

УДК 556.332.46: 550.8.014  
doi: 10.55959/MSU0579-9406-4-2024-63-6-179-184

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ РАСТВОРЕНИЯ ГИПСА В ВОДЕ

Алексей Львович Лебедев<sup>1</sup>, Ирина Викторовна Авилина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; aleb.104a@yandex.ru  
<sup>2</sup> Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва, Россия; avili7@yandex.ru

**Аннотация.** В результате анализа данных литературных источников определены средние значения константы скорости реакции растворения гипса в воде ( $k_{cp}=1,48 \times 10^{-5}$  ммоль/(см<sup>2</sup>с), 25 °C) и энергии активации ( $E_{cp}^1=39$  кДж/моль), характерные для условий кинетического и диффузионно-кинетического контроля. Рассчитанная температурная зависимость подчиняется уравнению Аррениуса в диапазоне 0–40 °C ( $\lg k_{cp}=1,95-2021/T$ , К). Повышение температуры раствора ( $T>40$  °C) вызывает диффузионное торможение гетерогенных химических реакций растворения гипса. Предположено, при  $T\approx40-42$  °C граница между макрокинетическими областями процесса растворения гипса в воде соответствует зоне температурного перехода между равновесным состоянием гипса и ангидрита ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^s-\text{CaSO}_4^s-\text{H}_2\text{O}$ ;  $P=0,1$  МПа). Предложено подобный переход в растворах электролитов также определять с учетом диффузионного сопротивления скорости химических взаимодействий на реакционной поверхности гипса при повышении температуры раствора.

**Ключевые слова:** гипс, растворение, константа скорости реакции, уравнение Аррениуса

**Для цитирования:** Лебедев А.Л., Авилина И.В. Температурная зависимость константы скорости реакции растворения гипса в воде // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 4. Геология. 2024. № 6. С. 179–184.

## TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE RATE CONSTANT OF THE REACTION OF GYPSUM DISSOLUTION IN WATER

Alexey L. Lebedev<sup>1</sup>, Irina V. Avilina<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; aleb.104a@yandex.ru

<sup>2</sup> Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia; avili7@yandex.ru

**Abstract.** As a result of the analysis of data from literary sources, the average values of the reaction rate constant for the dissolution of gypsum in water ( $k_{av}^1=1,48 \times 10^{-5}$  mmol/(cm<sup>2</sup>s), 25 °C) and activation energy ( $E_{av}^1=39$  kJ/mol), characteristic of kinetic and diffusion-kinetic control conditions, were determined.. The calculated temperature dependence obeys the Arrhenius equation in the range 0–40 °C ( $\lg k_{av}^1=1,95-2021/T$ , K). An increase in solution temperature ( $T>40$  °C) causes diffusion inhibition of heterogeneous chemical reactions of gypsum dissolution. It is assumed that at  $T\approx40-42$  °C the boundary between the macrokinetic regions of the process of dissolution of gypsum in water corresponds to the zone of temperature transition between the equilibrium state of gypsum and anhydrite ( $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^s-\text{CaSO}_4^s-\text{H}_2\text{O}$ ;  $P=0,1$  MPa). It is proposed that a similar transition in electrolyte solutions should also be determined taking into account the diffusion resistance of the rate of chemical interactions on the reaction surface of gypsum with increasing solution temperature.

**Keywords:** gypsum, dissolution, rate constant of the reaction, Arrhenius equation

**For citation:** Lebedev A.L., Avilina I.V. Temperature dependence of the rate constant of the reaction of gypsum dissolution in water. *Moscow University Geol. Bull.* 2024; 6: 179–184. (In Russ.)

**Введение.** Кинетическое уравнение представляет собой дифференциальное уравнение, описывающее зависимость скорости реакции от концентраций, влияющих на нее веществ, которое включает коэффициент пропорциональности, называемый константой скорости реакции ( $k$ ) [Мэйтис, 1984]. Общая скорость процесса растворения гипса в воде, контролируемая гетерогенными химическими реакциями на его поверхности ( $R_s$ ) представляется, как правило, в виде:

$$\begin{aligned} S'R_s/V &= dC/dt = k'S'(C_m - C)^r/V = \\ &= kS'(1 - C/C_m)^r/V, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $k = k'C_m^r$ ;  $C_m$ ,  $C$  — концентрация ионов  $\text{Ca}^{2+}$  соответственно равновесия и на момент времени  $t$ ;  $V$  — объем раствора;  $S'$  — площадь удельной поверхности ( $S' \approx 10S$ ,  $S$  — видимая или геометрическая площадь поверхности [Лебедев, 2015]);  $r$  — формальный порядок реакции. В некоторых работах концентрации заменялись активностями, а ионы  $\text{Ca}^{2+}$  ионами  $\text{SO}_4^{2-}$ . Температурная зависимость величины  $k$  определялась уравнением Аррениуса ( $\lg k = \lg A - B/T$ ;  $B = E/(2,303R)$ ;  $E$  — кажущаяся энергия активации (далее энергия активации);  $R$  — газовая постоянная;  $T$ , К — абсолютная температура;  $A$  — эмпирический коэффициент).

