



## Petrographic Analysis and Structure of New Colored Petrurgical Materials

Lyuben LAKOV<sup>1</sup>, Marieta GACHEVA<sup>1</sup>, Svetlana ENCHEVA<sup>2</sup>, Stancho YORDANOV<sup>1</sup>,  
Bojidar JIVOV<sup>1</sup>, Mihaela ALEKSANDROVA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bulgarian Academy of Sciences, Institute of Metal Science, Equipment and Technologies with Hydro- and Aerodynamics Centre “Acad. A. Balevski”,  
67 Shipchenski Prohod Blvd, 1574 Sofia, Bulgaria, e-mail: [mvgacheva@abv.bg](mailto:mvgacheva@abv.bg)

<sup>2</sup> Earth and Man National Museum, Sofia

### Abstract

A series of experimental samples of coloured petrurgical materials obtained on the basis of sedimentary and metamorphic rocks were studied. In the prepared samples, a predominant spherulitic structure and a radially irregular non-uniform grain structure were found. The presence of clinopyroxene (diopside type) and trace of anortitite has been demonstrated. It was found of quartz grains, presumed quartz relics from the used raw material was found.

**Keywords:** colored petrurgical materials, structure, sedimentary and metamorphic rocks

## Петрографски анализ и структура на нови цветни петрургични материали

Любен ЛАКОВ, Мариета ГАЧЕВА, Светла ЕНЧЕВА, Станчо ЙОРДАНОВ,  
Божидар ЖИВОВ, Михаела АЛЕКСАНДРОВА

### 1. Въведение

Разработването на нови материали с разнообразни характеристики, приложими при изпълнение на архитектурни и инфраструктурни обекти, представлява интерес за съвременното строителство.

При полупромишлени условия са изготвени прототипи с еквивалентен цвят и идентични размери с предоставени сравнителни еталони от автентична паважна настилка [1-6]. Получените експериментални образци притежават по-високи комплексни експлоатационни показатели от оригиналните еталони [2-4] и сходен фазов състав [3-5]. Технологията за получаване на прототипите се основава на класически методи от силикатната промишленост и употреба на стандартно оборудване [3,4]. Изделията са приложими при ремонтни дейности на историческа паважна настилка, а поради добрите физикохимични и механични показатели на материала е възможно изготвяне на разнообразни продукти за други сфери на приложение.

На база седиментни и метаморфни скали е разработена палитра от състави на цветни петрургични материали, характеризиращи се със структура на естествени скали. Създадените основни състави включват следните компоненти: промит каолин от 40 до 50 тегл.%, прах от битови стъклени отпадъци, мрамор (с произход с. Устрем, Тополовградско, Република България) в количество до 55 тегл.% и цинков оксид 1-2 тегл.%. Към отделните базови състави са въведени различни оцветяващи компоненти самостоятелно или в комбинация: кобалтов оксид, димеден оксид, метална мед, калаен диоксид, манганов диоксид, титанов диоксид, никелов оксид, калаен дихлорид,

дихромен триоксид, кадмиев сулфид, кадмиев оксид, селен, графит и други. Употребата на различни оцветители към съставите предизвиква взаимодействие между изходните компоненти и приложените оцветяващи агенти и протичане на изоморфно заместване на техните йони в решетката на образувания диопсид. При отделните състави експериментално е установена зависимостта на цвета на опитните образци от вида и количеството на приложените оцветители. Разработените материали се характеризират с наличие на високи стойности на киселинна и алкалоустойчивост, якост на натиск и огъване и ниска водопопиваемост. Получените състави са подходящи за производство на разнообразни цветни петрургични изделия (павеа, плочи, художествени елементи за мозайки и др.) приложими при изпълнение на градоустройствени проекти и за оформяне на декоративни цветни интериорни пана. Експерименталните резултати получени при лабораторни и полупромишлени условия представляват подходяща база за разработване на подробен технологичен регламент (за производство на цветни петрургични продукти), съобразен с наличното оборудване и производствения потенциал на съществуващи предприятия в страната.

Цел на настоящата работа е изследване на микроморфологията, структурата и фазовия състав на изготвения базов състав и разработените нови цветни петрургични материали със съдържание на различни оцветители. Представени са част от резултатите получени при проведения микроскопски и рентгенофазов анализ на серия състави от диопсидова керамика.

