

Рахимова Наиля Равиловна (Казань). Доктор технических наук, профессор. Профессор кафедры строительных материалов ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, Республика Татарстан, Казань, ул. Зелёная, 1. КазГАСУ). Эл. почта: rahimova.07@list.ru.

Фахретдинова Илиза Ильгизовна (Казань). Аспирантка ФГБОУ ВО «Казанский государственный архитектурно-строительный университет (420043, Республика Татарстан, Казань, ул. Зелёная, 1. КазГАСУ).

Rakhimova Nailia R. (Kazan). Doctor of Technical Sciences, Professor. Professor of the Department of Building Materials at the Kazan State University of Architecture and Engineering (1 Zelenaya St., Kazan, 420043. KSUAE). E-mail: rahimova.07@list.

Phakretdinova Iliza I. (Kazan). PhD student. Kazan State University of Architecture and Engineering (1 Zelenaya St., Kazan, 420043. KSUAE). E-mail: iliza@kgasu.ru

© Рахимова Н.Р., Фахретдинова И.И., 2022.
Academia. Архитектура и строительство, № 2, стр. 111–118.

О возрастающей роли кальциево-магниевых карбонатных пород в развитии современных минеральных вяжущих

Рост использования современных минеральных вяжущих, отвечающих требованиям устойчивого развития, требует расширения и адаптации минеральной сырьевой базы цементной промышленности под производство низкоэмиссионных разновидностей вяжущих с постепенным снижением их ресурсо- и энергоёмкости. В последние десятилетия состав портландцементов претерпевает существенные изменения, заключающиеся в увеличении номенклатуры и содержания минеральных добавок в составе композиционных и мультикомпозиционных цементов. При этом повышение сырьевого разнообразия минеральных добавок достигается за счёт поиска более распространённых и доступных минеральных ресурсов по сравнению с традиционными пуццолановыми добавками и минеральными наполнителями. В настоящей статье рассмотрены последние направления исследований и стандартизации, показана возрастающая роль клинкерных и бесклинкерных смешанных вяжущих с добавками кальциево-магниевых карбонатных пород.

Ключевые слова: известняк, портландцемент, минеральная добавка, пуццолан, наполнитель.

On the Increasing Role of Calcium-Magnesium Carbonate Rocks in the Development of Modern Mineral Binders

The development of modern mineral binders that meet the requirements of sustainable development requires the expansion and adaptation of the mineral resource base of the cement industry for the production of low-emission varieties of binders with a gradual decrease in their resource and energy intensity. In recent decades, the composition of Portland

cements has undergone significant changes, consisting in an increase in the range and content of mineral additives in the composition of composite and multicomposite cements. At the same time, the increase in the raw material diversity of mineral additives is achieved by searching for more common and affordable mineral resources compared to traditional pozzolanic additives and mineral fillers. This article discusses the latest trends in the development of research and standardization, shows the increasing role of clinker and non-clinker mixed binders with calcium-magnesium carbonate rocks.

Keywords: limestone, Portland cement, mineral addition, pozzolan, filler.

Портландцемент уже более двухсот лет является основным видом вяжущего для получения главного конструкционного материала – бетона, широко используемого для строительства зданий и сооружений различного назначения. Развитие портландцемента за всю его историю главным образом связано с изменением состава и с совершенствованием оборудования, а не с принципами технологии его получения или с изменениями химико-минералогического состава портландцементного клинкера. На современном этапе принятие концепции устойчивого развития, направленного на снижение ресурсо- и энергоёмкости материалов и технологий, привело к дальнейшему пересмотру и составов портландцементов в направлении увеличения номенклатуры композиционных и мультикомпозиционных видов с индивидуальными и бинарными минеральными добавками. Согласно прогнозам [1–3], вклад этого направления дальнейшего устойчивого развития

цементной промышленности среди таких основных, как повышение энергоэффективности печей и кальцинаторов, применение альтернативных видов топлива, альтернативных видов клинкера, повышение эффективности помола, улавливание и хранение углекислого газа [1; 2] в намеченное снижение выбросов CO₂ от производства портландцементного клинкера к 2050 году составит около 37%, а снижение содержания портландцементного клинкера в цементе снизится с 78 до 60%¹.

Снижение расхода природных минеральных ресурсов и объёмов производства и потребления портландцементного клинкера при возрастающих потребностях в портландцементе потребовало пересмотра и расширения сырьевой базы исходных материалов как для производства портландцементного и других видов клинкера, так и минеральных добавок. Длительное время основное внимание исследований и производителей было направлено на так называемые традиционные активные минеральные добавки – доменный гранулированный шлак, золу ТЭС, микрокремнезём и т.д. Однако в условиях возрастающих требований по снижению нагрузки цементной промышленности на экологию стало очевидным, что повсеместное производство смешанных портландцементов невозможно в связи с изменениями в стратегиях дальнейшего развития металлургической и угольной отраслей промышленности, ограниченной доступностью и запасами перечисленных минеральных добавок [3]. Так, что касается золы, в США 40% каменноугольных ТЭС будут закрыты в следующие два года, в Великобритании планируется закрыть их к 2025 году, а в Нидерландах – к 2030 году. Доменный гранулированный шлак очень востребован в промышленности строительных материалов и почти полностью утилизируется. Поиск более распространённых и доступных минеральных добавок привёл к интенсивным исследованиям пригодности термоактивированных глин и кальциево-магниевого карбонатных пород для замены портландцементного клинкера в составе портландцементов [4–19].