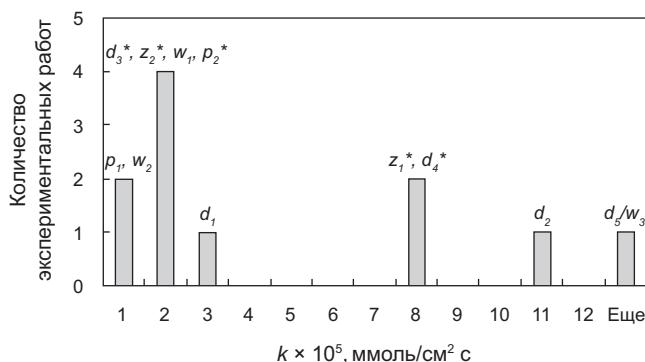


Рис. 1. Распределение значений величины  $k$  (20–25 °C). Обозначения в табл. 1

Большая часть исследований проведена при 20–25 °C и  $P=0,1$  МПа. Значения величин  $k$  и  $r$  в этих условиях составляют диапазон  $10^{-6}$ – $10^{-4}$  ммоль/(см $^3$  с) и 1–4,5, соответственно. При диапазоне температур ( $\Delta T$ ) от 0 до 85 °C  $E=15,1$ – $46$  кДж/моль. С учетом подобного разброса значений  $E$ ,  $k$  и  $r$  отсутствует возможность достоверной схематизации величины  $R_s$  в моделях массообмена загипсованных пород и строительных материалов с водными растворами (т. е. при решении задач, связанных с вопросами экологии, строительства инженерных сооружений, химической промышленности и т.д.). Данная работа представляет попытку интерпретации литературных данных экспериментальных исследований, с целью усреднения и нормализации параметров ( $E$ ,  $k$ ,  $r$ ) относительно факторов, влияющих на эти величины.

В рассматриваемых работах параметры процесса растворения гипса в воде ( $\approx 1$ – $2$  г/л) выражены в весовой, молярной или молярной единицах концентрации. Предполагалось, что при подобном количестве растворенного вещества можно пренебречь изменением плотности растворов в расчетах концентрационных форм.

**Материалы и методы исследований.** В рассмотренных работах использовались установки с динамическим, статическим и комбинированным режимами работы. Природный и искусственный гипс растворялся в воде в виде вращающегося диска ( $d$ ), плоской поверхности на дне ячейки ( $p$ ), стенок канала, отдельных кристаллов в потоке ( $w$ ) и суспензии ( $z$ ) (табл. 1, рис. 1). По результатам этих работ определяли среднее значение величины  $k$  ( $k_{cp}$ ) и  $r$  (см. ниже).

При анализе границ макрокинетических областей, протекания реакции растворения гипса использовались, прежде всего, оценки авторов проведенных исследований. Так, обоснование границ кинетической, переходной и диффузионной областей представлено в работе [Каршин, Григорян, 1970], кинетической — в исследовании [Лебедев, 2015]. В остальных работах кинетическая область предполагалась на основе зависимости вида  $k(n)$ , где  $n$  — число оборотов мешалки или диска. Ослабление связи между скоростью растворения и величиной  $n$  приравнивалась к кинетическому режиму. Однако,

Таблица 1

Значения величины  $k$  и экспериментальные условия ее определения

Метод	$k \times 10^5$ , ммоль/см $^2$ с	$T$ , °C	Источник
$d_1$	2,5	25	Barton, Wilde, 1971
$d_2$	11	20	Jeschke, et al., 2001
$d_3^*$	1,91	25	Wang, et al., 2015
$d_4^*$	7,38	25	Каршин, Григорян, 1970
$d_5/w_3$	32,3	25	Dewers, Raines, 2000
$p_1$	0,7	20–25	Colombani, 2008
$p_2^*$	1,45	25	Лебедев, 2015
$w_1$	1,05	20–25	Dutka, et al., 2020
$w_2$	0,57	22	Mbogoro, et al., 2011
$z_1^*$	7,1	25	Jin, et al., 2020
$z_2^*$	1,55	23	Tang, et al., 2018

