

Геология

УДК 691.54, 691.3

РОЛЬ ЦЕОЛИТОВОГО ТУФА АРМЕНИИ В ПОВЫШЕНИИ
КАЧЕСТВА ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Ш. В. ХАЧАТРЯН^{1*}, Е. КЕГЕЯН^{2**}, Т. Г. МКРТЧЯН^{1***}

¹ ЕГУ кафедра региональной геологии и

разведки полезных ископаемых, Армения

² Римский университет Ла Сapiенца, Италия

В статье представлены результаты исследований пущолановых свойств цеолитовых туфов Лерантского месторождения Ширакской области РА.

Лабораторные испытания показали, что добавление 5–20% цеолитового туфа в цементный клинкер увеличивает прочность цементного камня на 21–24% в течение 28 суток, что обусловлено пущолановыми свойствами цеолита. В процессе гидратации клинкера цеолит превращает гидроксид кальция в гидросиликат кальция, в результате примерно на 40% предотвращается вымывание гидроксида кальция из цементного камня и обеспечивается повышенная прочность. Также установлено, что добавление цеолитового туфа в клинкер приводит к увеличению удельного веса цемента и сокращению начального и конечного времени схватывания.

<https://doi.org/10.46991/PYSUC.2025.59.2.100>

Keywords: Zeolite tuff, Portland cement, clinker, strength.

Введение. В технологии производства портландцемента применяют различные добавки, позволяющие регулировать сроки схватывания цемента, снижать расход клинкера, улучшать ряд физико-химических свойств цементного камня [1–4]. При правильном подборе добавок и введении оптимальных дозировок можно сэкономить до 20–30% цементного клинкера и получить цементное тесто различного назначения [2]. В качестве добавок при производстве цемента используют диатомиты, маршалиты, цеолитовые туфы, волластонит, диабазы, дуниты, перидотит-троктолитовые породы и другие природные и искусственные материалы [2, 4–7].

В ряде европейских стран, в частности в Германии, Швейцарии и Франции, в производстве цемента используется цеолитизированный вулканический пепел [8]. Интерес к производству связующих с использованием цеолитов вырос и в других странах. Многие страны, не имеющие запасов цеолита, используют другие заменители [4].

* E-mail: sh_khach@ysu.am

** E-mail: keheyan.yeghis@gmail.com

*** E-mail: tiruhi@ysu.am

Интерес к цеолитам обусловлен их пущолановыми, ионообменными, адсорбционными, высоко кислотно- и термостойкими, каталитическими и другими свойствами, которые цеолиты приобрели благодаря своей уникальной кристаллической структуре (рис. 1) [9–12]. Из-за связей алюмосиликатных тетраэдров ($[SiO_4]^{4-}$ и $[AlO_4]^{5-}$) в структуре цеолитовых минералов образуются взаимосвязанные “тоннели” и “полости”, в которых располагаются молекулы воды, катионы щелочных и щелочноземельных элементов (Na^+ , K^+ и Ca^{2+}), которые связаны с кристаллической структурой различными способами и способны перемещаться [13, 14].

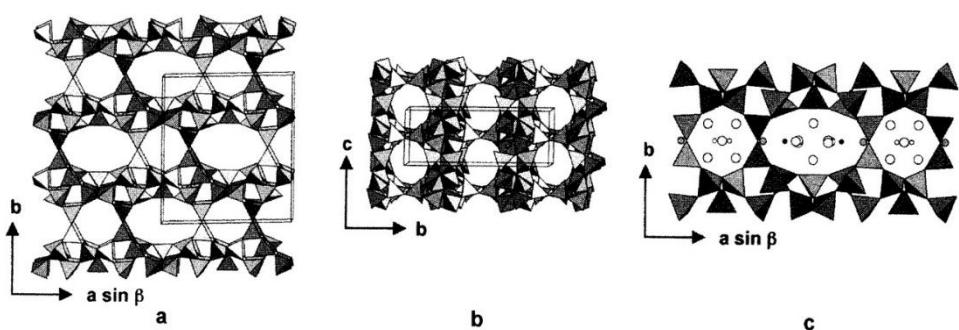


Рис. 1. Модели структуры кристаллической решетки цеолитов [14].

В Республике Армения известны десятки месторождений и залежей цеолитов, ресурсы которых оцениваются в 500 млн т [15], однако месторождения не разрабатываются. В Армении действуют два цементных завода, которые выпускают портландцемент марок 42.5N и 52.5N.

