

УДК. 539.194:541.8

**ЧИСЛА ГИДРАТАЦИИ ОСНОВНЫХ ИОНОВ МОРСКОЙ ВОДЫ ПО ДАННЫМ
ИМПУЛЬСНОГО МЕТОДА ЯМР НА ПРОТОНАХ**

© 2007 Н.А. Мельниченко*

*Дальневосточный государственный университет, Владивосток**Статья поступила 30 июня 2006 г.*

По результатам измерений скорости релаксации $1/T_1$ на протонах морской воды (МВ) и моделирующих ее растворах определены числа гидратации основных ионов МВ. Установлена возможность образования трехслойных гидратных оболочек вокруг главных катионов МВ и двухслойных вокруг анионов. В морской воде примерно половина молекул воды находится в зонах влияния ионов, что коррелирует с двукратным смещением максимума барической зависимости T_1 в МВ относительно чистой воды в сторону меньших давлений.

Ключевые слова: морская вода, число гидратации, релаксация, сжимаемость.

Несмотря на большое число экспериментальных и теоретических работ, посвященных вопросам гидратации, до настоящего времени отсутствует строго обоснованная модель структуры простых бинарных систем (соль—вода) [1, 2]. При большом количестве подходов и методов, включая методы компьютерного моделирования, значения чисел гидратации одного и того же иона, полученные разными методами, существенно отличаются и могут варьироваться в широких пределах (от 1 до 70) [3] и др. В некоторых публикациях указывается на зависимость чисел гидратации от температуры и концентрации раствора [4–7]. Наиболее противоречивые сведения относятся к координации анионов. В ряде публикаций отмечается, что анионы не имеют гидратных оболочек или встраиваются в собственную структуру воды [3–9]. Нет окончательного ответа на вопрос о количестве гидратных оболочек вокруг многозарядных и многоатомных ионов.

Особенности гидратации в сложных многокомпонентных растворах, к которым относится и морская вода, в литературе практически не освещены. Между тем взаимное влияние ионов и сложные процессы перекрестных взаимодействий могут привести как к усилению координирующей способности ионов, так и ее ослаблению.

Метод ядерной магнитной релаксации позволяет получить наиболее достоверную информацию о числах гидратации ионов в водных растворах электролитов благодаря тому, что он является неразрушающим методом и значения чисел гидратации хорошо согласуются с рентгеновскими данными. Именно по этой причине числа гидратации, полученные из данных по электропроводности или сжимаемости растворов, как правило, меньше, чем значения, вычисленные из правила Гольдшмидта и других соотношений, использующих кристаллографический радиус иона, что показано нами в [10]. Основной причиной является разрушение сетки Н-связей внешним полем или давлением.

Результаты определений координационных чисел с использованием метода ядерной магнитной релаксации в простых однокомпонентных растворах приведены в работах В.И. Чижики [5, 11] и обобщены в [12]. В настоящей работе приведены результаты аналогичных исследований в морской воде и многокомпонентных водных растворах, моделирующих МВ по ионному

* E-mail: melnich@geo.dvgu.ru

составу. Для этого измерена зависимость скорости ядерной магнитной релаксации на протонах ($1/T_1$) от солености (S) в натуральной морской воде, ее эталонных образцах в диапазоне от 0 до 180 ‰ и температурных пределах от 0 до 35 °С, и в растворах искусственной морской воды, приготовленной по различным рецептам, приведенным в [3]. Влияние отдельных компонентов МВ на скорость релаксации оценивалось с использованием метода добавок, т.е. растворением отдельных солей непосредственно в морской воде и последующим сравнением результатов с аналогичными концентрационными зависимостями для однокомпонентных растворов солей.

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения проводили на собранном автором импульсном спектрометре ЯМР, описанном в [13], с погрешностью измерения T_1 , равной 1 %, с доверительной вероятностью 0,95. Способы достижения высокой точности и их обоснование приведены там же.

В качестве эталона МВ использовали стандартный эталонный образец — "Копенгагенская нормальная морская вода" с соленостью 35 ‰ (35 г солей в 1 кг МВ), приготовленная из натуральной МВ с естественным составом, а не водный раствор KCl с электропроводностью, равной электропроводности МВ. Различные значения солености воды получены путем разбавления МВ бидистиллированной водой или выпариванием ее на водяной бане с последующим определением солености (S) весовым способом. Удаление растворенных газов осуществляли с использованием процедуры "замораживание — откачка — размораживание" при помощи вакуумного насоса с прогревом ампулы для удаления абсорбированного на стекле парамагнитного кислорода, с многократным повторением цикла. Такая процедура обеспечивает более высокую степень удаления растворенных газов по сравнению с кипячением или барботированием инертными газами. Растворы готовили весовым способом из дважды перекристаллизованных солей марки "х.ч." и "ч.д.а."

