

В. И. КВЛИВИДЗЕ, А. В. КРАШУШКИН

**ПОДВИЖНОСТЬ ВОДЫ НА ПОВЕРХНОСТИ
ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ ПО ДАННЫМ Я.М.Р. O^{17}**

(Представлено академиком М. М. Дубининым 20 I 1975)

Широкие возможности метода я.м.р. в определении подвижности молекул часто не могут быть реализованы для адсорбированных веществ. Это связано с тем, что ядерная магнитная релаксация в адсорбате чаще всего происходит за счет парамагнитных примесей. В этом случае не существует простой связи между шириной линии я.м.р. ΔH (или временами релаксации T_1 и T_2) и временем корреляции молекулярного движения τ_c (¹, ²). Точный учет вклада электронно-ядерного взаимодействия в протонную релаксацию весьма затруднителен, вследствие чего приводимые в литературе данные о величинах τ_c даже для одной и той же системы расходятся на несколько порядков. Например, для межслоевой воды монтмориillonита оценки τ_c при 300° К лежат в пределах от 10^{-5} до 10^{-9} сек. (³⁻⁵).

Предлагаемый способ получения достоверных величин τ_c для систем с парамагнитными примесями состоит в изучении я.м.р. ядер со спином $I > 1/2$, имеющих квадрупольный момент. В этом случае сильное электрическое квадрупольное взаимодействие может дать вклад в релаксацию того же порядка или больше, чем вклад электронно-ядерного взаимодействия. Для изучения подвижности воды наиболее подходящим является ядро O^{17} ($I = 5/2$), имеющее большую постоянную квадрупольного взаимодействия: $(e^2qQ/h) = 7,7$ МГц (⁶) для жидкой H_2O^{17} . Данные табл. 1 показывают, что основной вклад в ширину линии я.м.р. O^{17} для молекул H_2O действительно принадлежит квадрупольному взаимодействию, модулированному молекулярным движением. Это открывает принципиальную возможность корректной оценки τ_c для молекул адсорбированной воды по данным я.м.р. O^{17} . Времена квадрупольной релаксации T_{1Q} и T_{2Q} связаны с временем корреляции вращательного движения молекул τ_c следующим выражением (⁹):

$$\frac{1}{T_{1Q}} = \frac{1}{T_{2Q}} = \frac{3}{40} \frac{2I+3}{I^2(2I-1)} (1 + \frac{1}{3}\eta^2) (e^2qQ/h)^2 \tau_c. \quad (1)$$

Здесь η — параметр асимметрии электрического поля, остальные символы имеют прежние значения.

Формула применима при $(e^2qQ/h) \tau_c \ll 1$, т. е. для $\tau_c \ll 10^{-7}$ сек. В нашей работе измерялись ширины линий я.м.р. O^{17} . Как известно

$$\Delta H_Q = a/T_{2Q}, \quad (2)$$

где a — коэффициент, зависящий от формы линии. Величины T_{2Q} для жидкой воды при нормальных условиях, измеренные разными авторами, лежат в пределах от 4,4 (¹⁰) до 6,6 мсек. (⁶). Исходя из этих результатов и принимая форму линии промежуточной между лоренцевой и гауссовой, находим, что среднее значение квадрупольной ширины линии для объемной жидкой H_2O^{17} при $T = 300^\circ$ К равно $(\Delta H_Q)_0 = 0,08 \pm 0,02$ гс. С другой стороны, известно (¹¹) значение времени корреляции для объемной воды при комнатной температуре: $(\tau_c)_0 = 2,5 \cdot 10^{-12}$ сек. Определив ширину ли-

нии ΔH в изучаемой системе, можно найти время корреляции τ_c , исходя из формул (1) и (2):

$$\tau_c = \frac{\Delta H_Q}{(\Delta H_Q)_0} (\tau_c)_0. \quad (3)$$

Однако измеряемая на опыте ширина линии $\Delta H > \Delta H_Q$. Кроме квадрупольного взаимодействия, имеются еще два механизма уширения линии я.м.р. O^{17} : присутствие парамагнитных ионов дает вклад ΔH_p и взаимодействие с протонами, зависящее от скорости протонного обмена, даст уширение линии ΔH_t

