p.
- [6] **Edmeades, R.M., Hewlett, P.C.** Cement admixtures. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. 4<sup>th</sup> ed., Peter C.Hewlett ed., Elsevier, 2006, pp. 843-863.
- [7] **Taylor, H.F.W.** *Cement Chemistry* (2nd edn), Thomas Telford Publishing, London, 1997. <http://dx.doi.org/10.1680/cc.25929>
- [8] **Cook D.J.** Natural pozzolanas. In: Swamy R.N., Editor *Cement Replacement Materials*, Surrey University Press, 1986, 200 p.
- [9] **McCann, A.M.** The Roman Port of Cosa 273 BC, *Scientific American, Ancient Cities*, 1994, 92-99.
- [10] <http://www.naturalpozzolan.com> (lapa skatīta 12.06.13)
- [11] **Malhotra, V.M., Kumar Mehta, P.** *Pozzolanic and cementitious materials. Series: Advances in concrete technology*, Amsterdam: Gordon and Breach cop., 1996.
- [12] **Mindess, S., Skalny, J.** (Editors) *Materials Science of Concrete 6*. The American Ceramic Society: Westerville, 2006, pp. 353-371.
- [13] **Newman, J., Choo Bang Seng** (edited), *Advanced Concrete Technology*. Constituent Materials, Vol.1., Elsevier, Butterworth Heinemann, 2003, 270p.
- [14] **Shi Caijun, Kvivenko, P.V., Roy Della.** *Alkali – Activated Cements and Concretes*, Taylor & Francis, 2006, 376 p..
- [15] **Massazza, M.F.** *Structure of pozzolana and fly-ash and the hydration of pozzolanic and fly ash cements*. 7th Tnt. Congr. on Chem. of Cem., Paris, 1980, Proc.: vol 4, p. 85-91, Paris 1981.
- [16] **Massazza, M.F.; Costa, U.,** *Aspects of the pozzolanic activity and properties of pozzolanic cements*, *Il. Cemento* 76, 1976, p. 3-18.
- [17] **Stepkowska, E.T., et. al.** *Hydration products in two aged cement pastes*, *J. of Thermal Anal. and Calor.*, vol. 82, 2005, pp. 731-739. <http://dx.doi.org/10.1007/s10973-005-0957-2>
- [18] **Lodeiro, G.I., Macphree, D.E., Palomo, A., Fernandez-Jimenez, A.,** *Effect of alkalis on fresh C-S-H gels*. FTIR analysis, *Cem. and Concr. Research*, vol 39, 2009, pp. 143-147.
- [19] **Sedmalis, U., Šperberga, I.** *Mineralogija*, Rīga: Rīgas Tehniskā universitāte, 2005, 268 lpp.

**Janina Setina.** 1977 - Dr.sc.ing., Riga Politechnical Institute (since 1992 Riga Technical University).

Work experience – since 1972 - Riga Technical University, Institute of Silicate Materials – senior research scientist, docent; since 1999 – Head of the Testing laboratory of Silicate Materials.

Autors of 133 scientific publications; supervisor of bachelor, master, doctoral students.

[janina@ktf.rtu.lv](mailto:janina@ktf.rtu.lv)

**Vasilijs Akishins.** 1998 – Dr.sc.ing., Riga Technical University.

Work experience – since 1998 – Valmieras stikla šķiedra AS, Latvia (Valmiera glass fiber JSC plc) – glass technologist; simultaneously since 1999 BBANC (Building materials certification centre; since 2008 – Inspecta AS) glass expert.

Autors of 23 scientific publications.

[vasilija@vss.lv](mailto:vasilija@vss.lv)

**Alona Gabrene.** 2012 – Mg.sc.ing., PhD student at Riga Technical University.

Work experience – since 2012 – Riga Technical University, Institute of Silicate Materials – research scientist, lecturer.

Co-author of 7 scientific publications; supervisor of bachelor students.

[agabrene@ktf.rtu.lv](mailto:agabrene@ktf.rtu.lv)

**Ieva Ose.** B. Sc student, Riga Technical University, Institute of Silicate Materials. I. Ose is 4th year student of chemical engineering study programmes at Faculty of Material Science and Applied Chemistry, RTU. Her scientific interests is connected with raw materials of Latvia.

