

PACS numbers: 61.66.Fn, 61.68.+n, 64.70.dg, 81.10.Dn, 82.45.Gj, 82.45.Yz, 83.60.Np

Вплив магнетного поля на утворення нанорозмірних кристалітів за кристалізації карбонату Кальцію з гідрокарбонатних розчинів

В. Р. Гаєвський¹, В. З. Кочмарський¹, Б. Д. Нечипорук²,
С. Г. Гаєвська³, О. В. Гаращенко¹

¹Національний університет водного господарства та природокористування,
вул. Соборна, 11,
33028 Рівне, Україна

²Рівненський державний гуманітарний університет,
вул. Степана Бандери, 12,
33028 Рівне, Україна

³Рівненський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр
Міністерства внутрішніх справ України,
вул. Василя Червонія, 39,
33003 Рівне, Україна

Досліджено утворення нанорозмірних кристалітів за кристалізації карбонату Кальцію з гідрокарбонатних водних розчинів під впливом постійного магнетного поля. Кристалізація відбувалась у гідрокарбонатних водних розчинах шляхом змішування водних розчинів CaCl_2 і NaHCO_3 . Концентрації початкових компонентів досліджуваної системи розраховувалися на основі термодинамічних констант дисоціації вугільної кислоти по першому та другому ступеням, концентраційних констант стійкості комплексів NaCO_3^- і NaHCO_3^0 , рівняння електронейтральності та рівняння балансу мас, а також експериментального мірювання показника активності йонів Гідрогену. Для розрахунку йонної сили розчину за теорією Дебая–Гюккеля використовували метод ітерацій, у якому для першої ітерації брали початкові модельні концентрації. В результаті розрахунків встановлено, що основним компонентом карбонатної підсистеми в даних умовах є HCO_3^- , відношення концентрацій гідрокарбонат-йонів до карбонат-йонів перевищувало 18, а тому процес кристалізації карбонату Кальцію відбувався через проміжну реакцію дисоціації гідрокарбонат-йонів, що є особливістю досліджуваного процесу. Рентгеноструктурні дослідження показали, що за даних умов експерименту утворюються дві модифікації карбонату Кальцію: кальцит і ватерит, але мало ймовірно, що буде утворюватись арагоніт. Розрахунок розмірів кристалітів методом Дебая–Шеррера показав, що в результаті синтезу утворюються нанокристали, розміри яких для кальциту становлять 110 нм, а для ватериту — 23 нм. Встановлено, що за даних умов

синтези магнетне поле індукцією у 125–250 мТл практично не впливає на розміри нанокристалів кальциту та ватериту.

The formation of nanosize crystallites during the crystallization of calcium carbonate from aqueous bicarbonate solutions under the influence of a permanent magnetic field is studied. Crystallization took place in aqueous hydrocarbon solutions by mixing aqueous solutions of CaCl_2 and NaHCO_3 . The concentrations of the initial components of the studied system are calculated on the basis of the thermodynamic constants of the first- and second-order dissociations of carbonic acid, the concentration constants of stability of the NaCO_3^- and NaHCO_3^0 complexes, the electroneutrality equation and the mass-balance equation, as well as the experimental measurement of the activity index of hydrogen ions. To calculate the ionic strength of the solution according to the Debye–Hückel theory, the method of iterations is used, in which the initial model concentrations are taken for the first iteration. As a result of the calculations, it is established that the main component of the carbonate subsystem under these conditions is HCO_3^- , the ratio of concentrations of hydrocarbonate ions to carbonate ions exceeds 18, and therefore, the process of crystallization of calcium carbonate occurs through the intermediate reaction of dissociation of hydrocarbonate ions that is a feature of the investigated process. XRD studies show that under the given conditions of the experiment, two modifications of calcium carbonate are formed: calcite and vaterite; but aragonite is unlikely to be formed. Calculation of crystallite sizes using the Debye–Scherrer method shows that, as a result of synthesis, nanocrystals are formed, the sizes of which are of 110 nm for calcite and of 23 nm for vaterite. As established, under the given conditions of synthesis, the magnetic field with an induction of 125–250 mT practically does not affect the sizes of the calcite and vaterite nanocrystals.

Ключові слова: магнетне оброблення, кристалізація карбонату Кальцію, гідрокарбонатна водна система, розчини електролітів, теорія Дебая–Гюккеля, метод ітерацій, рентгеноструктурна аналіза, метод Дебая–Шеррера.