Объёмы вовлечения кальциево-магниевого карбонатных пород в производство портландцемента в ближайшей перспективе возрастут. Согласно разделу по экоэффективным цементам экологической программы ООН 2016 года, содержание кальциево-магниевого карбонатных пород в портландцементе вырастет с 8% в настоящее время до 18% к 2050 году² [20]. Возрастающая сырьевая ценность кальциево-магниевого карбонатных пород для цементной промышленности обусловлена их химико-минералогическим составом, низким эмиссионным фактором, составляющим 0,008 кг CO₂ на 1 кг, большими запасами и широкой распространённостью. Согласно данным Н. Гольдшайдера [21], 15,2%, или 20,3 млн км² поверхности Земли составляют

кальциево-магниевого карбонатных пород. Месторождения кальциево-магниевого карбонатных пород присутствуют на всех континентах (табл. 1) с наибольшими запасами в Европе.

Россия располагает самыми большими в мире запасами кальциево-магниевого карбонатных пород, составляющими 2513 км² или 14,7% от общей площади.

В целом роль кальциево-магниевого карбонатных пород для цементной промышленности и строительной отрасли трудно переоценить. Кальциево-магниевого карбонатных пород являются не только основным компонентом сырьевой смеси при получении портландцементного клинкера, но и всё больше исследуются и находят применение в качестве добавок в составе композиционных и мультикомпозиционных цементов. История исследований и применения известняка как компонента смешанных портландцементов насчитывает более восьмидесяти лет. В 1938 году Ж. Бессей [22] впервые установил, что одним из результатов взаимодействия портландцемента с CaCO₃ является образование кальциевого карбоалюмината. В 1948 году А. Дэниэлс [23] показал возможность повышения прочности бетонов путём введения добавок известняка. В 1976 году И. Сорока и Н. Сеттер [24] установили, что ускорение гидратации портландцемента при введении известняка основано на эффекте зародышеобразования. В дальнейшем, и особенно в последние десятилетия, количество исследований, посвящённых влиянию добавок известняка на свойства смешанных цементов и бетонов, значительно выросло как в России, так и за рубежом [5–14; 25], а число публикаций по этому направлению исследований в зарубежных изданиях с 2010-го по 2020 год, выросло в пять раз [26].

Масштабные исследования портландцементов с добавками известняка привели к стандартизации смешанных портландцементов и увеличению содержания известняка в их составе. В 1987 году портландцемент с добавлением 15% известняка был введён в Европейский стандарт, а в 2000-ом его допустимое содержание было увеличено до 35%³ в Европейском стандарте. В 2008 году в Канадский стандарт CSA

³ European Committee for Standardization EN 197-1, "Cement – part 1", composition, specifications and uniformity criteria for common cements. – Brussels, Belgium, 2000

Таблица 1. Распределение запасов карбонатных пород по континентам [21]

Континент	Общая площадь, км ²	Площадь месторождений карбонатных пород, км ²
Европа	9944	2167
Африка	30068	4054
Азия	44928	8348
Австралия	8149	503
Северная Америка	22579	4435
Южная Америка	17798	767
Всего	133467	20274

¹ WBCSD, IEA, Technology Roadmap: Low-carbon Transition in the Cement Industry, 2018.

² WBCSD, IEA, Technology Roadmap: Low-carbon Transition in the Cement Industry, 2018; WBCSD, IEA, Cement technology road map 2009 : carbon emissions reductions up to 2050, Cem. Sustain. Initiat. World Bus. Council. Sustain. Dev. 36 (2009)

A3001-08 был введён цемент с добавкой до 15% известняка⁴ от массы портландцемента, а в 2012 американский стандарт ASTM C595 также ввёл цемент с добавкой до 15% известняка⁵. Ограничение содержания известняка связано с тем, что его количество в случае превышения указанных пределов влияет на прочность, морозостойкость, а также на сульфатостойкость смешанных портландцементов, понижающуюся в результате образования таумасита $C_3S.SO_3.CO_2.15H_2O$

По российскому ГОСТу 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия» содержание известняка составляет 6–20% в портландцементе типа ЦЕМII/A-I и 21-35% в ЦЕМII/B-I.

Многочисленными исследованиями показано, что введение известняка позволяет регулировать состав продуктов твердения цементного камня, микроструктуру, реологические свойства, сроки схватывания, механические свойства, коррозионную стойкость и другие свойства смешанных портланд-

⁴ CSA A3001. Cementitious materials for use in concrete. Toronto, Ontario : Canadian Standards Association, 2008; CSA A3001. Cementitious materials for use in concrete. Toronto, Ontario : Canadian Standards Association, 2010.

⁵ ASTM Standard C595. Standard specification for blended hydraulic cements. West Conshohocken, PA : ASTM International, 2012.

