

Статья поступила в редакцию: 02.09.2026

Статья принята к публикации: 08.09.2026

Статья опубликована: 28.09.2026

УДК 691.3+661.86

DOI: 10.32743/UniTech.2026.150.9.23388

Оптимизация состава и повышение водостойкости магнезиального оксихлоридного цемента на основе доломита Джамансайского и метакаолина Хужакульского месторождений

Туремуратов Шарибай Науризбаевич

д-р хим. наук, проф.

(DSc) Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Каракалпакстанского отделения Академии наук Республики Узбекистан

Республика Узбекистан, г. Нукус

E-mail: tsharibay@mail.ru

Сайнов Абат Азатович

докторант (PhD)

Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Каракалпакстанского отделения Академии наук Республики Узбекистан

Республика Узбекистан, г. Нукус

E-mail: saynov.abat@aknuk.uz

Абылова Амина Жанабаевна

д-р хим. наук (DSc), Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Каракалпакстанского отделения Академии наук Республики Узбекистан

Республика Узбекистан, г. Нукус

E-mail: abilova.amina@aknuk.uz

Бекбосынова Рысгул Жиемуратовна

мл. науч. сотр Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Каракалпакстанского отделения Академии наук Республики Узбекистан

Республика Узбекистан, г. Нукус

E-mail: bekbosinova.rusgul@aknuk.uz

Абылов Женис Жанабаевич

мл. науч. сотр Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Каракалпакстанского отделения Академии наук Республики Узбекистан

Республика Узбекистан, г. Нукус

E-mail: abilov.jenis@aknuk.uz

Мнажов Аманияз Ниетбаевич

докторант (PhD)

Каракалпакский научно-исследовательский институт естественных наук
Каракалпакстанского отделения Академии наук Республики Узбекистан

Республика Узбекистан, г. Нукус

E-mail: mnajov.amaniyaz@aknuk.uz

Библиографическое описание: Оптимизация состава и повышение водостойкости магнезиального оксихлоридного цемента на основе доломита Джамансайского и метакаолина Хужакульского месторождений // Universum: технические науки : электрон. научн. журн. Туремуратов Ш.Н. [и др.]. 2026. 9(150). URL: <https://7universum.com/ru/tech/archive/item/23388>

Compositional optimization and enhanced water resistance of magnesium oxychloride cement based on Jamansay-deposit dolomite and Khojakul-deposit metakaolin

Turemuratov Sharibay Naurizbaevich

Doctor of Chemical Sciences, Professor (DSc)

*Karakalpak Research Institute of Natural Sciences, Karakalpakstan Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Nukus*

Saipov Abat Azatovich

PhD

Doctoral Candidate

*Karakalpak Research Institute of Natural Sciences of the Karakalpakstan Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Nukus*

Abylova Amina Zhanabaevna

Doctor of Chemical Sciences (DSc)

*Karakalpak Research Institute of Natural Sciences of the Karakalpakstan Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Nukus*

Bekbosynova Rysgul Zhiemuratovna

Junior Researcher

*Karakalpak Research Institute of Natural Sciences of the Karakalpakstan Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Nukus*

Abylov Zhenis Zhanabaevich

Junior Researcher

*Karakalpak Research Institute of Natural Sciences of the Karakalpakstan Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Nukus*

Mnazhov Amaniyaz Nietbaevich

PhD

Doctoral Candidate

*Karakalpak Research Institute of Natural Sciences of the Karakalpakstan Branch of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan
Republic of Uzbekistan, Nukus*

Аннотация

В работе представлена физико-химическая характеристика композиционного магниального оксихлоридного цемента (МОЦ) на основе доломита Джамансайского месторождения и каолина Хужакульского месторождения, а также результаты оптимизации его состава путём модификации метакаолином (0–20 %) при варьировании соотношения твёрдое/жидкое (Ж/Т) для раствора $MgCl_2$ постоянной концентрации 26 % (40–55 %). Доломит активировали селективной кальцинацией при 740–750°C, каолин обжигали при 750°C для получения метакаолина; режимы обоснованы данными ТГ-ДТА-ДТГ и ФТИР-спектроскопии. Динамические испытания в водной среде (120 ч) показали, что немодифицированный МОЦ подвергается структурному выщелачиванию после 48 ч, тогда как состав с 15 % метакаолина демонстрирует полную гидравлическую стабильность (коэффициент размягчения $R_f = 0,87$; 67,3 МПа в сухом состоянии и 58,5 МПа после погружения в воду). Многокритериальная оптимизация полной экспериментальной матрицы

(8 составов) определила состав из 85 % каустического доломита, 15 % метакaoлина и 26 %-ного раствора MgCl_2 с расходом 45 % ($J/T=0,45$) в качестве синергически оптимального. Установленный состав повышает водостойкость почти в 2,5 раза по сравнению с эталоном ($R_f = 0,35 \rightarrow 0,87$) и создаёт научно-техническую основу для производства водостойких низкоуглеродистых магнезиальных вяжущих на региональном сырье Республики Каракалпакстан, включая доломит, каолин и десульфатированные буровые растворы нефтегазовой отрасли Устьюртского региона.

Abstract

This paper presents the physicochemical characterization of composite magnesium oxychloride cement (MOC) based on Jamansay-deposit dolomite and Khojakul-deposit kaolin, together with the results of compositional optimization achieved through metakaolin modification (0–20 %) at varying liquid-to-solid ratios of a fixed 26 %-concentration MgCl_2 solution (40–55 %). Dolomite was activated by selective calcination at 740–750°C, and kaolin was calcined at 750°C to produce metakaolin; both regimes were justified by TG-DTA-DTG and FTIR data. Dynamic 120-hour water-immersion tests showed that unmodified MOC undergoes structural leaching after 48 hours, whereas the 15 % metakaolin composition achieved complete hydraulic stability (softening coefficient $R_f = 0.87$; 67.3 MPa dry, 58.5 MPa after immersion). Multi-criteria optimization of the full experimental matrix (8 compositions) identified 85 % caustic dolomite + 15 % metakaolin + a 26 % MgCl_2 solution at a 45 % dosage ($L/S = 0.45$) as the synergistically optimal composition, nearly 2.5-fold more water-resistant than the unmodified reference ($R_f = 0.35 \rightarrow 0.87$). These findings provide a scientific and technical basis for producing water-resistant, low-carbon magnesial binders from regional Karakalpakstan raw materials, including dolomite, kaolin, and desulfated oilfield drilling brines from the Ustyurt region.