Примечания. \* — условия кинетического и диффузионно-кинетического режимов. Нижние индексы — соответствие литературному источнику с данной методикой. При редактировании опытных данных в работе [Лебедев, 2015] величина  $k=1,37E-04$  ммоль/(см $^2$  с), ошибочно, представлена без учета значений S/V. После исправления:  $k=1,37E-04 \times (9,34/87)=1,45E-05$  ммоль/(см $^2$  с), со ссылкой на работу [Лебедев, 2015].

подобная зависимость может быть связана с «эффектом скольжения» [Франк-Каменецкий, 1987], а не переходом в кинетическую область. Учитывая, что разброс значений величины  $k$  — несколько порядков (см. выше), а значения ( $k$ ), полученные в кинетической и переходной областях различаются не более, чем на  $\approx 15$ – $30$ % [Каршин, Григорян, 1970; Лебедев, 2015; Tang, et al., 2018; Wang, et al., 2015], выделены две группы параметров (табл. 2): I и II. Группа I объединяет данные, полученные в кинетической и переходной областях (при высоких значениях  $n$ ,  $E$  и низких —  $V$ ,  $E_{cp}^I=39$  кДж/моль,  $\Delta T=0$ – $40$  °C); группа II — при диффузионном контроле скорости (низкие значения  $n$  и  $E$ ,  $E_{cp}^{II}=19,4$  кДж/моль,  $\Delta T=35$ – $85$  °C).

Исключением являлись работы [James, Lupton, 1978; Wang, et al., 2015]. Предположено, что в работе [Wang, et al., 2015] кинетический или смешанный контроль скорости процесса растворения (при низкой температуре раствора) меняется на диффузионный в диапазоне высоких значений  $T$ . В этом случае величина  $E$  характеризуется более низкими значениями. Так, в диапазоне 45– $85$  °C  $E$  на  $\sim 12\%$  ниже, чем при 25– $85$  °C (рис. 2). Поэтому данные, полученные [Wang, et al., 2015] при 25 °C, «отнесены» к I-й группе параметров ( $k$ , рис. 1), а при 45– $85$  °C — ко II-й ( $E$ , табл. 1).

Значение величины  $E$  [James, Lupton, 1978] включено в I группу (табл. 2). Предполагалось, что скорость потока вплоть до 40 см/с (в этой работе) может являться вполне достаточной для смешанного (не диффузионного) контроля скорости растворения стенок канала (диаметром 0,25 см) в гипсовом блоке, как это показано в работе [Лебедев, Лехов, 1999].

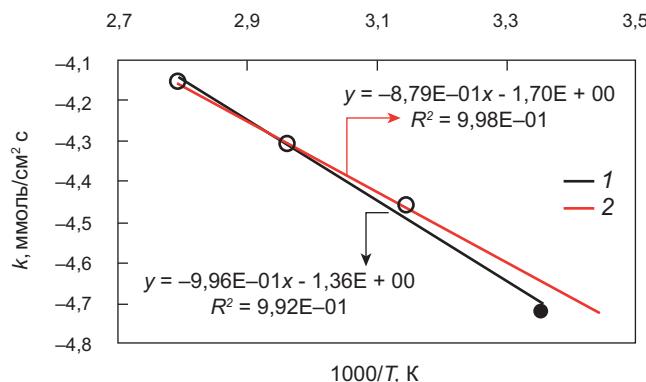


Рис. 2. Зависимость  $k$  от  $1000/T$ , К [Wang, et al., 2015]. 1 —  $E=19,07$  кДж/моль, 25–85°C; 2 —  $E=16,8$  кДж/моль, 45–85°C (закрашенный маркер в расчете не участвует). Маркеры — опытные значения

Температурная зависимость величины  $k_{\text{ср}}$  для I-й группы параметров рассчитывалась по одной точке ( $k_{\text{ср}}$ ) и угловому коэффициенту ( $B_1$ ):  $\lg k_{\text{ср}} = \lg A_1 - B_1/T$ ;  $B_1 = E_{\text{ср}}^1/(2,303R)$ ,  $\Delta T = 0–40$  °C. Для II-й ( $\lg k = \lg A_2 - B_2/T$ ,  $\Delta T = 45–85$  °C, рис. 2) — по данным, известным только по работе [Wang, et al., 2015].