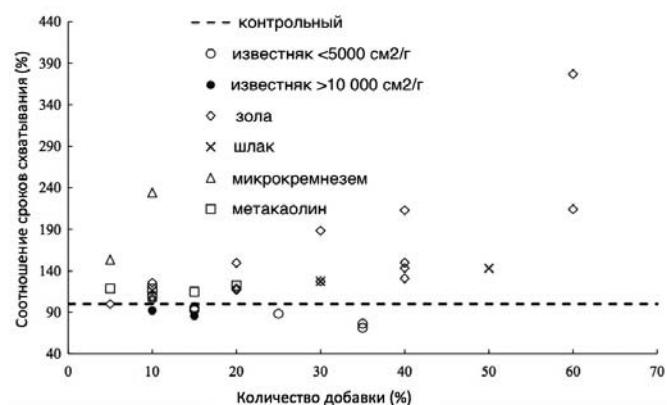


Рис. 1. Влияние активных минеральных добавок на сроки схватывания смешанных портландцементов (источник: [7])

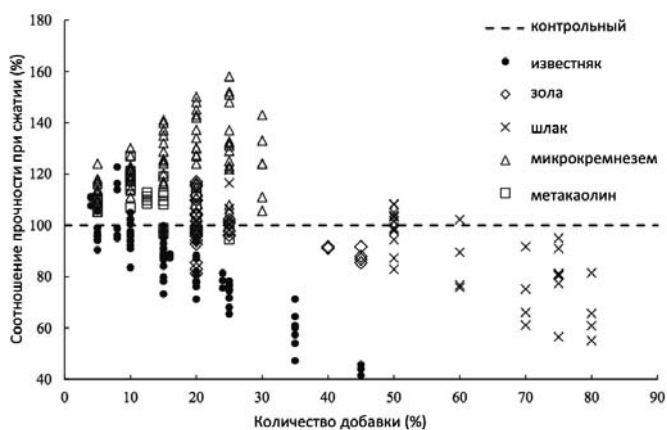


Рис. 2. Влияние активных минеральных добавок на 28- и 90-суточную прочность при сжатии смешанных портландцементов (источник: [7])

цементов и материалов на их основе. По механизму действия известняк следует рассматривать как физически и химически активную добавку. Физическая активность известняка проявляется в его влиянии на свойства и структуру цементного камня как наполнителя, разбавителя и эпитаксиальной подложки для образования гидросиликатов кальция. Химическая активность заключается во взаимодействии известняка с алюминатами, приводящему к образованию дополнительных продуктов твердения смешанных портландцементов – карбоалюминатов кальция.

Влияние добавок известняка на свойства смешанных цементов, главным образом, определяется его количественным содержанием и размером частиц: если размер частиц известняка меньше размера частиц цемента, известняк проявляет эффект наполнителя, кристаллизатора твердения и разбавителя, а если частицы известняка крупнее частиц цемента – только разбавителя. Введение известняка в количестве от 10 до 35% от массы портландцемента закономерно снижает водопотребность смешанных портландцементов [28]. В отличие от шлака и золы, замедляющих гидратацию портландцемента в первые двадцать часов и увеличивающих сроки схватывания, известняк ускоряет гидратацию портландцемента в ранние сроки, особенно при удельной поверхности более $10\,000 \text{ см}^2/\text{г}$. При размере частиц известняка менее 10 мкм его введение положительно влияет на скорость гидратации цемента и прочность цементного камня как в ранние, так и длительные сроки твердения. По данным Ж. Мууна [4], увеличение удельной поверхности известняка с 2990 до $4290 \text{ см}^2/\text{г}$ позволяет повысить механические свойства цементного камня, дальнейшее увеличение удельной поверхности известняка с 4290 до 5890 или $8600 \text{ см}^2/\text{г}$ неэффективно [4]. Ультрадисперсный известняк рекомендован был в качестве ускорителя твердения взамен CaCl_2 в случаях, ограничивающих применение последнего. Тонкомолотый известняк также может применяться для предотвращения расслоения при получении самоуплотняющихся бетонов.

Введение добавок известняка в количестве до 10% от массы портландцемента приводит к повышению прочности цементного камня на 5–20%, однако стойкость к действию хлоридов при этом снижается на 10%. Увеличение содержания добавок известняка в количестве более 10% ведёт к снижению прочности, увеличению пористости и проницаемости цементного камня. Если содержание известняка в портландцементе составляет 20 и более процентов от массы портландцемента, то при в/ц 0,35–0,6 прочность бетонов может повышаться [5]. Согласно анализу результатов многочисленных исследований, представленных в обзоре [6], прочность смешанных портландцементов снижается на 15%, если содержание известняка не превышает 25%. Возможно получение портландцемента класса по прочности 42,5 при содержании известняка 20% и 32,5 – при содержании известняка 35%. С.-Х. Кангом [8] получены ультравысокопрочные бетоны с прочностью 150–180 МПа при расходе на 1 м^3 бетона 400–600 кг портландцемента с добавкой 25–50% известняка.

В отличие от известняка, активные минеральные добавки в большинстве случаев увеличивают прочность и снижают пористость и проницаемость цементного камня, если их количество не превышает 20%. На рисунках 1, 2, 3, 4 приведены результаты влияния различных минеральных добавок на сроки схватывания, пористость, прочность и сульфатостойкость смешанных портландцементов, обобщённые Д.К. Панесаром [7].

