

TARTU ÜLIKOOL
FÜÜSIKA–KEEMIA TEADUSKOND
ORGAANILISE KEEMIA INSTITUUT

HERKI HELVES

**AJALOOLISTE LUBIMÖRTIDE UURIMISE
ANALÜÜTILISI PROBLEEME**

MAGISTRITÖÖ
ANORGAANILISE KEEMIA ERIALAL

Juhendajad:

keem. kand. TULLIO ILOMETS

keem. dr., prof. ANTS TUULMETS

TARTU 1996

SISUKORD

1. SISSEJUHATUS	3
2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE.....	4
2.1. MÕISTED.....	4
2.2. SIDEAINED	4
2.2.1. Õhklubi	5
2.2.2. Hüdrauliline lubi	6
2.3. TÄITEAINED.....	7
2.4. LISANDID	8
2.5. LUBIMÕRDI OMADUSED.....	8
2.6. LUBIMÕRDI ANALÜÜS.....	10
3. EKSPERIMENTAALNE OSA	13
3.1. PROOVIDE PÄRITOLU JA ETTEVALMISTAMINE.....	13
3.2. HAPPE LAHUSTUMATU OSA MÄÄRAMINE JA SELLEST LÄHTUVAD ANALÜÜSID	14
3.3. NINHÜDRIINIREAKTSIOONI MÄÄRAMINE.....	16
3.4. CO ₂ OTSENE MÄÄRAMINE	16
3.5. VEES LAHUSTUVA OSA ANALÜÜS.....	16
3.6. VEEIMAVUSE, POORSUSE JA TIHEDUSE MÄÄRAMINE	18
3.7. RÖNTGENDIFRAKTSIOONANALÜÜS	19
3.8. ELEKTRONMIKROSKOOPIA	19
3.9. TERMILINE ANALÜÜS	20
3.10. KIPSI MÄÄRAMINE.....	21
3.11. KASUTATUD MEETODITE TÄPSUSE HINDAMINE	22
3.12. KASUTATUD REAKTIIVID.....	22
4. TULEMUSTE ARUTELU	23
5. KOKKUVÕTE	27
6. SUMMARY	28
7. KIRJANDUSE LOETELU.....	29
L I S A	32

1. SISSEJUHATUS

Viimastel aastakümnetel on kultuuriväärtuste kaitse ja säilitamisega seoses hakatud teostama põhjalikke täppisteaduslikke uuringuid, kuna praktika on näidanud nende vajalikkust ja tähtsust. Üheks uurimisvaldkonnaks selles vallas on vanade mörtide analüüs. Esiteks on see vajalik korrektse, autentse ja sobiva restaureerimistöo teostamiseks. Mörtide koostise määramine pakub huvi ka ajaloolastele ehitusjärkude dateerimise, tooraineallikate väljaselgitamise ja kasutatud tehnoloogia tuvastamise poolelt. Samuti on hakatud betooni korrosiooniga seotud probleemide tõttu uuesti huvi tundma lubimördi tehnoloogia rakendamise vastu. Erinevalt veidi üle saja aasta vanast tsementmördist on lubimördi kasutamise traditsioon varajasse ajalukku ulatuv ning tänapäevani on säilinud ilmselt selle praktika parimad näited, millest tasub õppust võtta.

Seoses Tartus asuva unikaalse ehitismälestise – Jaani kiriku – restaureerimistöodega kerkis esile vajadus sealsete mörtide uurimiseks. Eestis polnud aga põhjalikke ajaloolise lubimördi uuringuid varem teostatud. Välismaise kirjandusega tutvumisel selgus, et vanade mörtide analüüsile puudub kompleksne lähenemine. Nende mörtide koostis võib olla teatud osas ettearvamatu ja selle määramine pole võimalik ainult ühe–kahe analüüsimeetodiga. Kirjanduses esines ka vastukäivaid andmeid ja polnud leida keemia seisukohast argumenteeritud käsitlust ajalooliste mörtide analüüsi ja saadavate tulemuste suhtes.

Eeltoodud põhjustel valmis käesolev uurimistöo, mille tulemusi on osaliselt avaldatud järgmistes trükistes:

- Helves, H., Piiri, L., Utsal, K., Kõrge, K., Ilomets, T. Investigations of some historic mortars.– Proceedings of the Estonian Academy of Sciences on Chemistry, 1996, **45**, 3/4 (trükkimisel).
- Helves, H., Piiri, L., Utsal, K., Kõrge, K., Ilomets, T. Ajaloolised lubimördid: koostis, omadused ja analüüsimeetodid. XXVII Eesti keemiapäevade teaduskonverentsi ettekannete referaadid, Tartu, 1996.
- Piiri, L., Utsal, K., Helves, H., Kõrge, K., Ilomets, T. Tartu Jaani kiriku terrakotamaterjalide kahjustused soolade toimel. XXVII Eesti keemiapäevade teaduskonverentsi ettekannete referaadid, Tartu, 1996.

Käesolevas töös kasutatud elektronmikroskoopilised ja diferentsiaalsed termilised analüüsid teostati Otto–Graf Instituudis, Stuttgartis. See sai võimalikuks tänu teadur Lindy Piirile ja dr. Gabriele Grasseggerile.

2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

2.1. Mõisted

Traditsiooniliste ehitustööde terminite osas on eesti keeles olulisi puudujääke, mistõttu vana ehituskultuuriga maade vastavaid oskussõnu on väga raske tõlkida. Mõningane segadus valitseb ka laialt kasutatavate terminite osas. Järgnevalt vaadeldakse mõnede enamlevinud mõistete seletusi.

betoon (pr. *béton* < lad. *bitumen* 'maapigi') – ehitusmaterjal, mis on saadud sideaine, täitematerjali, vee ja (vajaduse korral) erilisandite segu – betoonisegu – kivistuda lastes. Eristatakse sideaine järgi [1,2]. Lupja näidetes ei mainita.

krohv – kivistunud mördist kattekiht. Katab ehitiste pindade ebatasasused, kaitseb ehitist keskkonna mõjude vastu, suurendab tarindi tulekindlust, õhu-, heli- ja soojapidavust [3].

mört (sks. *Mörtel* < lad. *mortarium* 'lubjasegu') – sideaine, peene täitematerjali ja vee kivistuv segu; võib sisaldada ka lisandeid. Eristatakse sideaine järgi. Kasutuse järgi eristatakse müüri- ja krohvimörte [4]. Näited toodud nimelt lubimördi kohta.

putsolaan e. **potsolaan** e. **potsuolaan** (it. *puzzolana*, *pozzolana* kohanime Pozzuoli järgi) – lubjasegule veekindlate omaduste andmiseks lisatav ränihapperikas savimuld [5]. Kirjanduses kasutatakse kõikvõimalikke kirjapilte. Selle termini all mõistetakse tavaliselt kõiki hüdrauilisi lisandeid (vt. 2.2.2).

stukk (it. *stucco*) – kipskrohv, kiiresti kivistuv pastataoline kipsi, liiva ja lubja segu [6].

tsement (sks. *Zement* < lad. *caementum* 'purustatud kivi, kivipuru'), hüdrauiliste sideainete hulka kuuluv ehitusmaterjal [2].

Praktikas on levinud sõna 'mört' kasutamine lubimördi kõikide, ka kivistunud vormide puhul. Seetõttu kasutatakse sellist terminoloogiat ka käesolevas töös.

2.2. Sideained

Ehituses mõistetakse sideainete all pulbrilisi materjale, mis vastastiktoimel veega moodustavad algul plastilise massi, millele võib anda igasuguse kuju. Aja jooksul kaotab see liikuvuse ja omandab kivisarnase struktuuri. Sideaineid eristatakse nende suhtumise järgi vette. Hüdrauilised sideained säilitavad ja suurendavad niisketes tingimustes tugevust. Nendeks on: hüdrauiline lubi, romaantsement, portlandtsement, putsolaan- ja šlakktsemendid. Õhksideained ei talu liigset niiskust. Need on: õhkclubi, kips- ja magnesiaalsed sideained [7].

Vanimaks sideaineks on savimuld või puhas savi, mille kõvenemine toimub kuivamise tagajärjel. Vanimaks keemiliselt tarduvaks sideaineks on kips. Selle kasutamise esimesed jäljed, mis on leitud Väike–Aasiast, on dateeritud ligikaudu 9. aastatuhandesse e.m.a. Lubja põletamise algus kuulub umbes samasse ajajärku vase sulatamise alustamisega, kuna tegu on sarnaste vajalike temperatuuridega. See algas Mesopotaamias 5., Egiptuses 3. ja Hiinas 2. aastatuhandel e.m.a. [8]. Eestis hakati lubimörte kasutama 13. sajandi alguses [4].

2.2.1. Õhklubi

Ehituslik õhklubi saadakse lubjakivide põletamisel 1000–1200°C juures, mil toimub dekarboneerumine: $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$, ja saadud lubja järgneval kustutamisel: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$. Kui lubjakivi põhiliseks lisandiks on MgCO_3 , nimetatakse seda dolomitiseerunuks. Kui MgO on alla 5%, toimub kustumine praktiliselt samuti nagu puhta lubja korral. Magnesiaalsed ja dolomiitlubjad kustuvad aeglasemalt, väiksema soojuseraldusega. Kui savikate lisandite hulk ei ületa 6–8%, saadakse õhklubi. Kui neid on rohkem, saadakse hüdrauliline lubi (vt. 2.2.2) [7,9].

Teoreetiliselt kulub lubja kustutamiseks selle massist 32% vett, kuid suur osa vett aurustub eralduva soojuse tõttu. Kui võtta vett kuni 70% lubja massist, saadakse kustutamisel pulber; 100–150% vee korral ei eraldu tormiliselt auru ja lubi jääb tükki; üle 250% vee lisamisel saadakse lubitainas, veel suurema veekoguse korral aga lubjapiim. Seega sõltuvad kustutatud lubja omadused kustutamise tingimustest [7,10,10]. Palju on arutletud kustutatud lubja laagerdumiseks vajaliku aja üle. Minimaalseks laagerdumisajaks peetakse 2–3 nädalat ja optimaalseks ajaks sama palju kuid [10]. Mõned soovivad koguni sama arvu aastaid, eriti peenema krohvitoo puhuks [10,11]. Plinius Vanema teostest nähtuvalt ei kasutatud antiikajal lupja, mis polnud vähemalt 3 aastat lubjaaugus seisnud [8]. Seletusi sellisele pikale laagerdumisajale on mitu: lubjas esinev MgO kustub palju aeglasemalt; suuremate lubjaterade reageerimine on difusioonlimiteeritud; aja jooksul jätkub osakeste peenendumine. Eksperimentaalselt on tõestatud, et pikaajalisel rohke veega laagerdumisel saadakse peenemad Ca(OH)_2 osakesed (u. 10µm). Vähesese veega pulbriks kustutamisel saadakse aga enam kuni 30µm osakesed, mis kasvavad kiiresti u. 60µm suuruseks [10,12]. Vana traditsioon on lubja kustutamine liivaga segatult (ingl.k. *coarse stuff*). Selline lubja ja liiva varajane ja kõrgetemperatuuriline kokkupuude niiskes keskkonnas katab liivaterad lubjapastaga moel, mida pole võimalik saavutada tavalise segamisega. Ka segamisel oli varem sügavam tähendus: mördisegu klopiti, kolgiti ja tambiti igatmoodi. Selline tegevus suurendab üldist lubja–täiteaine kontakti ja tihendab massi, eemaldades liigse vee. Viimane on oluline, kuna veesisaldusest sõltub oluliselt mördi ruumalamuutus kuivamisel [11].