**Результаты и их обсуждение. Константа скорости реакции растворения гипса в воде.** Значительный разброс значений величины  $k$  ( $\Delta k = 75–80\%$ ), был получен в сходных экспериментальных условиях:  $z_1^*$  и  $z_2^*$ ,  $p_2^*$  и  $d_4^*$  (рис. 1, табл. 1). Например, при обработке результатов опытов, с использованием метода вращающегося диска —  $\Delta k \approx$  более одного порядка ( $d_3^* - d_5/w_3$ , рис. 1). В этих опытах использовалась полированная поликристаллическая поверхность дисков и предположение, что  $S' = S = \text{const}$ . Минимальные значения  $k$  получены при опробовании начальной области реакции растворения ( $C \leq (0,02–0,03)C_m$  [Barton, Wilde, 1971];  $\Delta S' = 1–2\%$ , [Wang, et al., 2015]), максимальные — в случае  $C \leq 0,6C_m$  [Jeschke et al., 2001] и  $C > 0,6C_m$  [Dewers, Raines, 2000]. По-видимому, при продолжительном протекании реакции растворения гипса на поверхности дисков формируется микрорельеф с  $S' \gg S$  и таким образом (в результате расчетов) получаются завышенные значения  $k > 1 \times 10^{-4}$  ммоль/(см<sup>2</sup>·с) ( $d_2$ ,  $d_5/w_3$ ; рис. 1). Поэтому, данные работ [Jeschke, et al., 2001] и [Dewers, Raines, 2000], далее, не учитывались.

По результатам большей части исследований (рис. 1) величина  $k$  характеризуется диапазоном наиболее близких значений ( $0,5–2,5 \times 10^{-5}$  ммоль/(см<sup>2</sup>·с), полученных в опытах с образцами, представленными единичной гранью кристалла гипса (010) [Лебедев, 2015; Colombani, 2008] или его полированной поликристаллической поверхностью [Barton, Wilde, 1971; Mbogoro, et al., 2011; Wang, et al., 2015]. В этой группе работ  $S' = S$ . При растворении единичной грани (010) опыты продолжались вплоть до области близкой к насыщению раствора гипсом ( $C \approx (0,90–0,95)C_m$ , [Лебедев, 2015; Colombani, 2008]). В случае полированной поверхности опробовалась только начальная область реакции растворения (см. выше).

Таблица 2  
Энергия активации реакции растворения гипса в воде  
и экспериментальные условия ее определения

Метод	$\Delta T$ , °C	$n$ , об/мин	$V$ , мл	$E$ , кДж/моль	Источник
Группа I					
$d_4^*$	0–40	13000	—	29,7; 15,5	Каршин Григорян, 1970
$p_2^*$	5–25	5000–6000	80	36,1	Лебедев, 2015
$p_3^*$	5–25	2000–3000	80	42; 46	Лебедев, Лехов, 1989
$z_3^*$	10–30	300–600	250	40,2	Liu, Nancollas, 1971
$z_1^*$	10–25	250	500	34	Jin, et al., 2020
$w_4^*$	5–25	—	—	45,2	James, Lupton, 1978
Группа II					
$z_4$	10–40	250	300	24	Kontrec, et al., 2002
$d_3$	45–85	150	1000	19,1	Wang, et al., 2015
$d_6$	11,7–50	—	—	15,1	Davion, 1953
$w_5$	7–35	—	—	19,6	Каражанов, 1959

Примечания. Обозначения (в колонке метод) см. в табл. 1. Значение величины  $E = 15,5$  кДж/моль [Каршин, Григорян, 1970] не учитывалось, как маловероятное при кинетическом режиме скорости растворения гипса.

По-видимому, подобные результаты объясняются минимальными значениями  $\Delta S'$ , как при растворении единичной грани кристаллов (010) во всей области реакции, так и для начального ее участка при использовании полированных дисков. Исключением является исследование скорости растворения суспензии гипса методом отбора проб. В результате определения размеров частиц с помощью РЭМ учитывались значения  $\Delta S'$  в каждой точке при построении кинетической кривой [Tang, et al., 2018].

