

СКОРОСТЬ ДЕФОРМАЦИИ КАЛЬЦИТА В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТИРУЮЩИХ АГЕНТОВ

© Я.И. Симонов, И.Ф. Газизуллин, З.Н. Скворцова, В.Ю. Траскин

При исследовании деформации под напряжением смоченного водой порошка кальцита показано, что скорость деформации зависит от состава раствора: введение в водный раствор хелатирующих агентов (оксиэтилидендифосфоновой кислоты или нитрилотриуксусной кислоты) значительно уменьшает скорость деформации. Сопоставление действия исследованных хелатантов на скорость растворения и роста кристаллов кальцита в отсутствие напряжения позволяет сделать вывод об определяющей роли стадии роста кристаллов в процессе деформации по механизму рекристаллизационной ползучести (растворения-пересадки под давлением).

Ключевые слова: рекристаллизационная ползучесть, кальцит, хелатирующие агенты, скорость растворения, скорость кристаллизации, адсорбция.

Введение. Выяснение механизмов влияния состава среды на деформацию карбонатов по механизму растворения-пересадки под давлением (РП) актуально в связи с целым рядом задач, таких как описание компактизации карбонатных пород, ведущей к снижению их пористости и проницаемости, оценка последствий медленной эволюции заводненных нефтяных пластов, изучение диагенеза морских осадков, сохранение памятников культуры. В литературе имеется большое число работ, в которых изучается влияние различных добавок на скорость растворения или роста карбоната кальция, однако практически отсутствуют работы, в которых эти процессы рассматриваются в условиях действия напряжения. Определить, на какой из стадий РП (растворение в напряженных участках, диффузионный перенос растворенного материала в ненапряженную область или осаждение) действуют добавки, – значит, продвинуться в сторону понимания механизма их влияния.

В данной работе выяснялось, какое действие на скорость компактирования порошков CaCO_3 и деформацию природного известняка оказывают хелатанты, способные, как известно, сильно влиять на скорость растворения и/или осаждения карбоната кальция при отсутствии напряжений.

Объекты и методы исследования. Механические испытания проводились на порошке кальцита марки ЧДА со средним размером частиц 25 ± 8 мкм в матрице диаметром 8 мм. Испытания проводили на приборе ИЗВ-1, позволяющем осуществлять дозированную одноосную сжимающую нагрузку на образцы и измерять время с точностью до 1 мсек и смещение пуансона H с точностью до 0,1 мкм. На первом этапе в течение 30 мин задавалась нагрузка 25 Н, что соответствовало номинальному напряжению (в расчете на диаметр пуансона) 0,52 МПа. Затем напряжение сбрасывалось до 0,2 МПа, благодаря чему в течение некоторого време-

СИМОНОВ Ярослав Игоревич, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, e-mail: yarsimonoff@mail.ru

ГАЗИЗУЛЛИН Ильяс Фирдаусович, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, e-mail: ilyasg@mail.ru

СКВОРЦОВА Зоя Николаевна – д.х.н., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, e-mail: zskvor@yahoo.com

ТРАСКИН Владимир Юрьевич – к.х.н., Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, e-mail: traskine@yahoo.com

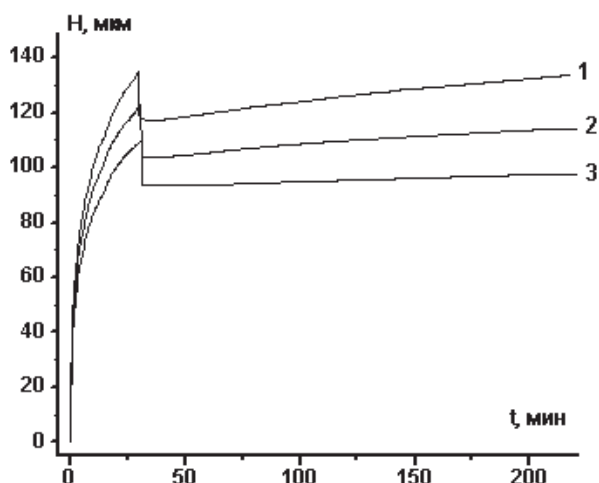


Рис. 1. Типичные кривые деформации порошка кальцита в отсутствие (1) и в присутствии ОЭДФ: $C=10^{-5}$ М (2), 10^{-3} М (3)

ни можно было измерять скорость уплотнения порошка при постоянной площади контактов между частицами.