Eristatakse "rammusat" ja "lahjat" lubja. "Rammus" lubi kustub kiiresti, eraldab seejuures palju soojust ja annab plastilise, katsudes rasvase taina. See omadus on seotud Mg ühendite ja savimineraalide sisaldusega. Mida rohkem on lubjas kaltsiumsilikaate, – aluminaate ja –ferriite, seda aeglasemalt ja vähemtäielikult kustub lubi ja seda vähem plastiline tuleb sellest tainas. Kui lubjakivis on saviühendeid 5% ja rohkem, siis isegi väikese MgO sisalduse puhul muutub lubi lahjaks. Kuni 7% MgO lisand ei kutsu esile lubja lahjenemist, kui savi- ja liivalisandeid on vähe. Kõrgematel kontsentratsioonidel kustub lubi märgatavalt aeglasemalt – sellist lubja nimetatakse magnesiaalseks või dolomiitseks. Kõrge plastilisus on õhklubja hinnatav omadus, mille tõttu seda lisatakse teistele sideainetele plastifikaatorina. Õhklubja kvaliteedi kriteeriumiks on tavaliselt ühele mahuosale lubjatainale lisatava liiva hulk, mille juures säilivad segu vajalikud plastilised omadused. Kõrgekvaliteedilisele (rammusale) lubjale võib lisada 3–4 osa liiva 1 osale lubjatainale. Lahja lubi võimaldab lisada 1–2 osa liiva [7,9].

2.2.2. Hüdrauliline lubi

Hüdrauliline lubi saadakse looduslike, 6–20% saviühendeid sisaldavate mergellubjakivide põletamisel. Saviühendid reageerivad põletamise käigus CaO-ga ja moodustavad dikaltsiumsilikaadi $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, kaltsiumaluminaadi $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ ja dikaltsiumferriidi $2\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$. Kustumine on aeglane, kuna CaO osakesed on neist reaktsiooniproduktidest ümbritsetud. Hüdrauliline lubi kustub pulbriks, mitte tainaks. Põletamisel tekkinud klinker on üldiselt inaktiivne kuni seda pole peenestatud. Peale kustutamist on hüdraulilist osa võimalik sõeludes eraldada. Sellist väljasõelatud osa nimetatakse mittekustuvaks jäägiks, mis sisaldab veel liiva ja ülepõletatud (paakunud) Ca- ja Mg-oksiidi [7]. Hüdraulilisust iseloomustatakse vastava mooduliga, mis väljendab sisalduvate reaktiivsete oksiidide vahekorda:

$$hm = \frac{\% \text{CaO}}{\% (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)} \quad (1). \text{ Hüdraulilise lubja puhul on see suhe } 1,7 \div 9. \text{ Alla } 1,7$$

on savi palju, üle 9 on tegu õhkmördiga [7,13]. Muutused põletamistingimustes ja koostises võivad põhjustada väga erinevate omadustega hüdraulilise lubja tekkimist [11].

Peale mergellubja põletamise on hüdraulilist lubja võimalik saada mitmesuguste hüdrauliliste lisandite kasutamisel. Laiemas mõttes on kõik hüdraulilised lisandid amorfset SiO_2 ja Al_2O_3 sisaldavad materjalid. Nende põhiomaduseks on reageerimine vesilahuses $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -ga, moodustades peamiselt kaltsiumhüdrosilikaadi ja kaltsiumhüdraluminaadi, koostisega $0,8 \div 3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2 \cdot 1 \div 4\text{H}_2\text{O}$ ja $1 \div 3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Tavalisel temperatuuril kulgevad need reaktsioonid aeglaselt. Reageerivate oksiidide sisalduse järgi on võimalik iseloomustada putsolaansust [14]:

$$\text{putsolaansus} = \frac{\%(\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3)}{\%(\text{CaO} + \text{MgO})} \quad (2).$$

Eristatakse lubi–putsolaan, lubi–savi ja lubi–tuhk tsemente. Looduslikud hüdraulilised lisandid võivad olla settelised või vulkaanilised. Esimeste hulka kuuluvad diatomiit, triipel ja mergel. Vulkaanilised lisandid ehk putsolaanid on vulkaanilised tuhad tuff ja trass, harvem pimsid. Putsolaanideks nimetatakse neid peamiselt siis, kui need on kaevandatud Vesuuvi vulkaani ümbrusest, kus tuntuim ja vanim on Puteoli (Puzzioli) linna lähedane maardla. Teisteks levinumateks lisanditeks on Santorinimuld (Santorini (Thera) saare järgi, Kreeka) ja trass (Eifel, Saksamaa). Kunstlikest ühenditest kasutatakse 600–800°C põletatud savi, tootmisjäake, kütusešlakki ja tuhka. Esimene neist (ka tellisepuruna) on kasutusel juba iidsetest aegadest (u. 1000 a. e.m.a.), enne looduslike putsolaane [8]. Väga heaks lisandiks peetakse põlevkivituhka [7].

2.3. Täiteained

Peamiseks täiteaineks mördis on liiv. Liiva võib üldiselt jagada kahte gruppi: jämedam, teravate nurkadega setteliiv, mis sisaldab peeni osakesi ja vahel ka huumust ning mereliiv, mille koostisosad on ümarad ja ei sisalda peenemaid osakesi peale vähese meresoola. Peen osa on oluline, kuna hoiab mördis kinni niiskust ja võimaldab seega karboneerumist. Selle tõttu pole mereliiv eriti sobiv lubimördi valmistamiseks [10]. Kaasajal eelistatakse ümaramaid vorme, kuna segusse jääb nii vähem tühimikke. Ehitusliiv võetakse tavaliselt mõistlikul kaugusel olevast lademest ja seda enamasti ei analüüsita. Nõutav on kõva kvartsi liiv, mis ei sisalda enam kui 3% savi, savimulda või orgaanilist ainet [15]. Täiteaine soovitatav granulomeetriline jaotus on esitatud tabelis 2.1 [11].

Tabel 2.1. Soovitatav täiteaine jaotus. Sõela läbiv osa, %:

<i>BS 410 sõelad, mm</i>	<i>mördid</i>	<i>alusrohvid</i>	<i>lubikrohvid</i>	<i>kipskrohvid</i>
5,00	100	100	100	100
2,36	90–100	90–100	100	100
1,18	70–100	70–100	90–100	90–100
0,60	40–100	40–80	55–100	55–100
0,30	5–70	5–40	5–50	5–50
0,15	0–15	0–10	0–10	0–10

Peale liiva kasutatakse vastavalt vajadusele veel muid täiteaineid. Seda eriti viimistlusmörtide korral. Puhast valget täidist viimistlusrohvi tarbeks valmistatakse jahvatatud lubjakivist [7]. Mitmesuguste täiteainete kasutamine on limiteeritud peamiselt nende tera suurusega, kuna sellest sõltub mördi struktuur ja seega ka paljud olulised omadused, näiteks tugevus ja poorsus [11,16,17]. Teradest koosneva struktuuri tugevust on iseloomustatud järgmise seosega [18]:

$$\left(\frac{p \cdot D^{1/2}}{\gamma^{1/2} \cdot E^{1/2}}\right) \left(\frac{D}{d}\right)^{3/2} = f(\Theta) \quad (3), \text{ kus } p \text{ on struktuuri tugevus, } D - \text{ osakese suurus, } \gamma -$$

pinnaenergia, d – kontaktala lineaarmõõde, E – elastsusmoodul ja Θ – poorsus.

2.4. Lisandid

Mördi lisanditena tuleb käsitleda eelkõige hüdrauilisi ja orgaanilisi lisandeid. Eesmärk on mõlemal juhul sama: parandada mördi omadusi. Hüdrauilisi lisandeid käsitleti pikemalt eespool (vt. 2.2).

Läbi aegade on mördile lisatud mitmesuguseid (sageli müstifitseeritud) orgaanilisi lisandeid nagu mune, piima, lõssi, puhast kaseiini, verd, molluskeid, mett, suhkrut, õlut, äädikat, õli, vaha, loomarasva, bituumenit, uriini, loomakarvu jm. Karvade lisamisel võib arvata teatava armeeriva efekti tekkimist. Lahustunud valguliste ainete lisamine tõstab aga veekindlust ja toimib arvatavasti ka plastifikaatorina. Mõnedel juhtudel tekib orgaanilise aine lisamisel (nt. õlu ja uriin) käärimise tulemusena ka tühimikke. Niimoodi valmistati varajast gaasbetooni. Teada on mitmeid tänaseni hästi säilinud ehitisi, mille püsivuse aluseks on nimelt selliste lisandite manuluse läbi saavutatud veekindlus. Keemia seisukohast on siin tegu lahustumatute Ca ühendite tekke või ka lihtsa hüdrofobiseerimisega. Nende kasutamine arvatakse peamiselt olevat tingitud hüdrauiliste lisandite mittekättesaadavusest varematal aegadel [8,11].

Lisandite hulka arvatakse ka saepuru, õled jm. orgaanilise päritoluga täide, mille abil saavutatakse suurem poorsus ja soojapidavus.

2.5. Lubimördi omadused

Lubimört on ainulaadne sideaine. Erinevalt teistest mörtidest (näit. kips- ja tsementmördid), mis moodustavad vee toimel siduva kristallstruktuuri, peab lubimört reageerima süsihappegaasiga, moodustamaks rekarboneerudes kaltsiidi kristalle. Tähtsaimaks protsessiks on kustutatud lubja kuivamine ja tihenemine. Siin on tegu keerukate kolloidreaktsioonidega. Samaaegselt kulgeb karboniseerumine: $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, mis on tundlik protsess ja sõltub temperatuurist, niiskusest ja seotava materjali tihedusest ning poorsusest [11]. Kuna selline gaasivahetus on aeglane, võib protsessi lõpunikulgemiseks kuluda aastaid [7]. Pikaajalisel kõvenemisel väheneb teatud määral sõltuvus lähtematerjalide koostisest. Mördi tugevus mikrotasandil suureneb mitme sajandi jooksul keskmiselt 50% [19]. Pikemaajaline plastne olek on soodne selle poolest, et koormused sättuvad sobivas asendis, vähendades süsteemi jäikusest tingitud sisepingeid ja seega pragunemise tõenäosust. Mõõdukas koormus mõjub hästi ka mördi kivistumisprotsessi tulemustele [17].

