



Получена: 11.06.2024 г.

Приета: 07.10.2024 г.

ПРИЛОЖЕНИЕ НА РЕЦИКЛИРАНА КЕРАМИКА ЗА МОДИФИЦИРАНЕ НА ВАРОВИ РАЗТВОРИ ЗА РЕСТАВРАЦИЯ НА ЗИДАРИИ ОТ РИМСКИЯ ПЕРИОД

Ф. Маринова¹, Б. Симонов², Р. Захариева³, Й. Кандулкова⁴

Ключови думи: керамика, рециклиране, варови разтвори, пуцоланова активност, реставрация, римски период

РЕЗЮМЕ

Модифицирането на варови разтвори с керамични материали е широко прилагано от римляните, а по-късно – и в средновековното строителство. Консервационно-реставрационните процеси при паметниците на културата изискват да се използват материали със състав и свойства, максимално близки до историческите материали. Настоящото изследване има за цел да анализира възможността за използване на отпадъчна строителна керамика като пуцоланова добавка при варови разтвори за консервация и реставрация на зидарии от римския период, в такива разтвори. Определени са минералният състав и пуцолановите свойства на керамична пудра от 6 вида тухли, сред които и такава, която е била вложена в Улпия Ескус. Установено е, че изследваните параметри на керамиката се променят в широки граници в зависимост от състава и температурата на изпичане на тухлите, но част от отпадъчните тухли биха били подходящи да бъдат използвани като модификатори.

¹ Фани Маринова, д-р инж., член на научния колектив по проект БН 283/23 към ЦНИП при УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: fani.oncheva@gmail.com

² Борислав Симонов, инж., кат. „Строителни материали и изолации“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: simonov_fce@uacg.bg

³ Румяна Захариева, доц. д-р инж., кат. „Строителни материали и изолации“, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: zahariewa_fce@uacg.bg

⁴ Йорданка Кандулкова, проф. д-р арх., кат. „История и теория на архитектурата“, УАСГ, бул. „Хр. Смирненски“ № 1, 1046 София, e-mail: yorkand@abv.bg

1. Въведение

Решението на проблема с реставрацията на римските разтвори изисква интердисциплинен подход и се търси от множество научноизследователски колективи. От археологическа гледна точка, за да се обоснове коректно дадена реставрационна техника – първоначално, с цел обслужване на теренни консервационни нужди, се отчитат датировката на обекта, местоположението му, античните експлоатационни функции и видът на приложената зидарска техника [1]. В допълнение към археологическия прочит, архитектурната трактовка от своя страна налага множество изисквания, както към отношението при работа с паметници на културата, така и към подбора и употребата на материалите за изпълнение на реставрационно-консервационни дейности.

Изборът на материали за изпълнение на реставрационни дейности неизменно почива на система от принципи, включващи респект към оригинала в паметника, опазване на неговата автентичност, която е същностната му характеристика и, в този смисъл, съхраняването на оригинала като априорна цел на реставрацията. Всяка реставрационна намеса почива на задълбочено познаване на паметника – на неговата натура, състояние, типология, стилистика. Употребата на нови материали трябва да отразява неговото развитие, съхранявайки и изявявайки ценния принос на всички периоди от живота му.

Безспорна теоретична и методологична основа на реставрационната дейност в България в годините след Втората световна война е декларирана в поредица от международни документи като Венецианска харта – 1964 г., Парижка конвенция – 1972 г., Флорентинска харта – 1981 г., Вашингтонска харта – 1987 г., Документ от Нара за автентичността – 1994 г., Харта на ИКОМОС от Виктория Фалс – 2003 г., и др.

В предишни наши изследвания на обекти в обхвата на Дунавския лимес [2] беше установено, че има необходимост от провеждане на системни и целенасочени изследвания относно възможността за модифициране на варо-пясълни разтвори при приложението им за реставрация и консервация на сгради и съоръжения от римския период. Необходимо е разтворите да отговарят на съвременните реставрационни изисквания, както и да осигуряват повишена дълготрайност от гледна точка на действието на съвременните газообразни и течни агресивни среди, въздействащи върху тях. Варо-пясълните разтвори се отличават с ниска водоустойчивост, което ги прави неподходящи за консервационно-реставрационни дейности при паметници, изложени на открито. Модифицирането на варо-пясълните разтвори може да се извърши с естествени или изкуствени пуцоланови минерални добавки и/или с полимерни емулсии [2]. Исторически, използването на керамични материали – натрошени фракции от тухли и плочки, с цел подобряване на водоустойчивостта, е широко прилагано от римляните, а по-късно – и в средновековното строителство [3 – 5], включително на територията на България.

