

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

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)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук

Скворцова Зоя Николаевна

Москва – 2025

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Введение</i>	4
1. Обзор литературы	9
1.1 Адсорбционное пластифицирование как форма проявления эффекта Ребиндера	9
1.1.1 Механизмы пластического течения твердых тел в отсутствие поверхностно-активных сред	9
1.1.2 Влияние адсорбционно-активных сред на пластическое течение твердых тел	11
1.2 Рекристаллизационная ползучесть	12
1.2.1 Термодинамический аспект образования жидких межзеренных прослоек	13
1.2.2 Механизм рекристаллизационной ползучести	14
1.2.3 Лимитирующие стадии процесса рекристаллизационной ползучести	16
1.2.4 Условие связности зернограницных жидких прослоек	18
1.2.5 Структура жидких межзеренных прослоек	19
1.2.6 Методы исследования рекристаллизационной ползучести	22
1.3 Влияние состава жидкой фазы на скорость растворения и роста кристаллов карбоната кальция	25
1.3.1 Влияние ионов металлов на растворение и осаждение карбоната кальция	25
1.3.2 Влияние ортофосфат-ионов на растворение и осаждение карбоната кальция	26
1.3.3 Влияние хелатирующих агентов на растворение и осаждение карбоната кальция	27
1.3.4 Модели, описывающие замедление роста/растворения кристаллов в результате адсорбции.....	31
1.4 Влияние добавок на рекристаллизационную ползучесть	35
1.4.1 Влияние добавок на рекристаллизационную ползучесть карбоната кальция.....	37
1.5 Актуальность изучения рекристаллизационной ползучести карбонатов	40
1.5.1 Секвестирование антропогенного диоксида углерода	40
1.5.2 Оценка пористости карбонатных пластов и ее изменения в ходе рекристаллизационной ползучести при секвестировании CO ₂	42
1.5.3 Аспекты защиты памятников культуры и искусства.....	43
2 Экспериментальная часть	46
2.1 Материалы	46
2.1.1 Порошок CaCO ₃	46
2.1.2 Поликристаллический CaCO ₃ (метаморфизованный известняк)	46
2.1.3 Монокристаллы CaCO ₃	47
2.1.4 Осаждаемый CaCO ₃	47
2.1.5 Среды механических испытаний	47
2.2 Методики экспериментов и аналитические приборы	49
2.2.1 Механические испытания образцов	49
2.2.2 Прессование порошка CaCO ₃	49
2.2.3 Индентирование метаморфизованного CaCO ₃	50
2.2.4 Синтез карбоната кальция	53
2.2.6 Определение размера частиц	54

2.2.7	Определение среднего размера частиц и удельной поверхности порошка кальцита методом седиментационного анализа.....	54
2.2.8	Определение ζ -потенциала частиц кальцита в присутствии ЦПХ.....	55
2.2.9	Определение адсорбции	55
2.2.10	Метод определения скорости растворения CaCO_3 в присутствии хелатирующих агентов	56
2.2.11	Методика определения скорости растворения кальцита в присутствии добавок ОЭДФ различной концентрации.....	57
2.2.12	Определение краевых углов смачивания.....	58
2.2.13	Рентгенофазовый анализ карбоната кальция.....	59
2.2.14	Исследование свойств геля карбоната кальция.....	59
3	<i>Результаты и их обсуждение</i>	60
3.1	Механизмы деформации кальцита	60
3.1.1	Индентирование моно- и поликристаллов кальцита	60
3.1.2	Компактирование порошков кальцита.....	64
3.2	Влияние состава жидкой фазы на рекристаллизационную ползучесть кальцита.....	70
3.2.1	Влияние ионов Mg^{2+} на рекристаллизационную ползучесть кальцита	70
3.2.2	Влияние хелатантов на рекристаллизационную ползучесть кальцита	73
3.2.3	Влияние поверхностно-активных веществ на рекристаллизационную ползучесть кальцита	99
3.2.4	Влияние гуминовых веществ на рекристаллизационную ползучесть кальцита	102
4.1	Итоги выполненного исследования	105
4.2	Выводы	105
4.3	Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы	106
	<i>Список используемых сокращений.....</i>	<i>108</i>
	<i>Список литературы</i>	<i>109</i>

Введение

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 оксиэтилендифосфоновой 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 оксиэтилендифосфоновой кислоты, этилендиаминтетрауксусной кислоты и нитрилтриуксусной 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 прослоек 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 участия 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 «Euroomat-2017» (Солоники, 2017); II Всероссийской научной конференции (с международным участием) "Актуальные проблемы адсорбции и катализа" (Плѣс, 2017); XXVIII симпозиуме по реологии (Вороново, 2016); Всероссийской научной конференции "Актуальные проблемы адсорбции и катализа" (Плѣс, 2016); IV международной научной конференции «Colloids and Surfaces-2015» (Алматы, 2015); XXI Всероссийской конференции «Структура и динамика молекулярных систем» (Яльчик, 2014).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей, из них 5 в рецензируемых научных журналах, индексируемых в базе ядра РИНЦ «eLibrary» Science Index, 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, 50 формул, 9 таблиц и список литературы из 158 наименований.

1. Обзор литературы

Академик Петр Александрович Ребиндер, создатель новой науки – физико-химической механики твердых тел, – так формулировал ее задачи: «Они сводятся к изучению физико-химических закономерностей и механизмов деформационных процессов и разрушения твердого тела (в зависимости от состава и структуры, влияния температуры и внешней среды) и процессов структурообразования (развитие пространственных структур, образующих твердое тело с заданными механическими свойствами)» [1]. В работах П.А. Ребиндера и его школы при изучении механических свойств твердых тел как в процессе их деформации и разрушения, так и в процессе структурообразования, основное внимание уделяется влиянию внешней среды, способной значительно снижать поверхностную энергию на границе раздела фаз. Результатом такого снижения является облегчение образования новой поверхности, что может способствовать разрушению твердого тела - уменьшению прочности под действием приложенных напряжений (адсорбционное понижение прочности, АПП) или самопроизвольному диспергированию, происходящему без участия внешних усилий. Кроме того, присутствие адсорбционно-активной среды также может способствовать пластической деформации твердого тела, сопровождающейся увеличением межфазной поверхности. Все эти явления известны как «эффект Ребиндера», который можно определить как изменение прочностных и деформационных свойств твердых тел при совместном действии адсорбционно-активной среды и напряжений.

Ниже будут рассмотрены возможные механизмы пластического течения твердых тел и влияние жидких сред на величину и скорость деформации.

1.1 Адсорбционное пластифицирование как форма проявления эффекта Ребиндера

1.1.1 Механизмы пластического течения твердых тел в отсутствие поверхностно-активных сред

Деформация твердого тела при напряжениях, меньших предельного напряжения сдвига (предела текучести), является упругой, то есть обратимой, и исчезает при снятии напряжения, что объясняется отсутствием изменений в его внутренней структуре.

Упругое поведение дисперсных систем характеризуется прямой пропорциональной зависимостью приложенного напряжения τ и деформации γ и описывается законом Гука:

$$\tau = G \cdot \gamma \quad (1)$$

где G – модуль сдвига. Однако при рассмотрении механических свойств кристаллических тел удобнее пользоваться законом Гука для растягивающего напряжения P :

$$P = E \cdot \gamma \quad (2)$$

Под действием подобных напряжений в теле происходит накопление упругой энергии с плотностью, равной:

$$W_{упр} = \frac{P^2}{2E} \quad (3)$$

где E – модуль Юнга. В случае отсутствия дефектов, то есть возможных путей диссипации, она будет сохраняться до тех пор, пока напряжение не будет снято.

Пластическое течение возникает в теле тогда, когда величина приложенного напряжения становится равна пределу текучести (величине предельного напряжения сдвига). Для него отсутствует пропорциональность между воздействиями и вызываемыми ими деформациями. Оно, как и вязкое течение, термодинамически и механически необратимо.

Причиной пластического течения твердого тела является совокупность процессов разрыва межатомных связей. В случае кристаллических тел речь идет о передвижении в их объеме особых линейных дефектов структуры – дислокаций. Они представляют собой смещение кристаллической структуры на одно межатомное расстояние и отделяют ту часть кристалла, где такое смещение уже произошло, от части, где еще нет. Движение дислокаций – процесс сдвига решетки вдоль плоскости скольжения.

Механизмы деформации, основанные на скольжении дислокаций, могут быть весьма эффективными при относительно низких температурах и могут обеспечивать высокую скорость пластического течения при небольших сдвиговых напряжениях [2]. Скорость пластической деформации, обусловленной скольжением дислокаций, описывается формулой Орована [3]:

$$\dot{\epsilon} = \bar{v} \cdot b \cdot \bar{\rho} \quad (4)$$

где \bar{v} – средняя скорость движения дислокаций, b – вектор Бюргерса, $\bar{\rho}$ – средняя плотность дислокаций.

При высоких температурах преобладающими механизмами ползучести становятся процессы диффузионной миграции атомов в направлении, определяемом приложенными напряжениями. В зависимости от природы диффундирующих кинетических единиц и от локализации диффузионного пути в структуре твердого тела принято различать ползучесть: по Наббаро-Херрингу (вакансионная ползучесть); по Коблу (контролируемая диффузией по границам зерен); по Вертману

(неконсервативное движение дислокаций).

Движение дислокаций – основная причина деформации ионных кристаллов в отсутствие жидких сред, что подтверждается серией работ, посвященных изучению механического поведения хлорида натрия. Следует отметить, что галогениды щелочных металлов в целом являются довольно пластичными материалами, однако проявлению их пластичности мешают дефекты поверхности, например микротрещины, являющиеся концентраторами напряжения. Удаление их с поверхности монокристалла, например, при растворении его внешнего слоя, значительно увеличивает его пластичность: монокристалл NaCl после растворения внешнего слоя разрушался при напряжении $1,6 \cdot 10^9 \text{ Н/м}^2$, в то время как кристалл с поверхностными дефектами – при напряжении $4,5 \cdot 10^6 \text{ Н/м}^2$. Данный эффект был открыт советским ученым и академиком Абрамом Федоровичем Иоффе в 1924 году и с тех пор носит его имя [4].

1.1.2 Влияние адсорбционно-активных сред на пластическое течение твердых тел

Поскольку как краевые, так и винтовые дислокации являются границами между сдвинутой и несдвинутой частями кристалла (область незавершенного сдвига) или нарушениями правильности структуры вдоль некоторой линии, которая не может оборваться внутри кристалла, дислокационные механизмы деформации всегда сопровождаются образованием новой поверхности. Таким образом, понижение поверхностной энергии твердого тела за счет действия адсорбционно-активной среды неизбежно ведет к облегчению скольжения дислокаций и ускорению пластического течения.

Влияние среды на пластичность ионных кристаллов анализируется в работе Вествуда [5]. Было показано, что микротвердость высушенных кристаллов MgO, LiF, KBr, находящихся под слоем толуола, со временем не изменяется; однако при выдерживании образцов во влажном воздухе она значительно уменьшается. Зависимость твердости от нагрузки (или от глубины проникновения индентора) показывает, что уменьшение твердости под действием воды ограничено поверхностным слоем толщиной не более 3 мкм. При дальнейшем индентировании эффект исчезает, так как выход дислокаций является поверхностным дефектом, и при переходе в объем кристалла перестает играть роль.

Более чувствительной характеристикой пластичности материала, чем численное значение твердости, является подвижность дислокаций (расстояние, проходимое дислокациями вокруг отпечатка индентора) [5]. В качестве объектов исследования были выбраны монокристаллы LiF и MgO. Было показано, что размер розеток травления влажного LiF, измеренный после укола

индентора, примерно в 1.5 раза больше, чем для сухого кристалла. Кроме того, скорость распространения ямок травления зависит от состава водной фазы: может наблюдаться как ускорение движения дислокаций, так и их «блокировка» в зависимости от знака присутствующих в растворе ионов или комплексов.

В работах Савенко и Щукина [6] было проведено исследование влияния воды на длину пробега поверхностных полупетель дислокаций в ионных кристаллах. С этой целью были измерены длины лучей краевых и винтовых дислокационных полупетель, возникающих в розетках укола при микроиндентировании поверхности (100) монокристаллов LiF и NaCl в инертной среде (обезвоженном гептане) и в условиях адсорбции воды. Обнаружено, что вода не оказывает влияния на длину пробега краевых дислокационных полупетель, движение которых не приводит к созданию новой поверхности. Вместе с тем, установлено, что длина пробега винтовых дислокационных полупетель, расширение которых сопровождается возникновением новой поверхности, увеличивается в присутствии воды в случае, когда адсорбция воды на поверхности ионного кристалла вызывает сильное снижение его поверхностной энергии. В соответствии с этим, эффект наблюдается на монокристаллах хлорида натрия (поверхностная энергия в присутствии воды снижается примерно в 3 раза) и в гораздо меньшей степени выражен для фторида лития (снижение поверхностной энергии – на 30%). Таким образом, было доказано, что наблюдаемое облегчение пластического течения следует считать результатом снижения потенциального барьера, который преодолевается дислокациями при перемещении точек их выхода на поверхность кристалла. Понижению свободной поверхностной энергии при адсорбции поверхностно-активных молекул отвечает уменьшение работы, затрачиваемой на образование новой поверхности.

Подобные эффекты пластифицирования в присутствии поверхностно-активных сред наблюдались и на металлах. Так, при растяжении монокристаллов олова в присутствии олеиновой кислоты обнаружилось значительное облегчение пластической деформации, проявляющееся в измельчении пачек скольжения, увеличении скорости ползучести при постоянной нагрузке и понижении порога текучести при постоянной скорости деформирования. Причина эффекта – облегчение образования новой поверхности в присутствии поверхностно-активной среды [7, 8].

1.2 Рекристаллизационная ползучесть

Изменение деформационных свойств твердых тел при совместном действии адсорбционно-активной среды и напряжений происходит в процессе, называемом рекристаллизационной

ползучестью («solution-precipitation creep» или «pressure solution»). В соответствии с определением эффекта Ребиндера, это явление можно рассматривать как одну из его форм. Адсорбционная активность среды обеспечивает самопроизвольное проникновение жидкости вдоль границ зерен в поликристаллах или порошках и термодинамическую устойчивость образующихся прослоек жидкой фазы. Помимо адсорбционной активности, для проявления рекристаллизационной ползучести (РП) требуется растворимость (хотя бы незначительная) вещества в контактирующей с ним жидкости.

1.2.1 Термодинамический аспект образования жидких межзеренных прослоек

Термодинамическое условие образования жидкой прослойки на межзеренной границе было сформулировано Дж. Гиббсом как условие несращивания двух кристаллов в насыщенном растворе [9]. Такое внедрение возможно, если при замене границы между зернами (γ - z) поверхностями контакта зерен m_1 и m_2 с внедрившейся жидкостью ($ж$) свободная энергия системы уменьшается:

$$\sigma_{z-z} > \sigma_{m_1-ж} + \sigma_{m_2-ж} \quad (7)$$

В тех случаях, когда можно пренебречь разницей межфазных энергий по разные стороны жидкой прослойки, обусловленной различием ориентаций, фазового состояния или химического состава зерен, условие Гиббса-Смита приобретает вид:

$$\sigma_{z-z} > 2\sigma_{m-ж} \quad (8)$$

Образование каналов, заполненных жидкостью, вдоль трехгранных стыков может происходить при выполнении условия:

$$\sigma_{z-z} > \sqrt{3}\sigma_{m-ж} \quad (9)$$

Наличие внутренних напряжений в поликристалле повышает вероятность проникновения жидкости по границам зерен, так как в этом случае пропитываются границы, отвечающие обобщенному условию Смита [10]:

$$\sigma_{z-z} + \sigma^* > 2\sigma_{m-ж} \quad (10)$$

где σ^* – упругая энергия добавочных напряжений.

По приближенным оценкам, для тел с ионным строением среднее значение энергии границ зерен составляет около половины свободной поверхностной энергии. Соотношение между σ_{m-z} и $\sigma_{m-ж}$ можно определить по данным о смачивании или из измерений прочности (которая, по сути, является напряжением разрушения P_p) сухих и смоченных жидкостью образцов [10].

Для твердого тела, содержащего сквозную трещину, Гриффитсом, с учетом определенных

допущений о величине удельной объемной энергии упругой деформации, был выведен критерий хрупкого разрушения:

$$P_p^2 = (2E\sigma/\pi l)^{1/2} \quad (11)$$

где σ – работа образования единицы новой поверхности (поверхностная энергия), l – полудлина трещины. Из критерия Гриффитса следует, что $P_p^2 \sim \sigma$. С учетом этой пропорциональности, из уравнения Юнга-Лапласа для краевых углов и соотношения (8) видно, что тенденцию к проявлению зернограничной проницаемости следует ожидать для систем твердое тело – жидкость, для которых характерно: 1) как минимум двукратное снижение прочности и 2) нулевой краевой угол, то есть полное смачивание внешней поверхности (растекание).

При исследовании двухкомпонентных систем (например, смеси мела и глины) отмечается, что интенсивность диффузионного переноса вдоль границ между растворимой и нерастворимой фазами (мел/глина) заметно выше, чем перенос вдоль границ между растворимыми фазами (мел/мел) [11]. Это в конечном счете приводит к образованию слоистых структур, часто наблюдаемых в природе.

1.2.2 Механизм рекристаллизационной ползучести

Под действием напряжения P повышается химический потенциал $\Delta\mu$ твердой фазы $\Delta\mu = \omega P$, где ω – мольный объем твердой фазы.

При увеличении химического потенциала возрастает и растворимость твердого тела в заданных условиях на величину:

$$\Delta c \approx c_o \frac{\Delta\mu}{RT} \quad (12)$$

где c_o – растворимость вещества твердой фазы в жидкости в отсутствие напряжений.

Вопрос о связи величины $\Delta\mu$ с величиной приложенного напряжения рассматривался многими учеными, начиная с Гиббса; обзор существующих представлений дан в книге [12]. Согласно концепции абсолютного химического потенциала, величина $\Delta\mu$ равномерно и значительно увеличивается во всем объеме твердого тела и на всех ограничивающих его поверхностях независимо от их ориентации. Напротив, теория локального химического потенциала, являющаяся сейчас общепризнанной, вытекает из представлений Гиббса о вариации химического потенциала вещества твердого тела вдоль разных граней, на которые оказываются разные нормальные давления.

В свою очередь, из этих представлений следует вывод о вариации растворимости вдоль поверхности одного и того же кристалла. Этот вывод является ключевым для анализа процесса РП.

Наличие градиента концентрации в прослойках между напряженными и ненапряженными гранями зерен приводит к возникновению диффузионного потока и переотложению вещества в ненапряженных участках (рис. 1). Деформация твердого тела происходит в результате массопереноса через жидкие прослойки.

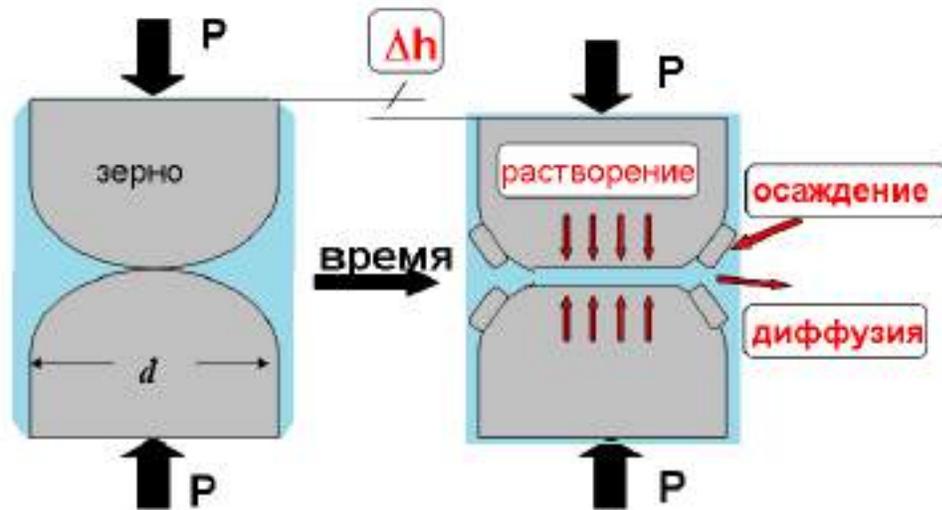


Рисунок 1. Схема процесса рекристаллизационной ползучести.

Идея деформации по механизму рекристаллизационной ползучести («pressure solution») была предложена Сорби еще в 1863 году [13] и затем развита в работах [14, 15, 16, 17, 18]. В рамках этих представлений адекватно описывается деформация твердых тел различной природы, прежде всего соляных пластов и карбонатных пород [19, 20, 21].

Для большого числа пород земной коры межзеренный процесс растворения-переосаждения признается одним из важнейших этапов литификации, компакции, диагенеза и деформации [11, 18, 22]. Вместе с тем, процесс РП должен рассматриваться во взаимодействии другими деформационными явлениями [23]. Так, скольжение по границам зерен может привести к увеличению концентрации напряжений и к образованию микротрещин. Это в свою очередь ведет 1) к уменьшению размеров зерен и 2) к поступлению новых порций жидкости к границам зерен, если эти микротрещины пересекают инклюзии жидкости в теле зерен. Оба этих фактора увеличивают интенсивность РП.

1.2.3 Лимитирующие стадии процесса рекристаллизационной ползучести

Процесс деформации по механизму РП может лимитироваться либо растворением твердого тела и его осаждением – в этом случае говорится, что деформация протекает в граничном режиме, либо скоростью диффузии раствора по градиенту концентрации в жидкой среде – в этом случае говорится, что процесс протекает в диффузионном режиме. На то, какой стадией будет определяться скорость деформации, влияет целый комплекс факторов, среди которых состав жидкой фазы, геометрия межзеренных прослоек, температура и др. Более того, в ходе самой деформации лимитирующая стадия может меняться. Например, в случае возрастания площади контактов по мере уплотнения осадков увеличивается диффузионный путь массопереноса, а, значит, диффузионный режим возобладает над граничным.

Анализ скоростей ползучести для случаев, когда лимитирующей стадией является скорость растворения (осаждения) или скорость диффузии вещества в жидкой прослойке, приводит к разным выражениям. Геометрия рассматриваемой системы также влияет на величину скорости ползучести. Для поликристаллических тел в случае диффузионного контроля скорость ползучести выражается как

$$\dot{\varepsilon} = \frac{D_{ж} c_o \omega \delta P}{RTd^3} \quad (13)$$

а в случае граничного контроля:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\kappa c_o \omega P}{RTd} \quad (14)$$

где c_o и $D_{ж}$ – растворимость и коэффициент диффузии вещества твердой фазы в жидкости, ω – мольный объем, δ – толщина жидкой межзеренной прослойки, d – длина диффузионного пути (для поликристаллов принимается равной размеру зерна), P – приложенное напряжение, κ – константа скорости растворения.

В случае компактирования порошков следует не забывать о постепенном уменьшении пористости. Тогда выражения для диффузионного и граничного режимов должны содержать поправки для величины приложенного напряжения. Авторы работы [16] учитывают этот фактор через изменение эффективного напряжения $Pe = P - \sigma_{тж}/r$ при изменении равновесного порового давления в жидких «карманах», где r – радиус кривизны «кармана».

Учет геометрии образца предлагается и в работе [24], где в случае пористых агрегатов правая

часть уравнения умножается на $1/e_v^a$ (e_v – относительное изменение объема, значение a изменяется от 2 до 4 в зависимости от формы зерна).

Моделирование сминаемого порошка в матрице (с частицами порошка в виде сфер одинакового радиуса), показывает, что величина $a = 3$ в случае диффузионного механизма ползучести, и $a = 1$, если деформация идет в граничном режиме [25].

Линейный вид зависимости скорости деформации от приложенного напряжения был подтвержден для деформации природных и синтетических поликристаллов галита, кварца, гипса, карбонатов, порошков хлоридов и карбонатов калия и натрия [25, 26].

Различный вид зависимости скорости деформации от размера зерна, отвечающий, согласно выражениям (13) и (14), диффузионному и кинетическому режимам, зачастую получается даже при исследовании одной и той же системы в сходных условиях. Так, автор работы [14] при прессовании порошка NaCl наблюдал, что скорость уплотнения порошка пропорциональна размеру зерна в степени -1 , и сделал вывод о кинетическом режиме, в других работах, напротив, для порошков NaCl было получено хорошее согласие эксперимента с моделью диффузионного контроля [16].

Что касается экспериментов с кальцитом, то вывод о гранично-контролируемом режиме РП делается рядом авторов [27, 28, 29], причем в первых двух работах показано, что процесс лимитируется осаждением (а не растворением кристаллов). Результаты других экспериментов [30] показали, что скорость компакции порошка кальцита при относительно небольших деформациях ($<4\%$) определяется скоростью диффузии вдоль жидких прослоек. При деформациях выше 5% скорость падает, и процесс, по мнению авторов, начинает контролироваться скоростью осаждения материала. В подтверждение этого авторы приводят наблюдаемое ими повышение скорости при периодическом «промывании» образца свежим насыщенным раствором, полагая, что такое поведение характерно исключительно для граничного контроля процесса. Результаты экспериментов по индентированию кальцита цилиндрическим индентором привели авторов [31] к заключению, что процесс РП проходит в диффузионном режиме. Кажущееся противоречие с выводами работы [27] они объясняют различием в использованных методах. Максимальная деформация порошка, достигаемая в экспериментах [27], составляет 1.2%, и, следовательно, площадь контакта между зернами мала. Напротив, при относительно большом диаметре индентора (300 мкм), используемого в работе [31], условия массопереноса обеспечивают диффузионный контроль процесса РП. В работах [32, 33] отмечается, что по мере компакции карбонатных отложений изменяется пористость и увеличивается диффузионный путь массопереноса, вследствие чего режим ползучести может измениться с граничного на диффузионный. Скорость осаждения растворенного материала, по-видимому, может лимитировать процесс лишь при дальнейшем

уменьшении порового пространства, когда объемы, в которых происходит осаждение, становятся сопоставимыми с объемами растворения. При уплотнении карбонатных осадков в природных условиях это соответствует поздним стадиям литификации, на которых водный раствор остается в сформировавшейся горной породе в основном в виде прослоек на высокоэнергетических межзеренных границах. Возможно, это объясняет результаты, полученные в работе [30], где при больших степенях деформации процесс начинает лимитироваться скоростью осаждения.

Хорошее объяснение дуализму лимитирующей стадии рекристаллизационной ползучести дает Гратье [33, 34]. Согласно этой работе, лимитирующий режим определяется величиной напряжения, приложенного к образцу: при небольших напряжениях осуществляется массоперенос по градиенту концентрации через не сдавленную жидкость, при увеличении напряжения диффузия вещества происходит через тонкие пленки адсорбирующейся фазы между сдавленными зёрнами. Таким образом, Гратье считает, что лимитирующий режим может меняться в процессе рекристаллизационной ползучести, так как имеет место изменение формы зёрен, величины локального напряжения, пористости образца и пр. Следует отметить, что данное объяснение не является панацеей, так как интервалы рассмотренных напряжений в значительной мере пересекаются.

1.2.4 Условие связности зернограницных жидких прослоек

Обязательным условием проявления рекристаллизационной ползучести является наличие развитой сети жидких прослоек вдоль границ зёрен, при этом при анализе растворения под давлением первостепенную важность приобретает вопрос о возможности транспорта вещества через раствор – о том, насколько доступны для жидкой фазы участки с различными значениями $\Delta\mu$.

Облегчение разрушения и деформации твердых тел в результате образования связной сети жидких прослоек хорошо описано в работах [16, 21]. Однако аспектам, касающимся изменения их транспортных свойств в результате формирования сети каналов массопереноса, посвящено не так много исследований, прежде всего, в области физико-химической геомеханики [35]. Здесь же стоит упомянуть работы, подчеркивающие роль межзеренного массопереноса в динамической рекристаллизации [36], в метаморфических процессах [37], а также в тектонике горных пород [38, 39, 40].

Направленность массопереноса в поле напряжений доказывают исследования микроструктуры деформированных поликристаллов или спрессованных порошков (наблюдаются очевидные доказательства перекристаллизации – понижение пористости, срастание или взаимное

индентирование зерен, образование наростов), а также рекристаллизованная структура соли, деформированной в естественных условиях [41]. Показано, что объемные жидкие включения в дефектах природных кристаллов в процессе деформации локализуются вдоль границ зерен и образуют жидкие прослойки толщиной около 10^{-7} м [41].

1.2.5 Структура жидких межзеренных прослоек

Структура жидких прослоек является важнейшим фактором, определяющим деформацию напряженного пропитанного материала, так как именно она контролирует, с одной стороны, кинетику растворения напряженного материала в местах непосредственного контакта, и, с другой стороны, диффузионный вынос растворенного материала из этих зон. Эта структура служит предметом пристального изучения геологов ввиду значительной степени влияния на закономерности медленной деформации горных пород с жидкими включениями по границам зерен. В литературе рассматриваются 3 модели строения прослоек [42, 43]: А) тонкие пленки, Б) островково-канальная структура и В) зернограничная структура (рис. 2).

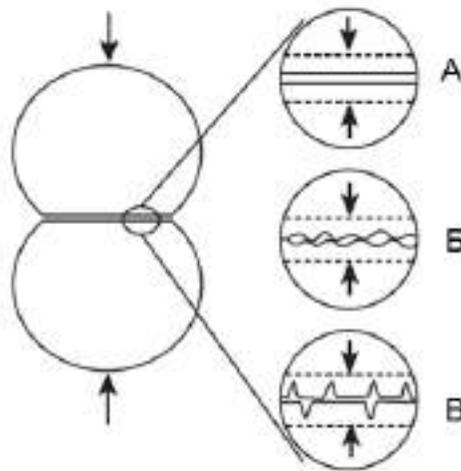


Рисунок 2. Три различные структуры прослоек на границах зерен: «А» – тонкие пленки, «Б» – островково-канальная и «В» – зернограничная структура.

В первом случае тонкая пленка жидкости располагается между двумя плоскими поверхностями зерен, причем структура такой жидкости отличается от обычной, поскольку она может выдерживать напряжения (включая сдвиговые), и, будучи структурированной, снижает диффузионный вынос растворенного вещества. Мнения относительно того, насколько велико это снижение, расходятся. В работе [18] высказывается мнение, что коэффициент диффузии снижается

на пять порядков, в то время как авторы статьи [43] полагают, что коэффициент диффузии меньше объемного на 1–2 порядка. Вместе с тем, согласно работам Н.В. Чураева [44], в прослойках толщиной больше 100 нм коэффициент диффузии и вязкость мало отличаются по величине от объемных значений.

Зернограничная структура предполагает, что существует система микротрещин или границ зерен, ориентированных перпендикулярно поверхности прослойки. К таким дефектам приурочены каналы, заполненные жидкостью, а тонкие пленки располагаются в узких контактах между участками твердых поверхностей. Диффузия в такой структуре значительно выше, чем в протяженных тонких пленках.

Островково-канальная структура в принципе мало отличается от зернограничной. Предполагается, что островки, по которым происходит контакт зерен, разделены заполненными жидкостью каналами. Островки перемещаются со временем вдоль границы зерен (путем разрушения контактов и их восстановления на другом месте); согласно другим работам [45], островки не разрушаются, а деформируются пластически. В целом же структура прослойки остается постоянной.

В отличие от модели А, структуры Б и В имеют шероховатую поверхность. Вопрос в том, насколько различается эта шероховатость (предполагается, что в зернограничной модели формируются заполненные жидкостью «карманы», приуроченные к микротрещинам или к тройным стыкам зерен, в то время как островково-канальная структура предполагает гораздо более сглаженную поверхность). Поверхность с большой шероховатостью предполагает более активную диффузию вдоль границы, что, в случае диффузионно-лимитируемого режима РП, обеспечивает более быструю деформацию.

Множество экспериментов показывает, что значительная шероховатость возникает при приложении нормальных (сжимающих) напряжений [46, 47]. Однако в этих же работах указывается, что шероховатая поверхность может постепенно сглаживаться; другими словами, при определенных условиях структура может эволюционировать. Согласно [48], эволюция межзеренного пространства происходит при взаимодействии между негидростатически напряженным твердым телом и находящейся с ним в механическом равновесии жидкостью. В процессе приложения нормального к границе зерна напряжения изменения в межзеренном пространстве происходят в две стадии. Первый этап приводит к возникновению локализованных участков концентрации напряжений; второй – к быстрому растворению участков с локально повышенными напряжениями. Происходящее локализованное растворение происходит по границам ранее не смоченных участков и таким образом обеспечивает дальнейшее распространение жидкой пленки по всему контакту. Однако, такая пленка нестабильна и может реорганизовываться в процессе растворения под давлением. Похожие

результаты были получены в работе [49], где было показано с применением компьютерного моделирования, что существует переход между тремя основными моделями строения смоченных границ зерен. При приложении напряжения островки (модель Б) разрушаются, и при достижении некоторого критического напряжения возникает зернограничная структура (модель В). Этот процесс происходит достаточно быстро. Однако со временем шероховатость исчезает за счет залечивания «карманов», локализованных вдоль границы, профиль ее уплощается, и граница приближается к первому типу (рис. 3).

Но и такая граница не является стабильной. Если на ней присутствуют микротрещины или дислокации, или она химически неоднородна, она снова может эволюционировать в сторону образования зернограничной структуры.

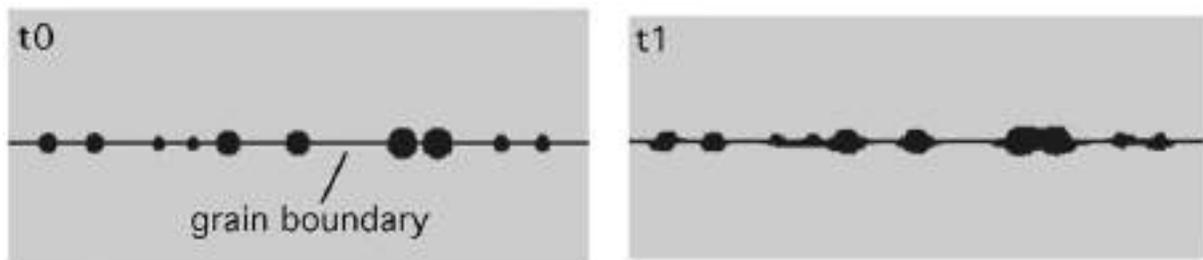


Рисунок 3. Результат компьютерного моделирования эволюции во времени границы от типа Б к типу А.

Время «сглаживания» структуры зависит от размера неоднородностей: для выступов размером несколько нанометров процесс идет гораздо быстрее, чем для микронных островков. Поэтому тонкая шероховатость быстро сглаживается, в то время как микронные неоднородности стабильны в течение длительного времени (в природе – в течение геологических времен). Таким образом, наиболее реалистичная модель эволюции смоченных границ зерен состоит в комбинации грубой шероховатой поверхности и тонких прослоек. Модель В, по-видимому, не очень стабильна.

