

УДК 691.54.002.3

Т.А. НИЗИНА, А.С. БАЛЫКОВ, В.В. ВОЛОДИН, В.М. КЯШКИН,
А.А. ЕРОФЕЕВА**ВЛИЯНИЕ ТЕРМОАКТИВИРОВАННЫХ ГЛИН
И КАРБОНАТНЫХ ПОРОД НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ
И СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ***

В работе представлены результаты исследования пластифицированного цементного теста, наполненного тонкими минеральными добавками – термоактивированной глиной, порошком из доломита, термоактивированной смесью глины и известняка. Приведены сведения о влиянии исследуемых добавок на подвижность цементного теста и физико-механические свойства цементного камня. Показано, что указанные минеральные добавки позволяют повысить степень гидратации портландцемента и направленно изменять фазовый состав цементного камня. Выявлена относительная химическая инертность доломита при его использовании в качестве добавки в цементных системах.

К л ю ч е в ы е с л о в а: цементный композит, минеральные добавки, термоактивированная глина, карбонатные породы, поликарбоксилатный пластификатор, диаметр расплыва, фазовый состав, плотность, прочность при сжатии.

DOI 10.32683/0536-1052-2019-728-8-45-55

Введение. В области строительства последние 20–25 лет ознаменовались появлением бетонов «нового поколения» с прочностью при сжатии 150–200 МПа и более, получение которых можно осуществлять не только в лабораторных условиях, а и в промышленных масштабах на современных бетонных заводах [1]. Возрастающие объемы и удачные примеры применения новых модифицированных бетонов [2] с уникальными прочностными, деформативными и технологическими характеристиками являются хорошей основой для продолжения исследований в данном направлении, в том числе при разработке составов модифицированных бетонов с недорогими, но эффективными модификаторами, использование которых позволяет обеспечить комплекс высоких технологических и эксплуатационных характеристик.

Особое значение в многокомпонентном составе современного высокопрочного цементного бетона приобретает применение суперпластификаторов, тонкомолотых наполнителей и активных минеральных добавок [1–4]. Из минеральных добавок с высокой пуццоланической активностью достаточно эффективно используются микрокремнезем конденсированный, дегидратированный метакаолин, золы ТЭС, металлургические шлаки и др. [1–7]. Однако высокая стоимость наиболее эффективных модификаторов и ограничен-

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Республики Мордовия в рамках научного проекта № 18-43-130008.

ные запасы исходного сырья подтолкнули ученых всего мира к изучению пуццоланической активности обожженных полиминеральных глинистых пород и возможности получения пуццолановых добавок из повсеместно распространенных глин с низким содержанием каолинита [8–13].

Помимо активных минеральных добавок важным компонентом современных бетонов являются относительно химически инертные добавки и наполнители из карбонатных пород (известняки, доломиты) [14]. Однако вопрос инертности подобного рода наполнителей не бесспорен, что было доказано исследователями [15], изучавшими гидратацию C_3S в присутствии суперпластификатора и $CaCO_3$ с помощью калориметрии. Установлено образование дополнительных центров кристаллизации новообразований в цементных системах в результате применения высокодисперсного известняка. Эффективность добавок карбонатных пород увеличивается в присутствии алюмосиликатных компонентов, которыми помимо трехкальциевого алюмината, содержащегося в цементе, могут быть такие алюмосодержащие минеральные добавки, как шлаки, золы-уноса, термоактивированные глины и др. [16, 17]. В связи с этим, актуальным направлением является совместное использование термоактивированных глин и карбонатных пород в рецептуре модифицированных цементных композитов.

Цель данной работы – исследование влияния добавок термоактивированных глин, карбонатных пород и их термоактивированных смесей на подвижность пластифицированного цементного теста, фазовый состав и физико-механические свойства цементного камня.

