



<https://doi.org/10.70728/a.series.tab.v08.i07.103>

УДК: 7642:(666.9.045; 666)

ORCID: 0009-0004-1823-9885

ORCID: 0009-0002-0919-828X

ORCID: 0009-0005-0875-5525

МИНЕРОЛОГИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГЛИН КАРАКАЛПАКСТАНА КАК СЫРЬЯ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ ЦЕМЕНТОВ LC3

Нажимова Сарбиназ Караматдиновна

*Базовый докторант, Каракалпакский научно-исследовательский институт
естественных наук Каракалпакского отделения Академии наук Республики
Узбекистан, тел.: +998973557010 (с), E-mail: sarbinaz027@gmail.com*

Абылова Амина Жанабаевна

*д.ф.т.н. (PhD), Заведующая лабораторией «Химия», Каракалпакского научно-
исследовательского института естественных наук Каракалпакского отделения
Академии наук Республики Узбекистан, тел.: + 998977881900 (с),
E-mail: amina.abylowa@mail.ru*

Ниязымбетова Салтанат Аллияровна

*Стажёр-исследователь, Каракалпакский научно-исследовательский институт
естественных наук Каракалпакского отделения Академии наук Республики
Узбекистан, тел.: +998905751080 (с), E-mail: saltanatniazymbetova20@gmail.com*

Абылов Женис Жанабаевич

*Младший научный сотрудник, Каракалпакский научно-исследовательский
институт естественных наук Каракалпакского отделения Академии наук Республики
Узбекистан*

Аннотация. В работе рассмотрены минералогические и физико-химические свойства глин Каракалпакстана с целью оценки их пригодности в качестве сырьевого компонента для производства композиционных цементов типа LC3 (Limestone Calcined Clay Cement). Проведен анализ фазового состава глин, включающий определение содержания каолинита, иллита, монтмориллонита и сопутствующих минералов, а также изучены их гранулометрические характеристики, химический состав и показатели пластичности. Особое внимание уделено содержанию оксидов кремния, алюминия и железа, определяющих пуццолановую активность после термической активации.

Оценены физико-химические изменения глин в процессе обжига, формирование метакеолинита и его реакционная способность в системе «известняк–кальцинированная глина–клинкер». Показано, что местные глины обладают потенциалом для частичной замены портландцементного клинкера в составе цементов LC3, что способствует снижению углеродного следа и энергоемкости производства. Полученные результаты подтверждают перспективность использования глинистого сырья Каракалпакстана для создания экологически эффективных композиционных цементов с улучшенными эксплуатационными характеристиками.

Ключевые слова: LC3, композиционные цементы, глины Каракалпакстана, минералогический состав, физико-химические свойства, пуццолановая активность, фазовый анализ, термическая активация, снижение выбросов CO₂, низкоуглеродные вяжущие.

Annotasiya. Ushbu ishda Qoraqalpog‘iston gillarining mineralogik va fizik-kimyoviy xossalari LC3 turidagi kompozitsion sementlar (Limestone Calcined Clay Cement) ishlab chiqarish uchun xomashyo komponenti sifatida yaroqliligini baholash maqsadida o‘rganildi. Gillarning fazaviy tarkibi tahlil qilinib, undagi kaolinit, illit, montmorillonit va hamroh minerallar miqdori aniqlandi, shuningdek ularning granulometrik xususiyatlari, kimyoviy tarkibi hamda plastiklik ko‘rsatgichlari o‘rganildi. Termik faollashtirishdan keyingi putsolan faolligini belgilovchi kremniy, alyuminiy va temir oksidlari miqdoriga alohida e‘tibor qaratildi.

