

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

На правах рукописи



Симонов Ярослав Игоревич

**Влияние состава жидкой фазы на деформацию карбоната
кальция по механизму рекристаллизационной ползучести**

1.4.10. Коллоидная химия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2025

Диссертация подготовлена в лаборатории физико-химической механики кафедры коллоидной химии химического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель:

Скворцова Зоя Николаевна
доктор химических наук

Официальные оппоненты:

Куличихин Валерий Григорьевич
доктор химических наук,
член-корреспондент РАН,
ФГБУН «Институт нефтехимического синтеза им.
А.В. Топчиева Российской академии наук»,
лаборатория № 11 реологии полимеров, руководитель
научного направления «Реология полимеров и
формование волокон»

Малкин Александр Игоревич
доктор физико-математических наук,
ФГБУН «Институт физической химии и
электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской
академии наук», лаборатория физико-химической
механики и механохимии, заведующий лабораторией

Филиппов Ярослав Юрьевич
кандидат химических наук,
ФГБОУ ВО «Московский государственный
университет имени М.В. Ломоносова», Научно-
исследовательский институт механики МГУ,
лаборатория 205 прочности и ползучести при высоких
температурах, старший научный сотрудник

Защита диссертации состоится «18» июня 2025 года в 12 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.014.9 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 40, Химический факультет МГУ, Лабораторный корпус А, кафедра высокомолекулярных соединений, аудитория 501.

Е-mail: dolgova2003@mail.ru (ученый секретарь)

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на портале: <https://dissovet.msu.ru/dissertation/3442>

Автореферат разослан «__» _____ 2025 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета МГУ.014.9,
кандидат химических наук



Долгова А.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Пластифицирование твердых тел под действием адсорбционно-активных жидкостей является одной из форм проявления эффекта Ребиндера. Среди механизмов пластифицирования наиболее эффективным оказывается рекристаллизационная ползучесть (РП) – явление, обусловленное растворением вещества напряженной кристаллической матрицы и его массопереносом через связную сеть пронизывающих матрицу жидких включений в места, свободные от напряжений. Проявляемое в последние годы пристальное внимание геологов и геохимиков к изучению РП, особенно в применении к карбонатным породам, связано в первую очередь с их практической значимостью как коллекторов углеводородов (в карбонатных резервуарах сосредоточено около 60% мировых запасов нефти и 40% газа), пористость и фазовый состав жидких включений которых значительно меняется в процессе эксплуатации месторождения. Научно обоснованное использование деталей механизма рекристаллизационной ползучести и факторов, влияющих на интенсивность её протекания, критически важно для разработки методов повышения эффективности нефтеотдачи, для прогнозирования устойчивости инженерных подземных сооружений, создаваемых для захоронения радиоактивных отходов или секвестирования (связывания) антропогенного CO₂. Большое внимание к процессу РП наблюдается при проведении реставрационных работ зданий и сооружений, особенно имеющих историческую и культурную значимость. Задача сохранения механических и эстетических свойств карбонатных материалов, находящихся под нагрузкой и одновременно подвергающихся действию атмосферной влаги, требует разработки новых физико-химических методов, включающих использование адсорбционно-активных добавок.

Лабораторное моделирование процесса деформации карбоната кальция в присутствии адсорбционно-активных жидкостей позволяет описать его на микроуровне и существенно дополнить современные представления о макромеханизмах деформации критически важных объектов. Изучение влияния состава межпоровой жидкости на интенсивность РП открывает возможные пути управления данным процессом.

Степень разработанности темы. В настоящее время в литературе проводится подробный анализ природных процессов, включающих в качестве одной из стадий механизм РП (таких как понижение пористости и литификация осадков донных морских и океанических отложений, залечивание трещин в горных породах). Однако количество работ, посвященных лабораторному моделированию рекристаллизационной ползучести, крайне ограничено. В частности, практически отсутствуют систематические исследования влияния химического состава жидкой фазы на интенсивность РП и анализ этого влияния с точки зрения изменения свойств поверхности матрицы карбонатной породы при адсорбции на ней компонентов, вводимых в состав жидкой фазы. С другой стороны, в ходе существующих многочисленных исследований скоростей растворения карбонатов в присутствии адсорбционно-активных добавок не затрагивается вопрос о возможном влиянии приложенных механических напряжений.

Цель настоящей работы заключалась в установлении механизма влияния на скорость рекристаллизационной ползучести карбоната кальция водных растворов, содержащих природные или синтетические добавки, которые способны воздействовать на одну из стадий деформации (растворение, диффузионный массоперенос или переосаждение), и в количественной оценке такого влияния с использованием уравнений, описывающих скорости процесса на отдельных стадиях.

Для достижения поставленной цели требовалось выполнить следующие **задачи**:

1. Определить закономерности влияния водных растворов адсорбционно-активных добавок на скорость деформации под действием приложенного напряжения в ходе механических испытаний кальцита методами компактирования порошка и вдавливания сферического индентора в моно- и поликристаллы.
2. Получить изотермы адсорбции рассматриваемых синтетических и природных добавок на поверхности карбоната кальция различной морфологии.
3. Определить влияние вводимых в маточный раствор добавок на размеры, дзета-потенциал, морфологию и полиморфные модификации образующихся кристаллов карбоната кальция.
4. Установить влияние вводимых в раствор добавок на изменение скорости растворения монокристаллов CaCO_3 .
5. Определить изменения межфазной энергии кальцит – водные растворы при адсорбции синтетических добавок, а именно хелатирующих агентов.

Объекты исследования включают карбонат кальция в виде порошков различной дисперсности и полиморфных модификаций, монокристаллы кальцита и природный метаморфизованный известняк; жидкую фазу в виде насыщенного водного раствора карбоната кальция. В качестве адсорбционно активных добавок использовались растворы различных концентраций оксиэтилидендифосфоновой кислоты, нитрилотриуксусной кислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты, N-цетилпиридиний хлористого и гумата кальция Сахалинского в насыщенном водном растворе карбоната кальция. Также использовались растворы хлорида магния в насыщенном водном растворе карбоната кальция.

Предмет исследования. Деформация кристаллов и компакция порошков кальцита в присутствии водных растворов, содержащих исследуемые добавки; адсорбция компонентов порового раствора на поверхности кальцита, и влияние их адсорбции на скорость растворения и роста кристаллов карбоната кальция.

Научная новизна. Установлен механизм влияния состава поровой жидкости, локализованной в твердой карбонатной матрице, на скорость процесса рекристаллизационной ползучести карбоната кальция.

Впервые доказано, что степень замедления деформации кальцита в присутствии водных растворов, содержащих адсорбционно-активные агенты, пропорциональна доле поверхности, заполненной адсорбатом.

Впервые установлено, что увеличение дисперсности образующегося осадка из маточных растворов CaCO_3 в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты происходит за счет замедления скорости роста кристаллов, а не за счет облегчения нуклеации.

На основе впервые полученных экспериментальных данных построена модель, позволяющая провести количественную оценку скорости рекристаллизационной ползучести с помощью уравнений, учитывающих соотношение скоростей элементарных процессов (растворение, диффузионный массоперенос и осаждение).

Теоретическая значимость работы. Проведено исследование широкого спектра адсорбционно-активных добавок в поровой жидкости, влияющих на скорость деформации по механизму рекристаллизационной ползучести карбоната кальция, на примере хелатирующих агентов в виде оксиэтилидендифосфоновой кислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты и нитрилотриуксусной кислоты; неорганических агентов на примере ионов магния; гуминовых веществ на примере гумата калия Сахалинского и поверхностно-активных веществ на примере N-цетилпиридиния хлористого. Установлен механизм действия данных агентов на

отдельные стадии (растворение, диффузионный массоперенос и осаждение) процесса деформации, лимитирующие итоговую скорость рекристаллизационной ползучести. На основе физико-химических экспериментов и литературных данных получены параметры (растворимость, константа скорости растворения, коэффициент диффузии, эффективная толщина межзеренных простоек и т.д.), необходимые для расчёта теоретических скоростей деформации с привлечением известных уравнений для единичного межзеренного контакта (индентирование моно- и поликристаллов. Выведены новые уравнения для оценки теоретических скоростей деформации карбоната кальция для множественных межзеренных контактов (при компактировании порошков карбоната кальция). Рассчитаны теоретические значения скоростей рекристаллизационной ползучести карбоната кальция, которые находятся в хорошем соответствии с экспериментально полученными значениями. Экспериментально доказана справедливость используемых новых уравнений для компактирования порошков карбоната кальция, учитывающих состав поровой жидкости.