Key words: magnetic treatment, crystallization of calcium carbonate, carbonate aqueous system, electrolyte solutions, Debye–Hückel theory, iteration method, XRD analysis, Debye–Scherrer method.

(Отримано 28 квітня 2024 р.; після доопрацювання — 16 січня 2025 р.)

1. ВСТУП

Дослідження кристалізації карбонату Кальцію за утворення полікристалів, які являють собою агломерацію нанорозмірних кристалітів, за наявності магнетного поля виконуються понад 60 років [1]. За цей період велика кількість експериментальних даних показала, що вплив магнетного поля на кристалізацію CaCO_3 не є повністю й однозначно встановленим [2, 3]. Така не-

однозначність, очевидно, пов'язана зі складністю досліджуваної системи, у якій під час кристалізації відбувається ряд послідовно-паралельних хемічних реакцій [2–4], які в кінці приводять також до складних фазових перетворень і поверхневих процесів, відповідальних за кінцеве утворення поліморфного карбонату Кальцію [5]. Складність досліджуваної системи також полягає у її нестабільності по відношенню до рівноважного цій системі CO_2 [6], що може змінюватися за різних умов експерименту.

Таким чином, встановлення умов, за яких чітко фіксувалися б ефект впливу магнетного поля або відсутність такого ефекту на кристалізацію карбонату Кальцію, є важливою науковою задачею з точки зору як прикладних технологічних процесів [7, 8], так і з точки зору фундаментальних питань стосовно процесів кристалізації [4, 9, 10].

2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА МЕТОДИКА

Ініціювання кристалізації карбонату Кальцію виконували шляхом змішування 50 мл водного розчину CaCl_2 концентрацією у $20,0 \text{ ммоль/дм}^3$ і 50 мл розчину NaHCO_3 з концентрацією у $20,0 \text{ ммоль/дм}^3$. Експерименти виконували паралельно у двох однакових хемічних стаканах ємністю по 100 мл. Після того, як розчини змішувались, один хемічний стакан поміщали у контейнер з магнетами. Упродовж експерименту розчини перемішували скляними паличками впродовж однієї хвилини. Усі розчини готували з хемічно чистих реагентів. Реагенти готували на дистильованій воді з питомою електропровідністю у $3\text{--}4 \text{ мкСм/см}$. Концентрації приготовлених розчинів перевірялися шляхом мірювання йонів Na^+ полум'яним аналізатором рідин ПАЖ-2 з відносною похибкою мірювання у 1% і йонів Cl^- — аналізатором йонів АІ-123 (Cl^- -йон-селективна електрода) з похибкою у 0,015 од. Показник рН розчину NaHCO_3 перевірявся аналізатором йонів АІ-123 (рН-електрода) з похибкою у 0,01 од. Магнетне поле створювалося за допомогою контейнера з двома плоскими самарій-кобальтовими магнетами (рис. 1, а). Температура у всіх дослідах була у межах $18\text{--}20^\circ\text{C}$. На рисунку 1, б показано розподіл магнетного поля у хемічному стакані. Індукція магнетного поля мірялася магнетометром МТ-1 з похибкою, що не перевищувала 5%.

3. РЕЗУЛЬТАТИ Й ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Визначення компонентного складу гідрокарбонатної підсистеми

Для умов експерименту запишемо рівняння балансу мас:

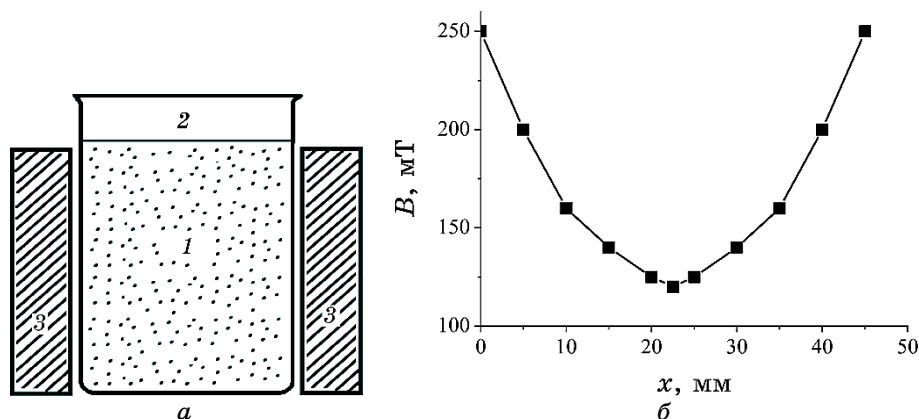


Рис. 1. Схема експериментального устаткування для дослідження кристалізації CaCO_3 в магнетному полі (а): 1 — суспензія CaCO_3 , 2 — хемічний стакан, 3 — постійні магнети. Розподіл магнетного поля в стакані (б).¹