Gillarning kuydirish jarayonidagi fizik-kimyoviy o‘zgarishlari, metakaolinit hosil bo‘lishi va uning “ohaktosh–kalsinatsiyalangan gil–klinker” tizimidagi reaksiya qobiliyati baholandi. Mahalliy gillar LC3 tsementlari tarkibida portlandsement klinkerini qisman almashtirish salohiyatiga ega ekani ko‘rsatildi, bu esa ishlab chiqarishning uglerod izi va energiya sarfini kamaytirishga xizmat qiladi. Olingan natijalar Qoraqalpog‘iston gilli xomashyolaridan foydalanib, yaxshilangan ekspluatatsion xususiyatlarga ega ekologik samarali kompozitsion tsementlar yaratish istiqbolli ekanini tasdiqlaydi.

Kalit so‘zlar: LC3, kompozitsion tsementlar, Qoraqalpog‘iston gillari, mineralogik tarkib, fizik-kimyoviy xossalari, putsolan faolligi, fazaviy tahlil, termik faollashtirish, CO₂ chiqindilarini kamaytirish, past uglerodli bog‘lovchilar.

Abstract: This study examines the mineralogical and physicochemical properties of clays from Karakalpakstan in order to assess their suitability as a raw material component for the production of composite cements of the LC3 type (Limestone Calcined Clay Cement). The phase composition of the clays was analyzed, including the determination of kaolinite, illite, montmorillonite, and associated minerals, as well as their granulometric characteristics, chemical composition, and plasticity indices. Particular attention was paid to the content of silicon, aluminum, and iron oxides, which determine the pozzolanic activity after thermal activation.

The physicochemical changes of the clays during calcination, the formation of metakaolinite, and its reactivity in the “limestone–calcined clay–clinker” system were evaluated. It was shown that local clays have the potential to partially replace Portland

cement clinker in LC3 cements, contributing to a reduction in carbon footprint and energy consumption of production. The obtained results confirm the prospects of using clay raw materials from Karakalpakstan for the development of environmentally efficient composite cements with improved performance characteristics.

Keywords: LC3, composite cements, Karakalpakstan clays, mineralogical composition, physicochemical properties, pozzolanic activity, phase analysis, thermal activation, CO₂ emission reduction, low-carbon binders.

ВВЕДЕНИЕ. Современное развитие строительной отрасли сопровождается устойчивым ростом потребления цемента, что приводит к увеличению выбросов углекислого газа и росту энергоёмкости производства. Производство портландцементного клинкера является одним из наиболее углеродоемких технологических процессов в промышленности строительных материалов [1; 12; 13]. В этой связи особую актуальность приобретает разработка и внедрение низкоуглеродных композиционных вяжущих, позволяющих снизить долю клинкера без ухудшения эксплуатационных свойств цемента [2].

Одним из перспективных направлений является применение технологии LC3 (Limestone Calcined Clay Cement), основанной на совместном использовании кальцинированной глины и известняка в составе цемента [3; 11]. Данный тип цемента позволяет заменить до 40–50 % клинкера активными минеральными добавками, что существенно снижает выбросы CO₂ и энергозатраты при производстве. Ключевым фактором эффективности LC3 является наличие глин с достаточным содержанием каолинита, способных после термической обработки образовывать реакционноспособный метакаолин [4].

Республика Каракалпакстан располагает значительными запасами глинистого сырья, широко применяемого в строительной индустрии. Однако минералогический состав, степень дисперсности, химические характеристики и пуццолановая активность местных глин изучены недостаточно в аспекте их использования в технологии LC3. Отсутствие систематизированных данных ограничивает возможность промышленного внедрения данной технологии в регионе.

В этой связи исследование минералогических и физико-химических свойств глин Каракалпакстана как потенциального сырья для получения композиционных цементов LC3 является актуальной научной и практической задачей. Полученные результаты могут способствовать расширению сырьевой базы цементной промышленности, снижению экологической нагрузки и развитию устойчивого строительства в регионе [5].

МЕТОДЫ И МАТЕРИАЛЫ. В качестве сырьевой базы использованы каолиновые глины Худжакулского и Джамансайского месторождений Республики Каракалпакстан, а также карбонатное сырьё (известняк), отобранное в пределах указанных участков. Глинистое сырьё рассматривалось как потенциальный источник реакционноспособного метакаолина после термической обработки, а известняк - как

компонент, обеспечивающий формирование карбоалюминатных фаз в системе цемента типа LC3 [6].