Практическая значимость работы. Полученные результаты могут быть использованы для управления скоростью процесса деформации карбонатных материалов и для предсказания скорости их компактирования на основе анализа химического состава поровой жидкости.

Методология и методы исследования базировались на комплексном подходе к решению поставленных в диссертации задач и заключались в анализе литературных данных, планировании и проведении механических испытаний, в построении модели компактирования порошка на основе процессов, происходящих в единичном контакте индентор – кристалл. В работе использовались: рентгеноструктурный анализ для определения кристаллических модификаций карбоната кальция; метод радиоактивных индикаторов и спектрофотометрия растворов для определения адсорбции; седиментационный анализ; метод динамического светорассеяния; оптическая и электронная микроскопия для определения размеров частиц; измерение концентраций элементов в потоке раствора с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии для определения скорости растворения кальцита; анализ видеоизображений капель для определения краевых углов смачивания и межфазного натяжения; механические испытания образцов на приборе, снабженном автоматическим регистратором перемещений для фиксации скоростей деформации.

На защиту выносятся следующие положения.

1. При напряжениях ниже предела текучести кальцита единственным механизмом его деформации является рекристаллизационная ползучесть.
2. Деформация карбоната кальция описывается уравнениями, которые учитывают соотношение скоростей элементарных процессов (растворение, массоперенос и переосаждение).
3. Режим деформации карбоната кальция в условиях отсутствия каких-либо агентов в поровой жидкости протекает в смешанном режиме, то есть лимитируется как скоростью растворения карбоната кальция, так и скоростью его диффузионного массопереноса.
4. Вводимые в поровую жидкость адсорбционно-активные компоненты, такие как неорганические соли, хелатирующие агенты или ПАВ, замедляют деформацию кальцита в несколько раз.
5. Скорость деформации кальцита полностью лимитируется степенью заполнения поверхности адсорбционно-активным компонентом.

Личный вклад автора. Автором Симоновым Я.И. проведен анализ литературных данных с последующей систематизацией в обзоре. Автор принимал непосредственное участие во всех этапах работы – от постановки задачи, планирования и выполнения экспериментов до обсуждения и оформления полученных результатов, а также в подготовке публикаций по теме выполненного исследования и участии в тематических конференциях. Во всех опубликованных в соавторстве работах вклад автора является основополагающим. Автор Симонов Я.И. лично проводил все механические испытания исследуемых объектов и физико-химические эксперименты, результаты которых легли в основу диссертационной работы.

Степень достоверности и апробация результатов. Достоверность полученных экспериментальных и расчетных результатов подтверждена тем, что работа выполнена на высоком экспериментальном уровне с использованием современного оборудования и методов исследования: рентгенофазовый анализ на дифрактометре Дрон-3М с излучением $\text{Co-K}\alpha$, адсорбция N-цетилпиридиния хлористого на порошке кальцита по убыли концентрации, адсорбция нитрилотриуксусной кислоты на порошке кальцита методом ввода радиоактивной тритиевой метки, скорость растворения методом растворения в потоке на спектрометре ULTIMA 2C HORIBA Jobin Yvon, углы смачивания по видеоизображению сидящей капли на монокристаллическом кальците, дзета-потенциал частиц кальцита на приборе Zetatrac Microtrac, морфология и размер частиц осажденного карбоната кальция методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Nova NanoSEM 230 FEI, методом оптической микроскопии на микроскопе ZEISS Axioskop 40, а также седиментационным анализом на приборе СВ-1.

Результаты данной диссертационной работы представлены на международной научной конференции «International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics» (Санкт-Петербург, 2018); международной научной конференции «Euromat-2017» (Солоники, 2017); II Всероссийской научной конференции (с международным участием) "Актуальные проблемы адсорбции и катализа" (Плёт, 2017); XXVIII симпозиуме по реологии (Вороново, 2016); Всероссийской научной конференции "Актуальные проблемы адсорбции и катализа" (Плёт, 2016); IV международной научной конференции «Colloids and Surfaces-2015» (Алматы, 2015); XXI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2014).

Публикации. Основные материалы диссертации изложены в 7 печатных публикациях, в том числе в 5 статьях в рецензируемых научных журналах, индексируемых в RCSI, международными базами данных (Web of Science, Scopus) и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.10. – Коллоидная химия (химические науки).

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 123 страницах машинописного текста; включает 55 рисунков, 49 формул, 9 таблиц и список литературы из 165 наименований.

Основное содержание работы

Во **введении** дана общая характеристика работы, обоснована актуальность научного направления, практическая и теоретическая значимость и новизна полученных результатов, указана цель диссертационной работы, сформулированы основные задачи исследования, представлена методология диссертационного исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту, степень достоверности и апробация результатов.

Глава 1 представляет **обзор литературы**, в котором рассматриваются основные механизмы пластифицирования твердых тел в присутствии поверхностно-активных сред. Показано, что ускорение деформируемости по механизму рекристаллизационной ползучести (РП) является одной из наиболее ярких форм проявления эффекта Ребиндера – изменения деформационных и прочностных свойств в условиях действия напряжений в присутствии адсорбционно-активных жидкостей. Рассмотрена возможная локализация жидкой фазы в твердой матрице (межзеренные прослойки, поровая жидкость) и последовательные стадии процесса РП – растворение под давлением, массоперенос по связной системе жидких включений и переотложение в ненапряженных участках матрицы. Суммированы имеющиеся в литературе сведения о влиянии состава жидкой фазы на скорость процесса РП.

Глава 2 представляет собой **экспериментальную часть**, в которой приводятся сведения об объектах исследования и методах испытаний. В качестве **объектов исследования** были выбраны: карбонат кальция в виде порошка марки "Ч" с диаметром частиц с 40 ± 15 мкм; порошок карбоната кальция с частицами различных размеров и морфологии, полученный синтезом из нитрата кальция и карбоната натрия; поликристаллы карбоната кальция в виде сильнометаморфизованного кальцита (известняка) с удельной пористостью $< 1\%$ (Мячково, Московская обл.) и размером зерен 100 ± 50 мкм; карбонат кальция в виде монокристаллов – выколотых по спайности пластинок из самородного исландского шпата (Якутия). Жидкие среды, в присутствии которых проводили механические испытания: осушенный над цеолитом гептан или декан; насыщенные водные растворы карбоната кальция марки «ОСЧ» в дистиллированной воде (рН 8.2), не содержащие или содержащие следующие добавки в различных концентрациях: хелатирующие агенты (**рис. 1**) на примере оксиэтилидендифосфоновой кислоты (ОЭДФ), "ХЧ", марки Merck, 10^{-9} - 10^{-2} М; этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), "ХЧ", марки Merck, 10^{-8} - 10^{-3} М; нитрилотриуксусной кислоты (Трилон А), "Ч", 10^{-8} - 10^{-3} М; а также MgCl_2 "Ч", 10^{-7} - 10^{-2} М; гуamat калия Сахалинский фирмы Aldrich, концентрации от 10^{-6} - 10^{-3} г/100г раствора; N-цетилпиридиний хлористый (ЦПХ) "ЧДА", 10^{-7} - 10^{-2} М.

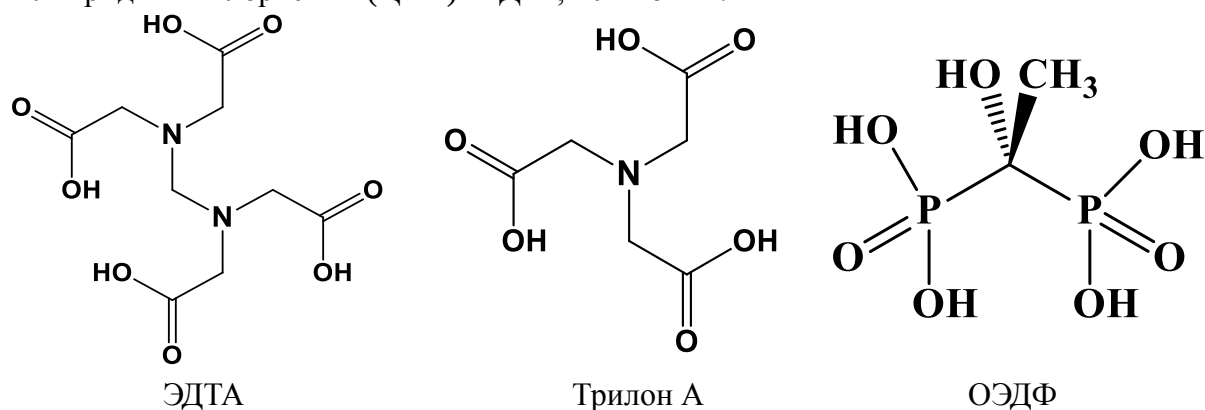


Рисунок 1. Структурные формулы исследуемых хелатирующих агентов.

