Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в журнале «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Журнал предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

УДК 548.5+539.376

Оригинальная статья

ДЕФОРМАЦИЯ ПОРОШКА КАЛЬЦИТА В ПРИСУТСТВИИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Я.И. Симонов, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траскин

ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, 1, стр. 3

yarsimonoff@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.875

Аннотация: Измеренные скорости уплотнения порошка кальцита под действием одноосной нагрузки в присутствии насыщенного раствора CaCO_3 , содержащего катионы магния или гумат-анионы, сопоставлены с расчетами скорости деформации, проведенными с учетом растворимости, кинетики растворения и скорости массопереноса вещества матрицы в поровой жидкости. Адекватность предложенной схемы расчета подтверждается незначительным различием экспериментальных и вычисленных значений (в пределах 20 %). Показано, что скорость деформации кальцита в растворах, содержащих ионы магния, лимитируется скоростью растворения материала из-за доломитизации поверхности. Замедление скорости уплотнения в присутствии гумат-анионов также происходит из-за частичного блокирования поверхности в результате адсорбции гумата.

Ключевые слова: рекристаллизационная ползучесть, диффузионный и кинетический режимы деформации, растворимость, скорость растворения, межзеренные нанопрослойки, коэффициент диффузии.

1. Введение

Эксплуатационные свойства карбонатных пород интенсивно изучаются в связи с их практической значимостью как водоносных комплексов и коллекторов углеводородов. В последние годы карбонатные отложения иногда рассматриваются как возможное геологическое пространство для захоронения антропогенной двуокиси углерода или экологически опасных отходов [1, 2]. В связи с этим изучение механизмов компакции карбонатных пород, ведущей к снижению их пористости и проницаемости, а также прогнозирование скоростей этих процессов привлекают все большее внимание исследователей.

В условиях естественного залегания осадочные карбонатные породы, как правило, контактируют с природными водами. Значительная доля жидкости присутствует в виде межзеренных прослоек нанометровой толщины, термодинамическая устойчивость которых обусловлена сильным снижением межфазной поверхностной энергии кальцита в контакте с водой [3]. Толщина прослоек, по различным оценкам, составляет от единиц до сотен нанометров [4]. 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 такого гетерофазного материала. Это явление принято называть

рекристаллизационной ползучестью – РП (или «pressure solution»); оно является важнейшим механизмом уплотнения и деформации карбонатных пород даже при напряжениях, гораздо меньших предела текучести материала [5-7]. Движущей силой процесса РП является возрастание химического потенциала в напряженных контактах между зернами породы и, как следствие, повышение растворимости твердого тела. Локальный избыток концентрации растворенного вещества обеспечивает его диффузионный массоперенос по жидким включениям вдоль градиента напряжений с последующим отложением в ненапряженных участках, что приводит к макроскопической деформации поликристаллов или компакций порошков. Состав водных растворов может в значительной степени влиять на растворимость, скорость растворения или осаждения и интенсивность диффузионного массопереноса вдоль жидких прослоек, а следовательно, на скорость РП. В данной работе обсуждаются результаты лабораторного моделирования влияния состава раствора на скорость деформации кальцита.

2. Методика эксперимента

Объектами исследования служил порошок кальцита марки «Ч» с диаметром зерен 25 ± 8 мкм. Механические испытания проводили на приборе ИЗВ-1, позволяющем регистрировать степень уплотнения порошка кальцита под действием одноосной сжимающей нагрузки. Порошок испытывали в цилиндрической стальной матрице с диаметром поршня 8 мм при комнатной температуре. Деформацию образца фиксировали по погружению поршня матрицы с помощью датчика перемещений ЛИР-715, позволяющего определять смещение с точностью до 0,1 мкм; частота регистрации составляла 20 с. В матрицу помещали 1 г порошка; добавляемый раствор полностью пропитывал порошок. Вакуумная смазка защищала смоченный порошок от контакта с воздухом.

