

УДК 624.159.4

Кайс Хамза Абдулмалек

аспирант

E-mail: Hamza.qais@mail.ru

Морозова Нина Николаевна

кандидат технических наук, доцент

E-mail: ninamor@mail.ru

Казанский государственный архитектурно-строительный университет

Адрес организации: 420043, Россия, г. Казань, ул. Зеленая, д. 1

Муртазин Нияз Фаизович

заместитель директора по технологии и науке

E-mail: n.murtazin22@gmail.com

ООО ТК «Спарта»

Адрес организации: 420021, Россия, г. Казань, ул. Каюма Насыри, д. 25

Исследование фазово-минерального состава цеолитовых пород методом рентгенофазового анализа¹

Аннотация

Постановка задачи. Природные цеолитовые породы – это полиминеральный материал. Проведено исследование минералогического состава образцов цеолитовых пород Египетского и Йеменского месторождений методом рентгенофазового анализа (РФА) для выявления зависимости их реотехнологических свойств и влияния на цементные системы фазовой и минеральной структуры цеолитов. Данные получены на дифрактометре марки D8 ADVANCE фирмы Bruker с использованием монохроматизированного $\text{CuK}\alpha$ -излучения в режиме шагового сканирования в геометрии «на отражении».

Результаты. В ходе эксперимента получены дифракционные картины исследуемых материалов, представляющие собой дифрактограммы в координатах интенсивности рассеянного луча от угла рассеяния. Сопоставлены результаты зависимости между фазовым составом цеолитовых пород и их водопотребностью и пуццолановой активностью в составе гидравлических вяжущих.

Выводы. Значимость полученных результатов для строительной отрасли состоит в том, что, зная минералогический состав цеолитовых пород, можно регулировать технологические и технические показатели бетона, что подтверждается проведенными экспериментами. Так, при равном количестве цеолита в исследованных породах (64 %), изменяются их реотехнологические свойства, которые, очевидно, определяются видом и количеством сопутствующих минералов. Наличие кристобалита в Йеменской породе ведет к увеличению ее водопотребности (до 53 %) по сравнению с цеолитовой породой из Египта, а также к росту ее пуццолановой активности (до 41 %). Наличие силикатных примесей (мусковита и кварца) в месторождении цеолитовой породы из Египта приводит к уменьшению ее водопотребности.

Ключевые слова: РФА, минерал, цеолит, кристобалит, водопотребность, пуццолановая активность.

Введение

В качестве активных минеральных добавок в цементах и бетонах применяются природные сорбенты – это горные породы различного происхождения, обладающие сорбционными, ионообменными и каталитическими свойствами. Активность минеральной добавки определяется способностью поглощать CaO из насыщенного

¹ Авторы выражают благодарность ФГУП «Центральный научно-исследовательский институт геологии нерудных полезных ископаемых» за предоставленную возможность проведения исследований фазовой структуры образцов.

раствора извести. Свойства пород, в первую очередь, зависят от исходного минералогического состава. Не менее важную роль играет процесс переработки, который существенно может поменять характеристики материала.

Проведенные ранее исследования по применению цеолитовых пород разных месторождений показали их значительную разницу в пуццолановой активности и их водопотребности [1-4], поэтому встала задача объяснить полученные результаты с использованием структурных методов. Из литературы [5-7] известно, что одному и тому же веществу могут быть присущи разные формы вещества – кристаллические и аморфные. Одним из таковых являются кристаллический кварц и различные аморфные формы кремнезема. Кристаллическая форма всегда более устойчива, а аморфная – более гидратационно активная.

Состав природных цеолитов

Цеолитовые породы – наиболее известные природные сорбенты. Как правило, эти породы имеют богатый минералогический и химический состав. В сороковых годах свойства цеолитов были изучены на синтетических аналогах природных цеолитов [8]. Позже, в шестидесятых годах, исследования природных цеолитов проводились И.А. Белицким [9]. В настоящее время исследования проводятся как российскими, так и зарубежными учеными [10-12]. Определяются минералогический и химический составы, их структурные особенности и свойства. С результатами этих исследований можно ознакомиться в обзорных работах [13-15].