[ieva.ose@rtu.lv](mailto:ieva.ose@rtu.lv)

**Janina Setina, Vasilijs Akishins, Alona Gabrene, Ieva Ose.** Investigation of Latvian Deposit Quartz Sand as Fine Additives in Concrete  
Latvian quartz sand from deposits Bale (Devonian period) and Skudras (Jurassic period) was examined. Correlations between the grinding time (4 and 6 hours in the aquatic environment) – dispersion – and grain specific surface area of quartz sand were determined. Specific surface area of grains after grinding significantly increased to 3.19 m<sup>2</sup>/g, and was more than the specific surface area (0.91 m<sup>2</sup>/g) of sand power used in the production of concrete.

SEM microphotographs of sand ground for 4 and 6 hours showed placoid grains that simulated the quartz crystal structure.

The nature and course of development of adsorption and desorption curves of milled quartz sand in practice are the same; hysteresis loop indicates particle crystallinity.

The dispersion of sand from both deposits after grinding in water in different modes is the same, i.e., the average grain size after 4 hours of treatment is in the range of 16...19 μ, after 6 hours 12...14 μ.

The pozzolanic activity test for the evaluation of ground sand reactivity was carried out. The pozzolanic activity of sand from Bale and Skudras deposits increased with an increase in the specific surface area. The sand of Skudras deposit is characterized by a higher pozzolanic activity. The small increase in reactive CaO in the period from 3 to 14 days shows that the reaction is capable of performing the silica gel layer formed in 3-7 days, and due to agglomeration of gel particles the reaction with alkali in future is limited.

The study of morphology and crystalline phases for cement paste with ground Latvian sand during the hydration process has shown that 12...14 μ disperse sand acts as a pore filler and as a pozzolanic additive in cement stimulating the formation of calcium silicate hydrate.

**Янина Сетиня, Василий Акишин, Алёна Габрене, Иева Осе.** Кварцевый песок латвийских месторождений как мелкодисперсная добавка в бетон

В данной статье рассмотрены латвийские кварцевые пески месторождений Балэ (девонский период) и Скудра (юрский период). Определена взаимосвязь между временем помола (4 и 6 часов в водной среде), дисперсностью и удельной площадью поверхности зерен кварцевого песка. Удельная площадь поверхности значительно увеличилась после измельчения – до 3.19 м<sup>2</sup>/г и является больше удельной площади поверхности песочного порошка (0.91 м<sup>2</sup>/г), используемого в производстве бетона.

На СЭМ микрофотографиях измельченного песка (4 и 6 часов) наблюдаются плоские зерна, имитирующие кристаллическую структуру кварца.

Природа и характер кривых адсорбции и десорбции измельченного кварцевого песка месторождений Балэ и Скудра похожа, вид петли гистерезиса указывает на кристалличность частиц.

Дисперсность песка с обоих месторождений после измельчения в воде в различных режимах аналогична, т.е. средний размер зерен после 4 часов обработки находится в диапазоне 16 .. 19  $\mu\text{m}$ , через 6 часов – 12 .. 14  $\mu\text{m}$ .

Для оценки реактивной способности молотого песка определена пуццолановая активность. Пуццолановая активность песка месторождений Балэ и Скудра увеличивается с увеличением удельной площади поверхности, т.е. дисперсности. Песок месторождения Скудра характеризуется более высокой пуццолановой активностью. Небольшое увеличение реактивной способности СаО в период от 3 до 14 дней показывает, что способный реагировать гелеобразный слой  $\text{SiO}_2$  на поверхности зерен песка образуется в течение 3-7 дней и в результате агломерации частиц реакция со щелочью в дальнейшем ограничена.

Изучение морфологии и кристаллических фаз цементных паст с измельченным песком латвийских месторождений в процессе гидратации показали, что дисперсный (12 .. 14  $\mu\text{m}$ ) песок действует как наполнитель пор, а также как пуццолановая добавка в цемент, способствующая образованию гидросиликатов кальция.