Микроскопические наблюдения обнажившейся поверхности границы после разделения зерен подтверждают существование системы каналов, которые, как правило, связаны между собой [50]. Согласно этим исследованиям, средний рельеф составляет около 200 нм, а средняя толщина граничного контакта (включая более крупные включения) – около 500 нм. Однако авторы указывают на то, что нет гарантии сохранения рельефа прослойки после отделения зерен. В работах [51, 52] была проведена попытка оценки средней толщины прослоек между «неразделенными» зернами. Для этого использовался набор методов: по измерению непосредственного содержания жидкости в поликристалле, по скорости диффузии гелия и по скорости просачивания раствора под давлением

через поликристалл. Толщина прослоек, измеренная этими методами, приблизительно совпадает и составляет от 120 до 180 нм.

При оценке средней толщины межфазных водных прослоек неизбежен некоторый произвол, связанный как с неоднородностью их структуры, так и с возможной их эволюцией под напряжением [47]. Толщина прослойки δ может варьировать от 1 до 100 нм [53]. Методом молекулярной динамики было показано, что толщина прослойки воды между поверхностями кальцита уменьшается от 100 нм при давлении, соответствующем глубине 1 км, до 0,95 нм для 10 км, эти данные были подтверждены экспериментально [47]. На основе экспериментов по рекристаллизационной ползучести и исходя из «островково-канальной» модели авторы [53, 54] получили значение δ , близкое к 10^{-8} – 10^{-7} М.

При исследовании двухкомпонентных систем (например, смеси мела и глины) отмечается, что интенсивность диффузионного переноса вдоль границ между растворимой и нерастворимой фазами (мел/глина) заметно выше, чем перенос вдоль границ между растворимыми фазами (мел/мел) [11]. Это в конечном счете приводит к образованию слоистых структур, часто наблюдаемых в природе.

1.2.6 Методы исследования рекристаллизационной ползучести

1.2.6.1 Одноосное сжатие

Наиболее часто используемым методом исследования процесса растворения под давлением является одноосное сжатие – подача напряжения, ориентируемого по нормали к верхней плоскости образца. Этот метод может применяться при изучении деформации как поликристаллов, так и порошков. Метод компактирования порошков в матрице применяется в двух вариантах. В первом варианте измеряется деформация (регистрирующаяся по смещению поршня в матрице) под действием постоянной нагрузки [30]. Во втором варианте сначала образец прессуют при высоких давлениях. На этой стадии происходит проскальзывание зерен, их пластическая деформация на контактах и частичное разрушение [55]. В результате образуется микроструктура, сохраняющаяся при дальнейших испытаниях в некотором диапазоне напряжений [55]. Пористость при этом уменьшается примерно до 45% (при предпрессовке при 2–4 МПа) и до 38–39% (при 8 МПа). Затем давление сбрасывают и следят за скоростью деформации. На воздухе или в присутствии инертной (не растворяющей) среды деформации практически не наблюдается; если порошок контактирует с водным раствором, деформация продолжается с заметной скоростью.

Изучение деформации поликристаллов применяется гораздо реже. Обычно используют природные поликристаллические образцы, неизбежно содержащие примеси, различные включения, микротрещины, зачастую обладающие значительной пористостью. Все эти факторы затрудняют интерпретацию полученных результатов. «Идеальные» искусственные поликристаллы щелочных галогенидов применялись в работах [56, 57]. Их готовили путем деформирования соответствующих монокристаллов при высокой температуре (около $0,6 T_{пл}$) с последующим рекристаллизационным отжигом. В этом случае получают поликристаллы, свободные от пор и примесей по границам зерен. При одноосном нагружении таких образцов с хорошей воспроизводимостью регистрируется постоянная скорость деформации в довольно широком временном интервале.

1.2.6.2 Метод индентирования

Принцип метода индентирования состоит во вдавливании в моно- или поликристалл кальцита жесткого индентора и измерении глубины отпечатка *exsitu* (после релаксации упругих напряжений) или наблюдении за скоростью погружения индентора. Используют керамические, стеклянные или металлические инденторы, как правило, цилиндрической или сферической формы диаметром от сотен микрон до нескольких миллиметров. При вдавливании цилиндров измеряют глубину проникновения индентора по истечении нескольких недель, и по скорости его проникновения в присутствии воды судят о интенсивности процесса РП. Однако следует отметить, что измеренные величины варьируют в широких пределах, поэтому даже при многократном повторении эксперимента трудно получить надежные количественные результаты. Неоднородное напряженное состояние, повышенное и не поддающееся точной оценке вблизи краев отпечатка, приводит к развитию радиальных субкритических трещин. Это было показано в экспериментах с каменной солью [58, 59]; для более хрупкого кальцита возникновение трещин при взаимном индентировании зерен следует учитывать и в опытах по компактизации порошка. Наличие трещин приводит к неконтролируемому увеличению скорости деформации за счет сокращения пути выноса материала из напряженной зоны. Еще более интенсивное возникновение трещин возможно при так называемом «динамическом» индентировании, то есть при резком кратковременном увеличении нагрузки на индентор [60]. Такой режим нагружения моделирует сейсмические явления, после которых, как было замечено, происходит ускоренное залечивание разломов и трещин в горных породах.

При использовании сферических инденторов образование трещин происходит при гораздо больших напряжениях. Иногда применяют систему из нескольких (20–30 шт.) жестко закрепленных инденторов, благодаря чему регистрируется деформация под тем из них, который перемещается с

наименьшей скоростью [31]. С помощью высокоточных датчиков перемещений (до 2 нм) регистрируют глубину проникновения *insitu*; испытания длятся от нескольких часов до нескольких суток. Авторами [47] разработан метод параллельного наблюдения с помощью дифференциального dilatометра за двумя идентичными системами «индентор – образец», одна из которых деформируется всухую, другая – в присутствии водного раствора. Такой симметричный дизайн позволяет исключить все побочные эффекты и регистрировать лишь различие в поведении кристаллов, обусловленное присутствием или отсутствием среды.

Метод индентирования шариком является удобным и хорошо разработанным способом определения скорости рекристаллизационной ползучести. В работе [26] была показана полная согласованность результатов, полученных методами индентирования и одноосного сжатия. При использовании сферического индентора напряжение плавно меняется по мере увеличения площади контакта шарика с образцом.

Напряжение на материал в этом случае рассчитывается как F/S , где S – площадь под индентором, которая, в свою очередь, зависит от глубины погружения индентора h («сближения») и его радиуса r :

$$P = \frac{F}{2\pi r h} \quad (15)$$

По мере вдавливания индентора в образец напряжение падает, и увеличивается диффузионный путь выноса растворенного материала из-под индентора в ненапряженную область. Учет этих факторов дает следующие зависимости глубины погружения индентора от времени для диффузионного и граничного режимов процесса, уравнения (16) и (17) соответственно [61]:

$$h^3 = \frac{3Dc\omega F \delta}{2\pi r^2 RT} \cdot t \quad (16)$$

$$h^2 = \frac{\kappa c \omega F}{\pi r RT} \cdot t \quad (17)$$

где F – величина приложенной силы, r – радиус индентора, t – время, остальные обозначения те же, что и в формулах (13), (14).

Это дает возможность на основе анализа кинетических кривых проникновения индентора в кристалл выяснить, какая стадия РП является лимитирующей.

1.3 Влияние состава жидкой фазы на скорость растворения и роста кристаллов карбоната кальция

Наличие трех стадий процесса рекристаллизационной ползучести предполагает, что присутствие в растворе добавок, способных воздействовать на скорость растворения, диффузии или осаждения, должно приводить к изменению скорости РП. Существует бесчисленное множество работ, посвященных изучению влияния самых разнообразных агентов на скорость растворения или кристаллизации различных модификаций карбоната кальция – кальцита, арагонита или ватерита, – в отсутствие приложенных напряжений.

1.3.1 Влияние ионов металлов на растворение и осаждение карбоната кальция

Ионы металлов являются самыми известными добавками, влияющими на скорость роста карбоната кальция и, селективно адсорбируясь на одной из модификаций, способствующими их росту. Показано, что ионы Fe^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} сильно замедляют рост кальцита, а Cu^{2+} , Sr^{2+} , и Ba^{2+} – арагонита [62]. Разделение происходит за счет того, что у ионов Fe^{2+} , Zn^{2+} и Mg^{2+} соответствующие карбонаты близки по структуре к кальциту, а карбонаты Cu^{2+} , Sr^{2+} , и Ba^{2+} соответствуют арагониту. Указывается также, что возможно влияние не только ионов металлов, но также и анионов. Так, ацетат меди замедляет рост арагонита, а хлорид меди нет.

Ион Mg^{2+} вообще не действует на скорость растворения арагонита, зато существенно влияет на скорость растворения кальцита. В работе [63] использовалась атомно-силовая микроскопия для определения скорости растворения образцов карбоната кальция в присутствии хлорида магния в щелочной среде. Повышение концентрации ионов магния в растворе и увеличение его ионной силы вызывало увеличение скорости растворения кальцита. Авторы считают, что эффект объясняется адсорбцией ионов магния на поверхности, приводящее к облегчению образования ямок травления.

Авторы [64], напротив, приводят доказательства ингибирующего действия магния на растворение кальцита методами атомно-силовой микроскопии (АСМ) и вертикальной сканирующей интерферометрии (ВСИ). В растворах, не содержащих CO_2 (рН 8,8), магний вызывает небольшое замедление уже при концентрации $0,8 \cdot 10^{-3}$ М. Скорость образования ямок травления уменьшается на 75%, со значений 2,95 до 0,78 нМ/с. Однако авторы отмечают, что несмотря на данный эффект, добавление магния в растворы, содержащие диоксид углерода, «активирует» поверхность, увеличивая скорость зарождения новых дефектов.

Также известно, что ион Mg^{2+} не только адсорбируется на поверхности, но также встраивается в нее [65, 66], с образованием минерала доломита $CaMg(CO_3)_2$ (процесс доломитизация кальцита).

Многие из перечисленных выше ионов могут влиять на образование той или иной модификации в растворе (т.е. способствуют росту зародышей определенной полиморфной модификации). Так, ион Mg^{2+} известен тем, что при добавлении его в раствор при комнатной температуре образуется арагонит [67].

1.3.2 Влияние ортофосфат-ионов на растворение и осаждение карбоната кальция

Ортофосфат-ионы являются распространенным и достаточно известным ингибитором растворения/роста карбоната кальция во всех его модификациях (кальцит, арагонит, ватерит) [66, 68]. Механизмом процесса ингибирования принято считать адсорбцию ортофосфат-ионов на поверхности карбоната кальция и «отравление» активных мест роста/растворения. В работе [68] также были построены изотермы адсорбции ортофосфат-ионов на поверхности различных полиморфных модификаций карбоната кальция: по кривым, приведенным в работе, видно, что ортофосфат-ионы лучше всего адсорбируются на арагоните, а не на кальците, что противоречит результатам работы [69]. Также в работе [66] показано, что ортофосфат-ион слабо замедляет растворение кальцита из-за обратимости его адсорбции.

Вместе с тем, в работе [70] показан результат обработки кальцита ортофосфат-ионами. Из приведенных фотографий, полученных методом просвечивающей электронной микроскопии (рис. 4), следует, что вокруг частиц кальцита образуется как бы слой из апатита кальция, который препятствует дальнейшему растворению/росту частицы.

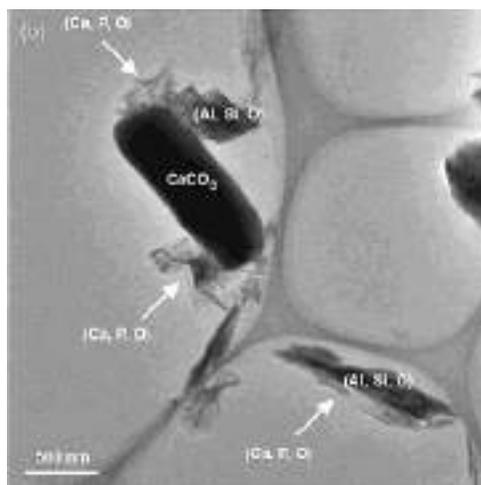


Рисунок 4. Фотография частицы карбоната кальция, обработанного 0,01 моль/л H_3PO_4 .

1.3.3 Влияние хелатирующих агентов на растворение и осаждение карбоната кальция

В серии работ [71, 72, 73] подробно исследовалось влияние целого ряда хелатирующих агентов – фосфоновых кислот – на осаждение карбоната кальция. Все они оказывали замедляющее действие. Сравнение эффективности действия на скорость осаждения кальцита четырех фосфоновых кислот: 1,2-дигидрокси-1,2-бис(дигидроксифосфонил)этан (ДДФЭ), 2-дигидроксифосфонил-2-гидроксифосфоновая кислота (ДГГФ), 1,3-бис[(1-фенил-1-дигидроксифосфонил)метил]-2-имидазолидинон (БФДМИ), и 2,3-бис(дигидроксифосфонил)-1,4-бутандионовая кислота (БДФБ), проведенное в работе [72] показало, что уже при концентрации ингибитора $2 \cdot 10^{-8}$ М скорость осаждения заметно снижается. Наиболее эффективны оказались фосфоновые кислоты, содержащие связи P—C—C—P, при этом если вещество содержит пространственно разделенные фосфонильные группы, оно проявляет примерно такую же активность, как вещество, имеющее только одну фосфонильную группу. Другая группа хелатирующих агентов исследовалась в работе [74]: авторы изучали влияние следующих кислот: триэтилендиаминотетраметиленфосфоновая кислота (ТЭДТМФ), этилендиаминотетраметиленфосфоновая кислота (ЭДТМФ), оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и нитрилтриметиленфосфоновая кислота (НТМФ) на скорость растворения кальцита. Эффективность их действия убывала в ряду ОЭДФ > ТЭДТМФ > НТМФ > ЭДТМФ.

В работе [75] исследовали влияние ОЭДФ и ДДФЭ на рост кристаллов кальцита. Было показано, что оба вещества заметно понижают скорость кристаллизации при концентрации раствора 10^{-7} моль/л, как в случае спонтанного осаждения, так и при введении затравки – хорошо охарактеризованных кристаллов кальцита в пересыщенный раствор. В первом случае значительно увеличивается индукционный период, предшествующий осаждению. По мнению авторов, замедление происходит главным образом на стадии роста кристаллов из-за адсорбции на активных местах. В работе было сделано важное наблюдение: в присутствии ДДФЭ осадок имеет огранку, характерную для кальцита, в присутствии ОЭДФ огранка меняется (получаются округлые пластинки). В дальнейшем это подтвердилось в работе [71], где отмечается, что добавление ОЭДФ приводит не только к замедлению процесса осаждения, но и к стабилизации первоначально образующегося ватерита. Однако, в итоге, после перекристаллизации единственной образующейся фазой остается кальцит. Чтобы выяснить, на какой стадии (нуклеации или роста) действует добавка, ОЭДФ добавляли в момент, когда осаждение уже прошло примерно на 50%. Введение добавки приводило к немедленному замедлению и даже остановке процесса, на основании чего был сделан вывод, что ингибитор скорее всего действует на стадии роста, а не зарождения кристаллов. В работе

[73] была измерена адсорбция ОЭДФ и ДДФЭ на кальците. Было установлено, что предельная адсорбция ДДФЭ равна примерно $0,25 \text{ мкмоль/м}^2$. Исходя из площади на молекулу $0,1 \text{ нм}^2$, авторы делают вывод, что заполняется только 9% доступной поверхности. Адсорбционная изотерма ОЭДФ, в отличие от ДДФЭ, оказалась линейной, из чего авторы заключают, что это вещество образует на кальците адсорбционные полислои.

Константа адсорбционного равновесия b , которую можно рассчитать из зависимости

$$\frac{C_{eq}}{\Gamma} = \frac{1}{b\Gamma_m} + \frac{C_{eq}}{\Gamma_m} \quad (18)$$

где C_{eq} – концентрация фосфоната, Γ – адсорбция и Γ_m – предельная адсорбция, дает значение $3,86 \cdot 10^6 \text{ л/моль}$. Эта величина находится в хорошем согласии со значением $2,34 \cdot 10^6$, найденным из наклона прямой $R_0/R_0 - R_i$ от c^{-1} (где R_0 и R_i – скорости роста в отсутствие и в присутствии ингибитора, соответственно).

Это указывает, по мнению авторов, на то, что кинетика замедления роста кристаллов определяется адсорбцией ингибитора. Для ОЭДФ найденное значение $b = 1,34 \cdot 10^6 \text{ л/моль}$. В работе [74] эта константа была найдена из измерений скорости растворения кальцита в присутствии ОЭДФ при различных значениях недосыщения. Она оказалась равной $3,73 \cdot 10^6$, $3,21 \cdot 10^6$ и $2,59 \cdot 10^6 \text{ л/моль}$ при относительных недосыщениях 0,1, 0,2 и 0,3 соответственно. И в том, и в другом случае авторы связывают замедление роста или растворения кальцита с адсорбцией ингибитора на активных центрах. Этот вывод подтверждается наблюдениями на атомно-силовом микроскопе [66], где было показано, что ОЭДФ выше некоторой пороговой концентрации (около 10^{-6} М) замедляет рост кристалла, адсорбируясь на ступенях роста.

В работе [76] показано, что при больших концентрациях ОЭДФ ($0,25 \text{ г/л}$) могут образовываться нестехиометрические соединения состава $\text{Ca}_x\text{ОЭДФ}$ (микрофотография такого соединения, образовавшегося на поверхности кальцита, приведена на **рис. 5**). Весьма вероятно, что это соединение соответствует формуле $\text{CaC}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; оно описано в работе [77]. Методом рентгеноструктурного анализа было показано, что соединение кристаллизуется в триклинной сингонии с размерами ячейки $a = 6,961 \text{ \AA}$, $b = 7,625 \text{ \AA}$, $c = 9,729 \text{ \AA}$ и углами $\alpha = 92,52^\circ$, $\beta = 106,08^\circ$ и $\gamma = 112,85^\circ$.



Рисунок 5. Кристалл $\text{Ca}_x\text{OЭДФ}$ на поверхности кальцита.

На ингибирование роста кристаллов карбоната кальция за счет адсорбции различных агентов, в особенности фосфоновых кислот, также указывается в серии работ, посвященных синтезу наночастиц кальцита [78, 79, 80]. В основе метода лежит модификация поверхности образующихся в ходе реакции частиц, препятствующая их дальнейшему росту и стимулирующая образование новых. Правильно подобранные ингибиторы роста кристаллов и варьирование условий синтеза позволяют получить материал широкого диапазона размеров – от 15 до 1600 нм.

Возможное использование подобных частиц – это получение матриц для изготовления средств доставки лекарств, люминесцентных меток, а также всевозможные технические приложения, такие как создание композитных материалов, наполнителей для красок или абразивов.

Скорость растворения кальцита (в виде порошка каррарского мрамора) в присутствии тех же ингибиторов была изучена в работе [81]. Авторы нашли, что при концентрации ОЭДФ $7 \cdot 10^{-6}$ М скорость растворения снижается от $68 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot м² \cdot с⁻¹ до $0,2 \cdot 10^{-8}$ моль \cdot м² \cdot с⁻¹. Из данных по замедлению скорости растворения рассчитывалась константа адсорбционного равновесия b в уравнении Лэнгмюра (по формуле, аналогичной той, которая использовалась в работе [73] для скорости осаждения $R_0/R_0 - R_i$ от с⁻¹, где R_0 и R_i – в данном случае скорости растворения в отсутствие и в присутствии ингибитора соответственно). Величина b оказалась равной 10^7 л/моль, т.е. немного больше той, которая получалась при измерениях скорости осаждения. Интересное наблюдение, сделанное в этой работе, состоит в следующем: в отсутствие ингибитора в первую очередь растворяются частицы малого размера, в то время как ОЭДФ защищает их от растворения. Это может происходить, по мнению авторов, или за счет адсорбции, или за счет образования поверхностных комплексов. Предполагая, что молекула ОЭДФ адсорбируется плоско на

поверхности, можно рассчитать, что 1 М вещества занимает площадь поверхности $2,35 \cdot 10^5$ м². Сравнение этих оценок с прямыми измерениями адсорбции показывает, что на поверхности адсорбируется примерно 20 монослоев ОЭДФ. В дальнейших работах этих авторов [82] эти данные уточняются: показано, что адсорбция на поверхности происходит в результате образования поверхностных комплексов между $\equiv\text{CaH}_2\text{L}^-$ и H_2L^{3-} ионами и протонированными гидроксильными группами на поверхности $\equiv\text{CaOH}_2^+$ (где \equiv представляет поверхность кальцита). Каждый CaH_2L^- или H_2L^{3-} ион адсорбируется на одной $\equiv\text{CaOH}_2^+$ группе. Располагаясь во внутренней части двойного электрического слоя, отрицательно заряженные ионы сдвигают дзета-потенциал в отрицательную область. При малых концентрациях ОЭДФ на поверхности адсорбируется в основном CaH_2L^- , однако, по мере повышения концентрации лиганда в растворе, в основном накапливаются ионы H_2L^{3-} , и именно их адсорбция начинает превалировать. Латеральные взаимодействия между адсорбирующимися ионами обуславливают полислойную адсорбцию (которую авторы оценивают как ~ 6 слоев, а не 20, как в предыдущей работе).

В работе [83] исследовалось влияние на растворение кальцита хелатирующих агентов ряда производных тетра- и пентауксусной кислот – этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА), 1,2-циклогександиаминтетрауксусной кислоты (ЦГДТА) и диэтилендиаминпентауксусной кислоты (ДТПА) в диапазоне рН от 4 до 12. Методом вращающегося диска были получены данные по скорости растворения образцов карбоната кальция и установлено, что скорость растворения значительно возрастает в присутствии исследуемых хелатирующих агентов в зависимости от величины рН раствора. Механизм их действия объясняется адсорбцией добавки на кальците (которая описывается уравнением Лэнгмюра), приводящей к ослаблению связи между кальцием и карбонат-анионом, и уходом комплекса в раствор. Переход в более кислую область ускоряет этот процесс. Наибольшую активность проявила добавка ЭДТА. Уже при концентрациях 10^{-3} М скорость растворения лимитируется диффузионным массопереносом в растворе. Эффективный коэффициент диффузии составил $5,6 \cdot 10^{-10}$ м²/с, что близко к оценкам, полученным по уравнению Стокса-Эйнштейна ($4,0 \cdot 10^{-10}$ м²/с), в то время как коэффициент диффузии ионов кальция в растворе составляет $1,0 \cdot 10^{-9}$ м²/с. Однако авторы не указывают, почему при диффузионном контроле растворения кальцита добавление ЭДТА, которое снижает коэффициент диффузии ионов кальция, приводит к увеличению скорости растворения.

В работе [84] проводится исследование зависимости скорости растворения кальцита и магнезита в присутствии различных веществ, в том числе и ЭДТА при $p(\text{CO}_2) = 30$ атм. и 60°C . Эксперименты показали сильное увеличение скорости растворения кальцита в ее присутствии.

Однако в этом исследовании авторы связывают ускорение с комплексообразованием на поверхности кальцита и делают предположение, что растворение кальцита лимитируется в этих условиях кинетикой растворения вещества с поверхности. В подтверждение своих предположений коллектив ссылается на ранее полученные результаты для других минералов – брусита, доломита, смектита и диопсита. Влияние ЭДТА и других комплексообразующих агентов на рост кальцита изучалось также в работе [85]. Было показано, что введение ЭДТА в раствор ($\text{pH} = 8,4$) замедляет скорость роста кристаллов кальцита и зародышевых кристаллов. Авторы считают, что ЭДТА адсорбируется на поверхности растущей частицы кальцита, замедляя ее рост.

1.3.4 Модели, описывающие замедление роста/растворения кристаллов в результате адсорбции

Был предложен ряд моделей, количественно описывающих замедление роста кристаллов в результате адсорбции добавок. В работах [86, 87] адсорбирующиеся молекулы рассматриваются как препятствия при перемещении ступенек роста. Справедливость гипотезы подтверждается результатами последних атомно-микроскопических исследований поверхности, в ходе которых были получены изображения ступенек роста в отсутствие и в присутствии ионов примеси [88, 89]. Также было показано, что при пересыщениях ниже определенного значения (σ_d) наблюдается так называемая мертвая зона, в которой роста поверхности не происходит. При пересыщении больше σ_d происходит медленное перемещение ступеньки роста, скорость которого не зависит от пересыщения. При дальнейшем увеличении пересыщения скорость роста грани возрастает, зависимость скорости роста от пересыщения приближается к линейному виду.

Авторами работы [90] приводится выражение, описывающее относительное замедление скорости перемещения ступеньки роста:

$$\frac{v}{v_o} = 1 - \theta_{eq}, \quad (19)$$

где v_o – скорость перемещения ступеньки при росте кристалла в чистом растворе, а θ_{eq} – доля адсорбционных центров, на которых прошла адсорбция. Согласно этой модели, снижение скорости роста кристалла до нуля происходит только при полной адсорбции ($\theta_{eq} = 1$).

Вместе с тем существуют активные добавки, способные подавлять кристаллический рост уже при небольших концентрациях. В связи с этим вводится понятие коэффициента эффективности добавки α , зависящего от степени пересыщения, температуры, параметра решетки, линейной

свободной поверхности ребра, среднего расстояния между адсорбционно-активными центрами. В таком случае замедление скорости выражается следующим образом [91]:

$$\frac{v}{v_o} = 1 - \alpha\theta_{eq} \quad (20)$$

Покрывание адсорбционно-активных центров связано с концентрацией добавки C уравнением изотермы адсорбции Лэнгмюра:

$$\theta_{eq} = \frac{KC}{1 + KC} \quad (21)$$

где K – коэффициент Лэнгмюра. Объединение первого и последнего выражения дает:

$$\frac{v}{v_o} = 1 - \frac{\alpha KC}{1 + KC} \quad (22)$$

Можно выделить три случая:

- 1) сильные добавки, резко снижающие скорость до нуля уже при $\theta_{eq} < 1$. Доступных центров адсорбции так много, что расстояние между ближайшими адсорбированными частицами примеси становится меньше критического диаметра зародышеобразования $2\rho_c$. В таком случае $\alpha > 1$;
- 2) скорость достигает нулевого значения при $\theta_{eq} = 1$, расстояние между адсорбированными частицами примерно равно $2\rho_c$ при $\theta_{eq} = 1$. В этом случае $\alpha = 1$;
- 3) скорость стремится к ненулевому значению, даже при полной адсорбции расстояние между адсорбированными частицами $> 2\rho_c$; $\alpha < 1$.

Большой объём экспериментальных количественных данных по влиянию ингибиторов на скорость растворения солей содержится в работе Томсона и др. [92]. Авторы этой работы показали, что адсорбция ингибиторов в практически важном интервале их концентраций (10^{-2} моль/м³) описывается законом Генри

$$\lambda = K_A \cdot C \quad (23)$$

где λ – поверхностная концентрация ингибитора, м⁻²; C – объёмная концентрация ингибитора, м⁻³; K_A – константа адсорбции, м. Величина K_A с точностью до предэкспоненциального множителя определяется энергией адсорбционного взаимодействия (глубиной потенциальной ямы при адсорбции частицы ингибитора на поверхности кристалла).

Как показано в рассматриваемой работе, в водных средах даже с высокой жёсткостью (~50 моль/м³ ионов кальция) нитротри(метилфосфоновая кислота) (НТФ) образует в основном монокальциевый комплекс, хорошо растворимый в воде и в то же время сильно адсорбируемый поверхностью кристаллов солей щелочноземельных металлов. В случае адсорбции

монокальциевого комплекса НТФ кислоты на поверхности кальцита K_A составляет $2,7 \cdot 10^{-4}$ м. В случае адсорбции того же комплекса на поверхности барита K_A составляет $2,2 \cdot 10^{-4}$ м.

Также в работе [92] показано, что время индукции кристаллизации барита экспоненциально возрастает с увеличением концентрации однокальциевого комплекса НТФ кислоты (рис.6). Под временем индукции τ в экспериментальной практике понимают время от начала процесса кристаллизации до образования кристаллов, обнаруживаемых используемым аналитическим методом. Таким образом, вообще говоря, время индукции зависит от используемого аналитического метода, и физический смысл имеет лишь отношение времени индукции в присутствии ингибитора к времени индукции в его отсутствие.

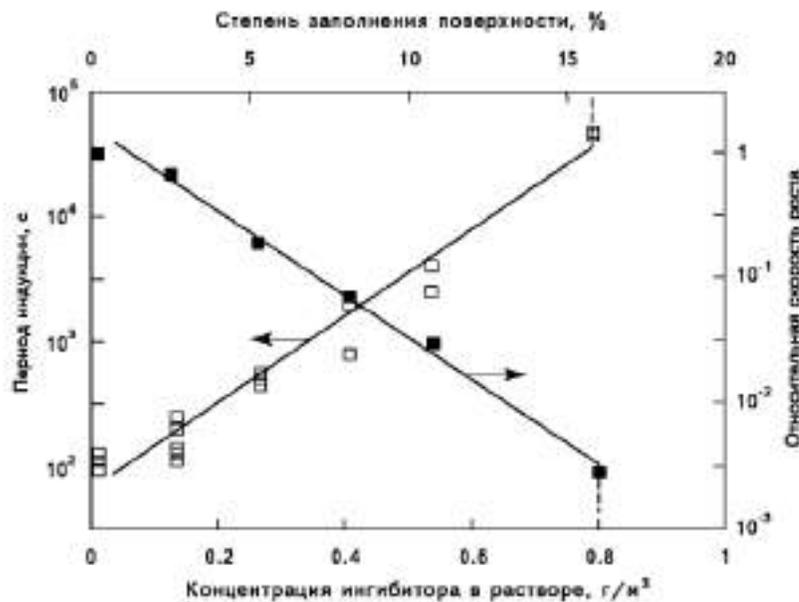


Рисунок 6. Зависимость периода индукции τ кристаллизации барита (по данным [92]) и относительной скорости кристаллизации $\nu(C)/\nu(0)$ от концентрации ингибитора в растворе C и степени заполнения поверхности θ (сплошные линии получены из теоретической модели [93]).

В работе [93] авторы вычислили также степень заполнения поверхности (равную $\theta = f \cdot \lambda$, где f — площадь, занимаемая одной частицей ингибитора) и показали, что существует критическое значение степени заполнения θ_c (в рассматриваемом случае $\theta = 16\% C$), при достижении или превышении которого процесс кристаллизации скачкообразно прекращается.

Объяснение данного эффекта содержится в работе [86] и заключается в том, что ступень роста останавливается в месте контакта с частицей примеси и начинает огибать её. Между соседними частицами примеси образуется выпуклый участок ступени (рис. 7), который требует для своего роста большего пересыщения, чем прямолинейные участки, и поэтому его движение замедлится. Если же

среднее расстояние между частицами примеси меньше диаметра двумерного критического зародыша, то ступень остановится вовсе.



Рисунок 7. Модель влияния адсорбированных частиц примеси на кинетику кристаллизации (по представлениям Кабреры и др. [86], Куботы [91]).

1.4 Влияние добавок на рекристаллизационную ползучесть

Таким образом, влияние различных ионов и хелатирующих агентов на скорость растворения и осаждения карбонатов изучено достаточно подробно. С другой стороны, существует множество работ, в которых исследуются деформируемость карбоната кальция в присутствии его водных растворов под напряжением. Однако отсутствуют работы, в которых изучалось бы совместное влияние этих факторов.

Изучение закономерностей рекристаллизационной ползучести в присутствии адсорбционно-активных добавок, как процесса, ключевыми стадиями которого являются растворение и осаждение под напряжением, позволит выяснить роль напряженного состояния в условиях адсорбционного заполнения поверхности. Пристального внимания, конечно, требуют хелатанты ввиду возможности их двойственного воздействия – с одной стороны, они могут адсорбироваться на активных центрах растворения или роста, вызывая ингибирование скорости РП, с другой, образование ими устойчивых комплексов в растворе с ионами кальция будет приводить к повышению растворимости кальцита, а значит и увеличению скорости растворения под давлением.

Общее рассмотрение влияния примесей на процесс растворения-переосаждения под нагрузкой приводится в ограниченном числе работ. Хорошей модельной системой является каменная соль ввиду ее высокой растворимости и простоты постановки экспериментов. Именно для хлорида натрия выполнено самое подробное описание воздействия агентов различной природы и возможное объяснение наблюдаемых эффектов. Классическими считаются работы [55, 56, 94, 95, 96, 97, 98].

Точное описание механики воздействия различных агентов приводится в работах [97, 98]. В работах в качестве добавок были выбраны мочевины и некоторые соли ($K_4[Fe(CN)_6]$, $PbCl_2$, $MgCl_2$), влияние которых на скорость процессов растворения и осаждения хлорида натрия в отсутствие механических напряжений достаточно подробно изучалось ранее. Действие добавок изучали в режиме одноосного сжатия поликристаллов, индентирования или одноосного сжатия системы монокристаллов. На стадии установившейся ползучести насыщенный раствор $NaCl$ заменяли насыщенным раствором, содержащим добавку (все растворы с добавками предварительно выдерживались над избытком хлорида натрия для установления равновесия).

Схематически изменение скорости деформации в результате введения добавки показано на **рис.8**. Очевидно, введение примесей в жидкую фазу в условиях деформации по механизму растворения-переосаждения может оказывать влияние как на массоперенос вещества по градиенту концентрации, т.е. смещать деформацию в сторону диффузионного режима, так и на скорость

растворения или кристаллизацию твердого тела, т.е. переводить процесс в граничный режим [97].

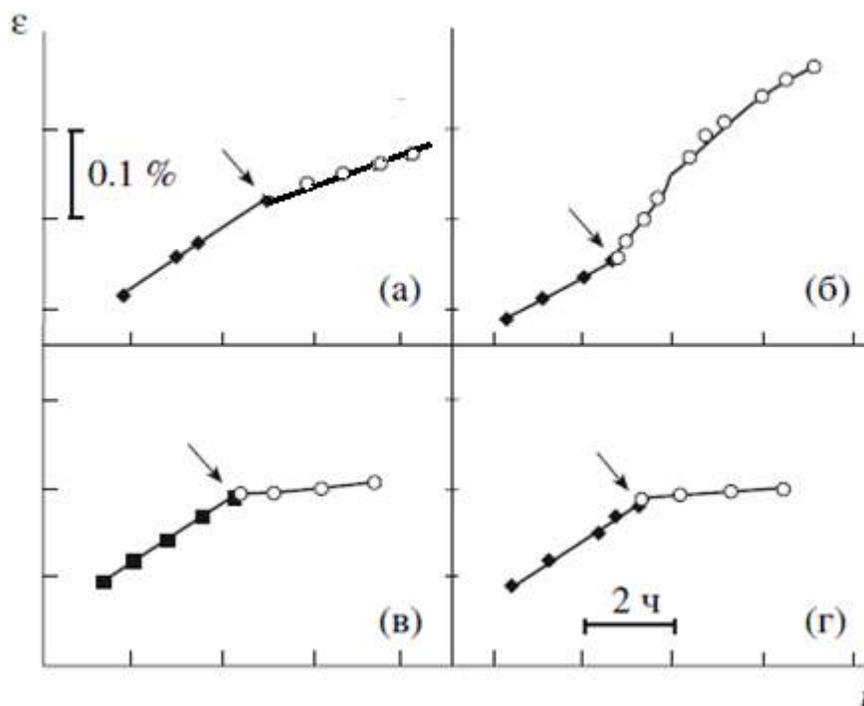


Рисунок 8. Зависимость относительной деформации поликристаллов NaCl от времени при введении в раствор солей (момент введения отмечен знаком ↓) 0,3 М мочевины (а); 0,01 М PbCl₂ (б); 3 М MgCl₂ (в); 0,3 М K₄[Fe(CN)₆] (г) [97].