В состав природных цеолитов входят различные минералы (в отличие от синтетических), также присутствуют разные ассоциации самородных минералов, образованные в результате физико-химических и термодинамических процессов в природе. В связи с этим, породы разных месторождений различаются по своим свойствам, в частности, характеризуются различной адсорбционной способностью и пуццолановой активностью.

Структура цеолитов

Как известно [16-19], кристаллическая структура цеолитов состоит из кремнекислородных тетраэдров, часть атомов кремния в которых замещена атомами алюминия. Объединение тетраэдров приводит к возникновению каналов и полостей размером от 0,3 до 1 нм. Такая пористая микроструктура имеет сообщение с окружающей средой и, в результате, в этих полостях размещаются щелочные и щелочно-земельные металлы и молекулы воды – так называемая «цеолитная» вода (рис. 1) [20].

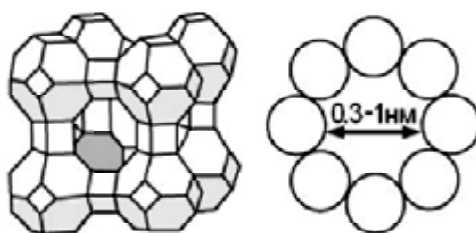


Рис. 1. Структура цеолитов [20]

Богатые цеолитом породы широко используются в различных отраслях народного хозяйства (сельское хозяйство, пищевая промышленность, медицина, строительство и т.д.). Наиболее широкое распространение нашел клиноптилолит. Хорошим качеством считается содержание клиноптилолита более 60 % [21]. Однако осадочные породы с низким содержанием цеолита тоже находят широкое применение. Это связано с тем, что цеолитсодержащая порода может содержать также монтмориллонит, опал кристобалит – эти минералы, как и цеолит, являются природными сорбентами и ионообменниками. Важную роль также играет кальцит [22]. Кроме того, в процессе переработки – сушки, механической и термической активации – значительно меняются свойства минералов. Для различного применения используются свои эффективные методы активации [23].

Таким образом, этот уникальный природный материал привлекает внимание многих исследователей. Так, в работе [24], было показано, что наночастицы цеолита размером от 3 до 5 нанометров присутствуют в растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ на протяжении всего процесса кристаллизации. Эти частицы могут участвовать в процессе кристаллизации [25], а также сохранять аморфное состояние и являться источником кремния [26].

Методы исследования структуры

Для установления минералогического состава материалов применяются различные аналитические методы, многие из которых предполагают его разрушение. Однако, ограниченный набор химических элементов, соединяясь в различные структуры, создает бесчисленное множество веществ с различными свойствами. Во многих случаях, необходимо сохранять и изучать структуру материала, например, кристаллическую фазу, так как именно от нее зависят конечные свойства материала. Изучать кристаллическую фазу позволяют дифракционные методы (рентгеновский, нейтронографический или электронографический). Суть качественного РФА заключается в идентификации пиков, характерных для отдельных минералов. Для каждого минерала характерен свой рисунок, который можно найти в базах данных. Количественный же анализ основывается на сравнении интенсивности пиков, но следует учитывать коэффициент ослабления, характеризующий ослабление сигнала при прохождении через вещество [27].

Методы РФА получили большое распространение в практике исследования минеральных строительных материалов. При использовании РФА твердое тело изучается в неизменном виде, что является преимуществом данного метода анализа. В результате идентифицируются вещества или их составляющие. Благодаря этому возможно различить отдельные модификации полиморфных тел, например, серу ромбическую и моноклинную, кальцит и арагонит. Преимуществом данного метода также является то, что для анализа требуется очень небольшое количество вещества, которое, к тому же, не разрушается в процессе исследования [28].

Рисунок рентгеновского спектра позволяет получить начальную информацию о состоянии материала. Если дифракционные пики получаются высокими и узкими, это говорит о том, что материал хорошо окристаллизован и однороден по параметрам решетки, низкие и широкие пики свидетельствуют о неоднородном материале [29].

В настоящей статье авторами сообщается об исследовании методом РФА различных образцов цеолитовых пород с целью установления взаимосвязи между фазовым составом и их физическими свойствами.

Характеристика исследуемых материалов

В данной статье были использованы цеолитовые породы двух месторождений.