Ключевые слова: доломит, метакaoлин, магнезиальный оксихлоридный цемент, кинетика водопоглощения, структурное выщелачивание, коэффициент размягчения, водостойкость.

Keywords: dolomite, metakaolin, magnesium oxychloride cement, water-absorption kinetics, structural leaching, softening coefficient, water resistance.

Введение

Производство портландцемента, связанное с высокотемпературным (около 1450°C) обжигом известняка, обеспечивает около 7–8 % мировых антропогенных выбросов CO_2 [4, 6], что делает поиск низкоуглеродных вяжущих на региональном сырье актуальной научно-технической задачей. Перспективной альтернативой является магнезиальный оксихлоридный цемент (МОЦ, цемент Сореля) — с низкой температурой кальцинации (700–900°C), высокой ранней прочностью и способностью утилизировать промышленные отходы [10]; его основной прочностеобеспечивающей фазой служит игольчатая фаза $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (5-фаза) [13], которая при длительном контакте с водой гидролитически разлагается, вызывая вымывание ионов MgCl_2 и снижение коэффициента размягчения до 0,30–0,50 [22]. Для решения этой проблемы применялись кислотные

модификаторы [23] и пуццолановые наполнители — зола-унос, метакраин, доменный шлак, стеклопорошок [11, 17, 20], однако ни один из методов по отдельности не устраняет проблему полностью; при этом большинство исследований опирается на чистый реагентный MgO [21], тогда как влияние регионального доломитового сырья на синтез МОЦ освещено сравнительно слабо [5].

В условиях Узбекистана импорт химически чистого зарубежного сырья MgO/MgCl₂ экономически нецелесообразен, что делает синтез водостойких композитов на основе регионального сырья Республики Каракалпакстан - доломита Джамансайского месторождения (источник реактивного MgO), каолина Хужакульского месторождения (источник метакраина) и отработанных буровых растворов нефтегазовой отрасли Устюртского региона (источник активатора MgCl₂) - актуальной научно-практической задачей.

Цель настоящей работы - установление физико-химических закономерностей повышения стойкости к структурному выщелачиванию и водостойкости МОЦ на основе доломита Джамансайского месторождения и каолина Хужакульского месторождения посредством оптимизации соотношения каустический доломит: метакраин (0–20 %) и расхода (Ж/Т, 40–55 %) активирующего раствора MgCl₂ постоянной концентрации 26 %, а также изучения кинетики динамического водопоглощения и структурного выщелачивания (120 ч). Дальнейшее повышение стойкости найденного оптимального состава к воде и циклам замораживания-оттаивания путём его обогащения ортофосфорной кислотой и стеклопорошком по стандартам ASTM представлено в отдельной публикации авторов.

Материалы и методы

Использовались сырьё месторождения доломитизированных пород Западный Джамансай (72,18 га, Караузякский район Республики Каракалпакстан) и каолин Хужакульского месторождения. Для активации применялись раствор MgCl₂·6H₂O чистотой ≥98 %, а также отработанный буровой раствор нефтегазовой отрасли Устюртского региона (MgCl₂ 8,5 г/л, NaCl 92 г/л), десульфатированный посредством Ba(OH)₂·8H₂O и Na₂CO₃ до SO₄²⁻ < 0,05 г/л.

Каустический доломит получали селективной кальцинацией в лабораторной муфельной печи при 740–750°C (90–120 мин) - режим обоснован данными ДТА и литературой по кинетике селективной кальцинации [16] и обеспечивает разложение решётки MgCO₃ без образования нестабильной свободной извести (CaO). Метакраин получали обжигом природного каолина при 750°C (2–3 ч) - в интервале между пиком дегидроксиляции каолинита (≈541,5°C) и границей образования муллита (≈993,8°C) по данным ТГ-ДТА-ДТГ. Сухие компоненты совместно механически и пуццоланово активировались в вибрационной цементной мельнице до d₅₀ ≤ 15 мкм.

Элементный и оксидный состав определяли методом EDXRF (Rigaku NEX DE; XRF Rigaku NEX CG II). Кристаллическую структуру и количественный фазовый состав - методом XRD-Ритвельда (Rigaku SmartLab). Термическое поведение - методом TG-DTA-DTG (NETZSCH STA 449 F3 Jupiter, 30–1000°C, 10°C/мин, воздух). Функциональные группы -

методом FTIR (Shimadzu IRTracer-100 / Bruker Alpha-P, 400–4000 см⁻¹, таблетирование с KBr). Удельную поверхность метакаолина определяли по методу Блейна (ГОСТ 310.2 – 76), истинную плотность - пикнометрическим методом.

Испытания проводились на кубических образцах размером 50×50×50 мм в соответствии с ГОСТ 10180/ASTM C109.