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены кривые концентрационной зависимости скорости релаксации протонов для растворов основных солей морской воды, растворенных в дистиллированной и нормальной морской воде. Наибольшее влияние на скорость релаксации, пропорциональной подвижности молекул воды [12], при одинаковой концентрации оказывают соли магния и кальция, что согласуется с данными аналогичных измерений этим же методом в однокомпонентных растворах других исследователей [14, 15] и хорошо коррелирует с исследованиями вязкости растворов [3]. Последовательность расположения главных ионов морской воды по степени влияния на скорость релаксации соответствует ряду О.Я. Самойлова и сохраняется в широком интервале изменения температур.

На кривых концентрационной зависимости скорости релаксации наблюдаются характерные изломы, причины образования которых обсуждали в [4, 5, 11, 12]. Графики концентрационной зависимости $1/T_1$ для большинства солей, растворенных в нормальной морской воде и дистиллированной, примерно параллельны, за исключением труднорастворимых солей магния и кальция, концентрация которых в морской воде достаточно высока. Однако

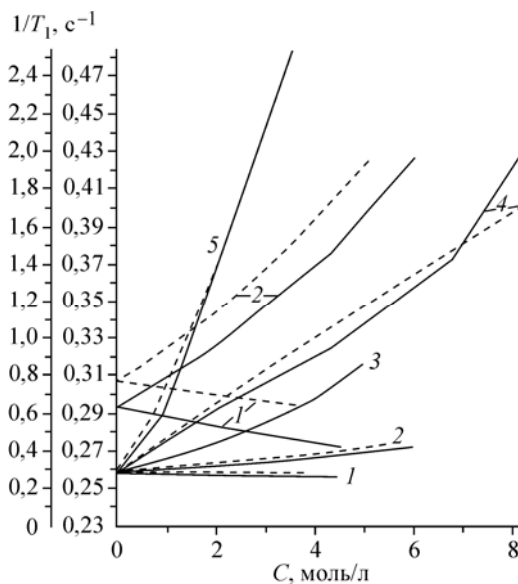


Рис. 1. Зависимость $1/T_1$ от концентрации солей, растворенных в дистиллированной воде (сплошные линии) и нормальной морской воде (штриховые) для дегазированных образцов при 25 °С: 1 — KCl, 2 — NaCl, 3 — CaCl₂, 4 — MgCl₂, 5 — MgSO₄. Графики $1/T_1$ для растворов KCl и NaCl нанесены дважды в разных масштабах

Относительный вклад основных солей МВ в скорость протонной релаксации при 21 °С
(МВ по рецепту Лаймана [3])

Вещество	Концентрация, моль/л	$\Delta T_1^{-1} / T_{10}^{-1}$ на 1 моль	$\Delta T_1^{-1} / T_{10}^{-1}$ в МВ
NaCl	0,4017	9,63	3,87
MgCl ₂	0,0523	66,41	3,47
Na ₂ SO ₄	0,02757	51,94	1,43
CaCl ₂	0,0099	30,37	0,30
KCl	0,0089	-1,67	-0,01
NaHCO ₃	0,0023	29,86	0,07
KBr	0,0008	-3	-0,002
H ₃ BO ₃	0,00042	40	0,02
SrCl ₂	0,00015	45,58	0,007
NaF	0,00007	47,62	0,003
Сумма парциальных вкладов			8,72
Искусственная МВ			9,02
Нормальная МВ			8,36

положение перегибов для концентрационной зависимости $1/T_1$ в растворах солей, растворенных в МВ, смещено в область меньших концентраций относительно их положений в дистиллированной воде.

Результаты подсчета суммы парциальных вкладов в релаксацию протонов морской воды от отдельных солей в соответствии с их концентрацией в морской воде и сравнения их со скоростью релаксации в искусственной и нормальной морской воде (табл. 1) показали, что в температурных областях, типичных для морской воды, правило аддитивности влияния компонентов на скорость релаксации достаточно хорошо выполняется. Отклонение от этого правила наблюдается только при концентрациях выше 1 моль/л и температурах более 50 °С, не свойственных для морской воды в ее естественных условиях. Это же подтверждается и зависимостью скорости релаксации $1/T_1$ для растворов солей, растворенных в морской воде с естественными формами пребывания элементов (штриховые линии на рис. 1).

