

РОСЖЕЛДОР

*Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования*
«Ростовский государственный университет путей сообщения»

На правах рукописи

НАЗДРАЧЕВА Татьяна Федоровна

**ИССЛЕДОВАНИЕ АДсорбционных процессов
на базальных поверхностях каолинита и
монтмориллонита методом
инфракрасной спектроскопии**

Специальность:

1.3.8. Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени

кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук,
профессор **Кочур** Андрей Григорьевич

Ростов-на-Дону
2025

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	4
1 Современные экспериментальные и теоретические методы изучения алюмосиликатов и материалов на их основе.....	10
1.1 Пространственная структура алюмосиликатов.....	11
1.2 Методы экспериментальных исследований.....	17
1.3 Методы квантовой химии и программные комплексы.....	18
1.4 Механические свойства каолинита, монтмориллонита и функциональных материалов на их основе.....	20
2. Методы инфракрасной спектроскопии для исследования глинистых минералов.....	23
2.1 Подготовка образцов.....	23
2.2 Приближения и программы.....	27
2.2.1 Кластерное приближение и его адекватность.....	28
2.2.2 Верификация кластерной модели сравнением с расчётом для бесконечного кристалла.....	30
3 Механизмы увлажнения глинистых минералов с точки зрения ИК-спектроскопии: эксперимент и теория.....	32
3.1 Формирование плёнок воды на базальной поверхности монтмориллонита и каолинита.....	32
3.1.1 Процедура разложения ИК-спектров многокомпонентных образцов по базисному набору спектров.....	34
3.1.2 Экспериментальные ИК-спектры увлажнённых каолинита и монтмориллонита.....	35
3.2 Моделирование формирования плёнок воды на базальных поверхностях каолинита в кластерной модели.....	42
3.2.1 Влияние адсорбции на геометрию молекулы воды.....	44
3.2.2 Моделирование инфракрасного спектра в области от 2500 до 4500 см ⁻¹ ...	49

4 Механизм формирования плёнок воды в увлажнённой смеси каолинита и монтмориллонита по их ИК-спектрам.....	57
4.1 Формирование плёнок воды на частицах каолинита, монтмориллонита и их смеси по мере роста их влажности.....	57
4.2 Состав увлажнённых образцов каолинита и монтмориллонита	59
4.3 Особенности формирования плёнок воды в увлажнённой смеси каолинита и монтмориллонита.....	62
5 Механизм формирования сольватных оболочек ионов Na^+ и Cl^- в водных растворах хлорида натрия.....	73
5.1 Метод учёта корреляций в рамках теории функционала плотности и оптимизация базисного набора.....	73
5.2 Выбор размера кластера воды.....	75
5.3 Влияние изомерии кластера на форму спектра.....	77
6 Формы полос ИК-спектра увлажнённого солевыми растворами каолинита.....	85
6.1 Динамика изменения влажности каолинита на воздухе.....	86
6.2 ИК-спектры каолинита, увлажнённого растворами хлорида натрия и высушенного после.....	91
6.3 Расчёт инфракрасных спектров воды и водных растворов хлорида натрия.....	95
6.4 Влияние сольватации и адсорбции на форму спектров увлажнённого каолинита.....	99
Заключение.....	103
Список литературы.....	106
Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации.....	114
Приложение Б. Список сокращений, обозначений и единиц измерения.....	115

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Экспериментальные и теоретические исследования свойств как сухих, так и увлажнённых каолинита и монтмориллонита - широко известных слоистых алюмосиликатов обладающих способностью сорбировать простые молекулы - представляет собой значимую задачу в области физики конденсированного состояния и химии твёрдого тела. Эти алюмосиликаты используются в качестве наполнителей для полимерных нанокомпозитов [1] и лакокрасочных материалов [2], а также как высокоэффективные сорбенты [3]. Интерес к модифицированным алюмосиликатам для катализа и сенсоров [4–6] стимулирует изучение их поверхностных свойств. Каолинит и монтмориллонит используются как наполнители для улучшения механических, барьерных и антибактериальных свойств полимеров в аэрокосмической отрасли и биоинженерии [1, 7–8]. Алюмосиликаты применяются как сорбенты тяжёлых металлов и радионуклидов [3, 9], а также как компоненты барьеров для захоронения радиоактивных отходов. Их эффективность зависит от взаимодействия с растворами, включая ионы Na^+ и Cl^- [9]. Алюмосиликаты, кроме того, играют важную роль в качестве сырья для производства цемента и керамики [10, 11]. Их свойства являются ключевым фактором, влияющим на прочность глинистых грунтов [12], в том числе для прочности земляного полотна для железных дорог.

Процесс увлажнения глинистых минералов представляет собой ключевой фактор, коренным образом изменяющий их структурно-механические и физико-химические характеристики. Это фундаментальное взаимодействие воды с высокоактивной поверхностью глинистых частиц и их межслоевыми пространствами в настоящее время является предметом интенсивных комплексных исследований, использующих широкий арсенал современных методов. Интерес к подобным исследованиям обусловлен разнообразием применения полученных данных, включая вопросы строительства, создание керамических изделий и решение экологических проблем.

Особую важность для прикладных задач, например, в строительстве и инженерной геологии, имеют специфические параметры, количественно описывающие изменение физических свойств конденсированных алюмосиликатов в зависимости от внешних условий их нахождения, в частности и прогнозирование изменения при этом их механических свойств при их увлажнении. Важными параметрами этих алюмосиликатов являются

- **предел пластичности** (W_P , Предел раскатывания): Эта критическая влажность (%) маркирует границу перехода грунта из хрупкого твёрдого состояния в пластичное, когда он способен деформироваться под нагрузкой без разрыва сплошности, сохраняя приданную форму.

- **предел текучести** (W_L): Эта критическая влажность (%) соответствует границе перехода материала из пластичного состояния в вязко-текучее, когда грунт под действием собственного веса или минимального усилия начинает течь, теряя способность сохранять форму. Значения этих пределов (вместе с вычисляемым на их основе числом пластичности, $W_L - W_P$) являются ключевыми индикаторами для классификации грунтов, оценки их пригодности в качестве оснований, предсказания их поведения при изменении влажностного режима и проектирования земляных сооружений.

Необходима новая методика, основанная на спектральном анализе, в частности с применением инфракрасных спектров для определения пластических характеристики алюмосиликатных материалов, по сравнению со стандартными методикам определения пластических характеристик по ГОСТ.

Цель: выявить с применением инфракрасных спектров и теоретически моделировать физические механизмы изменения свойств природных слоистых алюмосиликатов под воздействием воды и растворов солей.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи:**

- 1) определить чувствительность структуры инфракрасных спектров моно- и полиминеральных слоистых алюмосиликатов к изменению степени их увлажнённости;

2) в рамках теории функционала плотности теоретически описать механизмы адсорбции молекул воды и хлорида натрия на базальных поверхностях модельных алюмосиликатов;

3) выявить роль воды формирования пластических свойств слоистых алюмосиликатов и определить способы размещения адсорбированных молекул воды на их базальных поверхностях;

4) объяснить трансформацию инфракрасных спектров при формировании слоёв воды на базальных поверхностях каолинита, монтмориллонита и их смеси;

5) определить механизмы взаимодействия сольватных оболочек ионов Na^+ и Cl^- в растворах хлорида натрия, увлажняющих каолинит;

6) выявить возможность определения порога пластичности и текучести увлажнённого растворами хлорида натрия каолинита по форме полос его инфракрасного спектра;

7) показать возможность применения инфракрасных спектров природных слоистых алюмосиликатов для определения их состояния в естественном процессе их взаимодействия с водой и растворами солей.

Объекты исследования:

- каолинит и монтмориллонит, и их смесь в сухом состоянии;
- каолинит и монтмориллонит, и их смесь после увлажнения водой;
- каолинит после увлажнения водными растворами хлорида натрия различных концентраций.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1) методом инфракрасной спектроскопии установлена корреляция между структурно-фазовым состоянием и строением слоистых алюмосиликатов различной влажности и положением наиболее интенсивных полос поглощения их ИК-спектров, относящихся к валентным и деформационным колебаниям групп Si-O и O-H;

2) показано, что ИК-спектры каолинита, монтмориллонита и их смеси несут информацию о пределах их пластичности и текучести;

3) выявлено влияние увлажняющего раствора хлорида натрия на форму полос ИК-спектра увлажнённого каолинита и установлено, что осаждение NaCl на поверхности его частиц приводит к росту взаимодействия гидроксильных групп каолинита и молекул NaCl, что проявляется в росте пиковых интенсивностей полос растяжения гидроксильных групп;

4) теоретическими методами определены электронная и пространственная структуры модельных кластеров базальных поверхностей алюмосиликатов, а также рассчитаны формы полос их ИК-спектров и установлено, что с ростом концентрации хлорида натрия молекулы воды, адсорбированные на базальных поверхностях каолинита, стремятся сформировать сольватные оболочки ионов Na^+ и Cl^- ;

Теоретическая значимость полученной новой информации о механизмах увлажнения и адсорбирования в слоистых алюмосиликатах имеет важное значение для теории физики конденсированного состояния, так как обнаруженные механизмы и кинетические закономерности развивают фундаментальные представления о процессах, протекающих на поверхности частиц слоистых алюмосиликатов в переходных состояниях, и выявляют фундаментальную взаимосвязь между электронной структурой слоистых алюмосиликатов и их макроскопическими свойствами. Развитые подходы могут быть использованы при изучении механизмов адсорбции и в других подобных системах.

Практическая значимость полученных результатов заключается в возможности их использования как физической основы для создания новых перспективных слоисто-силикатных наполнителей полимерных нанокомпозитов с улучшенными эксплуатационными характеристиками для нужд аэрокосмической отрасли, биоинженерии, строительства и других высокотехнологичных отраслей промышленности.

Предложенный метод спектроскопического анализа физических свойств алюмосиликатов может являться эффективной альтернативой стандартным методикам определения пластических характеристик алюмосиликатных материалов. По результатам проведённых исследований получен патент РФ (регистрационный номер RU 2021664527 от 30.09.2021).

Достоверность научных положений, результатов и выводов подтверждается используемыми теоретическими представлениями, опирающимися на современные методы квантовой химии, реализованными в апробированном лицензионном пакете программ FireFly версии 4820 и соответствием результатов расчёта результатам экспериментальных измерений, а также результатам, полученными независимо другими теоретическими методами. Достоверность полученных экспериментальных данных базируется на использовании регулярно поверяемого оборудования лаборатории «Испытания и мониторинг в гражданском и транспортном строительстве», входящей в состав объединённого научно-исследовательского и испытательного центра научно-исследовательской части федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ростовский государственный университет путей сообщения».

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Увеличение влажности каолинита и монтмориллонита сопровождается сдвигом максимума полосы валентных колебаний в сторону меньших частот и ростом интенсивности в инфракрасном спектре воды, хемосорбированной на базальных поверхностях минералов, что обусловлено образованием химической связи с молекулами воды и ведёт к увеличению количества осцилляторов и их эффективных масс.
2. Экспериментальные инфракрасные спектры увлажнённых каолинита, монтмориллонита и их смеси могут быть использованы для определения пределов их пластичности и текучести по положениям точек

изменения наклона и максимумов на зависимостях от влажности вкладов базисных спектров воды, стандартно увлажнённых и сухих минералов.

3. Изменение относительных долей молекул воды в составе взаимодействующих и не взаимодействующих сольватных оболочек в водных растворах хлорида натрия приводит в их инфракрасных спектрах к сужению полосы валентных колебаний воды и сдвигу её максимума в сторону больших частот при увеличении концентрации соли.

4. Увлажнение каолинита раствором NaCl и происходящая при этом сольватация ионов соли затрудняют адсорбцию молекул воды на базальных поверхностях, а в ИК-спектрах при увлажнении растворами хлорида натрия проявляется в зависящих от его концентрации сдвигах полос либрационных и валентных колебаний молекул воды.

Публикации автора. По теме диссертации имеется 7 публикаций, среди которых 6 статей в рецензируемых зарубежных и российских научных изданиях, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ и входящих в базы Scopus и Web of Science, 1 статья - в сборниках трудов всероссийских конференций, а также 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

1 Современные экспериментальные и теоретические методы изучения алюмосиликатов и материалов на их основе (литературный обзор)

Алюмосиликатные минералы представляют собой распространённые осадочные породы, образованные высокодисперсными частицами, крупными фрагментами первичных пород, водой и различными примесями. Эти материалы относятся к гидрофильным коллоидам и содержат значительное количество воды, часть которой находится в виде тонких прослоек, разделяющих набухшие твёрдые частицы. Повышенное содержание влаги приводит к утолщению жидких слоёв, которые разделяют дисперсные частицы, что, в свою очередь, негативно сказывается на прочности минералов. В ходе взаимодействия частиц минерала с водой происходит ряд процессов, способствующих образованию коагуляционных структур, которые изменяют механические и другие свойства, как минерала, так и воды в нём [13 - 15].

Процесс увлажнения глинистых грунтов обладает фундаментальными особенностями, которые напрямую обусловлены уникальными физико-химическими свойствами составляющих их глинистых минералов, такими как высокая удельная поверхность, слоистая структура и ионно-обменная способность [16]. Эти свойства кардинальным образом влияют на поведение грунтов при контакте с водой, что, в свою очередь, является определяющим фактором для их применения в качестве ключевых строительных компонентов при возведении земляного полотна автомобильных и железных дорог, а также других ответственных грунтовых конструкций (дамбы, насыпи, основания фундаментов). При этом прочностные параметры и другие критически важные геотехнические характеристики грунтов, содержащих глинистые компоненты, демонстрируют выраженную зависимость не только от текущего уровня влажности, но и от предыстории его изменения – явление, известное как гистерезис влажности или зависимость от пути увлажнения/высушивания [17]. Значимой инженерной проблемой, неразрывно связанной с особенностями увлажнения глинистых грунтов, повсеместно используемых в строительстве,

является их выраженная склонность к значительному набуханию (увеличению объёма) при увеличении влажности. Деградация и повреждение земляных конструкций, вызванные этим набуханием грунта, влекут за собой существенные финансовые затраты на ремонт и поддержание работоспособности искусственных сооружений на протяжении всего срока их эксплуатации [18]. Параллельно, глубокое понимание характеристик увлажнения глинистых минералов играет ключевую роль не только в геотехнике, но и в совершенно иной сфере – производстве керамических изделий различного назначения (от строительной керамики до тонкой фарфоро-фаянсовой посуды и технической керамики), где контроль за адсорбцией и удалением воды на стадиях формования и сушки напрямую влияет на качество и свойства конечного продукта [19]. Наконец, важность фундаментальных исследований процессов адсорбции воды глинистыми частицами становится особенно очевидной в широком контексте экологических задач: глинистые минералы являются основным компонентом минеральной пыли, а аэрозоли такой пыли вносят огромный вклад (до 45 % и более) в общую аэрозольную нагрузку в атмосфере Земли, существенно влияя на климат, качество воздуха и здоровье человека, причём их поведение тесно связано с их гигроскопичностью [20].

Глинистые минералы критически влияют на механические свойства грунтов. Их увлажнение изменяет пределы пластичности и текучести, что напрямую связано с устойчивостью дорожных оснований, фундаментов и других сооружений [12, 17–18]. Традиционные методы определения этих параметров (например, ГОСТ) трудоёмки и субъективны. Разработка экспресс-метода на основе ИК-спектроскопии, как предложено в диссертации, решает эту проблему.

1.1 Пространственная структура алюмосиликатов

Каолинитовые глины относительно набухают слабо в воде: они увеличиваются в объёме на 20 - 25 %. Каолинитовая группа объединяет минералы, имеющие состав $Al_2O_3 \times 2SiO_2 \times nH_2O$, где $n=2$ или 4. Типичный представитель этой группы каолинит $Al_2O_3 \times 2SiO_2 \times 2H_2O$ содержит 46,5 % –

SiO_2 , 39,5 % – Al_2O_3 и 14 % – H_2O . Каолин представляет собой алюмосиликат, который образуется в результате выветривания горных пород и в основном состоит из каолинита. В своём чистом виде каолины имеют белый цвет, иногда с кремовыми, розоватыми или серыми оттенками. Отдельные кристаллы имеют форму чешуек или пластинок.

В отличие от каолиновых глин, монтмориллонитовые глины сильно набухают в воде: увеличиваются в объёме в 10 - 12 раз), и при этом они весьма пластичны. Монтмориллонит имеет состав $\text{Al}_2\text{O}_3 \times 4\text{SiO}_2 \times n\text{H}_2\text{O}$. Вода беспрепятственно проникает между слоями монтмориллонита, вызывая их расхождение в направлении, перпендикулярном поверхности слоёв. Это делает решётку монтмориллонита более хрупкой по сравнению с каолинитом.