Таким образом, выделить какой-либо фактор, оказывающий доминирующее влияние на определение величины  $k$  не удалось. Основные неопределенности при оценке  $k$  вызваны влиянием гидродинамической обстановки и/или определением  $S'$ . Например, результаты определения  $k$  в интервале 20–25°C практически не зависели от  $T$ . Поэтому, для расчета  $k_{\text{ср}}$  была сформирована выборка с наибольшим количеством работ ( $k = (0,5–2,5) \times 10^{-5}$  ммоль/(см<sup>2</sup>·с), 20–25°C, рис. 1) при минимальных стандартном отклонении (2,58E-6) и дисперсии (4,66E-11). Для этой совокупности значений,  $k_{\text{ср}} = 1,39E-5$  ммоль/(см<sup>2</sup>·с) при  $T \approx 23,5$  °C (среднее значение). С целью оценки полученных результатов величина  $k_{\text{ср}}^* = 1,95E-5$  ммоль/(см<sup>2</sup>·с), рассчитана по данным исследований, проведенных только при 25°C [Лебедев, 2015; Wang, et al., 2015; Barton, Wilde, 1971].

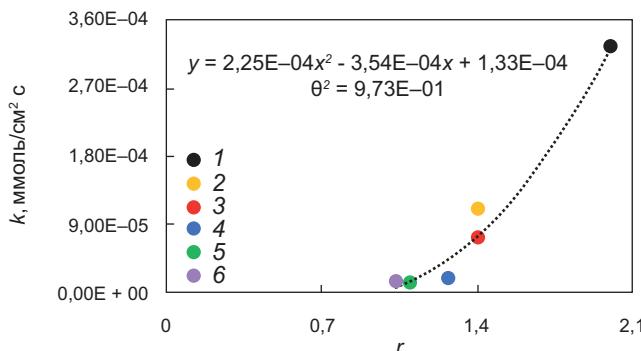


Рис. 3. Зависимость  $k$  от  $r$  (20–25 °C). 1 — [Dewers, Raines, 2000], 2 — [Jeschke, et al., 2001] (среднее значение), 3 — [Jin, et al., 2020], 4 — [Wang, et al., 2015], 5 — [Tang, et al., 2018] (среднее значение), 6 — [Лебедев, 2015] (см. ниже). В остальных работах  $r=1$  принималась *a priori*

**Порядок реакции.** Определение величины  $k$  в результате аналитического решения уравнения 1 проводилось в предположении  $r=1$  или  $r>1$ . При  $r=1$  искомая величина  $k$  рассчитывалась по угловому коэффициенту прямой линии в координатах  $\ln(C_m - C) - \ln C_m - t$  методом наименьших квадратов (см. ниже). Если  $r>1$ , то искомые параметры —  $k$  и  $r$ . В этом случае эти параметры взаимосвязаны и характеризуют кинетическую кривую в данных условиях. График зависимости вида  $k(r)$  на рис. 3 построен по данным, полученным с использованием разнообразных методик и экспериментальных установок. Подобная зависимость может указывать на определенное влияние процессов транспорта ионов  $\text{Ca}^{2+}$  в растворе на общую скорость процесса растворения и увеличение величины  $S'$  при формировании микрорельефа поверхности гипса (в обсуждаемых работах, при  $r>1$ ). При минимальном подобном влиянии, т. е. при растворении гладкой поверхности в кинетическом режиме,  $r\rightarrow 1$  (рис. 3).

Так, на рис. 4 представлены результаты обработки опытных данных скорости растворения гладкой поверхности гипса с учетом решения уравнения 1 в предположении  $r=1$  (кинетический режим, [Лебедев, 2015]). При  $r>1$  получены аналогичные данные —  $k=1,4526\text{E}-05$  ммоль/(см<sup>2</sup> с) и  $r=1,03$ .

**Энергия активации реакции растворения гипса в воде.** Температурная зависимость величин  $k_{\text{cp}}$ ,  $k_{\text{cp}}^*$  и  $k$  представлена графиками прямых линий в диапазоне  $T=0$ –85 °C, пересекающихся при 30,4 °C и 40,3 °C (рис. 5).

В кинетической области общая скорость процесса растворения контролируется гетерогенными реакциями на поверхности гипса и величина  $R_s$ , весьма чувствительная к изменениям температуры раствора ( $\Delta T$ ). Поэтому данные группы I представлены графиками двух прямых параллельных линий: (1) и (2), с наибольшим значением углового коэффициента ( $B_1$ ,  $E_{\text{cp}}^1=39$  кДж/моль,  $\Delta T=0$ –40 °C, рис. 5). Проверку зависимости 1 проводили по данным работы [Zaier, et al., 2021]. Расчетное и проверочное значения  $k_{\text{cp}}$  и  $k$  при 15 °C различаются не более