У нас има наличие на големи количества строителни отпадъци от строителна керамика, преобладаващата част от които се депонират или се оползотворяват за нискоотговорни цели (в обратни насипи) [6, 7]. Освен факта, че модифицираните с керамика варови разтвори биха били максимално близко до историческия подход, приложението на отпадъци от строителна керамика при консервацията и реставрацията на паметниците на културата би дало възможност за минимизиране на разходите на консервационно-реставрационните дейности (строителни отпадъци от керамика се генерират навсякъде) и за запазване на стойността на керамиката в контекста на кръговата икономика.

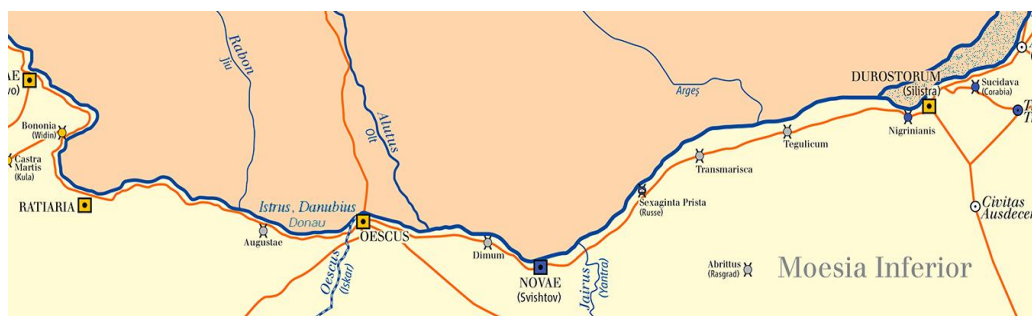
Настоящото изследване има за цел да установи възможността като керамични модификатори да бъдат използвани тухли от строителни отпадъци и да предложи методика за подбор на подходящите изходни материали.

2. Методика на изследванията

2.1. Подбор на представителен паметник на културата от римския период

Улпия Ескус е един от най-големите антични градове в Долно-дунавския регион през римската епоха (II – IV в. сл. Хр.). Той е град в провинция Долна Мизия. Ескус се намира на 3 km южно от вливането на река Искър в Дунав, до с. Гиген, община Гулянци, Плевенска област.

През 1905 – 1906 г. са предприети първите археологически разкопки в Улпия Ескус, с което е дадено и началото на консервационните намеси върху паметника. Шестдесет години по-късно римският град Ескус е обявен за паметник на културата от национално значение [8], а през 2011 г. Улпия Ескус получава статут на археологически резерват [9].



Фиг. 1. Местоположение на Римския град Улпия Ескус [10]

На територията на резервата се разкриват множество сгради, в които се наблюдава широко разпространена употреба на тухлите като добавка в различни разтвори, но предимно зидарски.



Фиг. 2. Общ изглед на останки от Сграда с мозайка „Ахеици“ (сн. личен архив Ф. Маринова)

В разглежданата епоха, фрагментираната (натрошената) керамика се е употребявала в градежа на сгради с изявени обществени функции – бани, храмове, както и в големия архитектурен ансамбъл на преториума на града, в чиито помещения е открита прочутата мозайка „Ахейци“. Установено е, че по-едрата фракция от червена керамика е с различни нюанси в оцветяването, в някои керамични фрагменти се установява и наличието на пясъчен пълнител (опостнител), което показва, че е използвана разнородна по произход керамика, включително и битова такава [2].

Следователно, хипотезата, че е възможно да се употребява отпадъчна строителна керамика за модифициране на варовите разтвори при реставрационно-консервационните дейности в Улпия Ескус, е обусловена и исторически.

2.2. Подбор и подготовка на пробите

Тухлените отпадъци от зидария се отличават с голямо разнообразие – по състав, тъй като тухлите се произвеждат от различни местни суровини (глината е с много разнообразен минерален състав, но се влагат и опостнител, топители, порьозиращи добавки), изпичат се при различни температури, при което глинестите минерали се трансформират различно, а имат и различни форма и големина, които определят неравномерността на изпичане. Същевременно, в отпадъците от зидария може да има остатъци от различни разтвори – зидарийни, мазилки и др. По тази причина е направен подбор на 5 цели тухли от строителни отпадъци (CDW), представителни за дълъг период от време (от 30-те години на 20-ти век до наше време) и те са почистени от разтвори. Парче от тухла с размери около 4×5×6 cm, използвана за градеж в Улпия Ескус, също е сред пробните образци. Описание на тухлите е дадено в табл. 1.