Материалы и методы исследований. В качестве вяжущего применяли портландцемент марки ПЦ 500-Д0-Н производства ПАО «Мордовцемент» (ГОСТ 10178–85). В качестве модификаторов цементных систем использовали поликарбоксилатный суперпластификатор Melflux 5581 F (СП) и следующие виды минеральных добавок:

- 1) термоактивированная глина никитская (ТГН) (температура и длительность обжига – 700 °С и 2 ч; $S_{уд.} = 7800 \text{ см}^2/\text{г}$ (помол в течение 1 ч));
- 2) доломит ельниковский (ДЕ) ($S_{уд.} = 4450 \text{ см}^2/\text{г}$ (помол – 3 ч));
- 3) термоактивированная смесь никитской глины и атемарского известняка (ТС(ГН+ИА)) (соотношение глины и известняка 2 : 1; температура и длительность обжига – 700 °С и 2 ч).

Никитское месторождение расположено на северо-западной окраине г. Саранска (Республика Мордовия). Фазовый состав глинистой породы (до термообработки) представлен преимущественно минералами каолинитовой (39,8 мас. %) и иллитовой (гидрослюды) (23,1 мас. %) групп, а также модификациями кварца (19,8 мас. %), полевыми шпатами (14,2 мас. %) и гипсом (3,1 мас. %).

Исследуемые карбонатные породы – доломит Ельниковского и известняк Атемарского месторождений Республики Мордовия. Ельниковское месторождение расположено в районе с. Будаево Ельниковского района. Минеральный состав доломита представлен доломитом и кальцитом. Фазовый состав известняка – преимущественно кальцит с незначительными включениями кварца (табл. 1). Добыча известняка производится в районе с. Атемар Лямбирского района Республики Мордовия.

Таблица 1. Фазовый состав карбонатных пород (до термообработки), %

Карбонатная порода	Кальцит	Доломит	Модификации кварца
Доломит ельниковский	48	52	–
Известняк атемарский	96	–	4

Указанное соотношение глины и карбонатной породы (2:1) в термоактивированной смеси принято в качестве наиболее оптимального с учетом его соответствия установленной в работе [18] пропорции химической реакции взаимодействия 1 моля глинозема метаксолина с 1 молем карбоната кальция в присутствии избытка ионов кальция в водном растворе с образованием 1 моля гидромоникарбоалюмината кальция.

Содержание минеральных добавок в составах изменялось в диапазоне 0–20 % от массы твердой фазы (вяжущего (Ц + МД)) с шагом 5 %. Исследования осуществляли на цементных системах с дозировкой суперпластификатора Melflux 5581 F 1 % от массы твердой фазы и водотвердым отношением $V/T = V/(Ц + МД) = 0,21$. Суммарное содержание твердой фазы для всех составов (Ц + МД) составляло 100 %.

Анализ изменения подвижности пластифицированного цементного теста в зависимости от содержания минеральных добавок производили с применением мини-конуса (кольца к прибору Вика по ГОСТ 310.3). Оптимальной дозировкой минерального модификатора считали такое его количество, при котором обеспечивается требуемая консистенция цементного теста, определяемая распылом мини-конуса не менее 250–255 мм.

Результаты исследований. По результатам исследования подтверждена загущающая способность применяемых минеральных добавок, повышающаяся в ряду $ДЕ \rightarrow ТГН \rightarrow ТС(ГН + ИА)$. При этом выявлены зависимости (рис. 1), согласно которым получение модифицированного цементного теста требуемой подвижности (диаметр распыла не менее 250–255 мм) возможно при содержании ельниковского доломита, термоактивированной никитской

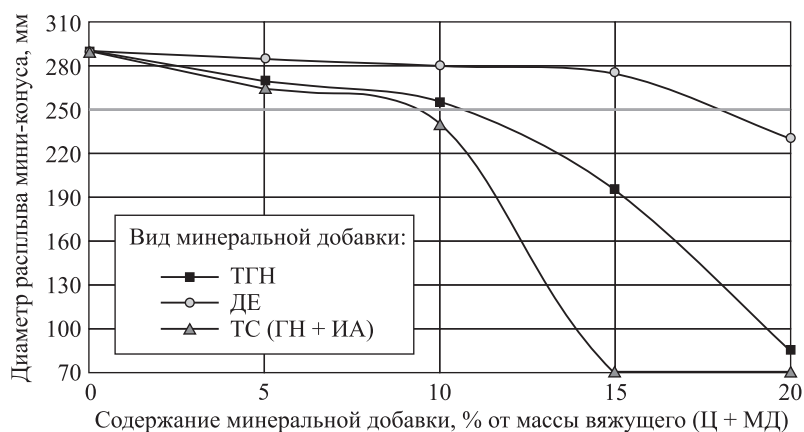


Рис. 1. Влияние вида и дозировки минеральных добавок на подвижность цементного теста