Karbonateerudes tõmbub lubjapasta kokku ligikaudu 0,35% ulatuses. Kokkutõmbumise vältimiseks on vaja lisada lubjale täiteainet, mis suurendab ka poorsust, kergendades niiviisi gaasivahetust ja kiirendades seega karboneerumist [7,17]. Seda täiteainet nimetatakse ka agregaadiks või inertseks täidiseks. Viimast väljendit ei peeta aga korrektseks, sest mingil määral see reaktsioonides siiski osaleb [19]. Poorsus on ajaloolistel lubimörtidel reeglina 30–45%, seejuures on pooride suurus vahemikus 0,1–100µm. Tsementmördil on see tavaliselt vastavalt 20–25% ja < 0,1µm. Laagerdunud augulubja kasutamisel on täheldatud mördi suuremat poorsust kui tavalise lubja korral [12].

Enamlevinud on lubimördi valmistamisel lubja ja liiva suhe 1:3, mis põhineb ilmselt liivaosakeste vahel olevate tühimike ruumala visuaalsel hindamisel ja sellele vastaval optimeerimisel. Vanad mördid paistavad silma suure lubjasisaldusega (1:2÷1:0,5) [10]. Seejuures on see suhe valitud teadlikult, kuna lubi on olnud alati kallim kui liiv. Suure lubjasisalduse võimalikuks eesmärgiks peetakse mördi iseparanemisvõime tekitamist. Nimelt on mitmete uurijate poolt täheldatud tekkinud mördipragude kadumist aja jooksul. Nähtust seletatakse sademevete abil toimuva vesinikkarbonaadi vahendatud kaltsiidi ümberpaigutumisega pragudesse. Seda tõestavad ka mikrofotod [20,21]. Selline mört on kokkuvõttes ka väga erosioonikindel. Kaasaegsed normid järgivad oluliselt suuremat liiva osakaalu. DIN 18550, osa 2, 1985, näeb ette lubja ja liiva vahekorra 1:8 [21]. Kaasaegse lubja suurema puhtuse tõttu on põhjendatud kunagisest mõnevõrra väiksema lubjasisaldusega mördi kasutamine [11].

Mördi valmistamisel on soovitatud kasutada ka kustutamata lubja, kasutades eralduvat soojust kivistumisprotsessi kiirendamiseks. Selline segu olevat ka plastsem ja lubavat lubja kokku hoida [7]. Võib arvata, et sellisel juhul on tavalisest ulatuslikum liiva ja lubja vaheline reaktsioon, mil vastavatel piirpindadel tekib õhuke kaltsiumsilikaadi kiht [9]. On väidetud, et ajalooliste mörtide väga suure lubjasisalduse korral ongi tegu pulbrilise kustutamata lubja kasutamisega, kuna suure veesisalduse korral kipub rohke lubjasisaldusega mört pragunema [21]. Kasutatava lubja kustutusviisi ja saadud mördiühenduse kvaliteedi seose hindamisel erinevate autorite arvamused lahknevad [10,21]. Usutavam on siiski eriliste segamisvõtete ja koos liivaga kustutamise kasutamine, kuna kustutamata lubja korral on ebaühtlase paisumise risk väga suur.

Tüüpiliseks õhklubimördi survetugevuseks arvatakse olevat ligikaudu 1MPa, tõmbetugevuseks aga 0,5MPa. Siin erinevad autorite andmed jällegi oluliselt [7,10]. Olgu mainitud, et kipsmördi tugevus ületab lubimördi tugevust, eriti tõmbetugevuse osas. Ligi 40 korda suurema vees lahustuvuse tõttu ei sobi see aga Euroopa niiskesse kliimasse [16]. Hüdraulilise lubimördi lõplik survetugevus on ligikaudu 10MPa. Oluline on märkida, et puhas

lubimört on tugevam kui vähese hüdraulilise lisandiga lubimört. Tugevuse miinimum asub lubja–hüdraulilise lisandi suhtel 2:1 [10].

2.6. Lubimördi analüüs

Vanim kasutatud artiklites refereeritud mörtide koostise analüüsi tulemusi sisaldav teade pärineb 1865. aastast. Selles on toodud Cheopsi püramiidi ehitusel kasutatud sideaine analüüsi tulemusena selle koostiseks 81,5% $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ja 9,5% CaCO_3 . Viimase sisaldus arvatakse olevat tingitud kipsi ebapuhtusest [22]. Vähehaaval on mörte analüüsitud ka edaspidi, kuid laiemat ulatust on see saanud alates 1980. aastatest [23].

Üks esimesi laiemalt tuntud ja hea hinnangu saanud meetodikaid lubimördi analüüsiks pakuti välja H. Jedrzejewska poolt 1960. a. See seisneb mördiproovist happe toimel eraldunud CO_2 ruumala mõõtmisel ja happes lahustumatu jäägi kaalumisel. Süsihappegaasi hulgast arvutatakse CaCO_3 hulk ning viimase ja happes lahustunud osa vahe loetakse lahustuvaks komplekssilikaadiks, mille järgi hinnatakse mördi võimalikku hüdraulilisust [24].

Teine olulisem meetodika pärineb 1974.a. E.B. Cliverilt ja seisneb happes lahustuva osa ja jääkliiva peene fraktsiooni määramisel. Olulisi kvalitatiivseid järeldusi tehakse siin peene fraktsiooni (suspensioon, kandub lahusega filtrile) värvuse põhjal, mis ei pea aga sagedasti paika [24]. Üldjoontes saab viimase järgi siiski midagi tuvastada. Savi puhul olevat see kollane ja plastne, tellisepuru korral punakaspruun, tsemendil hall ja liival teraline [11].

Põhjalikum on S. Wisser oma doktoritöös [25]. Selles määratakse 100g 70°C juures kuivatatud mördiproovi lahustuvus 300ml soolhappes (1:3). 5ml lahusest määratakse tiitrimeetriliselt Mg^{2+} ja SO_4^{2-} . Sade pestakse kolvis ja kuivatatakse 105°C juures. Jäägile lisatakse 100ml küllastatud Na_2CO_3 lahust ja lastakse seista. Mõne aja pärast kuumutatakse kolvi sisu segades keemiseni ja keedetakse 3 minutit. Kuum lahus valatakse filtrile ja filtreeritakse tõmbega. Jääk pestakse kuuma veega, lahja soolhappega ja uuesti veega. Jääk kuivatatakse ja loetakse täiteaineks, millele tehakse sõelanalüüs. Arvutatakse sideaine ja täiteaine suhe, arvestades sideaineks happes ja leelises lahustuvate osade summa, ning leelises lahustunud osa järgi hüdraulilise lisandi hulka. Märkusena on öeldud [25], et täiteaines karbonaatide esinemisel tuleb nende hulka eraldi määrata röntgendifraktsioonanalüüsi või mikroskoopia alusel ja lahutada sideaine hulgast. Võimaliku valgulise lisandi kindlakstegemiseks kasutatakse nihühüriiniproovi. Seejuures võib kindel olla vaid selles, et valgulist lisandit mördis pole kui proov on negatiivne, kuna positiivsel juhul võib olla tegu ka hilisema mikroorganismide tegevusega. Esitatakse ka mördianalüüsi näidisblankett, kuhu koondatakse kõik mördi kohta saadud ja teada olevad andmed.

Proovi võtmise juhtnõõrid on hästi esitatud J. Ashursti teoses [11]:

1. Proovi võtjad peavad objekti hästi tundma. Proovi võtmisele on soovitatav kaasata ka analüütik;
2. Proov peaks olema võetud tükkidena. Optimaalne kogus on 40–50g;
3. Proovi võtmise asukoht tuleb täpselt kirjeldada;
4. Et olla kindel näiteks ühest seinast võetud proovi esinduslikkuses, tuleb seda võtta kolmest erinevast kohast ja analüüsida eraldi. Kui tulemused langevad kokku praktikas esinevate hälvete piires, võib määratud koostist ja omadusi lugeda iseloomulikeks;
5. Proov peab olema selgelt ja korralikult tähistatud.

Hulgaliselt on teostatud mördianalüüse, kus on kasutatud kahte meetodit ja võrreldud nende tulemusi. Üldjuhul on need tulemused omavahel kooskõlas, eriti kui uuriti vähest hulka sarnaseid mörte. Paljudel juhtudel esineb siiski erinevusi, mille põhjused pole päris selged [26].

Üsna levinud on mitmesuguste instrumentaalsete uurimismeetodite rakendamine. Peamiselt on kasutatud röntgendifraktsioonanalüüsi, skaneeriva elektronmikroskoobiga saadud ülesvõtteid ja elektronsondi mikroanalüüsi, aga ka optilist mikroskoopiat ja infrapunast spektroskoopiat [20,21,26,27,28,29]. Need meetodid nõuavad mineraloogiaalast vilumust ja ainult nendega piirdudes võidakse jõuda vääratele tulemustele [11,26,27].

Üsna väärtuslikuks meetodite paketiks mördi analüüsil on osutunud termiline analüüs [30]. Mõnedel juhtudel ongi termilist analüüsi kasutatud peamiste kvantitatiivsete tulemuste saamiseks [16,17,31]. Seadmes asuvat proovi ümbritsevas atmosfääris võimalike termilise dissotsiatsiooni produktide osarõhke muutest on võimalik koostist hõlpsamalt tuvastada [31]. Karbonaatide puhul on aga termilisel analüüsi täpsusega hulk probleeme. Karbonaatide ja nende lagunemisel tekkivate oksiidide tahkefaasilised reaktsioonid mõjutavad tihti lagunemistemperatuure ja vastavate piikide kuju ja vormi. Samuti mõjuvad lisandid ka tühistes kogustes märgatavalt karbonaatide termilisele lagunemisele. Ka väga väikesed soolakogused põhjustavad kaltsiidi, dolomiidi ja magneesiidi termilise analüüsi kõverates muutusi [32]. Ilmselt neist põhjustest tingituna erinevadki kirjanduse andmed karbonaatide termilise dissotsiatsiooni temperatuuride osas [16,17,30,33].

Vanade mörtide analüüsil saadud tulemuste põhjal on valmistatud ka mördi proovikehasid. Mõnel juhul piirdutaksegi mörtide järeleaimamise katsetega, uurides vaid saadud tahkise tugevust ja poorsust [34]. Tihti pole need aga eriti õnnestunud, kuna on väga palju erinevaid mõjufaktoreid, mille sarnasust originaalile ei õnnestu saavutada [11,26]. Ainukeseks meetodiks, mille abil saab hinnata mördistruktuuride sarnasust, peetakse väikesenurgalist neutronite või röntgenkiirte hajumist (SANS, SAXS) [27].

Vähem on analüüse, mis keskenduvad pelgalt dateerimisele või mördi koostisosade päritolu määramisele. On püütud leida side- ja täiteaine kaevandamise kohti, rakendades

keerulisi instrumentaalse analüüsi meetodeid. Kasutatud on näiteks röntgenfluorestsentsi radionukliidide ergastusega [35] ja neutronaktivatsioonanalüüsi [36]. Dateerimine on põhimõtteliselt võimalik ka CO₂ isotoopanalüüsil ¹⁴C, ¹³C/¹²C ja ¹⁸O/¹⁶O abil [14,27].