Таблица 1. Описание на опитни образци

Означение	T1	T2	T3	T4	T5	T6	M	Z
Описание на пробата	Плътна тухла	Плътна тухла	Куха тухла „четворка“	Куха тухла „четворка“ недобре изпечена	Куха тухла „четворка“ със следи от въглищен шлам	Антична	Мета-каолин	Зеолит природен
Източник	CDW	CDW	CDW	CDW	CDW	Улпия Ескус	Каолин АД	S&B Industrial Minerals SA
Период на производство/ добив	~1930	~1980	~1975	~1975	~1975	I – V в.	~2020	~2020

С оглед на оценката на пуцолановата активност са изследвани и две алтернативни активни минерални добавки – от зеолит (естествен пуцолан [11]) и от метакаолин (изкуствен пуцолан [12]). Зеолитът е специфичен алумосиликат на натрия и калция, с фина нанорешетка. Изследваният продукт е с марка Vivolith 85, производство на S&B Industrial Minerals SA. Метакаолинът е производство на „Каолин“ ЕАД и се получава от накаляването на каолинит при температура от 600 °C до 900 °C. Пуцолановата активност се дължи на наличието на аморфен SiO₂, който взаимодейства с Ca(OH)₂ и води до

образуването на калциеви хидросиликати. Те са с по-малка водоразтворимост от варта и по този начин допринасят за подобряване на водоустойчивостта на варовите разтвори.

Пробните образци от тухли са изсушени при температура 105 °С, натрошени са и са смлени в лабораторна мелница до фина фракция, със специфична повърхност около 2000 cm²/g. По 10 g са отделени за рентгенофазов анализ и по 40 g – за определяне на пуцолановата активност.

2.3. Рентгенофазов анализ (XRD)

Рентгенофазовият анализ (XRD) служи за определяне на кристалните фази, включително микрокристалните, на минералните компоненти на веществата, въз основа на различната дифракция на попадащите рентгенови лъчи. Чрез измерване на ъглите и интензитетите на отклонените лъчи се получава дифракционен модел, даващ представа за атомната и молекулната структура, за плътността на електроните в кристала и връзките между тях, а благодарение на това се идентифицират различните минерали.

Рентгенофазовият анализ (XRD) е извършен с помощта на прахов рентгенов дифрактометър Bruker D8 Advance с детектор LynxEye и с Co K α радиация, вертикален θ/θ гониометър и размер на стъпката от 0,02 (2 θ). Приложен е софтуер Diffracplus EVA, използващ кристалографска база данни ICDD-PDF2 за структурни данни и полуколичествен фазов анализ [13].

2.4. Определяне на пуцоланова активност

Способността на смяната тухла да участва в химична реакция с варта за образуване на калциеви хидросиликати е оценена по методиката на БДС 16720-87 [14]. Стандартът БДС 16720-87 е отменен, но по подобни методики се определя пуцолановата активност на активни минерални добавки за цимент [15]. Тестът по БДС 16720-87 характеризира скоростта, с която добавката реагира с варта във времето. При това изпитване се приготвя наситен варов разтвор със съдържание на 1,15 – 1,20 mg CaO на 1 cm³ вода. След това 0,5 g пуцоланова добавка (смяна тухла) се смесва със 100 cm³ от разтвора на гасената вар в пластмасови или стъклени съдове, които се запечатват плътно. Съдовете се съхраняват съответно 1, 5, 10, 15, 20, 25 и 30 дни при температура 20 \pm 2 °С. Пробите се титруват и се определя концентрацията на Ca²⁺ на всеки пет дни. Разликата между първоначалната концентрация на калциеви йони във варовия разтвор и тази при следващите титрации показва степента на активност на добавката, изразена в mg CaO, свързани от 0,5 g активна минерална добавка. В зависимост от количеството CaO в mg, погълнато от 1 g добавка, добавките се делят на ниско-, средно- и високо-активни.