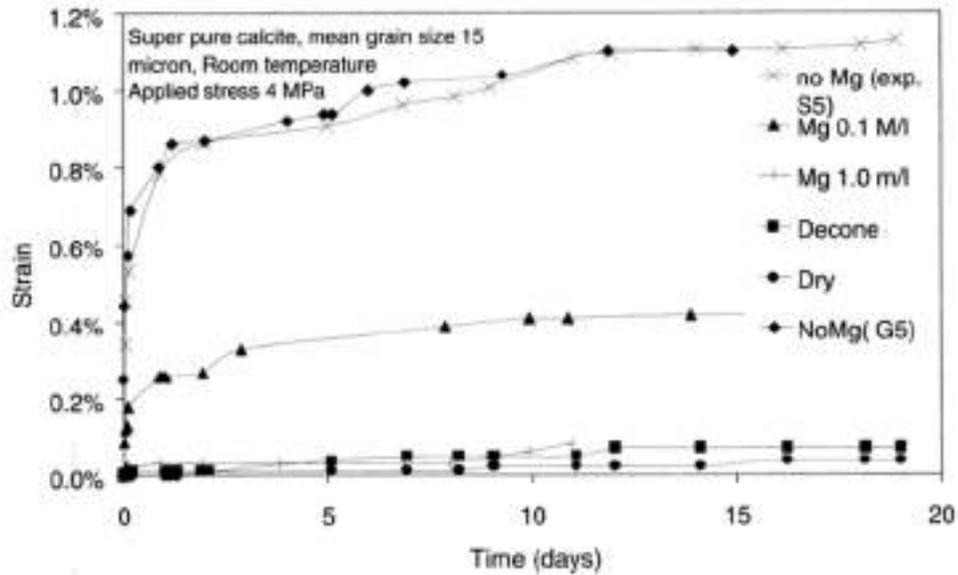
В первом случае замедление ползучести объясняется влиянием добавок на интенсивность диффузионного переноса в растворе NaCl (за счет изменения коэффициента диффузии или концентрации хлорида натрия в растворе). Так, присутствие в растворе хлорида магния приводит к высаливанию NaCl, и скорость РП понижается пропорционально снижению концентрации соли в растворе в соответствии с уравнением (13). Гексацианоферрат калия снижает скорость РП в 10 раз. Во столько же раз, согласно литературным данным, замедляется скорость растворения и роста кристаллов NaCl. Близость строения и размеров комплексного иона [Fe(CN)₆]⁴⁻ и структурного элемента решетки [NaCl₆]⁵⁻ (радиусы двух групп различаются менее чем на 1%) приводит к тому, что гексацианоферрат-ион может выступать в качестве зародыша в пересыщенном растворе NaCl, при этом средний размер образующихся частиц составляет 15 нм. В этом случае замедление растворения и кристаллизации объясняется затруднением диффузионного массопереноса вследствие укрупнения частиц. Введение добавки хлорида свинца ведет к увеличению скорости

ползучести поликристаллов NaCl в 1,5–2 раза. Согласно диаграммам тройной системы NaCl-PbCl₂-H₂O, присутствие хлорида свинца повышает растворимость NaCl и ползучесть ускоряется вплоть до установления равновесия между окружающим раствором и межзеренными прослойками жидкости в поликристалле.

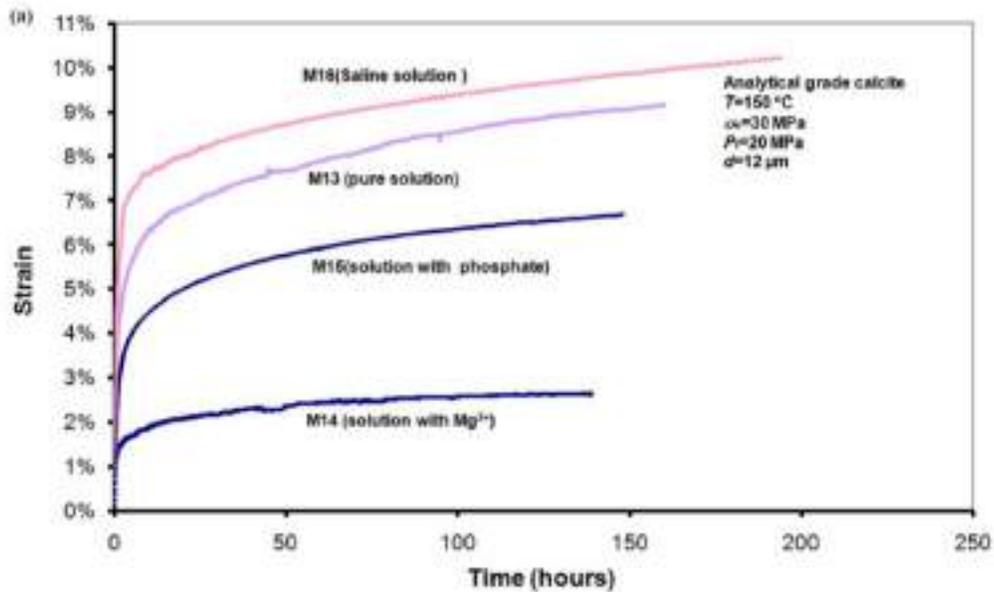
Во втором случае действие добавки объясняется значительным снижением скорости растворения (или осаждения) в результате адсорбции на поверхности NaCl, при этом процесс переходит в граничный режим. Из экспериментов по индентированию монокристаллов хлорида натрия в растворе, содержащем мочевины, была рассчитана константа скорости растворения k (по уравнению 16). Она оказалась на 4 порядка ниже, чем k в растворе без добавок. Подстановка этого значения в выражение (13), описывающее скорость в граничном режиме РП при одноосном сжатии поликристалла, дает значение скорости деформации примерно в 3–5 раз меньшее по сравнению со скоростью в отсутствие мочевины, что отлично совпадает с результатами эксперимента.

1.4.1 Влияние добавок на рекристаллизационную ползучесть карбоната кальция

Существует крайне мало работ, посвященных изучению влияния состава жидкой фазы на РП кальцита. Одной из них является работа [27], в которой рассматривается РП кальцита при одноосном сжатии в присутствии различных сред. Введение в межпоровую жидкость ионов магния в концентрации 1 моль/л приводит к замедлению процесса деформации вплоть до скоростей, наблюдаемых в не растворяющих средах или на воздухе (**рис. 9, а**). В этой же работе приводятся данные по механическим испытаниям в присутствии растворов, содержащих другие добавки (**рис. 9, б**). Интересно, что присутствие NaCl (0,5 М, образец М16) приводит к ускорению процесса деформации, тогда как образцы, испытываемые с использованием растворов, содержащих 0,05 М Mg²⁺ и ионов ортофосфата (0,001 М), деформировались замедленно. Авторы объясняют это увеличением растворимости кальцита в присутствии хлорида натрия (показано, что растворимость кальцита в растворе 0,5 М NaCl увеличивается примерно в 3 раза по сравнению с раствором, свободным от NaCl, при температуре 150 °С и давлении 20 МПа).



а)



б)

Рисунок 9. Данные из [27]. Зависимость пористости образца порошка карбоната кальция от времени в присутствии различных сред (а) и кривые деформации образцов кальцита в присутствии различных добавок (б).

В последующей работе той же научной группы [55] изучалось влияние состава раствора (добавки Mg^{2+} , PO_4^{3-}) на скорость компактирования порошков кальцита. Было показано, что кальцит деформируется в режиме рекристаллизационной ползучести, и ионы магния и фосфата в концентрациях 10^{-2} – 10^{-4} замедляют или полностью останавливают процесс деформации.

В статье [99] отмечается, что изменения скорости деформации по механизму РП в присутствии растворов, содержащих «посторонние» ионы, не входящие в состав кальцита,

объясняется не только изменением его растворимости при изменении ионной силы раствора, но и изменением строения межфазного слоя на границе раздела фаз «кальцит – раствор» в результате специфической адсорбции этих ионов.

1.5 Актуальность изучения рекристаллизационной ползучести карбонатов

1.5.1 Секвестирование антропогенного диоксида углерода

Ни для кого не секрет, что в современном мире остро стоит вопрос экологической безопасности. В процессе удовлетворения своих нужд человечество нерационально расходует легкодоступные ресурсы, не беря в расчет возможные последствия. Одним из факторов риска является чрезмерный выброс в атмосферу антропогенного диоксида углерода, выделяющегося в процессе сжигания ископаемого топлива (нефти, газа, угля) на теплоэлектростанциях, заводах и в двигателях автомобилей.

С начала промышленной эпохи содержание диоксида углерода в атмосфере увеличилось на 30%, с 270 ppm до 360 ppm [100], при этом половина от этого роста произошла в течение последних сорока лет и продолжает неуклонно расти, в основном из-за деятельности человека [101]. Международная группа по климатическому контролю (The International Panel on Climate Control, IPCC) в 2001 году опубликовала результаты моделирования, по которым необратимые последствия изменения климатических условий, такие как парниковый эффект, закисление мирового океана и почвы, начнутся при содержании 550 ppm CO₂ в атмосфере [102].

Среди прочего, объем выбрасываемого в атмосферу диоксида углерода, приходящегося на деятельность человечества в 2000 году, составляет 7 Гтонн в год, 5,4 Гтонн из которых являются продуктом сжигания ископаемых видов топлива [102]. И это еще не конец. Согласно информационному агентству энергетики США (U.S. Energy Information Agency), глобальный рост потребления энергии в мире вызвал рост выбросов CO₂ до 38 Гтонн в год к 2020 году.

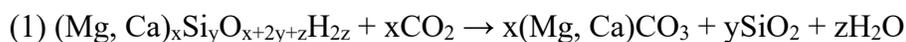
Развитие методов борьбы с выбросами антропогенного CO₂ является одним из важнейших компонентов в решении проблемы глобального изменения климата. Один из самых эффективных методов подобной борьбы – это секвестирование.

Секвестирование CO₂ представляет собой явление поглощения диоксида углерода с его последующим долгосрочным хранением в изолированном от атмосферы виде. Процесс его улавливания и хранения может быть как антропогенным, так и природным. Так, диоксид углерода, захваченный в качестве чистого побочного продукта в ходе нефтепереработки или из газовых отходов от производства электроэнергии, подвергается антропогенному секвестированию. Поглощение CO₂ зелеными водорослями водоемов в процессе своей жизнедеятельности демонстрирует процесс его природного секвестирования.

Существуют три больших группы методов, которые делятся по характеру процесса

поглощения диоксида углерода – это биологическое, химическое и физическое секвестирования. Непосредственную связь с рекристаллизационной ползучестью карбонатов имеет химический метод.

Химическое, или минеральное, секвестирование представляет собой процесс связывания CO_2 в ходе реакции с оксидами кальция или магния с получением карбонатов соответствующих металлов. Впервые идея подобного химического метода консервирования диоксида углерода была предложена в 1990 году в работе [103]. Реакции минеральной карбонизации, как известно, спонтанно протекают в природе в ходе метаморфических процессов в геологических масштабах времени. Примером подобной реакции служит соединение CO_2 с общими минеральными силикатами с образованием карбонатов – кальцита, магнезита или доломита. Данные реакции являются экзотермическими и термодинамически выгодными. Общие и специфические пути карбонизации, используемые сейчас, приведены в работе [104]. Семейство реакций, представленных реакцией «1», имеет потенциал для преобразования природных силикатных минералов в геологически стабильные карбонаты и кремнезем. Этот процесс имитирует природные химические преобразования, например, такие как выветривание горных пород. Реакция «2» иллюстрирует превращение силикатного минерала серпентина ($\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) и CO_2 в магнезит (MgCO_3), кремнезем и воду. Используя этот простой путь, одна тонна серпентина может связать примерно полтонны CO_2 . Реакция «3» иллюстрирует превращение форстерита, являющегося конечным элементом общего силикатного минерала оливина, в магнезит, кремнезем и воду. Одна тонна оливина может связать почти две третьих тонны CO_2 .



Данный метод секвестирования антропогенного диоксида углерода имеет ряд существенных преимуществ.

Во-первых, долговременная стабильность – минеральная карбонизация является естественным процессом, постоянно протекающим в природе. Производство минеральных карбонатов обеспечивает постоянную фиксацию, а не временное хранение CO_2 .

Во-вторых, большая емкость – сырье для связывания CO_2 существует в огромных количествах по всему миру. Легкодоступные месторождения существуют в количествах, которые превышают даже самые оптимистичные оценки запасов угля [105].

В-третьих, у данного метода имеется потенциал, чтобы быть экономически жизнеспособным – в целом, процесс является экзотермическим и, следовательно, не требует больших энергетических

затрат. Кроме того, в процессе карбонизации возможно получение побочных продуктов, имеющих свою добавочную стоимость, что может дополнительно компенсировать расходы на его реализацию в промышленных масштабах.

1.5.2 Оценка пористости карбонатных пластов и ее изменения в ходе рекристаллизационной ползучести при секвестировании CO₂

Оценка пористости карбонатов является существенным вопросом с точки зрения геомеханики, особенно если рассматривать выработанные карбонатные коллекторы в качестве хранилищ секвестированного CO₂. Их распространенность в нефтедобывающих провинциях не только России, но всего мира, только усиливает значимость данных исследований.

Не вызывает сомнений, что введение в систему избытка диоксида углерода может существенно изменить характер и скорость деформации материала, а потому важно детально разобраться в процессах изменения пористости.

Согласно общепринятым представлениям о характере образования карбоната кальция в геосфере Земли, принято выделять его первичную и вторичную пористости.

Первичная пористость – это пористость, возникшая в первом этапе образования карбонатной породы, т.е. в процессе седиментации [106].

Вторичная пористость – возникшая в ходе вторичных преобразований карбонатов, в частности, в процессе рекристаллизационной ползучести [107]. Поры ограничены контурами карбонатных зерен и по размерам превышают 0,05 мм.

Секвестирование антропогенного диоксида углерода в карбонатном материале – тема довольно неразвита, а потому существует очень мало работ, изучающих деформационное поведение пластов карбоната кальция в присутствии избытка CO₂.

В работе [108] было проведено точное математическое моделирование процесса вторичного преобразования кальцита – рекристаллизационной ползучести – на нескольких физических моделях пласта в случае открытой системы с постоянным давлением CO₂. Суть работы сводилась к исследованию изменения пористости при постоянных давлениях углекислого газа: атмосферном и избыточном, доходившем до 30 МПа. Очевидно, что в подобных условиях рН в системе «карбонат кальция – его насыщенный раствор» понижается. Допущением модели было то, что его значение не выравнивается со временем и остается постоянным на протяжении всего эксперимента. Также авторы, подробно рассмотрев химию протекающих при понижении рН процессов, пришли к заключению, что на скорость деформации в итоге влияет только концентрация ионов кальция, а

концентрации всех остальных частиц можно считать постоянными или не учитывать при выбранных условиях (температура и давление соответствовали условиям нахождения пласта на глубине 1 км). Временной промежуток, рассматриваемый в эксперименте, был 700000 лет. Сокращение пористости материала в ходе рекристаллизационной ползучести было получено с 30% до 5%.

В итоге, результаты моделирования показали ускорение деформации в случае избыточного давления CO_2 в 50–75 раз в зависимости от рассматриваемой физической модели (65 раз для модели гомогенного слоя с размером частиц 2 мм, 75 раз для модели сложной осадочной породы с локальным изменением размера зерен) по сравнению со скоростью деформации при атмосферном давлении углекислого газа.

Однако, в работе [109] демонстрируются иные результаты. В проведенных экспериментах авторы рассматривали влияние инжектированных под высоким давлением порций обогащенного CO_2 насыщенного раствора карбоната кальция в слои кальцита, находящегося под давлением. Условия проведения эксперимента близки к тем, что были описаны в предыдущей работе (давление и температура соответствовали нахождению образца на глубине приблизительно 800 м). Отличие этого реального эксперимента от моделирования заключалось в том, что система после введения избытка растворенного углекислого газа оставалась открытой, а потому понижение значения pH со временем компенсировалось локально повышающейся растворимостью кальцита и переходом части ионов кальция в раствор. Также авторы подробно рассмотрели транспорт растворенного CO_2 по границам зерен вблизи места инжектирования и на удалении с учетом перколяционной модели проницаемости пласта.

В результате выяснилось, что секвестирование углекислого газа оказывает незначительное ускорение деформации образцов, в основном за счет увеличения растворимости карбоната кальция до момента выравнивания pH. Как отмечают авторы статьи, основная часть уплотнения пласта достигается за счет чисто химических процессов, протекающих при понижении значения pH. Таким образом, инъекции растворенного CO_2 на длительных (имеются в виду геологические масштабы) промежутках времени существенного влияния не оказывают.

1.5.3 Аспекты защиты памятников культуры и искусства

К практическим вопросам, так или иначе связанным с рекристаллизационной ползучестью, относятся методы получения новых конструкционных или декоративных материалов. Как было показано в недавних работах, возможно получение высокопрочной керамики на основе кальцита при холодном жидкофазном спекании по механизму растворения-перекристаллизации [110]. Под

высоким давлением (до 900 МПа) резко увеличивается растворимость карбоната кальция, в результате чего в результате прессования увлажненного микронного порошка можно получить материал, твердость и модуль Юнга которого приближаются к значениям, характерным для монокристаллов кальцита.

Еще одним вопросом, носящим сугубо прикладной характер, является защита объектов архитектуры или памятников искусства, выполненных из карбоната кальция. К негативным воздействиям окружающей среды на них относятся не только очевидные эрозионные процессы выветривания (кислотные дожди, перепады температуры, биогенные факторы), но и возможный процесс деформации по механизму рекристаллизационной ползучести за счет постоянного присутствия влаги [111].

Часто предлагаемая классификация методов защиты конструкционных материалов включает в себя три категории: инженерно-технические, теплофизические и химические.

Все химические методы сводятся к созданию барьера на границе «материал-окружающая среда», вызывающему понижение смачиваемости, проницаемости, пористости, скорости впитывания и сорбции водяных паров. Нельзя не отметить определенные преимущества данных методов, такие как простота изготовления антиэрозионных составов, а также простота их эксплуатации. При этом возможные технологии чрезвычайно разнообразны.

Экзотический метод описан в работе [111]. Согласно ей, существует возможность защиты памятников, основанная на использовании *n*-полупроводников, технология внедрения которой описана в [112]. Несмотря на доказанную эффективность, сами авторы отмечают, что внедрение данной технологии невозможно ввиду ее чрезвычайной дороговизны. В работе [113] показана возможность использования защитной пленки на основе биоразлагаемых полимеров – зеина, пластифицированного зеина, хитозана и полигидроксibuтирата. Автором приводятся крайне подробные методики синтеза, нанесения и результаты механических испытаний. Однако экономическая доступность компенсируется понижением оптических характеристик поверхности объекта, а также необходимостью частого обновления подобных барьерных покрытий ввиду их высокой биоразлагаемости, особенно в условиях средиземноморского жаркого влажного климата, в котором проводились испытания.

На отечественном рынке существует ряд запатентованных средств [114, 115, 116] защиты мраморных поверхностей на основе фторкремнийорганических соединений [117], разработанных в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского. Авторы метода указывают на отличные защитные свойства предложенных препаратов, выдерживающих от 100 до 140 циклов «замерзания-оттаивания», демонстрирующих гидрофобный эффект от 90% до 97% и сохраняющих его даже

после выдержки образца в воде в течение 15 суток [116]. Особой привлекательностью является отсутствие изменения фактуры или оптических свойств поверхности.

Единственным недостатком предложенных средств является их дороговизна.

Существует целый ряд научных работ, посвященных рассмотрению деформации карбонатных материалов по механизму растворения-пересадения под нагрузкой как начального этапа разрушения [117, 118, 119]. Возможность остановить (или максимально замедлить) одну из стадий рекристаллизационной ползучести (растворение, диффузионный перенос вещества или консолидацию материала) за счет действия некоего агента, присутствующего в водной фазе, является ключом к сохранению конструкционных и декоративных карбонатных материалов и их свойств.

2 Экспериментальная часть

2.1 Материалы

В качестве объектов исследования в работе использовался карбонат кальция (кальцит, арагонит, ватерит) в виде монокристаллов, поликристаллов кальцита, порошка, а также синтезированных частиц.

2.1.1 Порошок CaCO_3

В качестве исходного материала для механических испытаний был взят полидисперсный порошок карбоната кальция марки «Ч». Седиментационный анализ выявил, что средний диаметр частиц составляет 40 ± 15 мкм. Методом рентгеновской дифракции было показано, что порошок состоит полностью из кальцита с массовой долей целевого вещества 98%.

2.1.2 Поликристаллический CaCO_3 (метаморфизованный известняк)

Поликристаллы карбоната кальция были представлены образцами сильно метаморфизованного кальцита (известняка) с удельной пористостью $< 1\%$ (р-н Мячково, Московская обл.) с размером зерен 100 ± 50 мкм, образцы были предоставлены кафедрой Инженерной геологии МГУ. Точный состав образцов приведен в **табл. 1**.

Таблица 1 – Состав Мячковского известняка.

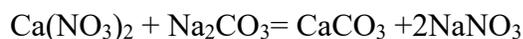
Оксид	CaO	MgO	$\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	SiO_2
Содержание, мас. %	50–56	0,1–0,8	0,1–0,2	0–5

2.1.3 Монокристаллы CaCO₃

В качестве монокристаллов карбоната кальция использовались выколотые пластинки из самородного образца исландского шпата (Якутия). Методом рентгеновской дифракции было показано, что монокристалл представляет собой кристаллическую модификацию кальцита.

2.1.4 Осаждаемый CaCO₃

В ходе экспериментов по определению влияния хелатирующих агентов на скорость роста кристаллов карбонат кальция синтезировался по реакции:



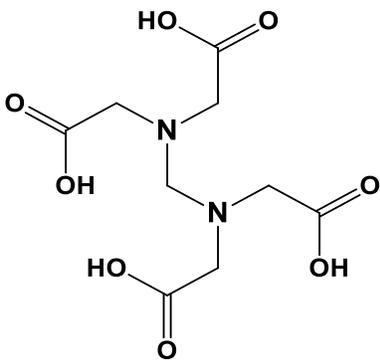
Использовалась методика, описанная в [120].

2.1.5 Среды механических испытаний

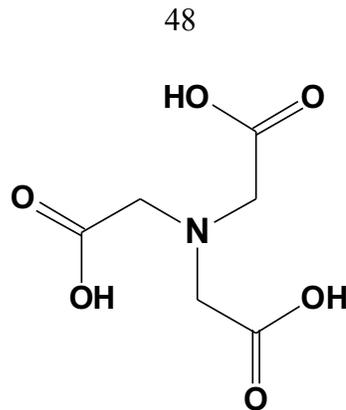
В качестве не растворяющей жидкой среды использовался осушенный над цеолитом углеводород (декан или гептан).

В качестве основы жидкой среды при работе с порошками кальцита и арагонита, а также при индентировании моно- и поликристаллов, использовался насыщенный водный раствор карбоната кальция марки «ОСЧ» в дистиллированной воде. Растворы перед испытаниями выдерживались над твердой фазой не менее двух недель. Равновесное значение pH раствора карбоната кальция составляло 8,2.

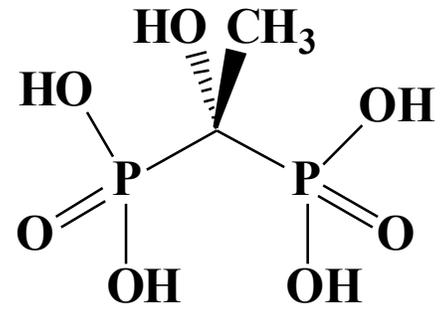
В качестве хелатирующих добавок использовались следующие органические реагенты: оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ), этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА), нитрилотриуксусная кислота (Трилон А).



Этилендиаминтетрауксусная
кислота
(ЭДТА)



Нитрилотриуксусная кислота
(Трилон А)



Оксиэтилидендифосфоная
кислота
(ОЭДФ)

Также в качестве хелатирующего агента использовался гуMAT калия Сахалинский, предоставленный НИЛ природных гуминовых систем, химический факультет МГУ. Концентрация COOH-групп 5 ммоль/г.

В насыщенный раствор карбоната кальция (н.у.) вводились хелатирующие агенты в следующих концентрациях:

- 1) Оксиэтилидендифосфоная кислота, или ОЭДФ ("ХЧ", марки Merck), концентрации 10^{-9} – 10^{-2} М;
- 2) этилендиаминтетрауксусная кислота, или ЭДТА ("ХЧ", марки Merck), концентрации 10^{-8} – 10^{-3} М;
- 3) нитрилотриуксусная кислота (НТА), или Трилон А ("Ч", получена в нашей лаборатории, чистота и аутентичность были доказаны методами ЯМР и ИК-спектроскопии), концентрации 10^{-8} – 10^{-3} М;

Также в насыщенный раствор карбоната кальция (н.у.) вводились следующие добавки в следующих концентрациях:

- 1) $MgCl_2$ ("Ч"), концентрации 10^{-7} – 10^{-2} М;
- 2) N-цетилпиридиний хлористый или ЦПХ ("ЧДА"), концентрации 10^{-7} – 10^{-2} М;
- 3) гуMAT калия Сахалинский фирмы Aldrich, концентрации 10^{-6} – 10^{-3} г/100г раствора.

Все среды готовились из насыщенного раствора карбоната кальция и чистых веществ, взятых в количествах, необходимых для приготовления максимальной исследуемой концентрации при

условии полной растворимости. Более низкие концентрации исследуемых хелатантов и добавок готовились методом последовательных разбавлений. Все используемые растворы исследовались на рН-метре Testo 206 рН2. В случае отличия рН раствора от 8,2, необходимого значения добивались постепенным введением небольшого количества щелочи NaOH марки «Ч» (на кончике стеклянной палочки) при перемешивании на магнитной мешалке.

2.2 Методики экспериментов и аналитические приборы

2.2.1 Механические испытания образцов

Нагружение образцов и измерения их деформации проводили на приборе ИЗВ-1. Давление на поршень осуществлялось под действием груза, подвешенного на рычаг, дающий трехкратное усиление. Изменение высоты образца фиксировалось по погружению поршня с помощью датчика перемещений ЛИР-15 (кондуктометрический принцип работы), подключенного к компьютеру. Датчик перемещений позволяет определять смещение с точностью до 0,1 мкм, максимальная частота регистрации – 1 мс. Обычно используемая частота составляла 20 с. Была написана программа, позволяющая записывать данные датчиков на компьютер в режиме реального времени круглосуточно. Чтобы исключить влияние влажности воздуха, испытания в отсутствие водных растворов проводились в среде гептана, предварительно высушенного над цеолитом в течение суток. Для предотвращения испарения воды при длительных испытаниях растворы заливали слоем вазелинового масла, а шлифы матриц промазывали вакуумной смазкой.

2.2.2 Прессование порошка CaCO₃

Прессование порошка проводили в стальной матрице высотой 27 мм, диаметр поршня составлял 8 мм. Порошок CaCO₃ засыпали в гильзу из нержавеющей стали, заливали исследуемым раствором до полного смачивания порошка (около 0,6 мл раствора на 1 г) и перемешивали для удаления пузырьков воздуха. Смачивание занимало 2–3 минуты, после чего сверху устанавливался поршень из нержавеющей стали. Для защиты порошка от высыхания и застревания поршня в матрице, верхнюю часть поршня смазывали вакуумной смазкой и помещали под нагрузку (**рис. 10**). Измерения проводили на приборе ИЗВ-1, снабженном датчиком перемещений ЛИР-15. Относительную деформацию 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, а, значит, $P=F/\pi r^2$.

Испытания проводились в следующем режиме:

- 1) В начале эксперимента на образец подавалось большое напряжение – предпрессовка – 1,5 МПа в течение 30 минут
- 2) После стадии предпрессовки часть груза снимали и продолжали фиксировать уплотнение образца под напряжением 0,56 МПа в течение 2–3 часов.

Постоянство скорости деформации, наблюдаемое на втором этапе прессования порошка в течение 2–3 ч, обусловлено практически постоянной площадью контактов между частицами, сформированных при больших напряжениях. Средние значения скорости компактирования для каждой исследуемой среды, рассчитанные на участке стационарной деформации, определяли по результатам 5–10 испытаний.

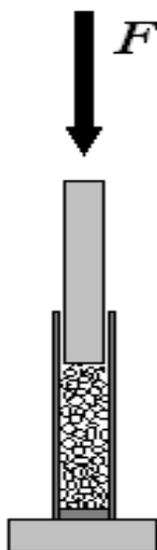


Рисунок10. Схема эксперимента по прессованию порошка.

2.2.3 Индентирование метаморфизованного CaCO_3

Для индентирования использовались образцы известняка размерами около $30 \times 30 \times 5$ мм. Предварительно поверхность образцов была отполирована (рис.11) и протравлена для выявления четких границ зерен и их размера.

Подготовка образцов известняка:

- 1) Грубая обработка исследуемой поверхности выполнялась на стальном шлифовальном круге до образования единой гладкой плоскости. В качестве смазки использовалась смесь этиленгликоля и воды в соотношении 2:8 соответственно.

- 2) Удаление глубоких царапин и сколов на образцах выполнялось на шлифовальном барабане с карборундовой шкуркой зернистостью 18 мкм. Скорость вращения барабана 180 об/мин. В качестве смазки использовалась дистиллированная вода. Время шлифования составляла 3,5 минуты.
- 3) Полировка до зеркального блеска исследуемой поверхности выполнялась на шлифовальном барабане с бархатным диском с нанесенной на него алмазной пастой. Размер алмазных зерен в пасте составлял 9 мкм. Время было индивидуально для каждого образца, от 3 до 10 минут.
- 4) Промывание образцов после полировки производилось неполярными растворителями и водой.
- 5) Полированные и промытые образцы протравливали 3% раствором соляной кислоты.

Индентор вдавливали в поверхность образца при постоянной нагрузке в присутствии насыщенного водного раствора CaCO_3 без добавок или с добавками в различной концентрации.

Испытания проводили в следующем режиме:

- 1) В стеклянную кювету с плоским дном из стекла высокой прочности помещался испытуемый образец поликристаллического кальцита.
- 2) Индентор плавно опускался на образец, после чего закреплялся с помощью арретира, фиксирующего его стартовое положение.
- 3) На рычаг устанавливался груз, а кювета с образцом полностью заполнялась раствором.
- 4) Во избежание испарения во время эксперимента на поверхность раствора наливалось вазелиновое масло так, чтобы его слой полностью ее покрывал и касался стенок кюветы.
- 5) Индентор снимался с арретира.

В качестве индентора использовали стеклянный шарик диаметром 4 мм, закрепленный на стальном стержне с углублением (**рис. 12**). Величина прикладываемой постоянной нагрузки составляла 20×3 Н. Изображение следа индентора представлено на **рис. 13**.

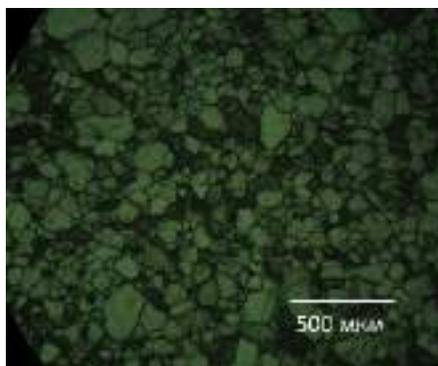


Рисунок 11. Поверхность образца метаморфизованного CaCO_3 после полировки и травления.

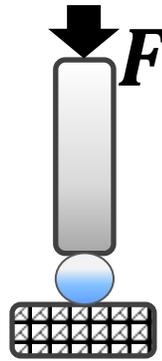


Рисунок 12. Схема эксперимента по индентированию.

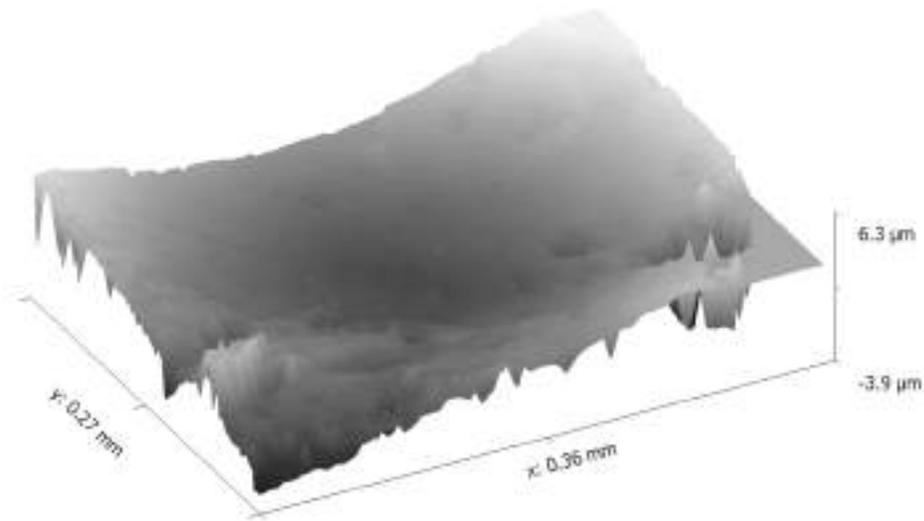


Рисунок 13. Изображение следа от индентора, полученного на интерферометре марки МИИ-4.¹

При вдавливании сферы в плоскую полированную поверхность образца площадь контакта шарика постепенно увеличивается пропорционально деформации (углублению лунки) h :

$$S_{\text{лунки}} = 2\pi r h \quad (24)$$

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

$$P = \frac{F}{S_{\text{лунки}}} = \frac{F}{2\pi r h} \sim \frac{1}{h} \quad (25)$$

Это обстоятельство позволяет в пределах одного опыта получить зависимость скорости

¹ Автор выражает благодарность В.А. Тимошенко за 3D-визуализацию, полученную с использованием разработанной им программы математической обработки изображений.

деформации от напряжения. Скорость деформации рассчитывали следующим образом:

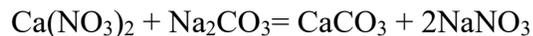
$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{h_0} \frac{dh}{dt} \quad (26)$$

где h_0 – начальная деформация.

Средние значения скорости индентирования образца для каждой исследуемой среды рассчитывали по результатам 5-7 испытаний.

2.2.4 Синтез карбоната кальция

Получение мелкодисперсного порошка карбоната кальция (в дальнейшем используемого как адсорбент) проводили по методике, описанной в работе [120] по реакции:



Концентрация растворов нитрата кальция и карбоната натрия составляла 1 М и 0,1 М соответственно, температура в ходе эксперимента поддерживалась равной 43°C, а скорость смешения 1 мл/мин. В результате получали осадок карбоната кальция, на 100% состоящий из кальцита, что было подтверждено рентгеноструктурным анализом.

Кроме того, проводили синтез карбоната кальция в присутствии ОЭДФ и Трилона А. Органический агент заданной концентрации (от 10^{-8} до 10^{-2} М) добавлялся к карбонату натрия, таким образом не связывая ионы кальция до начала кристаллизации. Полученный осадок отфильтровывали, промывали и сушили в эксикаторе при комнатной температуре. Следует отметить, что в случае синтеза в присутствии ОЭДФ 10^{-2} М карбонат кальция образовывал устойчивую гелеобразную структуру.