глины и термоактивированной смеси никитской глины и атемарского известняка не более 18, 11 и 9 % от массы твердой фазы соответственно. Превышение указанного уровня дозировок модификаторов приводит к заметному падению подвижности цементных систем, о чем свидетельствует наличие перегиба с увеличением угла наклона к оси абсцисс соответствующих кривых, выражающих зависимости «содержание минеральной добавки – диаметр расплыва мини-конуса цементного теста».

Влияние дозировок минеральных добавок на основные физико-механические свойства цементного камня изучали по показателям плотности в нормальных влажностных условиях и предела прочности при сжатии в возрасте 28 сут (рис. 2).

Из анализа полученных данных установлено (рис. 2), что плотность цементного камня, содержащего по 5 % модифицирующих добавок, близка к аналогичному показателю контрольного бездобавочного состава (2275 кг/м³). При дальнейшем повышении дозировок минеральных модификаторов плотность цементного камня снижается, достигая минимальных значений при 20 % содержании добавок ТГН, ДЕ и ТС (ГН + ИА) от массы твердой фазы – 2226, 2222 и 2163 кг/м³, что соответственно на 2,2; 2,3 и 4,9 % меньше показателя контрольного состава.

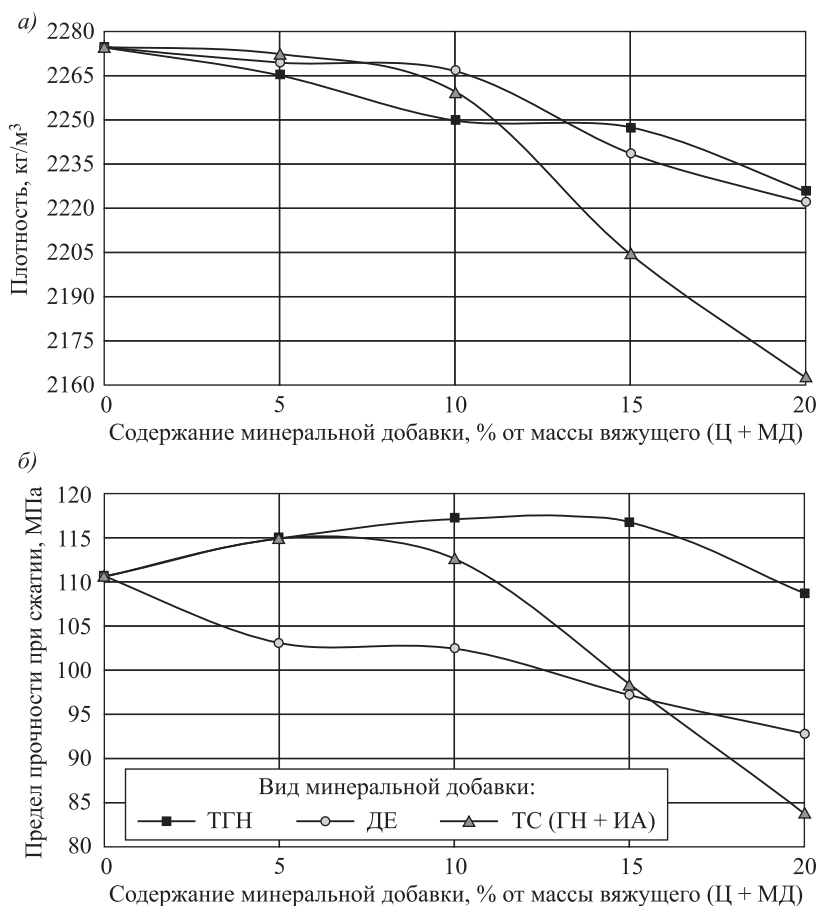


Рис. 2. Влияние вида и дозировки минеральных добавок на плотность (а) и на предел прочности (б) цементного камня при сжатии