Синтез мелкодисперсного кальцита проводили по реакции: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3$ без добавок или в присутствии ОЭДФ и Трилона А (в концентрациях от 10^{-8} до 10^{-2} М). Полученные осадки карбоната кальция далее исследовались под микроскопом ZEISS Axioskop 40 фирмы Carl Zeiss. **Размер частиц** определяли методом седиментационного анализа, методом динамического светорассеяния на анализаторе размера частиц Zetatracs Microtrac (США) и методом сканирующей электронной микроскопии на приборе Nova NanoSEM 230 FEI. **Рентгеноструктурный анализ** осадков проводили на дифрактометре Дрон-3М с излучением Co-K α .

Дзета-потенциал частиц кальцита измеряли на приборе Zetatracs Microtrac (США).

Измерение адсорбции нитрилотриуксусной кислоты (Трилон А) на кальците проводилось методом радиоактивных индикаторов. В качестве адсорбента использовался порошок синтезированного в отсутствие добавок карбоната кальция с удельной поверхностью $2 \pm 0,5 \text{ м}^2$. В качестве адсорбата использовалась нитрилотриуксусная кислота с введенной в нее тритиевой меткой. Работа выполнялась на кафедре радиохимии МГУ Г.А. Бадуню и М.Г. Чернышевой. Измерение адсорбции ЦПХ проводили на порошке кальцита с удельной поверхностью $0,1 \text{ м}^2/\text{г}$. Количество адсорбированного ПАВ определяли по разности его исходной и равновесной концентрации в растворе после выдерживания над адсорбентом в течение суток, концентрацию ПАВ определяли спектрофотометрически на спектрофотометре Agilent. **Скорость растворения** карбоната кальция в водных растворах ОЭДФ различных концентраций определялась методом растворения в потоке на спектрометре ULTIMA 2C HORIBA Jobin Yvon.

Краевые углы смачивания θ монокристаллов кальцита измеряли по видеоизображению сидящей капли с использованием программы «Promer». Вычисляли среднее значение краевого угла θ по результатам не менее 6 измерений. Разброс значений θ не превышал 2° . **Поверхностное натяжение** растворов ЦПХ измеряли методом максимального давления пузырька в рамках стандартной лабораторной методики. **Межфазное натяжение** растворов ОЭДФ в насыщенном растворе CaCO_3 на границе с гептаном измеряли методом висящей капли, расчет межфазного натяжения по форме капли проводили с помощью программы «Drop Shape Analysis 2000».

Механические испытания проводились на приборе ИЗВ-1 в условиях одноосного прессования порошков в матрице или индентирования монокристаллов сферическим индентором. Изменение высоты образца фиксировалось по погружению поршня в матрицу или штока с индентором с помощью датчика перемещений ЛИР-715, позволяющего определять смещение Δh с точностью до $0,1 \text{ мкм}$, частота регистрации – 20 с.

В экспериментах по **индентированию** сферический индентор вдавливался при постоянной нагрузке в поверхность образца моно- или поликристалла, лежащего на дне стеклянной кюветы, заполненной исследуемым раствором. В качестве индентора использовали стальной шарик диаметром 4 мм. Нагрузка составляла 60 Н. При вдавливании сферы в плоскость образца площадь контакта шарика с поверхностью образца увеличивается пропорционально деформации (углублению лунки) h :

$$S_{\text{лунки}} = 2\pi r h \quad (1)$$

где r – радиус индентора. Следовательно, с течением времени при постоянной нагрузке напряжение падает в той же пропорции:

$$P = \frac{F}{S_{\text{лунки}}} = \frac{F}{2\pi r h} \sim \frac{1}{h} \quad (2)$$

Это обстоятельство позволяет в пределах одного опыта получить зависимость скорости деформации от напряжения.

Прессование порошка проводили в стальной матрице высотой 27 мм, диаметр поршня D_n составлял 8 мм. Порошок CaCO_3 засыпали в гильзу, заливали исследуемым раствором до полного смачивания порошка, затем сверху помещали поршень. Относительную деформацию ϵ рассчитывали как $\Delta h/h_0$, где h_0 – исходная высота образца, а Δh – смещение поршня. Номинальное напряжение, прикладываемое к образцу, рассчитывалось как $P=F/S$, где S – площадь сечения матрицы.

Испытания проводились в следующем режиме: в начале эксперимента на образец подавалось относительно большое напряжение $P_1 = 1,5$ МПа в течение 30 минут (предпрессовка), после чего часть груза снимали и продолжали фиксировать уплотнение образца под напряжением $P_2 = 0,56$ МПа в течение 2~3 часов. На стадии предпрессовки происходит уплотнение и пластическая деформация зерен на контактах, а также их частичное разрушение, в результате чего образуется постоянная микроструктура, при которой и оценивалась скорость деформации на второй стадии. Для каждого исследуемого состава раствора как при индентировании, так и при прессовании проводилось не менее 5-7 испытаний, затем рассчитывалось среднее значение скорости.

Все эксперименты проводили при комнатной температуре.

Обсуждение результатов

Глава 3 описывает результаты и их обсуждение и состоит из двух основных частей. В первой части обобщены результаты исследования механического поведения карбоната кальция в присутствии собственного насыщенного раствора в межзеренных прослойках. Во второй части обсуждаются механизмы влияния на рекристаллизационную ползучесть карбоната кальция присутствующих в поровой жидкости агентов, а также сопоставляются экспериментально полученные и рассчитанные значения скоростей деформации.

3.1. Исследование деформации кальцита

3.1.1 Индентирование кристаллов кальцита в инертной среде

При упругой деформации материала под действием сферического индентора зависимость между нагрузкой F и диаметром контакта d_{cont} описывается уравнением Герца (4):

$$d_{\text{cont}}^3 = 6Fr \left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right) \quad (4)$$

где μ и E – соответственно коэффициент Пуассона и модуль нормальной упругости испытуемого тела (1) и индентора (2), r – радиус индентора.

При небольших глубинах проникновения индентора $h \ll r$ можно показать, что $h_0 \approx d_{\text{cont}}^2 / 8r$, так как площади лунки и её проекции отличаются на доли процента. Подставляя значения $E_1 = 3,75 \cdot 10^{10}$ Па, $E_2 = 1,88 \cdot 10^{11}$ Па, $\mu_1 = 0,3$, $\mu_2 = 0,27$, при нагрузке на индентор $F = 60$ Н получаем $h_0 \approx 5$ мкм. Эта величина примерно соответствует глубине быстрого проникновения индентора в образцы известняка.

При испытаниях в углеводороде образцы продолжают медленно деформироваться необратимо на протяжении короткого времени (около часа), после чего, при достижении предела текучести, деформация прекращается (**рис. 2, кривая 1**). Условный (номинальный) предел текучести материала под индентором $P_s = F/2\pi rh_0 \approx 1$ ГПа практически совпадает с табличными значениями твердости H_e по Бринеллю для кальцита.

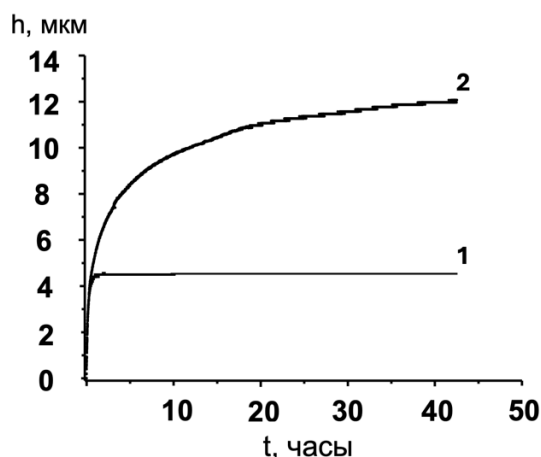


Рисунок 2. Типичные кривые индентирования мячковского известняка в гептане (1) и насыщенном водном растворе CaCO_3 (2).