Suhteliselt rohkelt on analüüsitud mörte nende keskkonnasaaste kahjustava toime seisukohalt. Siin on probleemiks kipsi esinemine, kuna sageli pole selge, kas tegu on mõrdilisandi või hoopis atmosfäärisaaste ja sideaine vahelise reaktsiooni produktiga [29]. Uuritud on ka mõrdis esinevaid mikrobioloogilisi kooslusi ja nende elutegevuse tagajärgi mõrdile [37]. On avaldatud arvamust, et mõned bakterid ja seened võivad oma elutegevusega mõjutada karbonaatse materjali formeerumist [21,28]. Üldiselt peetakse lubimörti tunduvalt saastekindlamaks kui tsementbetooni, kuna saastega reageerides saab esimesel juhul tekkida peamiselt vaid kips. Betooni korral on võimalik palju rohkemate ja raskemalt konstruktsiooni kahjustavate ühendite teke. Peamisteks kahjustajateks on tsementbetooni sulfateerumisel etringiit Ca₆Al₂(SO₄)₃(OH)₁₂·26H₂O ja taumasiit Ca₃Si(OH)₆(CO₃)(SO₄)·12H₂O, mis liidavad kristalludes oma struktuuri suure hulga kristallvett ja lõhuvad seetõttu paisudes ümbritseva struktuuri. Samuti on probleemiks betooni karboneerumine ja tsementkivi hüdrolüüs [29,31,38].

Mördi analüüsil jäävad siiski tuvastamata mitmed mördi valmistamise seisukohast olulised faktorid, näiteks algne veesisaldus, kuivamisaste, segamise ja pealekandmise meetod. Raske on eristada täiteaine happes lahustuvaid ja savikaid komponente sideaine omast. Kõik see muudab mõne autori skeptiliseks lubimördi analüüsi seniste tulemuste täpsuse suhtes [11].

Praeguseni pole vanade mörtide analüüsi meetodite ja saadavate tulemuste suhtes kindlate seisukohtadeni jõutud.

3. EKSPERIMENTAALNE OSA

3.1. Proovide päritolu ja ettevalmistamine

Järgnevas tabelis on kirjeldatud käesolevas töös põhjalikumalt analüüsitud mõrdiproovide päritolu. Tähisega JK on märgitud Tartu Jaani Kirikust pärit mõrdiproovid. Kõik sellest kirikust pärit proovid on võtmiskoha järgi kantud joonisele 1 (vt. lisa).

Tartu Jaani kirikust pärit proovid võttis arhitekt U.Tiirmaa (AS ARC Projekt), v.a. JK-KK, mis võeti autori poolt. Proovid VT võttis restauraator E. Mölder (AS Vana Tallinn). Proove kuivatati vähemalt kaks nädalat toatemperatuuril. Õhkuiv proov peenestati ettevaatlikult rauduhmris, täiteaine granulomeetrist jaotust rikkumata. Märgiti üles mõrditüki tugevuse subjektiivne hinnang (tabel 3.2). Kõrvaldati harvaesinevad suured täiteaine tükid, mis ei läbinud 3mm avaga sõela. Proovist eraldati 20–25g kaalutis, mille alusel määrati happes lahustumatu jääk, viimase leelises lahustuv osa ning lahustunud Ca ja Mg. Ülejäänud osa peenestati pulbriks tera suurusega alla 1mm. Sellest teostati ülejäänud analüüsid. Diferentsiaalse termilise analüüsi ja röntgendifraktsioonanalüüsi tarvis peenestati proov edasi kuni 0,25mm avaga sõela läbimiseni.

Tabel 3.1. Mõrdiproovide päritolu ja värvus.

<i>proovi tähis</i>	<i>Mõrdiproovi võtmise koht; mõrdi värvus</i>
JK-51	Lõunalöövi 1. ja 3. võlviku vahelt vanalt roidelt; beež.
JK-52	Lõunalöövi 5. ja 6. võlviku vahelt uuelt roidelt; hallikas.
JK-53	Lõunalöövi 2. ja 3. võlviku vahelt uuelt roidelt; beež.
JK-54	Lõunalöövi 1. ja 2. võlviku vahelt raiutud roidelt; hallikas.
JK-74	Lõunalöövi 6. võlviku kirdenurga krohv arhitekt W. Bockslaffi juhtimisel teostatud renoveerimistööde perioodist (alates 1899); beež.
JK-75	Lõunalöövi 6. võlviku edelanurga parandatud roiete kattekrohv; beež.
JK-76	Lõunalöövi 5. ja 6. võlviku vahelise kaare lõunakülje krohv; helebeež.
JK-77	Lõunalöövi 5. ja 6. võlviku vahelise kaare lõunakülje vana, enne ümberladumist olnud krohv; beež.
JK-78	Lõunalöövi 5. ja 6. võlviku vahelise kaare vuukidest välja ulatuv müürimört; hallikas.
JK-79	Lõunalöövi 6. võlviku lääneseina akna kinnimüürimisel kasutatud mört; helepruun.
JK-107	Põhja kõrgseina 1. piilari põhjakülje laienduse alt, 3. rea pealt; hallikasvalge.
JK-108	Põhja kõrgseina 1. piilari vanalt aluselt, alt 1.–2. rea vahelt; beežikas.
JK-110	Põhja kõrgseina 2. piilari juurdelaost, alt 2. rea pealt; hallikas.
JK-112	Põhja kõrgseina 4. piilari alusest 1. rea alt; hallikas.
JK-KK	Käärkambri põhjakülje terrakotakujude friisi puuduva kuju kinnitusmört.
VT-1	Tallinna raekoja kodanikesaali idaseina krohv aastast 1404; valge.
VT-3	Pikk tn. 45, Tallinn. <i>Dornse</i> krohv renessanss–barokk perioodist; valge.
VT-4	Pikk tn. 45, Tallinn. <i>Dornse</i> krohv klassitsistlikust perioodist; valge.

Tabel 3.2. Mõrdiproovide subjektiivselt hinnatud tugevused:

<i>proovi tähis</i>	<i>tugevus (nõrk / tugev / väga tugev)</i>
JK-51	väga tugev
JK-52	tugev
JK-53	tugev
JK-54	väga tugev
JK-74	tugev
JK-75	väga tugev
JK-76	väga tugev
JK-77	tugev
JK-78	väga tugev
JK-79	väga tugev
JK-107	tugev
JK-108	nõrk
JK-110	väga tugev
JK-112	väga tugev
JK-KK	tugev
VT-1	tugev
VT-3	tugev
VT-4	tugev

3.2. Happes lahustumatu osa määramine ja sellest lähtuvad analüüsid

Mõrdi happes lahustumatu osa määrati lahjendatud soolhappega (1:2; u. 12%) töödeldes. Tehti ka võrdluskatsed lahja lämmastik- ja äädikhappega, kuid tulemused ei erinenud oluliselt. Samuti prooviti erinevaid happe kontsentratsioone (1%, 3%, 5%, 7%, 9%, 12%), mille puhul ilmnes, et lahjemas happes, mida tuli võtta suuremas mahus, oli lahustuvus veidi suurem. Kuna lahuse mahtu ei saa palju suurendada, otsustati jääda eeltoodud kontsentratsiooni juurde.

Analüüsi käik: õhkuiv purustatud mõrdiproov segati hoolikalt ja kanti mõnegrammiste portsjonite kaupa kaalutud keeduklaasi või kolbi, kokku 20–25g. Kolb prooviga kaaluti analüütiliselt, proov niisutati veega ja lisati vähehaaval hapet kuni gaasieralduse lõppemiseni. Lahus kuumutati keemiseni ja lasti jahtuda. Indikaatorpaberiga kontrolliti, et lahus oleks happeline. Lahus filtreeriti läbi kaalutud suurepoorilise paberfiltri (Filtrak 388), vältides tahke osa kaasamist. Kolvi sisu ja filter pesti happes, kuivatati (105°C) ja kaaluti. Kolvi sisu ja filtrile kandunud osa liideti ja väljendati happes lahustumatu osa protsendina. Kolvi sisu eraldati sõelade komplektiga fraktsioonidesse >1mm, 0,25–1mm ja < 0,25mm. Filtril olev osa loeti kõige peenema fraktsiooni hulka ja arvutati fraktsioonide osakaal kogu jäägist.

Happes lahustumatus jäägis sisalduvate leelises lahustuvate räniühendite määramiseks liideti filtril olnud sade kolvi jäägiga ning lisati 50ml küllastatud Na₂CO₃ lahust. Kolvi sisu keedeti segades 3min ja filtreeriti kuumalt läbi paberfiltri (Filtrak 388). Kolvi sisu ja filter pesti kuuma dest. veega, lahja soolhappega (1:20) ja uuesti veega, kuivatati ja kaaluti.

Lahustuvate räniühendite sisaldus arvutati erinevuse järgi proovi happes lahustumatust osast.

Ca ja Mg sisaldus määrati kompleksonomeetrilise tiitrimisega. Kompleksoon III lahus valmistati fiksaanalist ja kontrolliti analüütilise Zn graanulitest valmistatud standardlahuse suhtes. Happes lahustumatu osa määramisel saadud lahuse alikvootne osa neutraliseeriti ammoniaagi lahusega ja tiitriti pH 10 (ammooniumpuhver) juures Ca ja Mg summa erikroom must T järgi. Seejärel tiitriti alikvootsest osast Ca (pH>12, NaOH lahuse lisamisel) indikaator mureksiidi põhjal [33,39,40]. Tulemused avaldati arvatuna vastavalt kaltsiidiks (CaCO₃) ja brusiidiks (Mg(OH)₂).

Kirjelatud määramiste tulemused on esitatud tabelis 3.3. ja 3.4.

Tabel 3.3. Happes lahustamisega seotud analüüside tulemused, %:

proovi tähis	happes lahustuv osa	tiitrimistulemused		jäekliiva granulomeetriline jaotus		
		CaCO ₃	Mg(OH) ₂	>1mm	0,25÷1mm	<0,25mm
JK-51	36	28	7	7	67	26
JK-52	43	26	10	9	75	16
JK-53	56	50	3	27	56	16
JK-54	37	26	3	6	68	25
JK-74	33	28	3	12	41	46
JK-75	55	27	14	3	70	27
JK-76	60	30	16	6	75	19
JK-77	60	38	11	1	63	36
JK-78	45	22	11	4	82	14
JK-79	27	22	2	11	74	15
JK-107	42	29	7	14	74	12
JK-108	40	33	3	4	78	18
JK-110	44	32	6	13	72	15
JK-112	41,8±0,7	25,0±0,5	13,0±0,5	0,26±0,06	81±1	19±1
JK-KK	38	30	6	17	72	7
VT-1	60	53	3	9	80	10
VT-3	49	44	1	12	83	5
VT-4	36	31	2	63	30	3

Tabel 3.4. Mõnede proovide jäekliiva lahustuvus leelises. Võrdluseks on toodud kahe kaasaegse ehitusliiva analüüsid.

proovi tähis	jäekliiva leelises lahustuv osa, % kogu proovist
JK-51	2,9
JK-52	1,6
JK-53	3,8
JK-54	5,4
JK-74	1,4
JK-112	2,3±0,3
Kukemetsa liiv	0,3
Mustaoja liiv	0,5

3.3. Ninhüdrinireaktsiooni määramine

Mõni cm³ peenestatud mördiproovi kanti lihvorgiga suletavasse katseklaasi. Lisati mördiprooviga võrdses mahus ninhüdrini 0,1% lahust etanoolis. Katseklaas suleti korgiga. Lahus kuumutati keemiseni ja lasti jahtuda. 24 tunni möödumisel registreeriti lahuse värvus. Positiivsel juhul oli see violetse ja sinise vahemikus. Värvuse puudumine või kollane värvus loeti negatiivseks tulemuseks. Ninhüdriniproovi tulemused on esitatud tabelis 3.6.