Присутствие примесей NaNO_3 надежно фиксировалось с помощью сканирующего электронного микроскопа, что позволило выбрать режим промывания осадка, свободного от примесей. В то же время, в данном режиме не удаляется адсорбированный слой ОЭДФ, о чем свидетельствует устойчивость полученных зольей CaCO_3 .

Полученные осадки карбоната кальция далее исследовались под микроскопом ZEISS Axioskop 40 фирмы Carl Zeiss. Микроскопические исследования велись в режиме отраженного и проходящего света с увеличением от $\times 50$ до $\times 1000$.

2.2.6 Определение размера частиц

Полученные в присутствии ОЭДФ и Трилона А осадки карбоната кальция, в зависимости от размеров частиц, исследовались методами седиментационного анализа, на анализаторе размера частиц Zetatrac Microtrac (США) и методом СЭМ.

Дисперсная система, полученная в присутствии 10^{-2} М ОЭДФ (гелеобразная структура), исследовалась сразу после осаждения (Образец 1), через сутки (Образец 2), через две недели (Образец 3), через два месяца (Образец 4).

Сканирующая электронная микроскопия образцов выполнялась на приборе Nova NanoSEM 230 FEI с автоэмиссионным источником и регулировкой ускоряющего напряжения до 30 кВ. Проводили детектирование вторичных электронов. Предварительно на образцы напылили слой вольфрама толщиной 5 нм на установке Cressington 208HR (магнетронное напыление).

2.2.7 Определение среднего размера частиц и удельной поверхности порошка кальцита методом седиментационного анализа

Седиментационный анализ синтезированного карбоната кальция выполнялся на приборе СВ-1, позволяющем фиксировать изменение веса осадка на аналитической чашечке с частотой 1 сек. Процесс осаждения суспензии (2,5 г порошка кальцита плотностью 2,71 г/см³ в воде) регистрировали с помощью торсионных весов. Осаждение порошка кальцита проводили в воде и в водном растворе ОЭДФ 10^{-4} М.

Полученные кривые накопления далее обрабатывались с помощью программы Origin 7.0.

Кривая накопления нормировалась на конечный вес осадка на чашечке, т.е. переводилась из координат Р (вес) от t (время) в координаты N (степень осаждения) от t, после чего подбиралась аппроксимирующая функция с коэффициентом корреляции не ниже 0,998, представленная в виде суммы трех экспонент с некоторыми коэффициентами (величины коэффициентов индивидуальны для каждой кривой накопления): $y = A_1 \cdot \exp(-x/t_1) + A_2 \cdot \exp(-x/t_2) + A_3 \cdot \exp(-x/t_3)$. Далее, данная аппроксимирующая функция математически дифференцировалась. По полученным таким образом дифференциальным кривым распределения частиц по размерам определяли средний радиус частиц и величину удельной поверхности. Средний радиус частиц кальцита, синтезированного в отсутствие добавок, составил $18,5 \pm 1,0$ мкм, а удельная поверхность порошка $2 \pm 0,5$ м²/г. Данные по удельной поверхности были проверены и подтверждены методом адсорбции азота.

2.2.8 Определение ζ -потенциала частиц кальцита в присутствии ЦПХ

Дзета-потенциал частиц кальцита измеряли на приборе Zetatrac Microtrac (США). Исследовали суспензию 0,5 г кальцита после выдерживания в 25 мл насыщенного раствора CaCO_3 при pH 8,2 с добавками ЦПХ (10^{-6} М до 10^{-2} М) в течение 20 ч (первые 3 ч при непрерывном встряхивании). Также выполняли измерение ζ -потенциала частиц кальцита в насыщенном растворе CaCO_3 без каких-либо добавок.

2.2.9 Определение адсорбции

Измерение адсорбции нитрилотриуксусной кислоты (Трилон А) на кальците проводилось методом радиоактивных индикаторов. В качестве адсорбента использовался порошок синтезированного в отсутствие добавок и охарактеризованного выше карбоната кальция с размером частиц 18 ± 5 мкм и удельной площадью поверхности $2 \pm 0,5$ м². В качестве адсорбата использовалась нитрилотриуксусная кислота с введенной в нее тритиевой меткой.

Адсорбция измерялась по убыли концентрации Трилона А после выдержки раствора над адсорбентом в течение 7 часов. Работа выполнялась на кафедре радиохимии МГУ под руководством Г.А. Бадуна и М.Г. Чернышевой.

Измерение адсорбции ЦПХ проводили на порошке кальцита марки «Ч» с удельной поверхностью 0,1 м²/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 по изменению величины пика поглощения при 248 нм на спектрофотометре Agilent.

2.2.10 Метод определения скорости растворения CaCO_3 в присутствии хелатирующих агентов

Скорость растворения карбоната кальция в водных растворах ОЭДФ различных концентраций определялась методом растворения в потоке на спектрометре ULTIMA 2С HORIBA JobinYvon. Спектрометр включает в себя аргоновую индуктивно-связанную плазму с частотой 40,68 МГц, подключенную к независимым полихроматорному и монохроматорному оптическим модулям. Полихроматор для обработки сигнала использует конфигурацию Пашена-Рунге и оснащен голографической решеткой 3600 штрихов/мм и 30 независимыми фотоумножителями. Монохроматор использует конфигурацию Черни-Тернера и снабжен голографической решеткой 2400 штрихов/мм. Оба оптических модуля для охлаждения продуваются азотом. В основу метода измерения скорости растворения положено измерение концентраций элементов в потоке раствора с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии на индуктивно связанной плазме. Блок-схема метода представлена на **рис.14**.

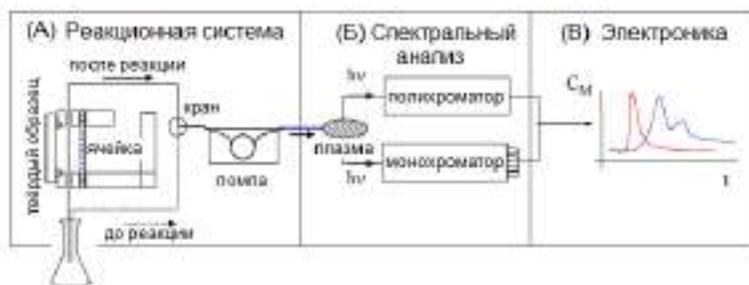


Рисунок 14. Схема метода измерения скорости растворения.

В части (А) раствор с помощью перистальтического насоса засасывается через трубки в реакционную ячейку, после чего попадает через кран в помпу и затем проходит к плазме. Зная скорость потока, можно вычислить скорость перехода исследуемого элемента в раствор.

Тефлоновая реакционная ячейка состоит из двух отделений, разделённых полупроницаемой мембраной: области растворения объёмом 0,2 мл, которая непосредственно контактирует с образцом, и резервуара для электрода объёмом 10 мл, позволяющего осуществлять электрохимический контроль реакции (в случае металлических образцов). Образец прижимается снаружи к ячейке прессом с контролем давления. Площадь внутри резинового кольца, к которому прижимается образец, определяет площадь контакта образца с раствором. Она составляет 0,5 см². После прохождения через помпу раствор попадает в спектрометр (**рис. 15**).

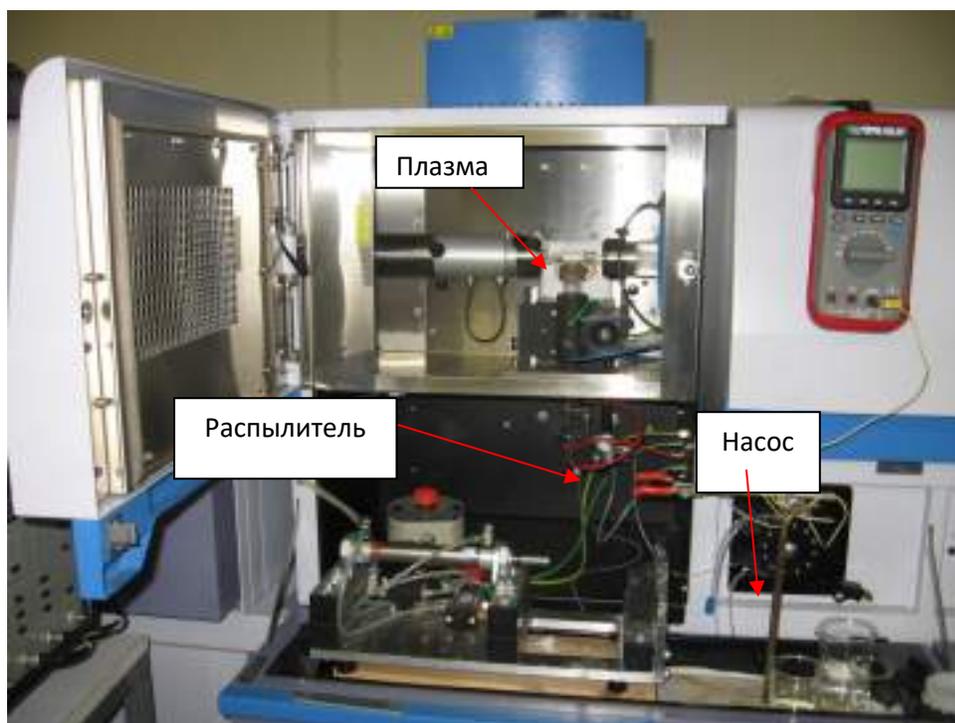


Рисунок 15. Спектрометр ULTIMA 2С HORIBA Jobin Yvon.

2.2.11 Методика определения скорости растворения кальцита в присутствии добавок ОЭДФ различной концентрации

Эксперименты по определению скорости растворения кальцита в присутствии различных концентраций ОЭДФ проводили при постоянном рН 8,2 с введенными в раствор добавками хелатанта. Исходная степень недосыщения CaCO_3 составляла 0,1. Значения рН 8,2 добивались постепенным введением небольшого количества щелочи NaOH марки «Ч» (на кончике стеклянной палочки) при перемешивании на магнитной мешалке.

Из твердого порошка ОЭДФ марки «ХЧ» готовили водный раствор 10^{-3} М, используя в качестве растворителя дистиллированную воду, затем аликвоту 1 мл разбавляли в колбе объемом 100 мл насыщенным раствором CaCO_3 и получали разбавленные растворы ОЭДФ в CaCO_3 с 99% насыщением. Аналогично получили растворы ОЭДФ 10^{-5} , 10^{-6} , 10^{-7} , 10^{-8} , 10^{-9} М. Раствор концентрацией 10^{-3} М готовили из твердой навески в смеси дистиллированной воды и насыщенного раствора карбоната кальция в соотношении 0,1:9,9 соответственно.

2.2.12 Определение краевых углов смачивания

Краевые углы смачивания θ монокристаллов кальцита растворами исследуемых добавок и хелатантов измеряли по видеоизображению сидящей капли с использованием программы «Promer».

Для растворов ЦПХ использовалась стандартная методика на воздухе.

Свежевыколотую пластинку исландского шпата промывали последовательно в ацетоне и в дистиллированной воде, затем сушили при температуре 100°C , после чего наносили на нее каплю раствора ЦПХ заданной концентрации в насыщенном растворе карбоната кальция. 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.

Для растворов ОЭДФ и гумата калия Сахалинского использовалась методика избирательного смачивания (рис. 16). Свежевыколотую пластинку исландского шпата промывали последовательно в ацетоне и в дистиллированной воде, затем сушили при температуре 100°C , после чего устанавливали ее в кварцевую кювету, заполненную осушенным гексаном. Каплю исследуемых растворов наносили на пластинку микрошприцом и оставляли на 4-5 минут для установления равновесия между поверхностями раздела двух несмешивающихся жидкостей и твердого тела.

Межфазное натяжение конденсированных жидких фаз измеряли методом висящей капли, расчет межфазного натяжения по форме капли проводили с помощью программы «DropShapeAnalysis 2000».



Рисунок 16. Схема эксперимента по избирательному смачиванию.

2.2.13 Рентгенофазовый анализ карбоната кальция

Рентгенофазовый анализ выполнялся на кафедре неорганической химии для образцов карбоната кальция, осажденных в присутствии различных концентраций ОЭДФ.

Для проведения анализа использовался дифрактометр Дрон-3М с излучением Co-K α . Для обсчета рентгенограмм использовалась программа STOEWinXPOW с подключенной базой данных pdf2.

2.2.14 Исследование свойств геля карбоната кальция

Определение предела текучести, вязкости, модулей накопления и потерь гелевых структур, полученных в ходе осаждения карбоната кальция в присутствии ОЭДФ, выполняли на вискозиметре Thermo Scientific HAAKE RheoStress 6000.

3 Результаты и их обсуждение

3.1 Механизмы деформации кальцита²

Движущей силой процесса рекристаллизационной ползучести является повышение химического потенциала твердого тела $\Delta\mu = \omega P$, приводящее к локальному возрастанию растворимости и оттоку избыточного растворенного вещества с последующим переосаждением. Пересыщение раствора, контактирующего с напряженными участками, выражается как $\Delta c/c_0 \approx \omega P/RT$ (ω – мольный объем твердой фазы, c_0 – ее исходная растворимость). Кинетика процесса определяется соотношением скоростей растворения, массопереноса и осаждения.

3.1.1 Индентирование моно- и поликристаллов кальцита

При упругой деформации материала под действием сферического индентора зависимость между нагрузкой F и диаметром контакта d_{cont} описывается уравнением Герца [121]:

$$d_{\text{cont}}^3 = 6Fr \left(\frac{1-\mu_1^2}{E_1} + \frac{1-\mu_2^2}{E_2} \right) \quad (27)$$

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. 17, 1).

² При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

[125] – 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 1.570**, объём 0.48 п.л., личный вклад автора 50%.

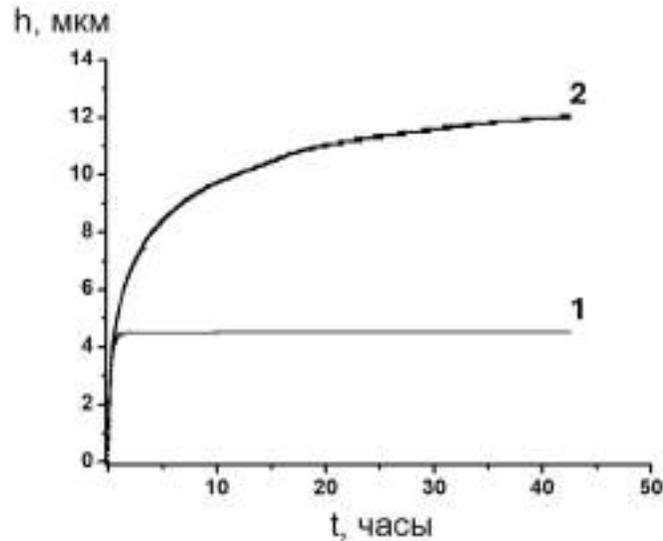


Рисунок 17. Кривые индентирования мячковского известняка в гептане (1) и воде (2).

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, что связано с деформационным упрочнением. В водной среде заметная ползучесть продолжается длительное время (**рис. 17, 2**) как раз за счет растворения под давлением.

Процесс рекристаллизационной ползучести, как уже отмечалось ранее, может лимитироваться растворением материала (или его последующим осаждением), или диффузионным массопереносом через жидкие прослойки. Ранее были получены приближенные аналитические выражения для скорости ползучести при вдавливании сферического индентора [122], позволяющие рассчитать скорость процесса в зависимости от лимитирующей стадии. Скорость деформации в кинетическом режиме, когда лимитирующей стадией является переход вещества в раствор, описывается формулами [122]:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{A}{h}, \quad A = \frac{\kappa \omega F}{2\pi r RT} \quad (28)$$

где κ – константа скорости растворения.

Для диффузионно-лимитируемого режима справедливы соотношения:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{B}{h^2}, \quad B = \frac{Dc_0 \omega F \delta}{2\pi r^2 RT} \quad (29)$$

где D – коэффициент диффузии растворенного вещества, δ – средняя толщина жидкой прослойки между индентором и образцом.

В общем случае смешанного диффузионно-кинетического режима скорость выражается как

$$\frac{dh}{dt} = \frac{AB}{Ah^2 + Bh} \quad (30)$$

Константа скорости растворения k может быть выражена как величина количества вещества, уходящего в раствор с единицы площади за секунду, так и буквально как скорость. Для того, чтобы перейти от удельной скорости растворения на единицу площади моль/м²/с к скорости съема (м/с), достаточно представить величину пути в производной по времени через объем (31), связав с площадью поверхности A , а затем перейти к мольному объему ω и потоку вещества j :

$$v\left(\frac{m}{c}\right) = \frac{dl}{dt} = \frac{dV}{Adt} = \frac{\omega dn}{Adt} = \omega j \quad (31)$$

В этом случае учет растворимости вещества в формуле (28) не нужен.

Для системы «кальцит–вода» $k = 10^{-11}$ м/с, $\omega = 3,7 \cdot 10^{-5}$ м³/моль, $D = 8,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с [123], $c_0 = 1,8 \cdot 10^{-5}$ 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, причем оценка величины B значительно менее надежна. Это связано с тем, что имеющиеся данные о структуре и толщине жидких прослоек в подобных системах сильно расходятся [41, 52, 124]. Тем не менее, даже с учетом этих различий, подстановка соответствующих параметров в формулы (28)–(30) позволяет сделать вывод, что во всем интервале глубин проникновения индентора режим рекристаллизационной ползучести должен контролироваться диффузией.

Лимитирующую стадию также можно определить по кривым деформации под индентором. Согласно работе [59], чтобы определить, в каком режиме происходит процесс, необходимо представить данные в координатах $h^2(t)$ и $h^3(t)$. Решение дифференциальных уравнений (28) и (29) методом разделения переменных приводит к выражениям вида $h^2/2 + c = A \cdot t$ и $h^3/3 + c = B \cdot t$. Таким образом, мы получаем выражения для квадратичной и кубической зависимостей глубины погружения индентора от времени (16)–(17). Спрявление графиков в координатах $h^2(t)$ и $h^3(t)$, соответственно, указывает на тот или иной режим деформации: если скорость деформации лимитируется скоростью диффузии, то зависимость глубины погружения от времени спрямляется в координатах $h^3(t)$, если лимитирующей стадией является растворение (или осаждение), то зависимость спрямляется в координатах $h^2(t)$. Именно по спрямленным участкам кривых деформации также возможно определение экспериментальных коэффициентов A и B .

Действительно, согласно данным для времен больше 10 часов, зависимость куба глубины погружения от времени индентирования $h^3(t)$ хорошо аппроксимируется линейной функцией, что согласуется с уравнениями (29) в интегральной форме. В экспериментах по индентированию в насыщенном водном растворе CaCO₃ во временном интервале 15–30 часов скорость деформации для образцов исландского шпата составляла $4 \cdot 10^{-12}$ м/с, в то время как для мячковского известняка она

была $1,4 \cdot 10^{-11}$ м/с. Для обеих серий экспериментов данные аппроксимируются линейной функцией в координатах $h^3(t)$, что предполагает диффузионный режим протекания РП. В случае индентирования монокристалла значение B составило $3 \cdot 10^{-23}$ м³/с, что близко к расчетному $6,3 \cdot 10^{-23}$ м³/с. При индентировании известняка значение B оказывается значительно больше – около $5 \cdot 10^{-21}$ м³/с [125]. Это различие может быть объяснено более медленным переносом материала вдоль относительно гладкой прослойки воды между индентором и плоскостью поверхности монокристалла по сравнению с ускоренной диффузией за счет увеличения эффективной толщины прослойки, которое обусловлено наличием канавок травления по границам зерен [126] на поверхности поликристалла. Общие результаты теоретической и практической оценки скоростей деформации и коэффициента B при известном значении величины погружения индентора в образец, равной 9 мкм, представлены в **таблице 2**.

Таблица 2 – Результаты теоретической и практической оценки скоростей деформации при величине погружения индентора 9 мкм и коэффициента B .

	Расчет	Эксперимент (Исл. шпат)	Эксперимент (известняк)
Коэффициент B , м ³ /с	$6,3 \cdot 10^{-23}$	10^{-23}	$1,7 \cdot 10^{-21}$
dh/dt , м/с	$3 \cdot 10^{-12}$	$4 \cdot 10^{-12}$	$1,4 \cdot 10^{-11}$

Подстановка значений A и B в уравнения (28)-(30) приводит к заключению, что процесс РП идет в диффузионном режиме (**рис. 18**). При этом расчетное значение скорости деформации для монокристалла кальцита было $3 \cdot 10^{-12}$ м/с, что практически идеально совпадает наблюдаемым в эксперименте $4 \cdot 10^{-12}$ м/с.

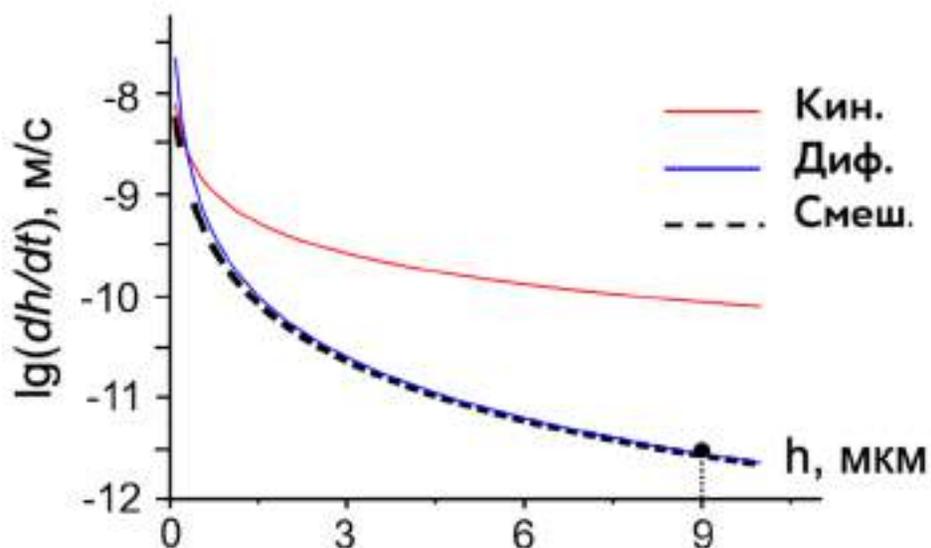


Рисунок 18. Результаты расчета скоростей индентирования монокристалла кальцита при различных режимах рекристаллизационной ползучести.

Само вдавливание сферического индентора в образец можно рассматривать как модель точечного контакта при взаимном индентировании зерен порошка в экспериментах по его компактированию.

3.1.2 Компактирование порошков кальцита

Наиболее часто применяемый лабораторный метод исследования деформации кальцита в присутствии различных сред – одноосное компактирование порошка в цилиндрической матрице. Существует 2 основных режима компактирования. В первом случае на пуансон матрицы воздействуют постоянной нагрузкой; при этом происходит проскальзывание зерен, их пластическая деформация на контактах и частичное разрушение [30]. Все эти процессы в различном соотношении происходят на всем протяжении эксперимента. Второй режим состоит из двух стадий. На первой стадии эксперимента образец прессуют под давлением на поршень P_1 . При этом, как и в первом случае, наблюдается быстрое уплотнение порошка как в присутствии не растворяющей кальцит жидкости (или на воздухе), так и при контакте с водой (**рис. 19**). На этой стадии, называемой «предпрессовкой», образуется микроструктура, сохраняющаяся при дальнейших испытаниях. После предпрессовки напряжение частично сбрасывается, и процесс деформации протекает при постоянной микроструктуре при напряжении $P_2 < P_1$ [55].

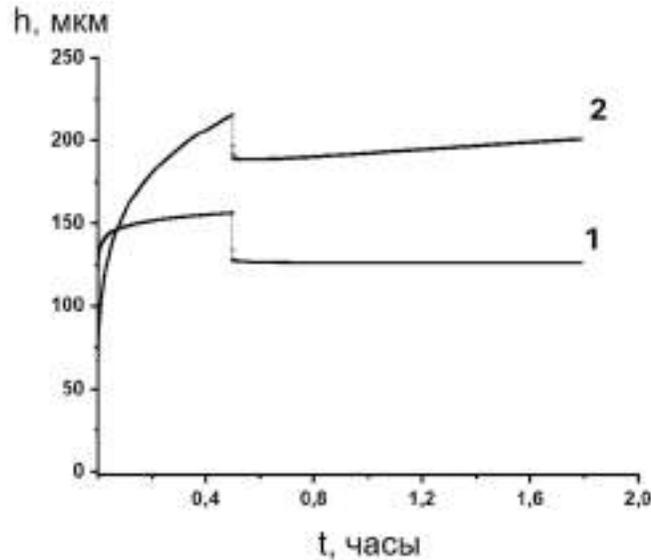


Рисунок 19. Кривые компактирования порошка кальцита в декане (1) и воде (2).

Увеличение деформируемости порошков в воде по сравнению с деканом при одинаковой нагрузке на первой стадии деформации можно объяснить как адсорбционным пластифицированием, обусловленным поверхностной активностью воды [6, 127], так и началом рекристаллизационной ползучести.

Компактирование порошка можно рассматривать как взаимодействие отдельных зерен в условиях взаимного контактирования: порошок представляется в виде одинаковых по размеру сферических частиц, на которые действует одноосное вертикальное напряжение. Предполагается, что контакты между частицами только горизонтальные. Определим относительную скорость деформации. Она равна:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{l_0} \cdot \frac{dh}{dt} = \frac{1}{d} \cdot \frac{dH}{dt} \quad (32)$$

где l_0 – начальная высота столбика порошка (м), h – абсолютная деформация (м), d – диаметр зерен (м), H – деформация одного зерна (м). Если v – скорость изменения высоты отдельного зерна в м/с, то:

$$v = \frac{1}{2} \times \frac{dH}{dt} \quad (33)$$

т.к. каждое зерно растворяется сверху и снизу. Тогда:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{2v}{d} \quad (34)$$

Общая площадь контактов зерен по сечению матрицы равна:

$$S_{cont} = n_s \cdot \pi d \frac{H}{2} \quad (35)$$

где n_s – число частиц в сечении матрицы. Величина

$$\pi d \frac{H}{2} \quad (36)$$

– площадь сечения шара диаметром d на высоте $H/2$ от вершины, то есть площадь контакта двух зерен, сформировавшаяся под нагрузкой. Относительная деформация $\varepsilon = H/d$, следовательно:

$$S_{cont} = n_s \cdot \varepsilon \frac{\pi d^2}{2} \quad (37)$$

Рассчитаем n_s , т.е. сколько частиц укладывается в сечении матрицы. Существуют две простые регулярные упаковки зерен, на которых может достигаться максимальная средняя плотность. Это гранецентрированная кубическая (ГЦК) упаковка (или просто «кубическая») и гексагональная плотная упаковка (ГП или ГПУ). Обе упаковки основываются на слоях сфер с центрами в вершинах треугольной мозаики. Обе упаковки отличаются друг от друга расположением сфер в последующих вертикальных слоях, что в рамках рассматриваемого приближения не имеет значения.

Фрагмент одного рассматриваемого слоя представлен на **рис. 20**.

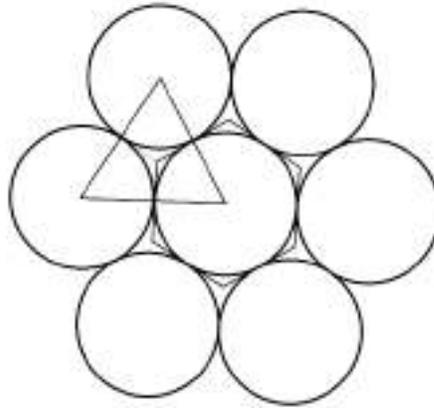


Рисунок 20. Схема упаковки зерен в монослой при компактировании порошка.

На каждое зерно приходится площадь поверхности, соответствующая одному шестиугольнику, описанному вокруг зерна. Его площадь равна 2 площадям равностороннего треугольника, соединяющего центры зерен, т.е. $S_6 = 2R^2\sqrt{3}$, где R –радиус сферического зерна.

$$n_s = \frac{2S_{sec}}{d^2\sqrt{3}} \quad (38)$$

$$S_{cont} = \varepsilon \frac{\pi d^2}{2} \cdot \frac{2S_{sec}}{d^2\sqrt{3}} = \frac{\pi}{\sqrt{3}} S_{sec} \varepsilon \quad (39)$$

Таким образом, напряжение на контактах P_{cont} и приложенное к матрице напряжение P_{app} связаны между собой следующим образом:

$$P_{cont} = \frac{\sqrt{3}}{\pi\varepsilon} P_{app} \quad (40)$$

где S_{sec} – площадь внутреннего сечения матрицы, а ε – относительная деформация.

Величину S_{cont} можно также найти из приведенного выше значения номинального предела текучести упрочненного материала P_s , полученного из экспериментов по индентированию (≈ 1 ГПа) как величину, близкую к твердости H_ε по Бринеллю для кальцита. Оба найденных значения лежат в пределах $1,8 \pm 0,5 \cdot 10^{-7}$ м².

После резкого уменьшения давления на поршень с 1,5 до 0,56 МПа дальнейшее уплотнение порошка кальцита в инертной среде прекращается, так как давление полностью уравновешено силой упругости материала.

При испытаниях в воде ползучесть продолжается в течение длительного времени с постепенно уменьшающейся скоростью. Поскольку процесс идет при напряжениях ниже предела текучести, можно предположить, что наиболее вероятным механизмом деформации является рекристаллизационная ползучесть. Полагая, что деформация развивается в условиях «взаимного индентирования» частиц при постепенном снижении действующих напряжений на контактах из-за роста их площади, можно воспользоваться уравнениями (28)–(30), внося в коэффициенты A и B изменения, соответствующие приведенной выше схеме упаковки порошка:

$$A^* = \frac{2\sqrt{3}\kappa\omega Fh_0^2}{\pi S d R T} \quad (41)$$

$$B^* = \frac{4\sqrt{3}Dc_0\omega F\delta h_0^3}{\pi S d^3 R T} \quad (42)$$

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. Для средней толщины водных прослоек δ было взято значение $2 \cdot 10^{-8}$ м, приведенное в работе [54].

Подстановка рассчитанных значений $A^* = 2,4 \cdot 10^{-13}$ м²/с и $B^* = 1,1 \cdot 10^{-16}$ м³/с в уравнения (28)–(30) показывает, что при не очень больших степенях деформации процесс должен протекать в смешанном режиме, близком к кинетическому (рис. 21). Но чем больше становится деформация образца, тем значительней становится вклад диффузионного режима.

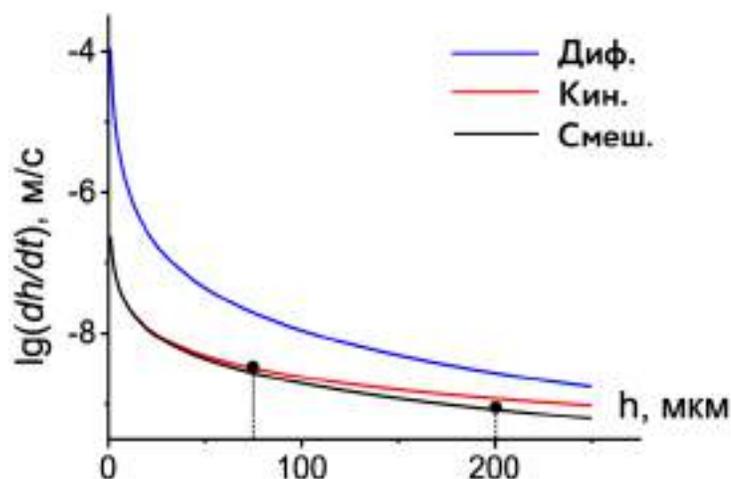


Рисунок 21. Результаты расчета скоростей компактирования порошка кальцита при различных режимах РП.

В экспериментах по компактированию порошка кальцита значения ε 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 $2 \cdot 10^{-9}$ до $5 \cdot 10^{-10}$ м/с. Расчёт же по уравнению (30) дает значения от $3 \cdot 10^{-9}$ до $8,3 \cdot 10^{-10}$ м/с, демонстрирующие чрезвычайно хорошую корреляцию с экспериментальными. Сопоставление теоретической и практической оценки скоростей деформации при компактировании при различных значениях величины деформации для порошка кальцита представлены в **таблице 3**. Все это позволяет сделать вывод о протекании процесса в смешанном режиме [125].

Таблица 3 – Результаты теоретической и практической оценки скоростей деформации при компактировании при различных значениях величины деформации для порошка кальцита.

	Расчет	Эксперимент
dh/dt ($h = 75$ мкм), м/с	$3 \cdot 10^{-9}$	$2 \cdot 10^{-9}$
dh/dt ($h = 200$ мкм), м/с	$8,3 \cdot 10^{-10}$	$5 \cdot 10^{-10}$

В работах по компактированию порошка кальцита, проводимому при высоких температурах и высоких эффективных давлениях (150°C и 30 МПа) [128, 129], было показано, что процесс деформации обусловлен исключительно механизмом РП, и его скорость лимитируется диффузией через прослойки жидкости, локализованные по границам зерен.

В отличие от условий эксперимента, использованных в цитируемых выше работах, в нашей работе использовались гораздо меньшие напряжения. Это обстоятельство объясняет тот факт, что

при небольших деформациях скорость РП является гранично-лимитируемой, и только по мере развития деформации, то есть при увеличении диффузионного пути в результате роста площади контактов между зернами, вклад диффузионной стадии становится значительней.

В работе [130] представлена аналитическая модель РП для случая, когда скорости лимитирующих стадий процесса (диффузионного потока и потока растворения) не сильно отличаются. В модели рассматриваются два цилиндра, поджатые друг к другу торцами. Величины «эталонных» потоков, обусловленных растворением α_R или диффузионным переносом материала α_D при одной и той же величине силы поджатия, записываются как:

$$\alpha_R = 2\kappa c^{eq} \quad (43)$$

$$\alpha_D = 4hDc^{eq}/r_o^2 \quad (44)$$

где c^{eq} – концентрация материала, находящегося под давлением, κ – константа скорости растворения, h – толщина прослойки, D – коэффициент диффузии, r_o – радиус цилиндров.

С использованием численного моделирования при значениях параметров, близких к системе кальцит – собственный насыщенный водный раствор (мольный объем $\Delta\omega_0 = 5 \cdot 10^5 \text{ м}^3/\text{моль}$, $h = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$, $D = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$, радиус цилиндров $r_o = 1 \cdot 10^{-6} \text{ м}$, концентрация насыщенного водного раствора $c^{eq} = 0,1 \text{ моль}/\text{м}^3$), были рассчитаны скорости рекристаллизационной ползучести R_d , в зависимости от величин приложенного напряжения σ_0 , выраженные в единицах $\text{моль}/\text{м}^2/\text{с}$ (связь с обычными единицами скорости $\text{м}/\text{с}$ раскрывается в формуле (31)), т.е. на самом деле сближения цилиндров, для следующих соотношений α_R/α_D : 0,002; 0,2; 2 и 200.

Показано, что в первом случае скорость определяется скоростью растворения, в последнем – скоростью диффузии, а в двух промежуточных случаях оказывается чуть меньше расчетных для диффузионно-контролируемой и гранично-контролируемой стадий. Экспериментальные измерения скоростей сближения цилиндров удовлетворительно согласуются с результатами расчетов.