Две последние строки в табл. 1 соответствуют относительному изменению скорости релаксации в искусственной и естественной морской воде по отношению к дистиллированной.

Несоответствие суммы парциальных вкладов относительных изменений скорости релаксации в многокомпонентном растворе искусственной морской воды и ее эталона (нормальная морская вода), по-видимому, связано с неточным воспроизведением состава искусственной морской воды, а также различием форм пребывания ряда ионов МВ, в особенности соединений магния и кальция, которые могут участвовать в образовании различных комплексов, включая нейтральные, таких как $MgHCO_3^+$, $MgCO_3^0$, $MgSO_4^0$, $CaSO_4^0$, KSO_4^- , $NaSO_4^-$ и др. [16, 17].

На рис. 2 приведены кривые зависимости $1/T_1$ от солёности при различных температурах. Эти данные показывают, что увеличение солёности примерно до 80 ‰ в пробах, из которых удалены растворенные газы, сопровождается практически линейным ростом скорости релаксации. Это связано с тем, что химический состав морской воды представлен преимущественно диамагнитными ионами, уменьшающими подвижность молекул воды в гидратных оболочках. Увеличение содержания парамагнитных ионов в нормальной морской воде даже, например, до пятикратного ее концентрирования недостаточно для изменения T_1 на величину, превосходящую погрешность его определения.

Результаты измерений T_1 для проб морской воды различной солёности, из которых не удалены растворенные газы, показали, что $1/T_1$ протонов не зависит от солёности до 80 ‰. Это обусловлено совместным влиянием двух противоборствующих тенденций. С одной стороны,

Рис. 2. Зависимость скорости протонной спин-решеточной релаксации в МВ от солёности для дегазированных (сплошные линии) и недегазированных (штриховые линии) образцов при различных температурах

скорость релаксации растёт с увеличением концентрации солей, а с другой — она падает вследствие уменьшения равновесной концентрации O_2 при увеличении солёности. Оказалось, что изменение скорости релаксации под воздействием этих двух разнонаправленных факторов одинаково, в результате чего была получена наблюдаемая зависимость.

Важной особенностью данных, представленных на рис. 2, является наличие резкого изменения угла наклона графиков зависимости $1/T_1$ от S в области 80—100 ‰.

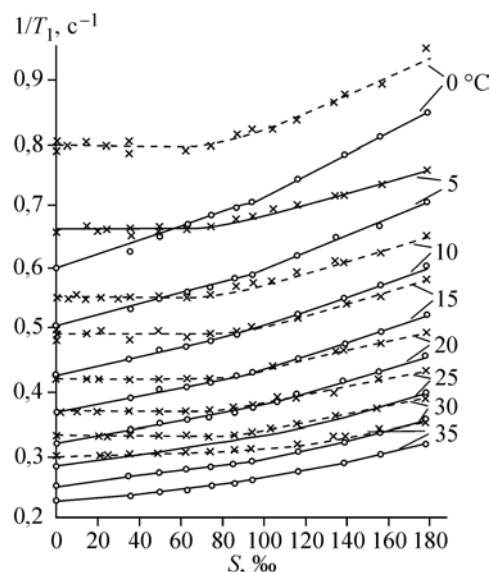
Это изменение обусловлено исчезновением в структуре раствора свободной воды, не возмущённой влиянием ионов. Такая закономерность вытекает непосредственно из теории ядерной магнитной релаксации в водных растворах диамагнитных растворов электролитов [12], в соответствии с которой скорость релаксации может быть представлена уравнением:

$$1/T_1 = \left[1 - \sum_i \frac{m_k n_i v_i}{55,5} \right] C \tau_0 + \sum_i \frac{m_k n_i v_i}{55,5} C \tau_i, \tag{1}$$

где m_k — молярная концентрация; n_i — гидратное число; v_i — число ионов, на которое распадается молекула соли; τ_i и τ_0 — время корреляции, соответствующее подвижности молекул воды в различных подструктурах раствора и чистой воде; C — константа, зависящая от диаметра молекулы воды и коэффициента ее самодиффузии в воде. В соответствии с этим выражением зависимость скорости релаксации от концентрации должна быть линейной до исчезновения в структуре раствора подструктуры с индексом 0 или i , если считать, что τ_i почти не зависит от концентрации [4, 5, 11, 12].