В двухкомпонентной системе часть массы каустического доломита замещалась метакаолином в количестве 0 % (эталон), 5 %, 10 %, 15 % и 20 %; раствор MgCl₂ готовился при постоянной концентрации 26 %, при этом его расход по отношению к массе сухой смеси (соотношение жидкое/твёрдое, Ж/Т) варьировался в диапазоне 40 %, 45 %, 50 % и 55 % (всего 8 основных составов, таблица 3). Сухие компоненты перемешивались всухую в течение 3 мин, после чего добавлялся рассчитанный объём раствора MgCl₂, и смесь интенсивно перемешивалась ещё 5 мин. Готовая смесь заливалась в кубические формы 50×50×50 мм, уплотнялась на вибростолу в течение 60 с, после выдержки на воздухе в течение 24 ч (23±2°C, влажность 50±5 %) расплубливалась и оставлялась твердеть на воздухе в течение 28 сут. Прочность при сжатии измерялась по ГОСТ 10180 и ASTM C109 (скорость нагружения 0,5±0,1 МПа/с); от каждого состава испытывалось по 3 параллельных образца (n=3). Коэффициент водостойкости (размягчения) рассчитывался как $R_f = R_{\text{вода}} / R_{\text{сухой}}$, где $R_{\text{вода}}$ — прочность после выдержки в воде в течение 120 ч; при $R_f \geq 0,75$ материал относится к водостойкой группе. В отличие от стандартных методик ГОСТ 10180/ASTM C109, предусматривающих оценку водостойкости после 14 или 28 сут выдержки в воде, в настоящей работе выбран сокращённый срок 120 ч (5 сут): поскольку МОЦ, в отличие от портландцемента, склонен к быстрому структурному выщелачиванию 5-фазы уже в первые часы контакта с водой, именно этот интервал позволяет зафиксировать начальную динамику вымывания ионов MgCl₂ до наступления возможной вторичной стабилизации структуры. В отдельной серии определялась кинетика динамического водопоглощения и изменения массы образцов (n=3) от 1 до 120 ч с более частым шагом измерений для построения кинетических кривых.

Результаты и обсуждения

Химический состав природного доломита Джамансайского месторождения детально охарактеризован в более ранних работах [2, 1, 3]: содержание MgO составляет 24,1 %, CaO – 25,7 % при суммарном содержании примесных оксидов Fe₂O₃, Al₂O₃ и SiO₂ не более 2,2 % каждого, что подтверждает высокую магниево-кальциевую чистоту сырья и его пригодность в качестве источника реактивного MgO.

Химический состав каустического доломита, полученного после термической активации, и пуццоланового модификатора - метакаолина - приведён в таблице 1.

Таблица 1.

Химический состав каустического доломита и метакаолина (масс. %, XRF)

Материал	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃ /TiO ₂	K ₂ O/Na ₂ O	П.п.п., %
Каустический доломит	32,70	34,87	2,90	1,40	2,96	0,580 (SO ₃)	0,16	24,43

Материал	MgO	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	SO ₃ /TiO ₂	K ₂ O/Na ₂ O	П.п.п., %
Метакаолин	0,611	0,373	56,9	38,5	0,91	0,608 (TiO ₂)	1,804 (K ₂ O)	-

Данные химического состава, согласуясь с предыдущими исследованиями доломита Джамансайского месторождения [2, 1, 3], показывают, что в обожжённом джамансайском доломите (каустическом доломите) содержание MgO (32,70 %) и CaO (34,87 %) практически близки друг к другу: селективная кальцинация в режиме 740–750°C обеспечивает разложение решётки MgCO₃, тогда как каркас CaCO₃ в основном сохраняется в виде кальцита, что подтверждается остаточными рефлексами кальцита наряду с рефлексами периклаза (MgO) на рентгенограмме термически активированного доломита, представленной в более ранних работах [2, 1, 3]. Потери при прокаливании (24,43 %) соответствуют связанному CO₂ в составе сохранившегося карбонатного каркаса. Низкая концентрация примесных оксидов, таких как Fe₂O₃ (2,96 %) и Al₂O₃ (1,40 %), минимизирует риск образования нежелательных межфазных соединений в процессе гидратации. Образец метакаолина характеризуется чрезвычайно высоким содержанием аморфного алюмосиликата (SiO₂ = 56,9 %, Al₂O₃ = 38,5 %), что является основным движущим фактором последующих пуццолановых реакций в тесте МОЦ. Физико-механические характеристики метакаолина приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Физико-механические характеристики метакаолина

Наименование показателя	Значение	Метод испытания
Удельная поверхность, см ² /г	19 000	ГОСТ 310.2-76 (Блейн)
Истинная плотность, г/см ³	2,6	Пикнометр
Цвет	Светло-кремовый	Визуально

Чрезвычайно высокая удельная поверхность метакаолина (19 000 см²/г) позволяет частицам выполнять функцию микронаполнителя, уплотняя микроструктуру камня цемента Сореля и повышая его гидравлическую стойкость.

Рентгенофазовая (XRD) дифрактограмма природного каолина, природного доломита и их механической смеси приведена на рисунке 1: дифрактограмма чётко различает характерный основной рефлекс каолина ($2\theta \approx 12,3^\circ$, каолинит) и доминирующий рефлекс доломита ($2\theta \approx 31^\circ$); в смешанном образце рефлексы обоих минералов наблюдаются совместно, что подтверждает присутствие компонентов в виде отдельных кристаллических фаз.

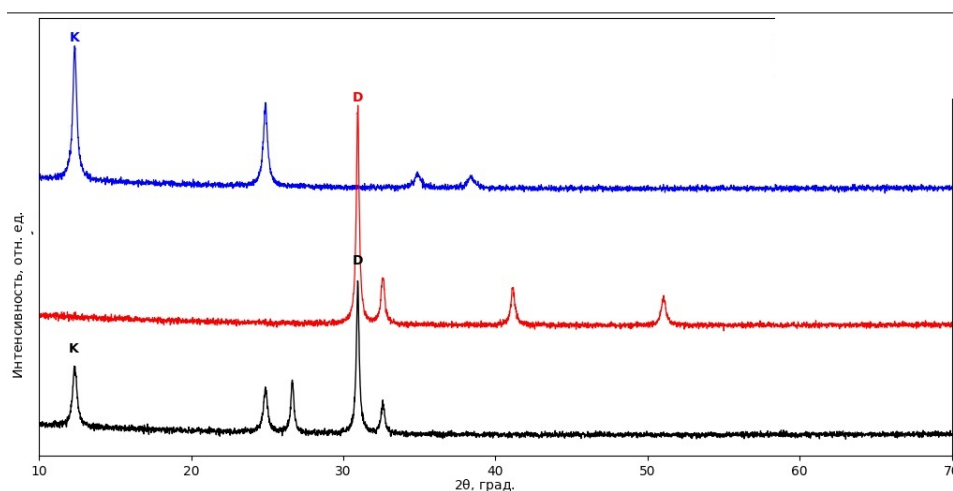


Рисунок 1. Рентгенограмма (XRD) каолина Хужакульского месторождения (K), доломита Джамансайского месторождения (D) и их механической смеси (K+D)