Отбор и подготовка проб проводились в соответствии с действующими нормативными требованиями. Каолиновые глины отбирались по ГОСТ 32026-2012, карбонатное сырьё - по EN 1482-2:2013, при соблюдении общих правил обращения с пробами согласно ГОСТ 12071-2014. Перед анализом образцы высушивали при температуре 100 °С до постоянной массы, измельчали в лабораторной мельнице и просеивали через сито с размером ячейки 0,08 мм.

Химический состав глин и известняка определяли методами количественного химического анализа в соответствии с ГОСТ 5382-2019 с определением массовых долей SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , щелочных оксидов, а также потерь при прокаливании. На основании полученных данных рассчитывали модуль кремнезёма и глинозёма, что позволяло оценить потенциальную пуццолановую активность глинистого сырья [7-10].

Минералогический состав определяли методом рентгенофазового анализа (XRD) с использованием порошковой методики. Идентификация фаз осуществлялась по дифрактограммам с сопоставлением с эталонными картами. Термическое поведение глин и известняка исследовали методом дифференциально-термического и термогравиметрического анализа (DTA/ТГА) в интервале температур 20–1000 °С для определения температур дегидроксилирования каолинита и декарбонизации кальцита.

Морфология и микроструктура частиц изучались методом сканирующей электронной микроскопии (SEM), что позволило оценить форму, размер и степень агломерации частиц. Дополнительно применяли инфракрасную спектроскопию (IR) для подтверждения наличия гидроксильных и карбонатных групп и уточнения фазового состава.

Для оценки реакционной способности глинистого сырья проводили его кальцинирование при 750–850 °С с выдержкой 1–2 часа. Полученный продукт использовали в модельных составах цемента LC3 с частичной заменой клинкера (до 50 %). Физико-механические испытания цементных образцов включали определение нормальной плотности, сроков схватывания и предела прочности при сжатии в возрасте 7 и 28 суток.

Применение комплекса взаимодополняющих методов обеспечило получение достоверных данных о составе, структуре и реакционной активности исследуемых материалов и позволило оценить их пригодность для производства низкоуглеродных композиционных цементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ. Результаты химического анализа исследуемого сырья представлены в таблице 1. Каолиновая глина характеризуется высоким содержанием SiO_2 57,6 % и Al_2O_3 27,3 %, что свидетельствует о преобладании алюмосиликатной составляющей. Суммарное содержание активных оксидов $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ превышает 86 %, что соответствует требованиям к минеральным добавкам с выраженной пуццолановой активностью.

Химический состав

Оксиды		Наполнители	
		Известняк	Каолиновая глина
Массовое содержание в % на воздушно сухое вещество	SiO ₂	0,77	57,6
	TiO ₂	0,25	0,94
	Al ₂ O ₃	2,97	27,3
	Fe ₂ O ₃	2,09	1,5
	MgO	1,62	1,1
	MnO	0,07	1,0
	CaO	95,2	2,0
	Na ₂ O	0,56	1,08
	K ₂ O	0,95	2,83
	P ₂ O ₅	0,22	0,10
	SO ₃ , общ	1,20	1,23
	SO ₃ , сульфат	0,75	1,10
	п.п.п.	35,10	12,12
	H ₂ O, 320°C	1,94	4,76
	CO ₂	30,39	<1,0

Относительно низкое содержание CaO 2,0 % указывает на отсутствие значительных количеств карбонатных фаз в глине, что подтверждается данными рентгенофазового анализа. Повышенное содержание щелочных оксидов Na₂O и K₂O может способствовать активации алюмосиликатной фазы при термической обработке.

Известняк, напротив, характеризуется высоким содержанием CaO 95,2 % в пересчёте на оксид, что указывает на его практически мономинеральный карбонатный состав. Потери при прокаливании 35,10 % и содержание CO₂ 30,39 % соответствуют стехиометрическому разложению CaCO₃, что подтверждает высокую степень чистоты карбонатного сырья.