Как видно, известняк уступает по эффективности золе, шлаку, микрокремнезёму и метаксаолину. Однако физическая и химическая активность известняка позволяет ему взаимодействовать с пуццолановыми добавками, содержащими реакционноспособные кремнезём и глинозём. Открытие синергетического эффекта в системе «портландцемент – пуццолановая добавка – известняк» обеспечило широкие возможности использования при производстве таких вяжущих распространённого карбонатного и алюмосиликатного минерального сырья, снижения содержания портландцементного клинкера в цементах до 50% с получением вяжущих с улучшенной микроструктурой, свойствами [7; 26; 29–34]. Мультикомпозиционные цементы с бинарными минеральными

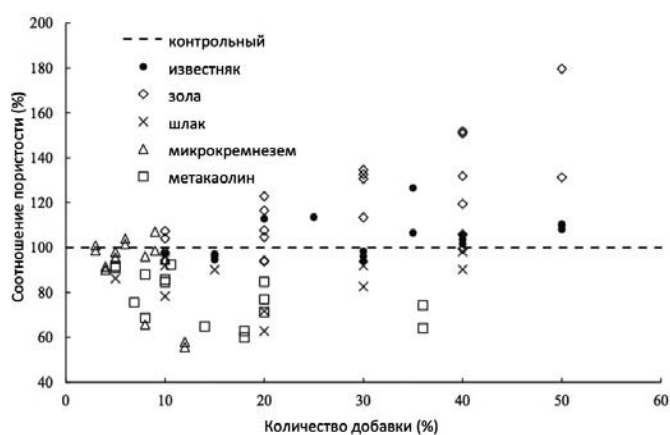


Рис. 3. Влияние активных минеральных добавок на пористость смешанных портландцементов (источник: [7])

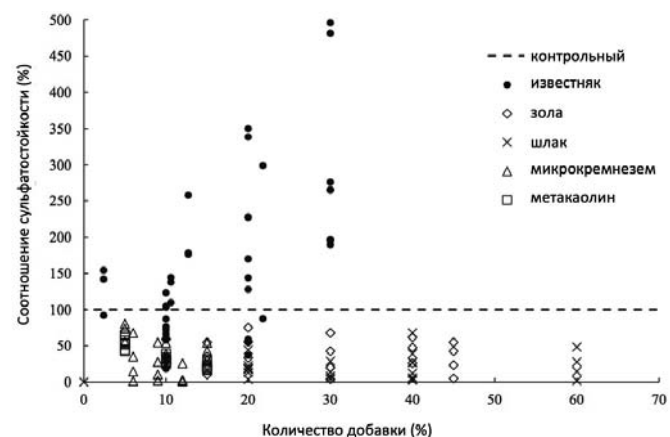


Рис. 4. Влияние активных минеральных добавок на сульфатостойкость смешанных портландцементов (источник: [7])

добавками рассматриваются в настоящее время как одни из наиболее перспективных, способных в будущем снизить до 27% потребности в клинкере [35].

Ввиду большей распространённости и доступности глин по сравнению с традиционными минеральными добавками – шлаками и золами, в качестве компонента бинарной добавки широко исследуются глины различного химико-минералогического состава [3]. Мультикомпозиционные портландцементы⁶ [29; 30] – рассматриваются в качестве наиболее перспективных, широко исследуются и уже производятся в промышленных объёмах. В целях расширения сырьевой базы ЛСЗ-цементов в качестве карбонатного компонента исследуются кальциево-магниево-карбонатные породы с различным содержанием кальцита и доломита [3; 34]. ЛСЗ-цементы производятся в небольших промышленных объёмах в Аргентине и Индии, но их дальнейшее развитие требует продолжения исследований и стандартизации.

В настоящее время в контексте частичной замены портландцемента низкоэмиссионными разновидностями большое внимание привлекают бесклинкерные минеральные вяжущие, к которым относятся и активированные щелочами цементы [36–38]. В последнее десятилетие отмечается значительное увеличение количества публикаций, посвящённых исследованию возможностей использования кальциево-магниево-карбонатных пород для получения активированных щелочами цементов. Это связано с тем, что в качестве минерального компонента щелочных цементов долго рассматривались только стекловидные алюмосиликаты природного и техногенного происхождения. Однако установление в последние годы факта формирования продуктов твердения с вяжущими свойствами при щелочной активации молотого карбоната кальция привело к тому, что кальциево-магниево-карбонатные породы стали исследоваться в композиционных вяжущих системах щелочной активации в сочетании с алюмосиликатными компонентами. В результате одними из наиболее исследуемых исходных материалов для активированных щелочами цементов являются природные и искусственные смеси глинистых минералов и кальциево-магниево-карбонатных пород [39]. Так, П. Перес-Кортесом [39] установлена возможность получения активированного щелочами цемента на основе метаксаолина с 50–80% известняка с прочностью при сжатии до 80 МПа.

Библиографический список

1. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 / S.A. Miller, V.M. John, S.A. Pacca, A. Horvath // *Cement and Concrete Research*. – 2018. – № 114. – P. 115–124.
2. Sustainable cement production – present and future / M. Schneider, M. Romer, M. Tschudin, H. Bolio // *Cement and Concrete Research*. – 2011. – № 41. – P. 642–650.
3. Juenger, M.C.G. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights /

⁶ Портландцемент (50%) – термоактивированная глина (30%) – известняк (15%) – гипс (5%) – так называемые ЛСЗ-цементы.

M.C.G. Juenger, R. Snellings, S. Bernal // Cement and Concrete Research. – 2019. – № 122. – P. 257–273.

4. Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete / G.D. Moon, S. Oh, S.H. Jung, Y.C. Choi // Construction and Building Materials. – 2017. – № 135. – P. 129–136.

5. Li, L.G. Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete / L.G. Li, A.K.H. Kwan // Cement and Concrete Composites. – 2015. – № 60. – P. 17–24.

6. Elgalhud, A.A. Limestone addition effects on concrete porosity / A.A. Elgalhud, R.K. Dhir, G. Ghataora // Cement and Concrete Composites. – 2016. – № 72. – P. 222–234.

7. Panesar, D.K. Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials : A review / D.K. Panesar, R. Zhang // Construction and Building Materials. – 2020. – № 251. – 118866.

8. High-volume use of limestone in ultra-high performance fiber-reinforced concrete for reducing cement content and autogenous shrinkage / S.-H. Kang, Y. Jeong, K.H. Tan, J. Moon // Construction and Building Materials. – 2019. – № 213. – P. 292–305.

9. A review on effects of limestone powder on the properties of concrete / D. Wang, C. Shi, N. Farzadnia [et al.] // Construction and Building Materials. – 2018. – № 192. – P. 153–166. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018.

10. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures / D. Wang, C. Shi, N. Farzadnia [et al.] // Construction and Building Materials/. – 2018. – № 181. – P. 659–672.

11. Синицин, Д.А. Влияние цемента с добавкой известняка на упруго-деформативные свойства тяжёлого бетона / Д.А. Синицин // Вестник научных конференций. – 2016. – № 1-1 (5). – С. 99–101.

12. Усманова, Л.З. Использование известняка Республики Башкортостан в производстве цемента / Л.З. Усманова, Д.З. Усманова // Техника и технология силикатов. – 2016. – Т. 23. – № 1. – С. 19–22.

13. Усманова, Д.З. Производство цемента с повышенным содержанием известняка как перспективное направление повышения эффективности использования материалов в строительстве / Д.З. Усманова, Г.А. Хузиева, З.А. Гареева // Наука и образование в жизни современного общества : Сборник научных трудов по материалам Международной научно-практической конференции «» : В 18 частях. – 2013. – Часть 9. – С. 151–152.

14. Пальм, С. Рост прочности и долговечность цементов с повышенным содержанием известняка / С. Пальм, К. Мюллер // Цемент и его применение. – 2013. – № 2. – С. 36–39.

15. Кузьменко, М.К. Влияние термоактивированных глин на свойства цемента / М.К. Кузьменко, Е.А. Дмитриева, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 4 (239). – С. 61–63.

16. Rakhimov, R.Z. Influence of the addition of dispersed fine polymineral calcined clays on the properties of Portland cement / R.Z. Rakhimov, N.R. Rakhimova, A.R. Gaifullin // Advances in Cement Research. – 2017. – Т. 29. – № 1. – С. 21–32.

17. Кузьменко, М.К. Влияние термоактивированных глин на свойства цемента / М.К. Кузьменко, Е.А. Дмитриева, Е.Н. Потапова // Успехи в химии и химической технологии. – 2021. – Т. 35. – № 4 (239). – С. 61–63.

18. Композиционный портландцемент с добавками термоактивированных глин / Е.Ю. Ермилова, П.Е. Буланов, Р.З. Рахимов [и др.] // Ремонт. Восстановление. Модернизация. – 2018. – № 3. – С. 21–27.

19. Влияние состава и температуры прокаливания добавок каолиновой и полиминеральной глины в портландцемент на свойства цементного камня / Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова, А.Р. Гайфуллин [и др.] // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2019. – № 3 (49). – С. 172–180.

20. Scrivener, K.L. Eco-efficient cements: potential, economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry / K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner // United Nations Environment Program. – Paris 50, 2016.

21. Global distribution of carbonate rocks and karst water resources / N. Goldscheider, Z. Chen, A.S. Auler [et al.] // Hydrogeology Journal. – 2020. – Iss. 5. – P 1–17. DOI:10.1007/s10040-020-02139-5.

22. G.E. Bessey, Proc. Symp. Chem. Cements. – Stockholm, 1938. – P. 186.

23. A. Betong, A. Daniels, (Stockholm), 33(1), 1–14 (1948). Abstract J. Am. Concr. Inst., 1949, № 21(3), 232 p.

24. Soroka, I. Calcareous fillers and the compressive strength of Portland cement / I. Soroka, N. Setter // Cement Concrete Research. – 1976. – № 6 (3). – P. 367–376.

25. Хозин, В.Г. Экологический рейтинг «карбонатных цементов» низкой водопотребности и бетонов на их основе / В.Г. Хозин, О.В. Хохряков, Р.В. Козлов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2021. – № 2 (56). – С. 60–66.

26. Towards ternary binders involving limestone additions – A review / Y. Dhandapani, M. Santhanam, G. Kaladharan, S. Ramanathan // Cement and Concrete Research. – 2021. – № 143. – 106396.

27. Al-Rawi, R.S. Choice of curing temperature for accelerated cured concrete / R.S. Al-Rawi // Cement and Concrete Research. – 1976. – № 6. – P. 603–612.

28. Impacting factors and properties of Limestone Calcined Clay Cements (LC3) / K. Scrivener, F. Avet, H. Maraghechi [et al.] // Green Materials. – 2018. – № 7 (1). – P. 1–49. DOI:10.1680/jgrma.18.00029.

29. Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review / M. Sharma, S. Bishnoi, F. Martirena [et al.] // Cement and Concrete Research. – 2021. – Iss.149. – 106564. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564>.

30. Особенности структурообразования композиционных материалов на основе цемента, известняка и кислых зол / Р.С. Федюк, А.В. Мочалов, А.В. Битуев, М.Е. Заяханов // Неорганические материалы. – 2019. – Т. 55. – № 10. – С. 1141–1148.
31. Дубинина, Е.С. Исследование совместного влияния известняка и фосфорного шлака на физико-механические свойства и процессы гидратации цементов / Е.С. Дубинина, С.Б. Амангелды // Научные труды ЮКГУ им. М. Ауэзова. – 2017. – № 1 (40). – С. 19–22.
32. Композиционный цемент на основе портландцемента, известняка и прокалённой глины / М. Стеенберг, Д. Херфорт, С.Л. Поульсен [и др.] // Цемент и его применение. – 2012. – № 5. – С. 44–49.
33. Коррозионная стойкость композиционного портландцемента с минеральными добавками / Е.Ю. Ермилова, З.А. Камалова, П.Е. Буланов [и др.] // Вестник Технологического университета. – 2019. – Т. 22. – № 7. – С. 52–55.
34. How much cement can we do without? Lessons from cement material flows in the UK / W. Shanks, C.F. Dunant, M.P. Drewniok // Resources and Conservation Recycling. – 2019. – no. 141, pp. 441–454.
35. Рахимова, Н.Р. Исследование влияния концентрации щелочного активатора на состав и свойства активированных щелочами термоактивированных глин со средним содержанием глинистых минералов / Н.Р. Рахимова // Техника и технология силикатов. – 2021. – Т. 28. – № 2. – С. 38–42.
36. Влияние содержания добавок термоактивированной глины на свойства и состав продуктов твердения композиционного шлакощелочного вяжущего с низким содержанием щелочного активатора / Н.Р. Рахимова, Р.З. Рахимов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2021. – №2 (56). – С. 50–59.
37. Структура, состав и свойства геополимеров из отходов минеральной ваты / В.Т. Ерофеев, А.И. Родин, В.В. Якунин, М.Н. Тувин // Инженерно-строительный журнал. – 2019. – № 6 (90). – С. 3–14.
38. Активированные щелочами цементы на основе мергеля с добавкой известняка / А.Р. Бикмухаметов, Р.З. Рахимов, Н.Р. Рахимова, Л.И. Потапова // Техника и технология силикатов. – 2019. – Т. 26. – № 2. – С. 57–64.
39. Perez-Cortes, P. Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaolin – A comparison of strength, microstructure and sustainability with portland cement and geopolymers / P. Perez-Cortes, J. Ivan Escalante-Garcia // Journal of Cleaner Production. – 2020. – № 273. – 123118.
2. Schneider M., Romer M., Tschudin M., Bolio H. Sustainable cement production – present and future. In: *Cement and Concrete Research*, 2011, no. 41, pp. 642–650. (In Engl.)
3. Juenger, M.C.G., Snellings R., Bernal S. Supplementary cementitious materials: New sources, characterization, and performance insights. In: *Cement and Concrete Research*, 2019, no. 122, pp. 257–273. (In Engl.)
4. Moon G.D., Oh S., Jung S.H., Choi Y.C. Effects of the fineness of limestone powder and cement on the hydration and strength development of PLC concrete. In: *Construction and Building Materials*, 2017, no. 135, pp. 129–136. (In Engl.)
5. Li, L.G., Kwan A.K.H. Adding limestone fines as cementitious paste replacement to improve tensile strength, stiffness and durability of concrete. In: *Cement and Concrete Composites*, 2015, no. 60, pp. 17–24. (In Engl.)
6. Elgalhud, A.A., Dhir R.K., Ghataora G. Limestone addition effects on concrete porosity. In: *Cement and Concrete Composites*, 2016, no. 72, pp. 222–234. (In Engl.)
7. Panesar, D.K., Zhang R. Performance comparison of cement replacing materials in concrete: Limestone fillers and supplementary cementing materials. A review. In: *Construction and Building Materials*, 2020, no. 251, 118866. (In Engl.)
8. Kang S.-H., Jeong Y., Tan K.H., Moon J. High-volume use of limestone in ultra-high performance fiber-reinforced concrete for reducing cement content and autogenous shrinkage. In: *Construction and Building Materials*, 2019, no. 213, pp. 292–305. (In Engl.)
9. D. Wang, C. Shi, N. Farzadnia [et al.]. A review on effects of limestone powder on the properties of concrete. In: *Construction and Building Materials*, 2018, no. 192, pp. 153–166. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2018. (In Engl.)
10. Wang D., Shi C., Farzadnia N. [et al.]. A review on use of limestone powder in cement-based materials: Mechanism, hydration and microstructures. In: *Construction and Building Materials*. 2018, no. 181, pp. 659–672. (In Engl.)
11. Sinitsin D.A. Vliyanie tsementa s dobavkoi izvestnyaka na uprugo-deformativnye svoistva tyazhelogo betona [Influence of cement with the addition of limestone on the elastic-deformative properties of heavy concrete]. In: *Vestnik nauchnykh konferentsii [Bulletin of scientific conferences]*, 2016, no. 1-1 (5), pp. 99–101. (In Russ.)
12. Usmanova, L.Z. Ispol'zovanie izvestnyaka Respubliki Bashkortostan v proizvodstve tsementa / L.Z. Usmanova, D.Z. Usmanova // In: *Tekhnika i tekhnologiya silikatov [Technique and technology of silicates]*, 2016, Vol. 23, no. 1, pp. 19–22. (In Russ., abstr. in Engl.)
13. Usmanova D.Z., Khuzieva G.A., Gareeva Z.A. Proizvodstvo tsementa s povyshennym soderzhaniem izvestnyaka kak perspektivnoe napravlenie povysheniya effektivnosti ispol'zovaniya materialov v stroitel'stve [Production of cement with a high content of limestone, as a promising direction for improving the efficiency of the use of materials in construction]. In: *Nauka i obrazovanie v zhizni sovremennogo obshchestva*.