3.1.2. Индентирование кальцита в присутствии собственного насыщенного водного раствора

При индентировании моно- и поликристаллов кальцита в водной среде заметная ползучесть продолжается длительное время (**рис. 2, кривая 2**) за счет растворения под давлением.

Процесс рекристаллизационной ползучести может лимитироваться растворением материала или диффузионным массопереносом через жидкие прослойки. Ранее¹ были получены приближенные аналитические выражения для скорости ползучести при вдавливании сферического индентора, позволяющие рассчитать скорость процесса в зависимости от лимитирующей стадии. Скорость деформации в кинетическом режиме, когда лимитирующей стадией является переход вещества в раствор, описывается формулами:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{A}{h}, \quad A = \frac{\kappa \omega F}{2\pi r RT} \cdot c_0 \quad (5)$$

Для диффузионно-лимитируемого режима справедливы соотношения:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{B}{h^2}, \quad B = \frac{D c_0 \omega F \delta}{2\pi r^2 RT} \quad (6)$$

где ω – мольный объем, κ – константа скорости растворения, c_0 – растворимость при н.у., D – коэффициент диффузии растворенного вещества, δ – средняя толщина жидкой прослойки между индентором и образцом.

В общем случае смешанного диффузионно-кинетического режима формула для скорости деформации имеет вид:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{AB}{Ah^2 + Bh} \quad (7)$$

Для системы «кальцит–вода» $\kappa = 10^{-11}$ м/с, $\omega = 3,7 \cdot 10^{-5}$ м³/моль, $D = 8,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с, $c_0 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ м³/м³, $\delta = 10^{-7}$ м. Рассчитанные значения A и B составляют $7,4 \cdot 10^{-16}$ м²/с и $6,3 \cdot 10^{-23}$ м³/с соответственно, причем оценка величины B значительно менее надежна. Это связано с тем, что имеющиеся данные о структуре и толщине жидких прослоек в подобных системах сильно

¹Формула впервые опубликована в статье Скворцова З.Н., Касьянова И.В., Траскин В.Ю. Изучение адсорбционного пластифицирования монокристаллов хлорида натрия методом индентирования // Коллоидный журнал. – 2003. – Т. 65, № 3. – С. 399.

расходятся. Тем не менее, даже с учетом этих различий, сравнение расчетных величин с полученными экспериментально позволяет сделать вывод, что во всем интервале глубин проникновения индентора режим рекристаллизационной ползучести контролируется диффузией.

3.1.3. Компактирование порошка кальцита

Прессование порошка, проведенное по описанной выше методике, показало, что после резкого уменьшения давления на поршень, с 1,5 до 0,56 МПа, дальнейшее уплотнение порошка кальцита в инертной среде полностью прекращается (рис. 3, кривая 1), так как давление полностью уравновешено силой упругости материала.

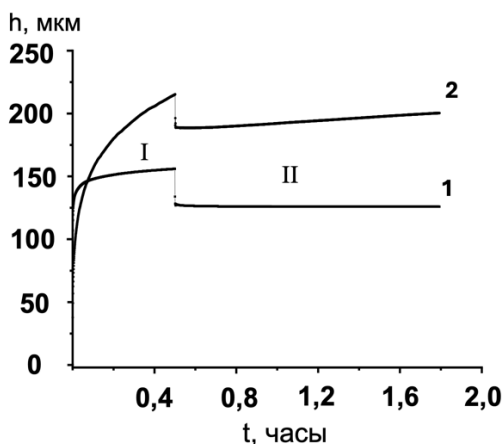


Рисунок 3. Типичные кривые компактирования порошка кальцита в декане (1) и в насыщенном водном растворе CaCO_3 (2). Стадии I и II: давления 1,5 и 0,6 МПа соответственно.

При испытаниях в воде ползучесть продолжается в течение длительного времени (рис. 3, кривая 2). Здесь и далее скорость деформации определялась на стадии II. Поскольку процесс идет при напряжениях ниже предела текучести, можно предположить, что наиболее вероятным механизмом деформации является рекристаллизационная ползучесть.

Исходя из простейшего приближения, что частицы порошка изодиаметричны и расположены по узлам гексагональной решетки, можно показать, что общая площадь сечения всех контактов, сформировавшихся под нагрузкой, выражается как $S_{\text{cont}} = (\pi/\sqrt{3})S\varepsilon$ где S — площадь внутреннего сечения матрицы, ε — относительная деформация.

Для расчета скоростей компактирования порошка нами впервые были предложены выражения для констант A и B с учетом того, что деформация при этом развивается в условиях «взаимного индентирования» частиц:

$$A^* = \frac{2\sqrt{3}\kappa\omega Fh_0^2}{\pi S d R T} \quad (8)$$

$$B^* = \frac{4\sqrt{3}Dc_0\omega F\delta h_0^3}{\pi S d^3 R T} \quad (9)$$

Здесь $F = 45$ Н, $h_0 = 0,01$ м — начальная высота засыпки порошка, $S = 50 \cdot 10^{-5}$ м², $d = 4 \cdot 10^{-5}$ м — средний диаметр частиц.

В экспериментах по компактированию порошка кальцита значения ε на стадии II возрастали от 2 до 2,5% в пересчете на высоту столбика неуплотненного порошка. Для этих степеней деформации скорость процесса рекристаллизационной ползучести, измеренная

напрямую в ходе серии экспериментов, лежала в пределах от $5 \cdot 10^{-10}$ до $2 \cdot 10^{-9}$ м/с. Расчёт же по уравнению (7) с использованием вычисленных величин $A^* = 2,4 \cdot 10^{-13}$ м²/с и $B^* = 1,1 \cdot 10^{-16}$ м³/с дает значения от $6,2 \cdot 10^{-10}$ до $8,3 \cdot 10^{-10}$ м/с, что демонстрирует чрезвычайно хорошую корреляцию с экспериментально полученными значениями. Это позволяет сделать вывод о протекании процесса в смешанном режиме.

3.2. Влияние состава жидкой фазы на РП кальцита

3.2.1. Влияние ионов Mg^{2+}

Деформация порошка кальцита исследовалась в широком диапазоне концентраций $MgCl_2$ в поровом растворе. В ходе экспериментов было установлено, что при концентрациях, превышающих 10^{-4} М, наблюдается трехкратное замедление относительной скорости ползучести материала (рис. 4).

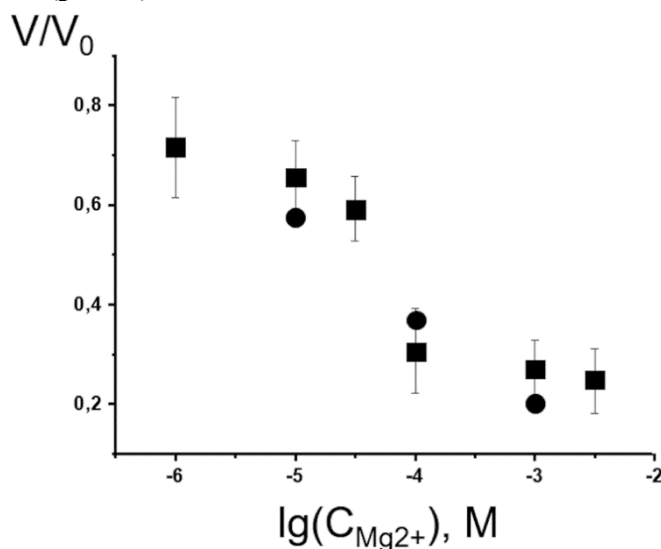


Рисунок 4. Относительная скорость деформации порошка кальцита от $C(Mg^{2+})$; «■» – эксперимент, «●» – расчет. Относительной деформация порошка 2%.

Согласно литературным данным, при относительно высоких концентрациях Mg^{2+} ($> 10^{-4}$ М) наблюдается повышение растворимости богатой магнием кальцитовых поверхностной фазы, что вызывает уменьшение пересыщения раствора и, как следствие, понижение темпов роста и растворимости. Расчет скорости деформации по уравнению (7) с использованием литературных данных о растворимости и скорости растворения кальцита (табл. 1) в присутствии ионов магния хорошо согласуется с экспериментальными результатами (рис. 4).

Таблица 1 – Константа скорости растворения карбоната кальция в зависимости от соотношения Mg^{2+}/Ca^{2+} .