## 2. Експериментална част

Пробните образци са изготвени чрез употреба на следното оборудване: лабораторна везна Sartorius A210 P-0 D1 (Germany), порцеланова мелница с работен обем 50 литра и уралитови мливи тела, стандартен комплект лабораторни сита, преса Alfred J. Amsles & Co (UK). Необходимата термична обработка на получените образци е извършена в програмируема пещ, оборудвана с програматор за задаване на скоростта на нарастване и понижаване на температурата и времето за провеждане на изотермична задръжка.

На изготвените експериментални образци (дюншлифи) е извършено микроскопско изследване и са заснети микрофотографии с помощта на бинокулярен микроскоп (лупа) Stemi 2000-C и поляризационен микроскоп Amplival Pol D, оборудвани с камера ProgRes CT3 Jenoptic (Germany).

При проведения рентгенодифракционен анализ на пробните образци е използван автоматичен прахов рентгенов дифрактометър Bruker D8 Advance с Cu K лъчение и регистрация от твърдотелен детектор SynchEye. Количественият анализ е извършен по метода на Ритвелд чрез програмата Топаз 4.2 с точност на определяне  $\pm 1\%$ .

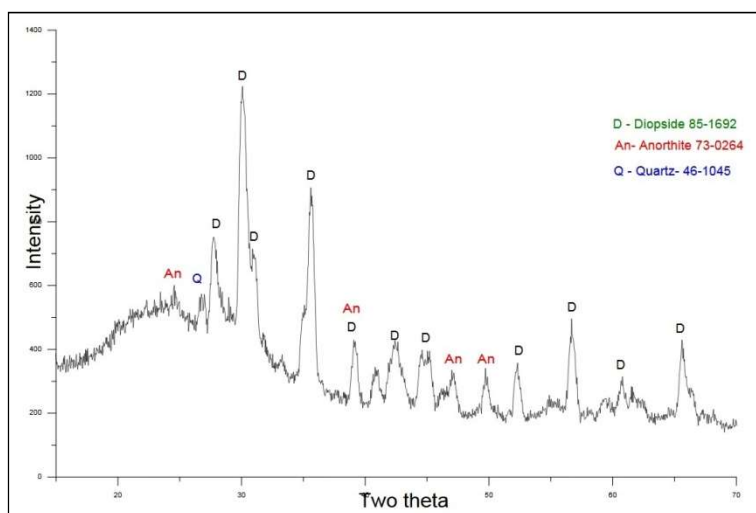
Химичният анализ на получените фази е осъществен на сканиращ електронен микроскоп JEOL JSM 6010 Plus/LA&EDS System. Определянето на цветните характеристики на пробните тела е извършено по системата Munsell [6].

## 3. Резултати и дискусия

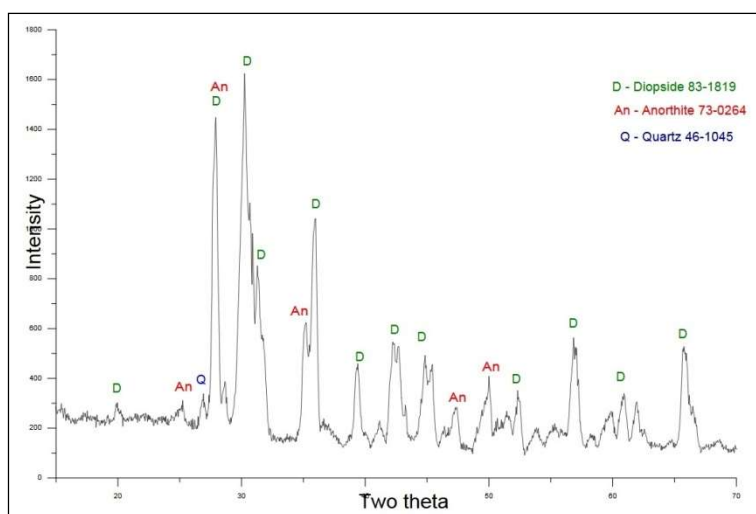
При микроскопско наблюдение на дюншлифи на образци с базов състав (бял цвят, без наличие на оцветители) е установена радиално-лъчеста структура с дългопризматичен хабитус на отделните кристални индивиди, достигащи до 7,2 мм дължина. Доказани са оптичните характеристики типични за клинопироксен: двуосен, положителен, с косо положително потъмнение от около 38-40°, високи интерференционни бои (червени, сини, зелени до жълти от втори ред); характерна