Измеряли степень компактирования порошка как отношение $\Delta h / h_0$, где Δh – изменение высоты образца, h_0 – его начальная высота. Испытания проводились в следующем режиме: на первом этапе на образец подавалось напряжение 1,5 МПа в течение 30 минут, после чего часть груза снимали; при этом наблюдался скачок, соответствующий суммарной упругой разгрузке порошка и измерительного устройства. На втором этапе продолжали фиксировать уплотнение образца под напряжением 0,56 МПа в течение нескольких часов. Скорость деформации в течение этого времени остается практически постоянной; фиксировали скорость в интервале от 1 до 3 часов. При таком режиме испытаний разброс результатов не превышал 8%. Использовали средние значения скорости,

полученные при испытаниях не менее 5 образцов.

В качестве сред использовали:

- осушенный над цеолитом углеводород (гептан или декан);
- насыщенный водный раствор CaCO_3 («ОСЧ») в дистиллированной воде (pH 8,25);
- насыщенный водный раствор CaCO_3 , содержащий добавки MgCl_2 («Ч») в концентрации от 10^{-7} до 10^{-2} М;
- насыщенный водный раствор CaCO_3 , содержащий добавки гумата калия (фирмы Aldrich) в концентрации от 10^{-6} до 10^{-3} г/100 г раствора.

Растворы перед испытаниями выдерживались над твердой фазой не менее двух недель до полного насыщения.

3. Результаты и их обсуждение

При компакции порошков на первом этапе (при напряжении 1,5 МПа) происходит уплотнение упаковки за счет перемещения зерен, а также их упругопластической деформации на контактах. В инертных средах (сухих углеводородах) деформация практически прекращается, когда за счет увеличения площади контактов напряжение падает до значения, отвечающего пределу текучести материала. На втором этапе, после сброса нагрузки, в присутствии инертной среды – углеводорода деформации не наблюдается; в водных средах заметная ползучесть порошка кальцита продолжается длительное время. Аналогичные результаты были получены на образцах взятого из продуктивных нефтяных скважин молотого известняка: было показано, что загрязненные нефтью образцы практически не деформируются [8], в то время как отмытый от загрязнений известняк деформируется с заметной скоростью в течение длительного времени.

При смешивании порошков кальцита, пропитанных углеводородом и водным раствором, возрастание доли водной фазы в поровой жидкости приводит к постепенному увеличению скорости деформации. При массовом соотношении воды и углеводорода, равном примерно 1:1, скорость $V = dh/dt$ достигает значения, соответствующего скорости деформации V_0 в водном растворе (см. рис. 1).

Поскольку процесс деформации кальцита в присутствии водного раствора идет при напряжениях на контактах, не превышающих предела текучести, можно предположить, что наиболее вероятным механизмом деформации является рекристаллизационная ползучесть. Кинетика процесса определяется соотношением скоростей растворения, массопереноса и осаждения. Ранее было показано [9], что скорость деформации в кинетическом режиме, когда лимитирующей стадией

является растворение или осаждение вещества, описывается как

$$\frac{dh}{dt} = \frac{A}{h}, \quad A = K\kappa\omega Ph_0^2 / dRT. \quad (1)$$

Для диффузионно-лимитируемого режима справедливы соотношения:

$$\frac{dh}{dt} = \frac{B}{h^2}, \quad B = 2KDC_0\omega P\delta h_0^3 / d^3RT, \quad (2)$$

где K – коэффициент, учитывающий упаковку частиц в порошке (близкий к 1), κ – константа скорости растворения (10^{-11} м/с) [10], ω – мольный объем твердой фазы ($3,7 \times 10^{-5}$ м³/моль), P – давление на поршень матрицы (0,56 МПа), $h_0 = 1$ см – начальная высота, d – средний размер зерна (25 мкм), D – коэффициент диффузии растворенного вещества ($8,5 \cdot 10^{-10}$ м²/с [11]), C_0 – исходная растворимость твердой фазы ($1,8 \cdot 10^{-5}$ об. доли), R – универсальная газовая постоянная, T – температура. При оценке средней толщины δ межфазных водных прослоек следует учитывать их эволюцию под напряжением. В работе [12] методом молекулярной динамики было показано и затем подтверждено экспериментально, что при литостатическом давлении около 30 МПа толщина прослойки составляет примерно 100 нм. Учитывая, что предел текучести кальцита лежит в интервале 30÷40 МПа, можно полагать, что прослойки жидкости на контактах зерен имеют именно такую толщину. Рассчитанные значения A и B при данных значениях параметров составляют соответственно $3,8 \cdot 10^{-13}$ м²/с и $2,25 \cdot 10^{-5}$ м³/с.