3.2 Влияние состава жидкой фазы на рекристаллизационную ползучесть кальцита

3.2.1 Влияние ионов Mg^{2+} на рекристаллизационную ползучесть кальцита³

Поскольку процесс литификации кальцита, как правило, происходит в присутствии солей магния, поэтому рассмотрение влияния состава жидкой фазы на РП невозможно без изучения его действия. Существуют лишь отдельные сообщения о влиянии Mg^{2+} на скорость деформации карбоната кальция [29, 138, 139], однако эти исследования не носили систематического характера. Поэтому была проведена серия экспериментов по компактированию карбоната кальция в присутствии хлорида магния в широком диапазоне концентрации $MgCl_2$ в поровом растворе.

В ходе экспериментов было установлено, что при концентрациях, превышающих 10^{-4} М, наблюдается трехкратное замедление относительной скорости ползучести материала (**рис. 22**).

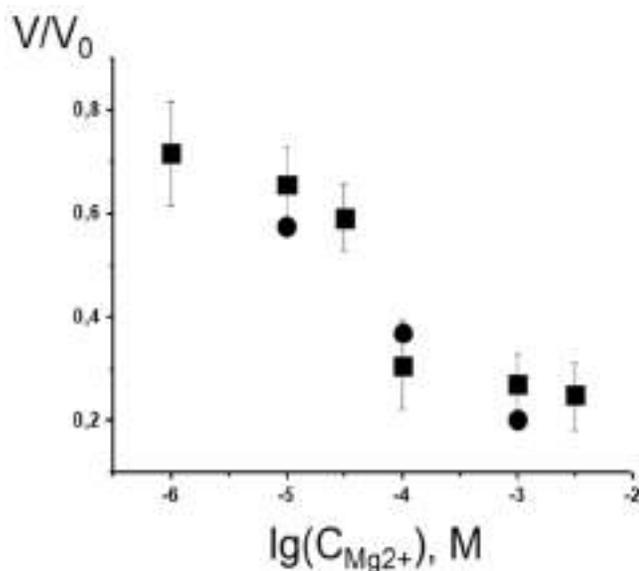


Рисунок 22. Относительная скорость деформации порошка кальцита от $C(Mg^{2+})$; «■» — эксперимент, «●» — расчет.

³ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

[131] — **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%

[132] — 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 1.570**, объём 1.32 п.л., личный вклад автора 40%.

Относительно влияния ионов магния на растворимость кальцита мнения экспериментаторов не совпадают. Согласно [133], растворимость кальцита в присутствии ионов Mg^{2+} значительно снижается за счет доломитизации карбоната кальция. Кроме того, в присутствии магния также значительно уменьшается как скорость растворения, так и скорость роста кристаллов кальцита [62,137,138]. В работе [134] показано, что существенное влияние ионов магния на скорость роста карбоната кальция начинается только при относительно высоких концентрациях – начиная с $3 \cdot 10^{-4}$ М. Объясняется это тем, что ионы Mg^{2+} адсорбируются не только на поверхности частиц, но и включаются глубже, в часть кристаллической решетки. В работе [135] утверждается, что это приводит, напротив, к повышению растворимости богатой магнием кальцитовой поверхностной фазы, что вызывает уменьшение пересыщения раствора и, как следствие, понижение темпов роста. Эти выводы подтверждаются результатами, полученными методом атомно-силовой микроскопии в работе [136].

Расчет скорости деформации по уравнению (30) с использованием данных о растворимости и скорости растворения кальцита (табл. 4) в присутствии ионов магния [137, 138], которые связывают замедление скоростей роста и растворения кристаллов с образованием новой, менее растворимой по сравнению с кальцитовой, фазы доломита на поверхности хорошо согласуется с экспериментальными результатами (рис. 22).

Таблица 4 – Константа скорости растворения $CaCO_3$ в зависимости от соотношения Mg^{2+}/Ca^{2+} при $25^{\circ}C$.

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.

В работе [129] исследовали влияние состава поровой жидкости (в частности, добавок ионов магния) на скорость РП. Эксперименты проводились при высокой температуре ($150^{\circ}C$) и высоких эффективных давлениях (предпрессовка – 50 МПа и прессование – 30 МПа). Целью работы явилось установление взаимосвязи между химическим составом порового раствора, скоростью деформации и выяснением того, какой режим (диффузионный или кинетический) лимитирует РП на данном этапе компактирования. Авторы пришли к выводу, что на первых этапах, при относительно малых

деформациях в интервале от 1 до 2,5% (здесь следует отметить, что деформация отсчитывалась после предпрессовки) процесс рекристаллизационной ползучести лимитируется диффузией. С увеличением деформации скорость РП может стать гранично-лимитируемой из-за того, что при этом увеличивается растворение вещества матрицы (в поровой жидкости возрастает концентрация как ионов кальция, так и ионов примесей, в частности магния). Поскольку в присутствии Mg^{2+} снижается как скорость растворения, так и скорость осаждения карбоната кальция, процесс переходит в граничный режим и замедляется. В этой же работе в процессе экспериментов с порошком кальцита марки «Ч» было показано, что введение соли магния (в концентрации 0,05 М) снижает скорость РП на 1–2 порядка величины. Авторы полагают, что снижение скорости деформации происходит за счет замедления растворения и, в большей степени, осаждения. Вместе с тем количественные оценки замедления деформации в присутствии Mg^{2+} на основании значений растворимости и констант растворения/осаждения в работе отсутствуют.

В отличие от условий эксперимента, использованных в цитируемых выше работах, в нашей работе использовались гораздо меньшие эффективные напряжения. Это обстоятельство объясняет тот факт, что при небольших деформациях процесс РП является гранично-лимитируемым, и только по мере развития деформации (и увеличения длины диффузионного пути) увеличивается вклад диффузионного контроля.

3.2.2 Влияние хелатантов на рекристаллизационную ползучесть кальцита⁴

3.2.2.1 Механические испытания

Влияние добавок хелатирующих агентов на скорость растворения и роста кристаллов кальцита подробно изучено прежде всего в связи с тем, что они являются антискалантами (веществами, предотвращающими выпадение карбонатов из воды), а также используются для защиты мраморных памятников архитектуры. Вместе с тем их роль в условиях деформации карбонатов под действием механических напряжений до сих пор не изучена.

Полученные нами в ходе экспериментов типичные кривые деформации порошка карбоната кальция в присутствии ЭДТА, Трилона А и ОЭДФ представлены на **рис. 23, а, б, с** соответственно. Концентрационные зависимости значения относительных скоростей деформации v/v_0 , где v и v_0 – скорости процесса РП в присутствии и в отсутствие хелатанта, соответственно, от концентрации хелатантов в исследуемых растворах представлены на **рис. 24-26**. Скорость деформации в каждом отдельном эксперименте измерялась на линейных участках деформационных кривых, соответствующих временным интервалам от 40 до 140 минут с начала эксперимента.

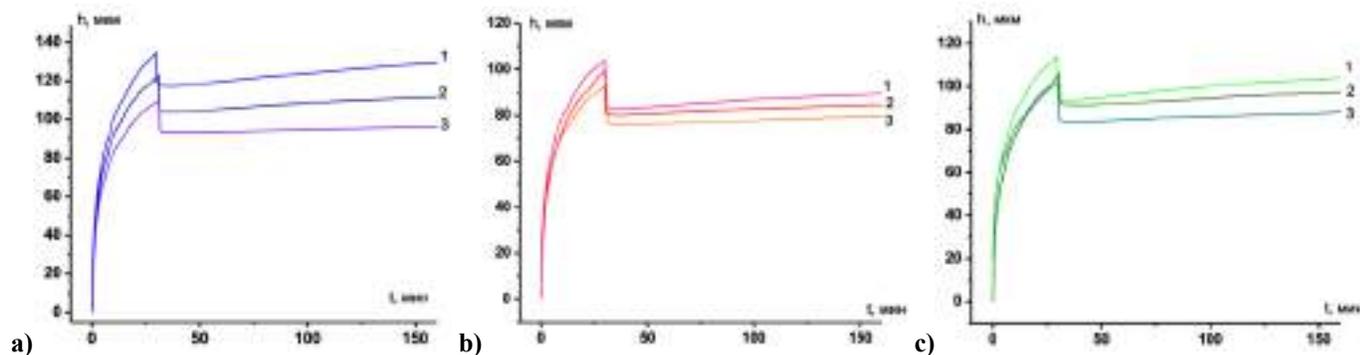


Рисунок 23. Типичные кривые деформации порошка кальцита в присутствии растворов ЭДТА (а), Трилона А (б) и ОЭДФ (с) различных концентраций: 10^{-8} М (1), 0 М (2), 10^{-3} (3).

⁴ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

[139] – **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. Объем 0.21 п.л., личный вклад автора 50%.

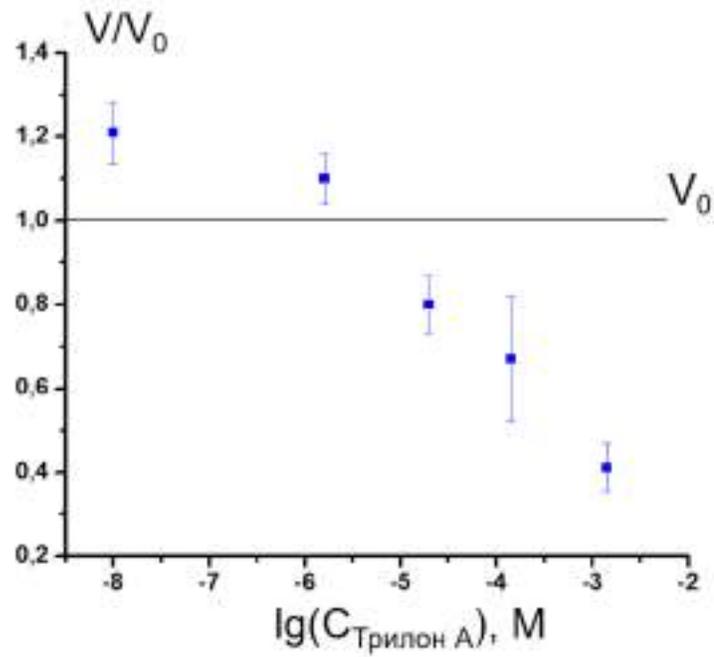


Рисунок 24. Относительная скорость деформации порошка кальцита от концентрации Трилона А.

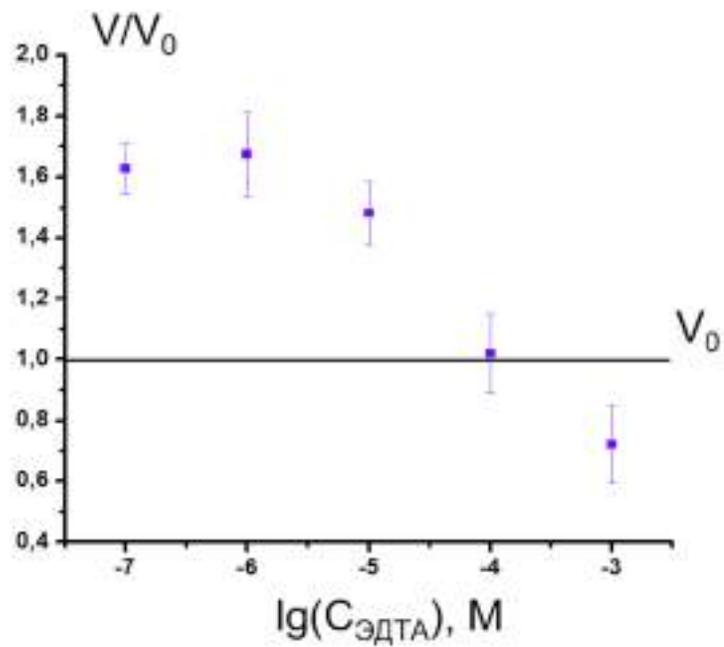


Рисунок 25. Относительная скорость деформации порошка кальцита от концентрации ЭДТА.

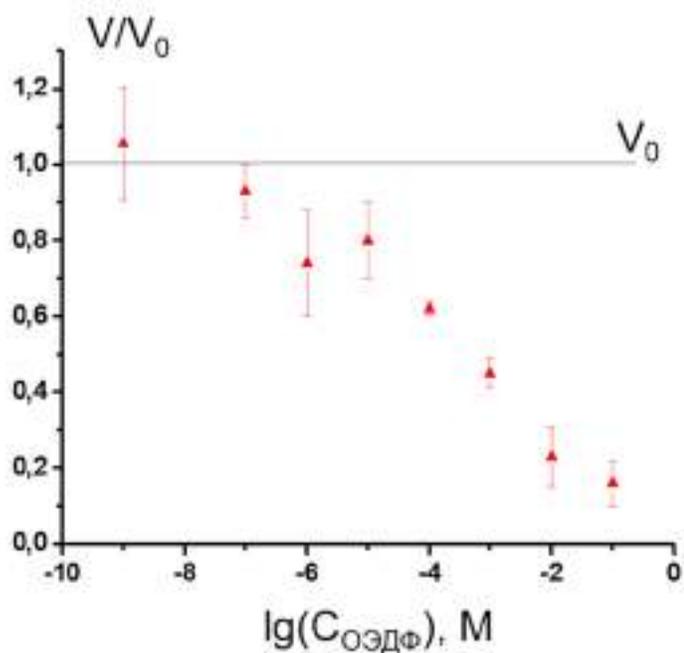


Рисунок 26. Относительная скорость деформации порошка кальцита от концентрации ОЭДФ.

Общие результаты экспериментов по компактированию порошка кальцита в присутствии растворов ОЭДФ, НТА и ЭДТА различных концентраций показаны на **рис. 27** и впервые приводятся в работе [139].

Следует отметить, что все исследуемые хелатирующие агенты вызывают замедление скорости деформации карбоната кальция, начиная с некоторой концентрации. Возможно, данный эффект связан с адсорбцией исследуемых веществ на поверхности материала, что будет детально рассмотрено в ходе дальнейших экспериментов. Для Трилона А и особенно для ЭДТА в диапазоне низких концентраций наблюдается ускорение деформации, коррелирующее с данными работы [140].

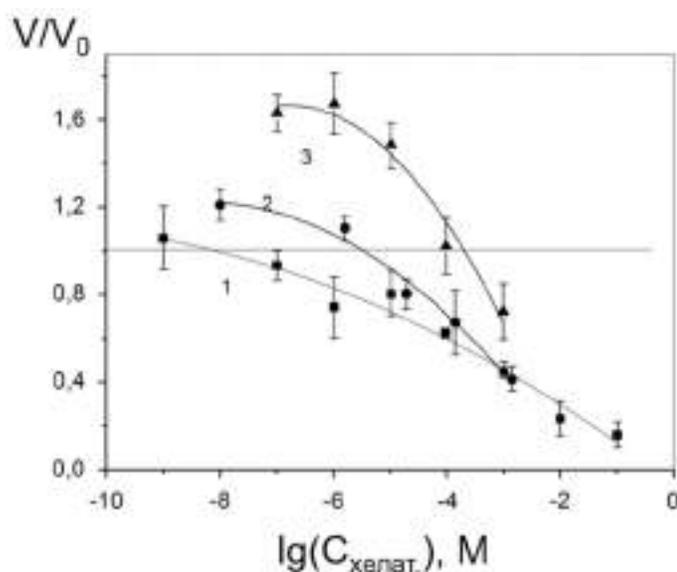


Рисунок 27. Относительная скорость компактирования порошка кальцита в зависимости от концентрации в растворах ОЭДФ (1), НТА (2) и ЭДТА (3).

Результаты экспериментов по индентированию известняка показали, что скорость проникновения индентора в присутствии водных растворов ОЭДФ и НТА уже при концентрациях 10^{-6} М становится значительно ниже, чем без добавок, и уменьшается с увеличением концентрации хелатанта. Менее выраженный замедляющий эффект был обнаружен и для добавок ЭДТА.

Также было обнаружено, что, в отличие от испытаний в чистом водном растворе CaCO_3 , спрямления в координатах $h^3(t)$ не наблюдается. Напротив, линейной функцией может быть аппроксимирован график $h^2(t)$ для стадий деформации, на которых РП является основным механизмом (**рис. 28**). Это напрямую свидетельствует о том, что в присутствии этих добавок режим деформации смещен в сторону гранично-лимитируемого. Уменьшение коэффициентов наклона кривых $h^2(t)$ в зависимости от концентрации соответствующей добавки может объясняться замедлением скорости растворения и роста и, как следствие, уменьшением константы скорости растворения k , входящей в уравнение (28). Оценка экспериментальных значений коэффициента A , напрямую зависящего от k , по кривым деформации дает следующие значения: $9 \cdot 10^{-15}$ и $6 \cdot 10^{-15}$ м²/с для НТА для концентраций $3 \cdot 10^{-4}$ и $5 \cdot 10^{-3}$ М соответственно, и $2,5 \cdot 10^{-15}$ и $1,5 \cdot 10^{-15}$ м²/с для тех же концентраций ОЭДФ. Очевидно, наблюдаемое замедление связано именно с изменением скорости растворения, при этом степень этого замедления коррелирует с данными по адсорбции соответствующих хелатантов [141] и их константами адсорбционной активности.

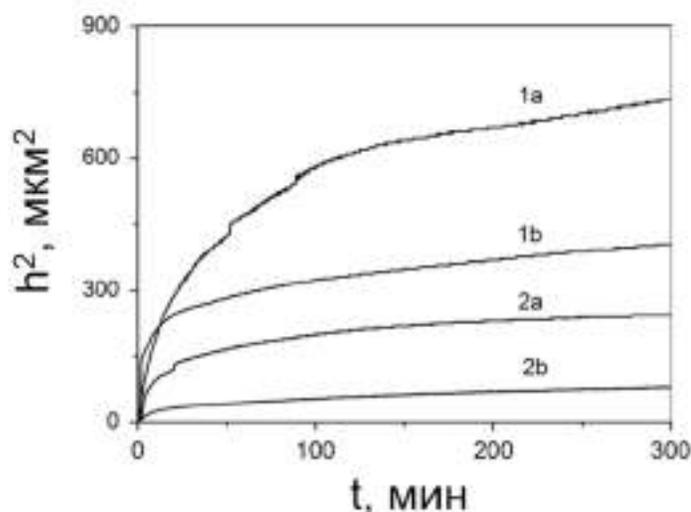


Рисунок 28. Кинетика проникновения индентора (в координатах $h^2(t)$) в присутствии водных растворов НТА (1) и ОЭДФ (2), концентрации $3 \cdot 10^{-4}$ М (а) и $5 \cdot 10^{-3}$ М (б).

3.2.2.2 Влияние ОЭДФ и НТА на рост кристаллов карбоната кальция.

Полученные в ходе механических испытаний данные указывают на то, что ингибирующий эффект хелатирующих агентов на деформацию кальцита может определяться уменьшением скорости растворения (или кристаллизации) в результате частичной блокировки активных центров.

В связи с этим нами было изучено влияние ОЭДФ и Трилона А на процессы осаждения и растворения карбоната кальция в отсутствие механических напряжений.

Синтез карбоната кальция проводился по методике, изложенной в экспериментальной части. Результаты седиментационного анализа получившихся осадков наглядно демонстрируют, что на средний размер частиц образующейся фазы сильно влияет присутствие в растворах хелатирующих агентов. Дифференциальные кривые распределения частиц по размерам, полученные для порошков, синтезированных в присутствии различных концентраций ОЭДФ (**рис. 29**), позволяют сделать вывод, что уже незначительные концентрации хелатанта вызывают снижение среднего радиуса частиц осадка, и чем выше концентрация, тем мельче образующиеся частицы. На **рис. 30** представлена зависимость площади удельной поверхности осажденной фазы от концентрации ОЭДФ, полученной интегрированием от r_{\min} до r_{\max} функции $f(r)/r$.

Осаждение карбоната кальция в присутствии Трилона А также демонстрирует уменьшение размеров осаждающихся частиц при увеличении концентрации добавки. На **рис. 31** хорошо видно,

что средний радиус также уменьшается с ростом концентрации хелатирующих агентов, причем ОЭДФ оказывает более существенное влияние.

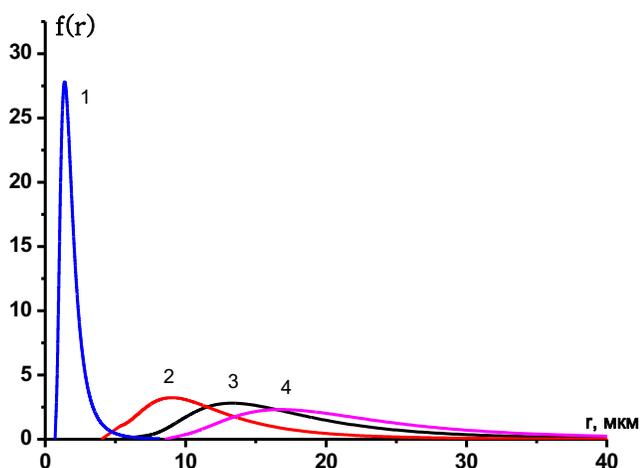


Рисунок 29. Дифференциальные кривые распределения частиц карбоната кальция по размерам, синтезированного в присутствии различных концентраций ОЭДФ: 10^{-3} М (1), 10^{-4} М (2), 10^{-5} М (3), 10^{-7} М (4).

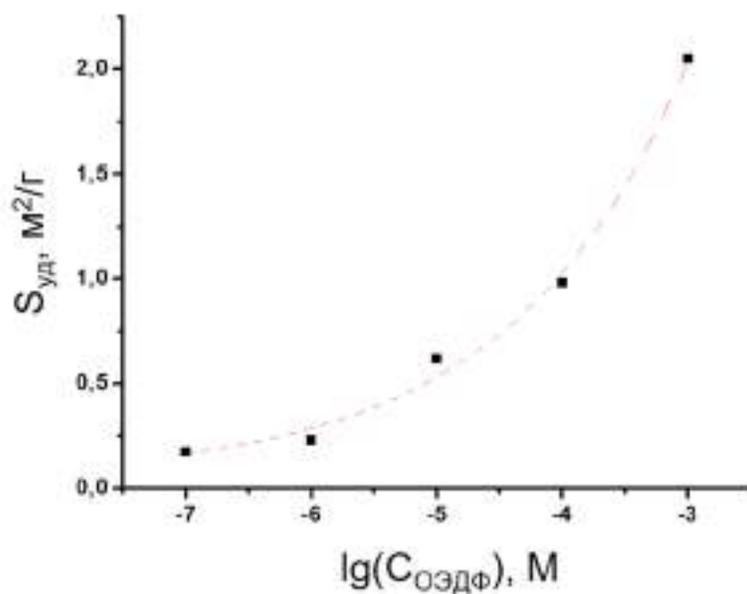


Рисунок 30. Зависимость удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ осадка карбоната кальция от концентрации ОЭДФ.

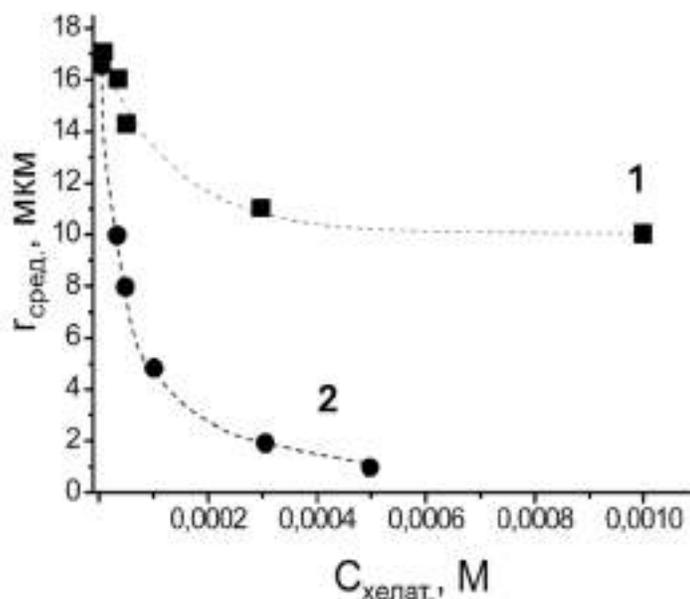


Рисунок 31. Зависимость среднего радиуса r частиц CaCO_3 , синтезированного в присутствии Трилона А (1) и ОЭДФ (2), от концентрации добавок.

Адсорбция хелатирующего агента может вызывать уменьшение среднего радиуса частиц или вследствие облегчения нуклеации частиц (из-за уменьшения поверхностной энергии, вызванного адсорбцией хелатирующего агента [52]), или вследствие замедления роста частиц. В некоторых случаях могут действовать оба фактора, в зависимости от соотношения концентраций адсорбционно-активной добавки и карбоната кальция. Дальнейшие эксперименты и расчёты дают четкий ответ о причине уменьшения дисперсности и механизме действия хелатантов.

Следует отметить поразительный факт: в ходе исследования действия ОЭДФ на осаждение карбоната кальция было обнаружено, что при концентрации хелатанта, равной 10^{-3} М, наблюдается образование рыхлого мелкодисперсного осадка, а при концентрации 10^{-2} М вообще образуется «гелеобразная» фаза. В отличие от осадков, полученных при меньших концентрациях (**рис. 32, 1**), последний сохранял свою структуру в течение длительного времени (**рис. 32, 2**), демонстрируя подобие связнодисперсной системы.

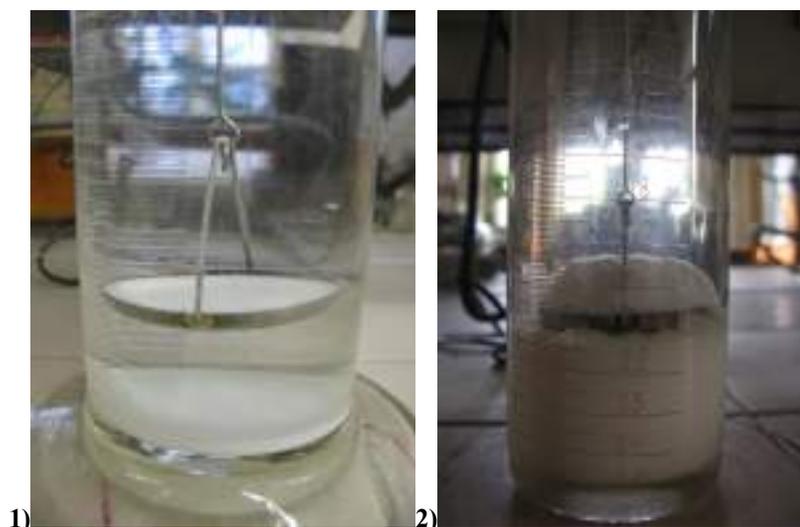


Рисунок 32. Фотографии осадков карбоната кальция, полученных при концентрациях ОЭДФ: «1» – 10^{-8} М, «2» – 10^{-2} М.

Возможность использовать определение «гель» по отношению к наблюдаемому осадку карбоната кальция возникла после проверки его реологических свойств.

Дисперсная система, полученная в присутствии 10^{-2} М ОЭДФ, исследовалась сразу после осаждения (Образец 1), через сутки после осаждения (Образец 2), через две недели после осаждения (Образец 3) и через два месяца после осаждения (Образец 4).

Было обнаружено, что осадок карбоната кальция сразу после приготовления ведет себя как ньютоновская жидкость с вязкостью $5,3 \cdot 10^{-3}$ Па·с (рис. 33, 1, кривая «а»). В течение суток золь формирует студенистую связнодисперсную структуру с образованием четкой границы с маточным раствором. Такой гель обнаруживает аномалию вязкости и предел текучести, равный 0,37 Па (рис. 33, 1, кривая «b»). На тиксотропной кривой (рис. 33, 2, кривые «b») также можно наблюдать профиль, характерный для неньютоновских жидкостей: «петля» явно демонстрирует разрушение коагуляционных контактов при величинах приложенного напряжения, больших предела текучести. При напряжениях, меньших предела текучести (0,2 Па), преобладает действительная компонента комплексного модуля, отражающая упругое поведение системы [142].

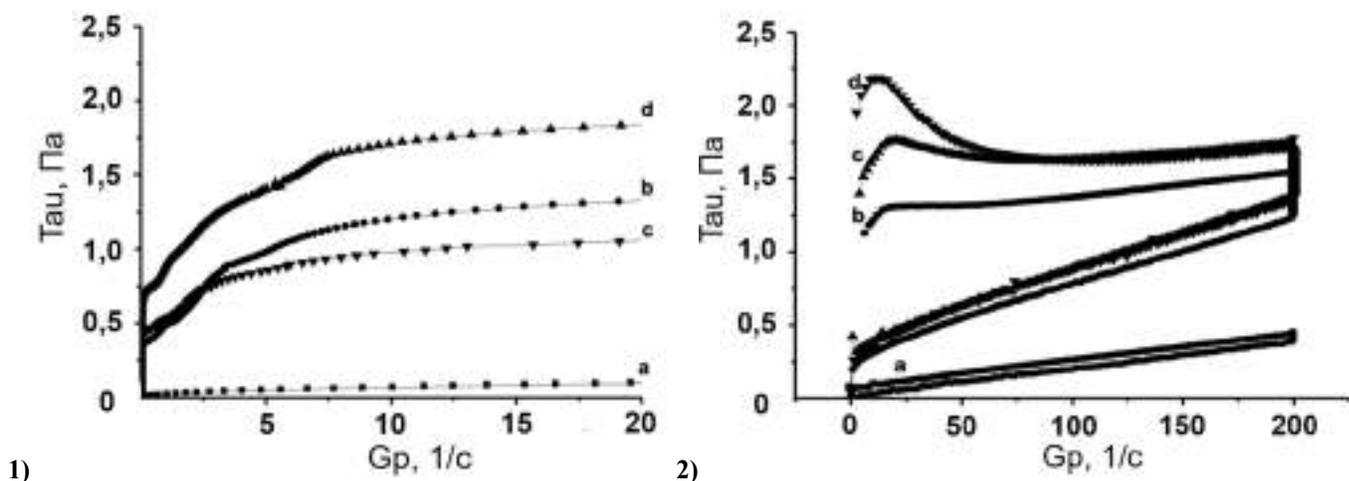


Рисунок 33. Кривые течения (1) и тиксотропные кривые (2) Образца 1 (кривая «а»), Образца 2 (кривая «b»), Образца 3 (кривая «с») и Образца 4 (кривая «d»).

С увеличением времени выдержки геля в маточном растворе предел текучести (рис. 33, 1, кривые «с» и «d») и тиксотропные свойства возрастают (рис. 33, 2, кривые «с» и «d»). Увеличение площади под кривыми тиксотропного поведения свидетельствует о возрастании доли разрушенных контактов в системе (табл. 5).

Таблица 5 – Предел текучести и площадь под графиком, описывающим тиксотропное поведение исследуемых образцов.

Образец	Предел текучести, Па	Тиксотропия, Па/с
1	0	13,3
2	0,37	114,9
3	0,42	147,2
4	0,71	167

Изучение образцов осажденного в присутствии 10^{-2} М ОЭДФ золя карбоната кальция различного времени созревания также проводилось методом сканирующей электронной микроскопии. Все образцы, независимо от времени выдержки, состояли из сферических частиц практически одинакового размера (рис. 34), что указывает на стабилизирующее действие добавки и практически полную остановку процесса осаждения.

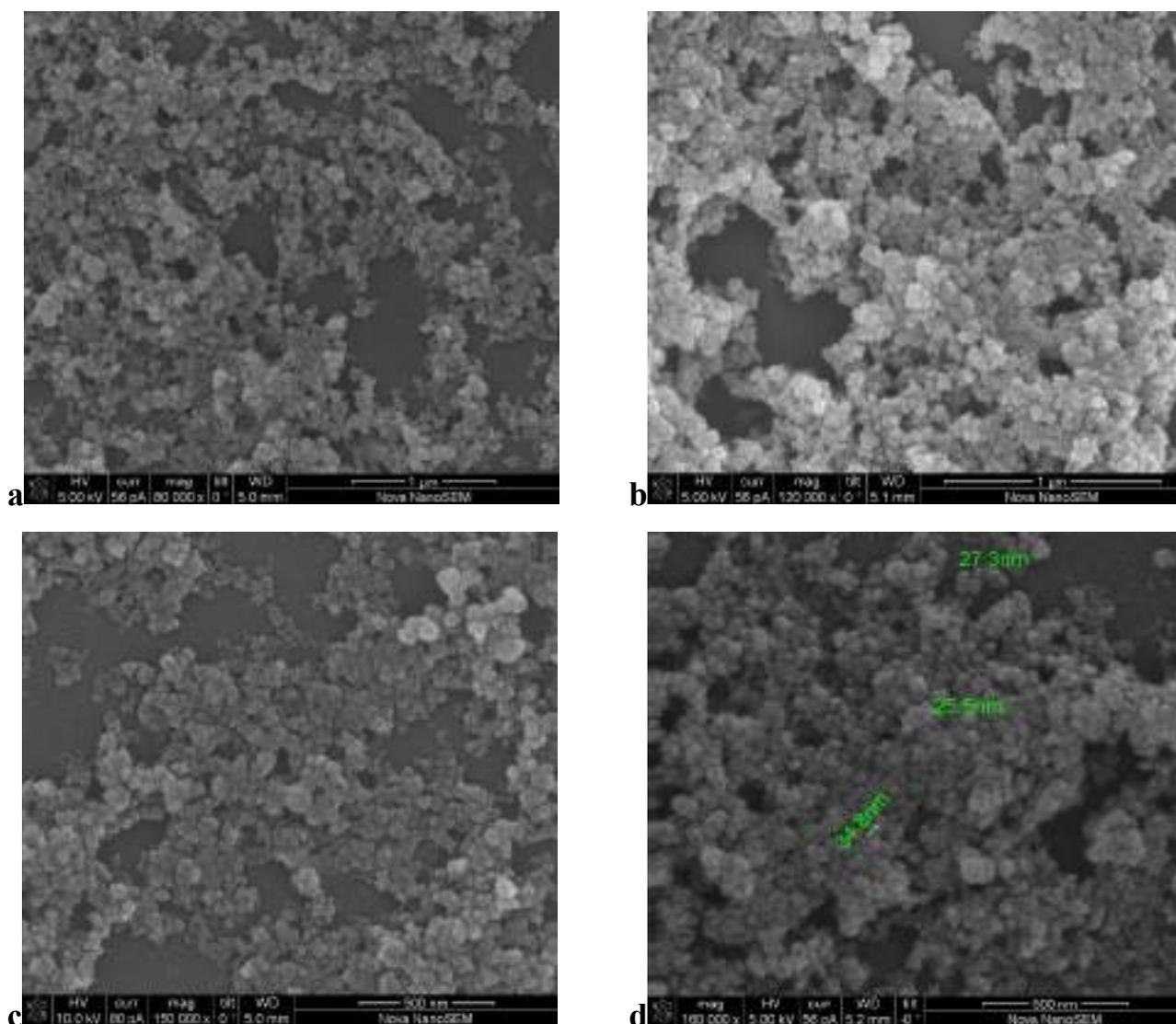


Рисунок 34. СЭМ-изображения Образца 1 (a), Образца 2 (b), Образца 3 (c) и Образца 4 (d).