цепителност в две посоки под ъгъл 87°; полисинтетни и друг тип двойници. При успоредни николи е безцветен до бледокафеникав, без плеохроизъм, с висок релеф. Морфоложки доминират радиално-лъчести агрегати с дългопризматичен хабитус на отделните кристални индивиди, поради което не могат да бъдат обхванати дори с малкото увеличение на микроскопа. По-рядко се наблюдават типични скелетни кристали от два порядъка: на микро ниво (различими с малкото увеличение) и на микронно ниво (различими само с най-голямото увеличение на микроскопа). Анортит микроскопски се наблюдава в незначително количество (заема междините на пироксеновите кристали) и само с голямото увеличение. Агрегатите са микрозърнести, със сиви бои и по-нисък от пироксена релеф. Рентгенографски е констатирана преобладаваща фаза: клинопироксен с диопсидова структура с известно занижение на междуплоскостните разстояния, което вероятно се дължи на повишено количество магнезий, т.е. твърд разтвор между диопсид  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  и енстатит  $\text{MgSi}_2\text{O}_6$ . Установени са следи от анортит.

При изследваната серия експериментални петругични образци със съдържание на различни оксидни оцветители е установено (фиг. 1 и 2) наличие на клинопироксен (диопсидов тип), следи от анортит и кварцови реликти.

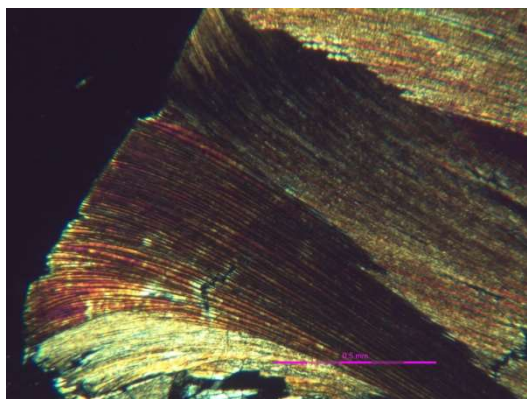


Фиг. 1. Рентгенограма на експериментален образец със съдържание на  $\text{CoO}$  1,2 тегл. %.

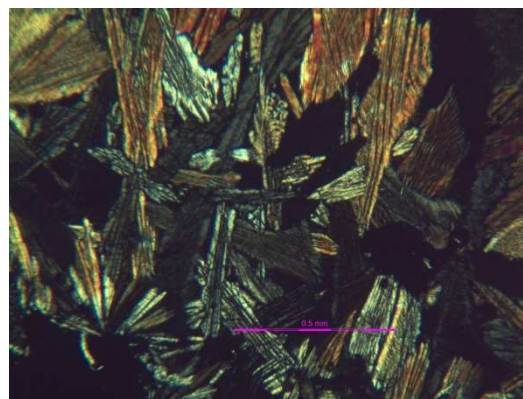


Фиг. 2. Рентгенограма на образец със съдържание на  $\text{TiO}_2$  – 1,2 и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,2 тегл. %.

При наблюдение под бинокулярен микроскоп (лупа) при експериментални образци (с лилаворозов цвят) със съдържание на  $\text{CoO}$  – 0,9 тегл.% е констатиран неравномерно зърнест строеж – едрокристален радиално-лъчест към центъра (4-5мм) и дребнокристален (0,5-1,0 мм) призматично-зърнест в периферията. Чрез поляризационен микроскоп е анализирана структурата на централната част и периферията на образците (фиг. 3 и 4). При голямо увеличение са установени фини скелетни кристали с микронни размери, разположени напречно на удължението на едрите диопсидови индивиди. Анортит (доказан и рентгенографски) се наблюдава в малко количество и заема междините на диопсидовите призми. Същевременно в шлифите е установено наличие на сравнително едри зърна от кварц (едноосни оптически позитивни със сиви до жълти интерференционни бои), които се разглеждат като вероятни кварцови реликти от изходната суровина, претърпели високотемпературна промяна (над  $573^{\circ}\text{C}$  нискотемпературният кварц се превръща във високотемпературен с разширяване на обема).