Основными элементами структуры глинистых материалов являются сетки, построенные из кремнекислородных тетраэдров и алюмокислородно-гидроксильных октаэдров. Соединяясь друг с другом, эти сетки образуют структурные слои, которые могут быть одноэтажными, то есть в слое находится одна октаэдрическая сетка, двухэтажными, которых одна тетраэдрическая и одна октаэдрическая сетки, трёхэтажными, где одна тетраэдрическая и две октаэдрические сетки. Слои, накладываясь друг на друга, образуют так называемые пакеты.

Все глинистые минералы по кристаллохимическим характеристикам их поверхности делятся на две основные категории [21]. Первая категория включает монтмориллонит и гидрослюда, которые обладают электрически неуравновешенными решётками вследствие изоморфных замещений ионов кремния или алюминия в сетках так называемыми обменными ионами, такими как ионы железа или магния. Изоморфными являются вещества, очень близкие по структуре, но имеющие различный элементный состав. Электрический заряд, возникший в результате таких замещений, компенсируется такими ионами как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ или K^+ , которые располагаются в межслоевом пространстве.

Необменные ионы обычно располагается между пакетами и связаны ионной связью с базальными кислородами противоположных тетраэдрических сеток.

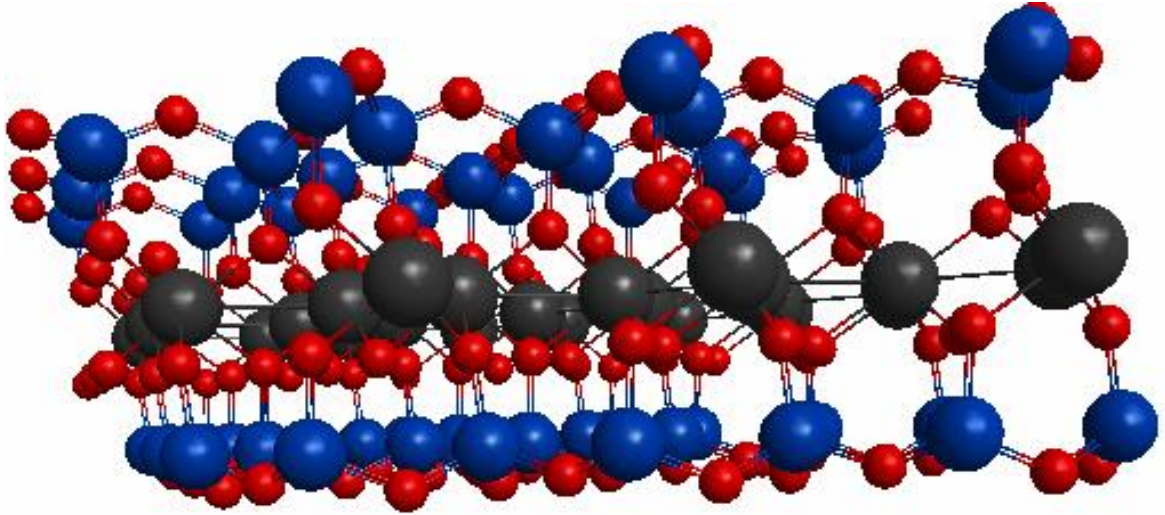


Рисунок 1.1 - Пространственное распределение атомов в монтмориллоните,
где \bullet — Si, \bullet — Al, \bullet — O.

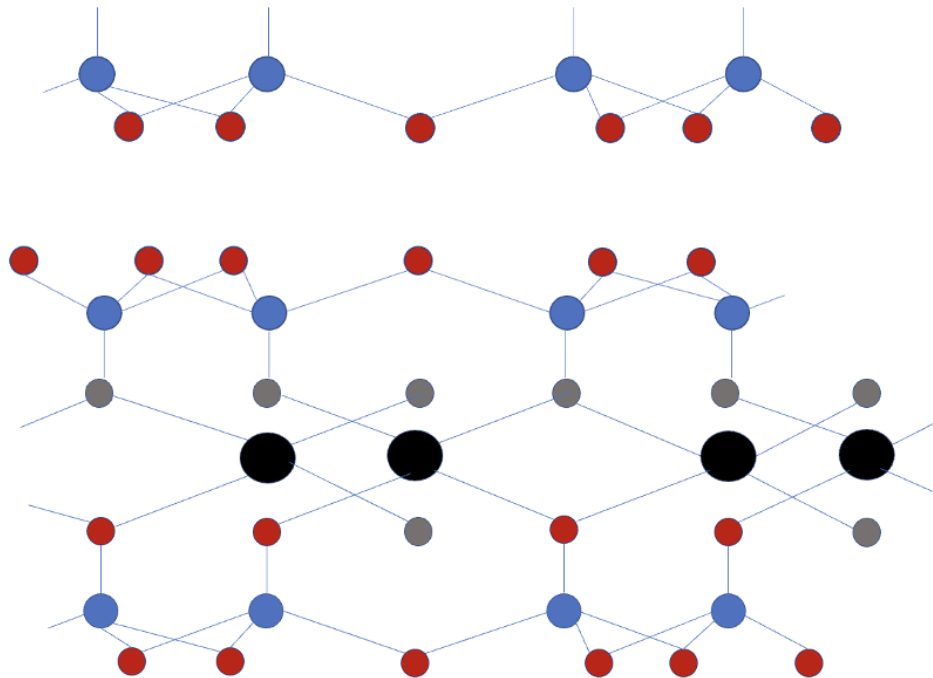


Рисунок 1.2 - Структура монтмориллонита, где \bullet — Si, \bullet — Al, \bullet — O, \bullet — OH.

В пространственной структуре распределения атомов в монтмориллоните (рисунок 1.1) отдельный элемент базальных поверхностей этого минерала состоит (рисунок 1.2) из ионов кислорода, образующих тетраэдрические сетки, сформированные за счёт соединения вершин оснований тетраэдров. В центре одиночного тетраэдра располагается ион кремния Si^{4+} , находящийся на равном расстоянии от четырёх ионов кислорода. Толщина монотетраэдрического слоя составляет 0,49 нм. Тетраэдры ориентированы таким образом, что их вершины направлены в одну сторону, а основания находятся в одной плоскости.

Структура минералов монтмориллонитовой группы имеет трёхслойную кристаллическую структуру, состоящую из двух тетраэдрических сеток, между которыми располагается одна октаэдрическая. Обе базальные поверхности этого пакета образованы ионами кислорода, при этом кислородная поверхность одного пакета контактирует с аналогичной поверхностью другого. Это взаимодействие происходит благодаря ван-дер-ваальсовым силам, энергия которого составляет не более 8 - 12 кДж/моль. В результате пакеты в монтмориллонитовой решётке связаны значительно слабее, чем в решётке каолинита. Вода и другие полярные жидкости проникают между пакетами монтмориллонита и раздвигают их, легко расщепляя решётку. Это приводит к более сильному набуханию монтмориллонитовых глин по сравнению с каолинитовыми.

Межплоскостное (межпакетное) расстояние в монтмориллоните отличается большей вариабельностью по сравнению с каолинитом. В зависимости от содержания влаги в глине и от природы обменных катионов, это расстояние может изменяться от 0,96 нм до 1,4 нм в сухом состоянии и вплоть до полной потери связи между слоями при значительном водонасыщении и наличии натриевых катионов.

Таким образом, в монтмориллоните активны как внешние базальные, так и внутренние межслоевые поверхности.

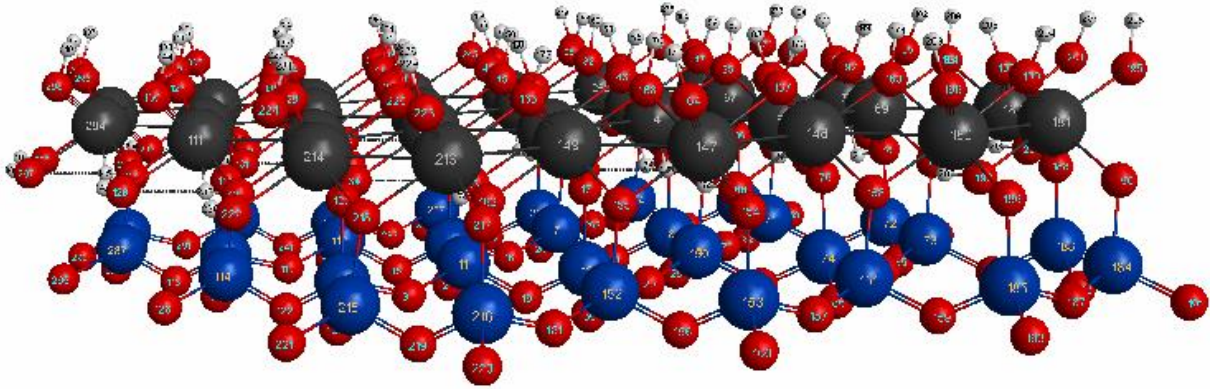


Рисунок 1.3 - Пространственное распределение атомов в каолините,
где \bullet — Si, \bullet — Al, \bullet — O, \bullet — H.

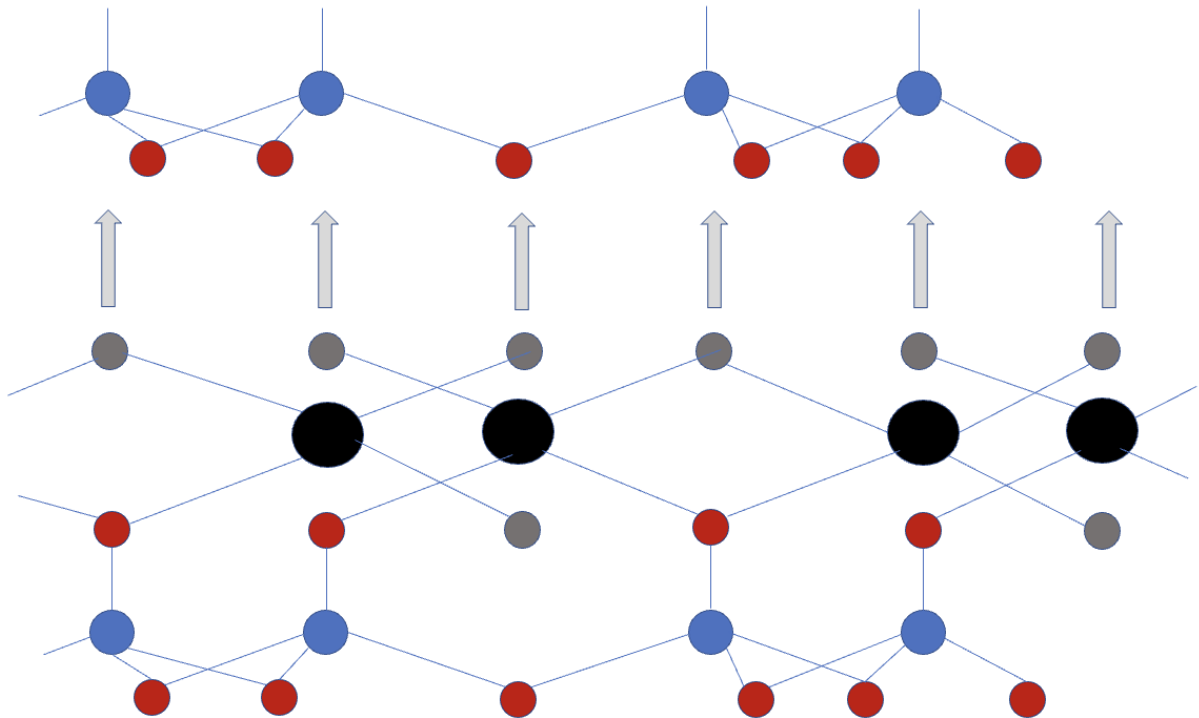


Рисунок 1.4 - Структура каолинита, где \bullet — Si, \bullet — Al, \bullet — O, \bullet — OH,
а стрелками показаны водородные связи.

В целом удельная активная поверхность монтмориллонита в несколько раз превышает таковую у каолинита, достигая 700 - 800 м²/г. Избыточные отрицательные заряды в кристаллической решётке монтмориллонита

нейтрализуются за счёт катионов, которые адсорбируются на внешних и внутренних поверхностях пакетов, а также на структурных дефектах.

Минералы группы каолинита не имеют изоморфных замещений, и их решётки сохраняют электрическую нейтральность. Противоположные базальные поверхности в пространственной структуре распределения атомов в каолините (рисунок 1.3) различаются: одна поверхность представляет собой сетку из тетраэдров SiO_4 , а другая – сетку, состоящую из октаэдров AlO_6 , в состав которых входят ориентированные наружу гидроксильные группы OH^+ . В сетке, образованной октаэдрами AlO_6 , сочленёнными своими боковыми рёбрами (рисунок 1.4), в вершинах которых находятся гидроксильные группы или мостиковые ионы кислорода, а в центрах расположены ионы алюминия на равных расстояниях от ионов кислорода.

Двухслойные пакеты решётки каолинита, которые формируются из тетраэдрической и октаэдрической сеток или состоят из одного слоя тетраэдров и одного слоя октаэдров. Каждый пакет ограничен двумя базальными поверхностями: на одной из них располагаются гидроксильные группы OH^+ , а на другой - ионы кислорода O^{2-} , и обычно пакет электронейтральный. Связь между слоями в пакете достаточно прочная, что обусловлено взаимодействием между группами OH и атомами кислорода через водородные связи. Такая же связь, энергия которой находится в диапазоне от 34 кДж/моль до 42 кДж/моль, скрепляет отдельные пакеты между собой.

Межпакетное (межплоскостное) расстояние находится в узком диапазоне от 0,71 нм до 0,72 нм, что свидетельствует о достаточно сильной связи между пакетами. Вследствие такой связи между пакетами внутренние поверхности слоёв пакетов не могут взаимодействовать с водной средой и участвовать в обменных реакциях. Внешние базальные поверхности частиц каолинита также характеризуются низкой активностью. Наиболее активными зонами каолинита являются участки с нарушениями кристаллической решётки.

Увлажнение алюмосиликатов часто происходит в солевых растворах, как в естественных условиях, так и в рамках биологических, геохимических и промышленных процессов, а также при разработке новых функциональных материалов с их участием [22 - 25]. В процессе увлажнения на базальных поверхностях частиц алюмосиликатов происходит адсорбция ионов, составляющих эти растворы. Понимание и прогнозирование свойств адсорбированных ионов имеет принципиальное значение и представляет существенный научный интерес. Исследование адсорбции ионов на базальных поверхностях глинистых частиц этих минералов представляет собой сложную задачу, связанную с выявлением и определением особенностей образования водородных связей в присутствии ионов соли [26].

1.2 Методы экспериментальных исследований

Предел пластичности, называемый также пределом раскатывания, для рассматриваемых глинистых минералов следует определять по ГОСТ'у как влажность пасты, приготовленной из исследуемого грунта, при которой паста, раскатываемая в жгут, начинает трескаться и распадаться на кусочки определённой длины. Такой метод определения предела пластичности является довольно трудоёмким, сложным и долгим. Подготовленную грунтовую пасту тщательно перемешивают, берут небольшой кусочек и раскатывают ладонью на стеклянной или пластмассовой пластинке до образования жгута диаметром 3 мм. Если при этой толщине жгут сохраняет связность и пластичность, его собирают в комок и вновь раскатывают до образования жгута диаметром 3 мм. Раскатывать следует, слегка нажимая на жгут, длина жгута не должна превышать ширины ладони, и продолжают до тех пор, пока жгут не начнёт распадаться по поперечным трещинам на кусочки длиной от 3 до 10 мм. Кусочки распадающихся жгутов собирают в стаканчик, накрываемый крышкой и только тогда, когда масса грунта в стаканчике достигнет 10 - 15 г, определяют влажность находящейся в стаканчике пасты в соответствии с действующими в ГОСТе регламентами.

Особенности в поведении диэлектрических свойств при формировании слоя молекул воды на поверхности глинистых частиц ранее регистрировались резонансными методами измерений в СВЧ диапазоне [27]. Диэлектрические свойства увлажнённых глин определяются свойствами поверхностно связанной и свободной воды.

При изучении свойств минералов используется метод ИК-спектроскопии, который не только позволяет изучать электронную и пространственную структуру увлажнённых минералов, но и проводить количественный анализ минералогического состава почв [28, 29]. Результаты исследования ИК-спектров глинистых грунтов позволяют изучать широкий спектр механических свойств, включая пластические свойства и характеристики усадки и растяжения [30].