3.4. CO₂ otsene määramine

Mördiproovist happe toimel eralduva süsihappegaasi määramine teostati Mohri aparaadiga [33]. See koosneb kolmest sektsioonist. Ühte asetati peenestatud proov (3g), teise soolhappe lahus (1:2) ja kolmandasse kontsentreeritud väävelhape. Avades soolhapet prooviruumiga ühendava kraani, tekib reaktsioonis CO₂, mis väljub H₂SO₄ läbides atmosfääri.

Seade kaaluti tühjalt (m₀), koos prooviga (m₁), koos hapetega (m₂) peale reaktsiooni lõppemist (m₃) analüütilistel kaaludel. Tulemus arvutati järgmiselt:

$$\% \text{CaCO}_3 = \frac{m_2 - m_3}{m_1 - m_0} \cdot f(\text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3) \cdot 100\% \quad (4).$$

Vastavate määramiste tulemused on esitatud tabelis 3.5

Tabel 3.5. CO₂ aparaadiga saadud tulemused.

<i>proovi tähis</i>	<i>CaCO₃ %</i>
JK-51	33
JK-52	39
JK-53	48
JK-54	30
JK-74	31
JK-75	48
JK-76	50
JK-77	51
JK-78	40
JK-112	14,7±0,6
JK-KK	29
VT-1	47
VT-3	36
VT-4	32

3.5. Vees lahustuva osa analüüs

Vees lahustuva osa määramiseks kaaluti analüütiliselt ligikaudu 5g peenestatud proovi kolbi või keeduklaasi, lisati 50ml vett, kuumutati keemiseni ja dekanteeriti lahus kaalutud filtrile (Filtrak 388). Nii toimiti kaks korda, kandes kolvi sisu lõpuks filtrile. Filter kuivatati 105°C, lasti õhuniiskusega tasakaalustuda ja kaaluti. Arvutati vees lahustunud osa

protsentuaalne sisaldus, arvestades maha proovi niiskusesisalduse. Tulemused on esitatud tabelis 3.6.

Vees lahustuva osa kvalitatiivne analüüs teostati algul tõestusreaktsioonide, hiljem anioonkromatograafia abil. Esimesel juhul aurutati filtraat kuivaks ja lahustati väheses vees. Kloriidioon tõestati AgNO_3 lahusega, SO_4^{2-} baariumkloriidiga ja NO_3 brutsiiniga konts. H_2SO_4 manulusel [41,42]. Tulemused on esitatud tabelis 3.6.

Ioнокromatograafilised määramised sooritati kõrgrõhuvedelikkromatograafia IP-2 (Inkrom), kasutades kolonni Anieks N 10 μm , 5 \times 150mm ja detektorit Jasco UV 975. Rakendati kaudse detekteerimise meetodit [43] lainepikkusel 300nm, elueerides 0,002M kaaliumvesinikftalaadi lahusega bidestilleeritud vees kiirusega 1ml/min. Muud olulised parameetrid: proovi sisesti ruumala 20 μl ; detektori tundlikkus 0,01AU; rõhk ligikaudu 10MPa; isekirjuti paberi kiirus 10cm/h. Kõik standardid ja proovide veetõmmised valmistati bidestilleeritud veega. Piikide kõrgused mõõdeti nihkkaliibriga ja koostati kaliibrimisgraafik, mis on esitatud lisas. Tabelis 3.7 on toodud kromatogrammide alusel arvutatud iseloomulikud parameetrid ja tabelis 3.8 arvutatud tulemused.

Tabel 3.6. Veese lahustuva osa määramise ja kvalitatiivsete katsete tulemused:

<i>proovi tähis</i>	<i>veese lahustuv osa, %</i>	<i>kloriid</i>	<i>nitraat</i>	<i>sulfaat</i>	<i>ninhüdrüüni- proov</i>
JK-51	1,1	+	+	+	+
JK-52	1,6	–	+	+	+
JK-53	2,0	+	+	+	–
JK-54	1,2	+	+	+	–
JK-74	1,6	+	+	+	–
JK-75	2,2	+	+	–	+
JK-76	4,3	+	+	+	+
JK-77	4,7	+	+	+	+
JK-78	3,6	+	+	+	+
JK-112	1,57 \pm 0,08	+	+	–	–
JK-KK	0,3	–	+	+	–
VT-1	1,3	–	+	–	+
VT-3	1,6	+	+	–	–
VT-4	1,2	+	+	–	–

Tabel 3.7. Anioonkromatograafilise analüüsi iseloomulikud näitajad: t_r – retentsiooniaeg, t_r' – parandatud retentsiooniaeg, k' – mahtuvus- faktor; α – selektiivsusfaktor.

anioon	t_r, s	t_r', s	k'	α
Cl ⁻	126	54	0,75	–
NO ₃ ⁻	252	180	2,5	3,3
SO ₄ ²⁻	360	288	4,0	1,6

Tabel 3.8. Anioonkromatograafilise määramise mõningad tulemused arvatuna levinumateks sooladeks, %:

Proovi tähis	NaCl	KNO ₃	Na ₂ SO ₄
JK-74	0,03	0,04	>
JK-75	>	>	0,26
JK-77	0,08	0,14	>
JK-79	0,03	0,12	0,16
JK-112 a	>	>	0,003
JK-112 b	0,15	0,46	0,01
JK-112 c	0,11	0,43	0,02
JK-KK	>	>	>

Märkus: sümboliga > on tähistatud piigi väljumine isekirjutaja skaalast.

3.6. Veeimavuse, poorsuse ja tiheduse määramine

Veeimavuse, poorsuse ja tiheduse määramiseks kasutati lihtsat, Archimedese seadusel põhinevat meetodit. Selleks valiti sobiv mõrditükk (mitte suurem kui tikutoos), mis kaaluti tehnilistel kaaludel kolme komajärgse kohaga (m_0). Seejärel sukeldati tükk vette keeduklaasis ja viimane asetati vaakumeksikaatorisse. Eksikaator aeg-ajalt vakumeeriti, et eralduks poorides olev õhk. Ööpäeva möödudes võeti tükid veest, kuivatati kergelt ja kaaluti (m_{max}). Tüki ümber seoti peenike niit ja määrati tüki kaal vees (m_v). Kui tüki küljest oli vees eraldunud märgatavalt ainet, kuivatati see 105°C juures, kaaluti ja saadud tulemust kasutati arvutamisel m_0 asemel. Arvutused:

$$\text{veeimavus} = \frac{m_{max} - m_0}{m_0} \cdot 100\%; \quad \text{poorsus} = \frac{m_{max} - m_0}{m_{max} - m_v} \cdot 100\%;$$

$$\text{tihedus} = \frac{m_0}{m_{max} - m_v} \text{ (g/cm}^3\text{)}. \text{ Saadud tulemused on esitatud tabelis 3.9.}$$

Tabel 3.9. Määratud veeimavused poorsused ja tihedused:

proovi tähis	veeimavus, m%	poorsus, v%	tihedus, g/cm ³
JK-51	15	27	1,8
JK-52	21	32	1,5
JK-54	14	26	1,8
JK-74	16	29	1,8
JK-75	18	30	1,7
JK-78	10	19	1,9
JK-79	17	30	1,7
JK-107	24	36	1,5
JK-108	23	36	1,5
JK-110	18	30	1,7
JK-112	28±3	40±2	1,4±0,1
JK-KK	24	38	1,6
VT-1	36	48	1,3
VT-3	25	39	1,6
VT-4	19	32	1,7

3.7. Röntgendifraktsioonanalüüs

Röntgendifraktomeetrilise analüüsi teostas geoloogia-mineraloogiakandidaat K. Utsal difraktomeetril DROH-3M. Difraktogrammide võtmine toimus algsetl maksimaalses režiimis, mis oli vajalik kvalitatiivseks analüüsiks ning seejärel optimaalses (kvantitatiivses) režiimis, nii et iseloomulikele faasidele omaste piikide kõrgused ei väljuks isekirjuti mõõtepiirkonnast. Mõrdiproovid peenestati osakese suuruseni 0,001–0,005mm. Vahel eraldati algsest proovist täiendavalt alla 0,1mm suuruste osakeste fraktsioon, et sideaine koostist täpsemini uurida. Iseloomulikud difraktogrammide on esitatud lisas. Arvutatud tulemused on koondatud järgnevasse tabelisse. Mineraalide keemilised koostised: kvarts – SiO₂; päevakivi – KNa(AlSi₃O₈)₂; kaltsiit – CaCO₃; dolomiit – CaMg(CO₃)₂; brusiit – Mg(OH)₂.

Tabel 3.10. Röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused, %:

<i>Proovi tähis</i>	<i>kvarts</i>	<i>päevakivi</i>	<i>kaltsiit</i>	<i>dolomiit</i>	<i>brusiit</i>
JK-51	59,70	8,74	27,48	4,08	–
JK-52	56,80	6,35	30,71	6,14	–
JK-53	42,14	7,72	46,98	3,11	–
JK-54	56,55	9,65	28,74	5,05	–
JK-74	58,68	7,82	27,63	5,87	–
sama <0,1mm	17,53	9,18	67,28	6,01	–
JK-112	65,34	4,85	19,36	–	10,45
sama <0,1mm	17,18	–	48,11	–	34,71
Kukemetsa liiv	67,00	12,25	14,36	6,39	–

Kahel juhul uuriti ka 1050°C kuumutatud proovi koostist. Arvutatud tulemused on esitatud järgmises tabelis.

Tabel 3.11. 1050°C kuumutatud proovide difraktomeetrilise analüüsi tulemused, %:

<i>Proovi tähis</i>	<i>kvarts</i>	<i>päevakivi</i>	<i>lubi (CaO)</i>	<i>periklass (MgO)</i>	<i>larniit (2CaO·SiO₂)</i>
JK-112	16,02	6,79	3,89	17,65	55,65
JK-74	48,24	7,42	6,49	2,23	35,62

3.8. Elektronmikroskoopia

Kasutati skaneerivat elektronmikroskoopi Cam Scan Serie 4 (Cambridge Scanning Co.). Saadud SEM kujutiste fotod, elektronsond-mikroanalüüsi ja viimasel meetodil saadud Ca ja Mg jaotuse kujutised (ingl.k. *X-ray mapping*) on esitatud lisas. Mikroanalüüsi spektrite alusel arvutati seadmega kaasas oleva tarkvara abil mõnede elementide suhtelised sisaldused. Tulemused on esitatud tabelis 3.12.