Рис. 1. Зависимость относительной скорости деформации порошка кальцита от содержания воды в поровой жидкости.

Как было показано в [9], процесс РП порошка, смоченного собственным водным раствором без добавок, при данных степенях

деформации (2–3%) протекает в смешанном (диффузионно-кинетическом) режиме. В таком случае скорость деформации выражается как

$$\frac{dh}{dt} = \frac{AB}{Ah^2 + Bh}. \quad (3)$$

Рассчитанная скорость деформации на втором этапе (при напряжении 0,56 МПа) при данных значениях параметров составляет порядка $1,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$, что близко к измеренной скорости $(0,8 \div 1,5) \cdot 10^{-9} \text{ с}^{-1}$.

Деформация в присутствии растворов, содержащих хлорид магния. Процесс литификации кальцита, как правило, происходит в присутствии солей магния. Изучение влияния ионов Mg^{2+} на процесс растворения и осаждения кальцита является предметом многочисленных исследований. Вместе с тем существуют лишь отдельные сообщения о влиянии Mg^{2+} на скорость РП карбоната кальция [6, 13]. В данной работе исследовалась скорость РП порошка кальцита при различных концентрациях хлорида магния в поровой жидкости. Известно, что растворимость кальцита в присутствии ионов Mg^{2+} значительно снижается [14]. Кроме того, значительно уменьшается как скорость растворения, так и скорость роста кристаллов кальцита [15–17]. 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. Поэтому именно скорости растворения материала были использованы для расчетов. Вычисленные по уравнению (3) скорости РП с использованием данных работ [14, 15] удовлетворительно согласуются с результатами эксперимента (см. рис. 2).

Рис. 2. Относительная скорость деформации порошка кальцита в зависимости от концентрации $MgCl_2$ в поровой жидкости ■ – эксперимент, ○ – расчет.

Деформация в присутствии растворов, содержащих гуминовую кислоту. В водоносных горизонтах велика вероятность присутствия растворенных органических веществ, прежде всего гуминовых кислот и их солей. В связи с этим вызывает несомненный интерес вопрос о их влиянии на процессы консолидации карбонатов.

Результаты измерений скоростей компактирования порошка кальцита в присутствии растворов, содержащих гумат натрия в концентрациях, типичных для почвенных вод [18], представлены на рис. 3. Показано [19, 20], что примеси гуминовых кислот могут значительно снижать как скорость растворения, так и скорость осаждения кальцита, особенно при высоких значениях pH . Этот эффект авторы объясняют блокированием поверхности кальцита в результате адсорбции на ней соли гуминовой кислоты. В работе [19] были измерены скорости растворения кальцита при различных содержаниях гумата (фирмы Aldrich) в растворе при pH 8,5–8,65. Согласно этой же работе, при варьировании концентрации гумата наблюдается также незначительное изменение содержания $CaCO_3$ в насыщенном растворе. С использованием данных этой работы, по уравнению (3) были рассчитаны скорости деформации порошка кальцита в зависимости от концентрации гумата.

Рис. 3. Зависимость скорости уплотнения порошка кальцита от концентрации гумата в поровом растворе: 1 – эксперимент, 2 – расчет.

Очевидно, что действие гуматов аналогично действию синтетических лигандов: в работе [21] влияние оксиэтилидендифосфоновой и нитрилтриуксусной кислот на скорость РП было сопоставлено со степенью заполнения ими поверхности кальцита (определенной непосредственными измерениями адсорбции с

использованием радиоактивных индикаторов или косвенно по замедлению скорости растворения, измеренной с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии). Результаты показали, что скорость деформации целиком определяется адсорбцией примесей на поверхности. Вместе с тем, следует отметить, что влияние синтетических лигандов проявляется гораздо сильнее.

4. Заключение

Предложенная в работе [8] схема, позволяющая связать параметры, характеризующие напряженное состояние, растворимость и кинетику растворения, а также скорость массопереноса в гетерофазном материале со скоростью его рекристаллизационной ползучести, была применена к системе кальцит – вода с различными добавками. Было показано, что предложенная схема адекватно описывает как скорость уплотнения порошка кальцита в присутствии собственного насыщенного водного раствора, так и ее изменение при введении в раствор добавок различной природы. Подобный подход может быть использован при оценке снижения пористости и проницаемости карбонатных пластов в контакте с природными водами различного состава.