Mg^{2+}/Ca^{2+}	0	0,01	0,1	0,5	1
$k, м/с \cdot 10^{10}$	0,769	0,45	0,421	0,378	0,201

По-видимому, скорость осаждения растворенного материала лимитирует процесс лишь при значительной степени компактизации порошка, когда объемы, в которых происходит осаждение, становятся сопоставимыми по объему с объемами растворения. На данных стадиях уплотнения порошка, очевидно, процесс будет лимитироваться скоростью растворения.

3.2.2. Влияние хелатирующих агентов

3.2.2.1. Механические испытания

Влияние хелатантов на деформацию порошка карбоната кальция исследовалось на примере растворов ЭДТА, Трилона А и ОЭДФ. Скорость деформации в каждом отдельном эксперименте измерялась на линейных участках деформационных кривых, соответствующих временным интервалам приблизительно от 40 до 140 минут с начала эксперимента.

Концентрационные зависимости значений относительных скоростей деформации v/v_0 , где v и v_0 – скорости процесса РП в присутствии и в отсутствие хелатанта, соответственно, от концентрации хелатантов показаны на **рис. 5**.

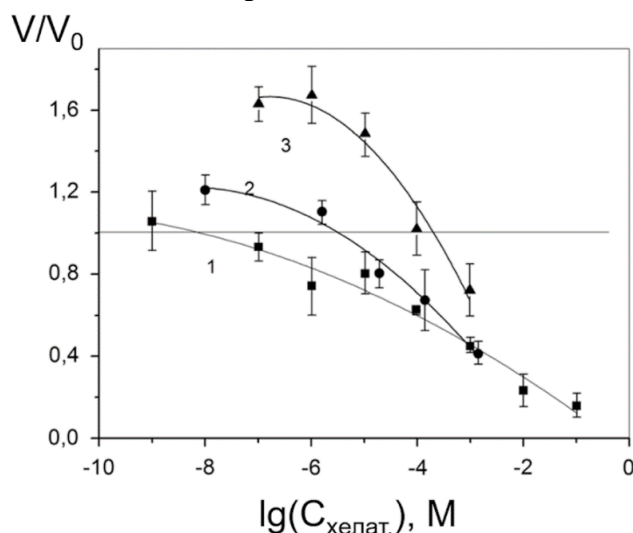


Рисунок 5. Относительная скорость компактирования порошка кальцита в зависимости от концентрации в растворе ОЭДФ (1), НТА (2) и ЭДТА (3). Относительная деформация порошка 2%.

Результаты экспериментов по индентированию известняка показали, что скорость деформации, начиная с определенной концентрации C_{crit} хелатанта, заметно замедляется. По-видимому, величина C_{crit} зависит от соотношения констант устойчивости хелатного комплекса в растворе и адсорбционной активности $A_{адс}$ хелатанта: возрастание величины $A_{адс}$ может приводить к замедлению как растворения, так и роста кальцита с увеличением концентрации хелатанта (**табл. 2** и **рис. 6**). При этом на основе значений, найденных в литературе или измеренных напрямую в экспериментах, можно сделать вывод, что чем больше константа устойчивости комплекса K_{aff} по сравнению с адсорбционной, тем более данный хелатирующий агент склонен ускорять скорость деформации за счет увеличения растворимости карбоната кальция.

Таблица 2 – Константы (л/моль) адсорбционной активности $A_{адс}$ и устойчивости хелатных комплексов K_{aff} исследуемых хелатантов.

Хелатант	$\log A_{адс}$	$\log K_{aff}$
ЭДТА	2,5	10,6
Трилон А	3,2	7,6
ОЭДФ	6,0	4,1

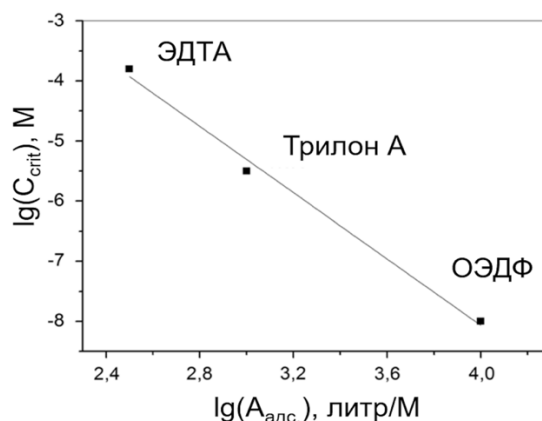


Рисунок 6. Зависимость критической концентрации C_{crit} хелатанта от его константы адсорбционной активности.

3.2.2.2. Влияние оксиэтилидендифосфоновой и нитрилотриуксусной кислот на рост кристаллов карбоната кальция

В работе было изучено влияние добавок хелатантов на скорость растворения и роста кристаллов карбоната кальция в отсутствие приложенных механических напряжений.

Синтез карбоната кальция проводили по реакции: $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2\text{NaNO}_3$. Концентрация растворов нитрата кальция и карбоната натрия составляла 1 М и 0,1 М соответственно, температура синтеза 43°C, скорость смешения 1 мл/мин. В результате получали осадок карбоната кальция в виде кальцита, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом. При проведении синтеза в присутствии хелатанта (ОЭДФ или Трилона А) его добавляли к карбонату натрия. Полученные осадки отфильтровывали, промывали и сушили в эксикаторе при комнатной температуре. Как для ОЭДФ, так и (в меньшей степени) для НТА было обнаружено увеличение дисперсности осаждаемого карбоната кальция с ростом концентрации хелатанта (рис. 7 а, б), при этом рентгеноструктурный анализ выявил, что, начиная с концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ М, ОЭДФ стабилизирует менее устойчивые кристаллические модификации – арагонит и ватерит, вплоть до полного исчезновения кальцитовой фазы при концентрации хелатанта, равной 10^{-2} М (табл. 3). При этом карбонат кальция образовывал устойчивую гелеобразную структуру.

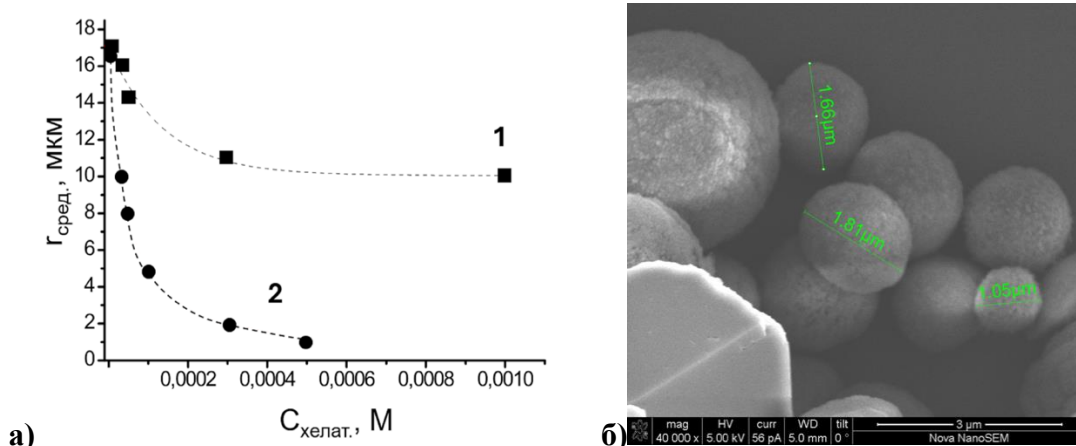


Рисунок 7. Зависимость среднего радиуса частиц CaCO_3 , синтезированного в присутствии Трилона А «1» и ОЭДФ «2» от концентрации добавок (а) и СЭМ-изображение образца карбоната кальция, осажденного в присутствии 10^{-3} М ОЭДФ (б).

Образец, полученный при концентрации ОЭДФ 10^{-4} М, содержащий больше всего кальцитовой фазы в смеси с другими, представляет собой просто смесь частиц различных кристаллических модификаций (рис. 8, а). СЭМ-изображения позволяют отлично разобрать и ватеритовые сферы, и ромбоэдры кальцита (рис. 8, б), и даже частицы со смешанной морфологией (рис. 8, с)². Все наблюдаемые изменения в дисперсности и морфологии частиц карбоната кальция, осаждаемого в присутствии ОЭДФ, отражают именно то, что в том или ином виде уже было описано в литературе. Адсорбция хелатирующего агента блокирует центры роста на поверхности образующихся частиц, замедляя их рост и стабилизируя неустойчивые полиморфные модификации.