Таким образом, ИК-спектроскопия является быстрым, экономичным, простым и неразрушающим методом анализа, заслуживающим широкого использования и в исследовании алюмосиликатов. Прогресс в совершенствовании конструкции спектрометров значительно расширил сферу их применения для этих целей. Современные ИК-спектрометры обеспечивают высокую чувствительность, быстрый сбор данных, высокую спектральную точность и воспроизводимость результатов.

ИК-спектроскопия слоистых силикатов чувствительна к их химическому составу, изоморфным замещениям и структурным изменениям. Поглощение ИК-излучения слоистыми силикатами зависит от атомных масс, а также длин и прочностей межатомных связей в структурах этих минералов, от пространственной и точечной симметрии кристаллов. Это делает инфракрасную спектроскопию одним из наиболее информативных методов анализа минерального состава и кристаллохимических особенностей материалов.

1.3 Методы квантовой химии и программные комплексы

Использованное нами приближение теории функционала плотности (ТФП) базируется на использовании при расчёте электронной структуры N -частичной системы не многоэлектронной волновой функции системы, как, например, в

методе Хартри - Фока, а распределения её электронной плотности. Это позволяет существенно упростить вычисления, поскольку распределение электронной плотности зависит не от $3N$, а всего от трёх пространственных координат. Для учёта нелокального обменного взаимодействия приходится, однако, вводить дополнительный, так называемый обменно-корреляционный потенциал. Для применения ТФП в расчётах реальных систем важным является правильный выбор приближения для аппроксимации обменно-корреляционного потенциала.

Расчёт электронной структуры в рамках ТФП может быть существенно упрощён введением в модель псевдопотенциала, которая учитывает тот факт, что электроны, находящиеся на сильно связанных заполненных электронных оболочках атомов, практически не изменяют своё состояние при взаимодействии с другими атомами. Таким образом, возможно разделение электронов на валентные, волновые функции которых определяются в ходе расчёта, и остовные, описываемые эффективным псевдопотенциалом. При конструировании псевдопотенциалов обычно накладывается условие соответствия волновых функций валентных электронов изолированного атома, рассчитанных в полноэлектронном и псевдопотенциальном представлениях.

Механизмы взаимодействия в системе каолинит– H_2O – NaCl на атомном уровне изучались экспериментальными и теоретическими методами и широко обсуждены в литературе. Авторы работы [31] исследовали механизмы увлажнения каолинита методами ИК-спектроскопии и ТФП. Моделирование показало, что молекулы H_2O преимущественно адсорбируются гидроксильной поверхностью каолинита. Наиболее энергетически выгодным положением молекулы воды является активный центр, образованный тремя атомами водорода. На поверхности силоксана, обладающей меньшей гидрофильностью, образуется химическая связь между атомами водорода молекул H_2O и двумя поверхностными атомами кислорода. Расчёты энергий адсорбции молекул воды на базальных поверхностях каолинита методами ТФП и молекулярной динамики (МД) проведены в работах [32, 33], в которых проведённое моделирование

подтвердило, что гидратация гидроксильной базальной поверхности каолинита энергетически более выгодна, чем силоксановой поверхности.

1.4 Механические свойства каолинита, монтмориллонита и функциональных материалов на их основе

Результаты исследований материалов на основе каолинита или монтмориллонита, проведённых до 2018 года обобщены в работе [34], где отмечается, что многие глинистые минералы взаимодействуют с молекулами воды посредством ионно-дипольных и водородных связей. Базальные силоксановые поверхности глинистых минералов могут быть как гидрофобными, так и гидрофильными в зависимости от степени изоморфного замещения и природы обменных катионов. Исследования в работе [35] подтвердили идею о том, что главную роль в адсорбции воды минералами должны играть поверхностные дефекты, такие как ступеньки, трещины, траншеи или другие дефекты; это повышает актуальность изучения вклада боковых поверхностей глинистых частиц в их адсорбционный потенциал.

Моделирование увлажнения методом ТФП для базальной поверхности каолинита (001) дало энергию адсорбции 0,57 эВ [32]. Увлажнение каолинита исследовано методами ТФП и МД и в работе [33]. Проведённые исследования показали, что на гидрофильной поверхности каолинита может постепенно образовываться до трёх слоёв молекул воды. Толщина гидратной плёнки при этом составляет от 8 до 10 Å. Методом ТФП было установлено, что при низкой увлажнённости, когда все молекулы воды находятся вблизи базальных поверхностей каолинита, расстояние O – H в молекулах воды изменяется в среднем не значительно, а валентный угол в зависимости от влажности может изменяться в пределах от 102,1° до 105,4° [36].

В работе [37] изучена адсорбция молекул воды Na-монтмориллонитом, который является глинистым минералом, обладающим большой площадью поверхности и высокой способностью к катионному обмену, в котором происходит изоморфное замещение ионов Al^{3+} ионами Mg^{2+} и стабилизация

структуры межслоевыми ионами Na^+ . В работе [37] методом ТФП была исследована адсорбция молекул воды на базальной (001) и краевой (010) поверхностях и получено, что молекулы воды адсорбируются на базальной поверхности (001) преимущественно за счёт электростатического взаимодействия с катионами Na^+ . На краевой поверхности (010) адсорбция происходит за счёт водородных связей между водой и поверхностными группами OH или OH_2 . Энергия адсорбции молекулы воды на краевой поверхности (010) оказалась выше, чем на базальной поверхности (001). Адсорбция на базальной поверхности (001) была исследована в разных точках. Оказалось, что рассчитанные энергии адсорбции для разных точек на базальной поверхности находятся в диапазоне от 0,26 до 0,65 эВ. Точки адсорбции с высокими энергиями адсорбции располагались вокруг ионов Na^+ , а точки с малой энергией адсорбции располагались в кольцах из шести атомов кислорода в отсутствие Na^+ . Молекулы свободной воды, рассчитанные с использованием оптимизации геометрии, до адсорбции имели длину связи 0,98 Å и валентный угол 104,5°. После адсорбции на поверхности (001) длина связей О-Н существенно не изменилась, а валентный угол Н-О-Н увеличился вблизи иона Na^+ до среднего значения 105,8°, что свидетельствовало об уменьшении сил межатомного взаимодействия в воде в результате взаимодействия с поверхностью глинистых частиц.

В работе [38] измерены ИК-спектры солевых растворов в ближней инфракрасной области. Установлена зависимость спектров от температуры и солёности растворов [38]. Результаты рамановского спектроскопического исследования [39] показали значительное снижение способности NaCl разрушать структуру воды при повышении температуры.

Растворённые соли, взаимодействуя с молекулами воды, изменяют ИК-спектр воды, что создаёт предпосылки для анализа состава и кластерной структуры растворов. Факторный анализ ИК-спектров водных растворов бинарных неорганических солей NaI , NaCl , CaCl_2 и BaCl_2 показал, что все растворы солей состоят из кластеров двух типов: кластеров чистой воды и

гидратированных ионов солей [40]. При этом взаимодействие молекул NaCl и KCl с водой могут вызывать сдвиги пиков спектров поглощения в зависимости от свойств ионов солей [41]. Это делает спектроскопические методы перспективными для качественного анализа состава растворов и количественного определения концентрации солей. Определение концентраций растворённых солей и химических соединений в водных растворах очень важно для характеристики растворов, используемых в прикладных целях.

Многофакторный анализ позволил идентифицировать по ИК-спектрам растворы NaCl, KCl, NaBr и KBr, а также проводить их одновременное количественное определение [42]. На основе ATR-FTIR-анализа (*Attenuated Total Reflectance – Fourier Transform Infrared*) полос валентной моды колебаний ОН растворов неорганических солей и органических соединений в воде [43] было высказано предположение, что вода содержит ансамбль из четырёх различных субпопуляций молекул с разными водородными связями, а экспериментально оценённый относительный вклад этих компонентов зависит от вида и концентрации растворённого вещества. Таким образом, метод инфракрасной спектроскопии в сочетании с многомерным регрессионным анализом является эффективным методом измерения концентраций компонентов растворов [44].

2 Методы инфракрасной спектроскопии для исследования глинистых минералов

Как следует из литературного обзора, метод инфракрасной спектроскопии (ИК-спектроскопия) позволяет определять частоты колебаний атомов, молекул и молекулярных фрагментов в конденсированных средах в их различных агрегатных состояниях и является мощным аналитическим методом, позволяющим исследовать их состав и строение разнообразных материалов.

Далее здесь при исследовании процессов увлажнения глинистых минералов водой и/или растворами хлорида натрия будут получены ИК-спектры увлажнённых минералов каолинита и монтмориллонита и выявлены механизмы, приводящие к изменениям в их ИК-спектрах в зависимости от степени увлажнения образцов и концентрации хлорида натрия в увлажняющих растворах.

2.1 Подготовка образцов

Исследование ИК-спектров выполнено методом нарушенного полного внутреннего отражения с применением ИК-Фурье спектрометра Alpha (Bruker Optik GmbH, Ettlingen, Germany). Инфракрасные спектры сняты в среднем инфракрасном диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} с использованием программного обеспечения OPUS (Bruker Optics GmbH, Ettlingen, Germany). Съёмка инфракрасных спектров выполнена с использованием модуля Alpha-E. ИК-спектры усреднялись по 50 сканам с разрешением 2 см^{-1} . Спектры снимались с естественных поверхностей образцов, помещённых на поверхность кристалла ZnSe площадью 19,6 мм^2 . Образцы минералов получены от The Clay Minerals Society (http://www.clays.org/sourceclays_data.html). По данным поставщика материалов, каолинит KGa-1b имеет удельную площадь поверхности 10.05 $\text{м}^2/\text{г}$, а монтмориллонит STx-1b – 83.79 $\text{м}^2/\text{г}$.

Свойства и минеральный состав KGa-1b были изучены в работе [49], где электронная микроскопия выявила наличие пакетов и слоёв каолинита в KGa-1b. При этом каолинит KGa-1b имеет несколько более высокую кристалличность,

чем KGa-1. Согласно этой работе, KGa-1b является довольно чистым каолинитом. Никаких других глинистых примесей в нём не обнаружено, хотя в следовых количествах наблюдались анатаз, оксиды железа, кварц и слюда. Согласно [50], образцы KGa-1b на 96 % состоят из каолинита и имеют следы диккита (3 % анатаза, 1 % крандаллита и кварца).

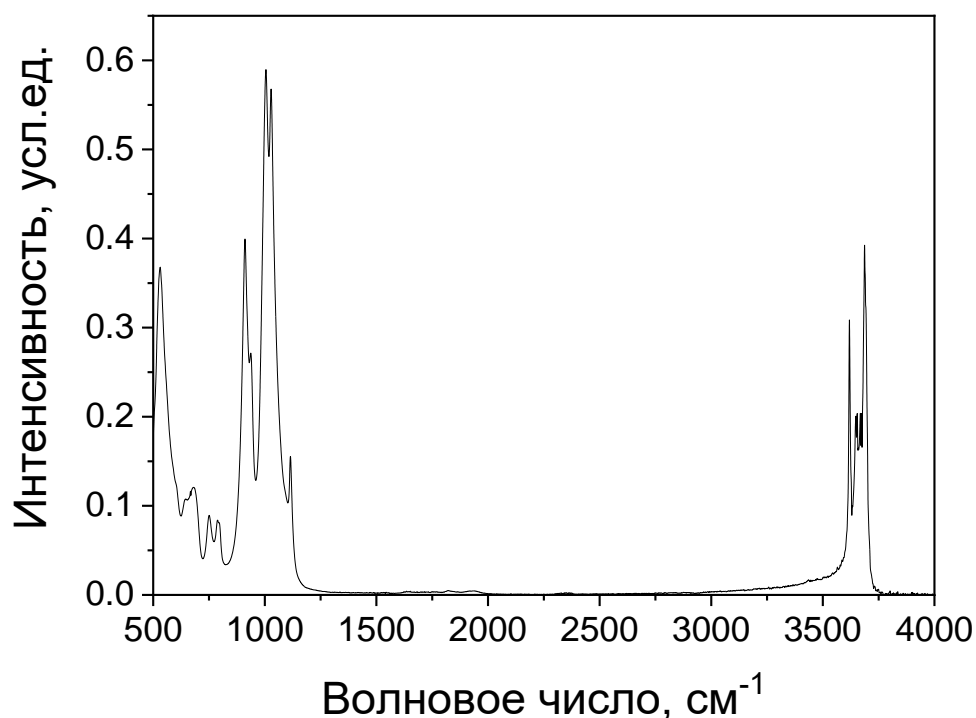


Рисунок 2.1 - Усреднённый ИК-спектр пяти независимо приготовленных образцов высушенного каолинита.

При приготовлении увлажнённых образцов массы каолинита и воды определялись с точностью до 0,1 %. Для измерений минералы предварительно размельчались в фарфоровой ступке в течение 10 мин. Прикладываемое давление было низким, что позволяло избежать механохимической активации образцов. Поскольку для проведения эксперимента требуется небольшое количество исходного материала, есть основания полагать, что размер частиц, неравномерность кристаллической структуры в отдельных зёрнах всех проб отличались мало. При формировании образцов заданной влажности все образцы предварительно высушивались в климатической камере HD KWGDS62IF (Hyde Science and Technology Limited) до постоянной массы при температуре $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ по технологии [51].

Для расчёта влажности образца использована формула

$$w = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{m} 100 \%, \quad (2.1)$$

где m — масса сухого образца, $m_{\text{H}_2\text{O}}$ — масса дистиллированной воды, определяемая при высушивании. Следует обратить внимание, что при определении влажности по приведённой выше формуле (в соответствии со Стандартом [51]) влажность образцов может превышать 100 %. Измерение $m_{\text{H}_2\text{O}}$ и m проводилось с использованием аналитических весов АВ 1200-1 (Госреестр №24341-03) с классом точности «Специальный» (ОКБ ВЕСТА, Россия). При подготовке растворов хлорида натрия использованы кристаллы химически чистого NaCl. Используются растворы с концентрацией 0.18 г/г (граммов вещества на 100 г воды) и 0.36 г/г. При таком выборе концентраций засоленность воды при температуре проведения измерений (21 °С) составила 50 % и 100 % от максимально возможной.

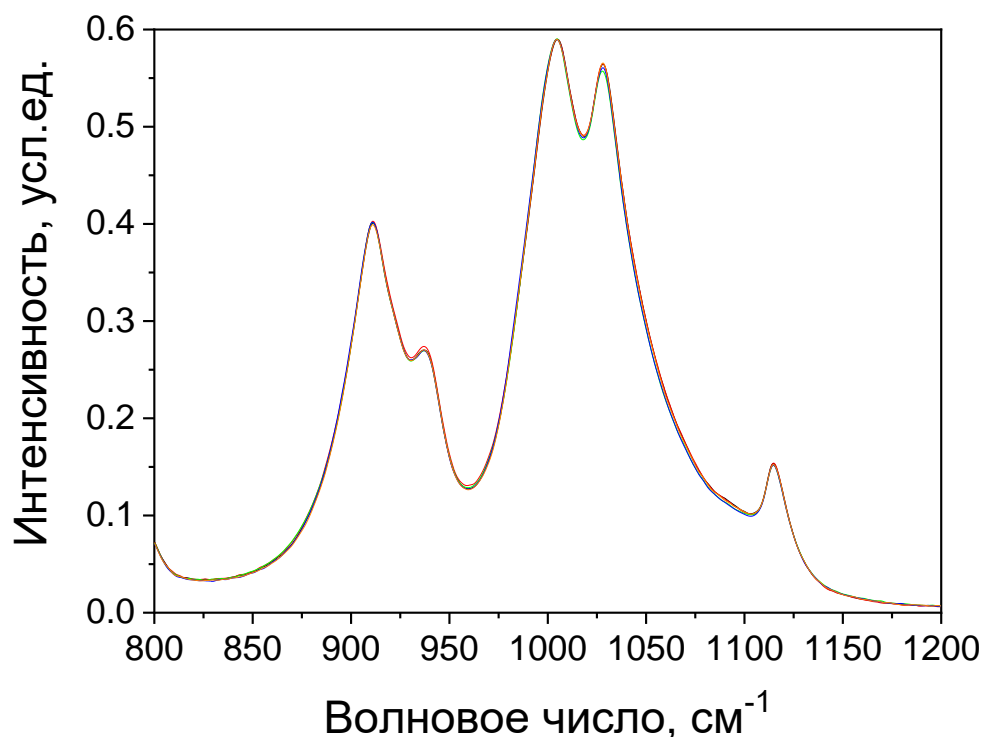


Рисунок 2.2 – ИК-спектры пяти независимо подготовленных образцов высушенного каолинита в диапазоне от 800 до 1200 см⁻¹.