Введение в состав цементных смесей добавок на основе термоактивированной никитской глины и термоактивированной смеси никитской глины и атемарского известняка в количестве соответственно 10–15 и 5–10 % от массы твердой фазы позволило получить композиты с более высокими прочностными показателями при сжатии, чем немодифицированный цементный камень. Указанные количества добавок ТГН и ТС (ГН + ИА) повышают прочность цементного камня при сжатии в возрасте 28 сут по сравнению с контрольным бездобавочным составом на 4–6 и 2–4 % соответственно. Превышение указанного уровня содержания минеральных добавок приводит к падению прочностных показателей цементного камня ниже значения, характерного для контрольного состава. Увеличение содержания в рецептуре цементных систем ельниковского доломита с 5 до 20 % от массы твердой фазы вызывает последовательное снижение прочности цементного камня на 7–16 % ниже аналогичного показателя контрольного состава (110,6 МПа).

Для выявления влияния минеральных добавок на фазовый состав цементного камня были изучены контрольный бездобавочный состав и составы с дозировкой ТГН, ДЕ и ТС (ГН + ИА) 20 % от массы твердой фазы (Ц + МД) в возрасте 28 сут. Исследования проводили методом рентгеноспектральной флуоресцентной спектрометрии (РФС), основанной на анализе спектра излучения, возникающего при облучении исследуемого материала рентгеновским пучком, с установлением количественного элементного состава пробы. В качестве испытательного оборудования использовали последовательный рентгенофлуоресцентный волновой спектрометр ARL Perform'X 4200 (Rh K_{α} -излучение), предназначенный для качественного и количественного анализа элементного состава материалов в диапазоне анализируемых элементов от F до U. Фазовый состав цементного камня был исследован с применением метода рентгенофазового анализа (РФА) на автоматизированном дифрактометре «Empyrean» компании PANalytical. Основными контролируемыми параметрами являлись [2, 19, 20]:

- 1) степень гидратации портландцемента (α);
- 2) относительное содержание этtringита ($\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$);
- 3) относительное количество портландита ($\text{Ca}(\text{OH})_2$);
- 4) относительное содержание низкоосновных (C-S-H(I)) и высокоосновных (C-S-H(II)) гидросиликатов кальция.

По результатам РФА цементного камня в возрасте 28 сут (табл. 2) установлено, что введение в цементные системы минеральных добавок термоактивированной никитской глины, ельниковского доломита и термоактивированной смеси никитской глины и атемарского известняка способствует повышению степени гидратации портландцемента по сравнению с образцом контрольного бездобавочного состава с 65 до 79, 82 и 77 % соответственно, т.е. от 18 до 26 %. Таким образом, полученные данные свидетельствуют об интенсификации процессов гидратации портландцемента в присутствии в цементной системе минеральных добавок ТГН, ДЕ и ТС (ГН + ИА), что обусловлено как наличием реакционноспособных минералов каолинита и иллита в фазовом составе никитской глины, так и способностью минералов ельниковского доломита выступать в качестве центров кристаллизации новообразований.

Таблица 2. Фазовый состав цементного камня

Показатель	100 % Ц	80 % Ц + 20 % ТГН	80 % Ц + 20 % ДЕ	80 % Ц + 20 % ТС (ГН + ИА)
Степень гидратации портландцемента, %	65	79	82	77
Относительное содержание этtringита $\text{Ca}_6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	100	80	62	94
Относительное содержание портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$	100	73	91	75
Относительное содержание низкоосновных гидросиликатов кальция С-S-H(I)	100	255	108	238
Относительное содержание высокоосновных гидросиликатов кальция С-S-H(II)	100	59	130	94
Содержание низкоосновных гидросиликатов кальция в общей массе гидросиликатов (CSH(I)/(CSH(I)+CSH(II))), %	5	19	4	12

Выявлено снижение этtringита ($\text{Ca}_6\text{Al}_2 \cdot (\text{SO}_4)_3(\text{OH})_{12} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$) на 6–38 % в образцах цементного камня со всеми тремя видами используемых минеральных добавок. Уменьшение концентрации трехсульфатной формы гидросульфоалюмината кальция может быть связано с изменениями, происходящими в жидкой фазе твердеющего цементного камня (рН среды, концентрация ионов Ca^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} и др.) в присутствии указанных модификаторов, что способствует смещению баланса в сторону формирования соединений иной химико-минералогической природы (гидросиликаты кальция, AF_m -фазы и др.).