Природный цеолит из Египта выпускается фирмой «Gawish import & export egypt». В качестве образца взята фракция 0-0,08 мм, которая имеет светло-желтый цвет. Порошок имеет удельную поверхность по прибору Соминского-Хадакова (ПСХ) – 9900 $\text{см}^2/\text{г}$.

Природный цеолит из Йемена, выпускается фирмой «ZeoSrog». В качестве образца была взята фракция 0-1 мм, имеющая светло-зеленый цвет. После дополнительного измельчения удельная поверхность по ПСХ составила 8000 $\text{см}^2/\text{г}$.

По паспортным данным производителей породы представлены следующим минералогическим составом (табл. 1).

Таблица 1

Минералогический состав цеолитовых пород

Страна происхождения	Вид и количество минерала в породе, %					
	клиноптилолит	гейландит	санидин	кварц	плаггиоклаз	карбонат
Египет	75	–	–	8	до 3	2,5
Йемен	–	73	5	6	–	9

Методика эксперимента

Определение фазового состава образцов было проведено методом РФА на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker, с использованием монохроматизированного

Как видно из рис 2, на дифрактограмме практически отсутствует аморфный фон и уширения линий пиков, что свидетельствует о высокой степени кристалличности и однородности природных образцов цеолитов из Египта. Исследуемые образцы цеолитовой породы Египетского месторождения содержат клиноптилолит, а также примесные породы – кварц, албит, и мусковит, которые относятся к группам кристаллических структур.

В сравнении с результатами РФА Египетского месторождения, минералогический состав исследуемого образца цеолитовой породы Йеменского месторождения (рис. 3) включает в себя примерно столько же клиноптилолита, а также примесные породы – меньше кварца, больше альбита, и кристобалит, которого нет в первом образце. На дифрактограмме видно наличие следов аморфного фона и слабоинтенсивные пики, особенно в интервале от 3° и 9° угла 2θ, что объясняется наличием связующих примесей с аморфными структурами, а именно минералом кристобалит, который входит в состав в количестве 17,1 %.

Известно, что цеолитовое сырье, как правило, имеет большое количество примесей и непостоянный состав. Каждый из этих примесей вносит свои уникальные свойства. В качестве примесей в Йеменском цеолите присутствует кремнезем в форме кварца и кристобалита. Кварц характеризует кристаллическую структуру, а кристобалит – аморфную.

Анализ минералогического состава цеолитовых пород и реотехнологических свойств

По химическому составу (табл. 2) цеолитовые породы Египетского и Йеменского месторождений относятся к высококремнеземистым. Мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ составляет 6 для Египетского цеолита и 6,45 – для Йеменского. Содержание свободного кварца в цеолитовой породе из Египта значительно выше, чем в породе из Йемена (17,2 и 4,1 % соответственно), что видно из данных расшифровки дифракционных картин (табл. 3).

Таблица 2

Химический состав исследуемых цеолитов

Наименование вещества	Оксидное соединение								
	SiO_2	CaO	MgO	Fe_2O_3	Na_2O	Al_2O_3	K_2O	TiO_2	MnO
Цеолит из Египта	71,4	1,26	0,45	1,04	2,086	11,9	3,02	0,16	0,034
Цеолит из Йемена	71,83	0,89	0,43	3,44	0,99	11,12	2,69	0,22	0,02

Таблица 3

Минералогический состав исследуемых цеолитов

Наименование вещества	Вид и количество минерала, %				
	клиноптилолит	кварц	мусковит	кристобалит	албит
Цеолит из Египта	63,7	17,2	9,3	-	9,7
Цеолит из Йемена	64	4,1	-	17,1	14,8

Как видно из данных табл. 3, цеолитовая составляющая породы Египетского месторождения представлена клиноптилолитом и содержит примеси в виде кварца, мусковита и альбита, а порода Йеменского месторождения, практически при таком же количестве клиноптилолита, содержит в 1,5 раза больше минерала альбита и в 4 раза меньше кварца. Кроме того в породе присутствует кристобалит.

Данные ранее проведенных экспериментов [1-4] по изучению технологических свойств цементного теста с добавкой этих цеолитов (табл. 4) можно объяснить с точки зрения полученных результатов по изучению химического и минералогического составов.