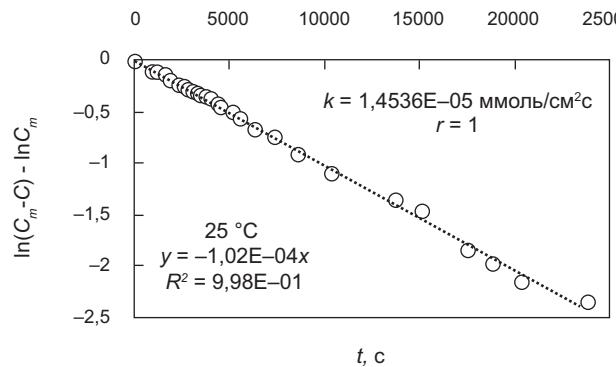


Рис. 4. Процесс растворения единичной грани кристалла гипса (010) в воде при кинетическом контроле скорости. Данные опыта ( $C_m=0,0151$  ммоль/см<sup>3</sup>,  $S'=S=9,34$  см<sup>2</sup>,  $V=87$  мл, обр. 1 [Лебедев, 2015]) с увеличенным количеством точек

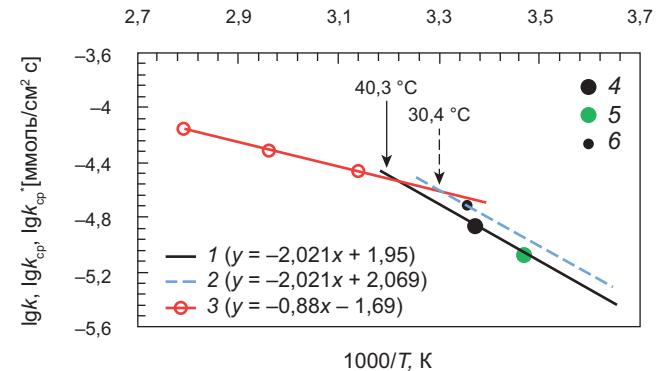


Рис. 5. Зависимости величин  $\lg k_{\text{cp}}$ ,  $\lg k_{\text{cp}}^*$  и  $\lg k$  от  $1000/T$ , К, полученные по данным настоящих исследований ( $0^\circ\text{C}\leq T\leq 40^\circ\text{C}$ ), с учетом  $E_{\text{cp}}^1$ : 1 —  $(\lg k_{\text{cp}}=-1,95-2021/T, \text{К})$ ; 2 —  $(\lg k_{\text{cp}}^*=2,069-2021/T, \text{К})$ ; 3 — опытные значения работы [Wang, et al., 2015] ( $\lg k=-1,69-880/T, \text{К}$ ;  $45^\circ\text{C}\leq T\leq 85^\circ\text{C}$ ); 4 —  $k_{\text{cp}}$  ( $1,39\text{E}-5$  ммоль/(см<sup>2</sup> с);  $23,5^\circ\text{C}$ ). 5 —  $k$  ( $8,4\text{E}-6$  ммоль/(см<sup>2</sup> с), среднее значение,  $15^\circ\text{C}$  [Zaier, et al., 2021]). 6 —  $k_{\text{cp}}^*$  ( $1,95\text{E}-5$  ммоль/(см<sup>2</sup> с);  $25^\circ\text{C}$ ). При  $40^\circ\text{C}\leq T\leq 45^\circ\text{C}$  — аппроксимация данных

чем на ~3%. Подобная сходимость этих параметров указывает на обоснованность усреднения данных для определения температурной зависимости (1) с учетом  $k_{\text{cp}}$  и  $E_{\text{cp}}^1$  (рис. 5).

В диффузионной области, скорость процессов транспорта в меньшей степени зависит от  $T$ . Эти условия выполняются при невысоких скоростях перемешивания раствора ( $n\leq 250$  об./мин; группа II; табл. 2). Поэтому график прямой (3), представляющий данные работы [Wang, et al., 2015] характеризуется низким значением углового коэффициента ( $B_2$ ,  $E=16,8$  кДж/моль;  $\Delta T=45$ –85 °C, рис. 5).

Точка пересечения графиков зависимостей 1 и 3 при 40,3 °C — граница между областью с диффузионным контролем скорости растворения гипса (3;  $T>40,3$  °C) и — кинетическим и/или диффузионно-кинетическим (1;  $T<40,3$  °C). Возможное смещение этой границы до 30,4 °C (на ~25%, рис. 5) — результат влияния выбора данных литературных источников (расчет  $k_{\text{cp}}^*$  см. выше).