$$(C_{\text{Na}^+})_0 + (C_{\text{HCO}_3^-})_0 = C_{\text{Na}^+} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{NaCO}_3^-} + C_{\text{NaHCO}_3^0}, \quad (1)$$

а також рівняння електронейтральності:

$$C_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}^+} = 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{NaCO}_3^-} + C_{\text{OH}^-}, \quad (2)$$

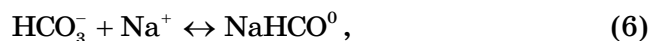
де C_x — концентрація відповідного компонента x . Для встановлення кількісних співвідношень між компонентами карбонатної підсистеми (CO_3^{2-} , HCO_3^- , CO_2) запишемо хемічні реакції, що відбуваються у даній системі з утворенням водного розчину NaHCO_3 , а саме: реакції дисоціації вугільної кислоти по першому та другому ступенях (1), (2):



відповідно; реакції дисоціації води:



реакції утворення комплексів NaHCO_3^0 і NaCO_3^- :



відповідно.

На основі реакцій (3)–(7) запишемо термодинамічні константи дисоціації вугільної кислоти по першому і другому ступенях:

$$K_1 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{HCO}_3^-}}{a_{\text{CO}_2}}, \quad (8)$$

$$K_2 = \frac{a_{\text{H}^+} a_{\text{CO}_3^{2-}}}{a_{\text{HCO}_3^-}} \quad (9)$$

відповідно, а також термодинамічну константу дисоціації води K_w :

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-}. \quad (10)$$

Концентраційні константи стійкості комплексів NaCO_3^- і NaHCO_3^0 матимуть вирази:

$$K_3 = \frac{C_{\text{NaCO}_3^-}}{C_{\text{Na}^+} C_{\text{CO}_3^{2-}}}, \quad (11)$$

$$K_4 = \frac{C_{\text{NaHCO}_3^0}}{C_{\text{Na}^+} C_{\text{HCO}_3^-}} \quad (12)$$

відповідно.

Також необхідно враховувати рівняння балансу мас і рівняння електронейтральності:

$$(C_{\text{Na}^+})_0 + (C_{\text{CO}_3^{2-}})_0 = C_{\text{Na}^+} + C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{CO}_2} + C_{\text{NaCO}_3^-} + C_{\text{NaHCO}_3^0}, \quad (13)$$

$$C_{\text{Na}^+} + C_{\text{H}^+} = 2C_{\text{CO}_3^{2-}} + C_{\text{HCO}_3^-} + C_{\text{NaCO}_3^-} + C_{\text{OH}^-} \quad (14)$$

відповідно.

Значення констант: $K_1 = 1,72 \cdot 10^{-4}$, $K_2 = 4,40 \cdot 10^{-11}$, $K_w = 1,00 \cdot 10^{-14}$.

Із (1)–(14) одержуємо залежність CO_3^{2-} від H^+ у вигляді:

$$(\text{Na}^+)_0 \frac{1 - K_3 C_{\text{CO}_3^{2-}}}{1 + A(\text{H}^+) C_{\text{CO}_3^{2-}}} = B(\text{H}^+) - C(\text{H}^+), \quad (15)$$

де

$$A(\text{H}^+) = \frac{K_4 \gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_4 \gamma_{\text{HCO}_3^-}} \text{H}^+ + K_3, \quad B(\text{H}^+) = \frac{\gamma_{\text{CO}_3^{2-}}}{K_2 \gamma_{\text{HCO}_3^{2-}}} \text{H}^+ + 2,$$

$$C(\text{H}^+) = \frac{K_w}{\gamma_{\text{HCO}_3^{2-}} \text{H}^+} - \frac{\text{H}^+}{\gamma_{\text{H}^+}}.$$