Tabel 3.12. Mikroanalüüsi poolkvantitatiivsed tulemused; suhteline sisaldus, %:

Proovi tähis	Ca	Mg	Si	Al	O	Fe	Cl	S	K
JK-51a	22	7	6	–	64	–	–	1	–
b	33	6	3	1	57	–	–	–	–
JK-52a	37	5	2	–	57	–	–	–	–
b	15	19	4	1	61	–	–	–	–
JK-54	27	8	4	1	59	–	–	2	–
JK-74a	36	2	5	1	57	–	–	–	–
b	8	2	19	6	60	–	–	–	5
c	8	4	26	1	60	–	1	–	–
JK-107a	19	18	9	1	52	–	–	–	–
b	25	6	10	2	57	–	–	–	–
c	37	6	7	1	49	–	–	–	–
d	69	4	10	2	–	–	–	–	–
JK-108	27	18	34	6	–	3	–	–	1
JK-110	37	16	32	5	–	2	–	–	2
JK-112	43	17	31	3	–	2	1	–	–
JK-KK	61	15	12	3	–	–	–	–	–

Märkus: tähised a–d märgivad mõrditüki erinevaid piirkondi; alates JK-107 d pole arvatud hapniku sisaldust, mistõttu tulemused pole otseselt võrreldavad.

3.9. Termiline analüüs

Termiline analüüs teostati proovi muhvelahjus kaheastmeliselt kuumutades ja diferentsiaalmeetodil.

Astmelisel määramisel kaaluti kõigepealt alundtiigel, kanti sinna 5g peenestatud proovi kaalutis ja kuivatati (105°C) konstantse massini. Arvutati proovi niiskusesisaldus, mida arvestati teiste analüüsides puhul. Edasi määrati kaalukaod, kuumutades muhvelahjus 650°C ja 1000°C juures 3 tundi. Need temperatuurivahemikud võeti kasutusele kirjanduse andmetest leitud kaltsiidi, dolomiidi, magneesiidi ja hüdrosilikaatide lagunemistemperatuuride põhjal [33,32]. Nende andmete järgi peaks viimases temperatuurivahemikus toimuma ainult kaltsiidi lagunemine. Arvutati protsentuaalne kaalukadu temperatuurivahemikes 105–650°C ja 650–1000°C. Viimane kaalukadu arvutati ümber CaCO₃-ks, korrutades faktoriga $f(\text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3) = 2,2743$. Tulemused on esitatud tabelis 3.13.

Täpsed diferentsiaal määratud teostati simultaanses termoanalüsaatoriga NETZSCH STA 409. Seadmega töötas teadur L. Piiri. Aparaaadi olulised tööparameetrid: temperatuurigradient 10K/min, algtemperatuur 20°C, lõpptemperatuur 1025°C; proovi- ja võrdlustiigel plaatinast ilma võrdlusetalonita; proovi hulk ligikaudu 50mg; atmosfäär: O₂, 75 cm³/min.

Termilise analüüsi kõverad on esitatud lisas. Kõverad on: TG – termogravimeetiline, DSC (*differential scanning calorimetry*) – dünaamiline diferentsiaalkalorimeetria ja DDSC (*derivative ...*) – eelmise tuletiskõver [32]. Kalorimeetritelised kõveratel on endotermilised efektid esitatud positiivsete piikidena. Iseloomulikes temperatuurivahemikes [32] esinenud

piikide alguse ja lõpu temperatuuride vahemikus esinenud kaalukao järgi arvutati tõenäoliste lagunevate ühendite ligikaudsed hulgad. Tulemused on esitatud tabelis 3.14.

Tabel 3.13. Astmelise kuumutuskao määramise tulemused:

<i>proovi tähis</i>	$\Delta m(105-650)^{\circ}\text{C}, \%$	$\Delta m(650-1000)^{\circ}\text{C}, \text{CaCO}_3\%$
JK-51	7,7	23,1
JK-52	10,6	24,8
JK-53	6,2	42,7
JK-54	7,5	23,1
JK-74	3,6	27,1
JK-75	16,2	25,3
JK-76	16,1	25,2
JK-77	12,8	32,5
JK-78	12,8	18,8
JK-79	2,4	22,2
JK-107	9,0	19,3
JK-108	3,9	33,7
JK-110	6,7	28,0
JK-112	8,3±0,2	13,9±0,3
JK-KK	4,2	31,2
VT-1	4,7	47,9
VT-3	3,9	40,3
VT-4	3,7	28,2

Tabel 3.14. Diferentsiaalse termilise analüüsi alusel arvatud ligikaudsed koostised, %:

<i>Ühend</i>	<i>JK-51</i>	<i>JK-52</i>	<i>JK-53</i>	<i>JK-54</i>	<i>JK-74</i>	<i>JK-110</i>	<i>JK-112</i>	<i>VT-1</i>
Mg(OH) ₂ (340-480) ^o C	3	12	–	8	–	11	13	–
MgCO ₃ (420-560) ^o C	6	6	–	–	–	–	–	–
CaCO ₃ (580-800) ^o C	25	27	39	26	36	32	14	46

3.10. Kipsi määramine

Termilise analüüsi kõverate põhjal võis oletada mõnedes proovides kipsi esinemist. Selle kontrollimiseks määrati mõnede proovides sulfaadisisaldus. Selleks lahustati peenestatud proovi mõnegrammine kaalutis soolhappe (1:2) liias ja sulfaat sadestati baariumsulfaadina klassikalisel gravimeetrilisel meetodil [39,44]. Filtreeriti barüüfiltriga (Filtrak 390) ja tuhastati portselantiiglis. Arvutati kipsisaldus [45]. Sooritati kaks paralleelanalüüsi. Tulemused on esitatud tabelis 3.15.

Tabel 3.15. Kipsi sisaldus uuritud proovides, %:

<i>proovi tähis</i>	<i>CaSO₄·2H₂O</i>	
JK-52	1,07	1,29
JK-54	1,77	1,76
JK-74	1,34	1,44

3.11. Kasutatud meetodite täpsuse hindamine

Mitteinstrumentaalsete analüüsimeetodite täpsust hinnati mõrdiprooviga JK-112 teostatud paralleelkatsete abil. Enamasti sooritati viis paraleelmääramist. Tulemused on esitatud tabelis 3.16. Nende tulemuste põhjal arvutati usalduspiirid, mis on esitatud eelpool proovi JK-112 vastavate analüüsitulemuste korral. Kasutatud instrumentaalsete analüüsimeetodite täpsus on meetodist sõltuvalt suuremal või vähemal määral ebatäpsem [32,39]. Mõrdi analüüsi tulemused pole enamasti täpsemad kui 1%. Seetõttu on eelpooltoodud tulemused ümardatud, mis võimaldab neid ka paremini võrrelda ja seeläbi mõrdile terviklikult läheneda.

Tabel 3.16. Paralleelmääramiste statistilised näitajad proovi JK-112 korral, % (v.a. tihedus):

<i>määratav suurus</i>	<i>n</i>	<i>keskmine</i>	<i>st. hälve</i>	<i>suht. st. hälve, %</i>
niiskusesisaldus,	5	1,61	0,0089	0,6
Δm (105–650)°C	5	8,27	0,054	0,7
Δm (650–1000)°C	5	5,99	0,046	0,8
CaCO ₃ arvut. CO ₂ määramise järgi	5	14,68	0,22	1,0
HCl lahustuv osa	5	41,78	0,25	0,6
jääkliiva jaotus:				
>1mm	5	0,26	0,022	8,5
0,25–1mm	5	81,04	0,42	0,5
<0,25mm	5	18,69	0,42	2,2
tiitrimine:				
Ca	5	10,03	0,053	0,5
Mg	5	5,35	0,064	1,2
poorsus	2	40,30	0,12	0,3
veeimavus	2	28,35	0,29	1,0
tihedus	2	1,42	0,011	0,8
vees lahustuv osa	5	1,57	0,03	1,9
jääkliiva leelises lahustuv osa	5	3,95	0,21	5,4

3.12. Kasutatud reaktiivid

Käesolevas töös kasutatud reaktiivide puhtuse ja tootja andmed on loetletud järgnevas tabelis.

Tabel 3.17. Kasutatud reaktiivid:

<i>reaktiiv</i>	<i>puhtus</i>	<i>tootja</i>
HCl konts.	tš.d.a.	Chemapol
kompleksoon III fiksanaal	tš.d.a.	Tšerkassi keem. reakt. tehas
Zn graanulid	tš.d.a.	Reahim
Na ₂ CO ₃ veevaba	p.a.	Merck
BaCl ₂	p.a.	Merck
ninhüdriin	h.tš	Chemapol

4. TULEMUSTE ARUTELU

Analüüsile paneb aluse proovi võtmine ja ettevalmistamine. Mört on oma olemuselt üsna ebaühtlase koostisega, nagu näitavad ka käesolevas töös uuritud mörtide mitmesuguste elektronmikroskoopiliste analüüsimeetodite tulemused. Lisaks ebaühtlasele täiteaine osakeste suurusjaotusele näib olevat ebaühtlaselt jaotunud ka sideaine osa. Nii võiks interpreteerida mördi pinna kujutisi fotodel 1–5 ning Ca ja Mg jaotuse kujutisi fotodel 6–10. Seetõttu tuleb mördiproovi homogeniseerimisse suhtuda väga hoolikalt. Mördiproovi JK-112 analüüsides statistilised näitajad (tab. 3.16) on küllaltki korralikud ilmselt just tänu proovi heale ettevalmistusele.

Mört koosneb valdavalt täiteainest. Purustatud proovi peene, sideainerikka fraktsiooni eraldi uurimine tuleb kõne alla sideaine kvalitatiivse koostise täpsustamisel, kuid proovi kvantitatiivset analüüsi eraldatud fraktsioonide kaupa pole ilmselt mõeldav teostada analüüsivigade liitumise tõttu.

Kasutatud analüüsimeetoditest andis kõige huvipakkuvamaid tulemusi termiline analüüs. DSC-kõveratel selguvad ilmekalt paljud mördi komponendid. Järgnevalt esitatakse nende kõverate (vt. lisa) võimalik keemiline taust ja kõrvutatakse tulemusi teistel meetoditel saadutega.

Algtemperatuurist kuni 200°C toimub absorbeerunud vee eraldumine, mis väljendub graafikul lameda piigina. Proovide (JK) 51, 52, 53 ja 74 puhul järgneb 170°C kõrgemal järsk endotermiline piik. Selle põhjustajaks arvati algul kipsi dehüdraatumist, kuna sel ühendil esineb sama piirkonna endotermilise piigi järel 350–380°C vahemikus eksotermiline faasiline üleminek anhüdriidist (CaSO_4) nn. lahustumatuks anhüdriidiks ($\beta\text{-CaSO}_4$), millena võis tõlgendada nõrka lamedat eksotermilist piiki, mis on samadel proovidel selles vahemikus olemas. Sulfaadi kaalanalüütiline määramine kinnitas aga kipsi puudumist, kuna kõige suurem tulemus saadi hoopis proovi JK-54 korral, mille DSC kõveral vastavad piigid puuduvad. Väavli esinemist viimatinimetatud proovis kinnitab ka elektronsond-mikroanalüüs. Järelikult on tegu muude sulfaatidega, tõenäoliselt heksahüdriidiga ($\text{MgSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), mis on ehitiste puhul levinud [46] ja mida on varem Jaani kiriku seintel leitud [47]. 170°C juures olevate piikide põhjustajaks on arvatavasti mõni kaltsiumsilikaathüdraadi vorm. Kõige sarnasemaid piike annavad 14Å-tobermoriit (ligik. $\text{Ca}_5(\text{Si}_6\text{O}_{18}\text{H}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) ja nn. C-S-H II-geel (amorfne kaltsiumsilikaathüdraat) [32]. Viimase suurema sisaldusega seletub ka JK-52 vastaval kõveral enne 300°C esinev terav endotermiline piik. Teisest küljest näitab vastupidist tendentsi jääkliiva leelises lahustuva osa hulk, mis ei pruugi aga olla oluline näitaja. Lameda, veidi üle 300°C asuva eksotermilise maksimumi tekitab kõige tõenäolisemalt vähese orgaanilise materjali oksüdeerumine analüsaatori hapnikuvoolus.

