

## МЕТАСОМАТИЧЕСКАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ГИПСА НА ПОВЕРХНОСТИ КАРБОНАТНЫХ ПОРОД В ГОРОДСКОЙ СРЕДЕ

*Синай М.Ю., Тимашева М.А., Франк-Каменецкая О.В.*

Санкт-Петербургский государственный университет  
m-sinay@yandex.ru

Моделировалось образование гипсовой патины на карбонатных породах (сульфатизация) в условиях городской среды с целью выявления и детализации механизма одного из наиболее опасных для городских памятников деструктивных процессов. Известно, что источником серы для образования гипса на мраморе и известняке, а также сульфидов и сульфатов на бронзе являются выхлопные газы автомобилей и промышленные выбросы, содержащие  $\text{SO}_2$ . Однако не ясны детали процесса преобразования  $\text{SO}_2$  в  $[\text{SO}_4]^{2-}$  на поверхности памятников и облицовки зданий.

Ранее установлено, что сульфатизация является аналогом метасоматических реакций, протекающих с образованием дополнительного нерастворимого компонента [1]. Выявлено влияние на процесс примесей хлоридов и органических кислот, которые выделяются колониями микроорганизмов в слое патины [2].

В нашей работе экспериментально установлено, что образование патины происходит в растворах, содержащих как ионы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  так и  $[\text{SO}_3]^{2-}$ . В ходе экспериментов спайные выколки кальцита, фрагменты мрамора и образцы бронзы выдерживались в ненасыщенных растворах, содержащих ионы  $[\text{SO}_4]^{2-}$  или  $[\text{SO}_3]^{2-}$  (серии 1 – 5). В серии №6  $\text{SO}_2$  был получен с помощью химической реакции и приведен в соприкосновение с водой, в которой находились образцы кальцита. Экспозиция от 7 до 100 суток. Условия и результаты экспериментов показаны в таблице. Состав новой фазы определен рентгенофазовым и иммерсионным методами. Для нескольких образцов проведена электронная микроскопия и микронзондовый анализ.

Во всех без исключения сериях опытов с кальцитом и мрамором зарегистрировано образование кристаллов гипса. Агрегаты отличаются по количеству, форме и размеру кристаллов, характеру и прочности сrostков. В растворах без примесей образуются порошкообразные агрегаты, в присутствии примесей хлоридов – радиально-лучистые сrostки. В растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  + лимонная кислота (опыт 5-2) образуются пластинчатые хорошо ограненные кристаллы гипса (рис. 1). В смеси воды с сернистым газом (опыт 6), образуется мелкие изометричные кристаллы гипса на поверхности кальцита, которая при этом имеет признаки растворения.

Через 10 дней после начала опыта на стенках пробирки образуются игольчатые кристаллы гипса длиной до 5 мм (рис. 2).

Таблица 1

**Составы растворов и морфология агрегатов гипса**

№	Состав раствора	Примесь в растворе	Морфология продуктов замещения
1-1	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Мелкозернистый агрегат
1-2	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaCl	Игольчатые кристаллы
2-1	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NH <sub>4</sub> Cl	Игольчатые и таблитчатые кристаллы
2-2	NH <sub>4</sub> Cl	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Игольчатые кристаллы
3-1	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		Мелкозернистый агрегат
3-2	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> *H <sub>2</sub> O, (лимонная кислота)	Мелкозернистый агрегат изометричных и чешуйчатых не скрепленных кристаллов
3-3	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HOOC-COOH, (щавелевая кислота)	Мелкозернистый агрегат изометричных не скрепленных кристаллов гипса
5-1	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>		Радиально-лучистые сростки кристаллов
5-2	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub> *H <sub>2</sub> O, (лимонная кислота)	Агрегат пластинчатых хорошо ограниченных кристаллов
5-3	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	HOOC-COOH, (щавелевая кислота)	Радиально-лучистые сростки и отдельные пластинчатые кристаллы
6	H <sub>2</sub> O	SO <sub>2</sub>	Мелкозернистый агрегат гипса на поверхности кальцита и игольчатые кристаллы в растворе