Работа выполнена в рамках госбюджетной темы №АААА-А16-116030250108-3.

Библиографический список:

1. **Хан, С.А.** Анализ мировых проектов по захоронению углекислого газа / С.А. Хан // Георесурсы. – 2010. – № 4(36). – С. 55-62.
2. **Кедровский, О.Л.** Инженерная радиогеоэкология научная основа для разработки способов удаления радиоактивных отходов в геологические формации / О.Л. Кедровский // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. – 2001. – № 1. – С. 34-38.
3. **Røyne A.** Experimental investigation of surface energy and subcritical crack. growth in calcite / A. Røyne, J. Bisschop, D.K. Dysthe // Journal of Geophysical Research: Solid Earth. – 2011. – V. 116. – I. B4. – Art. № B04204. – 10 p. DOI: 10.1029/2010JB008033.
4. **Dysthe, D.K.** Fluid in mineral interfaces – molecular simulations of structure and diffusion / D.K. Dysthe, F. Renard, F. Porcheron, B. Rousseau // Geophysical Research Letters. – 2002. – V. 29. – I. 7. – P. 13-1-13-4. DOI:10.1029/2001GL013208.
5. **Croizé, D.** Chapter 3 – Compaction and porosity reduction in carbonates: a review of observations, theory, and experiments / D. Croizé, F. Renard, J.-P. Gratier// Advances in Geophysics. – 2013. – V. 54. – P. 181-238. DOI: 10.1016/B978-0-12-380940-7.00003-2.
6. **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. – V. 115. – I. B9. – Art. № B09217. – 18 p. DOI: 10.1029/2008JB005853.
7. **Skvortsova, Z.N.** The role of pressure solution in diagenesis of carbonate deposits: theory and laboratory simulation / Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskin, E.V. Porodenko, Ya.I. Simonov // Colloid Journal. – 2018. – V. 80. – I. 1. – P. 1-13. DOI: 10.1134/S1061933X18010118.

8. **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. – V. 42. – I. 7-8. – P. 950-960. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2005.05.017.
9. **Gazizullin, I.F.** Calcite deformation in the presence of water / I.F. Gazizullin, Ya.I. Simonov, Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskine // *Colloid Journal*. – 2015. – V. 77. – I. 5. – P. 577-581. DOI: 10.1134/S1061933X15050087.
10. **Arvidson, R.S.** Variation in calcite dissolution rates: a fundamental problem? / R.S. Arvidson, I.E. Ertan, J.E. Amonette, A. Luttge // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2003. – V. 67. I. 9. – P. 1623-1634. DOI: 10.1016/S0016-7037(02)01177-8.
11. **Liang, Y.** Dissolution kinetics at the calcite-water interface / Y. Liang, D.R. Baer, J.M. McCoy, J.E. Amonette, J.P. Lafemina // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1996. – V. 60. – I. 23. – P. 4883-4887. DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00337-7.
12. **Dysthe, D.K.** Universal scaling in transient creep / D.K. Dysthe, Y. Podladchikov, F. Renard, J. Feder, B. Jamtveit // *Physical Review Letter*. – 2002. – V. 89. – № 24. – P. 246102-1-246102-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.246102.
13. **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. – V. 11. – I. 1. – P. 108-122. DOI: 10.1111/j.1468-8123.2010.00323.x.
14. **Gerstenhauer, A.** Beiträge zur Frage der Lösungsfreudigkeit von Kalkgesteinen / A. Gerstenhauer, K.H. Pfeffer // *Abhandlungen zur Karst- und Höhlenkunde*. – Blaubeuren: Mangold, 1966. – Reihe A. – Heft 2. – 46 p.
15. **Arvidson, R.S.** Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics / R.S. Arvidson, M. Collier, K.J. Davis, et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2006. – V. 70. – I. 3. – P. 583-594. DOI: 10.1016/j.gca.2005.10.005.
16. **Zhang, Y.** Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology / Y. Zhang, R.A. Dawe // *Chemical Geology*. – 2000. – V. 163. – I. 1-4. – P. 129-138. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00097-2.
17. **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. – V. 290. – I. 5494. – P. 1134-1137. DOI: 10.1126/science.290.5494.1134.
18. **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. – V. 47. – I. 11. – P. 2031-2035. DOI: 10.1016/0016-7037(83)90218-1.
19. **Oelkers, E.H.** Do organic ligands affect calcite dissolution rates? / E.H. Oelkers, S.V. Golubev, O.S. Pokrovsky, P. Bénézech // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – I. 7. – P. 1799-1813. DOI: 10.1016/j.gca.2011.01.002.
20. **Compton, R.G.** The dissolution of calcite in aqueous acid: the influence of humic species / R.G. Compton, G.H.W. Sanders // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1993. – V. 158. – I. 2. – P. 439-445. DOI: 10.1006/jcis.1993.1276.
21. **Traskine, V.** Inhibiting effect of additives on pressure solution of calcite / V. Traskine, Z. Skvortsova, G. Badun, et al. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2018. – V. 27. – I. 10. – P. 5018-5022. DOI: 10.1007/s11665-018-3413-8.