Таким образом, по химическому составу исследуемые материалы удовлетворяют требованиям к компонентам цемента типа LC3 и обладают взаимодополняющими свойствами.

На рентгенограмме известняка фиксируются интенсивные пики, характерные для минерала кальцит, в частности отражение при 29,3–29,5° 2θ, соответствующее базовой плоскости CaCO₃ (рис. 1). Отсутствие значительных дополнительных рефлексов свидетельствует о высокой степени чистоты карбонатного сырья.

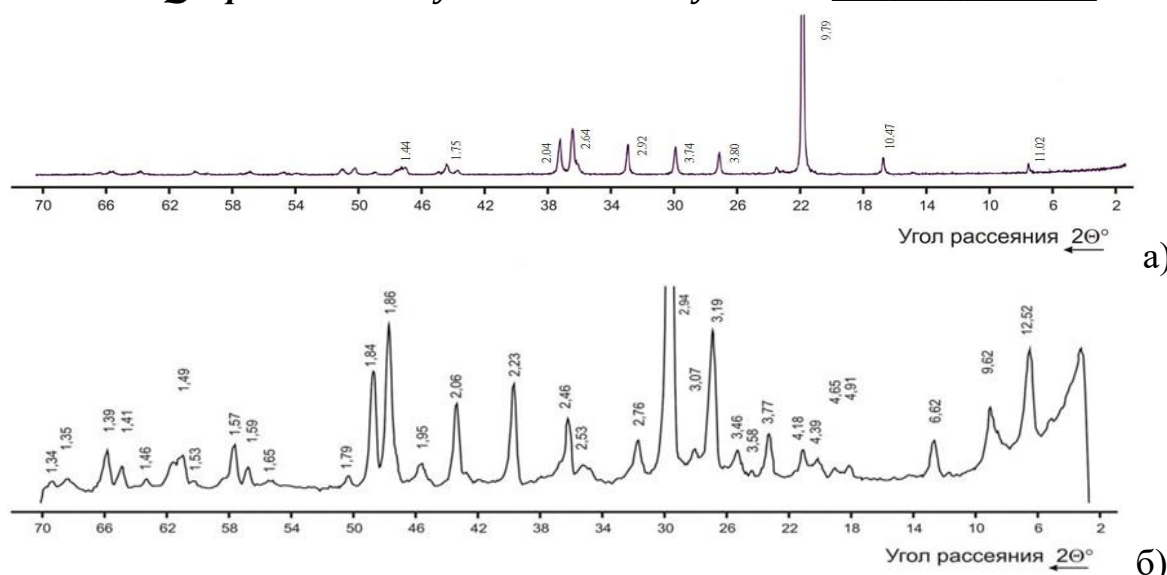
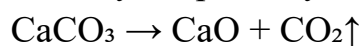


Рис. 1. Рентгенофазовый анализ (XRD) исследуемого сырья: а – известняк; б – каолиновая глина.

Дифрактограмма глины демонстрирует выраженные пики каолинит, включая интенсивный максимум при 12,3–12,4° 2θ (плоскость 001), а также рефлексы при 24,8–24,9° 2θ. Наличие данных пиков подтверждает каолинитовый тип глины, что является благоприятным фактором для получения метакАОлина при обжиге.

Термогравиметрический анализ известняка показывает незначительную потерю массы до 400 °С, связанную с удалением физически адсорбированной влаги. Основной эндотермический эффект наблюдается в интервале 650–710 °С и сопровождается потерей массы около 35 %, что соответствует процессу декарбонизации кальцита:



Стабилизация массы после 800 °С свидетельствует о завершении разложения карбонатной фазы и формировании оксида кальция.