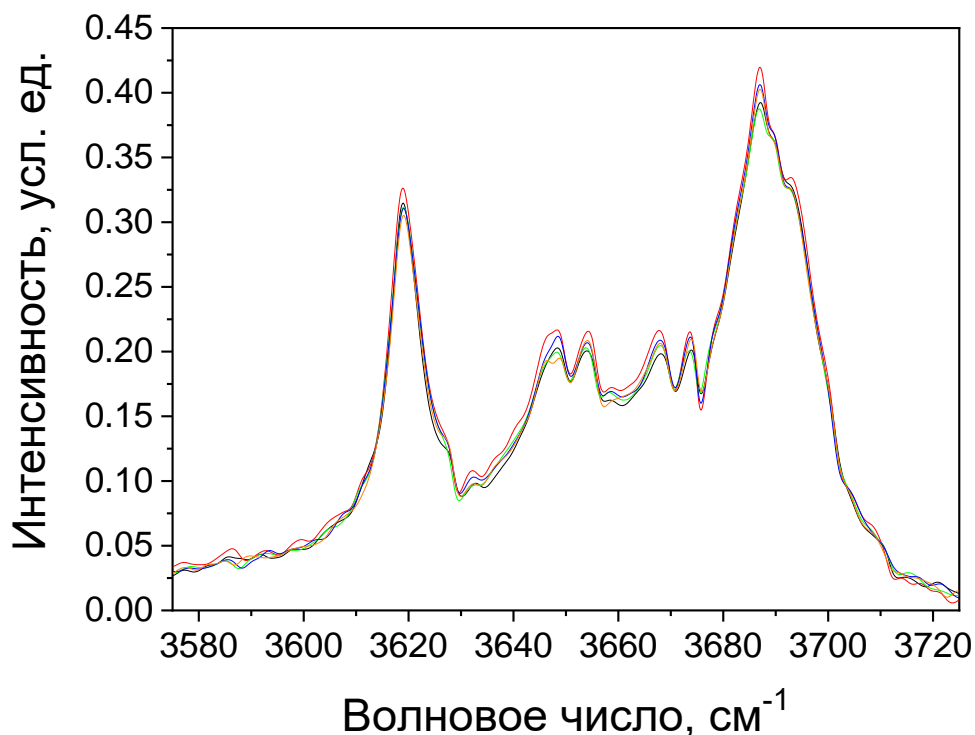


Рисунок 2.3 – ИК-спектры пяти независимо подготовленных образцов высушенного каолинита в диапазоне от 3550 до 3730 см^{-1} .

Точность измерения интенсивностей ИК-спектров будет проиллюстрирована на примере спектров высушенного каолинита [A5]. Обзорный ИК-спектр каолинита (рисунок 2.1), полученный усреднением спектров пяти независимо приготовленных образцов высушенного каолинита в диапазоне от 500 до 4000 см^{-1} .

Чёрными, красными, зелёными, синими и оранжевыми цветными линиями показаны области ИК-спектров (рисунок 2.2) пяти независимо приготовленных образцов в узком диапазоне от 800 до 12006 см^{-1} . Спектры нормированы на одинаковую интенсивность при $k = 1005 \text{ см}^{-1}$. Наблюдается хорошее согласие интенсивностей спектров независимо приготовленных образцов каолинита [A5].

Показаны области ИК-спектров (рисунок 2.3) тех же пяти независимо приготовленных образцов сухого каолинита в другом узком спектральном диапазоне от 3575 до 3725 см^{-1} . В этом диапазоне спектры имеют заметно различную интенсивность, что обуславливает необходимость оценки погрешностей измерения интенсивностей. Спектры, позволяют оценить

погрешности определения интенсивностей полос. Средние относительные погрешности спектральной интенсивности в каждой спектральной точке i вычислены по формуле 2.2:

$$\delta_i = \frac{\Delta_i}{I_i} \cdot 100 \%, \quad (2.2)$$

где Δ_i - отклонения интенсивностей спектров отдельных образцов от интенсивности усреднённого спектра (см. рисунок 2.1), а I_i - интенсивность усреднённого спектра (см. рисунок 2.3). Относительные погрешности интенсивности [A5] были определены для точек с наибольшим разбросом при $k = 3619 \text{ см}^{-1}$ и 3688 см^{-1} и оказались равными 2 %.

2.2 Приближения и программы

Визуализация структуры минералов проводилась с использованием программного пакета MacMolPlt v 7.7 [52]. Расчёты свойств кластеров проводились с использованием пакета Firefly v.8.2.0 [53], который частично основан на исходном коде GAMESS (US) [54]. Расчёты оптимального положения атомов кластеров базальных поверхностей проводились в приближении Хартри - Фока. Для моделирования волновых функций атомов использовался базис N21, дополненный для атомов водорода и кислорода поверхностных кластеров оптимизированными координатами, а атомов молекул воды – p - и d -диффузными функциями, соответственно. Рассчитанные координаты и электронные свойства кластеров базальных поверхностей и воды использовались для расчёта ИК-спектров.

Для уточнения энергий Хартри - Фока (HF) увлажнённых базальных поверхностей был проведён расчёт в рамках теории возмущений Меллера - Плессета с учётом корреляций четвёртого порядка (MP4). При этом использовались предварительно рассчитанные координаты атомов кластеров. Для моделирования одноэлектронных функций атомов при расчёте энергий использовался орбитальный слейтеровский базис с шестью гауссовыми функциями. Использование ограниченного базисного набора приводит к ошибкам в расчёте энергий, обычно называемым ошибками суперпозиции

базисного набора (BSSE). Компенсация ошибок в энергии взаимодействия базальных поверхностей и кластеров молекул H_2O осуществлялась схемой коррекции противовеса по методу Бойса - Бернарди [55].

2.2.1 Кластерное приближение и его адекватность

Теоретические исследования включают расчёт энергии электронных состояний и пространственных положений атомов молекул воды и минерала [A2]. В расчётах использована кластерная модель базальных поверхностей. Модельные кластеры включали фрагмент одной из базальных поверхностей и адсорбированные молекулы воды и хлорида натрия.

Первоначальное построение кристаллической структуры каолинита было проведено с использованием экспериментальных данных, представленных на <http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php>, дата обращения 22 июля 2021 г. (база данных кристаллических структур American Mineralogist, database_code_amcsd 0012237) [56].

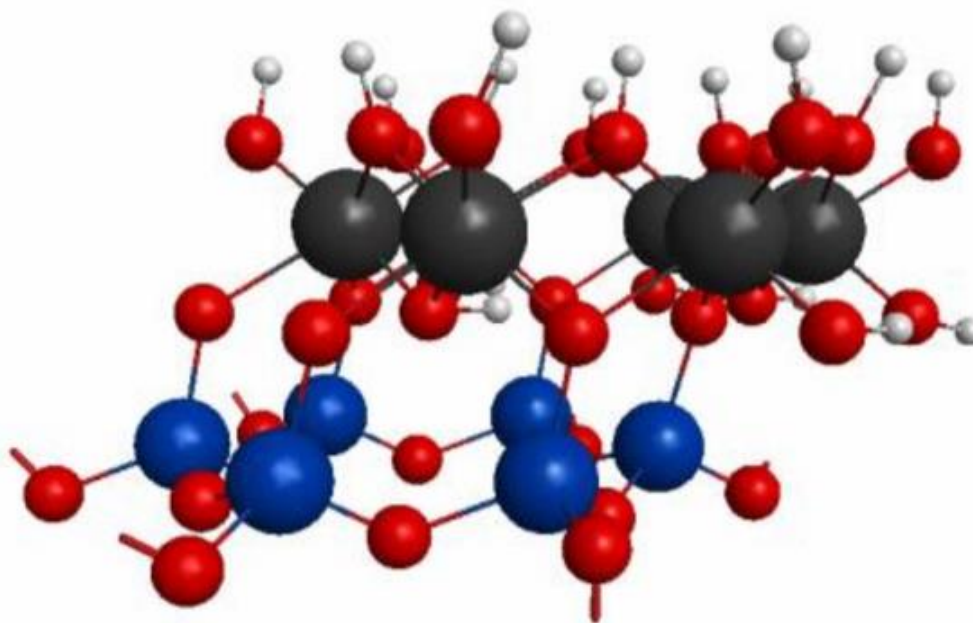


Рисунок 2.4 - Фрагмент кристаллической структуры каолинитового слоя,

где \bullet — Si, \bullet — Al, \bullet — O, \bullet — H.

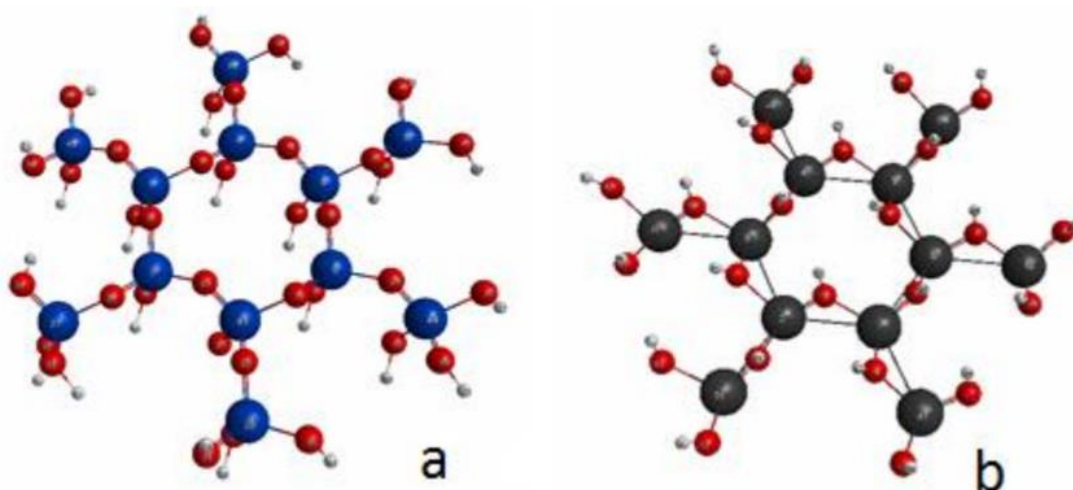


Рисунок 2.5 - Атомные кластеры, представляющие базальные силоксановые (а) и гидроксильные (б) поверхности каолинита, где \bullet — Si, \bullet — Al, \bullet — O, \bullet — H.

Фрагмент кристаллической структуры каолинитового слоя представлен на рисунке 2.4. При построении моделей базальных поверхностей кристаллическая структура каолинита представлена двумя однослойными кластерами. Кластер (рисунок 2.5) силоксановой базальной поверхности содержал атомы кремния и окружающие их кислородные тетраэдры, а кластер гидроксильной базальной поверхности - атомы алюминия, фрагменты кислородных октаэдров и поверхностные атомы водорода. Химические связи атомов, которые были оборваны при построении кластеров, были замкнуты атомами водорода, их колебания при расчёте ИК-спектров не учитывались. Увлажнение каолинита моделировалось с помощью добавления к кластерам базальных поверхностей молекул воды. Они располагались вблизи базальных поверхностей внутри центрального шестиугольника на расстоянии от поверхности 10 \AA [31].

При выполнении расчётов оптимизировались положения атомов молекул H_2O , положения шести атомов кремния и шести атомов кислорода, образующих атомную структуру шестиугольника поверхности силоксана (рисунок см. 2.5, а), а также положения шести атомов водорода и шести атомов кислорода см. (рисунок 2.5, б), образующих атомную структуру шестиугольника поверхности гидроксила. Положения остальных атомов минерала (см. рисунок 2.4) принимались неизменными и совпадающими с экспериментальными.

2.2.2 Верификация кластерной модели сравнением с расчётом для бесконечного кристалла

Для оценки качества кластерного моделирования поверхностей кристаллов каолинита рассчитаны плотности занятых и свободных электронных состояний каолинита. Для этого были использованы рассчитанные одноэлектронные орбитальные энергии кластеров, представляющих силоксановые и гидроксильные поверхности. При формировании кластеров для моделирования связей между ними оборванные химические связи замыкались атомами водорода. При расчёте плотностей электронных состояний из набора свободных и занятых одноэлектронных орбиталей кластеров состояния этих атомов водорода были удалены. Оставшиеся дискретные одноэлектронные состояния кластеров базальных поверхностей силоксановой и гидроксильной поверхностей были заменены лоренцевскими компонентами с шириной на полувысоте 0,02 эВ. Плотности состояний получены с помощью суммирования всех одноэлектронных компонент обоих кластеров представлены на рисунке 2.6. На рисунке также показаны плотности состояний, рассчитанные в работе [32] методом ТФП для бесконечного кристалла.

Рассчитанные [A2] зоны электронных состояний смещены на 9,0 эВ таким образом (см. рисунок 2.6), чтобы максимумы плотности валентной зоны, рассчитанные двумя методами, имели одинаковое положение в шкале энергий (позиция а). Такой сдвиг энергий приводит к смещению нулей энергии (уровней Ферми) в двух методах расчёта на 7,5 эВ. Смещение шкал энергий можно объяснить тем, что в кластерном расчёте не учитывается потенциал Маделунга, создаваемый ионами бесконечного кристалла. Сравнение форм зон, рассчитанных в двух рассмотренных подходах, позволяет отметить, что в кластерном подходе ширина валентной зоны больше, однако хорошо воспроизводится запрещённая зона. Кроме того, анализ результатов настоящего исследования позволяет связать полосу свободных состояний (позиция b) с $3s$ -состояниями алюминия, что коррелирует с результатами работы [33], где парциальная плотность состояний s -типа в 1,5 раза больше, чем p -состояний.

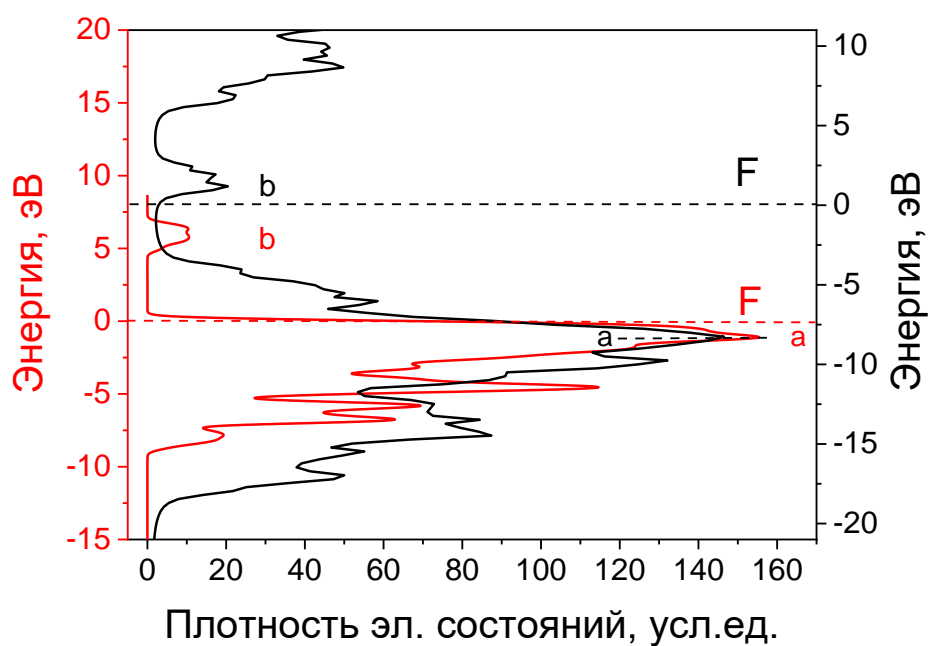


Рисунок 2.6 - Плотность электронных состояний, рассчитанная (чёрная линия) и по данным [33] (красная линия). Отмечены положения максимумов плотности состояний валентной зоны (а) и зоны свободных состояний (б), а также положение уровней Ферми (F).

Таким образом, результаты теоретических расчётов электронного и пространственного строения исследуемых минералов в кластерном приближении достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными более точными теоретическими методами, учитывающими реальную структуру кристалла. Это позволяет утверждать, что использованные приближения и ограничения являются адекватными цели исследования и решаемым задачам.

3 Механизмы увлажнения глинистых минералов с точки зрения ИК-спектроскопии: эксперимент и теория

Исследованы изменения в спектрах каолинита и монтмориллонита по мере формирования слоёв воды на поверхности глинистых частиц. Для анализа ИК-спектров применён метод разложения экспериментальных спектров по базисным спектрам H_2O и использованных минералов. Механизмы, приводящие к изменениям в спектрах по мере роста влажности образцов объяснены с помощью кластерных расчётов методами теории функционала плотности.