Определенное количество цемента импортируется из Исламской Республики Иран. Иранский портландцемент не содержит добавок, тогда как в армянских цементах в качестве добавок используются пемза и кварцит. Цеолитовые породы Армении также могут использоваться в качестве активных добавок и давать возможность производить цемент более высокого качества, более соответствующий климатическим условиям Армении (устойчивый к химическому и физическому выветриванию).

Цеолитовые породы Армении никогда не рассматривались в качестве потенциальной добавки к портландцементу. Чтобы заполнить этот пробел, авторы провели настоящее исследование.

Экспериментальная часть. Для экспериментов использовался цеолитовый туф из Лернатского месторождения Ширакской области РА. Под микроскопом порода имеет кристалловитрокластическую структуру. Количество обломочного материала составляет 15–20%. Кристаллокласты представлены заостренными кристаллами плагиоклаза и кварца размером 2–3 мм.

Количество цеолитов составляет около 72%, представленных мордентом (43%) и клиноптиолитом (29%). Количество кварца составляет 14%, плагиоклаза – 6%. Вторичными минералами являются хлорит, слюда, глинистые минералы, сфен и магнетит (8%). Химический состав образца приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав используемого цеолитового туфа (%)

SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃	П.п.п.	Сумма
68,02	0,12	14,06	1,44	0,14	0,72	3,6	0,76	2,53	0,1	0,1	8,41	99,9

Перед началом экспериментов образец высушивали в муфельной печи при температуре 105°C в течение 3 ч, затем смешивали с цементным клинкером в дозах 5%, 10%, 15% и 20% (по массе) и добавляли 3% гипса, все вместе измельчали до размера 0,04–0,045 мм.

Часть экспериментов проводилась с добавлением цеолитовых туфов, пропущенных через стандартное сито 0,315–0,16 мм, которые просто подмешивались в предварительно измельченную смесь клинкера и гипса. Таким образом, было проверено влияние добавок в зависимости от гранулометрического состава.

Для испытания прочности 500 г портландцемента (с добавками и без) смешивали с 1500 г стандартного кварцевого песка, перемешивали в течение 3–5 мин, затем добавляли 200 г воды (цемент/вода = 0,4) и опять перемешивали в течение 10–15 мин. Полученный раствор заливали в стандартные формы размером 40×40×160 мм и оставляли на 1 сутки в условиях нормальной влажности при комнатной температуре. Затем образцы извлекали из форм и переносили в стеклянные емкости, наполненные водопроводной водой, и хранили в течение 7, 28 и 90 суток. После этого образцы извлекали из воды, высушивали и определяли пределы прочности на сжатие.

Определение прочности проводили в соответствии с требованиями ГОСТ 310.4–81.

Для определения пущлановых свойств цеолита была приготовлена паста без добавок и с добавлением 20% цеолитового туфа. После выдерживания в форме размером 20×20×20 и в течение 1 дня его перенесли в стеклянные емкости, наполненные 1 л дистиллированной воды, и выдерживали в течение 72 ч (3 дня). На 3-и сутки образцы извлекали из воды, высушивали и проводили рентгено-графическое исследование компонентов, а также определяли содержание Ca(OH)₂ в воде.

Результаты исследования и их обсуждение. Кинетика прочности цементного камня представлена на рис. 2, из которого отчетливо видно, что с добавлением цеолитового туфа цементный камень набирает большую прочность через 28 и 90 суток, чем цементы без добавок.

Цементы с добавками в количестве 5–20% демонстрируют прочность на 21–24% выше, чем цементы без добавок. Прочность цементного камня с добавками колеблется в пределах 49,1–50,4 МПа, наибольший показатель (50,4 МПа) обеспечивают цементы с 15% добавками и сравнительно низкие – с 5% и 20% добавками (49,1–49,3 МПа), хотя различия невелики. Как видно, при содержании добавок 5% и 20% получаются практически одинаковые показатели прочности, это объясняется тем, что увеличение количества цеолитового туфа приводит к снижению прочности цементного камня. В частности, при добавлении 30% цеолитоного туфа на клинкер прочность 28-суточного цементного камня снижается до 46,7 МПа.