Коефіцієнти активностей γ визначали за другим наближенням теорії Дебая–Гюккеля [11]:

$$\log(\gamma) = -\frac{0,512Z^2\sqrt{I}}{1 + 0,328a\sqrt{I}}, \quad (16)$$

де Z — йонний заряд, b — віддаль найменшого зближення йонів, I — йонна сила розчину, що визначається як

$$I = 0,5 \sum_{i=1}^N C_i Z_i^2; \quad (17)$$

ефективні розміри йонів [12]: $a_{\text{H}^+} = 9$, $a_{\text{Na}^+} = 4$, $a_{\text{CO}_3^{2-}} = 5$, $a_{\text{HCO}_3^-} = 4$, $a_{\text{OH}^-} = 3$ (у [Å]). Йонну силу I визначали ітераційним методом, перше наближення якого відповідало початковим значенням концентрацій: $(\text{Na}^+)_0 = 40$ ммоль/дм³ та $(\text{CO}_3^{2-})_0 = 20,0$ ммоль/дм³. У даному випадку достатньо було трьох ітерацій (рис. 2). Оскільки розв'язок (15) є громіздким, то введемо додаткові позначення:

$$D = \frac{1}{2AB}, \quad E = -(\text{Na}^+)_0 K_3 - AC - B, \\ F = (\text{Na}^+)_0 K_3 \left((\text{Na}^+)_0 K_3 + 2B + 2AC + \frac{4AB}{K_3} \right), \quad G = (B - AC)^2. \quad (18)$$

У термінах позначень (18) розв'язок (15) буде мати вигляд:

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = D \left[E + (F + G)^{1/2} \right]. \quad (19)$$

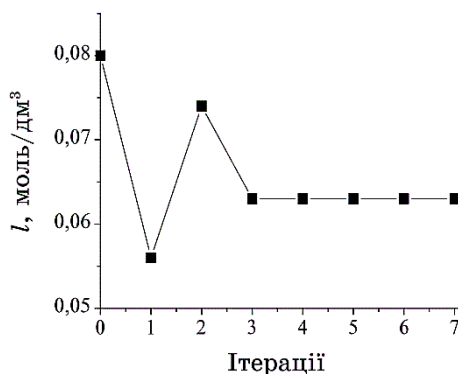


Рис. 2. Залежність йонної сили від кількості ітерацій.²

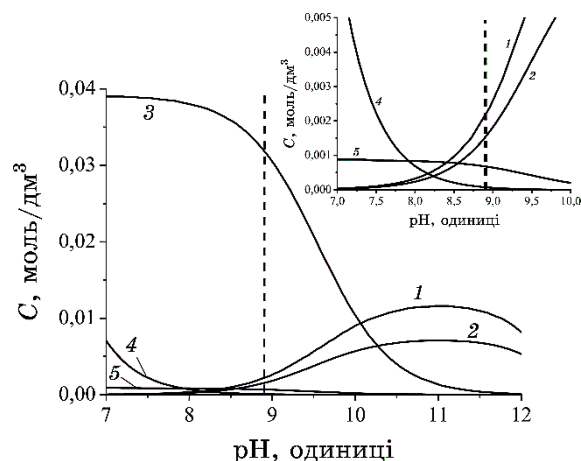


Рис. 3. Концентрації компонентів водного розчину 0,02 моль/дм³ Na₂CO₃ в залежності від рН розчину: 1 — CO₃²⁻, 2 — NaCO₃⁻, 3 — HCO₃⁻, 4 — CO₂, 5 — NaHCO₃⁰.

За (15)–(19) обрахували $C_{\text{CO}_3^{2-}}$, $C_{\text{HCO}_3^-}$, $C_{\text{NaCO}_3^-}$, $C_{\text{NaHCO}_3^0}$ і C_{CO_2} (рис. 3) та співвідношення між компонентами карбонатної підсистеми $C_{\text{CO}_3^{2-}}$, $C_{\text{HCO}_3^-}$ і C_{CO_2} . Із рисунку 3 видно, що за рН дозованого розчину NaHCO₃, що дорівнює 8,9, молярні концентрації компонентів мають наступні значення:

$$C_{\text{CO}_3^{2-}} = 1,78 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3}, \quad C_{\text{HCO}_3^-} = 33,18 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3}, \quad C_{\text{NaCO}_3^-} = 1,26 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3},$$

$$C_{\text{NaHCO}_3^0} = 0,71 \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3} \quad \text{і} \quad C_{\text{CO}_2} = 0,095 \cdot 10^{-3} \frac{\text{ммоль}}{\text{дм}^3}.$$