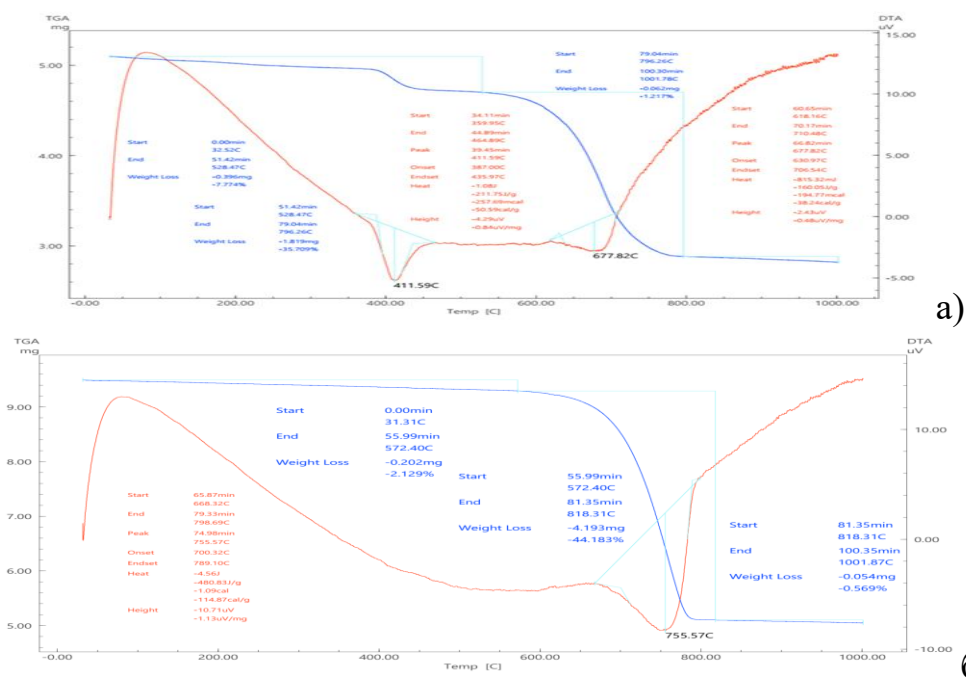


Рис. 2. Термический анализ (DTA/TG) исследуемого сырья: а – известняк; б – каолиновая глина.

Термограмма глины характеризуется удалением адсорбированной влаги до 200 °С и выраженным эндотермическим эффектом при 540–560 °С, соответствующим дегидроксилированию каолинита с образованием метакеолина. Указанный температурный интервал согласуется с литературными данными для каолиновых глин. В диапазоне 580–780 °С фиксируются структурные перестройки аморфной алюмосиликатной фазы (рис. 2).

Стабилизация массы после 780 °С свидетельствует о завершении процесса дегидроксилирования. Таким образом, оптимальный интервал кальцинирования исследуемой глины составляет 750–850 °С, что обеспечивает формирование реакционноспособной аморфной фазы.

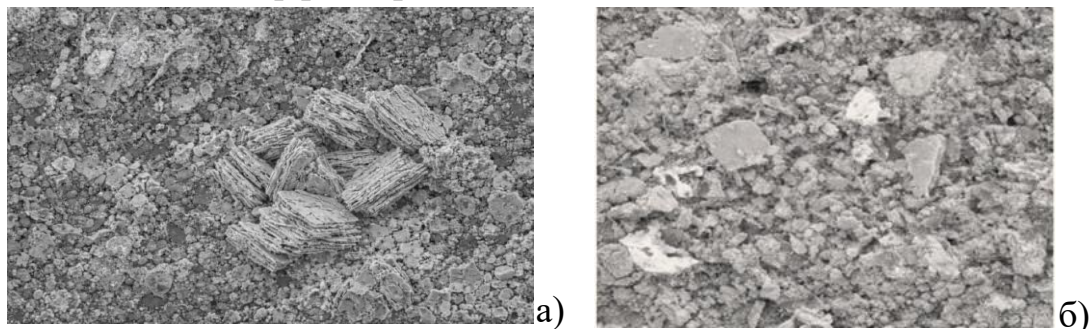


Рис.3. Сканирующая электронная микроскопия исследуемого сырья: а – известняк; б – каолиновая глина.