Положение этого перегиба можно вычислить по известным числам гидратации основных ионов морской воды как $C' = \sum n_i \cdot m_i$. Эта сумма представляет собой мольную долю связанных ионами молекул воды. Результаты вычислений представлены в табл. 2. Кратность увеличения солёности относительно 35 ‰ находится как $55,5/C'$, где 55,5 — число молей H_2O в литре. Если предположить, что числа гидратации основных ионов морской воды соответствуют таковым в простых бинарных системах (соль—вода), то положение перегиба, соответствующее кратности 3,92, будет при 137,2 ‰. Смещение экспериментального перегиба в область меньших концентраций может быть обусловлено разрушением сетки водородных связей в результате совместного влияния ионов морской воды и увеличения координирующей способности отдельно взятых ионов.

Если учесть наличие второй гидратной оболочки вокруг анионов и третьей оболочки вокруг многозарядных катионов, помеченных в таблице звездочкой, то сумма связанных ионами молекул воды будет равна 20,45, и вычисленное положение перегиба будет соответствовать средней части наблюдаемого, равного 95 ‰. Таким образом, разрушение сетки водородных связей совместным влиянием ионов морской воды может способствовать увеличению координирующей функции катионов и образованию гидратных оболочек вокруг анионов. Уменьшение крутизны наклона графиков зависимости $1/T_1$ от S с ростом температуры обусловлено уменьшением различий между подвижностью молекул воды в разных подструктурах раствора, а также увеличением скорости обмена молекул воды из гидратных оболочек и области чистого растворителя. На возможность такого обмена указано в [18].



Количество молекул воды в гидратных оболочках основных ионов морской воды с $S = 35 \%$

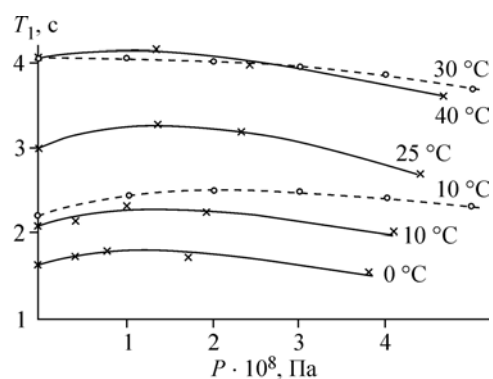
Ион	Концентрация, моль/л	n_1	n_2	n_3	n_Σ	$n_\Sigma m$
Cl^-	0,54587	4	8*		4 (12*)	2,18 (6,55*)
Na^+	0,46702	6	12		18	8,42
Mg^{2+}	0,05334	6	12	36	54	2,88
SO_4^{2-}	0,02823	8	16*	36*	8 (34*)	0,22 (1,69*)
Ca^{2+}	0,01028	6	12	36*	18 (54*)	0,18 (0,55*)
K^+	0,01021	8	16		24	0,24
HCO_3^-	0,002314	8	16*	36*	8 (54*)	0,02 (0,12*)
Br^-	0,0008435	4	8*		4 (12*)	(0,00) (0,01*)
F^-	0,0000684	4	8*		4 (12*)	(0,00) (0*)
Sr^{2+}	0,0000885	8	16	36*	24 (54*)	(0,002) (0,005*)
$\Sigma = 14,17 \rightarrow \Sigma = 20,45$						

Результаты измерений T_1 в зависимости от давления в МВ при температурах 0, 10, 25 и 40 °С представлены на рис. 3. На этом же графике нанесены данные измерений $T_1 = f(P)$ для ДВ, заимствованные из [19]. Из графиков видно, что в МВ так же, как и в ДВ, зависимость $T_1 = f(P)$ имеет максимум, который становится более пологим по мере увеличения температуры. Отличительной особенностью этой зависимости для МВ по сравнению с ДВ является смещение максимума T_1 в сторону меньших давлений: если для ДВ максимум зависимости $T_1 = f(P)$ приходится на область $2\text{—}3 \cdot 10^8$ МПа, то для МВ — $1\text{—}2 \cdot 10^8$ МПа.

Другая отличительная особенность зависимости $T_1 = f(P)$ для МВ — это то, что в ней максимум наблюдается и при более высоких температурах, чем для ДВ. Например, для ДВ максимум исчезает примерно при 25 °С, а при 30 °С T_1 уменьшается с ростом давления во всем диапазоне изменения давлений, в то время как для МВ кривая с максимумом зависимости T_1 от давления наблюдается и при 40 °С.