Таким образом, в моделях массообмена затягиванных пород и строительных материалов с водными растворами в условиях зоны гипергенеза

( $\Delta T \approx 0-30^\circ\text{C}$ ;  $P = 0,1$  МПа) скорость гетерогенных химических реакций растворения на поверхности гипса целесообразно характеризовать величинами  $E_{\text{cp}}^{\text{I}} = 39$  кДж/моль и  $\lg k_{\text{cp}} = 1,95 - 2021/T, \text{К}$ .

**Заключение.** В системе  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}^{\text{s}} - \text{CaSO}_4^{\text{s}} - \text{H}_2\text{O}$  процесс дегидратации гипса в ангидрит протекает при  $\Delta T = 30-60^\circ\text{C}$  и  $P = 0,1$  МПа [Voigt, Freyer, 2023], с двумя центрами подобного температурного перехода (далее переход  $\Gamma \leftrightarrow A$ ):  $42^\circ\text{C}$  и  $58^\circ\text{C}$  [Van Driessche, et al., 2017]. Эти значения определялись по экспериментальным данным растворимости и расчетам на основе принципов равновесной термодинамики. По результатам большей части исследований гипс — стабильная фаза в дистиллированной воде при  $T \leq 42^\circ\text{C}$  (ангидрит — метастабилен), а если  $T \geq 42^\circ\text{C}$  — стабилен ангидрит. В растворах электролитов переход  $\Gamma \leftrightarrow A$  при  $42^\circ\text{C}$  пока предположителен [Voigt, Freyer, 2023].

Построение зависимостей 1, 2 на рис. 5 существенным образом зависит от выбора данных литературных источников. При подобном выборе и усреднении величины  $k$ , точки пересечения этих графиков с зависимостью 3 образуют широкий диапазон значений  $\Delta T \approx 25\%$  (рис. 5). Поэтому можно предположить, что при повышении температуры раствора и в области значений  $T \approx 42^\circ\text{C}$ , одновременно с переходом  $\Gamma \leftrightarrow A$ , происходит диффузионное торможение гетерогенных химических реакций растворения на поверхности гипса.

Таким образом, получен еще один аргумент в пользу перехода  $\Gamma \leftrightarrow A$  при  $42^\circ\text{C}$ , а температурная

зависимость величины  $k_{\text{cp}}$  позволяет рассчитывать поведение природных и искусственных материалов, содержащих гипс при их взаимодействии с водой. Величина  $\Delta T$  — известный фактор, «регулирующий» влияние диффузионного сопротивления на скорость растворения твердых тел в водных растворах [Франк-Каменецкий, 1987]. Поэтому, вполне разумно предположить, что переход  $\Gamma \leftrightarrow A$ , например, в растворах электролитов, также, определяется точкой пересечения подобных графиков. Эти графики: температурная зависимость величины  $k$ , которую необходимо получить при растворении гипса в растворе с определенным компонентным составом при  $\Delta T \approx 45-100^\circ\text{C}$  и, уже построенная — 1 на рис. 5 ( $\Delta T = 0-40^\circ\text{C}$ ).

**Выходы.** 1. По данным литературных источников установлены средние значения параметров кинетики растворения гипса в воде (уравнение 1) в диапазоне  $0-40^\circ\text{C}$ :  $r = 1$ ;  $\lg k_{\text{cp}} = 1,95 - 2021/T, \text{К}$ ;  $E_{\text{cp}}^{\text{I}} = 39$  кДж/моль. При  $25^\circ\text{C}$   $k_{\text{cp}} = 1,48 \times 10^{-5}$  ммоль/(см<sup>2</sup> с).

2. Предположено, что на границе между стабильными состояниями гипса и ангидрита в воде при  $\approx 42^\circ\text{C}$ , повышение температуры раствора вызывает диффузионное торможение гетерогенных химических реакций растворения гипса.