3.1 Формирование плёнок воды на базальной поверхности монтмориллонита и каолинита

Спектральные полосы ИК-спектров некоторых минералов, подобных изучаемым нами каолиниту, монтмориллониту, а также ИК-спектров воды уже описаны в литературе [55, 56, 57]. Присутствие воды в изучаемых нами каолините и монтмориллоните отражается в их ИК-спектрах (рисунки 3.1 и 3.2).

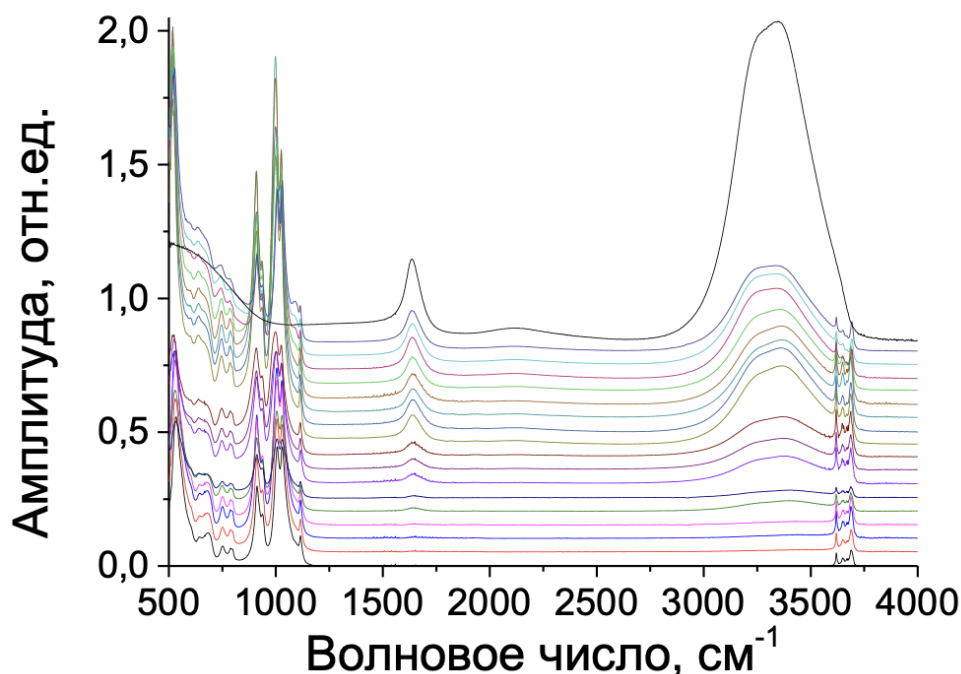


Рисунок 3.1 - ИК-спектры каолинита KGa-1b при влажности ($W\%$): 0, 3, 6, 9, 15, 18, 20, 25, 30, 32, 35, 40, 50, 60, 65, 70, 80 (снизу вверх) и H_2O (штриховая линия).

В спектре каолинита наблюдаются следующие полосы: полосы валентных колебаний (3695 см^{-1} , 3668 см^{-1} , 3652 см^{-1} , и 3620 см^{-1}), полосы деформации (915 см^{-1}), полосы валентных колебаний Si-O (1100 см^{-1} , 795 см^{-1} , 755 см^{-1} и 695 см^{-1}), полосы валентных колебаний Si-O в плоскости (1030 см^{-1} , и 1010 см^{-1}), и полосы деформационных колебаний Al-O-Si (540 см^{-1}).

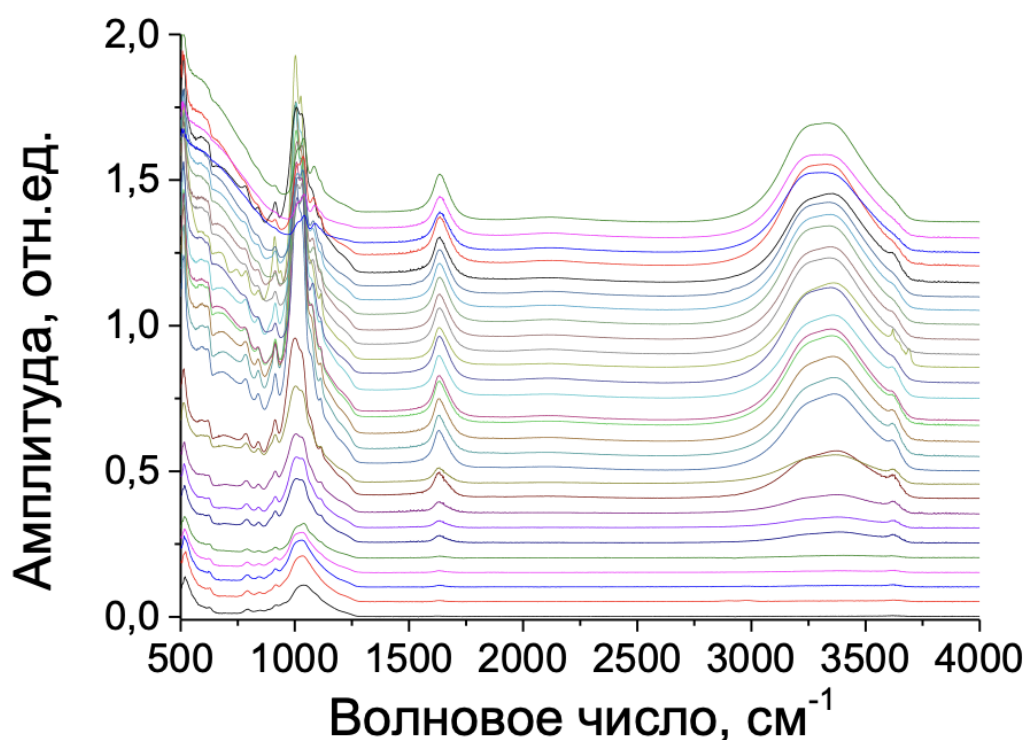


Рисунок 3.2 - ИК-спектры монтмориллонита STx-1b при влажности ($W\%$): 0, 3, 6, 9, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200 (снизу вверх).

Спектр монтмориллонита содержит полосы валентных колебаний гидроксильных групп (3640 см^{-1}), полосу растяжения Si-O (1040 см^{-1}), полосы деформации Al-Al-OH (915 см^{-1}), полосу деформации Al-Mg-OH (840 см^{-1}), полосу валентных колебаний Si-O (800 см^{-1}), полосы сопряжённых внеплоскостных колебаний Al-O и Si-O (625 см^{-1}), а также полосы деформации Al-O-Si (525 см^{-1}). Спектр воды имеет широкие полосы, связанные с валентными колебаниями (3440 см^{-1}), и полосу деформационных колебаний (1650 см^{-1}).

3.1.1 Процедура разложения ИК-спектров многокомпонентных образцов по базисному набору спектров

Реальные образцы глинистых минералов, как правило, не являются однофазными. Увлажнённые образцы, в частности, содержат в своём составе и воду. Представляет интерес исследовать содержание тех или иных компонентов в составе образцов. Эта задача может быть решена с помощью разложения спектров исследуемых образцов на базисные спектры, соответствующие присутствующим в образце соединениям.

Метод разложения спектров на компоненты [A1] основан на предположении, что ИК-спектр анализируемого образца (ψ) может быть представлен в виде линейной комбинации базисных спектров входящих в образец минералов и воды ($\{\varphi_i\}$):

$$\psi = \sum \alpha_i \varphi_i . \quad (3.1)$$

Такой подход исходит из предположения, что спектры соединений в составе сложного образца остаются такими же, как и в случае чистого соединения, что в принципе может быть подвергнуто сомнению. Тем не менее, этот подход является общепринятым при анализе спектров. Например, разработана и реализована основанная на таком приближении линейная регрессионная модель для анализа спектров сланцевых пород [55], спектры рентгеновской дифракции традиционно представляются в виде линейной комбинации спектров базисных компонентов образца, например, [28]. Как и в приближении (3.1), для количественного анализа состава материалов по ИК-спектрам использована линейная аппроксимация [58], основанная на суммировании вкладов ИК-спектров составляющих компонентов образца.

Вклады α_i индивидуальных спектров φ_i используемого базисного набора определяются из следующей системы линейных неоднородных уравнений:

$$\sum_i \alpha_i S_{ij} = S_j . \quad (3.2)$$

Здесь

$$S_{ij} = \int \varphi_i \varphi_j dk, \quad S_j = \int \psi \varphi_j dk,$$

а интегрирование ведётся по волновому числу в области анализируемого спектрального интервала.

Для решения системы (3.2) нами была использована процедура LSADS из Международной библиотеки математических и статистических подпрограмм (IMSL). Матрица системы уравнений (3.2) в этой процедуре вычисляется на нормированном базисе и является положительно определенной:

$$\varphi_i(k) \rightarrow \varphi_i(k) / \int \varphi_i(k) dk. \quad (3.3)$$

3.1.2 Экспериментальные ИК -спектры увлажнённых каолинита и монтмориллонита

Спектры увлажнённых образцов каолинита и монтмориллонита были разложены на двухкомпонентных базисах спектров сухих минералов и воды. Особенности в поведении физических характеристик при формировании водяного слоя на поверхности глинистых частиц ранее исследовались методом резонансных измерений в СВЧ диапазоне (1.7 ГГц) [59]. В частности, там определена диэлектрическая проницаемость бентонитовой глины из Даш-Салахнинского месторождения [60] и каолина [61]. Эти минералы очень близки по составу и структуре к минералам, исследуемым нами. Поскольку диэлектрические свойства увлажнённых глин зависят от свойств поверхностно связанной и свободной воды, следует ожидать наличие связи между диэлектрической проницаемостью образцов и их влажностью, а следовательно, с коэффициентами участия $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$ спектра воды в спектрах увлажнённых минералов. Такие связи были выявлены [A1], и они выражаются следующими эмпирическими соотношениями:

$$\text{Монтмориллонит: } \varepsilon = 3 + 19\alpha_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (3.4)$$

$$\text{Каолинит: } \varepsilon = 2 + 5\alpha_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (3.5)$$

Было выполнено сопоставление реальных частей диэлектрических проницаемостей бентонита и каолина (рисунок 3.3) с диэлектрическими проницаемостями монтмориллонита и каолинита по формулам (3.4) и (3.5).

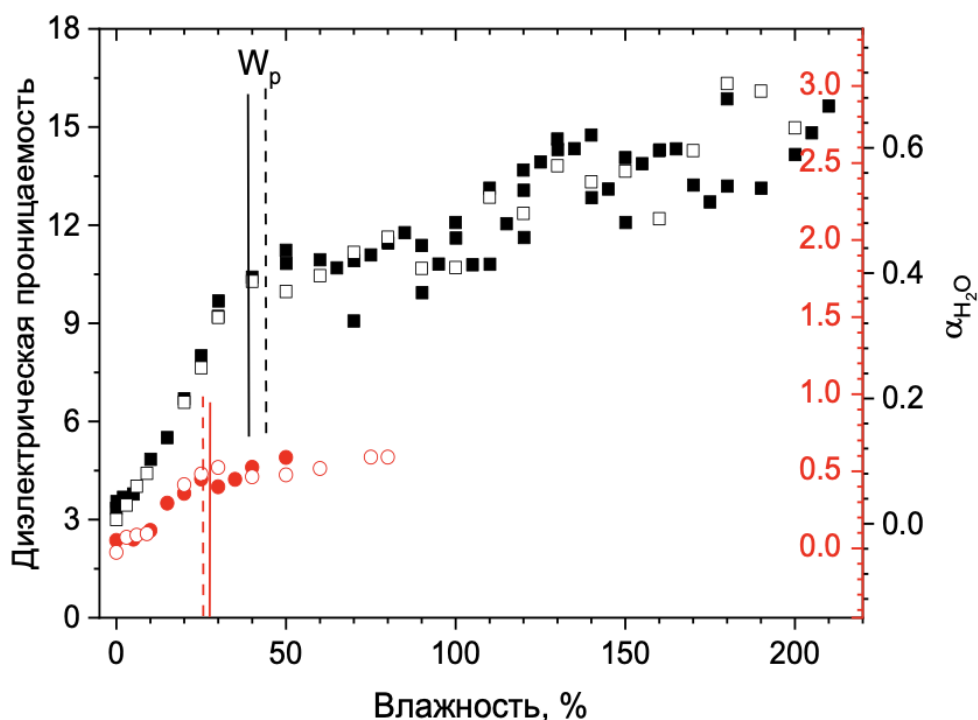


Рисунок 3.3 - Диэлектрические проницаемости бентонита (■) и каолина (●), измеренные в [61] и рассчитанные значения диэлектрических проницаемостей для монтмориллонита: □, формула (3.4), и каолинита: ○, формула (3.5). Шкалы на правой вертикальной оси показывают коэффициенты участия спектров воды в увлажнённых образцах монтмориллонита (красная шкала) и каолинита (чёрная шкала).

Вертикальными линиями отмечены значения влажности на границе раскатывания (W_p), при которой заканчивается формирование сплошных плёнок сорбированной воды на поверхностях глинистых частиц (см. рисунок 3.3). Они определены для каолинита и монтмориллонита равными соответственно 25.9 % [62] и 44 % [63] и показаны сплошными линиями. Несколько большее значение $W_p = 55$ % для монтмориллонита STx-1b получено в работе [66], что может быть связано [65] с низкой точностью традиционных методов механического определения пластических характеристик минералов и грунтов. Значения влажности на границе пластичности бентонита (39.4 %) и каолина (27.4 %) взяты из работы [59] и показаны штриховыми линиями. Видно, что зависимости диэлектрической проницаемости, прямо измеренные [59] и рассчитанные с помощью выражений (3.4) и (3.5) хорошо коррелируют между

собой. В частности, воспроизводится изменение наклона зависимостей $\varepsilon(W)$ в области порога пластичности.

Анализ спектров увлажнённых образцов каолинита и монтмориллонита (см. рисунки 3.1 и 3.2), показал, что положение и полная ширина на полувысоте (ПШПВ) полосы валентных колебаний воды чувствительны к влажности образцов. Приведены зависимости этих параметров спектров от влажности образца (рисунки 3.4 и 3.5). Сравнение спектров, увлажнённых каолинита (см. рисунок 3.1) и монтмориллонита (см. рисунок 3.2) позволяет отметить смещение максимума полосы валентных колебаний воды в диапазоне от 3000 до 3700 см^{-1} при изменении влажности образцов. В работе [66] показано, что вода, адсорбированная на плоскости (001) мусковитовой слюды, имеет ИК-спектр, соответствующий пространственному распределению молекул, более структурированному, чем в объёме воды. Это может быть связано с особенностями образования ассоциаций молекул и их адсорбции на поверхности глинистых частиц. Очевидно, что спектральные особенности полос воды должны отражать особенности строения сорбирующих поверхностей минералов.

Зависимости положений максимума полосы валентных колебаний воды от влажности образцов представлены для каолинита и монтмориллонита (см. рисунок 3.4). Также на рисунке показано положение максимума полосы в жидкой воде. Из сравнения данных, можно сделать вывод о том, что при небольших влажностях максимум полосы в каолините при росте влажности смещается заметно существеннее, чем в монтмориллоните. Это объясняется тем, что молекулы воды испытывают большие энергетические изменения при взаимодействии с базальной поверхностью (001) каолинита (0,5 эВ), чем при взаимодействии с поверхностью монтмориллонита (0,3 эВ), что приводит к большему изменению характеристик колебаний. С ростом влажности в диапазоне $W < W_p$ положение максимума полосы в каолините стремится к его положению в свободной воде быстрее, чем в монтмориллоните.