Таблица 4

Свойства цеолитсодержащих пород и цементного теста на их основе [1-4]

Наименование материала	Водотвердое отношение	Предельное напряжение сдвига, Па	Плотность цементного теста, кг/м ³ при содержании цеолитов:		Прочность на сжатие, МПа при содержании цеолитов:	
			5 %	10 %	5 %	10 %
Цеолит (ЕГ)	0,4	66,09	2100	1980	796	691
Цеолит (ЙЕМ)	0,85	30,59	2000	1900	700	657

Исходя из данных о различной пуццолановой активности цеолитов разных месторождений [2], было проведено определение активности цеолита по величине поглощения СаО из насыщенного известкового раствора (рис. 4). В результате исследований установлено, что цеолит из Египта фракции 0-0,08 мм характеризуется активностью по поглощению СаО за 30 суток 483 г/л. Йеменская цеолитсодержащая порода проявляет большую активность (почти в 2 раза), но и обладает более высокой водопотребностью.

Этот факт, очевидно, связан с наличием минерала кристобалита, который относится к полиаморфной модификации кварца. С другой стороны, его присутствие, в качестве активного компонента в гидравлических вяжущих на основе извести и портландцемента играет, положительную роль.

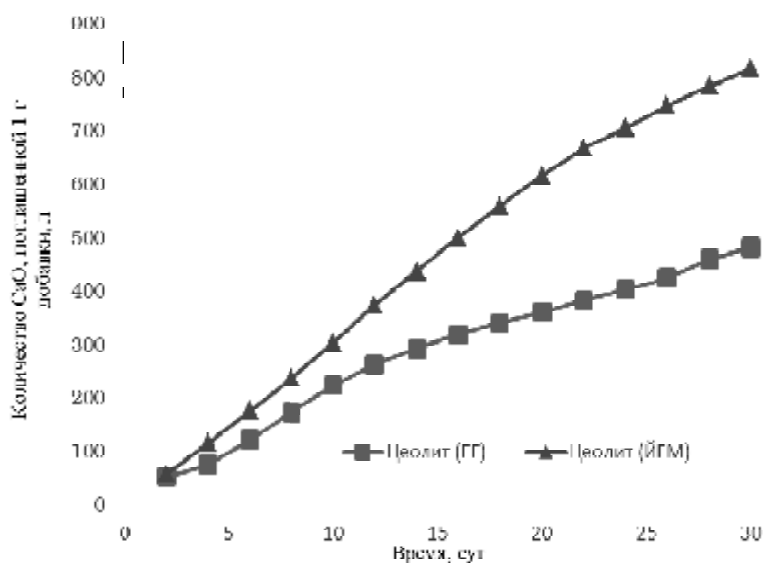


Рис. 4. Исследование активности цеолитсодержащих пород по поглощению СаО из насыщенного известкового раствора (иллюстрация авторов)

Таким образом, меньшее содержание аморфной фазы в цеолитовой породе из Египта по сравнению с породой из Йемена (рис. 2-3) обуславливает снижение его водопотребности и уменьшение пуццолановой активности (рис. 4).

Заключение

Основываясь на результатах экспериментального исследования, можно сделать следующие выводы:

1. Несмотря на равное количество цеолита в исследованных породах (64 %), их реотехнологические свойства различаются ввиду наличия разного количества примесей в породе.

2. Наличие кристобалита в Йеменской породе ведет, по сравнению с цеолитовой породой из Египта, к увеличению его водопотребности (до 53 %), а также к росту его пуццолановой активности (до 41 %).

3. Более низкая водопотребность Египетского цеолита обусловлена также и наличием силикатных примесей (мусковита и кварца).