Однако сферическая форма частиц осажденного карбоната кальция характерна не для ожидаемого в условиях использованной методики кальцита, а для иной его полиморфной модификации – ватерита. Данный полиморф карбоната кальция неустойчив: вопросы его стабилизации с различными целями – это отдельная исследовательская задача. Различные методики получения и продления времени существования ватерита подробно рассмотрены в работе [143]. В этой же работе приводятся результирующие данные о том, что ватеритовые капсулы удалось стабилизировать с помощью бычьего сывороточного альбумина более чем на две недели, что говорит о возможности создания условий для продолжительного существования этой кристаллической модификации.

Проверка реологических свойств показала наличие связнодисперсной структуры, что также могло быть объяснено ее формированием из анизотропных частиц арагонита, а не кальцита или ватерита. Оптические исследования морфологии Образца 3 вообще не показали сферических частиц: на микрофотографиях отчетливо видны иглообразные агрегаты, визуально напоминающие арагонит (рис. 35), что прекрасно объясняет формирование гелевой структуры и увеличение ее тиксотропных свойств с течением времени. Но откуда появились иглообразные (в англоязычной литературе «spike-like»– «шипообразные») частицы при созревании осадка, полностью состоящего из сфер?

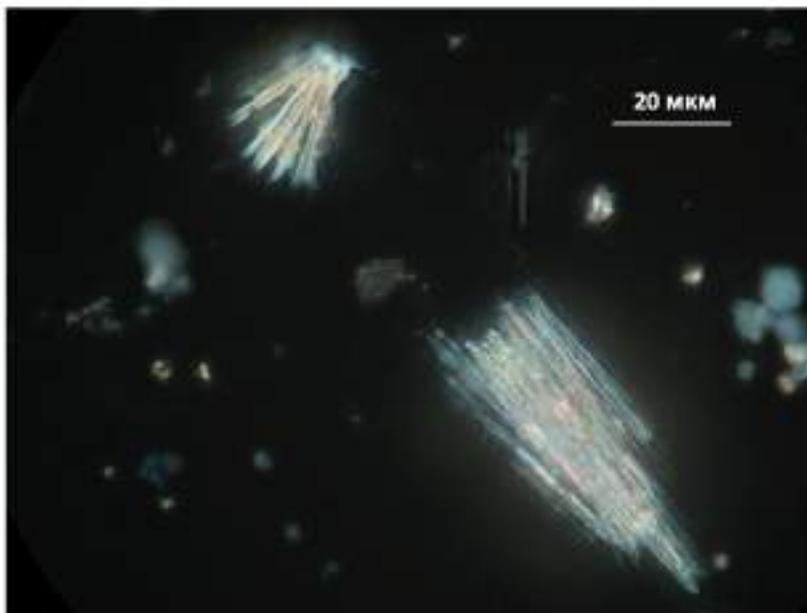


Рисунок 35. Микрофотография Образца 3, полученного в присутствии 10^{-2} М ОЭДФ и выдержанного в течение двух недель после осаждения в маточном растворе, демонстрирующая волокнистые агрегаты.

Подобный любопытный эффект несовпадения морфологии частиц карбоната кальция на разных периодах жизни в маточном растворе и переход их формы от ватеритовых сфер к арагонитовым иглам достаточно достоверно исследуется и объясняется в работе [144]. В ней авторы подробно исследуют нестабильную ватеритовую фазу карбоната кальция, осажденную в присутствии олеиновой кислоты. Полученные ими СЭМ-изображения демонстрируют, что сферические частицы ватерита могут образовывать веретенообразные агрегаты, которые с течением времени перекристаллизуются в иглообразные структуры, причем особой заслугой этого исследования является возможность хорошо рассмотреть отдельные сферы, формирующие эти вытянутые анизотропные агрегаты. Подобные структуры, представляющие собой последовательно сцепленные

ватеритовые сферы, можно наблюдать и на отдельных СЭМ-изображениях осадков, полученных в присутствии 10^{-2} М ОЭДФ (рис. 36, а, б, с).

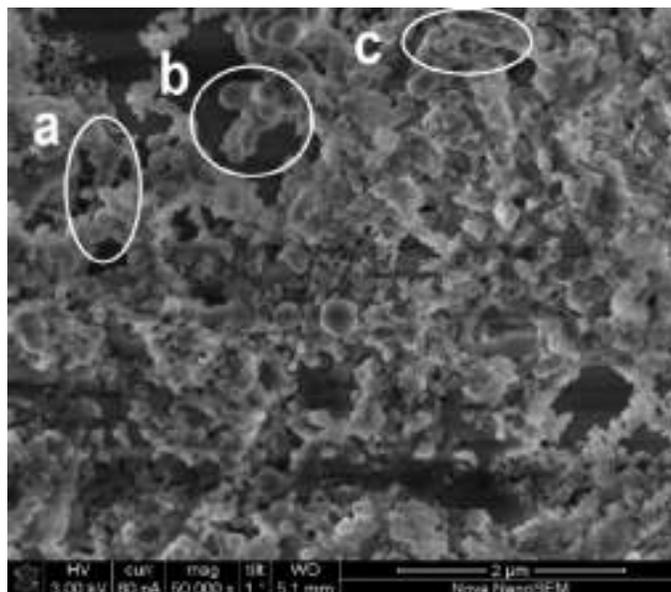


Рисунок 36. СЭМ-изображение Образца 2, полученного в присутствии 10^{-2} М ОЭДФ и выдержанного в течение недели после осаждения в маточном растворе, на котором хорошо различимы веретенообразные агрегаты (а, б, с), представляющие собой последовательно сцепленные ватеритовые сферы.

Поскольку условия осаждения исследуемого золя-геля вообще не предполагают образование ватеритовой фазы, было необходимо проверить, действительно ли сферические частицы являются ватеритом, или это псевдоморфоза арагонита, и как быстро ими осуществляется переход в более устойчивые полиморфные модификации.

Для начала было решено проверить, какие полиморфы и при каком уровне введения ОЭДФ образуются в ходе синтеза частиц.

Рентгенофазовый анализ образцов полностью подтверждает данные, полученные СЭМ для золя, осажденного при концентрации хелатанта 10^{-2} М: все пики соответствуют полиморфным модификациям ватерита и арагонита, без примеси кальцита (рис. 37, а). Следовательно, наблюдаемые сферические частицы действительно представляют собой ватерит и, по-видимому, его часть, уже перешедшую в более стабильный арагонит. При 10^{-3} М ОЭДФ появляются пики, отвечающие кальциту (рис. 37, б). По мере уменьшения концентрации хелатанта их интенсивность растет, что свидетельствует о росте доли кальцитовой фазы в образцах (рис. 37, с, д).

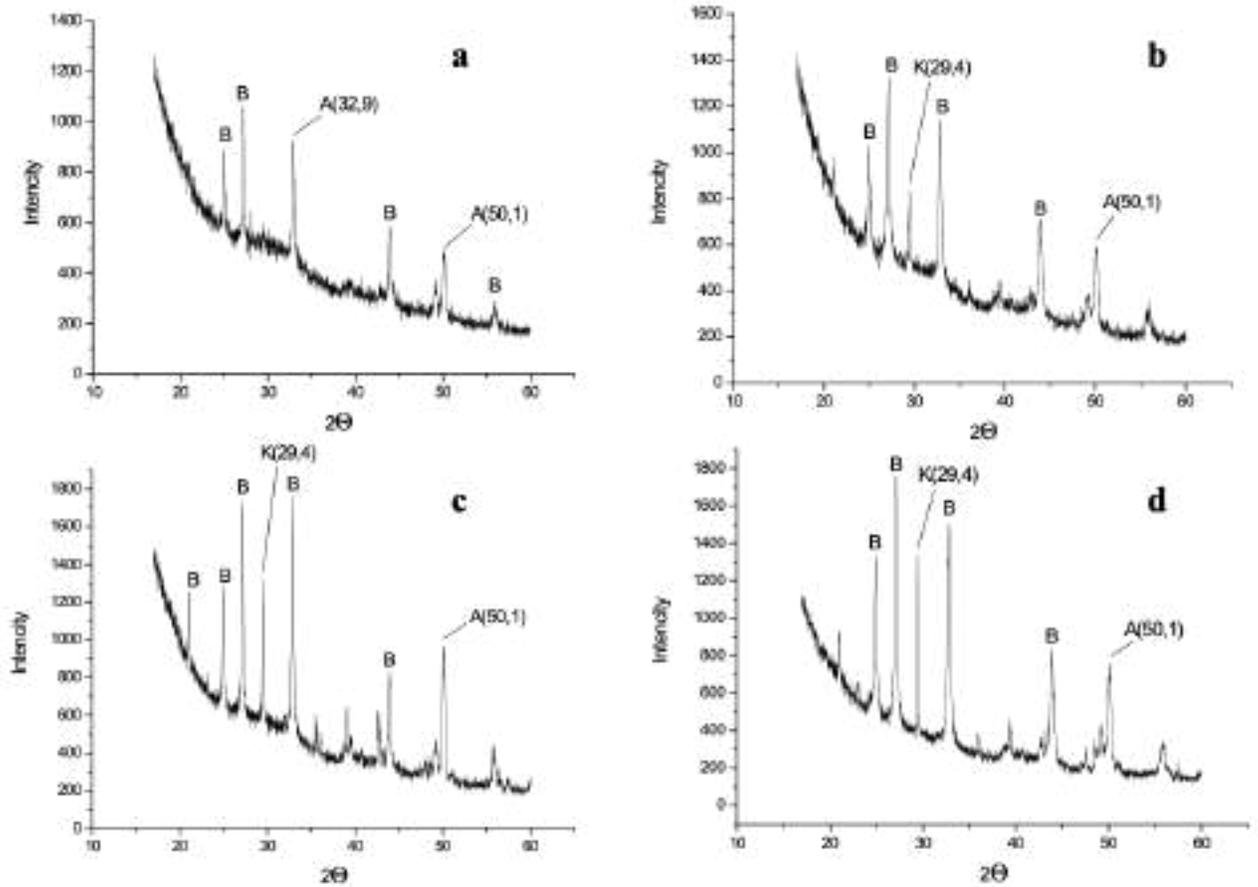


Рисунок 37. Рентгенограммы, полученные для образцов карбоната кальция, осажденных в присутствии 10^{-2} М (а), 10^{-3} М (б), $3 \cdot 10^{-4}$ М (с) и 10^{-4} М ОЭДФ соответственно.

Полное исчезновение нестабильных кристаллических модификаций из образца происходит уже при концентрации хелатирующего агента, равной 10^{-5} М: рентгеноструктурный анализ осадка демонстрирует только кальцитовую фазу (**рис. 38**) [145].

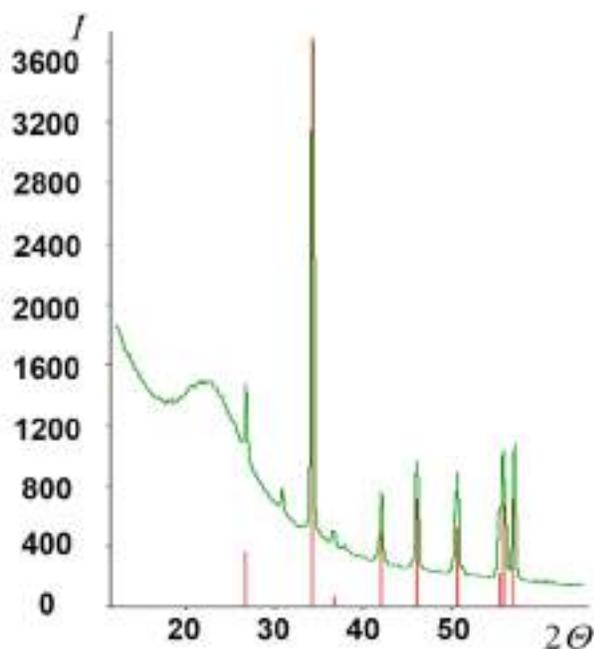


Рисунок 38. Рентгенограмма, полученная для образца карбоната кальция, осажденного в присутствии 10^{-5} М ОЭДФ, содержащего только кальцит.

В морфологии частиц, осажденных при концентрациях ОЭДФ 10^{-2} М и 10^{-3} М, и исследованных методом СЭМ, отличий обнаружено не было: оба осадка представляли собой сферы со средним радиусом 10–50 нм (**рис. 34**) для первой концентрации хелатанта и 1–5 мкм для второй (**рис. 39**).

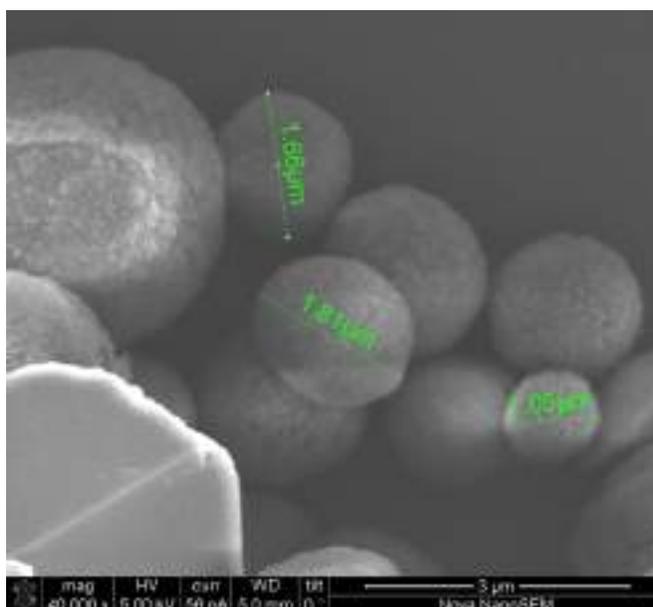


Рисунок 39. СЭМ-изображение образца карбоната кальция, осажденного в присутствии 10^{-3} М ОЭДФ.

Следует отметить, что выявленные в ходе электронной микроскопии размеры частиц полностью согласуются с данными, полученными в ходе седиментационного анализа: дифференциальная кривая распределения частиц по размерам для 10^{-3} М оксиэтилидендифосфоновой кислоты (**рис. 29, 1**) демонстрирует те же значения среднего радиуса. На самом изображении хорошо видно присутствие кубического (а по факту ромбоэдрического) микрокристалла кальцита, что совпадает с данными рентгенофазового анализа образца.

Данные рентгенофазового анализа образцов, полученных и при более низких концентрациях хелатанта, также подтверждаются результатами микроскопии. Поверхность частиц при концентрации ОЭДФ $3 \cdot 10^{-4}$ М (**рис. 40, а**) также покрыта мелкими кубическими или ромбоэдрическими образованиями – микрокристаллическим кальцитом (**рис. 40, б**). Можно предположить, что уменьшение концентрации ОЭДФ ведет к тому, что не все зоны роста на образующихся частицах становятся занятыми, а потому частично стабилизированная ватеритовая структура продолжает достраиваться, но уже в модификации кальцита.

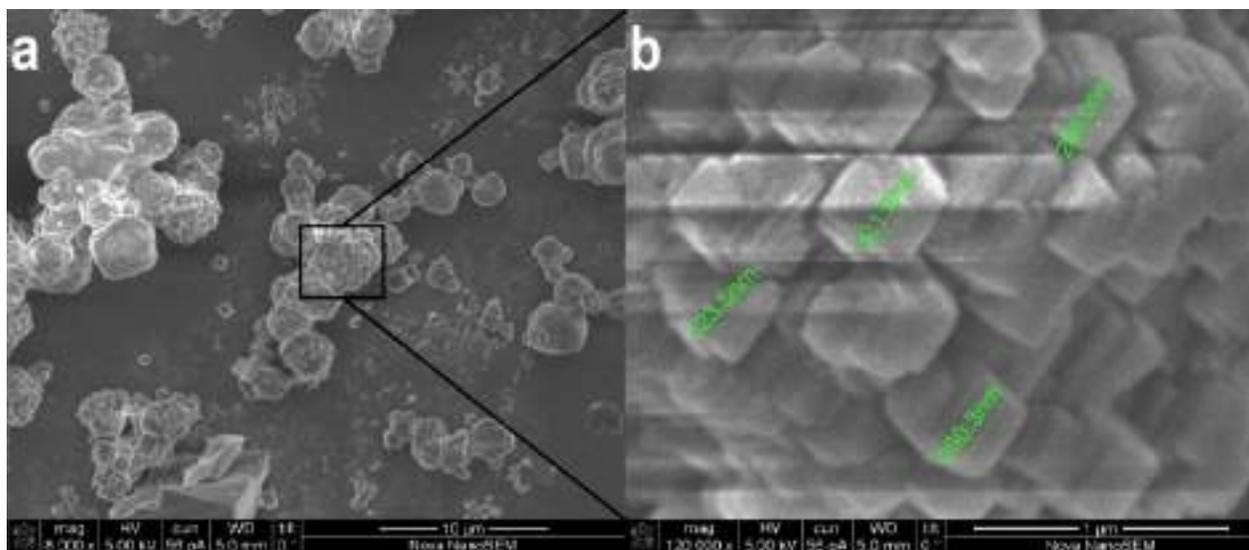


Рисунок 40. СЭМ-изображение образца карбоната кальция, осажденного в присутствии $3 \cdot 10^{-4}$ М ОЭДФ.

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. 41, а**). СЭМ-изображения позволяют отлично разобрать и ватеритовые сферы, и ромбоэдры кальцита (**рис. 41, б**), и даже частицы, подобные найденным в образце, полученном при $3 \cdot 10^{-4}$ М ОЭДФ, т.е. со смешанной морфологией (**рис. 41, с**).

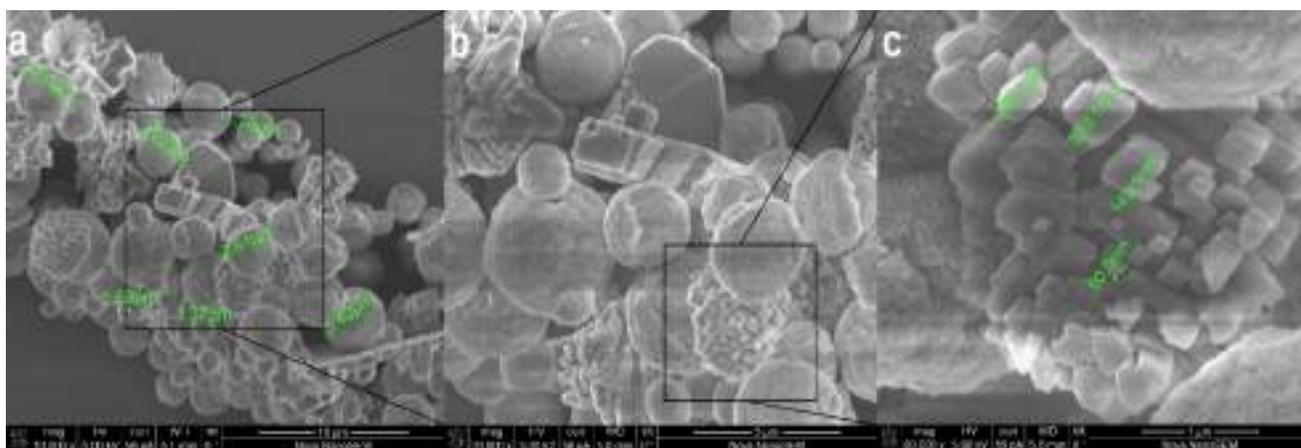


Рисунок 41. СЭМ-изображение образца карбоната кальция, осажденного в присутствии 10^{-4} М ОЭДФ.

Образующийся в ходе осаждения в присутствии оксиэтилидендифосфоновой кислоты ватерит должен достаточно быстро переходить в кальцит, несмотря на стабилизирующее действие хелатанта. Для установления динамики поведения осажденной фазы был также проведен сравнительный анализ образца осадка, полученного при концентрации ОЭДФ 10^{-3} М. Половина осажденного карбоната кальция была отфильтрована непосредственно после синтеза, высушена и отправлена на РФА. Вторая же половина осадка также была отправлена на анализ, но была предварительно выдержана в маточном растворе в течение недели. Рентгенограммы показывают, что часть первоначально образующегося ватерита, как и было показано в работе [80], с течением времени переходит в кальцит (**рис. 42**).

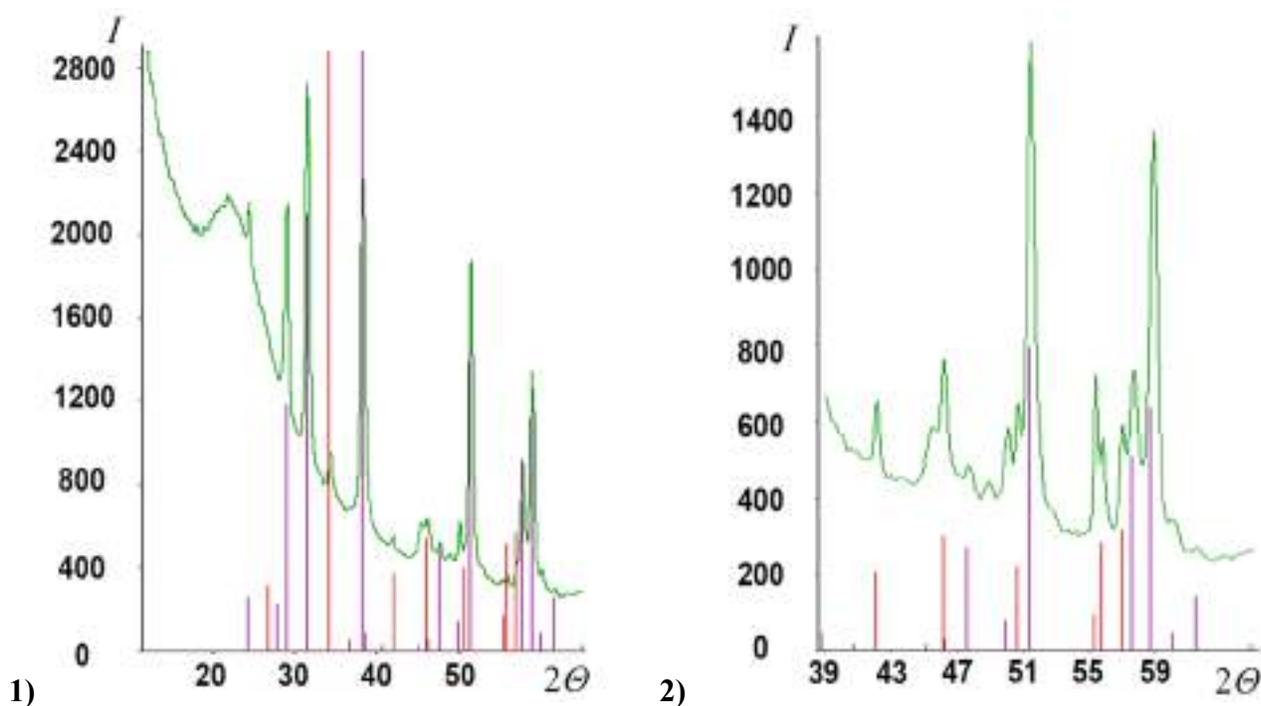


Рисунок 42. Рентгенограммы, полученные для образцов карбоната кальция, осажденных в присутствии 10^{-3} М ОЭДФ непосредственно после синтеза (1) и после недельной выдержки в маточном растворе (2).

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. Но не вызывает ли она и уменьшение среднего радиуса частиц еще и вследствие облегчения нуклеации из-за уменьшения поверхностной энергии? Для того, чтобы ответить на этот вопрос, было решено выяснить, как меняется величина межфазной энергии кристаллов карбоната кальция на границе с маточным раствором ($\sigma_{T-ж2}$) с ростом $C_{OЭДФ}$.

Для определения величины $\sigma_{T-ж1}$ была поставлена серия экспериментов по измерению краевых углов избирательного (в среде гептана) смачивания Θ монокристалла кальцита насыщенным водным раствором $CaCO_3$ с добавками ОЭДФ различных концентраций. Концентрационная зависимость величины Θ представлена на **рис. 43**.

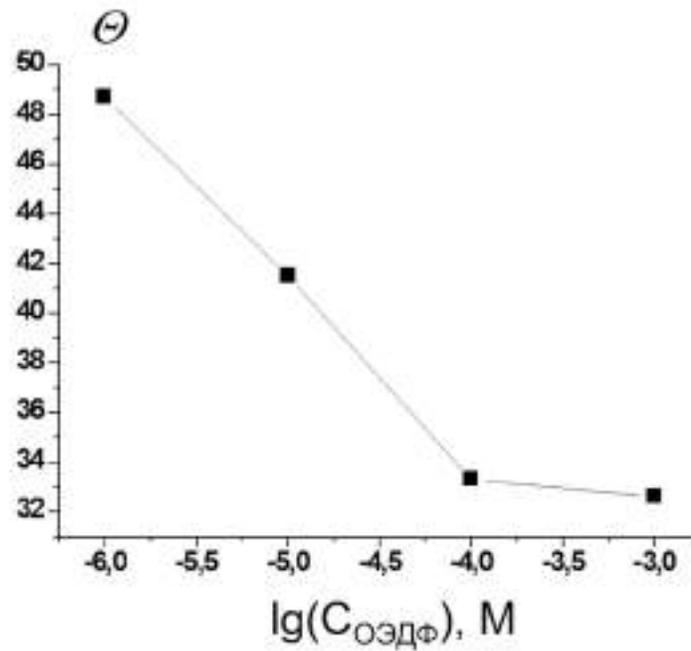


Рисунок 43. Величины краевых углов Θ избирательного (в среде гептана) смачивания монокристалла кальцита насыщенным водным раствором CaCO_3 с добавками ОЭДФ различных концентраций в зависимости от концентрации хелатанта.

Межфазное натяжение на границе «гептан–растворы ОЭДФ в насыщенном водном растворе CaCO_3 » измеряли 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 (табл. 6).

Таблица 6 – Величины межфазного натяжения на границе «гептан–растворы ОЭДФ в насыщенном CaCO_3 » в зависимости от концентрации хелатанта.

$C_{\text{ОЭДФ}}, \text{М}$	$\sigma_{\text{Ж1-Ж2}}, \text{мДж/м}^2$
0	50,8
10^{-5}	51,1
10^{-4}	50,9
10^{-3}	51

Как следует из уравнения Юнга для избирательного смачивания, выражение для величины $\sigma_{\text{T-Ж2}}$ имеет вид:

$$\sigma_{\text{T-Ж1}} = \sigma_{\text{T-Ж2}} - \cos \Theta \cdot \sigma_{\text{Ж1-Ж2}} \quad (45)$$

Оксиэтилидендифосфоновая кислота нерастворима в гептане, поэтому межфазную энергию на границе «кальцит – гептан» можно считать во всем интервале концентраций ОЭДФ постоянной

и достаточно близкой к значению 350 мДж/м^2 , измеренной на границе «кальцит – воздух». Расчет, проведенный на основании всех этих данных, показывает, что величина межфазной энергии кристаллов карбоната кальция на границе с маточным раствором $\sigma_{Т-Ж1}$ с ростом $C_{\text{ОЭДФ}}$ снижается незначительно (табл. 7). Результаты приведены в работе [146].

Таблица 7 – Влияние концентрации ОЭДФ на характеристики образующихся из маточных растворов частиц CaCO_3 (размер, модификация), краевого угла раствора на монокристалле кальцита и величину межфазной энергии кристаллов карбоната кальция на границе с маточным раствором $\sigma_{Т-Ж1}$.

$C_{\text{ОЭДФ}}, \text{ М}$	$r, \text{ мкм}$	$\cos \Theta$	Модификации	$\sigma_{Т-Ж1}, \text{ мДж/м}^2$
0	18	0,6	кальцит	320
10^{-6}	17	0,66	кальцит	316
10^{-5}	10	0,75	кальцит	312
10^{-3}	2,5	0,83	кальцит, арагонит, ватерит	307
10^{-2}	0,025	0,84	арагонит, ватерит	306

Действительно, угол избирательного смачивания насыщенным водным раствором карбоната кальция без добавок ОЭДФ составляет 53° , и вычисленное значение межфазной энергии на границе кальцита с собственным насыщенным водным раствором составляет 320 мДж/м^2 , в то время как при максимальной измеренной нами концентрации ОЭДФ, равной 10^{-2} М , оно равно 306 мДж/м^2 .

Таким образом, размер критического зародыша, вычисленный по формуле

$$r_{crit} = \frac{2\sigma V_m}{\Delta\mu} \quad (46)$$

где σ – межфазная энергия, V_m – молярный объем, $\Delta\mu$ – разность химических потенциалов старой и новой фаз, отличается при добавлении ОЭДФ всего на 4–5%. Это никак не может объяснить наблюдаемое понижение размера образующихся кристаллов на 3 порядка величины.

Можно считать доказанным, что основной причиной высокой дисперсности осадка является замедление скорости роста, вызванное адсорбцией ОЭДФ, стабилизирующей ватерит, возникающий на первом этапе кристаллизации [147].

3.2.2.3 Влияние ОЭДФ на скорость растворения кальцита.

Измерялась скорость растворения монокристаллов исландского шпата в потоке водных растворов ОЭДФ различных концентраций при постоянном рН 8,2 в условиях постоянного недосыщения. Исходная степень недосыщения CaCO_3 в потоке составляла 0,1.

В отсутствие хелатантов скорость растворения оказалась близкой к 10^{-11} моль/см²/с, что соответствует данным по скорости растворения кальцита, приведенным в работе [128], где скорость растворения, измеренная различными методами, варьировалась в интервале от $10^{-11,6}$ до $10^{-10,9}$ моль/см²/с.

Было обнаружено, что с ростом концентрации ОЭДФ в растворе растворение существенно замедляется, практически вплоть до полной остановки (рис. 44).

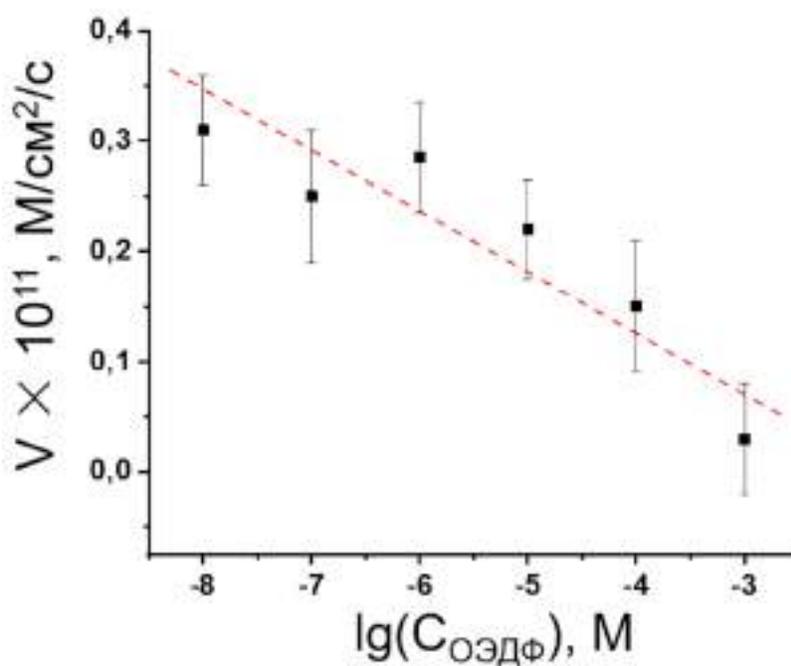


Рисунок 44. Зависимость скорости растворения кальцита от концентрации ОЭДФ.

Замедление скорости растворения монокристалла кальцита, по-видимому, связано с адсорбцией хелатанта на активных центрах растворения на его поверхности, и согласуется с данными, полученными в ходе серии экспериментов по осаждению карбоната кальция в присутствии ОЭДФ.

3.2.2.4 Прямое измерение адсорбции нитрилотринуксусной кислоты⁵

Прямое измерение адсорбции нитрилотринуксусной кислоты из водных растворов на синтезированном кальците (средний размер зерен 18 ± 5) показало, что монослойное покрытие поверхности достигается при равновесной концентрации добавки около 10^{-3} М (рис. 45), исходя из величины посадочной площади молекулы НТА, равной $1,15 \text{ нм}^2$ [148].

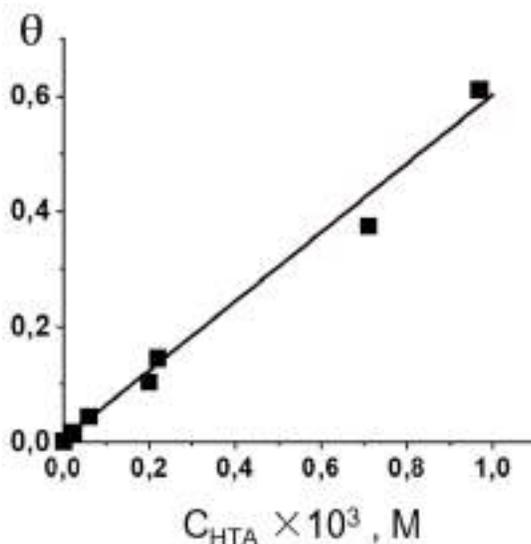


Рисунок 45. Изотерма адсорбции Трилона А на синтезированном кальците.

Значение адсорбционной активности рассчитывалось по уравнению Лэнгмюра:

$$\theta = \frac{c}{c + \frac{1}{A}}, \quad (47)$$

где θ – число занятых мест на поверхности (Γ/Γ_{\max}), A_{adc} – величина адсорбционной активности, а $\alpha = 1/A_{\text{adc}}$. Отсюда:

$$\log \alpha = \log C + \log((1-\theta)/\theta) \quad (48)$$

$$\log((1-\theta)/\theta) = \log \alpha - \log C \quad (49)$$

Пользуясь данными, полученными в ходе измерения адсорбции НТА, рассчитанное значение $\log \alpha$ составило $-3 \pm 0,25$. График зависимости $\log((1-\theta)/\theta)$ от $\log C$, как и положено при адсорбции по

⁵ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

[151] – 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%.

Ленгмюру, приобретает вид линейной зависимости (рис. 46). Значение логарифма рассчитанной константы относительной адсорбционной активности $\log A_{\text{адс}}$ составил $3,2 \pm 0,25$.

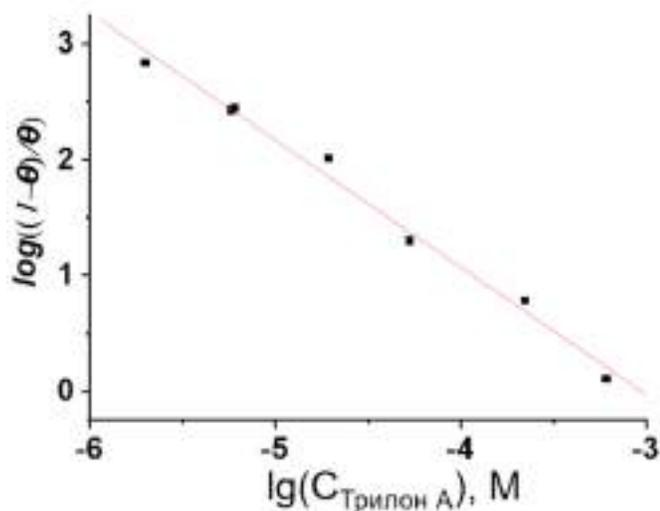


Рисунок 46. График зависимости $\log((1-\theta)/\theta)$ от $\log C$.