Силикатные фазы в портландцементе М500-Д0 составляют 78 % ($\text{C}_3\text{S} = 60,4$ % и $\beta\text{-C}_2\text{S} = 17,5$ %), что обуславливает преобладание гидросиликатов кальция (ГСК) в твердеющем цементном камне. Образующиеся в нормальных условиях ГСК характеризуются изменяющимися в широких пределах составами и степенями закристаллизованности, поэтому условно их делят на две группы [21, 22]: обладающие высокой прочностью низкоосновные ГСК С-S-H(I) с соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 \leq 1,5$ и менее прочные высокоосновные ГСК С-S-H(II) с соотношением $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 1,5$.

По результатам исследований установлено, что введение в рецептуру цементных систем минеральных добавок термоактивированной никитской глины и термоактивированной смеси никитской глины и атемарского известняка способствует существенному изменению количественного соотношения между основными гидратными фазами в цементном камне – портландита и гидросиликатов кальция разной основности. В частности, по сравнению с контрольным составом в образцах цементного камня с добавками ТГН и ТС(ГН + ИА) в возрасте 28 сут содержание высокоосновных гидросиликатов кальция С-S-H(II) и крупных малопрочных кристаллов портландита $\text{Ca}(\text{OH})_2$ снижается соответственно на 6–41 и 25–27 %. При этом содержание мелкодисперсных и высокопрочных низкоосновных гидросиликатов кальция С-S-H(I) увеличивается в 2,4–2,6 раза.

Выводы. Обобщая результаты экспериментальных исследований, можно отметить, что использование минеральных добавок термоактивированной

никитской глины и термоактивированной смеси никитской глины и атемарского известняка позволяет повысить скорость (степень) гидратации портландцемента и направленно изменять фазовый состав цементного камня – оптимизировать концентрацию этtringита, уменьшить количество наиболее слабых и подверженных коррозионным воздействиям кристаллов портландита, увеличить плотность и прочность основной массы новообразований гидросиликатов кальция за счет смещения баланса в сторону увеличения содержания высокодисперсных низкоосновных фаз типа C-S-H(I) вместо высокоосновных соединений C-S-H(II).

В то же время полученные данные подтверждают относительную химическую инертность добавки ельниковского доломита – концентрации портландита и низкоосновных гидросиликатов кальция в образце цементного камня состава с карбонатным наполнителем близки к аналогичным показателям контрольного бездобавочного состава.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. К а л а ш н и к о в В.И. Эволюция развития составов и изменение прочности бетонов. Бетоны настоящего и будущего // Строит. материалы. 2016. № 1–2. С. 96–103.
2. Каприелов С.С., Шейнфельд А.В., Кардумян Г.С. Новые модифицированные бетоны. М.: ООО «Типография Парадиз», 2010. 258 с.
3. Коротких Д.Н. Повышение прочности и трещиностойкости структуры современных цементных бетонов: Дис. ... д-ра техн. наук / Воронеж. гос. архитектурно-строит. ун-т. Воронеж, 2014. 359 с.
4. Низина Т.А., Пономарев А.Н., Балыков А.С. Мелкозернистые дисперсно-армированные бетоны на основе комплексных модифицирующих добавок // Строит. материалы. 2016. № 7. С. 68–72.
5. Низина Т.А., Балыков А.С., Макарова Л.В., Коровкин Д.И., Володин В.В. Исследование комплексов активных минеральных добавок и дисперсных волокон при разработке составов дисперсно-армированных модифицированных мелкозернистых бетонов // Вестн. Волж. регион. отд-ния Рос. акад. архитектуры и строит. наук. 2017. № 20. С. 230–240.
6. Кирсанова А.А., Крамар Л.Я. Органоминеральные модификаторы на основе метакеолина для цементных бетонов // Строит. материалы. 2013. № 10. С. 54–56.
7. Rassokhin A.S., Ponomarev A.N., Figovsky O.L. Silica fumes of different types for high-performance fine-grained concrete // Magazine of Civil Engineering. 2018. No. 2 (78). P. 151–160.
8. Fernandez R., Martizena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite // Cement and Concrete Reserch. 2011. № 41. P. 113–122.
9. Castello L.R., Hernandez H.J.F., Scrivener K.L., Antonic M. Evolution of calcined clays soils as supplementary cementitious materials // Proceedings of a XII International Congress of the chemistry of cement. Instituto de Ciencias de la Construction “Eduardo torroja”. Madrid, 2011. P. 117.
10. Schulze S.E., Pierkes R., Rickert J. Optimization of cements with calcined clays as supplementary cementitious materials // Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement. Beijing, China, 2015. 693 p.
11. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R., Morozov V.P. Properties of portland cement paste incorporated with loamy clay // Geosystem Engineering. 2017. T. 20, No. 6. P. 318–325.