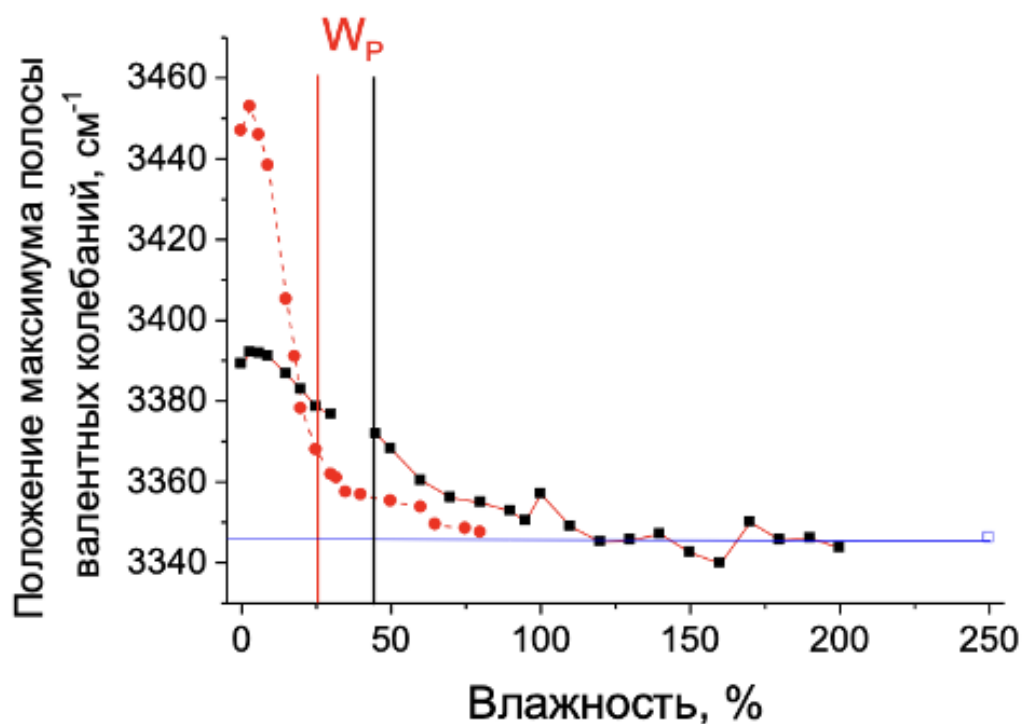


Рисунок 3.4 – Положение максимума полосы валентных колебаний воды в монтмориллоните (■), каолините (●) в зависимости от влажности образцов.

Вертикальными линиями соответствующих цветов указаны значения влажностей на границах пластичности. Горизонтальная линия показывает асимптотическое значение положения максимума полосы в спектре воды в жидком состоянии (□).

Описанное выше обстоятельство о том, что с ростом влажности в диапазоне $W < W_p$ положение максимума полосы в каолините стремится к его положению в свободной воде быстрее, чем в монтмориллоните, может объясняться более тонкими слоями сорбированной на базальных поверхностях монтмориллонита воды. В диапазоне влажности между границами раскатывания каолинита и монтмориллонита в каолините уже начинает формироваться свободная вода, и положение максимума полосы валентных колебаний стремится к значению, характерному для воды в жидком состоянии, быстрее чем в монтмориллоните, где формирование связанной воды ещё продолжается.

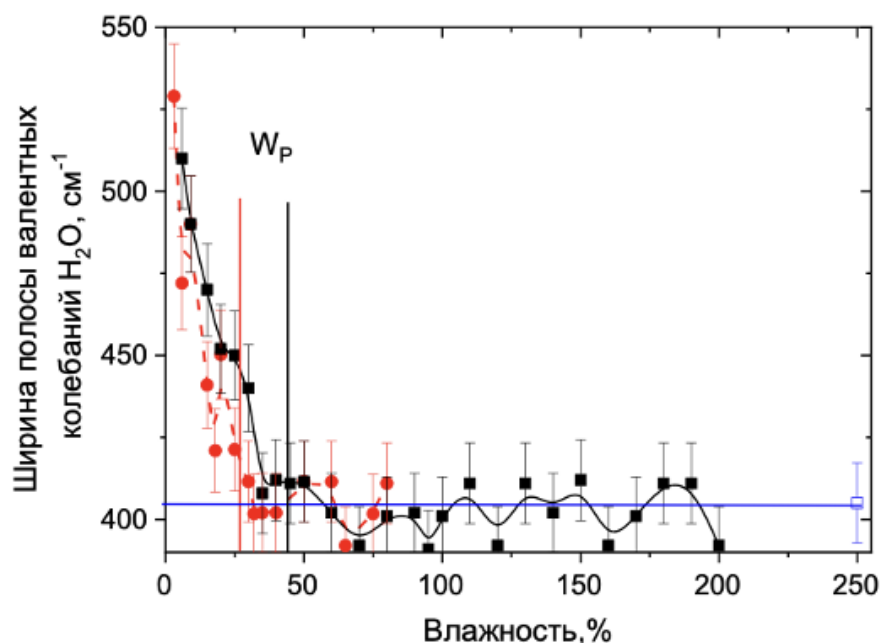


Рисунок 3.5 - Ширина на половине высоты полосы валентных колебаний воды в монтмориллоните (■) и каолините (●) в зависимости от влажности образцов.

Вертикальными линиями соответствующих цветов указаны значения влажностей на границах пластичности. Горизонтальная линия показывает асимптотическое значение ширины полосы в спектре воды в жидком состоянии (□). Указанные интервалы абсолютных погрешностей соответствуют относительной погрешности 3 %.

Представлены ПШПВ полосы валентных колебаний в монтмориллоните и каолините в зависимости от влажности образцов, а также её значение в жидкой воде (см. рисунок 3.5). Видно, что диапазон влажностей для каждого материала можно разделить на две части влажностями на границах раскатывания. В поддиапазоне $W < W_p$ формируется адсорбированный на границе минеральных зёрен водяной слой. Взаимодействие молекул воды и минералов в этом случае, как отмечено во введении, приводит к изменению геометрических параметров молекул H₂O. С ростом влажности после завершения формирования первого сплошного водяного слоя начинается формирование следующих слоёв молекул воды вблизи базальных поверхностей, и влияние на характеристики валентных колебаний молекул воды становится меньше.

Приведены зависимости вкладов базисного спектра воды в спектры каолинита и монтмориллонита от влажности образцов (рисунок 3.6) на интервале влажностей $W \leq 60 \%$. Также на рисунке приведены значения диэлектрических проницаемостей монтмориллонита и каолинита. Зависимости диэлектрических проницаемостей от влажности образцов на интервале влажностей $W < W_p$ аппроксимированы квадратичными выражениями:

для монтмориллонита

$$\varepsilon = 0.127W + 0.003W^2, \quad (3.6)$$

и для каолинита

$$\varepsilon = 0.070W + 0.001W^2. \quad (3.7)$$

В поддиапазоне влажностей $W > W_p$ молекулы воды начинают заполнять объём между глинистыми частицами. В терминологии модели Роудса [67] с этого момента в исследуемом образце к механизмам формирования диэлектрической проницаемости, определяемым глинистыми частицами и водой, адсорбированной на их поверхности, добавляется влияние воды в объёме между зёрнами. Молекулы этой воды по своей структуре ближе к молекулам в жидкости, поэтому вклад от межчастичной воды пропорционален влажности (см. рисунок 3.3). Влажность образца, при которой подключается механизм влияния межчастичной воды, близка влажности на границе пластичности минералов, определенных традиционными методами.

Известно, что в спектре жидкой воды полосы поглощения значительно уширены и смещены относительно соответствующих полос в спектре водяного пара [68] или кластеров. Это можно объяснить образованием водородных связей, меняющих пространственное строение молекул в широком диапазоне валентных углов и длин связей. В образцах глинистых минералов возникают дополнительные отличия в значениях этих параметров. В работе [69] указано на существенное влияние удлинения связи О-Н и изменение угла связи Н-О-Н на спектры валентных колебаний воды в слоях, сорбированных поверхностью глинистых частиц.

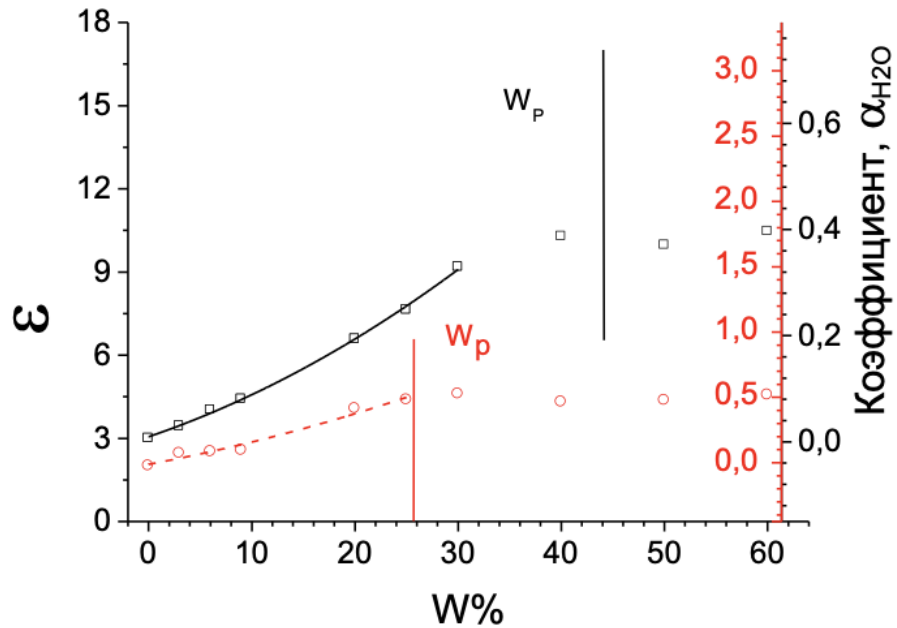


Рисунок 3.6 - Квадратичная аппроксимация рассчитанных значений диэлектрической проницаемости в области $W < W_p$ для монтмориллонита \square , формула (3.4) и каолинита \circ , формула (3.5). Вертикальными линиями отмечены влажности на границе пластичности.

Из сравнения данных (см. рисунок 3.6), можно сделать вывод о том, что в области малых влажностей, когда на глинистых частицах идёт процесс формирования адсорбированного слоя, ширины полос валентных колебаний воды имеют экстремально большие значения [A1]. По мере роста влажности и формирования слоёв сорбированной на базальных границах слоёв воды в интервале $W < W_p$ ширина полосы заметно уменьшается, и при влажности 50 % она становится равной ширине полосы в спектре жидкой воды.

Резюмируя результаты, изложенные выше, можно отметить следующее. Полученные зависимости коэффициентов участия спектров воды в спектрах образцов разной влажности сопоставлены с результатами СВЧ измерений электрофизических свойств глинистых образцов со структурой, близкой к структуре исследуемых минералов. Это позволило независимыми методами оценить значение влажности на границе пластичности минералов, а также получить эмпирические корреляционные соотношения для вычисления диэлектрической проницаемости по результатам обработки ИК-спектров. Кроме

того, выполненные исследования позволили выявить характеристики спектров, отражающие процесс формирования слоёв молекул воды на частицах минералов. В частности, установлено аномальное положение максимума и ширины полосы валентных колебаний воды при малых влажностях, связанное с изменением пространственной структуры молекул воды из-за химической связи с атомами базальных поверхностей.

3.2 Моделирование формирования плёнок воды на базальных поверхностях каолинита в кластерной модели

Гидратация базальных поверхностей каолинита изучена теоретическими методами. При оптимизации положений атомов использован кластерный метод. Использование этого метода обосновано выше. Положения атомов базальных поверхностей сухих и гидратированных минералов оптимизированы с помощью минимизации полной энергии в приближении Хартри - Фока. Энергии адсорбции молекул воды рассчитаны с учётом корреляционных поправок четвёртого порядка теории возмущений Меллера - Плессета. Изучено формирование ИК-спектра каолинита в диапазоне волновых чисел от 2500 до 4500 см^{-1} . Интерпретирован экспериментально наблюдаемый эффект изменения относительной интенсивности и положения полосы валентных колебаний молекул воды при изменении влажности образца.

Изучение влияния влаги на электронную и пространственную структуру минерала с использованием кластерной модели предполагает проведение расчётов при заданном количестве молекул H_2O , включаемых в кластер [A2]. Для сравнения полученных в этом случае теоретических результатов с экспериментом необходимо перевести количество адсорбированных молекул воды в кластере во влажность образца, используемую в экспериментальных исследованиях. Это преобразование выполнено, исходя из следующих ниже соображений.

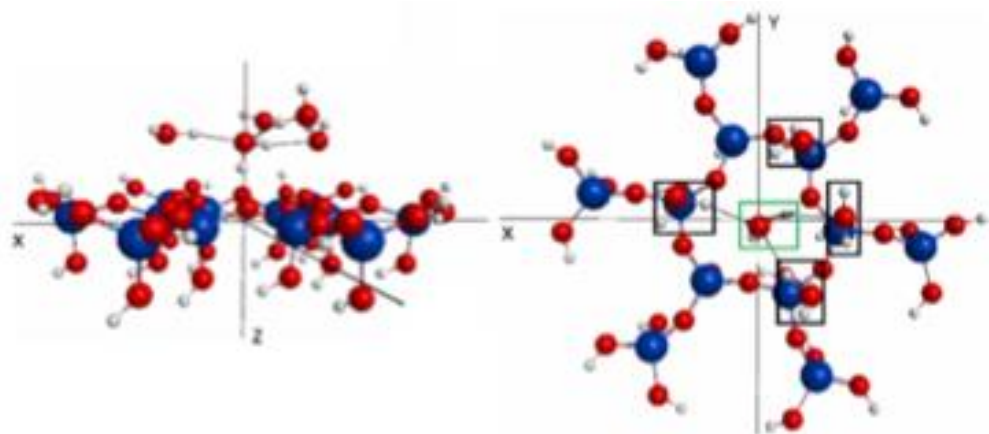


Рисунок 3.7 - Кластер силоксановой поверхности с пятью адсорбированными молекулами H_2O . \bullet — Si, \bullet — Al, \bullet — O, \bullet — H.

Таблица 3.1 - Количество молекул воды, включённых в кластеры базальных поверхностей каолинита, и соответствующие влажности [A2].

Силоксановая поверхность			Гидроксильная поверхность		
Число молекул	Вес	Влажность, %	Число молекул	Вес	Влажность, %
1	1	7	1	1	7
2	1.3	9.3	2	2	14
3	1.7	11.7	3	2.5	17.5
4	2	14	4	2.8	19.8
5	2.3	16.3	5	3.8	26.8*
6	2.7	18.7	6	4	28

Примечание: * Влажность на пороге пластичности каолинита равна 25.9 % [62].

Химическая формула элементарной ячейки каолинита, $Al_2Si_2O_5(OH)_4$, а её массовое число равно 256. Для образования шестиугольников кремния и алюминия (см. рисунок 2.4) требуются атомы трёх элементарных ячеек. В этом случае шесть шестиугольников окружения будут образованы одной третью ячейки. Таким образом, три элементарные ячейки дают общее количество шестиугольников, равное трём. Тогда массовое число одной группы шестиугольников равно $M = 256$. Молекула воды имеет массовое число $m_{H_2O} = 18$.

Следовательно, добавление одной молекулы воды эквивалентно содержанию влаги в образце:

$$W = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M} 100 \% = 7 \%$$

В случае, когда оптимизация координат молекул воды приводит к их принадлежности нескольким шестиугольникам, необходимо соответствующим образом скорректировать значение влажности. Проиллюстрируем процедуру коррекции на примере расчёта влажности при размещении пяти молекул H_2O на кластере силоксановой поверхности (рисунок 3.7). Будем считать, что молекула, размещённая над шестиугольником атомов кремния, после оптимизации геометрии кластера вносит вклад в влажность с весом 1 (зелёный прямоугольник на рисунке 3.7)). Если молекулу H_2O разместить над стороной шестиугольника, её вес составит $1/2$, а если над вершиной шестиугольника, то $1/3$ (чёрные прямоугольники на рисунке 3.7). В результате суммарный вклад пяти молекул H_2O составит 2,3. В этом случае влажность образца равна $W = 16,3 \%$.

В таблице 3.1 показаны результаты применения этой процедуры к расчёту влажностей по числу молекул воды в кластерах силоксановой и гидроксильной базальных поверхностей каолинита. Отметим, что помещение 5 молекул воды на гидроксильную поверхность приводит к значению влажности, близкому к пределу пластичности каолинита.

3.2.1 Влияние адсорбции на геометрию молекулы воды

При адсорбции молекулы воды на её атомы оказывают влияние как атомы базальной поверхности минерала, так и атомы других молекул воды. Эти взаимодействия будут изменять геометрические характеристики, то есть длину связи O–H и валентный угол молекулы. Методом ТФП получено, что при низкой влажности, когда все молекулы воды находятся вблизи базальных поверхностей каолинита, расстояние O–H в молекулах воды в среднем изменяется незначительно, тогда как валентный угол в зависимости от влажности может изменяться в пределах $102,1^\circ - 105,4^\circ$ [70]. Таким образом, изменение среднего

валентного угла молекул H_2O , учитываемое в расчётах, может служить мерой сорбционной ёмкости поверхностей, изменяющейся с влажностью.