$$\Delta H = \Delta H_Q + \Delta H_p + \Delta H_t. \quad (4)$$

Для оценки ΔH_t мы использовали данные ⁽¹⁰⁾ для воды при показателе рН, равном 7,0. В этом случае увеличение скорости поперечной релаксации (T_2^{-1}) составляет 250 сек⁻¹, что соответствует $\Delta H_t \approx 0,11$ Гс. Величина ΔH_p неизвестна, но как показано выше, по порядку величины не превышает квадрупольной ширины ΔH_Q . Из формул (3) и (4) получим:

$$\tau_c = \frac{\Delta H - \Delta H_p - \Delta H_t}{(\Delta H_Q)_0} (\tau_c)_0, \quad (5)$$

$$\tau_c \leq \frac{\Delta H}{(\Delta H_Q)_0} (\tau_c)_0. \quad (5a)$$

Изложенный способ оценки τ_c адсорбированных молекул до сих пор не был реализован в связи с трудностью получения удовлетворительного сигнала я.м.р. O^{17} для этих систем. Применяв воду, обогащенную изотопом O^{17} и технику накопления сигнала, нам удалось получить спектры я.м.р. O^{17} для воды в двух природных слоистых алюмосиликатах — монтмориллоните и каолините.

Образцы были приготовлены из хорошо изученных ⁽¹²⁾ мономинеральных глин монтмориллонитового и каолинитового состава — аскангеля и каолина глуховецкого. Исследовались моноионные образцы с обменным катионом Ca^{2+} . Нами изучены два образца Са-монтмориллонита с влажностью 13 и 32 ммол/г. При этих влагосодержаниях толщина межслоевого зазора составляет ~ 6 и ~ 10 Å соответственно. Влажность образца Са-каолинита равнялась 30 ммол/г, что соответствует примерно 75 условным монослоям по БЭТ. Каолинит, как известно, межслоевой воды не содержит: вся вода в этой дисперсной системе находится в пространстве между частицами минерала, которые имеют размеры ~ 1 мкм. Для приготовления образцов использовалась тяжелоокислородная вода, содержащая 1,7% изотопа O^{17} .

Измерения проводились при температуре 300° К на спектрометре широких линий «Вариан» VF-46 на частоте 5,5 Мгц. Для регистрации слабых сигналов O^{17} применялся накопитель спектров «Вариан» C-1024. Стабильность аппаратуры была повышена использованием задающего кварцевого генератора и термостатированием воды, охлаждающей обмотки электромагнита. Это позволило проводить накопление сигнала я.м.р. O^{17} в течение 4 час. Для улучшения отношения сигнал/шум величина модуляции поля выбиралась в расчете на получение максимальной амплитуды сигнала. При обработке спектров вносились модуляционные поправки к ширине линии, измеренной как по сигналу поглощения, так и по сигналу дисперсии. Один из полученных спектров я.м.р. O^{17} показан на рис. 1. Результаты обработки спектров приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 1
Влияние парамагнитного иона на величину T_2 (сек.)

Резонирующее ядро	В чистой воде	В растворе Fe^{3+} , $C=10^{-3}$ мол/л	Источник
O^{17}	$5,3 \cdot 10^{-3}$	$5,2 \cdot 10^{-3}$	(7)
H^1	3,6	0,1	(8)

Данные табл. 2 показывают, что времена корреляции движения молекул воды у поверхности глинистых минералов имеют порядок 10^{-11} сек. Учет вклада парамагнитных примесей приведет к некоторому дальнейшему уменьшению τ_c . Наша оценка подвижности подтверждается также данными о коэффициенте самодиффузии межслоевой воды, которые получены методами спектроскопии рассеяния нейтронов (¹³) и я.м.р. с импульсным градиентом поля (¹⁴). Обычно приводимые в литературе величины времен корреляции движения молекул межслоевой воды ($\tau_c \sim 10^{-5} - 10^{-9}$ сек.) следует считать завышенными.