Із рисунку 4 видно, що за рН дозованого розчину Na₂CO₃, що дорівнює 8,9, основним компонентом є HCO₃⁻. Розраховані співвідношення між компонентами карбонатної підсистеми в даних умовах будуть такими: $\varepsilon_{\text{HCO}_3^-} = 94,6\%$, $\varepsilon_{\text{CO}_3^{2-}} = 5,1\%$ і $\varepsilon_{\text{CO}_2} = 0,3\%$.

3.2. Рентгеноструктурні дослідження

Рентгеноструктурну аналізу досліджуваних зразків було проведено з використанням рентгенівського дифрактометра ДРОН-4 за кімнатної температури. В якості джерела рентгенівського випромінювання використано рентгенівську трубку з мідною анодою. Для вбирання K_β -випромінювання використовували ніклевий фільтер.

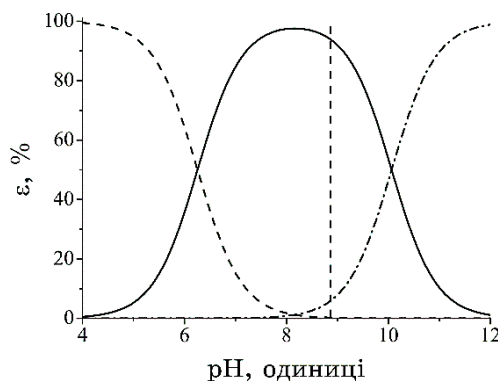


Рис. 4. Співвідношення ε (у відсотках) між компонентами карбонатної підсистеми водного розчину $0,02 \text{ моль/дм}^3 \text{ NaHCO}_3$ в залежності від рН розчину. — HCO_3^- , ---- CO_2 , - - CO_3^{2-} .⁴

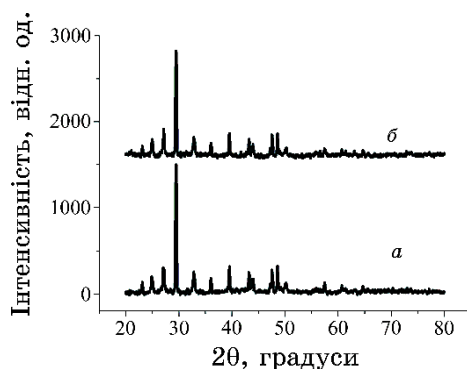


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми зразків, синтезованих без дії магнетного поля (а) і під дією магнетного поля (б).⁵

Режим роботи рентгенівської трубки: анодна напруга — 41 кВ, сила струму — 21 мА. Крок сканування дифрактограми — $0,05^\circ$, а час експозиції — 5 с.

В процесі обробки експериментальних дифрактограм кожний рефлекс описували Гауссовою функцією, в результаті чого були одержані такі параметри рефлексів: кутове положення 2θ , півширина (ширина на половині висоти) β , інтегральна інтенсивність I . Одержані результати використовувалися для інтерпретації експериментальних дифрактограм і розрахунку розмірів нанокристалів.

На рисунку 5 показано рентгенівські дифрактограми двох зразків, яких було одержано без впливу і під дією постійного магнетного поля за однакових інших умов. З дифрактограм видно, що

вони достатньо подібні. Було висловлено припущення, що рефлекс дифрактограм належать карбонату Кальцію. Відомо, що карбонат Кальцію кристалізується в трьох модифікаціях: кальцит, ватерит і арагоніт [13]. З використанням відомих міжплощинних віддалей [14] і формули Вульфа–Брегга [15]

$$2d \sin \vartheta = k\lambda, \quad (20)$$

де d — міжплощинна віддаль, ϑ — кут дифракції, k — порядок дифракційного максимуму, λ — довжина хвилі рентгенівського випромінення, було розраховані кутові положення рефлексів 2θ для різних модифікацій карбонату Кальцію. В таблиці наведено порівняння результатів розрахунку та літературних даних з експериментальними даними для двох модифікацій карбонату Кальцію (кутові положення наведено в градусах, інтенсивності — у відсотках). Експериментальні кутові положення 2θ в таблиці наведено лише для зразка, синтезованого без впливу магнетного поля, оскільки для зразка, синтезованого в магнетному полі, відповідні значення дуже близькі.