СЭМ - изображение глины (рис. 3) показывает, что материал состоит из мелких пластинчатых частиц, собранных в плотные агрегаты. Частицы имеют преимущественно чешуйчатую и слоистую форму с неровными краями, что характерно для глинистых минералов каолиновой группы. Отдельные пластинки налегают друг на друга, образуя так называемые «книжные» структуры, размер частиц находится в микронном диапазоне типичные для каолиновой глины.

Известняк состоит в основном из зерен пластинчатой и угловатой формы. Их размер колеблется от нескольких до нескольких десятков микрометров. Зерна местами срастаются друг с другом, что указывает на неоднородную структуру. Встречаются и более мелкие частицы, вероятно связанные с примесями глинистых минералов. Между зернами заметны отдельные поры, хотя в целом структура выглядит плотной, что характерно для осадочных карбонатных пород, он представлен в основном кальцитом с пластинчатой морфологией кристаллов, небольшим количеством примесей и остаточной пористостью.

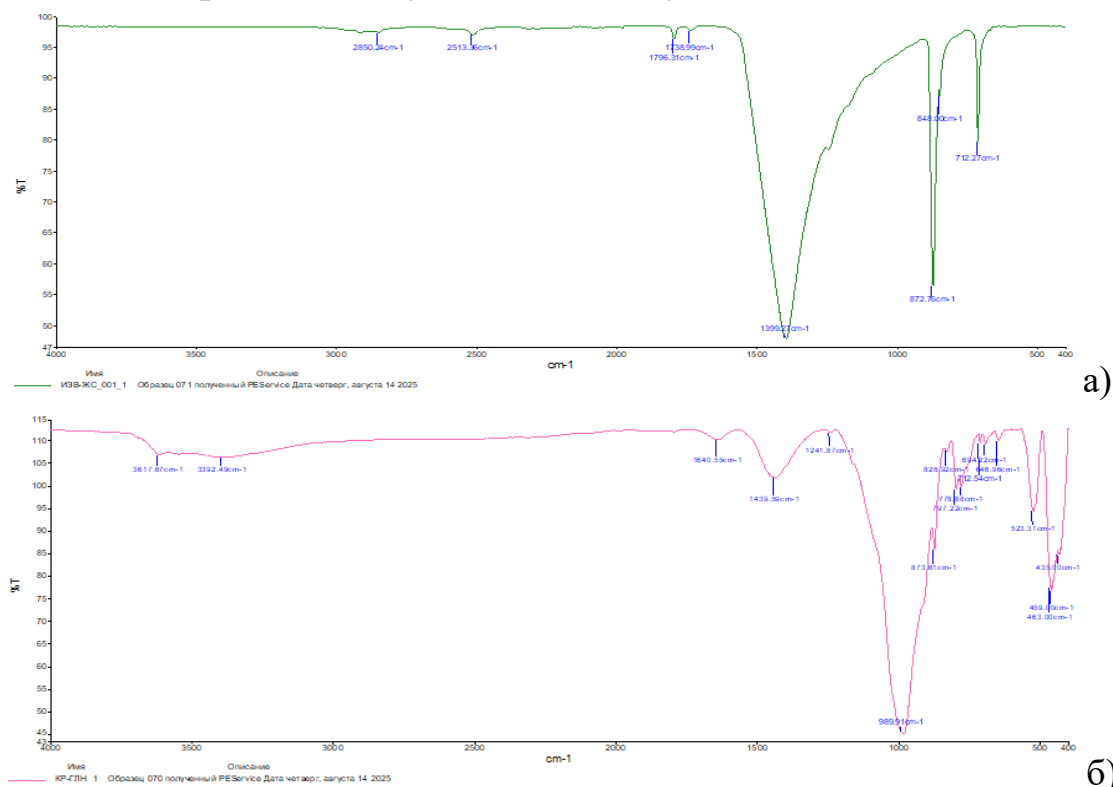


Рис. 4. ИК-спектры (инфракрасная спектроскопия) исследуемого сырья: а – известняк; б – каолиновая глина.