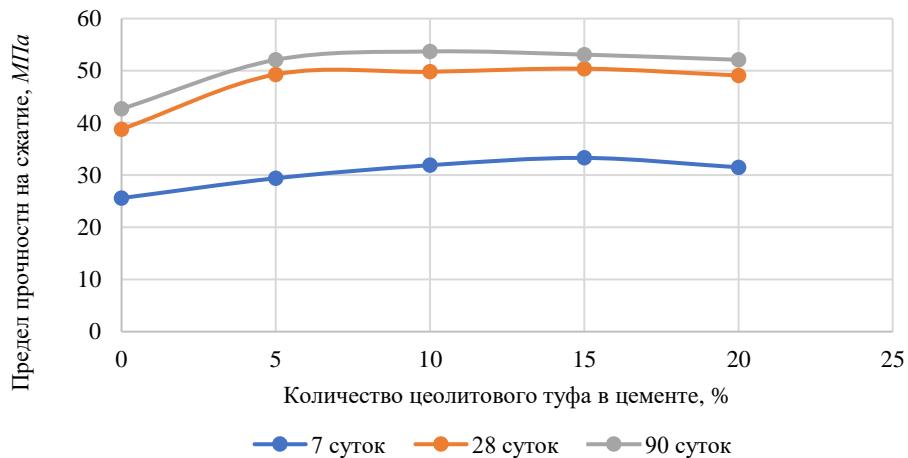


Рис. 2. Зависимость временной прочности сжатия цементного камня от количества добавки цеолитового туфа.

Из рис. 2 видно, что цементный камень продолжает набирать прочность до 90 суток, благодаря чему из клинкера марки 400 с добавлением до 20% цеолитового туфа можно получить цемент марки 500.

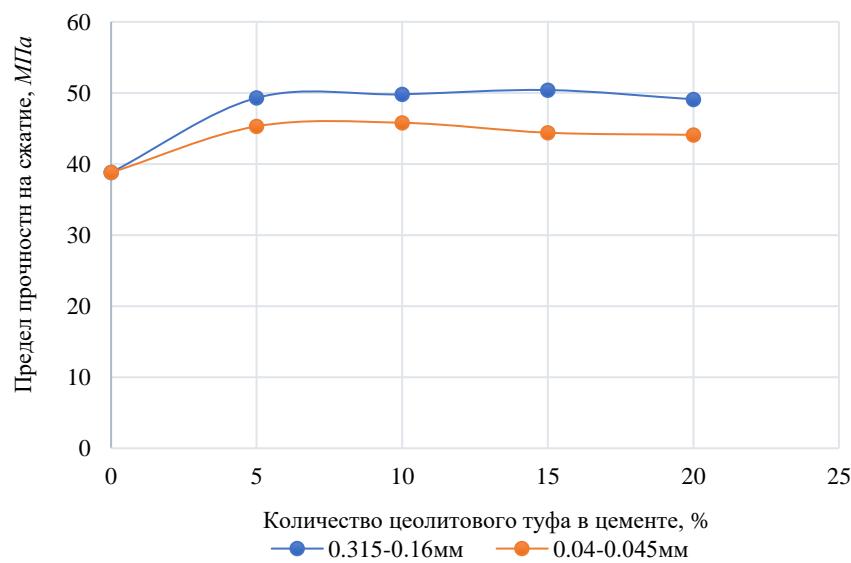


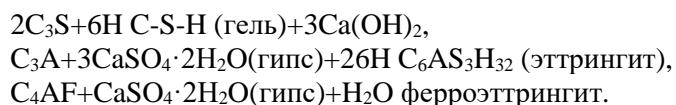
Рис. 3. Зависимость временной прочности сжатия цементного камня от гранулометрического состава цеолита.

Полученные результаты подтверждают, что прочность цементного камня определяется пуццолановыми свойствами и гранулометрическим составом цеолита. На рис. 3 представлена кинетика прочности цемента в зависимости от гранулометрического состава цеолитового туфа.

Прочность цементного камня выше при одновременном измельчении цементного клинкера, гипса и цеолитового туфа. В данном случае размер зерна доводился до 0,04–0,045 мм путем измельчения, а эффективность добавки с размером фракции 0,315–0,16 мм низкая, это связано с тем, что крупные зерна цеолитового туфа активно не взаимодействуют с компонентами цементного клинкера. В этом случае цеолитовый туф выполняет только функцию наполнителя.