References:

1. **Khan, S.A.** The analysis of world projects on catching and a burial place of carbonic gas / S.A. Khan // *Georesursy*. – 2010. – № 4(36). – P. 55-62. (In Russian).

2. **Kedrovskii, O.L.** Inzhenernaya radiogeokhologiya nauchnaya osnova dlya razrabotki sposobov udaleniya radioaktivnykh otkhodov v geologicheskie formatsii [Engineering radioecology scientific basis for the development of methods for the disposal of radioactive waste in geological formations] / O.L. Kedrovskii *Geokologiya. Inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya.* – 2001. – № 1. – P. 34-38. (In Russian).
3. **Røyne A.** Experimental investigation of surface energy and subcritical crack. growth in calcite / A. Røyne, J. Bisschop, D.K. Dysthe // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth.* – 2011. – V. 116. – I. B4. – Art. № B04204. – 10 p. DOI: 10.1029/2010JB008033.
4. **Dysthe, D.K.** Fluid in mineral interfaces – molecular simulations of structure and diffusion / D.K. Dysthe, F. Renard, F. Porcheron, B. Rousseau // *Geophysical Research Letters.* – 2002. – V. 29. – I. 7. – P. 13-1-13-4. DOI:10.1029/2001GL013208.
5. **Croizé, D.** Chapter 3 – Compaction and porosity reduction in carbonates: a review of observations, theory, and experiments / D. Croizé, F. Renard, J.-P. Gratier // *Advances in Geophysics.* – 2013. – V. 54. – P. 181-238. DOI: 10.1016/B978-0-12-380940-7.00003-2.
6. **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. – V. 115. – I. B9. – Art. № B09217. – 18 p. DOI: 10.1029/2008JB005853.
7. **Skvortsova, Z.N.** The role of pressure solution in diagenesis of carbonate deposits: theory and laboratory simulation / Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskin, E.V. Porodenko, Ya.I. Simonov // *Colloid Journal.* – 2018. – V. 80. – I. 1. – P. 1-13. DOI: 10.1134/S1061933X18010118.
8. **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. – V. 42. – I. 7-8. – P. 950-960. DOI: 10.1016/j.ijrmms.2005.05.017.
9. **Gazizullin, I.F.** Calcite deformation in the presence of water / I.F. Gazizullin, Ya.I. Simonov, Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskine // *Colloid Journal.* – 2015. – V. 77. – I. 5. – P. 577-581. DOI: 10.1134/S1061933X15050087.
10. **Arvidson, R.S.** Variation in calcite dissolution rates: a fundamental problem? / R.S. Arvidson, I.E. Ertan, J.E. Amonette, A. Luttge // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2003. – V. 67. I. 9. – P. 1623-1634. DOI: 10.1016/S0016-7037(02)01177-8.
11. **Liang, Y.** Dissolution kinetics at the calcite-water interface / Y. Liang, D.R. Baer, J.M. McCoy, J.E. Amonette, J.P. Lafemina // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 1996. – V. 60. – I. 23. – P. 4883-4887. DOI: 10.1016/S0016-7037(96)00337-7.
12. **Dysthe, D.K.** Universal scaling in transient creep / D.K. Dysthe, Y. Podladchikov, F. Renard, J. Feder, B. Jamtveit // *Physical Review Letter.* – 2002. – V. 89. – № 24. – P. 246102-1-246102-4. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.246102.
13. **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. – V. 11. – I. 1. – P. 108-122. DOI: 10.1111/j.1468-8123.2010.00323.x.
14. **Gerstenhauer, A.** Beiträge zur Frage der Lösungsfreudigkeit von Kalkgesteinen [Contributions to the question of the willingness to dissolve limestone] / A. Gerstenhauer, K.H. Pfeffer. // *Abhandlungen zur Karst- und Höhlenkunde.* – Blaubeuren: Mangold, 1966. – Series A. – I. 2. – 46 p. (In German).
15. **Arvidson, R.S.** Magnesium inhibition of calcite dissolution kinetics / R.S. Arvidson, M. Collier, K.J. Davis, et al. // *Geochimica et Cosmochimica Acta.* – 2006. – V. 70. – I. 3. – P. 583-594. DOI: 10.1016/j.gca.2005.10.005.
16. **Zhang, Y.** Influence of Mg^{2+} on the kinetics of calcite precipitation and calcite crystal morphology / Y. Zhang, R.A. Dawe // *Chemical Geology.* – 2000. – V. 163. – I. 1-4.