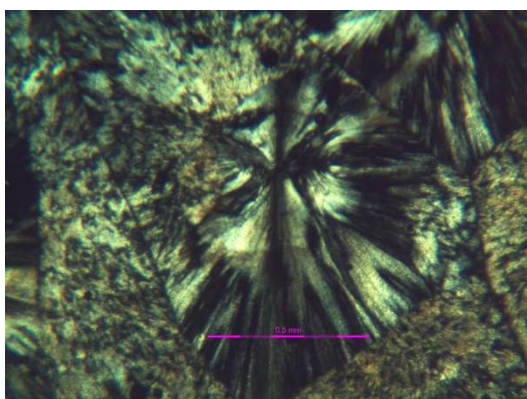


**Фиг. 3.** Диопсидови агрегати от централната част с едро-радиално-лъчеста структура, кръстосани николи, маркер 0,5 мм

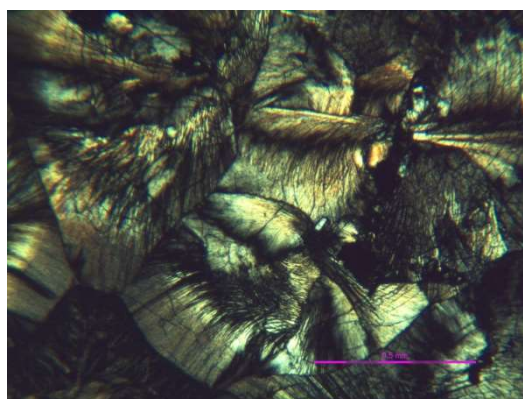


**Фиг. 4.** Диопсидов агрегат от периферията с дребно-призматична структура, кръстосани николи, маркер 0,5 мм

При образци с присъствие на  $\text{CoO}$  1,2 тегл.% (с розов цвят) макроскопски се наблюдава овално зърнеста структура с наличие на шупли (размери 0,7-0,5 мм) и редки дребни пори в периферията. Чрез наблюдение под бинокулярен микроскоп (лупа) е установена обособена дребносферолитова структура в централните части на шлифите и наличие на отделни по-едри сферолити в периферните части. При наблюдение с поляризационен микроскоп е констатирано, че материалът представлява предимно мономинерален диопсидов агрегат (доказан и рентгенографски). Преобладаващата структура е сферолитова, като централните части са изградени от по-дребни сферолити с полигонални очертания (вероятно последица от едновременна обемна кристализация), докато за периферните участъци е потвърдено наличието на по-едри сферолити (фиг. 5 и 6). Сферолитен строеж е характерен за големи пресищания, висок вискозитет на средата и/или наличие на примеси. Установен е предимно трислоен строеж – по-грубовлакнест център и фини и усукани влакна в периферията. Същевременно са констатирани кристали със скелетен строеж, както и радиално-лъчести агрегати, но те са в подчинено количество спрямо сферолитите. При максимално увеличение на микроскопа (с което се правят коноскопски фигури) се наблюдават скелетни кристали с микронни размери. Регистрираните рентгенографски следи от анортит са твърде малки за микроскопска диагностика. Установено е наличие на спорадични зърна от силно напукан до раздробен кварц.