Пуццолановые свойства цеолита играют важную роль в повышении прочности цементного камня. При введении воды в системе клинкер+гипс+цеолитовый туф начинают происходить реакции гидратации. Основные компоненты цемента – C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF – реагируют с водой с разной скоростью, образуя продукты гидратации различной кристаллической структуры и состава, которые в конечном итоге образуют цементный камень или бетон.

Основными реакциями гидратации цемента являются:



Гель C-S-H отвечает за прочность цемента, а $Ca(OH)_2$ обеспечивает высокую щелочность цементного камня, что играет чрезвычайно важную роль в обеспечении долговечности бетона и железной арматуры. Сильнощелочная среда препятствует проникновению углекислого газа из внешней среды в глубину бетона и, как следствие, защищает железную арматуру от коррозии. С другой стороны, внешний углекислый газ реагирует с гидроксидом кальция, образуя карбонат и воду, что приводит к химическому и механическому выветриванию бетона [12].

Для предотвращения этого явления необходимо препятствовать вымыванию гидроксида кальция из цементного камня. Лабораторные исследования показали, что дистиллированной водой за 72 ч из цементного камня вымывается и удаляется 1,52 г/л гидроксида кальция, тогда как с добавкой 20% цеолита из цементного камня вымывается и удаляется меньше (0,9 г/л) гидроксида кальция (рис. 4).

Результаты эксперимента наглядно показывают, что добавки цеолитового туфа проявляют исключительно высокие пуццолановые свойства и предотвращают выщелачивание гидроксидов кальция примерно на 40%. Цеолит активно поглощает или адсорбирует ионы кальция в цементном камне, препятствуя их диффузии во внешнюю среду.

Поскольку вымывается лишь небольшое количество гидроксида кальция, концентрация ионов водорода (pH) в цементном камне существенно не меняется, оставаясь на уровне около 12,3. Чтобы остановить полную диффузию гидроксида кальция, необходимо увеличить количество цеолитового туфа в цементе до 70%. Повышение прочности цементного камня обусловлено тем, что цеолиты при взаимодействии с гидроксидом кальция образуют более устойчивый и весьма важный для прочности гидросиликат кальция, который гидратируется медленно, не менее 28 суток, и приводит к постепенному повышению прочности цементного камня [12].

Цеолиты связывают гидроксиды кальция и низкоосновные гидросиликаты и гидроалюминаты кальция при твердении цемента, что приводит к повышению прочности цемента. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что на 7-е сутки содержание $\text{Ca}_2\text{SiO}_4\cdot\text{CaO}$ без добавки цеолитового туфа составляет 56%, а в цементном камне с добавкой 15% цеолитового туфа – 44,8%. При этом $\text{Ca}(\text{OH})_2$ уменьшается на 15% (образуется примерно на 30% меньше), а в образце без добавления цеолитового туфа он составляет 21%. Это наглядно показывает, что добавление цеолитового туфа оказывает положительное влияние на цемент.

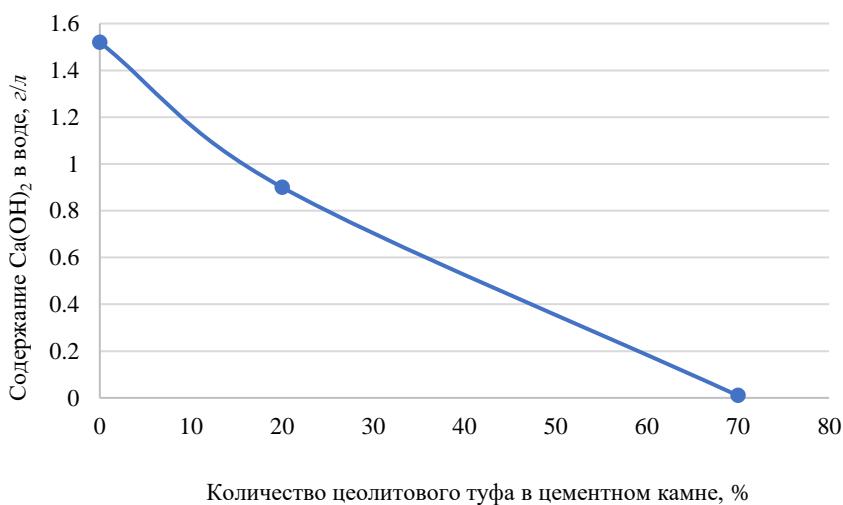


Рис. 4. Кинетика удаления гидроксида кальция из цементного камня в течение 72 ч в зависимости от количества цеолитового туфа.