Список библиографических ссылок

1. Морозова Н. Н., Кайс Х. А. Реологические характеристики модифицированных минеральных добавок для высокопрочных бетонов // Современные научные исследования и инновации. 2015. № 10 (54). С. 33–40.
2. Кайс Х. А., Морозова Н. Н. Эффективность цеолита из Египта в портландцементе // Вестник Казанского технологического университета. 2015. Т. 18, № 24. С. 62–65.
3. Morozova N. N., Hamzah Abdulmalek Qais. The Flow Properties of Some Chemical Additives Used in Modification of Natural Zeolite for Cement Concrete // Journal of Scientific Research & Reports. 2016. № 10 (4). P. 1–9.
4. Кайс Х. А., Гуляков Е. Г. Свойства природных цеолитовых породразличных стран в качестве активных минеральных добавок для цементных бетонов : сб. научных трудов Проблемы взаимодействия науки и общества. 2019. № 1. С. 23–26.
5. Микульский В. Г., Горчаков Г. И., Козлов В. В., Куприянов В. М., Ореитлихер Л. М., Рахимов Р. З., Сахаров Г. П., Хрулев В. М. Строительные материалы. М. : АСВ, 2004. 536 с.
6. Ананьев В. П., Потапов А. Д. Инженерная геология. М. : Высшая школа, 2007. 575 с.
7. Бакай А. С. Поликластерные аморфные структуры и их свойства. М. : ЦНИИАтоминформ, 1985. 58 с.
8. Овчаренко Г. И., Свиридов В. Л. Цеолиты в строительных материалах. Барнаул, 2006. 88 с.
9. Белицкий И. А. Регидратация природных цеолитов // Геология и геофизика. 1971. № 11. С. 12–21.
10. Фенелонов Б. В. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. М. : РАН, 2004. 442 с.
11. Graham I. T., Pogson R. E., Colchester D. M., Baines A. Zeolite crystal habits, composition, and paragenesis // Mineralogical Magazine. 2004. V. 44. P. 625–655.
12. Dutta K. P., White C. J. Assembly of nanoparticles in zeolite Y for the photocatalytic generation of hydrogen from water // Journal of Physical Chemistry. 2011. V. 115. P. 2938–2947.
13. Цицишвили Г. В. Природные цеолиты. М. : Химия, 1985. 224 с.
14. Deem M. W., Pophale R., Cheeseman P. A., Earl D. J. Computational Discovery of New Zeolite-Like Materials // J. Phys. Chem. 2009. V. 113. P. 21353–21360.
15. Baerlocher C., McCusker L. B., Olson D. H. Atlas of zeolite framework types. New York, 2007. 212 p.
16. Чайкина М. В. Механохимия взаимодействия природных цеолитов с фосфатами кальция. Новосибирск, 2002. 120 с.
17. Пылев Л. Н., Валамина И. Е. О канцерогенной активности цеолитсодержащих туфов Шивыртуйского и Чугуевского месторождений // Медико-биол. исслед. и примен. в сельск. хоз-ве. 1992. № 64. С. 47–49.
18. Морозова Н.Н., Кайс Х. А. Повышение реакционной способности цеолитсодержащих цементов механической активацией // Вестник Казанского технологического университета. 2015. № 24 (18). С. 62–65.
19. Anshrif A. Saving potential and product improvement innovative technology for the manufacturing of concrete // Betonwerk FertigteilTechn. 2008. V. 74. P. 52–55.
20. Armaroli T., Simon L. J., Digne M., Montanari T., Bevilacqua M., Valtchev V., Patarin, J., Busca G. Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites // Applied Catalysis A: General. 2006. V 306. P. 78–84.
21. Akimkhan M. A. Structural and Ion-Exchange Properties of Natural Zeolite // In: Ayben K, editor. Ion Exchange Technologies. In Tech press. 2012. V. 34. P. 261–282.

22. Davis T. M., Drews T. O., Ramanan H. C., Dong J., Schnablegger H., Katsoulakis M. A., Kokkoli E., McCormick A. V., Penn R. L., Tsapatsis M. Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals // *Nature Materials*. 2006. V. 5. P. 400–408.
23. Schoeman B. J. Analysis of the nucleation and growth of TPA-silicalite-1 at elevated temperatures with the emphasis on colloidal stability // *Microporous and Mesoporous Materials*. 1998. V. 22. P. 9–22.
24. Kirschhock C. E. A., Buschmann V., Kremer S., Ravishankar R., Houssin C. J. Y., Mojot B. L., Santen R. A., Grobet P. J., Jacobs P. A., Martens J. A. Zeosil nanoslabs: building blocks in nPr₄N⁺ – mediated synthesis of MFI zeolite // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2001. V. 40. P. 2637–2640.
25. Treacy M. M. J., Higgins J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites // Tokyo Elsevier. 2001. V. 23. P. 586–588.
26. Кузнецова Г. А. Качественный рентгенофазовый анализ: метод. указания. М. : ИГУ, 2005. 28 с.
27. Макарова И. А., Лохова Н. А. Физико-химические методы исследования строительных материалов. Братск, 2011. 139 с.
28. Пустовалова Л. М. Физико-химические методы исследования и техника лабораторных работ. М., 2014. 300 с.
29. Caputo D., Liguori B., Colella C. Some Advances in Understanding the Pozzolanic Activity of Zeolites: The Effect of Zeolite Structure // *Cement and Concrete Composites*. 2008. № 30 (5). P. 455–462.