12. Володин В.В., Низина Т.А., Балыков А.С., Коровкин Д.И., Козлятников И.С., Башкаев Д.С., Григорьева А.А. Опыт применения обожженной глины в качестве минеральной добавки к цементным композитам // Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций: Материалы Всерос. науч.-техн. конф. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2018. С. 36–42.
13. Низина Т.А., Володин В.В., Балыков А.С., Коровкин Д.И. Влияние добавок в портландцемент обожженной глины на прочность цементного камня // Региональная архитектура и строительство. 2019. № 3. С. 58–68.
14. Козлова В.К., Маноха А.М., Скакун В.П., Малова Е.Ю., Божок Е.В. Особенности состава продуктов гидратации композиционных портландцементов с карбонатсодержащими добавками // Цемент и его применение. 2014. № 4. С. 102–105.
15. Штарк Й., Фриберг М. Некоторые аспекты химии цемента в самоуплотняющемся бетоне // Цемент и его применение. 2005. № 6. С. 58–60.
16. Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone // Cement and Concrete Research. 2012. Vol. 42. P. 1579–1589.
17. Стеенберг М., Херфорт Д., Поульсен С.Л., Скибстед Й., Дамтофт Й.С. Композиционный цемент на основе портландцемента, известняка и прокаленной глины // Цемент и его применение. 2014. № 5. С. 44–49.
18. Avet F., Snellings R., Alujas Diaz A., Ben Naha M., Scrivener K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R^3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays // Cement and Concrete Research. 2016. Vol. 85. P. 1–11.
19. Горшков В.С., Тимашев В.В., Савельев В.Г. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учеб. пособие. М.: Высш. шк., 1981. 335 с.
20. Шейнфельд А.В. Научные основы модифицирования бетонов комплексными органоминеральными добавками на основе техногенных пуццоланов и поверхностно-активных веществ: Дис. ... д-ра техн. наук. М., 2015. 367 с.
21. Тейлор Х. Химия цемента / Пер. с англ. М.: Мир, 1996. 560 с.
22. Detwiler R.J., Mehta P.K. Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete // ACI Materials Journal. 1989. Vol. 86, No. 6. P. 609–614.

Низина Татьяна Анатольевна, д-р техн. наук, проф.; E-mail: nizinata@yandex.ru
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, г. Саранск

Балыков Артемий Сергеевич, канд. техн. наук
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, г. Саранск

Володин Владимир Владимирович, асп.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, г. Саранск

Кяшкин Владимир Михайлович, канд. техн. наук, доц.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, г. Саранск

Ерофеева Алла Александровна, канд. техн. наук, доц.
Национальный исследовательский Мордовский государственный университет
им. Н.П. Огарева, г. Саранск

Получено 31.07.2019

Nizina Tatyana Anatolyevna, DSc, Professor
Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