Viimast oletust toetab selle piigi esinemine proovi VT-1 korral, mis osutus koosnevat praktiliselt ainult kaltsiidist ja puhtast liivast ning mille nihüdriniiproov oli positiivne. Temperatuuri edasisel tõusul hakkab lagunema brusiit. Selle endotermiline maksimum asub 400°C läheduses [32]. Brusiidi piigi võib tõestatuks lugeda röntgendifraktsioonanalüüsi ja iseloomuliku lagunemistemperatuuri põhjal (proov JK-112). Proovide JK-51, 52 ja 54 korral esineb 400–500°C ümbruses endotermilisi piike, mis tõenäoliselt kaasnevad magnesiidi (MgCO_3), selle kristallveega erimite (vt. allpool) ja dolomiidi lagunemisega (täiteaine). On teada, et dolomiidis dekarboneerub magnesiit kõrgemal temperatuuril kui puhtana, kuna siis tuleb lisaks lõhkuda ka dolomiidi kristallvõre [32]. Temperatuuril $573\pm 5^\circ\text{C}$ asub kõigil DSC-kõveratel terav endotermiline piik, mis on väga iseloomulik kvartsi faasiinversioonile ($\alpha\rightarrow\beta$) [32]. Kõrgemal temperatuuril järgneb kaltsiidi dekarboneerumine, mis lõpeb kõigi proovide korral 800°C juures. Tähelepanuväärne on seejuures arvatavasti erineva kristalsusastmega kaltsiidi esinemine proovides, mis väljendub piigieelses tõusus või selle puudumises (vrd. näit. JK-54, 74 ja 110, 112). Samas ei väljendu nende mörtide koostiselise lahknevuse olulistes tugevuse erinevustes (tab. 3.2). Kaltsiidi lagunemisele järgneval temperatuuritõusul algavad lubja ja silikaatide vahelised reaktsioonid, mille produktide teket kajastavad väikesed eksotermilised piigid. Larniidi röntgendifraktomeetriline identifitseerimine kuumutatud proovides (tab. 3.11) kinnitab seda.

Astmelise kuumutuskao määramise tulemused langevad vaatamata sajakordsele kaalutise erinevusele küllalt hästi kokku diferentsiaalse termilise analüüsi vastava temperatuurivahemiku summeeritud tulemustega ja on heaks kaltsiidisisalduse määramise meetodiks (tab. 3.13 ja 3.14). Nagu termilise analüüsi kõveratelt nähtub, tuleks väiksema kristalsusega kaltsiiti sisaldavate mörtide esinemise tõttu alustada kuumutamist 650°C asemel veidi peale 500°C, et saavutada korrektsemat tulemust. See on arvatavasti üks paremaid mördis kaltsiidi määramise meetodeid. Kuumutuskadu vahemikus (105–650)°C hõlmab nii täiteaine kui ka sideaine komponentide lagunemisest tingitud kaalukadu ja ei anna karbonaatiderohke liivaga valmistatud mördi korral usaldatavaid tulemusi. Samal põhjusel ei anna soovitud tulemusi ka CO_2 otsene määramine ja happes lahustunud Ca tiitrimine. Siinkohal on palju abi röntgendifraktsioonanalüüsist, mille abil saab määrata Mg esinemise kas brusiidi või dolomiidi kujul. Lubja kustutamisel tekkiv brusiit on stabiilne mineraal ja ei karboneeru tavalistes tingimustes. Niiskes, soojas ja CO_2 -rikkas keskkonnas võib tekkida $\text{MgCO}_3\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (neskvehoniit), aga mitte magnesiit [32]. Mördis esinev dolomiit on aga selgelt terrigeenne. Läbi töötatud kirjanduses ei ole mainitud brusiidi esinemist mörtides. Selle asemel on identifitseeritud $\text{Mg}_5(\text{CO}_3)_4(\text{OH})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (hüdromagnesiit) [30]. Selliste $\text{Mg}(\text{OH})_2$ – MgCO_3 süsteemide lagunemistemperatuurid on mõjustatud SiO_2 esinemisest proovis [32]. Mördiproovis on viimane aga enamuses. Seetõttu on nende Mg-ühendite määramine mördis

keeruline. Paljudes erinevates faasides ja kristalsusastmetes esineb ka kaltsiumsilikaathüdraat [32].

Röntgendifraktomeetrilise ja keemilise analüüsi kvantitatiivsete tulemuste kokkulangevust saab kõige kindlamalt hinnata kvartsi ja päevakivi sisalduste summa ning happes lahustumatu jäägi sisalduse võrdluse põhjal. Tabelist 4.1 nähtub, et röntgendifraktsioonanalüüsi tulemused selles osas reeglina ületavad keemilisel teel saaduid. Kõrgenenud tulemused tekivad tõenäoliselt amorfse osa esinemise tõttu, sest sellisel juhul jäävad mõned komponendid mineraalidena identifitseerimata. Kuna kvantitatiivsel röntgendifraktsioonanalüüsil arvestatakse kõigi leitud mineraalide sisalduste summa 100%-ks, suureneb niimoodi viimaste osakaal. Tabelis 4.1 esitatud tulemuste erinevus Δ korreleerub teatud määral kuumutuskahuga vahemikus (105–650)°C (tab. 3.13) ning ka tiitrimisel määratud Mg hulga (brusiit) ja jääkliiva leelises lahustuva osa summaga. Viimased kaks veergu tabelis 4.1 on omavahel heas kooskõlas, kui arvata esimesest maha adsorptsioonvesi, mille hulk on kõigil sarnane. Selline sarnasus on tingitud ilmselt vähekrustalse või amorfse faasi hulka kuuluvate Mg ja Si ühendite (lisaks veel dolomiit) esinemisest. Suurem erinevus proovi JK-112 korral on põhjustatud dolomiidi puudumisest selles mõrdiproovis, millest tuleneb väiksem kuumutuskadu. Kuna Mg-sisaldus on aga kõrge, tuleb vastav järgmise veeru tulemus suur.

CO₂-aparaadiga määratud kaltsiidisisaldus tuli sageli kõrgem liivast pärit dolomiidi tõttu. Seda meetodit võib kasutada vähetäpse ekspressanalüüsi teostamiseks.

Tabel 4.1. Röntgendifraktomeetriliselt määratud kvartsi ja päevakivi sisalduste summa ning happes lahustumatu jäägi hulga erinevuse võrdlus kuumutuskahuga vahemikus (105–650)°C ning tiitrimistulemustest arvatud brusiidisisalduse ja jääkliiva leelises lahustuva osa summaga, %:

<i>Proovi tähis</i>	<i>kvarts+ päevakivi</i>	<i>happes lahustumatu osa</i>	Δ	<i>Kuumutuskadu (105–650)°C</i>	<i>Mg(OH)₂+ Si(lahust.)</i>
JK-51	68	64	4	8	10
JK-52	63	57	6	11	12
JK-53	50	44	6	6	7
JK-54	66	63	3	8	8
JK-74	67	67	0	4	4
JK-112	70	58	12	8	15

Hüdraulilisuse tagamiseks eksisteerib ilmselt reaktiivsete räniühendite minimaalne kontsentratsioon, mille juures saab tekkida ruumiline struktuur. Uuritud mõrdide leelises lahustuvate räniühendite vähese hulga järgi võib arvata, et need ei ole hüdraulilised. Kõrgendatud brusiidisisaldus võib olla teadlikult valitud maapinnalähedase müüriosa mõrdi veekindluse tõstmiseks, kuna brusiidi lahustuvust vees on üle kaheksa korra väiksem.

Mõrdi algse Ca(OH)₂-sisalduse saab arvutada seosest

$$\% \text{Ca(OH)}_2 = \frac{0,74 \cdot \% \text{CaCO}_3}{100 - 0,26 \cdot \% \text{CaCO}_3} \cdot 100\% .$$

Kogu sideaine leidmiseks tuleb sellele liita määratud brusiidi hulk. Leelises lahustuva jääkliiva osa liitmine tuleb ilmselt arvesse siis kui seda on märgatavalt enam kui tavaliselt.

Poorsuse ja sellega seotud näitajate puhul ilmneb, et üks tugevamaid mörte on ühtlasi ka kõige poorsem. Poorsuse ja jääkliiva granulomeetrilise jaotuse vahel ei näi seost olevat. Viimase järgi on võimalik uuritud mörte kahte–kolme gruppi jaotada. Üldiselt on uuritud mörte mitmesuguste parameetrite järgi raske liigitada. Näitajad on selleks liiga erinevad. Grupeerimine on võimalik peamiselt ühe meetodi siseselt.

Vees lahustuva osa analüüs on suhteliselt ebatäpne määratava osa väiksuse tõttu proovi hulgaga võrreldes.

Anioonide kvantitatiivseks määramiseks mõrdis osutus ionkromatograafia väga tundlikuks meetodiks, mis võimaldab hinnata erinevate soolade osatähtsust mõrdis. Saadud tulemused näitavad kloriidide, nitraatide ja sulfaatide erinevat esindatust erinevates mõrdiproovides. Üldjoontes võib märgata kokkulangevust varasemate uurimistulemustega soolakahjustuste suhtes [47].

Ninhüdroiiniproovide tulemused ei näi omavat mingit seaduspära. Vähesese hulga orgaaniliste lisandite olemasolu võib kahtlustada ainult mõrdiproovis VT-1.

5. KOKKUVÕTE

Käesoleva töö tulemusena selgusid järgmised ajalooliste lubimörtide analüüsi suhtes olulised seisukohad.

1. Mördi koostisest annab kõige parema ettekujutuse diferentsiaalne termiline analüüs.
2. Röntgendifraktsioonanalüüs on vajalik mineraalide määramiseks, kuid ei suuda avastada minoorseid vähekrustalseid komponente, mis mördis kui mineraalide segus paratamatult esinevad.
3. Kaltsiidisisalduse usaldusväärsete tulemuste saamiseks tuleb see määrata kuumutuskaot järgi temperatuurivahemikus 500–1000°C.
4. Kaltsiidisisalduse alusel määratud Ca(OH)_2 hulgalet tuleb algse sideainesisalduse leidmiseks liita tuvastatud Mg(OH)_2 kogus.
5. Hüdrauliliste lisandite väikestes kogustes esinemise kindlakstegemine on praktiliselt võimatu.
6. Põhja–Euroopa kliimas mördi koostises olev Mg(OH)_2 ei karboneeru, seega on mördis esinev karbonaatne magneesium terrigeenne ja pärineb täiteliivast.
7. Mördi analüüsi komplitseerivad peamiselt mõned Mg ja Si ühendid, mille päritolu ja esinemisvorm on raskesti määratav.