З таблиці видно, що на дифрактограмах присутні лише рефлекс, характерні для кальциту та ватериту. Рефлексів ще однієї модифікації, а саме, арагоніту, не було зафіксовано. Розраховані й експериментальні значення кутових положень рефлексів добре збігаються між собою. Відмінності відносних інтенсивностей зумовлено тим, що літературні дані наведено для пікових інтенсивностей, а нами використано інтегральні інтенсивності. Крім того, дифрактограми було одержано з використанням рентгенівського випромінення різних довжин хвиль в обох випадках.

ТАБЛИЦЯ. Експериментальні та літературні дані для кальциту й ватериту.⁶

Кальцит				Ватерит			
Розрахунок		Експеримент		Розрахунок		Експеримент	
2θ	I	2θ	I	2θ	I	2θ	I
23,0	12%	23,1	11%	24,9	63%	24,9	66%
29,4	100%	29,5	100%	27,1	75%	27,1	100%
36,0	14%	36,0	10%	32,8	100%	32,8	72%
39,4	18%	39,5	17%	44,0	63%	43,9	46%
43,2%	18%	43,2%	15%	48,8	15%	49,2	50%
47,2	5%	47,2	6%	49,9	63%	50,1	42%
47,5	17%	47,6	19%				
48,6	17%	48,6	22%				
57,5	8%	57,5	8%				

Для індексації рефлексів наших дифрактограм було використано формулу Вульфа–Брегга та квадратичну форму для гексагональної сингонії [15]:

$$\frac{1}{a^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (21)$$

де a і c — параметри елементарної комірки, $(h\ k\ l)$ — Міллерові індекси рефлексу. В результаті було встановлено, що рефлекси з кутовими положеннями $23,1^\circ$, $29,5^\circ$, $36,0^\circ$, $39,5^\circ$, $43,2^\circ$, $47,2^\circ$, $47,6^\circ$, $48,6^\circ$ і $57,4^\circ$ належать кальциту та мають Міллерові індекси (102), (104), (110), (113), (202), (204), (108), (116) і (212) відповідно. Рефлекси ватериту мають Міллерові індекси (100), (101), (102), (110), (112), (104) та (202), яким відповідають кутові положення $24,9^\circ$, $27,1^\circ$, $32,8^\circ$, $43,9^\circ$, $49,2^\circ$ та $50,1^\circ$ відповідно. Наші рентгеноструктурні дослідження добре корелюють з результатами робіт [16–18], в яких автори досліджували синтетичні модифікації карбонату Кальцію.

Для розрахунку розмірів наночастинок використали формулу Дебая–Шеррера [19, 20]

$$D = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (22)$$

де λ — довжина хвилі рентгенівського випромінення, β — півширина рефлексу, θ — кут дифракції. Фізичне значення півширини обчислено за формулою

$$\beta = (\beta_1^2 - \beta_2^2)^{1/2}, \quad (23)$$

де β_1 — експериментальне значення півширини рентгенівського рефлексу, β_2 — інструментальне значення півширини рентгенівського рефлексу. Інструментальне значення півширини рентгенівських рефлексів визначалося на основі аналізу рентгенівських дифрактограм еталонних порошків кремнію й Al_2O_3 , яких було одержано за таких самих умов.

За допомогою формули Дебая–Шеррера визначали розміри для всіх рефлексів двох модифікацій карбонату Кальцію та знаходили середнє арифметичне значення одержаних результатів для кожної модифікації. Внаслідок цього було встановлено, що для зразка, синтезованого без впливу магнетного поля, розміри наночастинок кальциту складають 110 нм, ватериту — 23 нм. А для зразка, одержаного в постійному магнетному полі розміри складають 115 нм і 25 нм відповідно. Таким чином, постійне магнетне поле не впливає на розміри нанокристалів кальциту та ватериту за кристалізації кальцій-гідрокарбонатної системи чи то цей

вплив не є істотним.