Qais Hamza Abdulmalik

post-graduate student

E-mail: hamza.qais@mail.ru**Morozova Nina Nikolaevna**

candidate of technical sciences, associate professor

E-mail: ninamor@mail.ru**Kazan State University of Architecture and Engineering**

The organization address: 420043, Russia, Kazan, Zelenaya st., 1

Murtazin Niyaz Faizovich

deputy director for technology and science

E-mail: n.murtazin22@gmail.com**ООО ТС «Sparta»**

The organization address: 420021, Russia, Kazan, Kayuma Nasyri st., 25

**The study of the phase-mineral composition of zeolite rocks
by the method of X-ray phase analysis****Abstract**

Problem statement. Natural zeolite rocks are polymineral material. The mineralogical composition of samples of zeolite rocks of the Egyptian and Yemen fields was studied by X-ray phase analysis to reveal the dependence of their re-technological properties and the effect of zeolite phase and mineral structure on cement systems. The data were obtained on a Bruker D8 ADVANCE brand diffractometer using monochromatic CuK α -radiation in the mode of step scanning in geometry «on reflection».

Results. In the course of the experiment, diffraction patterns of the studied materials were obtained, representing diffraction patterns in the coordinates of the intensity of the scattered beam from the scattering angle. The results of the relationship between the phase composition of zeolitic rocks and their water requirements and pozzolanic activity in the composition of hydraulic binders are compared.

Conclusions. The significance of the results for the construction industry is that knowing the material composition of zeolite rocks can be adjusted technological and technical indicators of concrete with their use. This fact is confirmed by the experiments. Thus, an equal amount of zeolite in the studied rocks (64 %) changes their re-technological properties, which, as we

believe, depend on the type and amount of accompanying minerals. The presence of cristobalite in the Yemeni rock leads to an increase in its water demand (up to 53 %) compared to the zeolite rock from Egypt, as well as to an increase in its pozzolan activity (up to 41 %). The presence of silicate impurities (Muscovite and quartz) in the Deposit of zeolite rock from Egypt leads to a decrease in its water requirement.

Keywords: X-ray phase analysis, mineral, zeolite, cristobalite, water requirement, pozzolanic activity.