Рентгенофлуоресцентный (EDXRF) спектр и данные синхронного термического анализа (ДТА-ТГ) доломита Джамансайского месторождения подробно представлены в более ранних работах [2, 1, 3]. Согласно этим данным и расширенному ТГ-ДТА-ДТГ-анализу [8], термическая диссоциация доломита протекает в двух чётко выраженных макростадиях: первый глубокий эндотермический пик ($\approx 742,66^\circ\text{C}$) отражает селективное разложение решётки карбоната магния ($\text{MgCO}_3 \rightarrow \text{MgO} + \text{CO}_2\uparrow$), при котором соседняя решётка CaCO_3 ещё не подвергается структурному разрушению; второй макро-эндотермический пик ($\approx 908,75^\circ\text{C}$) определяет полное разложение оставшегося каркаса карбоната кальция до свободной извести ($\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2\uparrow$). Чёткое разделение термических сигналов при $742,66^\circ\text{C}$ и $908,75^\circ\text{C}$ подтверждает, что диапазон $740\text{--}750^\circ\text{C}$ является оптимальным окном термической обработки для получения активного каустического доломита без образования объёмно нестабильной свободной CaO .

ФТИР-спектроскопия образца доломита [12] показывает: широкую полосу поглощения при $\approx 3397\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания гидроксильных групп адсорбированной влаги и глинистых примесей, поскольку сам доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ безводен); асимметричное валентное колебание карбонатной группы (ν_3 , CO_3^{2-}) при $\approx 1424\text{ см}^{-1}$; и диагностические пики упорядоченной решётки доломита при $\approx 879\text{ см}^{-1}$ (ν_2 , внеплоскостной изгиб) и $\approx 728\text{ см}^{-1}$ (ν_4 , плоскостной изгиб). Значительное снижение глубины полос в карбонатной зоне после кальцинации и появление низкочастотных координационных связей $\text{Mg}\text{--}\text{O}$ подтверждают успешное разложение групп MgCO_3 и образование кристаллов активной каустической магнезии.

Специфическое термическое поведение каолина Хужакульского месторождения изучалось отдельно, что позволило научно обосновать окно кальцинации (750°C) для получения метакеолина (рис. 2).

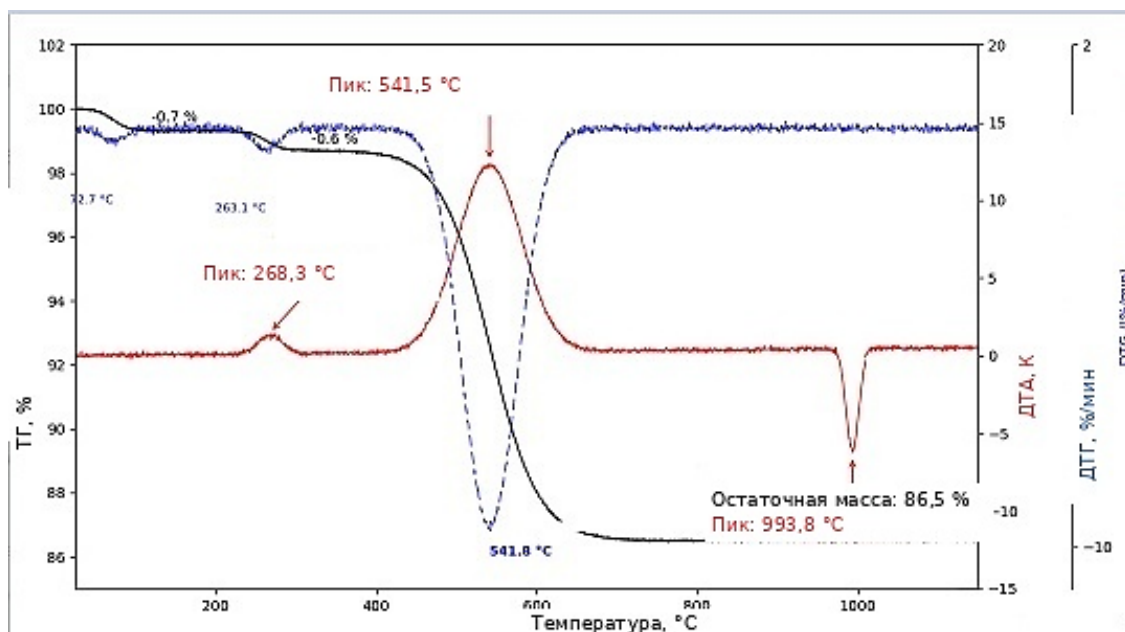


Рисунок 2. Кривые TG, ДТА и ДТГ каолина Хужакульского месторождения

На термограмме наблюдались три процесса: до 72,7°C – десорбция сорбированной влаги (потеря массы $\approx 0,7\%$); около 268,3°C – термическое окисление микроколичеств органических примесей (слабый экзотермический эффект); и основной процесс – глубокий эндотермический пик при 541,5–541,8°C, отражающий отделение групп OH^- решётки каолинита, то есть образование аморфной фазы метакеолина. В высокотемпературной зоне при 993,8°C зафиксирован острый экзотермический пик, не сопровождающийся потерей массы, что указывает на формирование новой кристаллической фазы (алюмокремниевой шпинели или зародышей муллита). Кальцинация при 750°C является оптимальной температурой для получения аморфного метакеолина с высокой пуццолановой активностью – выше пика дегидроксиляции (541,5°C), но значительно ниже границы образования муллита (993,8°C). Морфологические особенности частиц термически активированного доломита, изученные методом сканирующей электронной микроскопии, также подробно представлены в более ранних работах [2, 1, 3]: показано образование нанокристаллов активного MgO и рост пористости в зависимости от степени обжига, что создаёт благоприятные условия для реакционной способности минерала в последующих процессах гидратации.