В попередній нашій роботі [3] ми досліджували кристалізацію карбонату Кальцію з кальцій-карбонатної водної системи та встановили, що за кристалізації у магнетному полі розміри ватериту зростають від 24 нм до 31 нм, а кальциту — від 100 нм до мікронних розмірів, які неможливо визначити методом Дебая–Шеррера. Крім того, інтегральні інтенсивності рефлексів кальциту та ватериту приблизно співмірні. У даній роботі інтегральні інтенсивності рефлексів кальциту істотно перевищують інтенсивності рефлексів ватериту (рис. 5). Оскільки інтегральні інтенсивності прямо пропорційні об'ємному вмісту компонентів суміші, за кристалізації з різних систем (кальцій-карбонатної та кальцій-гідрокарбонатної) утворюються різні об'ємні співвідношення кальциту та ватериту. Для кількісної оцінки цих співвідношень необхідні додаткові дослідження.

З точки зору фізико-хімічних процесів, що відбуваються в кальцій-карбонатній і кальцій-гідрокарбонатній водних системах, у цих системах діє принципово різні механізми утворення CaCO_3 . За кристалізації карбонату Кальцію з кальцій-гідрокарбонатних водних розчинів, утворення CaCO_3 відбувається в результаті депротонізації гідрокарбонату в полі йона Кальцію за реакцією



За кристалізації ж CaCO_3 з кальцій-карбонатних водних розчинів відбувається пряма реакція синтезу



На думку авторів, вказана різниця в механізмі утворення CaCO_3 може бути причиною різного впливу магнетного поля на кристалізацію карбонату Кальцію з кальцій-гідрокарбонатних і кальцій-карбонатних водних розчинів, що потребує спеціальних цільових досліджень.

4. ВИСНОВКИ

Дослідження показали, що за значного перевищення у розчині йонів HCO_3^- над йонами CO_3^{2-} (у даній роботі — в 18,6 разів) за температур у 18–20°C з найбільшою ймовірністю утворюються кальцит і ватерит, та мало ймовірно, що буде утворюватися арагоніт.

В процесі кристалізації з гідрокарбонатного водного розчину утворюються нанокристали кальциту та ватериту з розмірами у

110 нм і 23 нм відповідно.

Проведення кристалізації CaCO_3 гідрокарбонатного водного розчину в постійному магнетному полі у 125–250 мТл практично не впливає на розміри нанорозмірних кристалітів кальциту та ватериту.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА—REFERENCES

1. T. Vermeiren, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **5**, No. 7: 215 (1958); <https://doi.org/10.1108/eb019464>
2. V. Z. Kochmarskii, V. R. Gayevskii, O. V. Kochmarskii, and S. G. Nechyporuk, *Visnyk NUWEE*, **2**, No. 46: 234 (2009) (in Ukraine).
3. V. R. Gayevskii, B. D. Nechyporuk, and S. G. Gayevska, *Physics and Chemistry of Solid State*, **24**, No. 4: 616 (2023); <https://doi.org/10.15330/pcss.24.4.616-622>
4. V. R. Gayevskii, V. Z. Kochmarskii, and S. G. Gayevska, *Journal of Crystal Growth*, **548**: 125844 (2020); <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2020.125844>
5. *CRC Handbook of Chemistry and Physics. 90th Edition (CD-ROM Version 2010)* (Ed. D. R. Lide) (Boca Raton, FL: CRC Press–Taylor and Francis: 2010).
6. V. R. Gayevskiy, *Ukrainian Journal of Physics*, **60**: 258 (2015); <https://doi.org/10.15407/ujpe60.03.0258>
7. V. R. Gayevskii and V. Z. Kochmarskii, *Pidvyshchennya Ehfektyvnosti Obrotnykh System Okholodzhennya Minimizatsiyeyu Kaltsiy-Karbonatnykh Vidkladen'* [Increasing the Efficiency of Reversible Cooling Systems by Minimizing Calcium Carbonate Deposits] (Rivne: NUWEE: 2018) (in Ukrainian); <http://ep3.nuwm.edu.ua/id/eprint/15612>
8. V. R. Gayevskii, V. L. Fylypchuk, and O. U. Deyneka, *Ukrainian Journal of Construction and Architecture*, No. 5 (011): 27 (2022) (in Ukrainian); <https://doi.org/10.30838/J.BPSACEA.2312.251022.27.888>
9. V. Z. Kochmarskii, V. R. Gayevskii, and N. L. Tyshko, *Ukrainian Journal of Physics*, **62**, No. 5: 382 (2017); <https://doi.org/10.15407/ujpe62.05.0382>
10. V. R. Gayevskii, V. Z. Kochmarskii, and S. H. Gayevska, *Ukrainian Journal of Physics*, **66**, No. 8: 708 (2021); <https://doi.org/10.15407/ujpe66.8.708>
11. H. S. Harned and B. B. Owen, *The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions* (New York: Reinhold: 1967).
12. D. G. Peters, J. M. Hayes, and G. M. Hieftje, *Chemical Separations and Measurements. Theory and Practice of Analytical Chemistry* (W. B. Saunders Co.: 1974).
13. Ye. O. Mykhailova, M. O. Moroz, and O. L. Sincheskul, *Herald NTU 'KhPI'. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology*, No. 48 (1269): 68 (2017) (in Ukrainian).
14. L. Y. Mirkin, *Spravochnik po Rentgenostrukturnomu Analizu Polikristallov* [Handbook of X-Ray Diffraction Analysis of Polycrystals] (Ed. Ya. S. Umanskiy) (Moskva: 1961) (in Russian).
15. V. Y. Lysoivan, *Izmerenie Parametrov Ehlementarnoy Yacheiki na Odnokristal'nom Spektrometre* [Measurement of Unit Cell Parameters on a Single-