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

$$\theta = 1 - v/v_0, \quad (50)$$

где v и v_0 – скорости деформации или растворения в присутствии или в отсутствие адсорбата, соответственно.

Различия, наблюдаемые в степени и иногда даже в знаке влияния хелатирующих добавок на скорость ползучести кальцита в зависимости от их природы и концентрации, можно сопоставить с константами устойчивости хелатных комплексов в растворе $K_{\text{эф}}$ и адсорбционной активности хелатанта $A_{\text{адс}}$. В целом, спектр рассмотренных в данной работе хелатантов представлен агентами, обладающими различным соотношением таковых констант. На основе значений, найденных в литературе или измеренных напрямую в экспериментах, можно сделать вывод, что чем больше константа устойчивости комплекса по сравнению с адсорбционной, тем более данный хелатирующий агент склонен ускорять скорость деформации за счет увеличения растворимости карбоната кальция, и наоборот. Ярким примером служит ЭДТА: почти на всем диапазоне концентраций она ускоряет деформацию кальцита и лишь при значении, близком к 10^{-3} М, начинает незначительно её замедлять (рис. 27, 3). Данные результаты полностью согласуются с полученными в работе [140]. В этой работе данный эффект замедления объясняется уменьшением коэффициента диффузии при связывании ионов кальция в комплекс (до $4 \cdot 10^{-10}$ м²/с) и, соответственно, снижением

диффузионного потока в межпоровой жидкости. Однако, как мы можем видеть (табл. 8), у ЭДТА $\log K_{aff}$ более чем в 4 раза превышает $\log A_{адс}$, что говорит о значительной устойчивости комплекса, присутствующего в растворе. Для Трилона А логарифмы констант отличаются чуть более чем в два раза все так же с более высоким значением K_{aff} , но более высокое значение адсорбционной константы приводит к тому, что его замедляющее действие на процесс РП начинается при меньших концентрациях но, несмотря на это, данный хелатант, как мы уже отметили ранее, может иметь разное влияние на отдельные стадии рекристаллизационной ползучести в зависимости от условий эксперимент (рис. 27, 2). В случае ОЭДФ константа адсорбционной активности велика и данная добавка обнаруживает замедление процесса РП практически на всем диапазоне исследуемых концентраций (рис. 27, 1).

Оксиэтилидендифосфоновая кислота является наиболее изученным агентом с точки зрения его адсорбционной активности по отношению к кальциту. В работе [82] предлагается модель взаимодействия молекул ОЭДФ с ионами Ca^{2+} в растворе и с поверхностью кальцита. Предлагаемая модель была рассчитана с помощью компьютерной программы и затем подтверждена прямыми измерениями адсорбции. Молекулы ОЭДФ $CH_3C(OH)(H_2PO_3)_2$ (L , в полностью депротонированном состоянии – L^{5-}), взаимодействуют с ионами Ca^{2+} и H^+ в насыщенном растворе карбоната кальция, образуя ионы преимущественно CaH_2L^- и H_2L^{3-} . Эти ионы адсорбируются на слабо положительно заряженной поверхности кальцита (дзета-потенциал которой $\approx 5-10$ мВ), что приводит к изменению его знака. Вместе с тем авторы работы утверждают, что, помимо адсорбции за счет действия электростатических сил происходит специфическая адсорбция, что приводит к перезарядке поверхности уже в пределах плотного электрического слоя. При концентрации ОЭДФ около 10^{-4} М образуется плотный адсорбционный слой. Между адсорбированными молекулами существуют сильные латеральные взаимодействия, обусловленные, по мнению авторов, в основном водородными связями. Это приводит к образованию мультислоя, что и было доказано экспериментально. Таким образом, сильные электростатические и специфические взаимодействия между поверхностью и адсорбатом обуславливают его высокую адсорбционную активность.

Таблица 8 – Константы (л/моль) адсорбционной активности $A_{адс}$ и устойчивости хелатных комплексов исследуемых хелатантов

Хелатант	$\log A_{адс}$	$\log K_{aff}$
ЭДТА	2,5	10,6 [149]
Трилон А	3,2	7,6 [150]
ОЭДФ	6,0	4,1 [146]

Сравнивая активность действия исследованных нами хелатантов, мы пока можем говорить лишь о качественном сравнении их действия. Строгие количественные оценки потребуют дальнейших исследований.

Возвращаясь к общим результатам экспериментов по компактированию порошка карбоната кальция (рис. 27), можно сказать, что при исследовании скорости рекристаллизационной ползучести в зависимости от концентрации хелатирующих агентов в ходе механических испытаний было установлено, что их замедляющее действие усиливается с ростом концентрации. Если предположить, что этот эффект обусловлен адсорбцией, то адсорбционную активность можно определить как величину, обратную концентрации добавки C_{crit} , при которой скорость деформации уменьшается в 2 раза. Для Трилона А значение адсорбционной активности, полученное на основе C_{crit} по графику зависимости относительной скорости деформации порошка от концентрации хелатанта, составило $10^{3,2\pm 0,2}$, а значение, рассчитанное по кривым индентирования, составило $10^{3,4\pm 0,2}$. Обе эти величины практически полностью совпадают с рассчитанной константой относительной адсорбционной активности A_{ads} , полученной по результатам исследования адсорбции, и равной $10^{3,2\pm 0,2}$.

На основе тех же предположений о роли адсорбции, степень заполнения поверхности кальцита адсорбированными молекулами ОЭДФ в зависимости от концентрации раствора можно рассчитать как по кривым ползучести (рис. 27), так и по данным о скорости растворения (рис. 44). Как видно на рис. 47, они находятся в достаточно хорошем согласии.

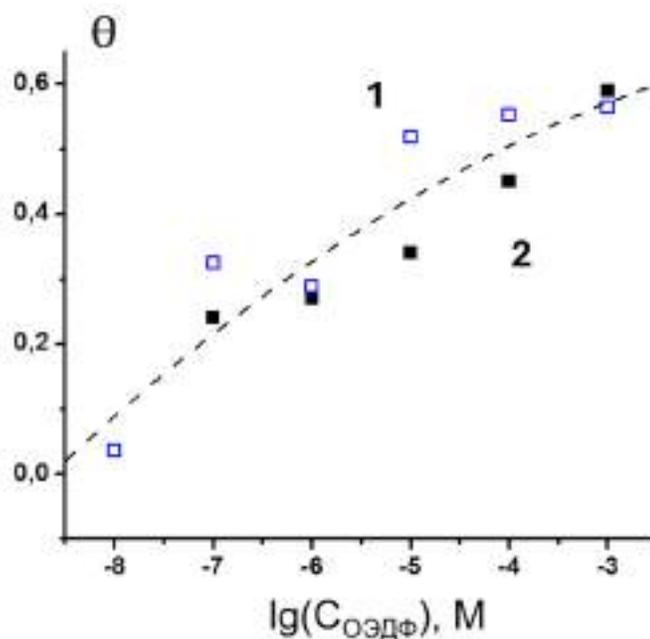


Рисунок 47. Степень заполнения поверхности θ , вычисленная по скорости растворения (1) и по скорости ползучести (2) кальцита в присутствии ОЭДФ.

Все три хелатирующие агента – ОЭДФ, Трилон А и ЭДТА – демонстрируют хорошо известную способность ускорять растворение кальцита при низких концентрациях и, как было показано в серии экспериментов по механическим испытаниям, обнаруживают замедляющий эффект, начинающийся с их определенной критической концентрации C_{crit} .

Сопоставление критических концентраций хелатантов с их константами адсорбционной активности дает хорошую линейную корреляцию, что говорит о решающем значении адсорбционной активности хелатанта в замедлении растворения кальцита в его присутствии (**рис. 48**). Иными словами, чем выше адсорбционная активность вещества по отношению к карбонату кальция, тем меньше будет его концентрация, вызывающая ингибирование растворения-пересадения материала и переводящая его в граничный режим.

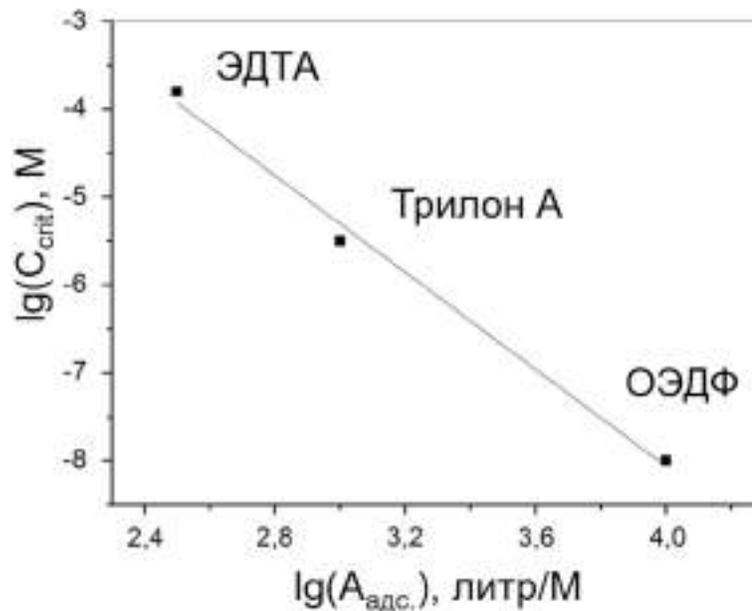


Рисунок 48. Зависимость критической концентрации C_{crit} хелатанта от его константы адсорбционной активности.

Сопоставление величин степени заполнения поверхности θ , полученных для Трилона А напрямую по убыли концентрации в ходе адсорбции, а также по скоростям деформации, полученным в результате механических испытаний по формуле (50) как величину $1-v/v_0$, где v и v_0 – скорости процесса РП в присутствии и отсутствие хелатанта соответственно, совпадают, в пределах погрешности, во всем диапазоне исследуемых концентраций (**рис. 49, 1**). Такая же корреляция наблюдается для степеней заполнения поверхности θ молекулами ОЭДФ, рассчитанных на основании скорости растворения кальцита в присутствии хелатанта и по скоростям

рекристаллизационной ползучести, полученным при механических испытаниях (рис. 49, 2). Вероятно, лимитирующей стадией при данных степенях компакции порошка скорее всего является растворение. Скорость перекристаллизации растворенного материала, по-видимому, могла бы лимитировать процесс лишь при дальнейшем уменьшении порового пространства, когда объемы, в которых происходит осаждение, становятся сопоставимыми с зонами растворения. При уплотнении карбонатных осадков в природных условиях это соответствует поздним стадиям литификации, на которых водный раствор остается в сформировавшейся горной породе в основном в виде прослоек на высокоэнергетических межзеренных границах.

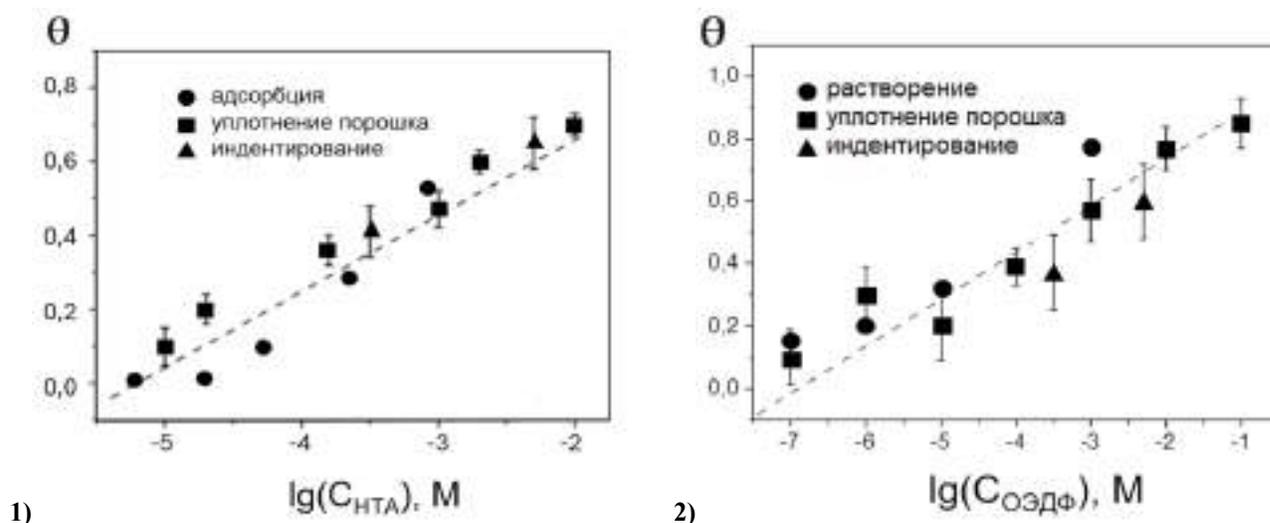


Рисунок 49. Сравнительные данные по ползучести и адсорбции для кальцита в присутствии НТА (1) и сравнительные данные о скорости ползучести и скорости растворения кальцита в присутствии ОЭДФ (2).

Таким образом, было доказано, что степень замедления деформации карбонатных материалов по механизму РП в присутствии в поровой жидкости хелатирующих агентов пропорциональна доле заполненной хелатантом поверхности.

Существует целый ряд исследований, посвященных возможности замедления растворения ненапряженного кальцита с помощью различных хелатирующих агентов и их комбинаций. Одной из целей настоящей работы было установление возможности использования этих или подобных соединений для улучшения механического сопротивления материалов на основе карбоната кальция в тех случаях, когда растворение усиливается под напряжением. Было обнаружено, что два хелатирующих агента, оксиэтилидендифосфоновая и нитрилотриуксусная кислоты, заметно снижают скорость растворения в условиях, когда карбонат кальция находится под давлением, причем эффект становится измеримым уже при таких низких концентрациях, как 10^{-7} М.

Как правило, компоненты растворяющей среды могут влиять на скорость ползучести посредством ряда различных молекулярных механизмов [152]. В данной работе показано, что скорость растворения (или осаждения) является ключевым параметром, определяющим замедление рекристаллизационной ползучести, о чем свидетельствует полная корреляция степени заполнения поверхности кальцита, рассчитанной напрямую или опосредованно, и скоростей относительной деформации, полученных в ходе независимых испытаний на различных объектах.

3.2.3 Влияние поверхностно-активных веществ на рекристаллизационную ползучесть кальцита⁶

Эксперименты с хелатантами показали, что ключевым параметром, влияющим на скорость деформации кальцита по механизму РП, является адсорбционная активность добавки, присутствующей в поровой жидкости. Среди поверхностно-активных веществ, способных адсорбироваться на кальците, нами был выбран N-цетилпиридиний хлорид (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).

Были измерены краевые углы смачивания θ , образуемые каплями растворов ЦПХ в насыщенном растворе CaCO_3 на монокристаллическом кальците. Зависимость краевого угла от концентрации ЦПХ имеет максимум в районе 10^{-6} М, при дальнейшем росте концентрации угол уменьшается (рис. 50).

⁶ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

[132] – 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 1.570**, объем 1.32 п.л., личный вклад автора 40%.

[160] – **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 1.570**, объем 0.29 п.л., личный вклад автора 50%.

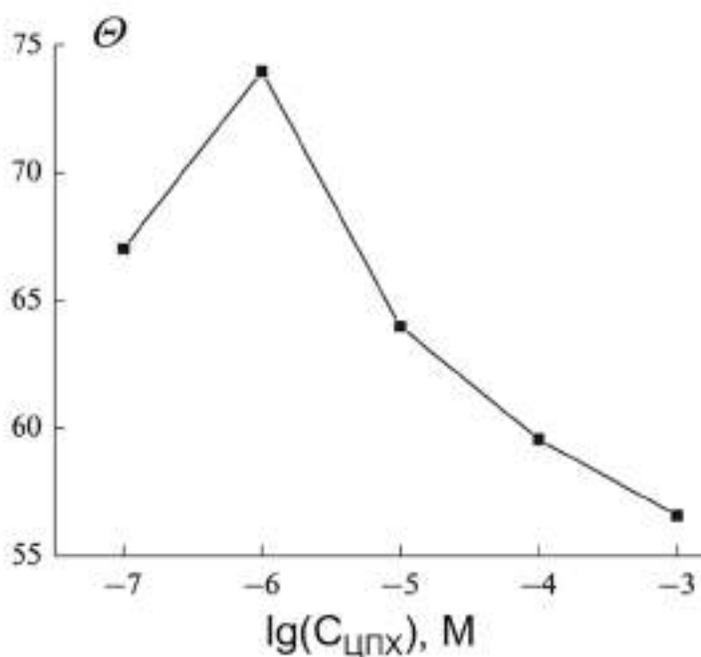


Рисунок 50. Величины краевых углов смачивания Θ монокристалла кальцита насыщенным водным раствором CaCO_3 с добавками ЦПХ различных концентраций.

Подобное же немонотонное изменение краевых углов смачивания наблюдалось при адсорбции из разбавленных растворов бромида цетилтриметиламмония на кальците [153], а также ряда иных анионных ПАВ на оксиде алюминия [154]. Авторы объясняли это тем, что ПАВ при малых концентрациях адсорбируется полярными группами на поверхности, а затем, с увеличением концентрации, стремится к формированию отдельных бислойных «островков» с полярными группами, ориентированными в сторону жидкой фазы. Дальнейший рост «островков» может привести, по мнению авторов работы [155], к образованию на поверхности адсорбента «гемимицелл», что было подтверждено, в частности, при исследовании адсорбции катионных ПАВ на поверхности кальцита методом молекулярной динамики [156].

Адсорбция определялась по изменению концентрации ЦПХ, измеренной спектрофотометрическим методом. Возможно, скачкообразное возрастание адсорбции (**рис. 51, 1**) при концентрации ЦПХ, равной 10^{-5} М, происходит именно из-за образования бислойных островков или гемимицелл (**рис. 51, 1**).

В том же диапазоне концентраций наблюдается и скачкообразное изменение дзета-потенциала частиц кальцита ζ (**рис. 51, 2**), выдержанных в растворах ЦПХ в насыщенном растворе CaCO_3 при pH 8,2. В отсутствие ПАВ его значение составило примерно 5 мВ, что близко к данным,

полученным в работах [156] и [157]. Сама же динамика роста дзета-потенциала полностью согласуется с предположением о бислойной адсорбции.

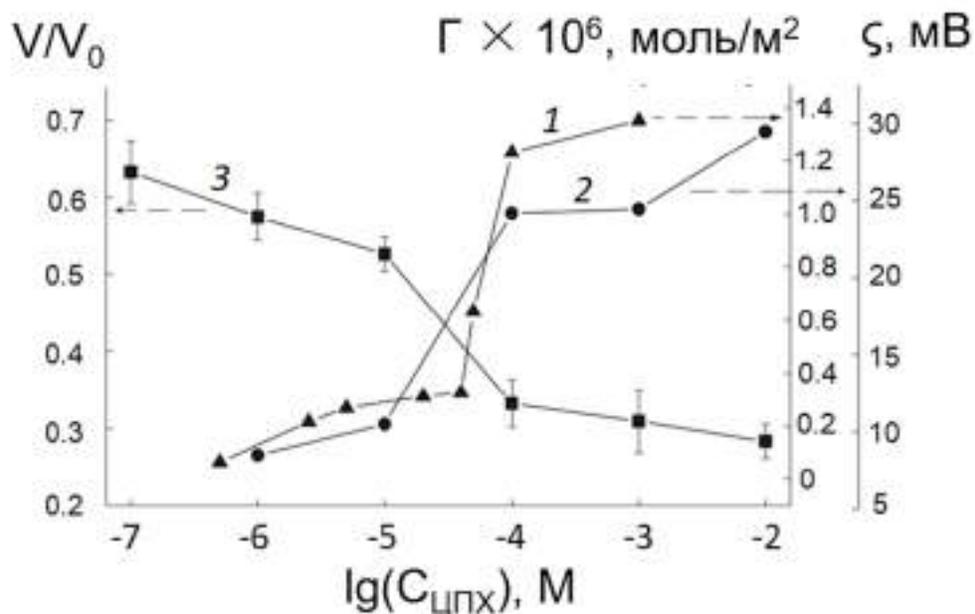


Рисунок 51. Зависимости адсорбции ЦПХ на поверхности порошка кальцита (1), дзета-потенциала поверхности ζ (2) и относительной скорости ползучести v/v_0 порошка (3) от концентрации ПАВ.

Если отложить на одном графике концентрационные зависимости адсорбции, дзета-потенциала поверхности частиц и сопоставить их с данными по относительным скоростям компактирования порошка, становится очевидным критическое значение доли занятой ПАВ поверхности материала в ходе рекристаллизационной ползучести: в той же области концентраций, где наблюдается резкий рост адсорбции ЦПХ, идет и резкое замедление деформации порошка кальцита (рис. 53, 3). Вероятнее всего, механизм ингибирующего действия ПАВ совпадает с механизмом воздействия хелатантов, то есть замедление деформации происходит за счет уменьшения скорости растворения CaCO_3 , переводящее процесс рекристаллизационной ползучести в граничный режим, как это было показано при параллельных измерениях скоростей растворения и ползучести кальцита в присутствии ОЭДФ.

Ранее было найдено, что растворы цетилпиридиния бромид [158] замедляют растворение кальцита, не находящегося под действием механических напряжений, пропорционально доле его поверхности θ , занятой адсорбированными молекулами. Для растворов ЦПХ значение θ было рассчитано как из измерений адсорбции (рис. 52, 1) с учетом её бислойного характера [153] и величины посадочной площадки молекулы ЦПХ, равной $0,46 \text{ нм}^2$ [159], так и из данных об относительном уменьшении скорости деформации при увеличении концентрации ПАВ по

выражению (50), где v и v_0 – скорости процесса рекристаллизационной ползучести в присутствии и в отсутствие добавки (рис. 52, 2) [160].

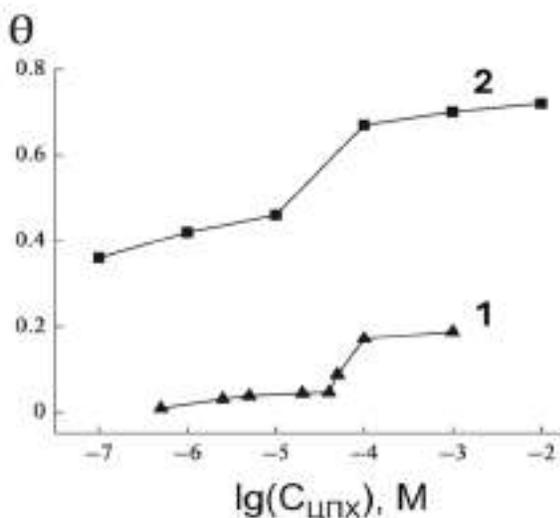


Рисунок 52. Степень заполнения поверхности θ , занятая адсорбированными молекулами ЦПХ, рассчитанная из измерений адсорбции (1) и по степени замедления ползучести (2).

Похожие 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 рекристаллизационную ползучесть кальцита⁷

Изучение рекристаллизационной ползучести как естественного процесса деформации карбонатов невозможно без рассмотрения влияния природных веществ, повсеместно встречающихся в грунтовых водах и поровой жидкости. Речь идет о сложных органических молекулах непостоянного состава – гуминовых кислотах и их солях. Известно, что присутствие

⁷ При подготовке данного раздела диссертации использованы следующие публикации, выполненные автором лично или в соавторстве, в которых, согласно Положению о присуждении ученых степеней в МГУ, отражены основные результаты, положения и выводы исследования:

[131] – **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. Объем 0.66 п.л., личный вклад автора 50%.

гуминовых и фульвокислот в грунтовых водах является фактором риска для конструкционных материалов [161] ввиду их агрессивного действия по отношению к минералам, горным породам, искусственным кристаллическим соединениям [162], а потому изучение влияния состава поровой жидкости на РП кальцита невозможно без их рассмотрения.

Данные объекты, ввиду своей природы, плохо поддаются точному описанию, а постановка экспериментов с их использованием сопряжены с множеством сложностей, в первую очередь, непредсказуемостью эффекта и нивелированием сторонних процессов, которые данные вещества могут вызвать.

Однако существуют работы, например [163] и [164], показавшие, что примеси гуминовых кислот могут значительно снижать как скорость растворения, так и скорость осаждения кальцита, особенно при высоких значениях рН. 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 насыщенном растворе CaCO_3 , содержащих гумат калия в концентрациях, типичных для почвенных вод [165], была получена следующая концентрационная зависимость для относительной скорости деформации (рис. 53, 1). При росте концентрации гумата калия вплоть до 10^{-4} г/100 г раствора наблюдается замедление скорости деформации, после чего присутствует незначительное ускорение [131].

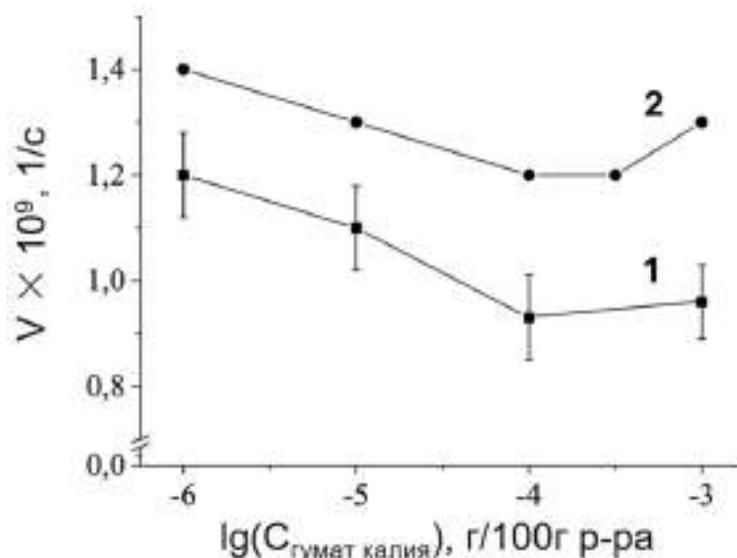


Рисунок 53. Зависимость скорости уплотнения порошка кальцита от концентрации гумата калия Сахалинского в поровом растворе: «1» – эксперимент, «2» – расчет.

Если предположить, что гуминовые вещества, как и хелатирующие агенты и ПАВ, оказывают влияние на РП за счет адсорбции, можно провести теоретический расчет скоростей деформации по формуле (30):

$$\frac{dh}{dt} = \frac{AB}{Ah^2 + Bh} \quad (30)$$

Расчет производился на основе данных, представленных в работе [163], где были измерены скорости растворения кальцита (табл. 9) при различных содержаниях гумата фирмы Aldrich в растворе при рН в диапазоне 8,5-8,65.

Таблица 9 – Скорости растворения CaCO_3 в зависимости от концентрации гумата.

<i>C_{humics}</i> , мг/л	0,01	0,1	1	3	10
<i>r</i> , М/(см ² ·с)·10 ¹²	1,83	1,61	1,54	1,55	1,71

Согласно этой же работе, при варьировании концентрации гумата наблюдается лишь незначительное изменение содержания CaCO_3 в насыщенном растворе. Полученные значения рассчитанной скорости деформации хорошо согласуются с изменением наблюдаемой в экспериментах в зависимости от концентрации присутствующего в поровой жидкости гумата калия (рис. 53, 2).

Очевидно, что действие гумата калия Сахалинского аналогично действию синтетических хелатантов и ПАВ: замедление скорости деформации напрямую связано со степенью заполнения ими поверхности кальцита и блокировкой активных центров на ней.

По-видимому, в случае гуминовых кислот скорость деформации не целиком определяется адсорбцией примеси на поверхности, но и диффузией вещества через поровую жидкость. Остается не очень ясным незначительное ускорение деформации при концентрациях гумата калия Сахалинского выше 10^{-4} г/100 г раствора. Точное понимание процессов, протекающих в системе со столь капризным объектом, требует отдельного масштабного исследования в будущем.

4 Заключение

4.1 Итоги выполненного исследования

В рамках настоящей работы исследован процесс компактирования порошка кальцита и показано, что в присутствии насыщенного водного раствора карбоната кальция под действием механических напряжений, не превышающих предел текучести, основным механизмом уплотнения является рекристаллизационная ползучесть. Доказано, что процесс протекает в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Было установлено, что в присутствии в поровой жидкости веществ, обладающих адсорбционной активностью по отношению к кальциту, процесс деформации существенно замедляется. Степень замедления оказалась пропорциональна доле заполненной агентом поверхности, измеренной различными независимыми методами. Предполагается, что адсорбция агента на поверхности порошка вызывает блокировку активных центров растворения и роста карбоната кальция, что приводит к смещению процесса рекристаллизационной ползучести в сторону гранично-лимитируемого режима. Введение в раствор ионов Mg^{2+} , обладающих способностью влиять на растворимость и скорость растворения кальцита, также приводит к значительному изменению скорости компактирования. На основе предложенной модели получены уравнения, описывающие скорость компактирования порошка, исходя из параметров, характеризующих растворимость, скорость растворения и диффузию вдоль прослоек жидкости. Экспериментальные результаты полностью подтвердили адекватность модели, что позволяет ее использовать для прогноза скорости уплотнения и эволюции порового пространства карбонатных пород.

4.2 Выводы

На основании проведенного исследования можно сформулировать следующие основные 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.

4.3 Рекомендации и перспективы дальнейшей разработки темы

Эксплуатационные свойства карбонатов интенсивно изучаются в связи с их практической значимостью как коллекторов углеводородов, а также повсеместно используемых конструкционных и декоративных материалов. В последние годы карбонатные отложения рассматриваются как геологические резервуары для секвестирования антропогенной двуокиси углерода или экологически опасных отходов. В связи с этим изучение механизмов деформации карбонатных пород, ведущей к снижению их пористости и проницаемости, а также прогнозирование скоростей этих процессов, является важным спектром вопросов, привлекающим все большее внимание.

В условиях естественного залегания осадочные карбонатные породы, как правило, контактируют с природными водами, содержащими широкий набор растворенных веществ. Значительная доля жидкости присутствует в виде межзеренных прослоек нанометровой толщины, термодинамическая устойчивость которых обусловлена сильным снижением межфазной

поверхностной энергии кальцита в контакте с водой. Образовавшийся материал таким образом можно рассматривать как гетерофазную коллоидную систему жидкость/твердое тело. Наличие связной сети прослоек приводит к резкому (иногда на порядки величины) повышению деформируемости гетерофазного материала.

Основной формой деформации такого материала при напряжениях, меньших предела текучести, является процесс рекристаллизационной ползучести, включающий в себя три стадии: растворение материала за счёт повышения локального химического потенциала в напряженных межзеренных контактах, диффузионный массоперенос вещества по сети межзеренных прослоек и преципитация материала в свободных от напряжения областях системы. Таким образом, влияние состава поровой жидкости на одну из этих стадий влечет изменение скоростей протекания всего процесса, а значит открывает возможности по его предсказанию и, впоследствии, управлению.

Выявление этого влияния позволяет, например, рассматривать альтернативные способы сохранения архитектурных и скульптурных памятников из мрамора. Современные методы повышения их устойчивости чаще всего базируются на использовании полимерных гидрофобных покрытий, которые должны подчиняться строгим требованиям: прежде всего, обладать хорошей адгезией и не портить внешний вид сооружения, чего они, зачастую, не делают. Хелатанты (прежде всего дифосфонаты) с этой точки зрения рассматриваются в настоящее время как наиболее предпочтительные агенты.

Изучение этого влияния также позволяет лучше понять механизм процессов, обуславливающих эволюцию карбонатных пород при их заводнении и провести целенаправленный выбор ПАВ, направленный на регулирование пористости и проницаемости карбонатных нефтяных коллекторов.

Список используемых сокращений

АСМ – атомно-силовая микроскопия

ВСИ – вертикальная сканирующая интерферометрия

ДДФЭ – 1,2-дигидрокси-1,2-бис(дигидроксифосфонил)этан

ДГГФ – 2-дигидроксифосфонил-2-гидроксифосфоновая кислота

БФДМИ – 1,3-бис[(1-фенил-1-дигидроксифосфонил)метил]-2-имидазолидинон

БДФБ – 2,3-бис(дигидроксифосфонил)-1,4-бутандионовая кислота

ТЭДТМФ – триэтилендиаминотетраметиленфосфоновая кислота

ЭДТМФ – этилендиаминотетраметиленфосфоновая кислота

ОЭДФ – оксиэтилидендифосфоновая кислота

НТА – нитрилотриуксусная кислота

НТМФ – нитрилтриметиленфосфоновая кислота

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

ЦГДТА – 1,2-циклогександиаминтетрауксусная кислота

ЦПХ –N-цетилпиридиния хлорид

ДТПА – диэтилендиаминпентауксусная кислота

НТФ – нитротри(метилфосфоновая кислота)

ДСН – додецилсульфат натрия

Список литературы

1. Ребиндер, П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах; Физико-химическая механика: Избранные труды / П. А. Ребиндер. – Наука, 1979. – 384 с.
2. Пуарье, Ж.-П. Ползучесть кристаллов: Механизмы деформации металлов, керамики и минералов при высоких температурах / Ж.-П. Пуарье, В. В. Костоглодов, С. В. Соболев. – Мир, 1988. 288 с.
3. Гилман, Д. Механические свойства ионных кристаллов / Д. Гилман // Успехи физических наук. – 1963. – Т. 80. – № 7. – С. 455–503.
4. Иоффе, А. Ф. Физика кристаллов / А. Ф. Иоффе. – Государственное издательство, типография Печатный двор в Ленинграде, – 1929. – С. 192 с.
5. Вествуд, А. Чувствительность механических свойств к действию окружающей среды. Современное состояние исследований и основные проблемы / А. Вествуд // Чувствительность механических свойств к действию среды. М.: Мир. – 1969. – С. 27–77.
6. О влиянии среды на подвижность дислокаций в ионных кристаллах / Е. Щукин, В. И. Савенко, Л. А. Кочанова, П. А. Ребиндер // Доклад АН СССР. – 1971. – Т. 200. – С. 406–410.
7. Лихтман, В. И. Влияние поверхностно-активной среды на процессы деформации металлов / В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер, К. Г. В. – Изд-во АН СССР, 1954. 207 с.
8. Лихтман, В. И. Физико-химическая механика металлов: Адсорбционные явления в процессах деформации и разрушения металлов / В. И. Лихтман, П. А. Ребиндер. – Изд-во АН СССР, 1962. – С. 302.
9. Гиббс, В. Д. Термодинамика. Статистическая механика / В. Д. Гиббс. – Наука, 1982. – С. 584.
10. Образование жидких прослоек вдоль границ зёрен цинка в присутствии галлия / А. В. Перцов, А. Л. Погосян, Б. Д. Сумм [и др.] // Вестник МГУ. – 1974. – Т. 5. – С. 589–593.
11. Gratier, J.-P. Experimental evidence for rock layering development by pressure solution / J.-P. Gratier, C. Noiriel, F. Renard // Geology. – 2015. – Т. 43. – № 10. – С. 871–874.
12. Остапенко, Г. Т. Термодинамика негидростатических систем и ее применение в теории метаморфизма / Г. Т. Остапенко. – Наукова думка, 1977. – С. 240.
13. Sorby, H. C. On the direct correlation of mechanical and chemical forces / H. C. Sorby // Journal of the Franklin Institute. – 1864. – Т. 77. – № 2. – С. 97–106.
14. Rutter, E. H. Pressure solution in nature, theory and experiment / E. H. Rutter // Journal of the Geological Society. – 1983. – Т. 140. – № 5. – С. 725–740.