Uuritud mörtide koostise seisukohast olulisemad tulemused on järgmised:

1. Mörtide sideainesisaldus pole eriti suur, mis lubab oletada "rammusa" lubja kasutamist.
2. Mörtide valdavalt hea säilivus ja suur tugevus viitavad väga heale materjalivalikule ja tehnoloogiale.
3. Maapinnalähedaste mörtide kõrgendatud Mg–sisaldus (brusiidina) võib olla teadlik valik mördi veekindluse tõstmiseks. Mördiproovis JK-112 moodustas Mg(OH)_2 1/3 sideaine hulgalet.
4. Vähene leelises lahustuva osa hulk happes lahustumatus jäägis näitab selles suhtes uuritud mörtidel hüdrauliliste omaduste puudumist.
5. Uuritud mörte on raske paljusid näitajaid arvestades grupeerida.

6. SUMMARY

This study – master thesis "Analytical problems of the investigation of historic lime mortars" – was carried out because of the need in clearer understanding of methods of analysis of historic mortars and possible interpretations of their results. Mortar samples were taken mostly from the Jaani (St. John's) church (13th century, under restoration) in Tartu, but also from inner plasters of some old buildings in Tallinn.

A set of several parameters were determined: acid insoluble portion, its alkali-soluble part and size distribution; content of Ca and Mg by complexometric titration; the ninhydrin reaction; direct CO₂ estimation; the water soluble portion and its anionic composition by means of spot tests and ion chromatography; water absorption, porosity and density. Applied instrumental methods were: quantitative X-ray diffraction analysis, thermal analysis and SEM methods (images, microanalysis, X-ray mapping). Mortar strength was subjectively evaluated while crushing the samples.

By running parallel determinations, confidence limits of applied chemical methods were evaluated.

Conclusions and results:

- the most informative method for the analysis of historic mortars was thermal analysis, which showed the presence of some X-ray amorphous phases (mainly several Mg and Si compounds);
- the most correct method for the determination of calcite must be the estimation of weight loss during ignition between 500–1000°C;
- in one sample more than 10% of Mg(OH)₂ (brucite) were determined by XRD and TA;
- for the calculation of binder content Mg must be added only when it is in form of brucite, other Mg-compounds are of sand origin;
- the determination of the presence of hydraulic additives in small amounts is practically impossible.

7. KIRJANDUSE LOETELU

1. Eesti Nõukogude Entsüklopeedia, 1.kd. Valgus, Tallinn, 1985.
2. Tehnikaleksikon. Valgus, Tallinn, 1981.
3. Eesti Entsüklopeedia, 5.kd. Valgus, Tallinn, 1990.
4. Eesti Entsüklopeedia, 6.kd. Valgus, Tallinn, 1992.
5. Kleis, R., Silvet, J., Vääri, E. Võõrsõnade leksikon. Eesti Riiklik Kirjastus, Tallinn, 1961.
6. Eesti Entsüklopeedia, 8.kd. Eesti Entsüklopeediakirjastus, Tallinn, 1995.
7. Melnitsenko, L.G., Sahharov, B.P., Sidorov, N.A. Tehnologija silikatov. Võsšaja škola, Moskva, 1969.
8. Scheiddeger, Fritz (Hrsg.). Aus der Geschichte der Bautechnik. Bd.1. Birkhäuser Verlag, 1990, 68–86.
9. Brusilovskii, G.V. Proizvodstvo izvesti. Goshimizdat, Moskva, 1954.
10. Jessen, C. Lime, lime mortars, lime colours.– Proc. int. symp.: Building Conservation '88, Helsinki, Finland, 22–26 aug. 1988.
11. Ashurst, J., Ashurst, N. Mortars, plasters and renders; Practical building conservation, Vol 3; English heritage technical handbook. Gover Technical Press, London, 1989.
12. Wittmann, F.H. (Hrsg.). Werkstoffwissenschaften und Bausanierung; Teil 2; (Kontakt & Studium, Bd.420). Expert-Verlag, Ehningen bei Böblingen, 1993.
13. Emons, H.-H. (Federführer). Technische Anorganische Chemie. 4.Aufl. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
14. Deloye, F.-X. Le calcul minéralogique. Application aux monuments anciens. – Bulletin de Liaison des Laboratoires Ponts et Chaussées, 1991, **175**, 59–65.
15. Brady, G.S. Materials Handbook. 6th ed. McGraw-Hill, London, 1947.
16. Adams, J., Kneller, W., Dollimore, D. Thermal analysis of lime- and gypsum-based medieval mortars.– Thermochimica Acta, 1992, **211**, 93–106.
17. Adams, J., Dollimore, D., Griffiths, D.L. Thermal analytical investigation of ancient mortars from gothic churches.– Journal of Thermal Analysis, 1993, **40**, 275–284.
18. Bache, H.H. Model for strength of brittle materials built up of particles joined at points of contact.– Journal of The American Ceramic Society, 1970, **53**, 12, 654–658.
19. Mtsjedlov–Petrosjan, O.P. Himija neorganitšeskih stroitel'nõh materialov. Stroizdat, Moskva, 1988.
20. Biscontin, G., Bakolas, A., Zendri, E., Marvelaki, P. Microstructural and composition characteristics of historic mortars in Venice. Conservation of stone and other materials, Vol 1. 1993, RILEM Proceedings 21, 178–185.
21. Wisser, S., Kraus, K., Knöfel, D. Composition and properties of historic lime mortars.– Proceedings of the 6th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone, Torun, Poland, 12–14.9, 1988, 484–491.

22. Ragai, J. Surface and bulk properties of ancient Egyptian Mortars. Part IV: Thermal studies.– *Cement and Concrete Research*, 1988, **18**, 2, 179–184.
23. Nöller, R. Schäden an Ziegelbauten und ihre Behebung: Schadensanalysen und Konservierungsmaßnahmen. *Baupraxis und Dokumentation*, Bd. 4. Expert-Verlag, Ehningen bei Böblingen, 1992.
24. Stewart, J., Moore, J. Chemical techniques of historic mortar analysis.– *Proceedings of Symposium: Mortars, cements and grouts used in the conservation of historic buildings*, 3–6.11.1981, Rome.
25. Wisser, S. Historische und moderne Mörtel im Verbund mit Naturstein: Chemisch-mineralogische und mörteltechnische Eigenschaften. – *Hochschulsammlung Naturwissenschaft: Mineralogie*, 1, 1989. Hochschulverlag, Freiburg (Breisgau).
26. Perander, T. Mortar study in Finland. Maintenance of historic buildings. – *Proceedings of Symposium: Mortars, cements and grouts used in the conservation of historic buildings*, 3–6.11.1981, Rome.
27. Livingston, R.A., Stutzman, P.E., Mark, R., Erdik, M. Preliminary analysis of the masonry of the Hagia Sophia basilica, Istanbul. – *Journal of Aerosol Science*, 1992, **23**: suppl. 1, 721–736.
28. Massazza, F., Pezzuoli, M. Some teachings of a Roman concrete.– *Proceedings of Symposium: Mortars, cements and grouts used in the conservation of historic buildings*, 3–6.11.1981, Rome.
29. Zappia, G., Sabbioni, C., Pauri, M.G. Damage induced by atmospheric aerosol on ancient and modern building materials.– *Journal of Aerosol Science*, 1992, **23**: suppl. 1, 917–920.
30. Vecchio, S., La Ginestra, A., Frezza, A., Ferragina, C. The use of thermoanalytical techniques in the characterisation of ancient mortars.– *Thermochemica Acta*, 1993, **227**, 215–223.
31. Bhatti, J.I., Reid, K.J., Dollimore, D., Gamlen, G.A. et al. The derivation of kinetic parameters in analysis of portland cement for portlandite and carbonate by thermogravimetry. *ASTM Special Technical Publications 997*. ASTM, Philadelphia, 1988, 204–215.
32. Mackenzie, R.C. (Ed.). *Differential Thermal Analysis, Vol 2*. Academic Press, London and New York, 1972.
33. Knipovitš, J.N., Moratševski, J.V. (red.). *Analiz mineralnoga sörja*. 2. izd. Goshimizdat, Leningrad, 1956.
34. Martinet, G., Le Roux, A., Martineau, F. Mise au point et optimisation de mortiers pour la restauration des monuments de Haute-Égypte. Actualisation des resultats.– *Bulletin de Liaison des Laboratoires Ponts et Chaussées*, 1994, **190**, 65–74.
35. Hoffmann, P., Vetter, G. Analytical examination of mortars from the medieval derelict village Holzheim.– *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1990, **338**, 133–137.
36. Cappanese, G., Seccaroni, C., Sedda, A.F., Majerini, V., Musco, S. Classification of fifteenth– to nineteenth–century mortars from Gabii using instrumental neutron activation analysis.– *Archeometry*, 1991, **33**, 2, 155–266.
37. Arroyo, G., Arroyo, I., Vivar, C. Microbiological analysis of mortars from the church of San Juan del Mercado at Benavente, Spain.– *The Science of the Total Environment*, 1995, **167**, 221–229.

38. Põldme, M., Varandi, M., Põldme, J. Silikaatsete ehitusmaterjalide korrosioon looduskeskkonnas. XVII Eesti keemiapäevade teaduskonverentsi ettekanne.
39. Harris, D.C. Quantitative Chemical Analysis. 4th ed. W.H. Freeman and Co., 1995.
40. Nertšik, F.I. Uskorennõi analiz silikata s primeneniem trilona B.– Izvestija Kievskovo ordena Lenina politehnišeskovo instituta, Tom XXIX, 1, 1960.
41. Vogel, A.J. A text–book of macro and semimicro qualitative inorganic analysis. 4th ed. Longmans, Green and Co., London, N.Y., Toronto, 1954.
42. Feigl, F. Spot tests. Vol.1: Inorganic applications. 4th ed. Elsevier, Amsterdam, Houston, London, N.Y., 1954.
43. Gjerde, D.T., Fritz, J.S. Ion chromatography. 2nd ed. Hüthig, Heidelberg, Basel, N.Y., 1987.
44. Kolthoff, I.M., Sandell, E.B. Textbook of quantitative inorganic analysis. 3rd ed. The Macmillan Co., New York, 1959.
45. Rauscher, K., Voigt, J., Wilke, I., Wilke, K.-T. Chemische Tabellen und Rechnetafeln für die analytische Praxis. 3.Aufl. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1965.
46. Hoffmann, L. Untersuchungen zur Ursache des Salzsprengphänomens an Bausteinen.– Heidelberger Geowissenschaftliche Abhandlungen, Bd.72, 1994.
47. Piiri, L., Utsal, K., Helves, H., Kõrge, K., Ilomets, T. Tartu Jaani kiriku terrakotamaterjalide kahjustused soolade toimel. XXVII Eesti keemiapäevade teaduskonverentsi ettekannete referaadid, Tartu, 1996.

LISA