References

1. Miller S.A., John V.M., Pacca S.A., Horvath A. Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050. In: *Cement and Concrete Research*, 2018, no. 114, pp. 115–124. (In Engl.)

Sbornik nauchnykh trudov po materialam Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii [Science and Education in the Life of Modern Society. Collection of scientific papers based on the materials of the International Scientific and Practical Conference], in 18 parts. Part 9, 2013, pp. 151–152. (In Russ.)

14. Pal'm S., Myuller K. Rost prochnosti i dolgovechnost' tsementov s povyshennym sodержaniem izvestnyaka [Strength growth and durability of cements with a high content of limestone]. In: *Tsement i ego primenenie [Cement and its application]*, 2013, no. 2, pp. 36–39. (In Russ.)

15. Kuz'menko M.K., Dmitrieva E.A., Potapova E.N. Vliyanie termoaktivirovannykh glin na svoistva tsementa [Cement and its application]. In: *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Advances in chemistry and chemical technology]*, 2021, Vol. 35, no. 4 (239), pp. 61–63. (In Russ., abstr. in Engl.)

16. Rakhimov, R.Z. Rakhimova N.R., Gaifullin A.R. Influence of the addition of dispersed fine polymineral calcined clays on the properties of Portland cement. In: *Advances in Cement Research*, 2017, Vol. 29, no. 1, pp. 21–32. (In Engl.)

17. Kuz'menko M.K., Dmitrieva E.A., Potapova E.N. Vliyanie termoaktivirovannykh glin na svoistva tsementa [Influence of thermally activated clays on the properties of cement]. In: *Uspekhi v khimii i khimicheskoi tekhnologii [Advances in chemistry and chemical technology]*, 2021, Vol. 35, no. 4 (239), pp. 61–63. (In Russ., abstr. in Engl.)

18. Ermilova E.Yu., Bulanov P.E., Rakhimov R.Z., Kamalova Z.A., Stoyanov O.V. Kompozitsionnyi portlandtsement s dobavkami termoaktivirovannykh glin [Composite Portland cement with additives of thermally activated clays]. In: *Remont. Vosstanovlenie. Modernizatsiya [Repair. Recovery. Modernization]*, 2018, no. 3, pp. 21–27. (In Russ., abstr. in Engl.)

19. R.Z. Rakhimov, N.R. Rakhimova, A.R. Gaifullin, Bikmukhametov A.R., Morozov V.P. Vliyanie sostava i temperatury prokalivaniya dobavok kaolinovoi i poliminerall'noi gliny v portlandtsement na svoistva tsementnogo kamnya [Influence of the composition and temperature of calcination of additives of kaolin and polymineral clay in Portland cement on the properties of cement stone]. In: *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta [Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Civil Engineering]*, 2019, no. 3 (49), pp. 172–180. (In Russ., abstr. in Engl.)

20. Scrivener K.L., John V.M., Gartner E.M. Eco-efficient cements: potential, economically viable solutions for a low-CO₂ cement-based materials industry. In: *United Nations Environment Program*. Paris 50, 2016. (In Engl.)

21. Goldscheider N., Chen Z., Auler A.S. [et al.] Global distribution of carbonate rocks and karst water resources. In: *Hydrogeology Journal*, 2020, Iss. 5, pp. 1–17. DOI:10.1007/s10040-020-02139-5. (In Engl.)

22. G.E. Bessey, Proc'd. Symp. Chem. Cements. Stockholm, 1938. 186 p. (In Engl.)

23. Betong A., Daniels A., (Stockholm), 33(1), 1–14 (1948). Abstract J. Am. Concr. Inst., 1949, no. 21(3), 232 p. (In Engl.)

24. Soroka I., Setter N. Calcareous fillers and the compressive strength of Portland cement. In: *Cement Concrete Research*, 1976, no. 6 (3), pp. 367–376. (In Engl.)

25. Khozin V.G. Khokhryakov O.V., Kozlov R.V. Ekologicheskii reiting «karbonatnykh tsementov» nizkoi vodopotrebnosti i betonov na ikh osnove [Ecological rating of "carbonate cements" of low water demand and concretes based on them]. In: *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta [Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Civil Engineering]*, 2021, no. 2 (56), pp. 60–66. (In Russ., abstr. in Engl.)

26. Dhandapani Y., Santhanam M., Kaladharan G., Ramanathan S. Towards ternary binders involving limestone additions – A review. In: *Cement and Concrete Research*, 2021, no. 143, 106396.