- Crystal Spectrometer] (Novosibirsk: Nauka, Sib. Otd.: 1982) (in Russia).
16. A. Achour, A. Arman, M. Islam, A. A. Zavarian, A. Basim Al-Zubaidi, and J. Szade, *Eur. Phys. J. Plus*, **132**: 267 (2017); <https://doi.org/10.1140/epjp/i2017-11531-8>
 17. Gen-Tao Zhou, Jimmy C. Yu, Xin-Chen Wang, and Li-Zhi Zhang, *New. J. Chem.*, **28**: 1027 (2004); <https://doi.org/10.1039/B315198K>
 18. Mehrdad Khatami, Hajar Q. Alijani, Farideh Mousazadeh, Nooshin Hashemi, Zahra Mahmoudi, Samaneh Darijani, Mehdi Bamorovat, Alireza Keyhani, Meghdad Abdollahpour-Alitappeh, and Fariba Borhani, *Royal Society of Chemistry Advances*, **10**, Iss. 62: 38063 (2020); <https://doi.org/10.1039/D0RA04503A>
 19. V. R. Gaevs'kyi, B. D. Nechyporuk, N. Yu. Novoselets'kyi, and B. P. Rudyk, *Ukrainian Journal of Physics*, **58**, No. 4: 385 (2013); <https://doi.org/10.15407/ujpe58.04.0385>
 20. N. B. Danilevska, M. V. Moroz, M. Yu. Novoseletskyi, B. D. Nechyporuk, and B. P. Rudyk, *Journal of Physical Studies*, **20**, No. 3: Article 3601 (2016); <https://doi.org/10.30970/jps.20.3601>

¹National University of Water Governance and Nature Conservation,
11, Soborna Str.,
UA-33028 Rivne, Ukraine

²Rivne State Humanitarian University,
12, Stepana Bandery Str.,
UA-33028 Rivne, Ukraine

³Rivne Research and Forensic Science Centre,
Ministry of Internal Affairs of Ukraine,
39, Vasyl Chervoniy Str.,
UA-33003 Rivne, Ukraine

¹ Fig. 1. Scheme of the experimental setup for studying the crystallization of CaCO_3 in a magnetic field (a): 1—suspension of CaCO_3 , 2—chemical beaker, 3—permanent magnets. Distribution of the magnetic field in the glass (б).

² Fig. 2. Dependence of the ionic strength on the number of iterations.

³ Fig. 3. Concentrations of the components of an aqueous solution of $0.02 \text{ mole/dm}^3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$ depending on the pH of the solution. 1— CO_3^{2-} , 2— NaCO_3^- , 3— HCO_3^- , 4— CO_2 , 5— NaHCO_3^0 .

⁴ Fig. 4. The ratio ε (in percent) between the components of the carbonate subsystem of an aqueous solution of $0.02 \text{ mole/dm}^3 \text{ NaHCO}_3$ depending on the pH of the solution. — HCO_3^- , --- CO_2 , - - - CO_3^{2-} .

⁵ Fig. 5. XRD-patterns of samples synthesized without the action of a magnetic field (a) and with the action of a magnetic field (б).

⁶ TABLE. Experimental and literary data for calcite and vaterite.