Таблица 2. Пуцоланова активност на добавки според свързания CaO

Количество CaO в mg, свързано от 1 g добавка след 30 дни	Активност на добавката
под 50	ниско активна
50 – 80	средно активна
80 – 150	високо активна

3. Експериментални резултати

3.1. Минерален състав

Реактивоспособността на керамичната пудра зависи основно от степента на спичане (синтероване), водещо до формирането на мулит (неактивен), наличието на аморфна фаза, сред която аморфен SiO_2 и фини глинести минерали като илит и каолинит. В тухлите, при които е бил използван като изгаряща добавка въглищен шлам (Т5), аморфната фаза може да съдържа и неизгорели частици (въглерод) и въпреки високото ѝ съдържание, да не притежава висока пуцоланова активност. В табл. 3 са представени някои съществени резултати от полуколичествения рентгенофазов анализ. В изследваните образци аморфната фаза е от порядъка на 20 % – 30 % при всички тухлени образци и зеолита, докато тя е цели 62 % при метакаолина, което предполага висока пуцоланова активност. Природният зеолит съдържа над 80 % клиноптилолит, който се характеризира с много висока пуцоланова активност [16]. В нито една от керамичните пудри не бе открито съдържание на мулит. Логично, каолинитът е с високо съдържание при метакаолина, но, макар и малко (в границите на чувствителността на XRD анализа), присъства и при римската тухла от Улпия Ескус. При нея се открива и съдържание на илит и микроклинит. Илит, в по-голямо количество (около 5 %), има и при плътната тухла от 1930 (Т1) и при кухата тухла от 1975 г. (Т3). Микроклинитът е минерал от групата на алкалните фелдшпати, със съдържание на калий (с формула KAlSi_3O_8). Албитът е със съдържание на натрий, с формула $\text{Na(AlSi}_3\text{O}_8)$ и също принадлежи към фелдшпатите, чийто произход в образците е най-вероятно свързан с използването на опостняващи добавки към глинената маса при образци Т1, Т2 и Т3, респективно плътна тухла (1930), плътна тухла (1980) и куха тухла четворка (1975).

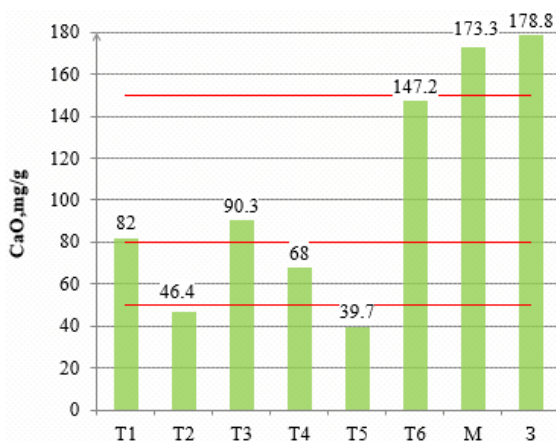
Таблица 3. Съдържание на аморфна фаза и избрани минерали от фазовия състав

Означение	Т1	Т2	Т3	Т4	Т5	Т6	М	З
Аморфна фаза, %	30,0	25,0	25,0	26,0	30,0	27,0	62,0	19,5
Клиноптилолит, %	-	-	-	-	-	-	-	80,4
Каолинит, %	-	-	-	-	-	1,4	16,6	-
Илит, %	5,7	-	5,1	-	-	3,7	-	-
Албит, %	11,3	21,4	7,5	-	-	-	-	-
Микроклинит, %	-	-	12,8	-	-	9,3	-	-

Минералният състав на изследваните образци показва, че те имат различни потенциално-активни компоненти и може да се очаква различна пуцоланова активност – най-висока при метакаолина и зеолита, следвани от Т1, Т3 и Т6.

3.2. Пуцоланова активност

Резултатите за пуцолановата активност са представени на фиг. 3. С червени линии са изобразени границите по табл. 2, за класификация на активността на минералните добавки.



Фиг. 3. Пуцоланова активност на изследваните образци

Очаквано, в съответствие с резултатите от рентгенофазовия анализ, пробите от метакаолин и зеолит показват много висока реактивоспособност с $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Керамичната пудра от античната тухла също има висока активност. Макар и относително по-малка, с висока активност се характеризира и образецът от тухла-четворка (T3), както и този от плътна тухла от 1930 г. (T1). Средна активност има образецът от недобре изпечената куха тухла (T4). При нея няма данни за реактивоспособни минерали в кристална форма (илиит, каолинит), но аморфната фаза е значителна, а и няма данни за опостняващи добавки. Керамичната пудра от образци T2 и T5 (съответно от плътна тухла от 1980 г. и кухнята тухла със следи от неизгорял въглищен шлам) са с ниска активност, макар че все още биха могли да се характеризират като активни добавки – фиг. 3. Вероятно, високото съдържание на опостняващи добавки (над 20 % албит, табл. 2) и по-високата температура на изпичане на плътната тухла са причина нейната активност да е малко под 50 mg/g. Наличието на неизгорял въглищен шлам и липсата на реактивоспособни минерали (табл. 3) е причината пуцолановата активност на керамичната пудра от един от образците (T5) да е твърде ниска (под 40 mg/g) – фиг. 3.