Добавление цеолитового туфа увеличивает плотность цементного камня. Плотность цементов без добавки цеолита составляет 2297 $\text{кг}/\text{м}^3$, а при 20% добавке она становится 2353 $\text{кг}/\text{м}^3$. При более высоких добавках увеличения плотности цемента не наблюдается. При высоких плотностях цементный камень имеет низкую пористость, низкую водопроницаемость и, что самое главное, при высоких плотностях ограничивается утечка ионов гидроксида кальция из цементного камня, что предотвращает коррозию железобетонной конструкций.

Таблица 2

Результаты испытания цементных композиций

Название компонента	Объемный насыпной вес, $\text{кг}/\text{м}^3$	Нормальная густота, %	Сроки схватывания (setting time), мин		Прочность сжатия, МПа	
			начало	конец	7 дней	28 дней
Клинкер+3% гипс	1378	25	107	240	25,6	38,8
Клинкер+3% гипс+5% цеолитовый туф	1392	26	75	170	29,4	49,3
Клинкер+3% гипс+20% цеолитовый туф	1401	26	80	150	31,5	49,1

Добавление цеолита существенно влияет на начальное и конечное время схватывания цементного теста. Из данных табл. 2 видно, что чем больше количество цеолитового туфа, тем раньше начинается твердение цемента. Это явление объясняется тем, что цеолит, в частности морденит, ускоряет реакцию гидратации C3S на ранней стадии гидратации.

Заключение.

1. Цеолитовые туфы Лернанцкого месторождения Ширакской области РА проявляют исключительно высокие пущолановые свойства, благодаря чему прочность бетона при добавке 5–20% цеолитового туфа увеличивается на 21–24%. Самый высокий показатель обеспечивают цементы с 15% добавками (50,4 МПа).

2. Повышение активности цемента обусловлено пущолановыми свойствами цеолитовых минералов, присутствующих в туфе. В процессе гидратации компонентов клинкера цеолиты переводят избыточные гидроксиды кальция в гидросиликат кальция, обеспечивая дополнительное повышение прочности и долговечности цементного камня (предотвращается вымывание гидроксида кальция примерно на 40%). Благодаря этим реакциям из цементного клинкера марки 400 с добавлением 5–20% цеолитового туфа получается более качественный и прочный цемент марки 500.

3. Добавление цеолитового туфа в клинкер приводит к увеличению удельного веса цемента примерно на 2,4% и сокращению времени начала и конца схватывания.

Исследования проводились по заказу и при финансовой поддержке ООО “Цеолит Технолоджи”. Авторы выражают глубокую благодарность и признательность основателям и руководству компании.

В ходе работы, для правильной организации экспериментов и интерпретации полученных данных, авторы воспользовались советами и предложениями технолога ЗАО “ГАЗ” Гургена Мартиросяна, которому авторы также выражают свою признательность и благодарность.

Поступила 05.05.2025

Получена с рецензии 23.05.2025

Утверждена 15.08.2025

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозова Н.Н., Кайс Х.А. Оценка водоредуцирующей активности химических модификаторов в минеральных добавках для цементных бетонов. *Вестник Казанского технологического университета* **18** (2015), 101–105.
2. Хачатрян Ш.В. Значение трактолит-гарцбургитовых пород в улучшении физико-механических свойств портландцемента. *Ученые записки ЕГУ. Геология и география* **49** (2015), 3–8.
<https://doi.org/10.46991/PYSU:C/2015.49.2.003>
3. Селяев В.П., Коротин А.И., Терешкин И.П. Эффективная добавка в портландцементные композиции. *Современные проблемы строительного материаловедения. Материалы VI акад. чтений. Иваново, Рос. акад. архитектуры и строит. наук* (2000), 417–418.