27. Al-Rawi R.S. Choice of curing temperature for accelerated cured concrete. In: *Cement and Concrete Research*, 1976, no. 6, pp. 603–612. (In Engl.)

28. K. Scrivener, F. Avet, H. Maraghechi [et al.] Impacting factors and properties of Limestone Calcined Clay Cements (LC3). In: *Green Materials*, 2018, no. 7 (1), pp. 1–49. DOI:10.1680/jgrma.18.00029. (In Engl.)

29. Sharma M., Bishnoi S., Martirena F. [et al.] Limestone calcined clay cement and concrete: A state-of-the-art review. In: *Cement and Concrete Research*, 2021, Iss. 149, 106564. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2021.106564>. (In Engl.)

30. Fedyuk R.S., Mochalov A.V., Bituev A.V., Zayakhanov M.E. Osobennosti strukturoobrazovaniya kompozitsionnykh materialov na osnove tsementa, izvestnyaka i kislykh zol [Features of structure formation of composite materials based on cement, limestone and acid ash]. In: *Neorganicheskie materialy [Inorganic materials]*, 2019, Vol. 55, no. 10, pp. 1141–1148. (In Russ.)

31. Dubinina E.S. Amangeldy S.B. Issledovanie sovmejnogo vliyanija izvestnyaka i fosfornogo shlaka na fiziko-mekhanicheskie svoistva i protsessy gidratatsii tsementov [Study of the joint effect of limestone and phosphorus slag on the physical and mechanical properties and processes of cement hydration]. In: *Nauchnye trudy YuKGU im. M. Auezova [Scientific works of SKGU named author M. Auezov]*, 2017, no. 1 (40), pp. 19–22. (In Russ., abstr. in Engl.)

32. M. Steenberg, D. Kherfort, S.L. Poulsen, Kibsted I., Damtoft I.S. Kompozitsionnyi tsement na osnove portlandtsementa, izvestnyaka i prokalennoi gliny [Composite cement based on Portland cement, limestone and calcined clay]. In: *Tsement i ego primenenie [Cement and its Applications]*, 2012, no. 5, pp. 44–49. (In Russ., abstr. in Engl.)

33. Ermilova E.Yu., Kamalova Z.A., Bulanov P.E., Stoyanov O.V., Rakhimov R.Z. Korroziionnaya stoikost' kompozitsionnogo portlandtsementa s mineral'nymi dobavkami [Corrosion Resistance of Blended Portland Cement with Addition of Minerals]. In: *Vestnik Tekhnologicheskogo universiteta [Bulletin of the Technological University]*, 2019, Vol. 22, no. 7, pp. 52–55. (In Russ., abstr. in Engl.)

34. Shanks W., Dunant C.F., Drewniok M.P. How much cement can we do without? Lessons from cement material flows in the UK. In: *Resources and Conservation Recycling*, 2019, no. 141, pp. 441–454. (In Engl.)

35. Rakhimova N.R. Issledovanie vliyaniya kontsentratsii shchelochnogo aktivatora na sostav i svoistva aktivirovannykh shchelochami termoaktivirovannykh glin so srednim sodержaniem glinistykh mineralov [Study of the Influence of the Concentration of an Alkaline Activator on the Composition and Properties of Thermally Activated Clay by Alkalis Average Content of Clay Minerals]. In: *Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Technique and technology of silicates], 2021, Vol. 28, no. 2, pp. 38–42. (In Russ., abstr. in Engl.)

36. Rakhimova N.R., Rakhimov R.Z. Vliyanie sodержaniya dobavok termoaktivirovannoi gliny na svoistva i sostav produktov tverdeniya na svoistva i sostav produktov tverdeniya kompozitsionnogo shlakoshchelochnogo vyazhushchego s nizkim sodержaniem shchelochnogo aktivatora [Influence of the content of thermoactivated clay additives on the properties and composition of hardening products on the properties and composition of hardening products of a composite slag-alkali

binder with a low content of alkaline activator]. In: *Izvestiya Kazanskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta* [Proceedings of the Kazan State University of Architecture and Civil Engineering], 2021, no. 2 (56), pp. 50–59. (In Russ., abstr. in Engl.)

37. Erofeev V.T., Rodin A.I., Yakunin V.V., Tuvin M.N. Struktura, sostav i svoistva geopolimerov iz otkhodov mineral'noi vaty [Structure, composition and properties of geopolymers from mineral wool waste]. In: *Inzhenerno-stroitel'nyi zhurnal* [Magazine of Civil Engineering], 2019, no. 6 (90), pp. 3–14. (In Engl.)

38. Bikmukhametov A.R., Rakhimov R.Z., Rakhimova N.R., Potapova L.I. Aktivirovannye shchelochami tsementy na osnove mergelya s dobavkoi izvestnyaka [Activated by Alkalow Cements Based on Mergel with Limestone Additive]. In: *Tekhnika i tekhnologiya silikatov* [Technique and technology of silicates], 2019, Vol. 26, no. 2, pp. 57– 64. (In Russ., abstr. in Engl.)

39. Perez-Cortes P., Ivan Escalante-Garcia J. Design and optimization of alkaline binders of limestone-metakaolin – A comparison of strength, microstructure and sustainability with portland cement and geopolymers. In: *Journal of Cleaner Production*, 2020, no. 273, 123118. (In Engl.)