4. Изводи и насоки за бъдещи изследвания

Проведените изследвания показват, че пуцолановата активност на керамичната пудра от различни тухли може да варира в широки граници – от много ниска, почти липсваща, до висока, почти колкото тази на едни от най-активните минерални добавки (зеолит и метакаолин). Активността зависи от множество фактори – минерален състав на глината, температура на изпичане, наличие на опостняващи и други добавки. Следователно, не всички отпадъчни керамични тухли могат да бъдат използвани под формата на керамична пудра като модификатори на варовите разтвори за повишаване на тяхната водоустойчивост. Например, от разглежданите 6 пробни образци, като най-подходящи за зидарийни разтвори за консервационно – реставрационни цели на обекти от Римския период, в частност на обществени сгради в Улпия Ескус, се очертават добре изпечената куха тухла от около 1975 г., без следи от неизгорял въглищен шлам, както и плътната тухла от около 1930 г. Разрушени тухли от самия град Улпия Ескус, които не биха могли да се експонират като част от културното наследство, също биха могли да се използват.

От методическа гледна точка, за подбора на керамични тухли, които биха били подходящи да бъдат използвани след смилане, като модификатори на варови разтвори, с цел подобряване на водоустойчивостта и дълготрайността на разтворите, е необходимо да бъдат приложени поне два изследователски метода за оценка на потенциала за пуцоланова активност. Визуалният оглед на отпадъчните тухли е задължителен – трябва да бъдат избягвани тухли със следи от неизгорял въглищен шлам (черни петна, обикновено в средата) и/или недопечени тухли (с неравномерен цвят и по-светли петна). Клинкерни тухли също трябва да бъдат избягвани, защото при тях ще бъде по-висока степента на спичане и ще се образува неактивен мулит. Рентгенофазовият анализ е бърз и надежден инструмент за първоначална положителна оценка за пригодност – според съдържанието на реактивоспособни финокристални глинести минерали (илит, каолинит) и на аморфна фаза, съдържаща евентуално активен SiO_2 . В зависимост от търсения ефект на керамичната добавка при разтворите (по-висока водоустойчивост, по-бързо набиране на якост и други), е желателно на керамичната пудра от избраните тухли да бъде изследвана и пуцолановата активност посредством приложеното в това изследване варово поглъщане или друг метод, напр. химичния метод на Фратини (БДС EN 196-5) [15].

За установяване на ефекта на керамичната пудра е необходимо да бъдат проектирани разтвори, със зърнометрия и състав (отношение на свързващото вещество, част от което е рециклираната керамична пудра към пълнителя – пясък), близки до тези на историческите разтвори, за да бъдат изследвани и строително-техническите свойства на тези разтвори – например обработваемост и водопотребност, якост на натиск, якост на опън при огъване, адхезия с основата, водоустойчивост, капиларна водопопиваемост. Съставът на новообразуванията в модифицираните разтвори може да бъде изследван с микроскопски, термични и/или рентгенографски методи.

Трябва да бъдат извършени и технико-икономически анализи за стойността на тези модифицирани разтвори, за да се предложи решението за рециклиране на строителните отпадъци от керамични тухли като активни минерални добавки с оглед на запазване на стойността в контекста на кръговата икономика.

Благодарности

Авторите изказват своята благодарност към Центъра за научни изследвания и проектиране при УАСГ, който подкрепи финансово настоящата научноизследователска разработка по договор БН-283/2023.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Vacheva, K.* Za terminologiqta na stroitelnite tehniki prez Antichnostta. *Archeologia* 21 (1979) № 1, 1 – 10.
2. Modified lime mortars for the conservation and restoration of stone masonry from the Roman period (I – V AD.), PhD thesis 2023, Fani Matinova, UACEG, Sofia.
3. *Pachta, V., Konopisi, S., Stefanidou, M.* The influence of brick dust and crushed brick on the properties of lime-based mortars exposed at elevated temperatures, Elsevier – Construction and Building Materials Volume 296, 2021.
4. *Silva, A., Paiva, M., Ricardo, J., Salta, M., Monteiro, A., Candeias, A.* Characterisation of roman mortars from the archaeological site of Tróia (Portugal). *Materials Science Forum* 514-516:1643-1647, DOI: [10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.1643](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.514-516.1643).