Результаты полной экспериментальной матрицы, проведённой в двухкомпонентной системе (каустический доломит–метакеолин) при варьировании содержания метакеолина (0–20 %) и расхода 26 %-ного раствора MgCl_2 ($\text{Ж/Т}=40\text{--}55\%$), приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Влияние расхода раствора MgCl_2 (26 %) и содержания метакеолина на физико-механические свойства и коэффициент размягчения МОЦ ($n=3$)

№	Метакеолин, %	MgCl_2 , % (Ж/Т)	$R_{\text{сх. 28 сут}}$, МПа	$R_{\text{вода 120 ч}}$, МПа	R_f
1	0 (эталон)	45	$38,2 \pm 1,2$	$13,4 \pm 0,8$	0,35
2	5	45	$44,5 \pm 1,4$	$21,8 \pm 1,1$	0,49
3	10	45	$59,1 \pm 1,8$	$42,5 \pm 1,5$	0,72
4	15	40	$31,4 \pm 1,1$	$23,2 \pm 0,9$	0,74
5	15	45	$67,3 \pm 2,1$	$58,5 \pm 1,7$	0,87

№	Метакаолин, %	MgCl ₂ , % (Ж/Т)	Рсух. 28 сут, МПа	Рвода 120 ч, МПа	Rf
6	15	50	34,5±1,3	26,9±1,2	0,78
7	15	55	29,1±0,9	21,2±0,8	0,73
8	20	45	45,2±1,6	33,4±1,4	0,74

В сравнении с близкими по направлению исследованиями структуры магниевых вяжущих на основе каустического доломита и метакаолина [15], немодифицированный эталонный образец (0 % МК, Ж/Т=45 %) показал низкий коэффициент размягчения ($R_f = 0,35$: $R_{сух} = 38,2$ МПа, $R_{вода} = 13,4$ МПа), что подтверждает недостаточную водостойкость традиционного МОЦ: под воздействием воды кристаллы 5-фазы подвергаются гидролитическому разложению с вымыванием ионов Cl^- . Многокритериальная оптимизация содержания метакаолина (0–20 %) и расхода раствора $MgCl_2$ (Ж/Т=40–55 %, табл. 3) выявила оптимальный состав – 15 % метакаолина, Ж/Т=0,45, — при котором прочность достигает максимума: $R_{сух} = 67,3 \pm 2,1$ МПа, $R_{вода} = 58,5 \pm 1,7$ МПа, $R_f = 0,87$ (рис. 3), то есть почти в 2,5 раза выше эталона. Влияние расхода раствора $MgCl_2$ на прочность МОЦ признано в литературе одним из основных факторов [19].

Влияние содержания метакаолина и расхода раствора $MgCl_2$ на прочность МОЦ

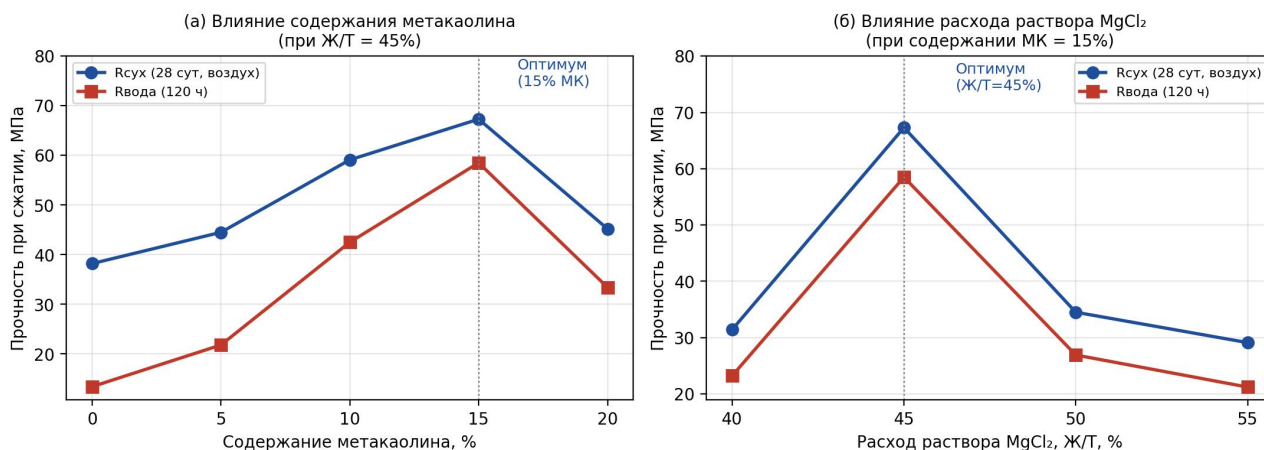


Рисунок 3. Влияние содержания метакаолина (при Ж/Т=45 %) и расхода раствора $MgCl_2$ (при 15 % МК) на прочность МОЦ при сжатии. Оптимум: 15 % МК, Ж/Т=45 % - 67,3 МПа

Таким образом, многокритериальная оптимизация определила состав из 85 % каустического доломита + 15 % метакаолина + 26 %-ного раствора $MgCl_2$ с расходом 45 % (Ж/Т=0,45) в качестве оптимального (синергического) состава для данного регионального сырьевого комплекса.

Кинетика динамического водопоглощения и изменения массы модифицированных образцов МОЦ ($n=3$) от 1 до 120 ч приведена на рисунке 4.