Balykov Artemiy Sergeevich, PhD

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

Volodin Vladimir Vladimirovich, Post-graduate Student

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

Kyashkin Vladimir Mikhailovich, PhD, Ass. Professor

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

Erofeeva Alla Alexandrovna, PhD, Ass. Professor

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

INFLUENCE OF THERMALLY ACTIVATED CLAYS AND CARBONATE ROCKS ON THE PHASE COMPOSITION AND PROPERTIES OF MODIFIED CEMENT STONE

The paper presents the results of the study of plasticized cement dough filled with fine mineral additives—thermally activated clay, dolomite powder, thermally activated mixture of clay and limestone. Information on the influence of the studied additives on the mobility of cement dough and physical and mechanical properties of cement stone is given. It is shown that the use of these mineral additives can increase the hydration of Portland cement and directionally change the phase composition of cement stone. The relative chemical inertness of Elnikovsky dolomite when it is used as an additive in cement systems is revealed.

Key words: cement composite, mineral additives, thermally activated clay, carbonate rocks, polycarboxylate plasticizer, melt diameter, phase composition, density, compressive strength.

REFERENCES

1. Kalashnikov V.I. Evolyutsiya razvitiya sostavov i izmeneniye prochnosti betonov. Betony nastoyashchego i budushchego [The evolution of the composition and the change in the strength of concrete. Concretes of the present and the future]. Stroitel'nyye materialy [Building materials]. 2016. No. 1-2. Pp. 96–103. (in Russian)
2. Kapriylov S.S., Sheinfeld A.V., Kardumyan G.S. Novyye modifitsirovannyye betony [New modified concretes]. Moscow, 2010. 258 p. (in Russian)
3. Korotkikh D.N. Povysheniye prochnosti i treshchinostoykosti struktury sovremennykh tsementnykh betonov: dis. ... doktora tekhn. nauk [Improving the strength and crack resistance of the structure of modern cement concrete: Doctor's thesis]. Voronezh, 2014. 359 p. (in Russian)
4. Nizina T.A., Ponomarev A.N., Balykov A.S. Melkozernistyye dispersno-armirovannyye betony na osnove kompleksnykh modifitsiruyushchikh dobavok [Fine-grained dispersed reinforced concrete based on complex modifying additives]. Stroitel'nyye materialy [Building materials]. 2016. No. 7. Pp. 68–72. (in Russian)
5. Nizina T.A., Balykov A.S., Makarova L.V., Korovkin D.I., Volodin V.V. Issledovaniye kompleksov aktivnykh mineral'nykh dobavok i dispersnykh volokon pri razrabotke sostavov dispersno-armirovannykh modifitsirovannykh melkozernistykh betonov [The study of complexes of active mineral additives and dispersed fibers in the development of dispersed-reinforced modified fine-grained concrete compositions]. Vestnik Volzhskogo regional'nogo otdeleniya Rossiyskoy akademii arkhitektury i stroitel'nykh nauk [Bulletin of the Volga Regional Branch of the Russian Academy of Architecture and Building Sciences]. 2017. No. 20. Pp. 230–240. (in Russian)
6. Kirsanova A.A., Kramar L.Ya. Organomineral'nyye modifikatory na osnove metakaolina dlya tsementnykh betonov [Organomineral modifiers based on metakaolin for cement concrete]. Stroitel'nyye materialy [Building materials]. 2013. No. 10. Pp. 54–56. (in Russian)