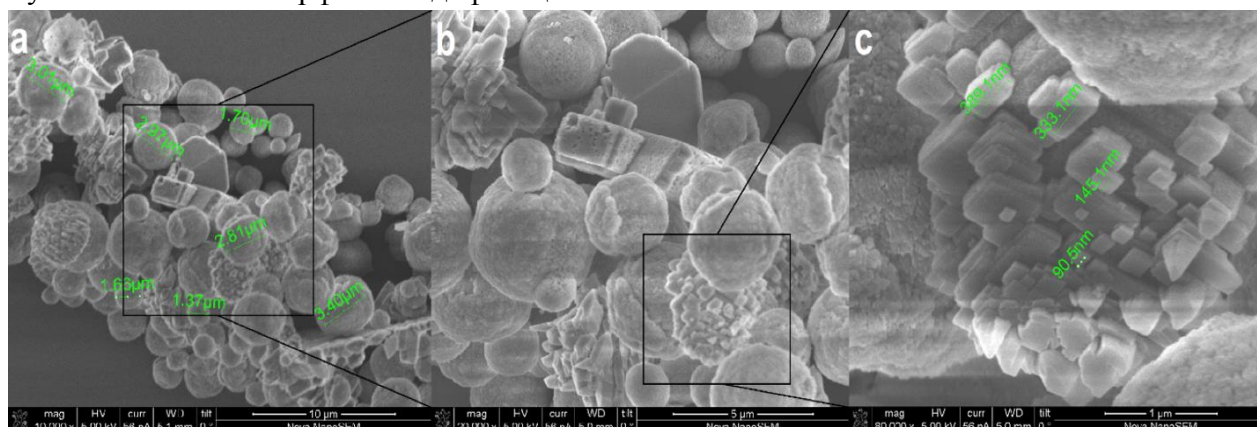


Рисунок 8. СЭМ-изображение образца карбоната кальция, осажденного в присутствии 10^{-4} М ОЭДФ.

Таблица 3 – Влияние концентрации ОЭДФ на характеристики образующихся частиц CaCO_3 , краевого угла раствора на монокристалле кальцита и величину межфазной энергии кристаллов карбоната кальция на границе с маточным раствором $\sigma_{\text{T-Ж1}}$.

С _{ОЭДФ} , М	<i>r</i> , мкм	<i>cos</i> Θ	Модификации	$\sigma_{\text{T-Ж1}}$, мДж/м ²
0	18	0,6	К	350
10^{-6}	17	0,66	К	316
10^{-5}	10	0,75	К	312
10^{-3}	2,5	0,83	К, А, В	307
10^{-2}	0,025	0,84	А, В	306

Адсорбция хелатирующего агента может вызывать уменьшение среднего радиуса частиц или вследствие облегчения нуклеации частиц (из-за уменьшения межфазной поверхностной энергии на границе с маточным раствором), или вследствие замедления роста частиц. Были измерены краевые углы Θ избирательного (в среде гептана) смачивания монокристалла кальцита насыщенным водным раствором CaCO_3 с добавками ОЭДФ различных концентраций; межфазное натяжение $\sigma_{\text{Ж1-Ж2}}$ на границе гептана с теми же растворами было определено методом висящей капли. Оказалось, что величина $\sigma_{\text{Ж1-Ж2}}$ сохраняет постоянное значение во всем интервале измеренных концентраций ОЭДФ и составляет 52 ± 1 мДж/м². Оксиэтилидендифосфоновая кислота нерастворима в гептане, поэтому межфазную энергию на границе кальцит – гептан можно считать во всем интервале

² Автор выражает благодарность к.х.н. С.А. Сколову за помощь в исследовании морфологии частиц карбоната кальция методом СЭМ.

концентраций ОЭДФ постоянной и достаточно близкой к величине 350 мДж/м², измеренной на границе кальцит – воздух. Расчет, проведенный по уравнению Юнга

$$\sigma_{Т-Ж1} = \sigma_{Т-Ж2} - \cos\Theta \cdot \sigma_{Ж1-Ж2} \quad (10)$$

показывает, что величина межфазной энергии кристаллов карбоната кальция на границе с маточным раствором $\sigma_{Т-Ж1}$ снижается весьма незначительно. Это позволяет сделать вывод, что основной причиной высокой дисперсности осадка является замедление скорости роста, вызванное адсорбцией ОЭДФ.

3.2.2.3. Влияние ОЭДФ на скорость растворения кальцита

Измерялась скорость растворения монокристаллов исландского шпата в потоке раствора СаСО₃. Степень недосыщения была постоянна и равна 0,1. Концентрация ОЭДФ в растворе варьировалась от 10⁻⁸ до 10⁻³ М. В отсутствие хелатанта скорость растворения оказалась близкой к 0,3·10⁻¹¹ моль/см²/с, что соответствует данным по скорости растворения кальцита, приводимым в литературе. Было обнаружено, что с ростом концентрации ОЭДФ растворение существенно замедляется, практически вплоть до полной остановки (рис. 9).

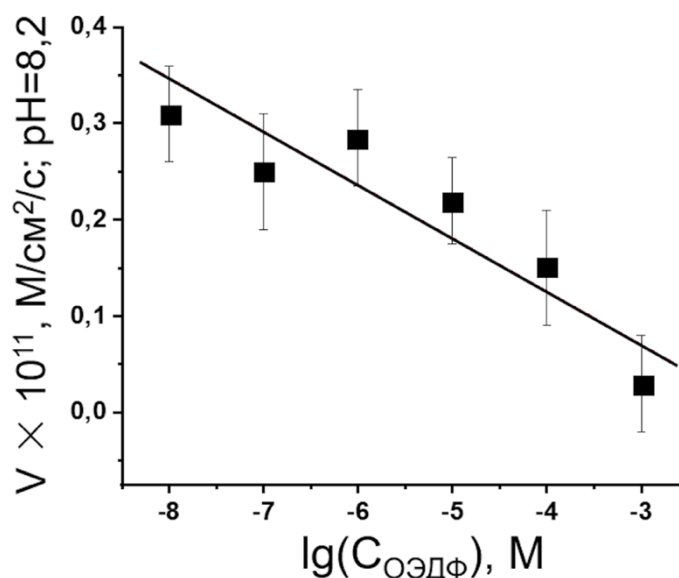


Рисунок 9. Зависимость скорости растворения кальцита от концентрации ОЭДФ.

3.2.2.4. Прямое измерение адсорбции нитрилтриуксусной кислоты

Прямое измерение адсорбции нитрилтриуксусной кислоты с введенной в нее тритиевой меткой³ из водных растворов на синтезированном кальците (средний размер частиц 18±5 мкм, удельная поверхность 2±0,5 м²) позволило рассчитать степень заполнения поверхности исходя из величины посадочной площадки молекулы НТА, равной 1,15 нм².

³ Автор выражает благодарность к.х.н. Г.А. Бадуну и д.х.н. М.Г. Чернышевой за помощь в исследовании адсорбции нитрилтриуксусной кислоты на карбонате кальция методом введения радиоактивной тритиевой метки.

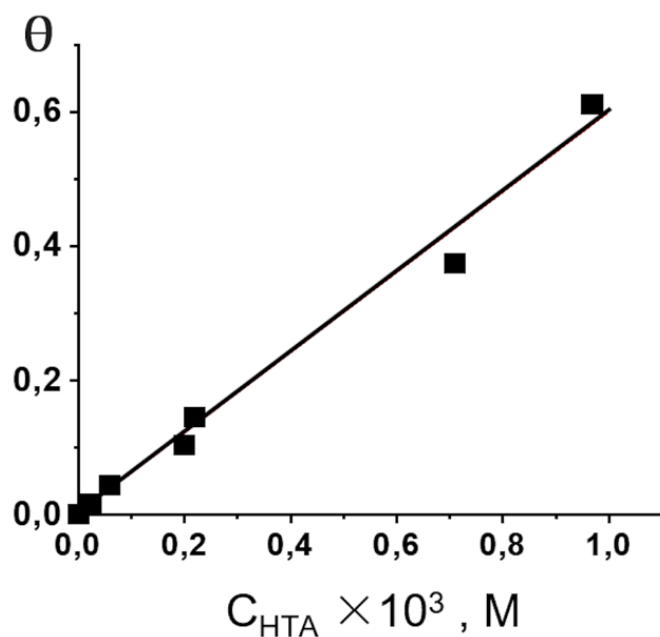


Рисунок 10. Изотерма адсорбции Трилона А на порошке кальцита с удельной поверхностью $2 \pm 0,5 \text{ м}^2$.