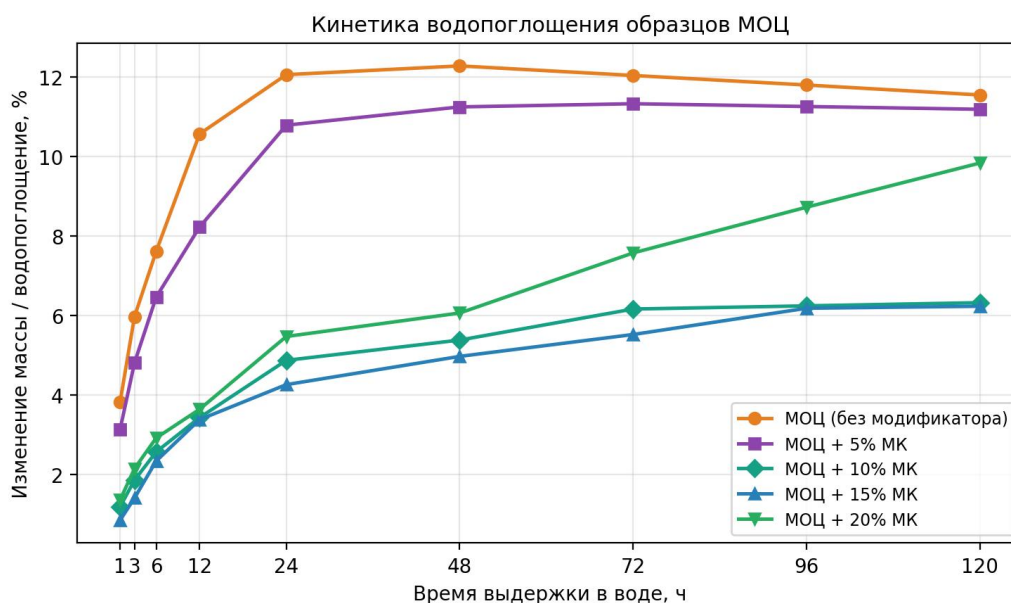


Рисунок 4. Кинетика водопоглощения образцов МОЦ в зависимости от времени выдержки в воде (без модификатора и составы с 5–20 % МК)

Немодифицированный эталонный образец после контакта с водой продемонстрировал быстрое капиллярное впитывание: за 1 ч масса возросла на 3,82 %, а к 48 ч — на 12,27 %. После 48 ч в профиле массы наблюдалось непрерывное снижение с 12,27 % до 11,54 % к 120 ч, что свидетельствует о структурном выщелачивании (leaching): игольчатые кристаллы 5-фазы, образующие прочностной каркас материала, подвергаются химическому разложению, превращаясь в легкорастворимые ионы хлорида магния, вымываемые в водную среду.

Введение метакеолина резко сместило кривые водопоглощения вниз. Наилучший профиль влагостойкости зафиксирован в образце с добавкой 15 % МК: показатель 24-часового водопоглощения составил всего 4,26 % (у эталона — 12,05 %). В образцах с содержанием МК 10 % и 15 % процессы потери массы (выщелачивания) после 48 ч полностью прекратились, кривые стабилизировались к 120 ч на уровне 6,32 % и 6,23 % соответственно. Это объясняется двумя синергическими механизмами [7]: эффектом пуццоланового микронаполнения (мелкие частицы метакеолина механически разрушают цепь капиллярных пор) и химической реакцией (активные SiO_2 и Al_2O_3 метакеолина реагируют со свободными ионами Mg^{2+} и OH^- в поровом растворе, образуя нерастворимые в воде гелевые фазы М-С-Н и М-А-С-Н, изолирующие кристаллы 5-фазы от молекул воды). При содержании модификатора 20 % водопоглощение вновь возросло (9,83 % за 120 ч) из-за избыточной водопотребности и локальной агломерации кластеров МК, что подтверждает достижение наилучшего баланса между влагозащитой и структурной плотностью в диапазоне 10–15 % МК.

В литературе коэффициент водостойкости/размягчения магниезальных вяжущих принято обозначать как R_w (в настоящей работе — R_f , та же величина $R_{\text{вода}}/R_{\text{сухой}}$); для модификации только метакеолином приводятся значения $R_w = 0,50\text{--}0,62$ [9, 17, 20]. При содержании метакеолина 5 % в настоящей работе получено близкое значение ($R_f = 0,49$), а уже при 10 % ($R_f = 0,72$) — показатель, превышающий верхнюю границу этого диапазона. Систематическая совместная оптимизация содержания метакеолина и соотношения Ж/Т

раствора MgCl_2 довела итоговый показатель до $R_f = 0,87$ (15 % МК, $J/T=0,45$) - выше большинства ранее опубликованных результатов для аналогичных систем на основе каустического доломита и метакaoлина [15], что является одним из практических вкладов данной работы.

Важной особенностью исследования является то, что данные результаты впервые получены не на основе реагентного чистого MgO/MgCl_2 , а на основе регионального сырья - доломита Джамансайского месторождения и каолина Хужакульского месторождения, а также с использованием десульфатированного отработанного бурового раствора нефтегазовой отрасли Устьюртского региона в качестве альтернативного источника активатора MgCl_2 . Это открывает возможность направления отходов растворов нефтегазовой промышленности, обычно утилизируемых закачкой в глубокие скважины или выпариванием, на производство МОЦ, что соответствует принципам циркулярной экономики и снижения углеродного следа [14, 18].

Заключение

Доломит Джамансайского месторождения (MgO 24,1 %, CaO 25,7 %) и каолин Хужакульского месторождения обладают высокой химической чистотой и подходящими характеристиками для применения в производстве магнезиальных вяжущих в качестве источников реактивного MgO и пуццолано-активного метакaoлина. На основе данных ТГ-ДТА-ДТГ и ФТИР научно обоснованы технологические режимы кальцинации - $740\text{--}750^\circ\text{C}$ и 750°C соответственно — для доломита (двухстадийная декарбонизация при $742,66^\circ\text{C}$ и $908,75^\circ\text{C}$) и каолина (дегидроксиляция при $541,5^\circ\text{C}$, граница образования муллита при $993,8^\circ\text{C}$). Многокритериальная оптимизация соотношения каустический доломит: метакaoлин и расхода 26 %-ного раствора MgCl_2 определила состав 85 % каустического доломита + 15 % метакaoлина + раствор MgCl_2 ($J/T=0,45$) в качестве синергически оптимального: 28-суточная прочность в сухом состоянии - 67,3 МПа, после выдержки в воде 120 ч - 58,5 МПа, коэффициент размягчения $R_f = 0,87$ (рост в $\approx 2,5$ раза относительно эталона).