В качестве добавок к водному раствору использовались оксиэтилидендифосфоновая кислота (ОЭДФ) и нитрилтриуксусная кислота (Трилон А) в интервале концентраций от 10^{-9} до 10^{-3} М. Растворы готовились из насыщенного раствора CaCO_3 (рН 8,2) добавлением в него хелатанта; значение рН поддерживали постоянным, подщелачивая раствор.

Скорость растворения кальцита определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии на индуктивно связанной плазме (прибор ULTIMA 2С Jobin Yvon) по результатам измерения концентрации кальция и примесных катионов в потоке растворов, омывающих монокристалл природного кальцита.

Для оценки влияния хелатантов на скорость кристаллизации карбоната кальция проводили его синтез по методике, описанной в работе [1]. Распределение частиц по размеру во взвеси, образующейся сразу после приготовления, определяли на седиментометре СВ-1.

Результаты и их обсуждение. При прессовании сухого порошка (или порошка, смоченного нерастворяющей жидкостью) после предварительного уплотнения не наблюдается заметного перемещения пуансона, в то время как порошок, пропитанный собственным

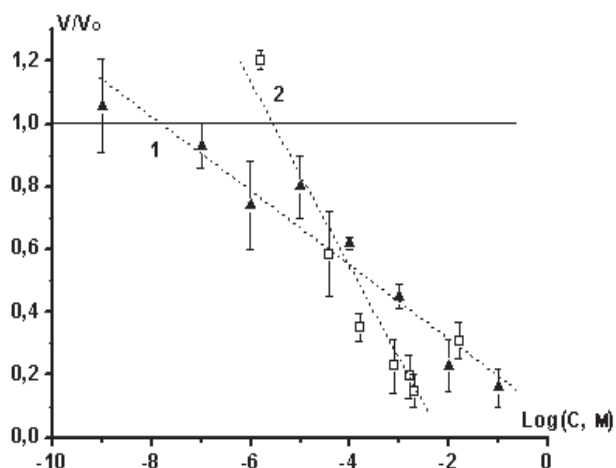


Рис. 2. Зависимость относительной скорости деформации V/V_0 (V и V_0 – скорости в присутствии и в отсутствие добавки) от концентрации ОЭДФ (1) и Трилона А (2)

насыщенным водным раствором, продолжает уплотняться со скоростью, сохраняющейся практически постоянной в течение 6–8 часов.

Типичные кривые деформации порошка кальцита при разных концентрациях добавки ОЭДФ представлены на рис. 1. Расчет скоростей деформации на втором этапе (после предпрессовки) в присутствии добавок показал, что при возрастании их концентрации скорость деформации значительно замедляется (рис. 2).

В литературе имеются указания на то, что фосфоновые кислоты адсорбируются на кальците, замедляя как растворение, так и рост кристаллов [2–4]. Проведенные нами измерения скорости растворения кальцита показали, что замедление скорости наблюдается в широком диапазоне концентраций водных растворов ОЭДФ. В то же время присутствие Трилона А, в отличие от ОЭДФ, заметно ускоряет растворение кальцита (рис. 3).

Для сравнения влияния добавок на скорость роста кристаллов были определены размеры частиц кальцита, образующихся в процессе синтеза в присутствии ОЭДФ и Трилона А. Средний размер частиц выпадающего осадка, определенный по данным седиментационного анализа, зависит от концентрации добавки, причем ОЭДФ действует в гораздо большей степени, чем Трилон А (рис. 4).

Влияние добавок на размер образующихся частиц может проявляться на стадии нук-

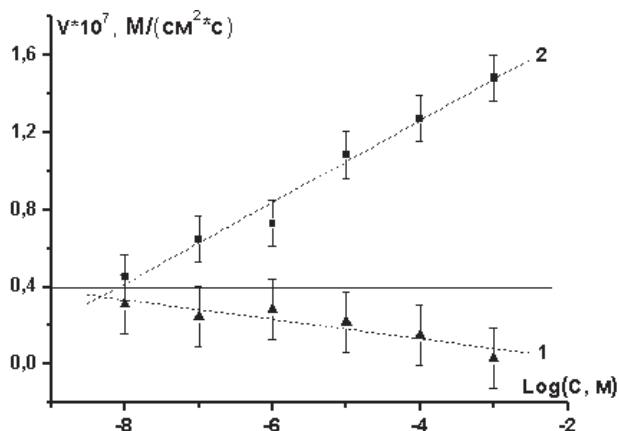


Рис. 3. Концентрационные зависимости скорости растворения кальцита в присутствии ОЭДФ (1) и Трилона А (2)