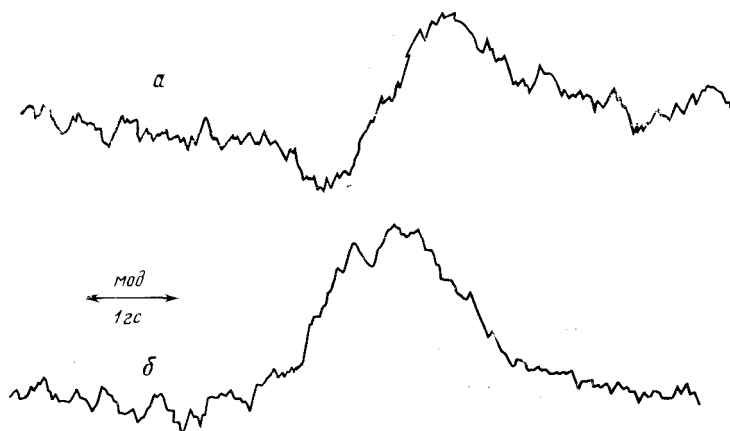


Рис. 1. Спектры я.м.р. O^{17} воды в Са-монтмориillonите при $300^\circ K$: а — сигнал поглощения; б — сигнал дисперсии. Влажность образца 32 ммол/г. Условия записи: частота резонанса 5501,3 кгц; амплитуда модуляции 1 гс; частота модуляции 40 гц; скорость развертки 0,17 гс/сек, постоянная времени 1 сек.; длительность накопления 1 час

Таким образом, вода на поверхности глинистых минералов, даже при толщине ее слоя всего в два молекулярных диаметра, по своей подвижности гораздо ближе к нормальной жидкой воде ($\tau_c \sim 10^{-12}$ сек.), чем к твердой фазе (льду), где $\tau_c \sim 10^{-5}$ сек. Представления о твердоподобности адсорбированной воды в глинистых минералах лишены экспериментальных оснований. Если такая полностью неподвижная вода и существует, ее количество не может превышать десятых долей условного монослоя, что пока находится за пределами чувствительности упоминавшихся экспериментальных методов.

Полученные оценки τ_c указывают, что влияние поверхности глинистых минералов существенно уменьшает подвижность молекул H_2O лишь в пределах зоны в несколько десятков ангстрем от поверхности. Аналогичная

Т а б л и ц а 2

Подвижность молекул H_2O на поверхности глинистых минералов по данным я.м.р. O^{17}

Минерал	Содержание воды		Ширина линии, гс	Время корреляции $\tau_c \cdot 10^{11}$, рассчитанное по формуле (5а), сек.
	ммол/л	число молекуляр. слоев		
Са-монтмориillonит	32	~ 4	0,8	$\leq 2,2$
	13	~ 2	$\leq 1,6$	≤ 5
Са-каолинит	30	~ 75	0,56	$\leq 1,4$
Вода в объеме			$0,08 \pm 0,02$	$0,25^{(11)}$

оценка толщины измененного приповерхностного слоя воды ($\sim 80 \text{ \AA}$) получена при изучении течения воды в кварцевых микрокапиллярах.⁽¹⁵⁾

Авторы выражают благодарность проф. В. Ф. Киселеву за интерес к работе и полезные обсуждения и Г. К. Семину за предоставленную возможность проведения измерений спектров O^{17} .

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступило
30 XII 1974

ЦИТИРУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ H. Pfeifer, In: NMR — Basic Principles and Progress, v. 7, Berlin — Heidelberg — N. Y., 1972, p. 55. ² A. V. Krasnushkin, V. I. Kvlividze, In: Magnetic Resonance and Related Phenomena, Proc. XVI Congress AMPERE, Bucharest, 1971. ³ A. M. Hecht, E. Geissler, Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr., v. 95, 291 (1972). ⁴ M. Dupont, These. Universite de Grenoble, 1965. ⁵ R. Touillaux, P. Salvador et al., Israel J. Chem., v. 6, 337 (1968). ⁶ B. B. Garrett, A. B. Denison, S. W. Rabideau, J. Phys. Chem., v. 71, 2606 (1967). ⁷ R. E. Connick, E. D. Stover, J. Phys. Chem., v. 65, 2075 (1962). ⁸ А. Керрингтон, Э. Мак-Лечлан, Магнитный резонанс и его применение в химии, М., 1970. ⁹ А. Абрагам, Ядерный магнетизм, М., 1963. ¹⁰ S. Meiboom, J. Chem. Phys., v. 34, 375 (1961). ¹¹ C. H. Collie, J. B. Hasted, D. M. Ritson, Proc. Phys. Soc. (London), v. 66, 145 (1948). ¹² Р. И. Злочевская, Г. Г. Ильинская и др., В сб.: Связанная вода в дисперсных системах, в. 2, М., Изд-во МГУ, 1972, стр. 5. ¹³ S. Olejnik, J. W. White, Nature Phys. Sci., v. 256, 15 (1972). ¹⁴ B. D. Boss, E. O. Stejskal, J. Colloid Interface Sci., v. 26, 271 (1968). ¹⁵ З. М. Зорин, В. Д. Соболев, Н. В. Чураев, ДАН, т. 193, 680 (1970).