Испытания динамического водопоглощения подтвердили полное прекращение процесса структурного выщелачивания при содержании метакaoлина 10–15 %, что объясняется синергией пуццоланового микронаполнения капиллярных пор и химической реакции метакaoлина с образованием нерастворимых гелевых фаз М-С-Н и М-А-С-Н, изолирующих кристаллы 5-фазы от воды. Полученные результаты служат научно-технической основой для организации производства низкоуглеродных, гидратационно стабильных магнезиальных вяжущих материалов на основе регионального сырья - доломита Джамансайского месторождения и метакaoлина Хужакульского месторождения; дальнейшее повышение водо- и морозостойкости найденного оптимального состава путём его тройной модификации ортофосфорной кислотой и стеклопорошком рассматривается на втором этапе исследовательской программы.

Список литературы

1. Абылова А.Ж., Сайпов А.А., Бекбосынова Р.Ж., Абылов Ж.Ж. Фазообразование и физико-химические свойства магнезиевого оксихлоридного цемента, синтезированного из каустического доломита // Инжиниринг и экономика. – 2026. – № 5. – DOI: 10.5281/zenodo.17111236.
2. Нурымбетов Б.Ч., Туремуратов Ш.Н., Мавлонов Ж.Б., Чимбергенова Г.Б. Изучение доломита Джамансайского месторождения // Universum: технические науки. – 2022. – Т. 12, № 105.
3. Туремуратов Ш.Н., Бекбосынова Р.Ж., Сайпов А.А., Абылов Ж.Ж. Исследование физико-химических процессов доломита Джамансайского месторождения // Development of Science. – 2025. – Т. 3, № 11. URL: <https://devos.uz/article.php?id=2515>.
4. Ahmad F., Rawat S., Zhang Y. Magnesium oxychloride cement: development, opportunities and challenges // Appl. Sci. – 2024. – Т. 14, № 7.
5. Altiner M. Dolomite as a raw material for magnesium oxychloride cement production // Mater. Sci. Forum. – 2024. – Т. 1071.
6. Amran M., Fediuk R., Murali G., Avudaiappan S., Ozbakkaloglu T. Global carbon recoverability experiences from the cement industry // Case Stud. Constr. Mater. – 2022. – Т. 17.
7. Bernard E., Lothenbach B., Chlique C., Wyrzykowski M., Dauzères A., Pochard I. Characterization of magnesium silicate hydrate (M-S-H) // Cem. Concr. Res. – 2019. – Т. 116. – DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.09.007.
8. Galai H., Piga L., Pirtoli D. Thermal decomposition of natural dolomite containing organic impurities: a TG-DTA approach // Thermochim. Acta. – 2018. – Т. 660.
9. Gong W., Wang N., Zhang N. Effect of metakaolin on water resistance of magnesium oxychloride cement // ACI Mater. J. – 2022. – Т. 119, № 1.
10. Guo Y., Zhang Y., Soe K. Recent development in magnesium oxychloride cement // Struct. Concr. – 2018. – Т. 19.
11. Guo Y., Zhang Y., Soe K. Effect of fly ash on mechanical properties of magnesium oxychloride cement under water attack // Struct. Concr. – 2020. – Т. 21.
12. Ji J., Zhang L., Geng J. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis of structural evolution in calcined dolomite and carbonation products // J. Mol. Struct. – 2021. – Т. 1245.
13. Jiříčková A., Lojka M., Lauermannová A.M., Antonovič V., Pavlík Z., Jankovský O. Jiříčková A., Lojka M., Lauermannová A.M., Antonovič V., Pavlík Z., Jankovský O. Synthesis, structure, and thermal stability of magnesium oxychloride $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ // Appl. Sci. – 2020. – Т. 10.
14. Kastiukas G. et al. Environmental assessment case study of magnesium oxychloride cement // J. Clean. Prod. – 2025. – Т. 378.
15. Khaliullin M.I., Rakhimov R.Z. Structure development and phase composition of magnesium binders based on caustic dolomite and metakaolin // Izvestiya KGASU. – 2025. – № 4.

16. Li Y., Wang X. Selective calcination kinetics of natural dolomite for the preparation of high-activity caustic dolomite binder // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 2017. – Т. 56, № 12.
17. Rashad A.M. Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition – a comprehensive overview // *Constr. Build. Mater.* – 2013. – Т. 41.
18. Ruan S., Unluer C. Comparative life-cycle assessment of reactive MgO vs Portland cement production // *Int. J. Life Cycle Assess.* – 2024. – Т. 29.
19. Singh A., Wei K., Yang Y., Yu Q., Lyu X. Factors influencing the strength of magnesium oxychloride cement // *Constr. Build. Mater.* – 2021. – Т. 284.
20. Sreenivasan H., Bernard E., Santos H.S., Le Bescop P., Lothenbach B. A critical review of magnesium silicate hydrate (M-S-H) phases for binder applications // *Cem. Concr. Res.* – 2024. – Т. 178.
21. Tan Y., Liu Y., Grover L. Review of reactive magnesia-based cementitious materials: current developments and potential applicabilities // *J. Build. Eng.* – 2021. – Т. 40.
22. Walling S.A., Provis J.L. Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future // *Chem. Rev.* – 2016. – Т. 116, № 7.
23. Wen J., Yu H.F., Li Y. Effects of H_3PO_4 and $Ca(H_2PO_4)_2$ on mechanical properties and water resistance of thermally decomposed magnesium oxychloride cement // *J. Cent. South Univ.* – 2013. – Т. 20.