Полученные результаты можно объяснить, если учесть наличие в структуре жидкой воды молекул воды с более сильными и более слабыми Н-связями (или деформированными в различной степени Н-связями). Наличие максимума для зависимости $T_1 = f(P)$ для ДВ и МВ можно объяснить разрушением участков с "льдоподобной" структурой с ростом давления, что способствует увеличению подвижности молекул воды и, следовательно, величины T_1 . Затем, после разрушения участков "льдоподобной" структуры внешним гидростатическим давлением, вода ведет себя как обычная неассоциированная жидкость, и подвижность ее молекул падает за счет увеличения микротрения между молекулами (T_1 падает).

Смещение максимума зависимости $T_1 = f(P)$ в сторону меньших давлений в МВ относительно ДВ можно объяснить частичным разрушением



структуры воды растворенными солями. Положением этого максимума на оси давлений относительно аналогичного максимума для ДВ указывает на то, что для разрушения "льдоподобных" участков в структуре МВ требуются заметно меньшие энергетические затраты, чем в ДВ.

Следует отметить, что подобная закономерность

Рис. 3. Зависимость T_1 от давления в ДВ (штриховые линии) и МВ (сплошные) при различных температурах

барической зависимости наблюдается также для вязкости воды; при этом минимумы на кривых зависимости относительной вязкости от давления для МВ также смещены в сторону меньших давлений, относительно аналогичных минимумов для ДВ [3]. Почти двукратное различие в положениях максимумов барической зависимости дистиллированной и морской воды легко объяснить тем, что в структуре морской примерно половина молекул воды находится в зонах влияния ионов, о чем свидетельствуют результаты вычислений мольной доли воды, находящейся в гидратных оболочках основных ионов морской воды, представленных в табл. 2.

Сопоставляя результаты исследований зависимости T_1 от солености, температуры и давления в МВ, а также зависимости T_1 от температуры и давления для ДВ и однокомпонентных растворов электролитов и учитывая имеющиеся литературные данные, можно сделать вывод о том, что увеличение всех перечисленных параметров приводит к разрушению тетраэдрической сетки Н-связей, присущей структуре чистой воды при низких температурах и подчеркивает справедливость высказывания Р. Хорна о том, что воздействие солей на структуру воды аналогично воздействию температуры.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Абросимов В.К., Крестов А.Г. и др. Достижения и проблемы сольватации: структурно-термодинамические аспекты. Проблемы химии растворов. – М.: Наука, 1998.
2. Вода: структура, состояние, сольватация. Проблемы химии растворов / Под ред. А.М. Кутепова. – М.: Наука, 2003.
3. Хорн Р. Морская химия. – М.: Мир, 1972.
4. Донец А.В., Чижев В.И. // Журн. физ. химии. – 2005. – **79**, № 6. – С. 1032 – 1036.
5. Чижев В.И. Молекулярная физика и биофизика водных систем. Вып. 1. – Л.: ЛГУ, 1973. – С. 108 – 129.
6. Севрюгин В.А., Загайнов В.М., Каширин Н.В. и др. // Журн. физ. химии. – 1996. – **70**, № 8. – С. 1412 – 1415.
7. Федотова М.В., Тростин В.Н. // Там же. – № 10. – С. 1804 – 1807.
8. Потапов А.А., Пархоменко В.Ю. // Там же. – 1999. – **73**, № 7. – С. 1215 – 1219.
9. Антонченко В.Я., Давыдов А.С., Ильин В.В. Основы физики воды. – Киев.: Наукова думка, 1991.
10. Мельниченко Н.А. // Журн. физ. химии. – 2006. – **80**, № 9. – С. 1 – 7.
11. Чижев В.И. Ядерный магнитный резонанс. Вып. 2. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1968. – С. 5 – 34.
12. Чижев В.И. Ядерная магнитная релаксация. – Л.: Наука, 1991.
13. Мельниченко Н.А. Ядерная магнитная релаксация в морской воде и водных растворах электролитов. – Владивосток: Изд-во ДВГУ, 2002.
14. Воронович А.Н., Лилич А.С., Хрипун М.К. // Журн. теор. эксперим. химии. – 1969. – **5**, № 5. – С. 714 – 715.
15. Воронович А.Н., Лилич А.С., Петухов М.К. // Докл. АН СССР. – 1971. – № 4. – С. 865 – 867.
16. Алексин О.А. Химия океана. – Л.: Гидрометеиздат, 1966.
17. Мартин Д.Ф. Химия моря. – Л.: Гидрометеиздат, 1973.
18. Теплухин А.В. // Изв. АН. Сер. хим. – 1999. – № 5. – С. 852.
19. Hertz H.G. // J. Phys. Chem. – 1969. – **68**, N 3. – P. 324.