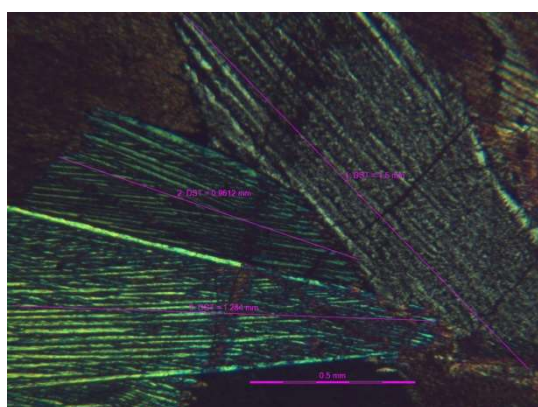


**Фиг. 5. Типичен сферолит, кръстосани николи, маркер 0,5 мм**

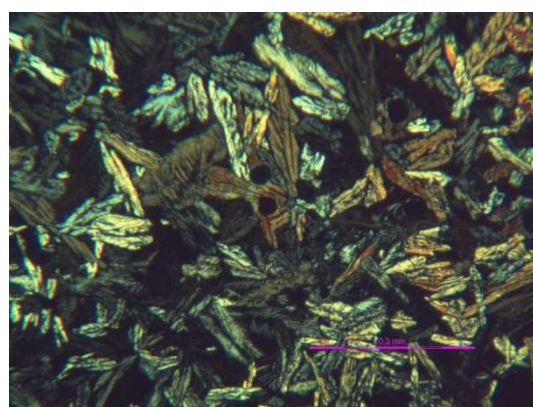


**Фиг. 6. Едри сферолити с усложнен строеж, кръстосани николи, маркер 0,5 мм**

При образци със съдържание на  $TiO_2$  – 1,2 и  $Fe_2O_3$  – 1,2 тегл. % (кафяв цвят) макроскопски е наблюдавана радиално-лъчестата структура в централната част на изделието и обособена по-плътна периферия с наличие на пори. Извършените наблюдения под бинокулярен микроскоп (лупа) констатира наличие на неравномерно зърнест строеж – едрокристален радиално-лъчест в центъра и дребнокристален призматично-зърнест в периферията. При проведеният анализ чрез поляризационен микроскоп е установявано наличие на една главна минерална фаза – клинопироксен (по рентгенови данни диопсидов тип). В централните части морфоложки са развити радиално-лъчести агрегати с дългопризматичен хабитус (фиг. 7) на отделните кристални индивиди (до 3,0 мм). В периферията структурата е дребно-призматично-зърнеста. Повечето зърна показват скелетен растеж (фиг. 8). В изследваните препарати е затруднена оптичката характеристика на анортит (поради ниското му съдържание), заемащ междините на диопсидовите агрегати. Присъствието на анортит в образците е доказано предимно рентгенографски.



**Фиг. 7. Диопсидов агрегат от централната част с едро-радиално-лъчеста структура, кръстосани николи, маркер 0,5 мм**



**Фиг. 8. Диопсидов агрегат от периферията с дребно-призматична структура, кръстосани николи, маркер 0,5 мм**

## 4. Изводи

На база седиментни и метаморфни скали е разработна серия състави приложими за изготвяне на цветни петрургични материали със структура на естествени скали и характеризиращи се с подходяща якост и атмосферна устойчивост. При изследваните образци е констатирано присъствието на клинопироксен (диопсидов тип) и следи от анортит.

При опитните образци с базов състав (с бял цвят) без наличие на оцветители е констатирана дългопризматична радиално-лъчеста и скелетна структура.

При образци със съдържание на  $\text{CoO}$  1,2 тег.% е установена доминираща сферолитова структура и по-рядко – скелетна и радиално-лъчеста. Наблюдавана е дребносферолитова структура в централните части на изготвените шлифи и присъствие на по-едри сферолити в периферните участъци. Доказано е наличие на кристали със скелетен строеж и радиално-лъчести агрегати, в подчинено количество спрямо сферолитите.

При останалите образци е установен неравномерно зърнест строеж, формиран в централните части от едрокристални радиално-лъчести агрегати с дългопризматичен хабитус и дребно-призматично-зърнеста структура в периферията. Същевременно е констатирано наличие на фини скелетни кристали с микронни размери.

Регистрирано е присъствието на сравнително едри зърна кварц, вероятно кварцови реликти (от въведената изходна суровина), претърпели високотемпературни изменения.

Получените петрургични продукти са приложими за оформяне на различни архитектурни обекти, изграждане на улични настилки и разнообразни художествено-декоративни произведения.

## Литература

1. Цонев П., Л. Лаков, В. Василев. Петрургичен материал. Заявка за патент No. 112274/1304.2016.
2. Кандева М., Л. Лаков, П. Цонев, В. Василев, Кр. Тончева. Трибологични изследвания на нови български „жълти павета“. Сборник доклади на межд. конференция „Дни на безразрушителния контрол“, (187), 2016, стр. 235-240.
3. Лаков Л., Н. Стоименов, П. Цонев, В. Василев, Б. Живов, Кр. Тончева. Физикохимични, механични свойства и томографски анализ на нови „жълти павета“ от петрургичен материал. Сборник доклади на межд. научна конференция „Проектиране и строителство на сгради и съоръжения“, 15-17.09.2016, Варна, България, 2016, стр. 115-120.
4. Лаков Л., Св. Енчева, П. Цонев, В. Василев, Б. Живов, Кр. Тончева. Технология за производство, химичен и фазов състав на нови „жълти павета“, получени на базата на седиментни скали. Сборник доклади на межд. научна конференция „Проектиране и строителство на сгради и съоръжения“, 15-17.09.2016, Варна, България, 2016, стр. 121-127.
5. Encheva S., P. Petrov, D. Yanakieva, L. Lakov, K. Yankova. Why are the yellow bricks yellow?. In Proc. of the National Conf. of Bulg. Geol. Soc. “GEOSCIENCES 2016”, Sofia, BGS, 2016, pp. 25-26.
6. Кулев И. Археометрия. Унив. издателство „Св. Климент Охридски“, 839, 2012.