В нашей работе [A2] было установлено, что расстояние O–H свободной молекулы, равное $0,95 \text{ \AA}$, не изменяется во всём диапазоне рассматриваемых влажностей, тогда как изменение угла связи, равного $103,93^\circ$ для свободной молекулы, может заметно изменяться в зависимости от содержания влаги и других свойств сорбирующей поверхности. Рассчитаны изменения среднего угла связи (рисунок 3.8) относительно угла в свободной молекуле. Видно, что с ростом числа адсорбированных молекул воды на поверхности силоксана угол связи становится больше исходного, так как возрастает роль взаимодействия между молекулами воды на фоне слабого взаимодействия с поверхностными ионами. При учёте в расчёте шести молекул H_2O усреднённое значение угла связи становится близким к таковому в кластере воды. Изменение угла связи при переходе от свободной молекулы к кластеру из шести молекул воды показаны на рисунке штриховой линией. Полученные результаты подтверждают тот факт [31 - 33], что гидрофильность поверхности силоксана мала.

При адсорбции одной молекулы H_2O гидроксильной поверхностью каолинита наблюдается резкое увеличение угла связи. Дальнейшее увеличение числа молекул H_2O , размещённых на поверхности, приводит к уменьшению взаимодействий, растягивающих угол. Однако при учёте шести молекул H_2O взаимодействие с поверхностью кластера все ещё существенно, поскольку угол связи примерно на 2° превышает угол связи в свободном кластере из шести молекул воды. Полученные результаты свидетельствуют о том, что гидрофильность гидроксильной поверхности превышает гидрофильность силоксановой поверхности; она не исчезает даже при влажности на пределе пластичности, то есть $25,9 \%$ [62]. В целом изменение угла связи молекулы воды зависит от влажности и варьируется в диапазоне $103,0^\circ - 108,5^\circ$, что коррелирует с данными [70]. Увеличение угла связи H–O–H при адсорбции молекул воды свидетельствует об уменьшении роли сил межатомного взаимодействия внутри

молекул воды на фоне их дополнительного взаимодействия с атомами минеральной поверхности и атомами других молекул воды.

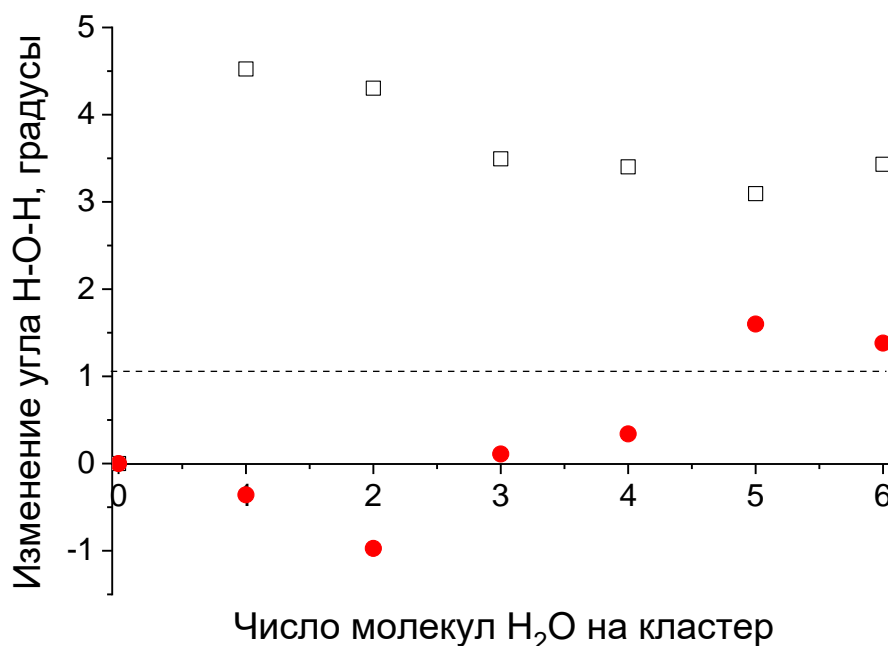


Рисунок 3.8 - Среднее изменение угла связи молекулы H₂O в зависимости от числа молекул воды в кластере и типа базальной поверхности (□ — гидроксильная поверхность, ● — силиксановая поверхность). Штриховая линия показывает изменение среднего угла связи (1,04°) при переходе от свободной молекулы H₂O к кластеру воды, состоящему из 6 молекул.

Исследования, направленные на изучение адсорбции молекул воды, проводились методами ТФП [31, 33] и МД [33, 71]. Сравнение полученных результатов было проведено в работе [72], где отмечено, что в использованных моделях молекулы H₂O преимущественно адсорбируются на гидроксильной поверхности каолинита. Энергии адсорбции, рассчитанные [33, 71, 72], различаются незначительно. Различие может быть обусловлено деталями моделирования и точностью потенциалов, используемых в расчётах. Исследования проводились методами ТФП [31, 33] и МД [33]. Сравнение рассчитанных энергий адсорбции нами было проведено [A1], где отмечено, что в использованных моделях молекулы H₂O преимущественно адсорбируются на гидроксильной поверхности каолинита. Обзор результатов, выполненный нами

[A1], позволяет отметить, что при отсутствии обменных ионов в структуре глинистых минералов средние энергии адсорбции на гидроксильной и силоксановой базальных поверхностях в каолините различаются примерно в 5 раз и составляют 0,5 и 0,1 эВ, соответственно.

Далее нами выполнены расчёты энергии адсорбции на одну молекулу воды для различного числа адсорбированных молекул воды. Для этого была проведена оптимизация геометрии и расчёт полных энергий для следующих систем:

- Свободные кластеры базальных поверхностей (E_{C0});
- Кластеры из n молекул H_2O , адсорбированные базальными поверхностями (E_{cnH_2O});
- Одна свободная молекула H_2O (E_{H_2O});
- n изолированных молекул воды с атомами в координатах, оптимизированных в системе «кластер + nH_2O » (E_{nH_2O}).

Энергии адсорбции на одну молекулу воды определены по формуле:

$$E_{ads} = \frac{(E_{C0} + nE_{nH_2O} - E_{cnH_2O})}{n}. \quad (3.8)$$

Энергию адсорбции (3.8) можно разделить на отдельные вклады от молекул воды и от кластера базальных поверхностей. Вклад молекул воды рассчитан по формуле:

$$E_{ads}(H_2O) = \frac{(nE_{H_2O} - E_{cnH_2O})}{n}. \quad (3.9)$$

Вклад кластеров базальных поверхностей равен

$$E_{ads}(c) = E_{ads} - E_{ads}(H_2O). \quad (3.10)$$

Результаты расчётов в приближении Хартри - Фока с уточнением в рамках теории возмущений Меллера - Плессета с учётом корреляций четвёртого порядка приведены на рисунке 3.9, где показаны энергии адсорбции на силоксановых и гидроксильных поверхностях, а также отдельные вклады в эти значения от поверхностей минерала. Гидрофильность гидроксильной поверхности можно охарактеризовать энергией адсорбции 0,65 эВ для числа адсорбированных молекул от 1 до 6 (рисунок 3.9), то есть в широком диапазоне влажности.

При этом вклад поверхности в эту величину уменьшается с ростом влажности; это изменение компенсируется увеличением энергии связи внутри подсистемы молекул воды.

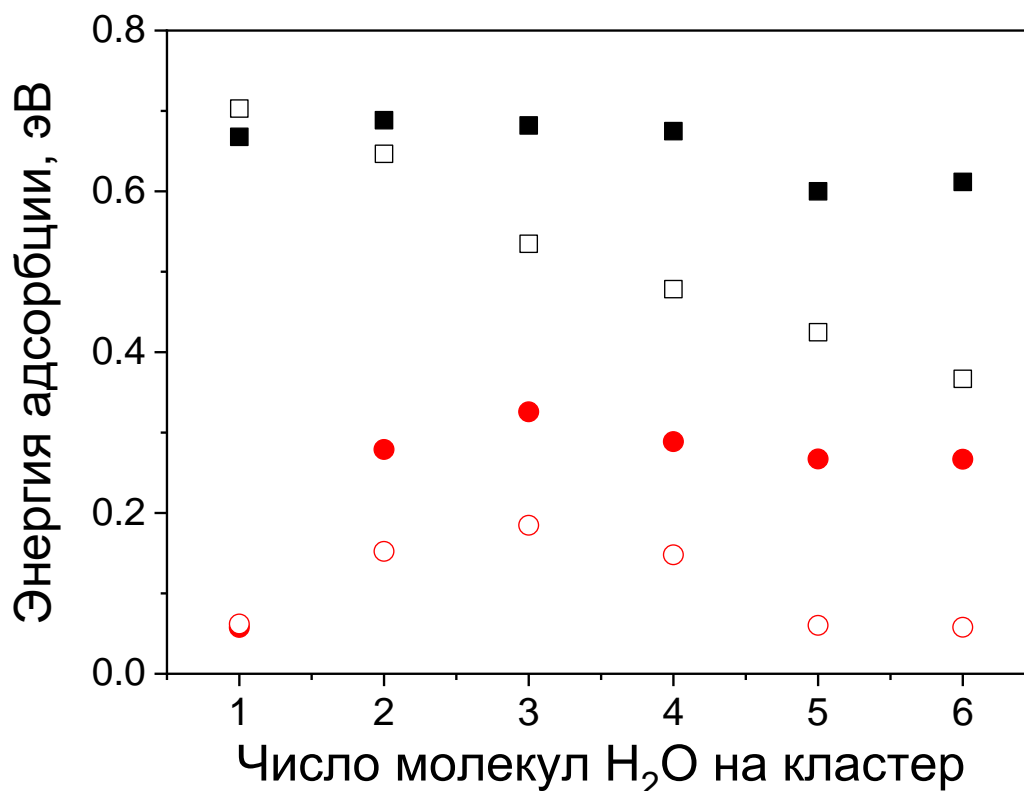


Рисунок 3.9 - Энергии адсорбции молекул воды, сорбированных базальными поверхностями каолинита, в расчёте на одну молекулу. Приняты следующие обозначения: кластер гидроксильной поверхности и молекул воды — ■ ; кластер гидроксильной поверхности — □; кластер силоксановой поверхности и молекул воды — ●; кластер силоксановой поверхности — ○.

При адсорбции молекул воды силоксановой поверхностью гидрофильность также наблюдается, но энергия адсорбции заметно меньше. При адсорбции одной молекулы воды энергия адсорбции близка к 0,05 эВ. С ростом числа адсорбированных молекул она увеличивается до 0,3 эВ. В этом случае она обусловлена в основном взаимодействием молекул воды друг с другом.

3.2.2 Моделирование инфракрасного спектра в области от 2500 до 4500 см^{-1}

ИК-спектр свободных молекул воды в газообразном состоянии хорошо изучен. В [72] отмечено, что спектральный диапазон включает три моды: одну валентную моду (ν_1) и две моды деформационных колебаний (ν_2 , ν_3). Однако экспериментально наблюдаются только две моды с волновыми числами 1595 см^{-1} (ν_2) и 3755 см^{-1} (ν_3). Эти моды проявляются в спектре в виде довольно интенсивных полос, так что полоса, связанная с модой ν_1 , маскируется перекрывающейся интенсивной полосой ν_3 . Проведённый расчёт молекулярных констант [72] позволил определить угол связи и расстояние О–Н. Они составили $104^\circ 31'$ и 0,9580 Å, соответственно.

Изменения ИК-спектра исследованы [69] при переходе от интерфейса пар–вода к кластерам воды и воде в жидком состоянии. Отмечено, что спектр интерфейса пар–вода в диапазоне от 2800 до 3800 см^{-1} отражает три колебания с волновыми числами около 3200, 3400 и 3700 см^{-1} . Спектр содержит две основные особенности: широкую полосу в диапазоне волновых чисел от 3100 до 3500 см^{-1} и относительно острый пик при 3690 см^{-1} , связанный с колебаниями в свободных молекулярных связях ОН. В жидком состоянии воды этот острый пик не наблюдается, поскольку в объёме жидкой воды все свободные молекулярные связи исчезают из-за межмолекулярного взаимодействия. В этом случае резонансы между 3100 и 3500 см^{-1} обычно приписываются модам растяжения водородно-связанных ОН.

Рассчитаны фрагменты ИК-спектров каолинита различной влажности [A2]. Формирование спектров связано с колебаниями атомов кислорода и водорода базальных поверхностей, а также с колебаниями молекул воды. В экспериментальных исследованиях эта область спектра регистрируется в диапазоне 2500 ... 4500 см^{-1} . Можно видеть (см. рисунок 2.5), что вклад гидроксильной базальной поверхности в ИК-спектр определяется колебаниями атомов О и Н (рисунок 3.10), образующих свободные молекулярные связи. Атомы силоксановой поверхности минерала не имеют спектральных полос в указанном диапазоне волновых чисел.

Адсорбция молекул воды базальными поверхностями минерала приводит к возникновению химической связи между атомами поверхности и атомами молекул воды, в результате чего изменяется положение полос ИК-спектра как каолинита, так и воды, возникают новые коллективные колебания атомов поверхности и воды (рисунок 3.11), а также коллективные колебания атомов нескольких молекул воды [A2].

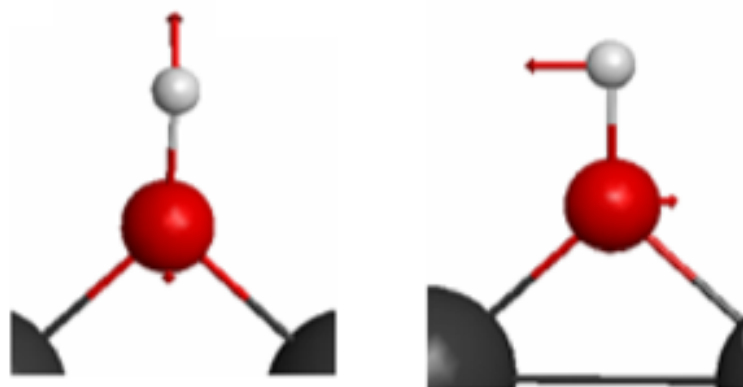


Рисунок 3.10 - Колебания в свободных связях атомов О и Н на сухой гидроксильной поверхности. Красные стрелки указывают направление движения атомов при колебаниях.

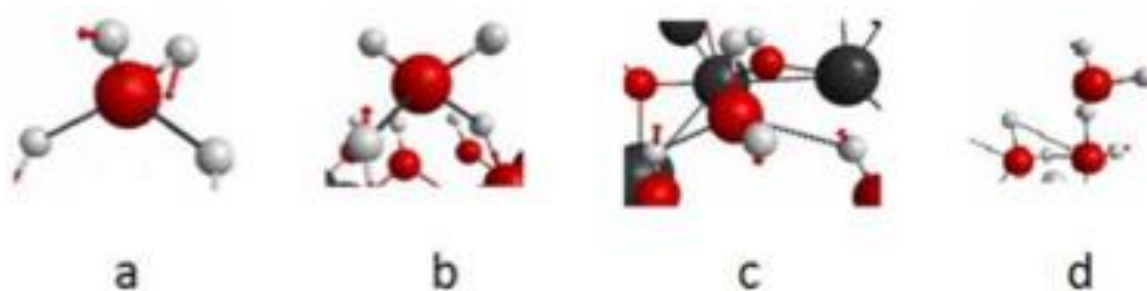


Рисунок 3.11 - Фрагменты гидроксильной поверхности и адсорбированных молекул воды. Показаны колебания атомов О и Н (а), атомов поверхности минерала (b), коллективные колебания атомов воды и поверхности минерала (с), коллективные колебания атомов разных молекул воды (d). Красные стрелки указывают направление движения атомов при колебаниях.