На основании предположений о влиянии адсорбции на скорости растворения и деформации, степень заполнения поверхности θ кальцита адсорбированными молекулами можно рассчитать по данным о замедлении скорости этих процессов по формуле

$$\theta = I - v/v_0, \quad (11)$$

где v и v_0 – скорости деформации или растворения в присутствии или в отсутствие адсорбата, соответственно. Как следует из **рисунка 11**, величины θ , рассчитанные на основании прямых измерений адсорбции (для НТА), скоростей растворения (для ОЭДФ) и скоростей деформации в их присутствии хорошо коррелируют между собой. Таким образом, можно заключить, что замедление деформации (как при прессовании порошка, так и при индентировании кристаллов) в присутствии хелатантов происходит за счет адсорбции их молекул на поверхности кальцита.

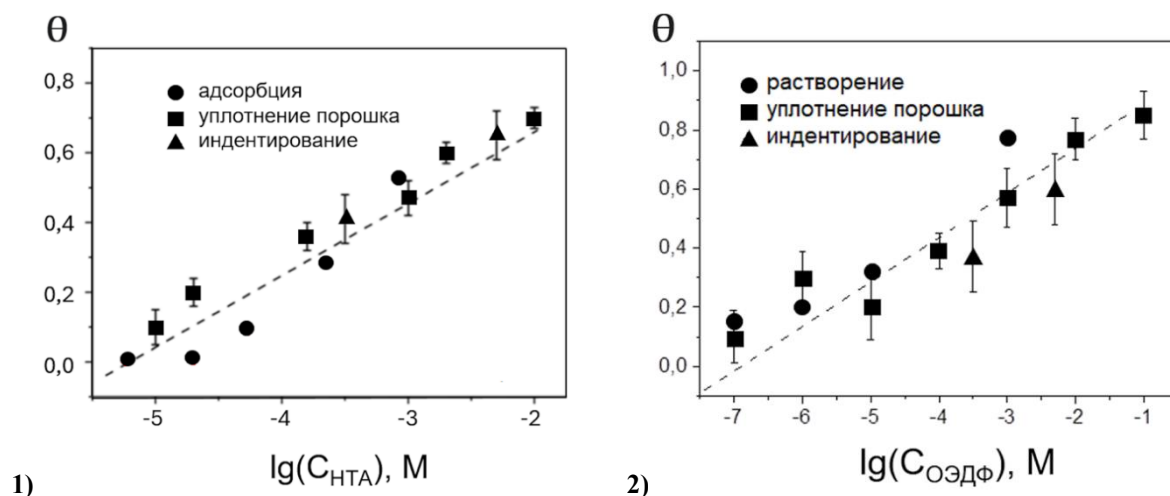


Рисунок 11. Степень заполнения поверхности порошка кальцита в присутствии НТА (1) и ОЭДФ (2), рассчитанная по измерениям адсорбции (●), скорости растворения (●), скоростям компактирования порошка (■) и индентирования (▲).

3.2.3. Влияние ПАВ на деформацию карбоната кальция

Среди поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться на кальците, нами был выбран N-цетилпиридиний хлористый (ЦПХ). Выбор данного поверхностно-активного вещества был сделан с учетом ряда преимуществ, которыми обладают катионные ПАВ при нефтедобыче (в частности, при кислотной обработке карбонатного пласта).

Адсорбция определялась по изменению концентрации ЦПХ после адсорбции раствора на порошке кальцита, измеренной спектрофотометрическим методом (**рис. 12, кривая 1**). В том же диапазоне исследуемых концентраций ПАВ измерялся дзета-потенциал частиц кальцита (**рис. 12, кривая 2**), выдержанных в растворах ЦПХ в насыщенном растворе CaCO_3 при pH 8,2.

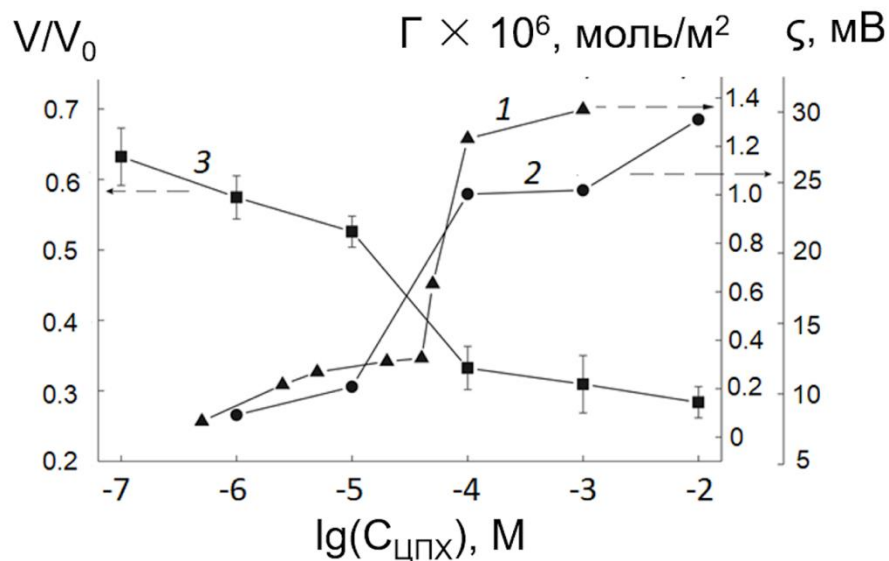


Рисунок 12. Зависимости адсорбции ЦПХ на поверхности порошка кальцита «1», дзета-потенциала поверхности «2» и относительной скорости v/v_0 компактирования порошка «3» от концентрации ПАВ.

Увеличение адсорбции ЦПХ на поверхности порошка, сопровождающееся резким увеличением дзета-потенциала частиц в той же области концентраций ПАВ, свидетельствует об образовании бислоя ПАВ на поверхности, что неоднократно отмечалось рядом авторов, исследовавших адсорбцию ЦПХ, в частности, на карбонате кальция. Формирование такого слоя приводит к резкому замедлению скорости деформации. Доля заполненной поверхности θ (**рис. 13**) была рассчитана как из измерений адсорбции с учетом её бислойного характера и величины посадочной площадки молекулы ЦПХ, равной 0,46 нм², так и из данных об относительном уменьшении скорости деформации при увеличении концентрации ПАВ по формуле (11).

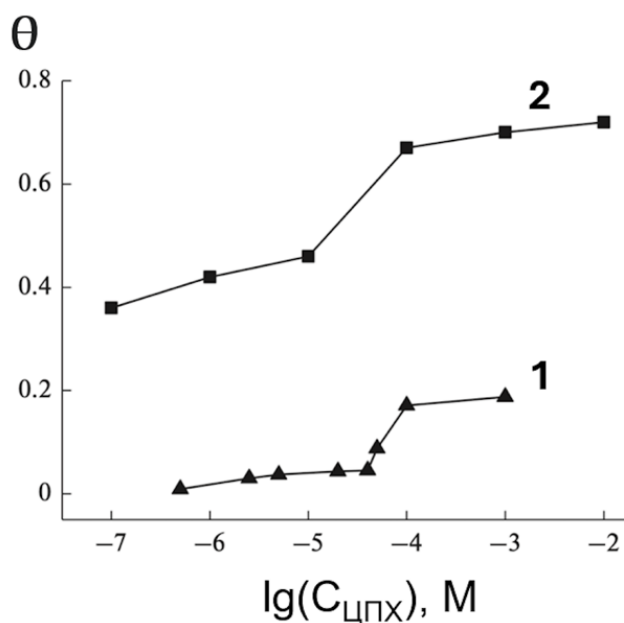


Рисунок 13. Степень заполнения поверхности θ , занятая адсорбированными молекулами ЦПХ, рассчитанная из измерений адсорбции «1» и по степени замедления компактирования порошка кальцита «2».

Аналогичные формы представленных концентрационных зависимостей подтверждают роль адсорбции ПАВ на кальците как фактора, замедляющего процесс РП. Вместе с тем значительное различие абсолютных величин θ , рассчитанных по адсорбции на единицу поверхности порошка и по скорости ползучести, говорит о том, что для замедления растворения находящегося под напряжением материала достаточно блокировки не всей поверхности, а определенной доли активных центров (выходы дислокаций, перегибы на ступенях роста и т.д.).