– P. 129-138. DOI: 10.1016/S0009-2541(99)00097-2.

17. **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. – V. 290. – I. 5494. – P. 1134-1137. DOI: 10.1126/science.290.5494.1134.

18. **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. – V. 47. – I. 11. – P. 2031-2035. DOI: 10.1016/0016-7037(83)90218-1.

19. **Oelkers, E.H.** Do organic ligands affect calcite dissolution rates? / E.H. Oelkers, S.V. Golubev, O.S. Pokrovsky, P. Bénéze // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2011. – V. 75. – I. 7. – P. 1799-1813. DOI: 10.1016/j.gca.2011.01.002.

20. **Compton, R.G.** The dissolution of calcite in aqueous acid: the influence of humic species / R.G. Compton, G.H.W. Sanders // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1993. – V. 158. – I. 2. – P. 439-445. DOI: 10.1006/jcis.1993.1276.

21. **Traskine, V.** Inhibiting effect of additives on pressure solution of calcite / V. Traskine, Z. Skvortsova, G. Badun, et al. // *Journal of Materials Engineering and Performance*. – 2018. – V. 27. – I. 10. – P. 5018-5022. DOI: 10.1007/s11665-018-3413-8.

Original paper

CALCITE POWDER DEFORMATION IN THE PRESENCE OF AQUEOUS SOLUTIONS OF VARIOUS COMPOSITION

Ya.I. Simonov, Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskine

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.875

Abstract: The rates of calcite powder compaction under uniaxial stress in $CaCO_3$ saturated aqueous solutions containing magnesium cations or humate anions have been compared with computed rate estimations. The interplay of calcite solubility, dissolution kinetics, and mass transfer rate of solid matter through the liquid bulk controls the overall process kinetics. A not significant difference between the experimental and calculated datasets (within 20%) confirms the adequacy of the model proposed. The calcite creep rate in magnesium-containing media is limited by the material dissolution stage as a result of the surface dolomitization. The creep hindering by humate anions is likely to be due to the partial surface coverage with adsorbed matter.

Keywords: *pressure solution, kinetic and diffusive regime of deformation, solubility, dissolution rate, liquid interlayers, diffusion coefficient.*

Симонов Ярослав Игоревич – аспирант кафедры коллоидной химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Скворцова Зоя Николаевна – д.х.н., профессор кафедры коллоидной химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Траскин Владимир Юрьевич – к.х.н., ведущий научный сотрудник коллоидной химии химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Yaroslav I. Simonov – post-graduate, Department of Colloid Chemistry, Chemical Faculty, M.V. Lomonosov Moscow State University

Zoya N. Skvortsova – Dr. Sc., Professor, Department of Colloid Chemistry, Chemical Faculty, M.V. Lomonosov Moscow State University

Vladimir Yu. Traskin – Ph. D., Leading Researcher, Department of Colloid Chemistry, Chemical Faculty, M.V. Lomonosov Moscow State University

Поступила в редакцию/received: 5.07.2020; после рецензирования/revised: 12.08.2020; принята/accepted 16.08.2020.