References

1. Morozova N. N., Qais H. A. Rheological characteristics of modified mineral additives for high-strength concrete // *Sovremennyye nauchnyye issledovaniya i innovatsii*. 2015. № 10 (54). P. 33–40.
2. Kais H. A., Morozova N. N. Efficiency of zeolite from Egypt in Portland cement // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. № 24 (18). P. 62–65.
3. Morozova N. N., Hamzah Abdulmalek Qais. The Flow Properties of Some Chemical Additives Used in Modification of natural Zeolite for Cement Concrete // *Journal of Scientific Research & Reports*. 2016. № 10 (4). P. 1–9.
4. Qais H. A., Gulyakov E. G. Properties of natural zeolite rocks of different countries as active mineral additives for cement concretes : proceedings The problem of interaction between science and society. 2019. № 10. P. 23–26.
5. Mikulski V. G., Gorchakov G. I., Kozlov V. V., Kupriyanov, V. M., Orentlicher L. M., Rakhimov R. Z., Sakharov G. P., Khrulev V. M. Building materials. M. : DIA, 2004. 536 p.
6. Ananiev V. P., Potapov A. D. Engineering Geology. M. : Vysshaya shkola, 2007. 575 p.
7. Bakai A. S. Polycluster amorphous structures and their properties. M. : TsNIIATOMINFORM, 1985. 58 p.
8. Ovcharenko G. I., Sviridov V. L. Zeolites in building materials. Barnaul, 2006. 320 p.
9. Belitsky I. A. Rehydration of natural zeolites // *Geologiya i geofizika*. 1971. № 11. P. 12–21.
10. Fenelonov B. V. Introduction in physical chemistry of formation of supramolecular structure of adsorbents and catalysts. M. : RAN, 2004. 442 p.
11. Graham I. T., Pogson R. E., Colchester D. M., Baines A. Zeolite crystal habits, composition, and paragenesis // *Mineralogical Magazine*. 2004. V. 44. P. 625–655.
12. Dutta K. P., White C. J. Assembly of nanoparticles in zeolite Y for the photocatalytic generation of hydrogen from water // *Journal of Physical Chemistry*. 2011. V. 115. P. 2938–2947.
13. Tsitsishvili G. V. Natural zeolites. M. : Khimiya, 1985. 224 p.
14. Deem M. W., Pophale R., Cheeseman P. A., Earl D. J. Computational Discovery of New Zeolite-Like Materials // *J. Phys. Chem*. 2009. V. 113. P. 21353–21360.
15. Baerlocher C., McCusker L. B., Olson D. H. Atlas of zeolite framework types. New York, 2007. 212 p.
16. Chaikina M. V. Mechanochemistry of interaction of natural zeolites with calcium phosphates. Novosibirsk, 2002. 120 p.
17. Pylev L. N., Valamina I. E. carcinogenic activity of zeolite-containing tuffs Chivyrkuyskogo Chuguev fields // *Mediko-biol. issled. i primen. v sel'sk. khoz-ve*. 1992. № 64. P. 47–49.
18. Morozova N. N., Qais H. A. Increasing the reactivity of zeolite-containing cements by mechanical activation // *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta*. 2015. V. 18. P. 62–65.
19. Anshrif A. Saving potential and product improvement innovative technology for the manufacturing of concrete // *Betonwerk FertigteilTechn*. 2008. V. 74. P. 52–55.
20. Armaroli T., Simon L. J., Digne M., Montanari T., Bevilacqua M., Valtchev V., Patarin J., Busca G. Effects of crystal size and Si/Al ratio on the surface properties of H-ZSM-5 zeolites // *Applied Catalysis A:General*. 2006. V 306. P. 78–84.

21. Akimkhan M. A. Structural and Ion-Exchange Properties of Natural Zeolite // In: Ayben K, editor. Ion Exchange Technologies. In Tech press. 2012. V. 34. P. 261–282.
22. Davis T. M., Drews T. O., Ramanan H. C., Dong J., Schnablegger H., Katsoulakis M. A., Kokkoli E., McCormick A. V., Penn R. L., Tsapatsis M. Mechanistic principles of nanoparticle evolution to zeolite crystals // Nature Materials. 2006. V. 5. P. 400–408.
23. Schoeman B. J. Analysis of the nucleation and growth of TPA-silicalite-1 at elevated temperatures with the emphasis on colloidal stability // Microporous and Mesoporous Materials. 1998. V. 22. P. 9–22.
24. Kirschhock C. E. A., Buschmann V., Kremer S., Ravishankar R., Houssin C. J. Y., Mojet B. L., Santen R. A., Grobet P. J., Jacobs P. A., Martens J. A. Zeosil nanoslabs: building blocks in nPr₄N⁺ – mediated synthesis of MFI zeolite // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. P. 2637–2640.
25. Treacy M. M. J., Higgins J. B. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites // Tokyo Elsevier. 2001. V. 23. P. 586–588.
26. Kuznetsova G. A. Qualitative x-ray phase analysis: method. directions. M. : ISU, 2005. 28 p.
27. Makarova I. A., Lokhova N. A. Physico-chemical methods of research of building materials. Bratsk, 2011. 139 p.
28. Pustovalova L. M. Physical and chemical methods of research and laboratory techniques. M., 2014. 300 p.
29. Caputo D., Liguori B., Colella C. Some Advances in Understanding the Pozzolanic Activity of Zeolites: The Effect of Zeolite Structure // Cement and Concrete Composites. 2008. № 30 (5). P. 455–462.