3.2.4. Влияние гуминовых веществ на деформацию карбоната кальция

Изучение рекристаллизационной ползучести как естественного процесса деформации карбонатов невозможно без рассмотрения влияния природных гуминовых веществ, повсеместно встречающихся в грунтовых водах и поровой жидкости. Существуют работы, в которых показано, что примеси гуминовых кислот и их солей могут значительно снижать как скорость растворения, так и скорость осаждения кальцита, особенно при высоких значениях pH. Этот эффект авторы объясняют блокировкой поверхности кальцита в результате адсорбции на ней соли гуминовой кислоты. Таким образом, речь идет о той же самой адсорбционной активности растворенного в поровой жидкости вещества, способного ингибировать процессы растворения и осаждения карбоната кальция.

В серии экспериментов по компактированию порошка кальцита в присутствии растворов гумата калия Сахалинского в концентрациях, типичных для почвенных вод, была получена следующая концентрационная зависимость относительной скорости деформации (рис. 14, кривая 1). При росте концентрации гумата калия вплоть до 10^{-4} г/100 г раствора наблюдается замедление скорости деформации, после чего присутствует незначительное ускорение.

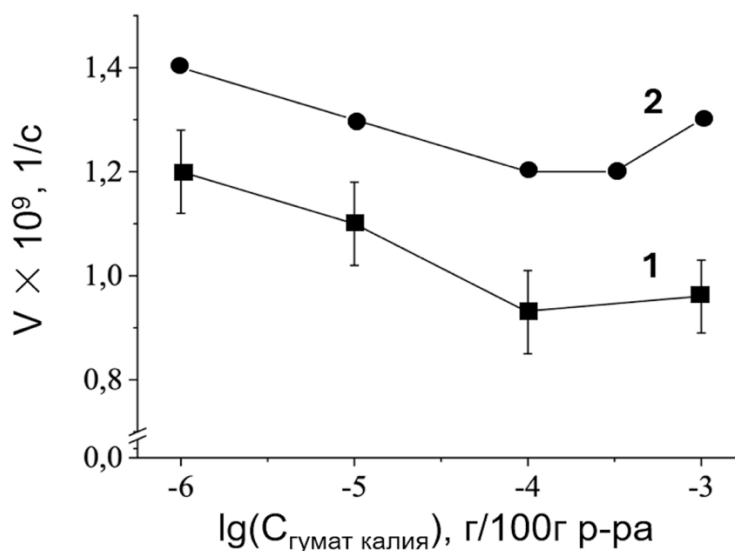


Рисунок 14. Зависимость скорости уплотнения порошка кальцита от концентрации гумата калия Сахалинского в поровом растворе: «1» – эксперимент, «2» – расчет.

Используя значения приводимых в литературе констант скоростей растворения и растворимости кальцита в присутствии гумата калия (табл. 4) в диапазоне pH 8,5–8,65, нами был проведен расчет скоростей деформации по формуле (7).

Таблица 4 – Скорости растворения CaCO_3 в зависимости от концентрации гумата.

$C_{\text{humics}}, \text{ мг/л}$	0,01	0,1	1	3	10
$r, \text{ М} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot 10^{12}$	1,83	1,61	1,54	1,55	1,71

Сравнение расчетных и экспериментальных скоростей деформации представлено на рисунке 14. Очевидно, что действие гумата калия Сахалинского аналогично действию синтетических хелатантов. Ввиду повсеместного присутствия гуминовых веществ в природных водах вопрос об их влиянии на процесс консолидации карбонатов требует подробного исследования.

Выводы

1. Впервые изучено влияние широкого спектра органических агентов на рекристаллизационную ползучесть карбоната кальция и количественно доказано, что замедление деформации по данному механизму полностью определяется долей занятой агентом поверхности материала.
2. Предложена модель, позволяющая прогнозировать влияние вводимых в поровый раствор адсорбционно-активных добавок, а также уравнения для теоретической оценки скорости компактирования порошка кальцита под действием приложенных механических напряжений в присутствии добавок. Экспериментальные данные подтверждают адекватность модели и предложенных уравнений.
3. Впервые установлено, что введение в поровый раствор хелатирующих агентов может в зависимости от их концентрации ускорять (за счет образования хелатных комплексов в растворе) или замедлять (за счет их адсорбции на поверхности) процесс рекристаллизационной ползучести карбоната кальция. Концентрация, при которой происходит инверсия действия хелатанта, зависит от соотношения его констант устойчивости и адсорбционной активности.
4. Впервые на основании оценок межфазной энергии на границе карбонат кальция – маточный раствор показано, что существенное уменьшение размеров образующихся частиц от 18 мкм до 0,025 мкм по мере роста концентрации ОЭДФ от 10^{-6} до 10^{-2} М в растворе связано с замедлением роста кристаллов, а не с облегчением процесса нуклеации.
5. Установлено, что при напряжениях ниже предела текучести единственным механизмом деформации карбоната кальция в присутствии собственного насыщенного водного раствора является рекристаллизационная ползучесть, и ее скорость определяется как скоростью растворения вещества под действием приложенных механических напряжений, так и скоростью диффузии растворенного вещества, т.е. процесс деформации карбоната кальция без добавок протекает в смешанном режиме.

Список публикаций по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базах данных Web of Science, Scopus, RSCI и рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 1.4.10. – Коллоидная химия:

1. Газизуллин И.Ф., **Симонов Я.И.**, Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. / Деформация кальцита в присутствии воды // Коллоидный журнал. — 2015. — Т. 77, № 5. — С. 588–592. **ИФ РИНЦ 1.57**, объём 0.48 п.л., личный вклад автора 50%.
Перевод: Gazizullin I.F., **Simonov Y.I.**, Skvortsova Z.N., Traskin, V.Y. / Calcite deformation in the presence of water // Colloid Journal. — 2015. — V. 77. — P. 577–581. **SJR (Scopus) 0.22**, объём 0.48 п.л., личный вклад автора 50%.
2. **Симонов Я.И.**, Соколов С.А., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. / Синтез наночастиц карбоната кальция в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология. — 2017. — Т. 60, № 8. — С. 96–99. **ИФ РИНЦ 1.62**, объём 0.29 п.л., личный вклад автора 50%.
3. Скворцова З.Н., Траскин В.Ю., Породенко Е.В., **Симонов Я.И.** / Роль рекристаллизационной ползучести в диагенезе карбонатных отложений: теория и лабораторное моделирование // Коллоидный журнал. — 2018. — Т. 80, № 1. — С. 3–16. **ИФ РИНЦ 1.57**, объём 1.32 п.л., личный вклад автора 40%.
Перевод: Skvortsova Z.N., Traskin V.Y., Porodenko V.Y., **Simonov Y.I.** / The role of pressure solution in diagenesis of carbonate deposits: Theory and laboratory simulation (review) // Colloid Journal. — 2018. — Vol. 80, № 1. — P. 1–13. **SJR (Scopus) 0.22**, объём 1.32 п.л., личный вклад автора 40%.
4. Traskin V.Y., Skvortsova Z.N., Badun G.A., Chernysheva M.G., **Simonov Y.I.**, Gazizullin I.F. / Inhibiting effect of additives on pressure solution of calcite. // Journal of Materials Engineering and Performance. — 2018. — V. 27. — P. 5018-5022. **SJR (Scopus) 0.55**, объём 0.58 п.л., личный вклад автора 50%.
5. **Симонов Я.И.**, Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. / Замедление деформации кальцита в присутствии цетилпиридиния хлорида // Коллоидный журнал. — 2019. — Т. 81, № 5. — С. 613–616. **ИФ РИНЦ 1.57**, объём 0.29 п.л., личный вклад автора 50%.

Прочие публикации

1. **Симонов Я.И.**, Газизуллин И.Ф., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. / Скорость деформации кальцита в присутствии хелатирующих агентов // Известия Уфимского научного центра РАН. — 2014. — Т. 3. — С. 57–59. Объём 0.21 п.л., личный вклад автора 50%.
2. **Симонов Я.И.**, Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. / Деформация порошка кальцита в присутствии водных растворов различного состава // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. — 2020. — № 12. — С. 875–884. Объём 0.66 п.л., личный вклад автора 50%.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н., профессору Скворцовой Зое Николаевне, д.х.н., доценту Левачеву Сергею Михайловичу и к.х.н. Проценко Павлу Валерьевичу за помощь на пути выполнения диссертационной работы.

Список используемых сокращений

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

РП – рекристаллизационная ползучесть

ОЭДФ – оксиэтилидендифосфовая кислота

НТА – нитрилотриуксусная кислота

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ЦПХ – N-цетилпиридиния хлорид