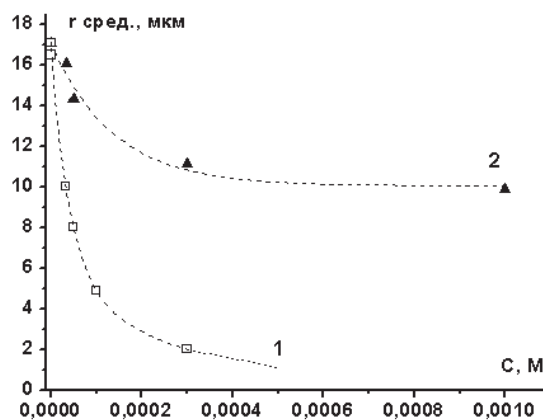


Рис. 4. Зависимость среднего размера частиц кальцита от концентрации ОЭДФ (1) и Трилона А (2)

леации или роста кристаллов, а также в процессе их дезагрегации. Согласно [5], добавки ОЭДФ практически не влияют на процесс нуклеации кристаллов кальцита, а проведенные нами измерения показывают, что введение хелатантов через некоторое время после образования осадка CaCO_3 не приводит к изменению размеров частиц. Эти данные говорят о том, что примесь, скорее всего, оказывает влияние на стадии роста кристаллов.

В литературе имеются указания на то, что процесс рекристаллизационной ползучести порошков карбоната кальция происходит в граничном режиме (т.е. лимитирующей стадией, по крайней мере, при деформации, не превышающей нескольких процентов, является растворение или осаждение) [6]. Замедление ползучести в присутствии добавок как повышающих, так и понижающих скорость растворения кальцита, но значительно замедляющих рост кристаллов, свидетельствует в пользу того, что в данном случае скорость процесса лимитируется осаждением растворенного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Wray J. L., Daniels F. Precipitation of Calcite and Aragonite // Journ. of the American Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 2031–2033.
2. Spanos N., Kanellopoulou D.G., Petros G. The Interaction of Diphosphonates with Calcite Surfaces: Understanding the Inhibition Activity in Marble Dissolution // Langmuir. 2006. V. 22. P. 2047–2081.
3. Hamza S. M., Hamdona S. K.. Dissolution of Calcium Carbonate Carbonate Crystals: A Constant-composition Kinetic Study // Journ. of the Chem. Soc., Faraday Trans.. 1992. V. 88. P. 2713–2716.
4. Xyla A., Koutsoukos P. Effect of Diphosphonates on the Precipitation of Calcium Carbonate in Aqueous Solution // Journ. of the Chem. Soc., Faraday Trans. 1987. V. 83. P. 1477–1484.
5. Kanellopoulou D. G., Koutsoukos P. G. The Calcitic Marble/Water Interface: Kinetics of Dissolution and Inhibition with Potential Implications in Stone Conservation // Langmuir. 2003. V. 19. P. 5691–5699.
6. Zhang X., Spiers C.J. Compaction of Granular Calcite by Pressure Solution at Room Temperature and Effects of Pore Fluid Chemistry // Intern. Journ. of Rock Mechanics & Mining Sci. 2005. V. 42. P. 950–960.

CALCITE DEFORMATION RATE IN THE PRESENCE OF CHELATING AGENTS

© Ya.I. Simonov, I.F. Gazizullin, Z.N. Skvortsova, V.Yu. Traskin

Lomonosov Moscow State University, Department of Chemistry, Moscow, Russian Federation

Compressive strain rate of wetted calcite depends upon the composition of water solution. Chelating agents such as 1-hydroxyethane-1,1-diphosphonic and nitrilotriacetic acids slow down the pressure solution creep of calcite powder. The effect of the same compounds on dissolution and crystallization rates of calcite crystals has been studied. The crystallization rate is likely to be the limiting stage in the dissolution-precipitation deformation of calcite.

Key words: pressure solution, calcite, chelating agents, dissolution rate, precipitation rate, adsorption.