4. Shekarchi M., Ahmadi B., et al. Natural Zeolite as a Supplementary Cementitious Material – a Holistic Review of Main Properties and Applications. *Construction and Building Materials* **409** (2023), 2–17.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.133766>
5. Макаров Ю.А., Терешкин И.П. Применение цеолитсодержащих пород для изготовления растворов на минеральных вяжущих. *Альманах современной науки и образования* **11** (2013), 26–33.
6. Kafi M.A., Sadeghi-Nik A., et al. Microstructural Characterization and Mechanical Properties of Cementitious Mortar Containing Montmorillonite Nanoparticles. *J. Mater. Civ. Eng.* **28** (2016).
[https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001671](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001671)
7. Худяков Л.И., Войлошников О.В., Котов И.Ю. Отходы горнодобывающих предприятий как сырье для получения строительных материалов. *Вестник ДВО РАН* **1** (2010), 81–84.
8. Hauri F. Natural Zeolite from Southern Germany. *Applications in Concrete. B. Abstr.* (2006), 130.
9. Aprea P., Caputo D., et al. Ion Exchange Kinetics and Thermodynamics of Hydrosodalite, a Narrow Pore Zeolite. *Journal of Porous Materials* **21** (2014), 643–651.
10. Liguori B., Caputo D., Iucolano F. Fiber-reinforced Lime-Based Mortars: Effect of Zeolite Addition. *Construction and Building Materials* **77** (2015), 455–460.
<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.12.067>
11. Ahmadi B., Shekarchi M. Use of Natural Zeolite as a Supplementary Cementitious Material. *Cement and Concrete Composites* **32** (2010), 134–141.
<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2009.10.006>
12. Смородинова Т.Н., Котванова М.К. Состав и молекулярно-сорбционные свойства цеолитового туфа месторождения реки Большая Люлья. *Вестник Югорского государственного университета* **3** (2017), 21–25.
13. Природные цеолиты. Москва, Химия (1985), 223.
14. Gottardi G., Galli E. *Natural Zeolites*. Berlin, Springer–Verlag (1985), 409.
15. Петровов В., Джрабашян Р., Мнацаканян А. *Главнейшие месторождения цеолитов Армении*. Ереван (1990), 190.

Ծ. Վ. ԽԱԶԱՏՐՅԱՆ, Ե. ՔԵԶԵՅԱՆ, Տ. Գ. ՄԿՐՏՉՅԱՆ

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՑԵՕԼԻԹԱՎՅԻՆ ՑՈՒՖԵՐԻ ԴԵՐԸ ՊՈՐՏԼԱՆԴ ՑԵՍԵՆՏԻ ՈՐԱԿԻ ԲԱՐԵԼԱՎՄԱՆ ԳՈՐԾՈՒՄ

Ամփոփում

Հողվածում ներկայացված են ՀՀ Շիրակի մարզի Լեռանցք հանքավայրի ցեղիթային տուֆերի պոզուանային հատկությունների ուսումնասիրությունների արդյունքները:

Լաբորատոր փորձարկումների շնորհիվ պարզվել է, որ ցեմենտի կինկերին ցեղիթային տուֆերի 5–20% հավելումը 28 օրերի ընթացքում ցեմենտաքարի ամրությունը բարձրանում է 21–24%-ով, ինչը պայմանավորված է ցեղիթի պոզուանային հատկություններով: Կինկերի հիդրատացման ժամանակ ցեղիթը կալցիումի հիդրոքսիլի վերափոխում է կալցիումի հիդրոքսիլիկատի, արդյունքում մոտ 40%-ով կանխվում է կալցիումի հիդրոքսիլի լվացումը ցեմենտաքարից, մյուս կողմից՝ ապահովում ցեմենտաքարի ամրության մեծացումը:

Պարզվել է նաև, որ ցեղիթային տուֆերի հավելումը մեծացնում է ցեմենտի խտությունն ու կրճատում կապակցման սկզբնական և ավարտի տևողությունը:

Sh. V. KHACHATRYAN, Ye. KEHEYAN, T. G. MKRTCHYAN

**THE ROLE OF ARMENIAN ZEOLITE TUFF
ON THE PORTLAND CEMENT QUALITY IMPROVEMENT**

Summary

The results of studies of the pozzolanic properties of zeolite tuffs from the Lerantsk mine in the Shirak Region of RA have been presented.

The laboratory tests have been shown that the addition of 5–20% zeolitic tuff to the cement clinker increases the strength of the cement stone by 21–24% over 28 days, due to the pozzolanic properties of the zeolite. In the process of clinker hydration, zeolite converts calcium hydroxide into the calcium hydrosilicate, as a result, calcium hydroxide is prevented from leaching out of the cement stone by about 40% and provides increased strength of the cement stone. It has also been found that the addition of zeolite tuff to the clinker leads to an increase in the specific gravity of the cement and a reduction in the initial and final setting time.