3. Определение температурного перехода между стабильными состояниями гипса и ангидрита в растворах электролитов целесообразно проводить с учетом параметров температурных зависимостей, константы скорости растворения гипса в диапазоне  $\Delta T \approx 45-100^\circ\text{C}$ , и — в чистой воде  $\Delta T \approx 0-40^\circ\text{C}$  (1, рис. 5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Каражанов Н.А. Кинетика растворения сульфатов кальция // Тр. ВНИИГ. 1959. № 36. С. 177–188.
- Каршин В.П., Григорян В.А. Кинетика растворения гипса в воде // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44, № 5. С. 1356.
- Лебедев А.Л. Кинетика растворения гипса в воде // Геохимия. 2015. № 9. С. 828–841.
- Лебедев А.Л., Лехов А.В. Процесс массоотдачи за гипсованных трещиноватых пород в подземных водах // Водные ресурсы. 1999. Т. 26, № 3. С. 312–321.
- Лебедев А.Л., Лехов А.В. Кинетика растворения природного гипса в воде при  $5-25^\circ\text{C}$  // Геохимия. 1989. № 6. С. 865–874.
- Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.
- Barton A.F., Wilde N.N. Dissolution rates of polycrystalline samples of gypsum and orthorhombic forms of calcium sulphate by a rotating disc method // Trans. Faraday Soc. 1971. Vol. 67. P. 3590–3597.
- Colombani J. Measurement of the pure dissolution rate constant of a mineral in water // Geochim. Cosmochim. Acta. 2008. Vol. 72. P. 5634–5640.
- Davion M. Etude sur la vitesse de dissolution des sels cristallisés // Ann. de Chim. De Phys. 1953. Vol. 12(8). P. 259–295.
- Dewers T., Raines M. Reply to comment on: mixed transport/reaction control of gypsum dissolution kinetics // Chem. Geol. 2000. Vol. 168. P. 275–278.
- Dutka F., Starchenko V., Osselin F., et al. Time-dependent shapes of a dissolving mineral grain: Comparisons of simulated and experimental dissolution curves // Geochim. Cosmochim. Acta. 2013. Vol. 106. P. 1–14.
- lations with microfluidic experiments // Chemical Geology. 2020. Vol. 540. P. 119459. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.119459>.
- James A.N., Lupton A.R. Gypsum and anhydrite in foundations of hydraulic structures // Geotechnique. 1978. Vol. 28(3). P. 249–272.
- Jeschke A.A., Vosbeck K., Dreybrodt W. Surface controlled dissolution rates of gypsum in aqueous solutions exhibit nonlinear dissolution kinetics // Geochim. Cosmochim. Acta. 2001. Vol. 65(1). P. 27–34.
- Jin Q., Perry L., Bullard J. Temperature dependence of gypsum dissolution rates // Cement and Concrete Research. 2020. January. Vol. 129(6). P. 105969. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.105969>.
- Kontrec J., Kralj D., Brecevic L. Transformation of anhydrous calcium sulphate into calcium sulphate dihydrate in aqueous solutions // J. Crystal. Growth. 2002. Vol. 240. P. 203–211.
- Liu S.-T., Nancollas G.H. The kinetics of dissolution of calcium sulfate dehydrate // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. Vol. 33(8). P. 2311–2316.
- Mbogoro M.M., Snowden M.E., Edwards M.A. Intrinsic kinetics of gypsum and calcium sulfate anhydrite dissolution: surface selective studies under hydrodynamic control and the effect of additives // J. Phys. Chem. 2011. Vol. 115. P. 10147–10154.
- Tang J., Bullard J.W., Perry L.N., et al. An empirical rate law for gypsum powder dissolution // Chemical Geology. 2018. Vol. 498. P. 96–105.

*Van Driessche A.E.S., Stawski T.M., Benning L.G., Kellermeier M.* Calcium sulfate precipitation throughout its phase diagram. In *New perspectives on mineral nucleation and growth: from solution precursors to solid materials* / Eds.: A.E.S. Van Driessche, M. Kellermeier, L.G. Benning, D. Gebauer. Springer International Publishing, 2017. Switzerland, 227–256.

*Voigt W., Freyer D.* Solubility of anhydrite and gypsum at temperatures below 100°C and the gypsum-anhydrite transition temperature in aqueous solutions: a re-assessment // *Front. Nucl. Eng.* 2023. 2: 1208582. doi: 10.3389/fnuen.2023.1208582.

*Wang Z., Zhou J., Wu H., et al.* Dissolution kinetics of calcium sulfate dehydrate // *Ciesc Journal.* 2015. Vol. 66(3). P. 1001–1006.

*Zaier I., Billiotte J., Charmoille A., et al.* The dissolution kinetics of natural gypsum: a case study of Eocene facies in the north-eastern suburbs of Paris // *Environmental Earth Sciences.* 2021. Vol. 80(8). <https://doi.org/10.1007/s12665-020-09275-x>

Статья поступила в редакцию 18.07.2024,  
одобрена после рецензирования 30.10.2024,  
принята к публикации 25.01.2025