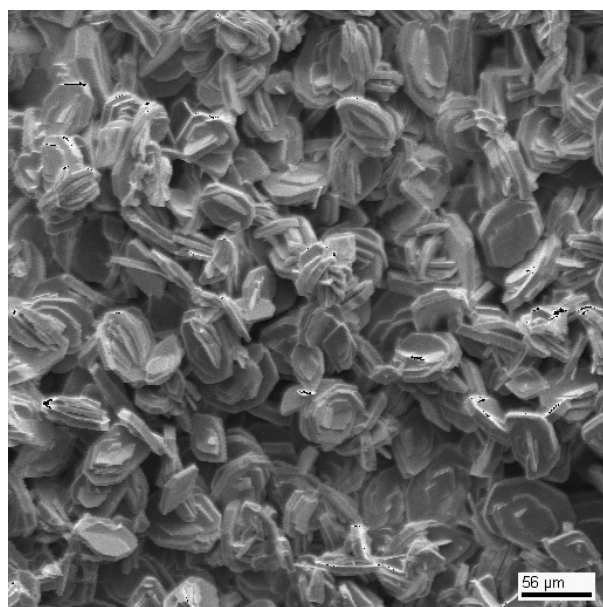


Рис. 1. Пластинчатые кристаллы гипса на поверхности кальцита.

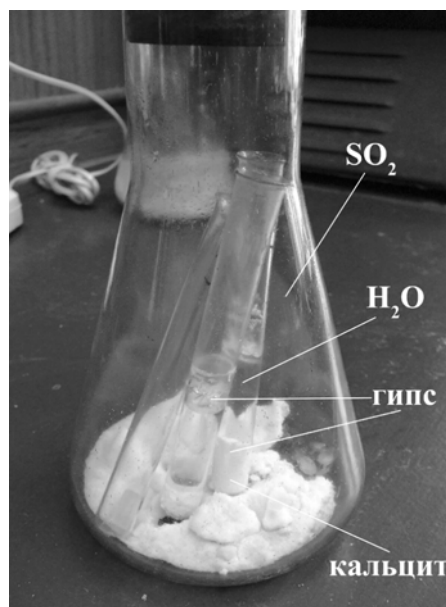


Рис. 2. Кристаллы гипса на поверхности кальцита и в растворе.

Результаты экспериментов позволяют ответить на вопрос: откуда берется ион [SO<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> на поверхности памятников, если известно, что переход

газообразного  $\text{SO}_2$  в  $\text{SO}_3$  самопроизвольно не происходит. Получение гипса на кальците в реакциях с  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (серия 5) и в реакциях с  $\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$  (серия 6) позволяет предположить, что преобразование иона  $[\text{SO}_3]^{2-}$  в  $[\text{SO}_4]^{2-}$  происходит в растворе при участии кислорода воздуха по следующей схеме: 1)  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3$ ; 2)  $2\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{O}_2 = 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$ . Дополнительным фактором может служить присутствие в атмосфере галогенов, участвующих в реакции образования серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$  [3]. Интересно отметить, что при нагревании растворимость  $\text{SO}_2$  в воде уменьшается. Следовательно, можно ожидать более интенсивного образования гипсовой патины в городах с холодным климатом.

*Микрозондовый анализ проведён М.Р.Павловым и Ю.В.Плоткиной (ИГГД РАН)*

*Работа проведена при поддержке гранта РФФИ  
№ 05-06-08001-офи\_а*

1. Гликин А.Э. Полиминерально-метасоматический кристаллогенез. 2004. Изд. «Нева». 320 с.

2. Тимашева М.А., Франк-Каменецкая О.В., Власов Д.Ю. Морфология и особенности образования кристаллов гипса на поверхности карбонатных пород в городской среде. // ЗРМО, 2007, № 5, 98-104

3. Глинка Н.Л. Общая химия. Изд. Химия. 1974. 711 с.