References

1. Abylova A.Zh., Saipov A.A., Bekbosynova R.Zh., Abylov Zh.Zh. Fazoobrazovanie i fiziko-khimicheskie svoystv magnievogo oksikhlordnogo tsementa, sintezirovannogo iz kausticheskogo dolomita [Phase formation and physicochemical properties of magnesium oxychloride cement synthesized from caustic dolomite]. *Inzhiniring i ekonomika*, 2026, no. 5, P. 1141–1149. DOI: 10.5281/zenodo.17111236. (In Russ.)
2. Nurymbetov B.Ch., Turemuratov Sh.N., Mavlonov Zh.B., Chimbergenova G.B. Jamansoy koni dolomitini o'rganish [Study of the dolomite of the Jamansay deposit]. *Universum: tekhnicheskie nauki*, 2022, vol. 12, no. 105, P. 78–85. (In Uzbek).
3. Turemuratov Sh.N., Bekbosynova R.Zh., Saipov A.A., Abylov Zh.Zh. Issledovanie fiziko-khimicheskikh protsessov dolomita Dzhamansayskogo mestorozhdeniya [Study of the physicochemical processes of dolomite from the Jamansay deposit]. *Development of Science*, 2025, vol. 3, Available at: – No. 11. – URL: <https://devos.uz/article.php?id=2515> (дата обращения: 09.09.2026). (In Russ.)
4. Ahmad F., Rawat S., Zhang Y. Magnesium oxychloride cement: development, opportunities and challenges. *Appl. Sci.*, 2024, vol. 14, no. 7, P. 3074.
5. Altiner M. Dolomite as a raw material for magnesium oxychloride cement production. *Mater. Sci. Forum*, 2024, vol. 1071, P. 98–110.
6. Amran M., Fediuk R., Murali G., Avudaiappan S., Ozbakkaloglu T. Global carbon recoverability experiences from the cement industry. *Case Stud. Constr. Mater.*, 2022, vol. 17, P. e01439.

7. Bernard E., Lothenbach B., Chlique C., Wyrzykowski M., Dauzères A., Pochard I. Characterization of magnesium silicate hydrate (M-S-H). *Cem. Concr. Res.*, 2019, vol. 116, P. 309–330 – DOI: 10.1016/j.cemconres.2018.09.007.
8. Galai H., Piga L., Pirtoli D. Thermal decomposition of natural dolomite containing organic impurities: a TG-DTA approach. *Thermochim. Acta*, 2018, vol. 660, P. 45–52.
9. Gong W., Wang N., Zhang N. Effect of metakaolin on water resistance of magnesium oxychloride cement. *ACI Mater. J.*, 2022, vol. 119, no. 1, P. 47–57.
10. Guo Y., Zhang Y., Soe K. Recent development in magnesium oxychloride cement. *Struct. Concr.*, 2018, vol. 19, P. 1290–1300.
11. Guo Y., Zhang Y., Soe K. Effect of fly ash on mechanical properties of magnesium oxychloride cement under water attack. *Struct. Concr.*, 2020, vol. 21, P. 1297–1310.
12. Ji J., Zhang L., Geng J. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy analysis of structural evolution in calcined dolomite and carbonation products. *J. Mol. Struct.*, 2021, vol. 1245, P. 131012.
13. Jiříčková A., Lojka M., Lauermannová A.M., Antonovič V., Pavlík Z., Jankovský O. Jiříčková A., Lojka M., Lauermannová A.M., Antonovič V., Pavlík Z., Jankovský O. Synthesis, structure, and thermal stability of magnesium oxychloride $5\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$. *Appl. Sci.*, 2020, vol. 10, P. 1683 // *Appl. Sci.* – 2020. – Vol. 10.
14. Kastiukas G. et al. Environmental assessment case study of magnesium oxychloride cement. *J. Clean. Prod.*, 2025, vol. 378, P. e134612.
15. Khaliullin M.I., Rakhimov R.Z. Structure development and phase composition of magnesium binders based on caustic dolomite and metakaolin. *Izvestiya KGASU*, 2025, no. 4 (74), P. 78–85.
16. Li Y., Wang X. Selective calcination kinetics of natural dolomite for the preparation of high-activity caustic dolomite binder. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2017, vol. 56, no. 12, P. 3211–3220.
17. Rashad A.M. Metakaolin as cementitious material: history, scours, production and composition – a comprehensive overview. *Constr. Build. Mater.*, 2013, vol. 41, P. 303–318.
18. Ruan S., Unluer C. Comparative life-cycle assessment of reactive MgO vs Portland cement production. *Int. J. Life Cycle Assess.*, 2024, vol. 29, P. e1547.
19. Singh A., Wei K., Yang Y., Yu Q., Lyu X. Factors influencing the strength of magnesium oxychloride cement. *Constr. Build. Mater.*, 2021, vol. 284, P. 122844.
20. Sreenivasan H., Bernard E., Santos H.S., Le Bescop P., Lothenbach B. A critical review of magnesium silicate hydrate (M-S-H) phases for binder applications. *Cem. Concr. Res.*, 2024, vol. 178, P. 107462.
21. Tan Y., Liu Y., Grover L. Review of reactive magnesia-based cementitious materials: current developments and potential applicabilities // Review of reactive magnesia-based cementitious materials: current developments and potential applicabilities. *J. Build. Eng.* – 2021. – Vol. 40.
22. Walling S.A., Provis J.L. Magnesia-based cements: a journey of 150 years, and cements for the future. *Chem. Rev.*, 2016, vol. 116, no. 7, P. 4170–4204.

-
23. Wen J., Yu H.F., Li Y. Effects of H_3PO_4 and $Ca(H_2PO_4)_2$ on mechanical properties and water resistance of thermally decomposed magnesium oxychloride cement. J. Cent. South Univ., 2013, vol. 20, P. 2007–2013.