5. Aalil, I., Badreddine, D., Beck, K., Brunetaud, X., Cherkaoui, K., Chaaba, A., Al-Mukhtar, M. Valorization of crushed bricks in lime-based mortars, Elsevier – Construction and Building Materials Volume 226, p 555 – 563, 2019.

6. MOEW, Natsionalen strategicheski plan za upravljenje na otpadatsite ot stroitelstvo I razrushavane na teritoriata na R Bulgaria, za perioda 2011 – 2020 g., <https://www.moew.government.bg/static/media/ups/tiny/filebase/Waste/cdw/NSPUOSR-final.pdf>, poseten na 30.04.2024 g.

7. Kancheva, Y., Zaharieva, R. End-of-life options for ceramic masonry units – environmental and performance-based perspective 2023 IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 1276 012002, DOI: [10.1088/1757-899X/1276/1/012002](https://doi.org/10.1088/1757-899X/1276/1/012002).

8. Darzhaven vestnik br. 88/1965.

9. Darzhaven vestnik br. 104/2011.

10. Putzger – Historischer Weltatlas, 89. Auflage, 1965; Westermanns Großer Atlas zur Weltgeschichte, 1978.

11. Ghasemi, M., Rasekh, H., Berenjian, J., AzariJafari, H. Dealing with workability loss challenge in SCC mixtures incorporating natural pozzolans: A study of natural zeolite and pumice. Construction and Building Materials 222 (2019) 424 – 436, (doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.06.174).

12. Siline, M. Processing, effect and reactivity assessment of artificial pozzolans obtained from clays and clay wastes: A review. Construction and Building Materials 140 (2017) 10 – 19, (doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.02.078).

13. Grigorova, E., Tzvetkov, P., Todorova, S., Markov, P., Spassov, T. Facilitated Synthesis of Mg₂Ni Based Composites with Attractive Hydrogen Sorption Properties Materials, vol. 14, p. 1936, 2021. DOI: [10.3390/ma14081936](https://doi.org/10.3390/ma14081936).

14. BDS 16720:1987 Active mineral additives of natural origin for cement Technical requirements. Methods of test.

15. BS EN 196-5:2011 Methods of testing cement Pozzolanicity test for pozzolanic cement.

16. Mertens, G. et al. Pozzolanic reactions of common natural zeolites with lime and parameters affecting their reactivity. Cement and Concrete Research 39 (2009) 3, 233 – 240. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.11.008>.

APPLICATION OF RECYCLED CERAMICS FOR MODIFYING LIME MORTARS IN THE RESTORATION OF ROMAN PERIOD MASONRY

F. Marinova¹, B. Simonov², R. Zaharieva³, Y. Kandulkova⁴

Keywords: ceramics, recycling, lime solutions, restoration, Roman period

ABSTRACT

Modification of lime mortars by bricks aggregates and additives is known from the Roman period and has been largely applied in the Middle Ages buildings. In conservation works it is required that the new intervention mortars used in cultural heritage should have similar compositions and properties to those of the original mortars. This paper examines the opportunity for using bricks from CDW as pozzolanic additive to lime-based mortars for the restoration of Roman period masonry. Brick powder from 6 CDW sources, including one from Ulpia Oescus, are studied in terms of mineral composition and pozzolanic activity. It has been found that there is a significant difference in the properties of the various bricks powders, but some bricks will be suitable to be used as pozzolanic additives in the intervention masonry lime based mortars.

¹ Fani Marinova, Dr. Eng., Member of the research team of the project BN 283/23 funded by the R&D Centre at UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., e-mail: fani.oncheva@gmail.com

² Borislav Simonov, Eng., Dept. "Building Materials and Insulations", UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: simonov_fce@uacg.bg

³ Rumiana Zaharieva, Assoc. Prof. Dr. Eng., Dept. "Building Materials and Insulations", UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: zaharieva_fce@uacg.bg

⁴ Yordanka Kandulkova, Prof. Dr. Arch., Dept. "History and Theory of Architecture", UACEG, 1 H. Smirnenki Blvd., Sofia 1046, e-mail: yorkand@abv.bg