Спектроскопический анализ (рис. 4). известняка выявил характерные полосы карбонатных соединений: 1398, 872 и 712 cm^{-1} , соответствующие колебаниям кальцита. Отмечены также комбинационный тон при $\sim 1795 \text{ cm}^{-1}$ и слабые полосы в области 2913–2850 cm^{-1} (C–H-группы). Дополнительная полоса при 844 cm^{-1} может быть связана с присутствием доломита или силикатных примесей, что требует уточнения другими методами.

В спектре исследуемого образца глины наблюдается широкая полоса поглощения в области около 3400 cm^{-1} , которая может быть связана с валентными колебаниями О–Н групп. Наличие данной полосы позволяет предположить присутствие структурно связанной воды или гидроксильных групп, характерных для природных алюмосиликатных материалов, что согласуется с результатами термического анализа.

Полоса поглощения в области 1600–1650 cm^{-1} может быть обусловлена деформационными колебаниями молекул воды, адсорбированной в структуре материала. Данный факт дополнительно указывает на гидратированный характер исходного сырья и косвенно подтверждает наличие глинистых фаз.

Выраженная полоса в области 1400–1450 cm^{-1} может свидетельствовать о присутствии карбонатных групп, что позволяет предположить наличие карбонатных примесей в составе образца. Это предположение хорошо согласуется с потерями массы, зафиксированными на ТГ-кривой в интервале повышенных температур.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ. Комплекс полученных данных свидетельствует о том, что глины Каракалпакстана относятся к каолиновому типу и обладают высоким

содержанием реакционноспособных алюмосиликатных фаз. После термической активации они способны эффективно взаимодействовать с гидроксидом кальция и карбонатным компонентом, формируя дополнительные карбоалюминатные и гидросиликатные соединения в структуре цементного камня.

Использование местных глин и известняка в составе цемента типа LC3 позволяет снизить долю клинкера до 40–50 %, что приводит к уменьшению выбросов CO₂ и энергоёмкости производства. Таким образом, исследуемое сырьё представляет собой перспективную региональную основу для создания низкоуглеродных композиционных цементов с сохранением необходимых эксплуатационных характеристик.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тейлор Х.Ф.В. Химия цемента. 2-е изд. М.: Стройиздат, 1996. 459 с.
2. Скривенер К.Л., Джон В.М., Гартнер Э.М. Экологически эффективные цементы: экономически реализуемые решения для снижения выбросов CO₂ в цементной промышленности // *Cement and Concrete Research*. 2018. Т. 114. С. 2–26.
3. Аве Ф., Скривенер К.Л. Влияние содержания кальцинированного каолинита на гидратацию цемента типа LC3 // *Cement and Concrete Research*. 2018. Т. 107. С. 124–135.
4. Дхандапани Ю., Сантханам М. Цемент на основе известняка и кальцинированной глины (LC3): обзор современного состояния // *Cement and Concrete Research*. 2020. Т. 132. 106042.
5. Международное энергетическое агентство. Дорожная карта развития цементной промышленности до 2050 года: путь к нулевым выбросам. Париж: IEA, 2021.
6. Абдуллаев Б.А., Юсупов А.К. Минералогические особенности каолиновых глин Центральной Азии // *Геология и минеральные ресурсы*. 2018. № 2. С. 45–52.
7. ГОСТ 5382–2019. Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа.
8. ГОСТ 32026–2012. Глины каолиновые. Технические условия.
9. ГОСТ 12071–2014. Грунты. Отбор, упаковка, транспортирование и хранение проб.
10. EN 1482-2:2013. Удобрения и известковые материалы. Отбор и подготовка проб.
11. Рахимов Р.З., Турсунов О.Т. Глинистое сырьё Узбекистана и перспективы его использования в производстве строительных материалов // *Строительные материалы*. 2015. № 8. С. 34–38.
12. Волженский А.В., Буров Ю.С., Колокольников В.С. Минеральные вяжущие вещества. М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
13. Рахимбаев Ш.М. Активные минеральные добавки в технологии цемента и бетона. Ташкент: Фан, 1991. 168 с.