7. Rassokhin A.S., Ponomarev A.N., Figovsky O.L. Silica fumes of different types for high-performance fine-grained concrete. Magazine of Civil Engineering. 2018. No. 2. Pp. 151–160.
8. Fernandez R., Martizena F., Scrivener K.L. The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals: A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite. Cement and Concrete Reserch. 2011. No. 41. Pp. 113–122.
9. Castello L.R., Hernandez H.J.F., Scrivener K.L., Antonic M. Evolution of calcined clays soils as supplementary cementitious materials. Proceedings of a XII International Congress of the chemistry of cement. Instituto de Ciencias de la Construction “Eduardo torroja”. Madrid, 2011. P. 117.
10. Schulze S.E., Pierkes R., Rickert J. Optimization of cements with calcined clays as supplementary cementitious materials. Proc. XIV International Congress on the Chemistry of cement. Beijing, China, 2015. 693 p.
11. Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Gaifullin A.R., Morozov V.P. Properties of portland cement paste incorporated with loamy clay. Geosystem Engineering. 2017. No. 6. Pp. 318–325.
12. Volodin V.V., Nizina T.A., Balykov A.S., Korovkin D.I., Kozlyatnikov I.S., Bashkaev D.S., Grigoryeva A.A. Opyt primeneniya obozhzhennoy gliny v kachestve mineral'noy dobavki k tsementnym kompozitam [The experience of using baked clay as a mineral additive to cement composites]. Dolgovechnost' stroitel'nykh materialov, izdeliy i konstruksiy: materialy Vseros. nauch.-tekhn. konf. Saransk, 2018. Pp. 36–42. (in Russian)
13. Nizina T.A., Volodin V.V., Balykov A.S., Korovkin D.I. Vliyaniye dobavok v portlandtsement obozhzhennoy gliny na prochnost' tsementnogo kamnya [The effect of additives in burnt clay on Portland cement on the strength of cement stone]. Regional'naya arkhitektura i stroitel'stvo [Regional Architecture and Construction]. 2019. No. 3. Pp. 58–68. (in Russian)
14. Kozlova V.K., Manokha A.M., Skakun V.P., Malova E.Yu., Bozhok E.V. Osobnosti sostava produktov gidratatsii kompozitsionnykh portlandtsementov s karbonatsoderzhashchimi dobavkami [Features of the composition of hydration products of composite Portland cement with carbonate-containing additives]. Tsement i yego primeneniye [Cement and its use]. 2014. No. 4. Pp. 102–105. (in Russian)
15. Stark J., Friberg M. Nekotoryye aspekty khimii tsementa v samouplotnyayushchemsya betone [Some aspects of the chemistry of cement in self-compacting concrete]. Tsement i yego primeneniye [Cement and its application]. 2005. No. 6. Pp. 58–60. (in Russian)
16. Antoni M., Rossen J., Martirena F., Scrivener K. Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone. Cement and Concrete Research. 2012. Vol. 42. Pp. 1579–1589.
17. Steenberg M., Herfort D., Poulsen S.L., Skibsted J., Damtoft J.S. Kompozitsionnyy tsement na osnove portlandtsementa, izvestnyaka i prokalennoy gliny [Composite cement based on Portland cement, limestone and calcined clay]. Tsement i yego primeneniye [Cement and its application]. 2014. No. 5. Pp. 44–49. (in Russian)
18. Avet F., Snellings R., Alujas Diaz A., Ben Haha M., Scrivener K. Development of a new rapid, relevant and reliable (R^3) test method to evaluate the pozzolanic reactivity of calcined kaolinitic clays. Cement and Concrete Research. 2016. Vol. 85. Pp. 1–11.
19. Gorshkov V.S., Timashev V.V., Savelyev V.G. Metody fiziko-khimi-cheskogo analiza vyazhushchikh veshchestv: Uchebnoye posobiye [Methods of physico-chemical analysis of binders: a training manual]. Moscow, 1981. 335 p. (in Russian)

20. Sheinfeld A.V. Nauchnyye osnovy modifitsirovaniya betonov kompleksnymi organomineral'nymi dobavkami na osnove tekhnogennykh puttsolanov i poverkhnostno-aktivnykh veshchestv: dis. ... d-ra tekhn. nauk [Scientific fundamentals of concrete modification with complex organic-mineral additives based on technogenic pozzolans and surfactants: Doctor's thesis]. Moscow, 2015. 367 p. (in Russian)
 21. Taylor X. Khimiya tsementa [Chemistry of cement]. Moscow, 1996. 560 p. (in Russian)
 22. Detwiler R.J., Mehta P.K. Chemical and physical effects of silica fume on the mechanical behavior of concrete. ACI Materials Journal. 1989. Vol. 86, No. 6. Pp. 609–614.
-