15. Stocker, R. L. On the rheology of the upper mantle / R. L. Stocker, M. F. Ashby // *Reviews of Geophysics*. – 1973. – Т. 11. – № 2. – С. 391–426.
16. Raj, R. Creep in polycrystalline aggregates by matter transport through a liquid phase / R. Raj // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 1982. – Т. 87. – № В6. – С. 4731–4739.
17. Гегузин, Я. Е. Диффузионная ползучесть поликристаллов с межзеренными прослойками / Я. Е. Гегузин, В. И. Кибец // *Физика металлов и металловедение*. – 1973. – Т. 36. – № 5. – С. 1043.
18. Rutter, E. H. A discussion on natural strain and geological structure—the kinetics of rock deformation by pressure solution / E. H. Rutter // *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1976. – Т. 283. – № 1312. – С. 203–219.
19. Weyl, P. K. Pressure solution and the force of crystallization: a phenomenological theory / P. K. Weyl // *Journal of geophysical research*. – 1959. – Т. 64. – № 11. – С. 2001–2025.
20. Gratier, J. P. Pressure solution as a mechanism for crack sealing around faults / J. P. Gratier, T. Chen, R. Hellmann // *Proceedings of Workshop LXIII: The Mechanical Involvement of Fluids in Faulting*. – 1994. – С. 279–300.
21. Dewers, T. Rate laws for water-assisted compaction and stress-induced water-rock interaction in sandstones / T. Dewers, A. Hajash // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 1995. – Т. 100. – № В7. – С. 13093–13112.
22. Траскин, В. Ю. Прослойки жидкости на границах зерен горных пород и модельных материалов / В. Ю. Траскин // *Физико-химическая механика и лиофильность дисперсных систем*. Киев: Наукова думка. – 1981. – № 13. – С. 81–91.
23. Extreme ductile deformation of fine-grained salt by coupled solution-precipitation creep and microcracking: Microstructural evidence from perennial Zechstein sequence (Neuhof salt mine, Germany) / P. Závada, G. Desbois, A. Schwedt [и др.] // *Journal of Structural Geology*. – 2012. – Т. 37. – С. 89–104.
24. Spiers, C. J. Densification behaviour of wet granular salt: Theory versus experiment / C. J. Spiers, R. H. Brzesowsky // *Seventh Symposium on salt*. – Elsevier Amsterdam, 1993. – Т. 1. – С. 83–92.
25. Деформация на контактах кристаллов хлорида натрия в присутствии воды / З. Н. Скворцова, И. В. Касьянова, Е. В. Породенко, В. Ю. Траскин // *Коллоидный журнал*. – 2007. – Т. 69. – № 5. – С. 684–687.
26. Скворцова, З. Н. Применение метода индентирования при исследовании рекристаллизационной ползучести кристаллов / З. Н. Скворцова, Н. В. Погарская, В. Ю. Траскин // *Геоэкология*. – 1996. – № 6. – С. 120–125.

27. Compaction experiments on wet calcite powder at room temperature: Evidence for operation of intergranular pressure solution / X. Zhang, J. Salemans, C. J. Peach, C. J. Spiers // Geological Society, London, Special Publications. – 2002. – Т. 200. – № 1. – С. 29–39.
28. Pressure solution and hydrothermal recrystallization of carbonate sediments—an experimental study / P. A. Baker, M. Kastner, J. D. Byerlee, D. A. Lockner // Marine Geology. – 1980. – Т. 38. – № 1-3. – С. 185–203.
29. Sprunt, E. S. Experimental study of the effects of stress on solution rate / E. S. Sprunt, A. Nur // Journal of Geophysical Research. – 1977. – Т. 82. – № 20. – С. 3013–3022.
30. Zhang, X. Compaction creep of wet granular calcite by pressure solution at 28 C to 150 C / X. Zhang, C. J. Spiers, C. J. Peach // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2010. – Т. 115. – № B09217. – С. 1–18.
31. Deformation Mechanisms, Rheology and Tectonics: From Minerals to the Lithosphere / S. Zubtsov, F. Renard, J. P. Gratier [и др.] // Geological Society Special Publications. – 2005. – Т. 243. – С. 81.
32. Yasuhara, H. A mechanistic model for compaction of granular aggregates moderated by pressure solution / H. Yasuhara, D. Elsworth, A. Polak // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2003. – Т. 108. – № B11. – С. 1–13.
33. Gratier, J. P. Le fluage des roches par dissolution-cristallisation sous contrainte, dans la croûte supérieure / J. P. Gratier // Bulletin de la société géologique de France. – 1993. – Т. 164. – № 2. – С. 267–287.
34. Gratier, J. P. Experimental pressure solution-deposition on quartz grains: the crucial effect of the nature of the fluid / J. P. Gratier, R. G. Irigm // Journal of Structural Geology. – 1986. – Т. 8. – № 8. – С. 845–856.
35. Перцов, Н. В. Эффект Ребиндера в природе. В сб / Н. В. Перцов, В. Ю. Траскин // Успехи коллоидной химии и физико-химической механики. М., Наука. – 1992. – С. 142.
36. Ставрогин, А. Н. Экспериментальное исследование ползучести и долговечности горных пород / А. Н. Ставрогин // Тр. координационных совещаний по гидротехнике. Л. – 1968. – С. 228.
37. Балашов, В. Н. О математическом описании одной модели метасоматической зональности с многокомпонентными минералами / В. Н. Балашов // Докл. АН СССР. – 1985. – Т. 280. – С. 746.
38. Траскин, В. Ю. Эффект Ребиндера в тектонофизике / В. Ю. Траскин // Физика Земли. – 2009. – № 11. – С. 22–33.
39. Траскин, В. Ю. Эффект Ребиндера в геодинамических процессах / В. Ю. Траскин, З. Н. Скворцова // Флюиды и геодинамика. Материалы Всероссийского симпозиума «Глубинные флюиды и геодинамика». М.: Наука. – 2008. – С. 147–164.

40. Киссин, И. Г. Новые данные о "чувствительных зонах" земной коры и формирование предвестников землетрясений и постсейсмических эффектов / И. Г. Киссин // Геология и геофизика. – 2007. – Т. 48. – № 5. – С. 548–565.
41. Weakening of rock salt by water during long-term creep / J. L. Urai, C. J. Spiers, H. J. Zwart, G. S. Lister // Nature. – 1986. – Т. 324. – № 6097. – С. 554–557.
42. Den Brok, S. W. J. Effect of microcracking on pressure-solution strain rate: The Gratz grain-boundary model / S. W. J. Den Brok // Geology. – 1998. – Т. 26. – № 10. – С. 915–918.
43. Alcantar, N. Forces and ionic transport between mica surfaces: Implications for pressure solution / N. Alcantar, J. Israelachvili, J. Boles // Geochimica et Cosmochimica acta. – 2003. – Т. 67. – № 7. – С. 1289–1304.
44. Чураев, Н. В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах / Н. В. Чураев. – Химия, 1990.
45. Tada, R. A new mechanism for pressure solution in porous quartzose sandstone / R. Tada, R. Maliva, R. Siever // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1987. – Т. 51. – № 9. – С. 2295–2301.
46. Schutjens, P. M. T. M. Intergranular pressure solution in NaCl: Grain-to-grain contact experiments under the optical microscope / P. M. T. M. Schutjens, C. J. Spiers // Oil & Gas Science and Technology- Revue d'IFP Energies nouvelles. – 1999. – Т. 54. – № 6. – С. 729–750.
47. Universal scaling in transient creep / D. K. Dysthe, Y. Podladchikov, F. Renard [и др.] // Physical Review Letters. – 2002. – Т. 89. – № 24. – С. 246102.
48. Ghossoub, J. Solid–fluid phase transformation within grain boundaries during compaction by pressure solution / J. Ghossoub, Y. M. Leroy // Journal of the Mechanics and Physics of Solids. – 2001. – Т. 49. – № 10. – С. 2385–2430.
49. Koehn, D. The structure of reactive grain-boundaries under stress containing confined fluids / D. Koehn, A. Malthe-Sørensen, C. W. Passchier // Chemical Geology. – 2006. – Т. 230. – № 3-4. – С. 207–219.
50. Experimental determination of constitutive parameters governing creep of rock salt by pressure solution / C. J. Spiers, P. M. T. M. Schutjens, R. H. Brzesowsky [и др.] // Geological Society, London, Special Publications. – 1990. – Т. 54. – № 1. – С. 215–227.
51. Изучение диффузии гелия в каменной соли / С. А. Хан, З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин [и др.] // Газовая промышленность. – 2011. – № 4. – С. 20–23.
52. Транспортные свойства поликристаллов хлорида натрия с жидкими межзеренными прослойками / В. Ю. Траскин, З. Н. Скворцова, Д. Н. Зубов, А. А. Тряпичникова // Коллоидный журнал. – 2015. – Т. 77. – № 2. – С. 238–238.

53. Fluid in mineral interfaces—molecular simulations of structure and diffusion / D. K. Dysthe, F. Renard, F. Porcheron, B. Rousseau // *Geophysical Research Letters*. – 2002. – Т. 29. – № 7. – С. 13.
54. De Meer, S. Structure and diffusive properties of fluid-filled grain boundaries: An in-situ study using infrared (micro) spectroscopy / S. De Meer, C. J. Spiers, S. Nakashima // *Earth and Planetary Science Letters*. – 2005. – Т. 232. – № 3-4. – С. 403–414.
55. Zhang, X. Compaction of granular calcite by pressure solution at room temperature and effects of pore fluid chemistry / X. Zhang, C. J. Spiers // *International Journal of Rock Mechanics and Mining Sciences*. – 2005. – Т. 42. – № 7-8. – С. 950–960.
56. Адсорбционное замедление рекристаллизационной ползучести / З. Н. Скворцова, В. Ю. Траскин, Л. И. Лопатина, Н. В. Перцов // *Коллоидный журнал*. – 1994. – Т. 56. – № 2. – С. 226–228.
57. Recrystallization creep of sodium chloride in solutions with different compositions / Z. N. Skvortsova, I. Kas' yanova, E. V. Porodenko, V. Y. Traskine // *Colloid journal*. – 2008. – Т. 70. – С. 621–625.
58. Gratier, J.-P. How pressure solution creep and fracturing processes interact in the upper crust to make it behave in both a brittle and viscous manner / J.-P. Gratier, F. Renard, P. Labaume // *Journal of Structural Geology*. – 1999. – Т. 21. – № 8-9. – С. 1189–1197.
59. Den Brok, B. Pressure solution compaction of sodium chlorate and implications for pressure solution in NaCl / B. Den Brok, M. Zahid, C. W. Passchier // *Tectonophysics*. – 1999. – Т. 307. – № 3–4. – С. 297–312.
60. Gratier, J. P. Postseismic pressure solution creep: Evidence and time-dependent change from dynamic indenting experiments / J. P. Gratier, F. Renard, B. Vial // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2014. – Т. 119. – № 4. – С. 2764–2779.
61. Скворцова, З. Н. Изучение адсорбционного пластифицирования монокристаллов хлорида натрия методом индентирования / З. Н. Скворцова, И. В. Касьянова, В. Ю. Траскин // *Коллоидный журнал*. – 2003. – Т. 65. – № 3. – С. 399–402.
62. Gutjahr, A. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite I. Growth and dissolution rates in water / A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lacmann // *Journal of crystal growth*. – 1996. – Т. 158. – № 3. – С. 296–309.
63. An atomic force microscopy study of calcite dissolution in saline solutions: The role of magnesium ions / E. Ruiz-Agudo, C. V. Putnis, C. Jiménez-López, C. Rodríguez-Navarro // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2009. – Т. 73. – № 11. – С. 3201–3217.

64. Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics / R. S. Arvidson, M. Collier, K. J. Davis [и др.] // *Geochimica et Cosmochimica acta*. – 2006. – Т. 70. – № 3. – С. 583–594.
65. Gutjahr, A. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates / A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lacmann // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – Т. 158. – № 3. – С. 310–315.
66. Gratz, A. J. Poisoning of calcite growth viewed in the atomic force microscope (AFM) / A. J. Gratz, P. E. Hillner // *Journal of crystal growth*. – 1993. – Т. 129. – № 3-4. – С. 789–793.
67. Hu, Z. Synthesis of needle-like aragonite from calcium chloride and sparingly soluble magnesium carbonate / Z. Hu, Y. Deng // *Powder technology*. – 2004. – Т. 140. – № 1-2. – С. 10–16.
68. Sabbides, T. G. The effect of surface treatment with inorganic orthophosphate on the dissolution of calcium carbonate / T. G. Sabbides, P. G. Koutsoukos // *Journal of crystal growth*. – 1996. – Т. 165. – № 3. – С. 268–272.
69. He, S. Inhibition of calcium carbonate precipitation in NaCl brines from 25 to 90 C / S. He, A. T. Kan, M. B. Tomson // *Applied Geochemistry*. – 1999. – Т. 14. – № 1. – С. 17–25.
70. Surface analysis of ground calcium carbonate filler treated with dissolution inhibitor / P. Pang, Y. Deslandes, S. Raymond [и др.] // *Industrial & engineering chemistry research*. – 2001. – Т. 40. – № 11. – С. 2445–2451.
71. Xyla, A. G. The precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions / A. G. Xyla, E. K. Giannimaras, P. G. Koutsoukos // *Colloids and Surfaces*. – 1991. – Т. 53. – № 2. – С. 241–255.
72. Xyla, A. G. The inhibition of calcium carbonate precipitation in aqueous media by organophosphorus compounds / A. G. Xyla, J. Mikroyannidis, P. G. Koutsoukos // *Journal of colloid and interface science*. – 1992. – Т. 153. – № 2. – С. 537–551.
73. Koutsoukos, P. G. The influence of phytate and phosphonate on the crystal growth of fluorapatite and hydroxyapatite / P. G. Koutsoukos, Z. Amjad, G. H. Nancollas // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1981. – Т. 83. – № 2. – С. 599–605.
74. Hamza, S. M. Dissolution of calcium carbonate crystals: a constant-composition kinetic study / S. M. Hamza, S. K. Hamdona // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1992. – Т. 88. – № 18. – С. 2713–2716.
75. Xyla, A. G. Effect of diphosphonates on the precipitation of calcium carbonate in aqueous solutions / A. G. Xyla, P. G. Koutsoukos // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. – 1987. – Т. 83. – № 5. – С. 1477–1484.
76. Fischer, K. Transformation of sedimentary Ca minerals under the influence of the synthetic chelating agent HEDP / K. Fischer, G. Müller // *Naturwissenschaften*. – 1990. – Т. 77. – № 11. – С. 533–534.

77. Uchtman, V. A. Structural investigations of calcium binding molecules. II. Crystal and molecular structures of calcium dihydrogen ethane-1-hydroxy-1, 1-diphosphonate dihydrate, $\text{CaC}(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{PO}_3\text{H}) \cdot 2.2\text{H}_2\text{O}$. Implications for polynuclear complex formation / V. A. Uchtman // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1972. – Т. 76. – № 9. – С. 1304–1310.
78. Optimization of process parameters of polymer solution mediated growth of calcium carbonate nanoparticles / S. Biradar, V. Goornavar, A. Periyakaruppan [и др.] // *Nanotechnology*. – 2012. – Т. 23. – № 37. – С. 1-6.
79. Kandori, K. Formation of ionic water/oil microemulsions and their application in the preparation of CaCO_3 particles / K. Kandori, K. Kon-no, A. Kitahara // *Journal of colloid and interface science*. – 1988. – Т. 122. – № 1. – С. 78–82.
80. Calcium carbonate nanoparticles: synthesis, characterization and biocompatibility / S. Biradar, P. Ravichandran, R. Gopikrishnan [и др.] // *Journal of Nanoscience and nanotechnology*. – 2011. – Т. 11. – № 8. – С. 6868–6874.
81. Kanellopoulou, D. G. The calcitic marble/water interface: Kinetics of dissolution and inhibition with potential implications in stone conservation / D. G. Kanellopoulou, P. G. Koutsoukos // *Langmuir*. – 2003. – Т. 19. – № 14. – С. 5691–5699.
82. Spanos, N. The interaction of diphosphonates with calcitic surfaces: understanding the inhibition activity in marble dissolution / N. Spanos, D. G. Kanellopoulou, P. G. Koutsoukos // *Langmuir*. – 2006. – Т. 22. – № 5. – С. 2074–2081.
83. Fredd, C. N. The influence of chelating agents on the kinetics of calcite dissolution / C. N. Fredd, H. S. Fogler // *Journal of colloid and interface science*. – 1998. – Т. 204. – № 1. – С. 187–197.
84. Pokrovsky, O. S. Effect of organic and inorganic ligands on calcite and magnesite dissolution rates at 60 C and 30 atm pCO_2 / O. S. Pokrovsky, S. V. Golubev, G. Jordan // *Chemical Geology*. – 2009. – Т. 265. – № 1-2. – С. 33–43.
85. Westin, K.-J. Crystal growth of aragonite and calcite in presence of citric acid, DTPA, EDTA and pyromellitic acid / K.-J. Westin, Å. C. Rasmuson // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2005. – Т. 282. – № 2. – С. 359–369.
86. Cabrera, N. The growth of crystals from solution / N. Cabrera, V. D. A // *Growth and perfection of crystals*. – 1958. – С. 393.
87. Van der Eerden, J. Formation of macrosteps due to time dependent impurity adsorption / J. Van der Eerden, H. Müller-Krumbhaar // *Electrochimica Acta*. – 1986. – Т. 31. – № 8. – С. 1007–1012.
88. Recovery of surfaces from impurity poisoning during crystal growth / T. A. Land, T. L. Martin, S. Potapenko [и др.] // *Nature*. – 1999. – Т. 399. – № 6735. – С. 442–445.

89. Malkin, A. J. In situ atomic force microscopy studies of surface morphology, growth kinetics, defect structure and dissolution in macromolecular crystallization / A. J. Malkin, Y. G. Kuznetsov, A. McPherson // *Journal of crystal growth*. – 1999. – Т. 196. – № 2-4. – С. 471–488.
90. Davey, R. J. Growth of the {100} faces of ammonium dihydrogen phosphate crystals in the presence of ionic species / R. J. Davey, J. W. Mullin // *Journal of Crystal Growth*. – 1974. – Т. 26. – № 1. – С. 45–51.
91. Kubota, N. A kinetic model for crystal growth from aqueous solution in the presence of impurity / N. Kubota, J. Mullin // *Journal of Crystal Growth*. – 1995. – Т. 152. – № 3. – С. 203–208.
92. Mechanisms of mineral scale inhibition / M. B. Tomson, G. Fu, M. A. Watson, A. T. Kan // *SPE Oilfield Scale Symposium*; SPE: Aberdeen, UK. – 2002.
93. Чаусов, Ф. Ф. К вопросу о механизме ингибирования кристаллизации органофосфатами / Ф. Ф. Чаусов // *Удмуртский НИЦ УрО РАН-УдГУ*. – 2004. – С. 53–64.
94. Касьянова, И. В. Рекристаллизационная ползучесть хлорида натрия в присутствии водных растворов различного состава: Диссертация кандидата химических наук: 02.00.11 / И. В. Касьянова. – Москва, 2005.
95. Zhang, X. Effects of phosphate ions on intergranular pressure solution in calcite: An experimental study / X. Zhang, C. J. Spiers // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2005. – Т. 69. – № 24. – С. 5681–5691.
96. De Meer, S. Creep of wet gypsum aggregates under hydrostatic loading conditions / S. De Meer, C. J. Spiers // *Tectonophysics*. – 1995. – Т. 245. – № 3-4. – С. 171–183.
97. Рекристаллизационная ползучесть хлорида натрия в растворах различного состава. 1. Влияние добавок неорганических солей / З. Н. Скворцова, И. В. Касьянова, Е. В. Породенко, В. Ю. Траскин // *Коллоидный журнал*. – 2008. – Т. 70. – № 5. – С. 669–673.
98. Рекристаллизационная ползучесть хлорида натрия в растворах различного состава. 2. Влияние добавок мочевины / З. Н. Скворцова, И. В. Касьянова, А. Е. Муралев [и др.] // *Коллоидный журнал*. – 2008. – Т. 70. – № 5. – С. 674–677.
99. Diao, Y. Ion specific effects on the pressure solution of calcite single crystals / Y. Diao, A. Li, R. M. Espinosa-Marzal // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2020. – Т. 280. – С. 116–129.
100. Herzog, H. Capturing greenhouse gases / H. Herzog, B. Eliasson, O. Kaarstad // *Scientific American*. – 2000. – Т. 282. – № 2. – С. 72–79.
101. Yegulalp, T. M. A review of emerging technologies for sustainable use of coal for power generation / T. M. Yegulalp, K. S. Lackner, H. J. Ziock // *International Journal of Surface Mining, Reclamation and Environment*. – 2001. – Т. 15. – № 1. – С. 52–68.

102. Liu, Z. Contribution of carbonate rock weathering to the atmospheric CO₂ sink / Z. Liu, J. Zhao // *Environmental Geology*. – 2000. – Т. 39. – С. 1053–1058.
103. Seifritz, W. CO₂ disposal by means of silicates / W. Seifritz // *Nature*. – 1990. – Т. 345. – № 6275. – С. 486.
104. CO₂ mineral sequestration studies in the US / P. Goldberg, Z.-Y. Chen, W. O'Connor, [и др.]. – National Energy Technology Laboratory, Pittsburgh, PA (United States), 2001.
105. Ruth, L. A. Vision 21: Clean Energy Plants for the 21st Century / L. A. Ruth // 2000 Gasification Technologies Conference, San Francisco, CA. – Citeseer, 2000.
106. Гмид, Л. П. Литологические аспекты изучения карбонатных пород-коллекторов / Л. П. Гмид // *Нефтегазовая геология. Теория и практика*. – 2006. – Т. 1. – С. 9.
107. Киркинская, В. Н. Карбонатные породы-коллекторы нефти и газа / В. Н. Киркинская, Е. М. Смахов. – 1981. – С. 156–162.
108. Numerical modeling of the effect of carbon dioxide sequestration on the rate of pressure solution creep in limestone: Preliminary results / F. Renard, E. Gundersen, R. Hellmann [и др.] // *Oil & gas science and technology*. – 2005. – Т. 60. – № 2. – С. 381–399.
109. Grgic, D. Influence of CO₂ on the long-term chemomechanical behavior of an oolitic limestone / D. Grgic // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2011. – Т. 116. – № B07201. – С. 1–22.
110. Dense and strong calcite ceramics prepared by room-temperature cold sintering based on high-pressure-enhanced solubility / M. Cao, W. B. Hong, X. D. Yang [и др.] // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2023. – Т. 106. – № 3. – С. 1668–1680.
111. The surface conservation project of the acropolis monuments: Studies and interventions / E. Papakonstantinou, A. Panou, K. Franzikinaki [и др.] // XXI International CIPA Symposium, Athens, Greece. – 2007. – С. 1–6.
112. Skoulikidis, T. Protective coatings for marbles and stones using polymers pigmented with doped n-semiconductors / T. Skoulikidis, E. Kritikou // *Proceedings of the 7th International Congress on Deterioration and Conservation of Stone*. – 1992. – С. 1137–1145.
113. Ocak, Y. Protection of the marble monument surfaces by using biodegradable polymers / Y. Ocak. – Izmir Institute of Technology (Turkey), 2007.
114. Патент РФ № 2327674 от 27.03.2007 г. Бюллетень изобретений № 18. Водоземulsionная композиция для защиты строительных материалов и конструкций от вредного воздействия окружающей среды / А. М. Сахаров, А. А. Ярош, С. П. Круковский, [и др.]. – 2007.

115. Патент РФ № 2149151 от 20.05.2000 г., Бюллетень изобретений № 14. Гидро- и олеофобное средство для защиты строительных материалов от вредного воздействия окружающей среды / А. А. Ярош, С. П. Круковский, В. М. Котов, [и др.]. – 2000.
116. Патент РФ № 2151151 от 20.06.2000 г., Бюллетень изобретений № 14. Фторкремнийорганические соединения в качестве гидро- и олеофобных средств для защиты строительных материалов от вредного воздействия окружающей среды / А. А. Ярош, С. П. Круковский, В. М. Котов, [и др.]. – 2000.
117. Новые фторкремнийорганические препараты для защиты от разрушения произведений искусства из собрания Музея-заповедника «Коломенское» / В. М. Котов, С. П. Круковский, М. Ю. Попович [и др.] // Вопросы музеологии. – 2012. – № 2 (6). – С. 148–155.
118. Скворцова, З. Н. Влияние состава среды на деформацию кальцита / З. Н. Скворцова // Структура и динамика молекулярных систем. – 2012. – Т. 2. – С. 84–87.
119. Сизов, Б. Т. Сохранение памятников из камня на открытом воздухе: Диссертация кандидата культурологических наук: 24.00.03 / Б. Т. Сизов. – Москва, 1998.
120. Wray, J. L. Precipitation of calcite and aragonite / J. L. Wray, F. Daniels // Journal of the american chemical society. – 1957. – Т. 79. – № 9. – С. 2031–2034.
121. Марковец, М. П. Определение механических свойств металлов по твердости / М. П. Марковец. – 1979.
122. Traskine, V. Intergranular pressure solution in internally wetted polycrystals: Effect of additives / V. Traskine, Z. Skvortsova, A. Muralev // Materials Science and Engineering: A. – 2008. – Т. 495. – № 1-2. – С. 132–137.
123. Sjöberg, E. L. Temperature dependence of calcite dissolution kinetics between 1 and 62 C at pH 2.7 to 8.4 in aqueous solutions / E. L. Sjöberg, D. T. Rickard // Geochimica et cosmochimica acta. – 1984. – Т. 48. – № 3. – С. 485–493.
124. Renard, F. Pressure solution in sandstones: influence of clays and dependence on temperature and stress / F. Renard, P. Ortoleva, J. P. Gratier // Tectonophysics. – 1997. – Т. 280. – № 3-4. – С. 257–266.
125. 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 1.570**, 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%.

126. Schenk, O. The effect of water on recrystallization behavior and grain boundary morphology in calcite—observations of natural marble mylonites / O. Schenk, J. L. Urai, B. Evans // *Journal of Structural Geology*. – 2005. – Т. 27. – № 10. – С. 1856–1872.
127. Вестбрук, Д. Действие адсорбированной воды на пластическую деформацию неметаллических твердых тел / Д. Вестбрук // *Чувствительность механических свойств к действию среды / Избранные доклады на международном симпозиуме*. – М.: Мир. – 1969. – С. 257–273.
128. Zhang, X. Compaction creep of wet granular calcite by pressure solution at 28 C to 150 C / X. Zhang, C. J. Spiers, C. J. Peach // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 2010. – Т. 115. – № B09217. – С. 1–18.
129. Zhang, X. Effects of pore fluid flow and chemistry on compaction creep of calcite by pressure solution at 150°C / X. Zhang, C. J. Spiers, C. J. Peach // *Geofluids*. – 2011. – Т. 11. – № 1. – С. 108–122.
130. Wang, Z. A Unified Analytical Model for Pressure Solution with Fully Coupled Diffusion and Reaction / Z. Wang, B. Gilbert // *Geophysical Research Letters*. – 2025. – Т. 52. – № 4. – С. 1–11.
131. **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. Объем 0.66 п.л., личный вклад автора 50%.
132. 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 1.570**, объем 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**, объем 1.32 п.л., личный вклад автора 40%.
133. Gerstehauer, A. Beiträge zur Frage der Lösungsfreudigkeit von Kalkgesteinen [Contributions to the question of the willingness to dissolve limestone] / A. Gerstehauer, K. H. Pfeffer // *Abhandlungen zur Karst- und Höhlenkunde*. – 1966. – Т. Series A. – № 1. – С. 2–46.
134. Gutjahr, A. Studies of the growth and dissolution kinetics of the CaCO₃ polymorphs calcite and aragonite II. The influence of divalent cation additives on the growth and dissolution rates / A. Gutjahr, H. Dabringhaus, R. Lacmann // *Journal of Crystal Growth*. – 1996. – Т. 158. – № 3. – С. 310–315.
135. Berner, R. The role of magnesium in the crystal growth of calcite and aragonite from sea water / R. Berner // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1975. – Т. 39. – № 4. – С. 489–504.

136. Davis, K. J. The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth / K. J. Davis, P. M. Dove, J. J. De Yoreo // *Science*. – 2000. – Т. 290. – № 5494. – С. 1134–1137.
137. Zhang, Y. Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology / Y. Zhang, R. A. Dawe // *Chemical Geology*. – 2000. – Т. 163. – № 1-4. – С. 129–138.
138. Davis, K. J. The role of Mg^{2+} as an impurity in calcite growth / K. J. Davis, P. M. Dove, J. J. De Yoreo // *Science*. – 2000. – Т. 290. – № 5494. – С. 1134–1137.
139. **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%.
140. Муралев, А. Е. Физико-химические методы управления рекристаллизационной ползучестью солей. Диссертация кандидата химических наук: 02.00.11 / А. Е. Муралев. – Москва, 2009.
141. Fischer, K. Sorption of chelating agents (HEDP and NTA) onto mineral phases and sediments in aquatic model systems: Part II: Sorption onto sediments and sewage sludges / K. Fischer // *Chemosphere*. – 1992. – Т. 24. – № 1. – С. 51–62.
142. **Симонов Я.И.**, Соколов С.А., Потешнова М.В. Получение и свойства геля карбоната кальция в присутствии оксиэтилендифосфоновой кислоты / V конференции молодых ученых «Реология и физико-химическая механика гетерофазных систем». – 2017. Т. – С. 174–177. Объём 0.27 п.л., личный вклад автора 50%.
143. Трушина, Д. Б. Структура и свойства частиц ватерита с регулируемым размером и их применение в качестве основы носителей для доставки лекарственных веществ: Диссертация кандидата физико-математических наук: 01.04.07 / Д. Б. Трушина. – Москва, 2016.
144. Chen, Y. Facile synthesis and characterization of hydrophobic vaterite $CaCO_3$ with novel spike-like morphology via a solution route / Y. Chen, X. Ji, X. Wang // *Materials Letters*. – 2010. – Т. 64. – № 20. – С. 2184–2187.
145. Swanson, H. National Bureau of Standards Circular 539 / H. Swanson, R. Fuyat, G. Ugrinic // Vol. II. – 1953. – Т. 23.
146. **Симонов Я.И.**, Соколов С.А., Скворцова З.Н., Траскин В.Ю. / Синтез наночастиц карбоната кальция в присутствии оксиэтилендифосфоновой кислоты // *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. — 2017. — Т. 60, № 8. — С. 96–99. **ИФ РИНЦ 1.622**, объём 0.29 п.л., личный вклад автора 50%.
147. Dupont, L. Synthesis and study of a well crystallized $CaCO_3$ vaterite showing a new habitus / L. Dupont, F. Portemer, others // *Journal of Materials Chemistry*. – 1997. – Т. 7. – № 5. – С. 797–800.

148. Физико-химические свойства нитрилтриуксусной кислоты. – URL: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/8758> (дата обращения: 26.04.2024). – Текст: электронный.
149. Leikin, S. The effects of various EDTA complexes on coagulation / S. Leikin, S. P. Bessman // *Blood*. – 1956. – Т. 11. – № 10. – С. 916–923.
150. Kim, M.-J. Effects of Ca-ligand stability constant and chelating agent concentration on the CO₂ storage using paper sludge ash and chelating agent / M.-J. Kim, J. Jeon // *Journal of CO₂ Utilization*. – 2020. – Т. 40. – С. 101202.
151. 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%.
152. Pressure solution as origin of the humid creep of a mineral material / E. A. Pachon-Rodriguez, E. Guillon, G. Houvenaghel, J. Colombani // *Physical Review E—Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*. – 2011. – Т. 84. – № 6. – С. 066121.
153. Ivanova, N. Adsorption of nonionic and cationic surfactants from aqueous binary mixtures onto the solid/liquid interface / N. Ivanova, I. Volchkova, E. Shchukin // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 1995. – Т. 101. – № 2-3. – С. 239–243.
154. Somasundaran, P. Simple colloids in simple environments explored in the past, complex nanoids in dynamic systems to be conquered next: some enigmas, challenges, and strategies / P. Somasundaran // *Journal of colloid and interface science*. – 2002. – Т. 256. – № 1. – С. 3–15.
155. Somasundaran, P. Adsorption of surfactants on minerals for wettability control in improved oil recovery processes / P. Somasundaran, L. Zhang // *Journal of petroleum science and engineering*. – 2006. – Т. 52. – № 1-4. – С. 198–212.
156. Experimental–theoretical approach to the adsorption mechanisms for anionic, cationic, and zwitterionic surfactants at the calcite–water interface / A. Durán-Álvarez, M. Maldonado-Domínguez, O. González-Antonio [и др.] // *Langmuir*. – 2016. – Т. 32. – № 11. – С. 2608–2616.
157. Adsorption of cationic and anionic surfactants on natural and synthetic carbonate materials / K. Ma, L. Cui, Y. Dong [и др.] // *Journal of colloid and interface science*. – 2013. – Т. 408. – С. 164–172.
158. Перцов, Н. В. Изучение адсорбции ПАВ на кальците из водных растворов / Н. В. Перцов, Н. И. Иванова, Н. Г. Вакар // *Коллоид. журн.* – 1987. – Т. 49. – № 1. – С. 148–150.
159. Должикова, В. О строении адсорбционного слоя поверхностно-активных веществ на границе раствор-твёрдое тело / В. Должикова, Б. Сумм // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. – 1998. – Т. 39. – № 6. – С. 408–412.

160. **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 1.570**, объём 0.29 п.л., личный вклад автора 50%.
161. Якубсон, В. Инновационные технологии Франции и России / В. Якубсон // Инженерно-строительный журнал. — 2010. — № 4. — С.3.
162. Пономарева, В. В. Гумус и почвообразование:(Методы и результаты изучения) / В. В. Пономарева, Т. А. Плотникова. — Наука. Ленингр. отд-ние, 1980.
163. Do organic ligands affect calcite dissolution rates? / E. H. Oelkers, S. V. Golubev, O. S. Pokrovsky, P. Bénézeth // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 2011. — Т. 75. — № 7. — С. 1799–1813.
164. Compton, R. G. The dissolution of calcite in aqueous acid: the influence of humic species / R. G. Compton, G. H. Sanders // *Journal of colloid and interface science*. — 1993. — Т. 158. — № 2. — С. 439–445.
165. Oliver, B. G. The contribution of humic substances to the acidity of colored natural waters / B. G. Oliver, E. M. Thurman, R. L. Malcolm // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1983. — Т. 47. — № 11. — С. 2031–2035.

Автор выражает глубокую признательность своему научному руководителю д.х.н. З.Н. Скворцовой за всестороннюю поддержку на всем пути выполнения и написания диссертационной работы, участие, терпение и стремление передать опыт и знания. Автор благодарит д.х.н. С.М. Левачева за ценные указания по подготовке и оформлению работы на заключительном этапе, а также искреннее желание помочь. Автор признателен к.х.н. П.В. Проценко за честную критику и лояльное отношение, а также за дружескую поддержку. Автор выражает благодарность коллективу лаборатории за вдохновение, помощь в решении любых вопросов и обмен идеями.

Автор искренне благодарит покойного к.х.н. В.Ю. Траскина за все переданные им бесценные знания и навыки, а также за демонстрацию на личном примере того, что наукой можно заниматься творчески.