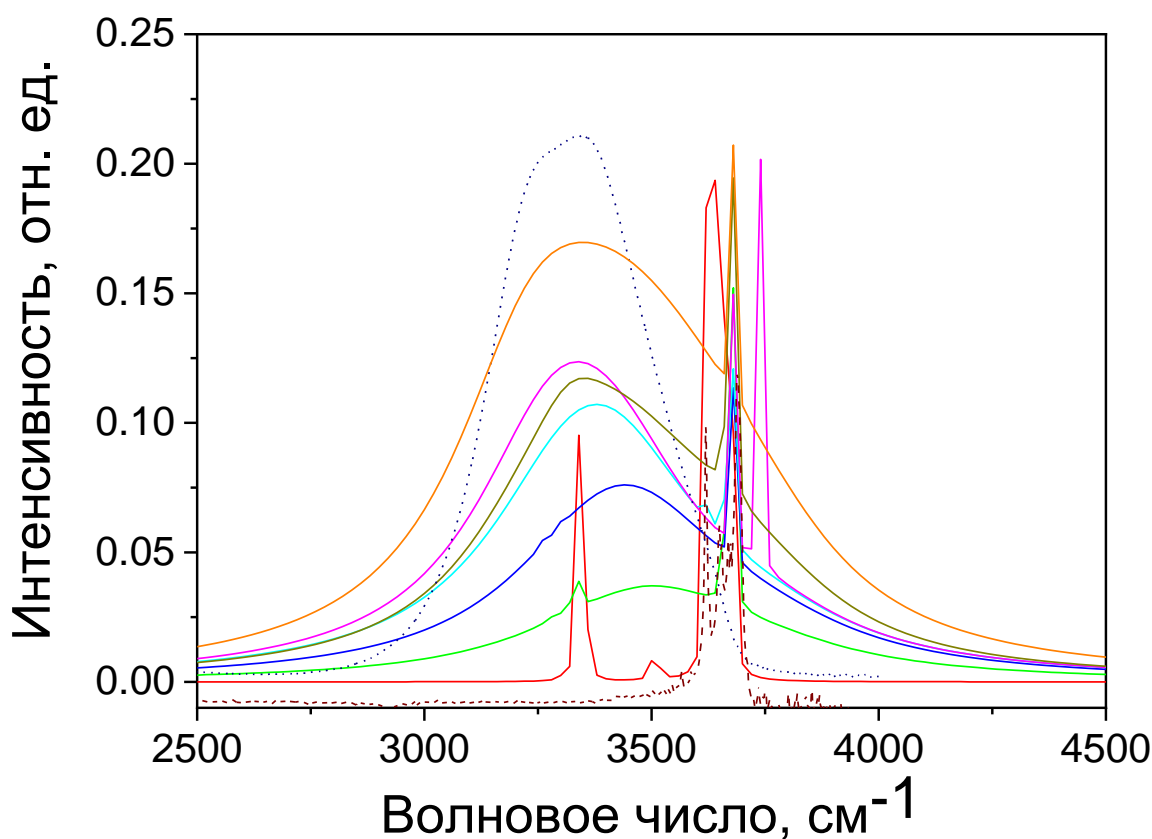


Рисунок 3.12 – Рассчитанные ИК-спектры, образованные гидроксильной поверхностью и молекулами воды. Количество адсорбированных молекул воды: 0—(красный); 1—(зелёный); 2—(синий); 3—(голубой); 4—(пурпурный); 5—(тёмно-жёлтый); 6—(оранжевый). Экспериментальные [A1] полосы гидроксильной поверхности и жидкой воды показаны штриховой линией (винный) и точечной линией (синий), соответственно.

При расчёте теоретических профилей полос ширина линий, связанных со свободными колебаниями поверхностных атомов, оценивалась из эксперимента и принималась равной 5 см^{-1} . Ширины линий, связанных с колебаниями атомов воды и коллективными колебаниями, взяты из работы [A1] и составляют от 400 до 500 см^{-1} в зависимости от влажности. Эти ширины линий использовались для построения кривых Лоренца, представляющих собой индивидуальные расчётные колебания, которые суммировались.

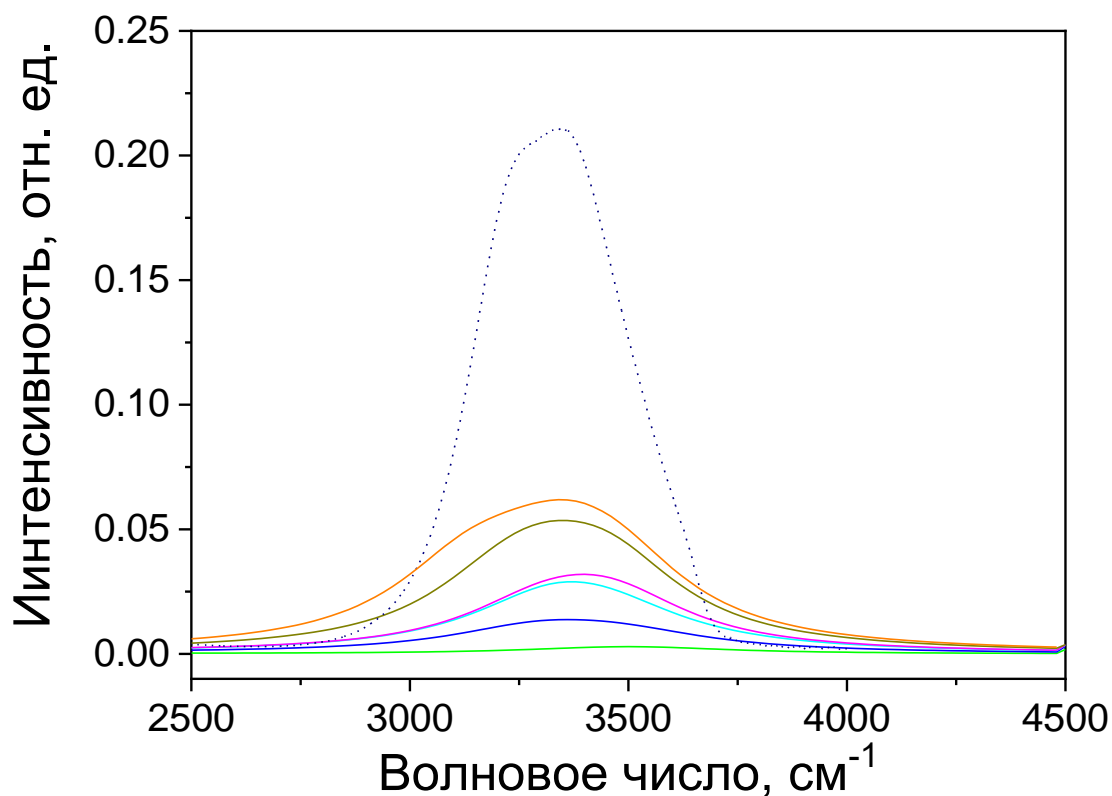


Рисунок 3.13 – Рассчитанные ИК-спектры, образованные силоксановой поверхностью и молекулами воды. Количество адсорбированных молекул воды: 1 — (зелёный); 2 — (синий); 3 — (голубой); 4 — (пурпурный); 5 — (тёмно-жёлтый); 6 — (оранжевый). Экспериментальная [A1] полоса жидкой воды показана пунктирной линией (тёмно-синий).

Для сравнения теории и эксперимента теоретические спектры гидроксильной поверхности смещены в сторону меньших волновых чисел на 320 см^{-1} , а силоксановой поверхности – на 600 см^{-1} . Причины, приводящие к необходимости сдвига теоретических спектров, могут быть связаны с ограниченностью размеров кластеров и базисных наборов, используемых для описания одноэлектронных орбиталей, а также с неиспользованием многоконfigurационного подхода при расчёте потенциалов осцилляторов. Профили теоретических ИК-спектров сопоставлены с экспериментом (рисунок 3.14) и спектры нормированы таким образом, чтобы интенсивности теоретических и экспериментальных полос были равны при $k = 3330\text{ см}^{-1}$.

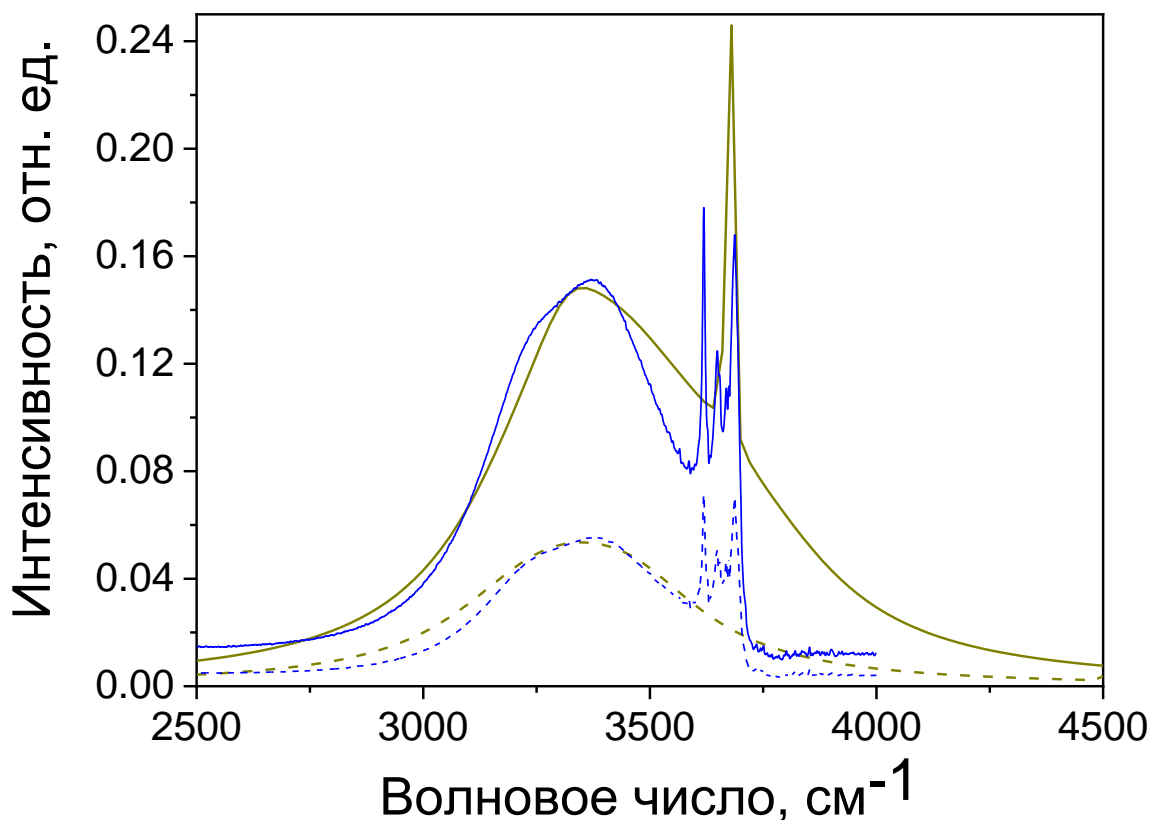


Рисунок 3.14 - Сравнение экспериментальных (синие линии) и теоретических (тёмно-жёлтые линии) ИК-спектров каолинита, образованного гидроксильными (сплошные линии) и силоксановыми (штриховые линии) базальными поверхностями.

Теоретические спектры (см. рисунок 3.14) были рассчитаны с учётом пяти молекул воды вблизи базальных поверхностей. Согласно таблице 3.1, этот случай для гидроксильной поверхности соответствует влажности 26,8 %. Экспериментальный спектр (синяя сплошная линия) был измерен при близкой влажности образца, 25 %. Видно, что теория (тёмно-жёлтая сплошная линия) воспроизводит основные особенности экспериментального спектра. Основное разногласие заключается в завышенной интенсивности теоретического спектра выше 3500 см^{-1} . Это может быть вызвано ограничениями используемой теоретической модели.

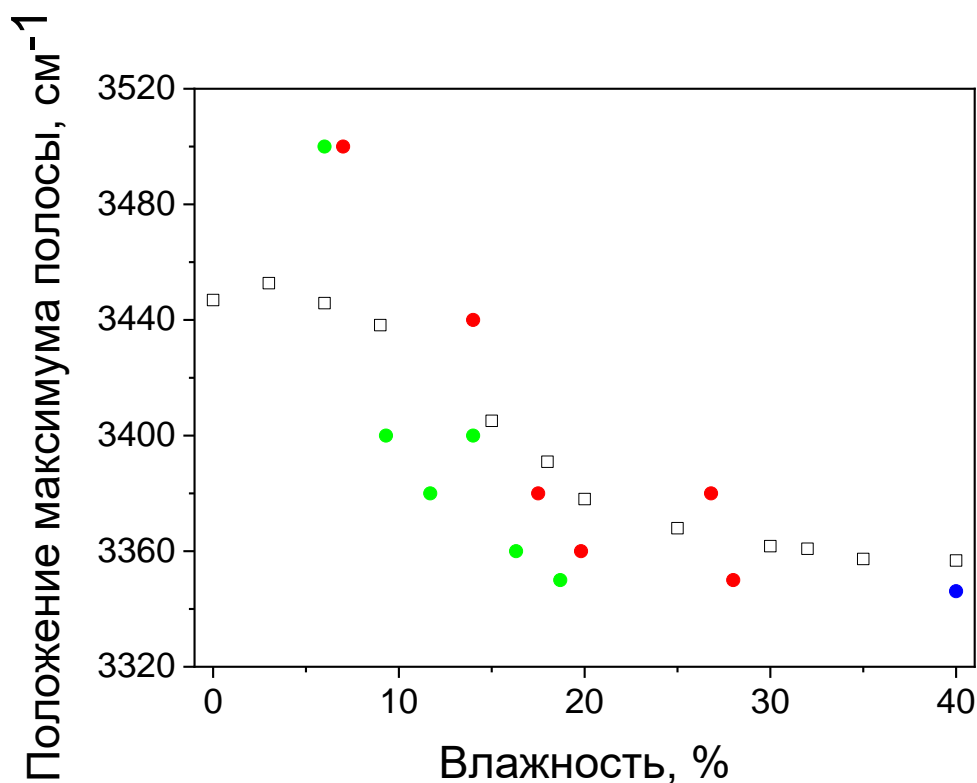


Рисунок 3.15 - Спектральное положение максимума широкой полосы (см. рисунки 3.12 и 3.13) в зависимости от влажности каолинита.

Экспериментальные результаты [A1]: ● — жидкая вода,
 □ — каолинит различной влажности; теоретические результаты: ● — гидроксильная поверхность; ● — силоксановая поверхность.

Расположение пяти молекул воды вблизи поверхности силоксана [A2], согласно таблице 3.1, соответствует влажности 16,3 %. Экспериментальный спектр (синяя штриховая линия (см. рисунок 3.14)), был измерен при влажности образца 18 %. Видно, что в случае силоксановой поверхности теоретический спектр (тёмно-жёлтая штриховая линия) не содержит резонансных линий в диапазоне от 3600 до 3750 см⁻¹, что объясняется отсутствием связей О–Н на поверхности силоксана.

Результаты расчётов (см. рисунки 3.12 и 3.13), использованы для построения зависимости положения максимума широкой полосы спектра от влажности образца (рисунок 3.15). При построении этих графиков использовалась зависимость между количеством адсорбированных молекул

воды и влажностью образца, приведённая в таблице 3.1. Теория воспроизводит экспериментально обнаруженный [A1] эффект смещения широкой полосы спектра воды в сторону меньших волновых чисел при увеличении влажности каолинита (см. рисунок 3.15). Этот эффект можно интерпретировать как увеличение эффективной массы осцилляторов, за счёт дополнительной химической связи поверхностных атомов с атомами молекул воды. Это влияние усиливается с ростом влажности минерала.

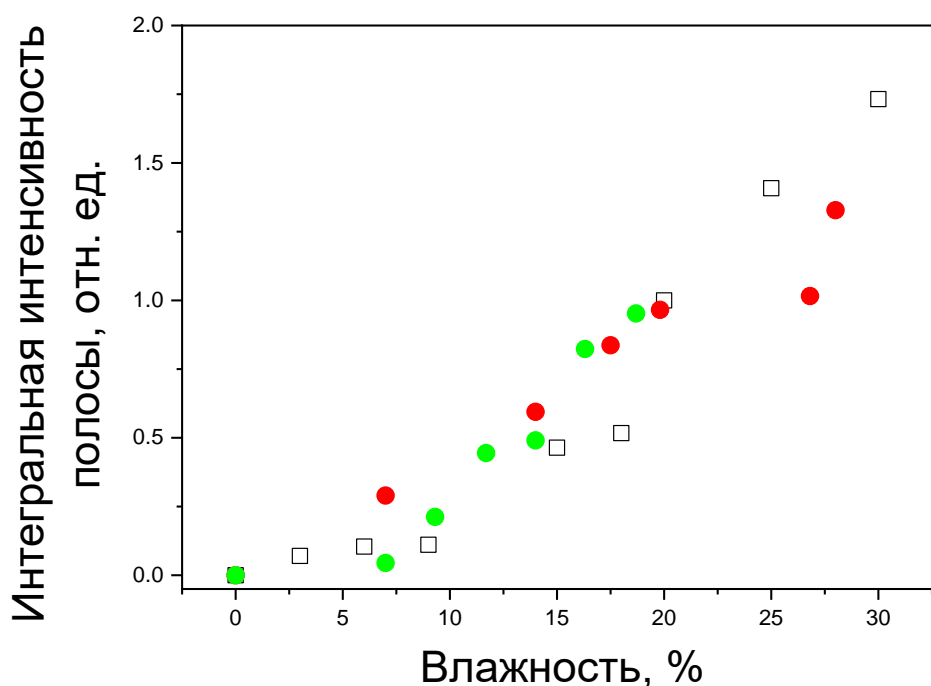


Рисунок 3.16 - Интегральная интенсивность широкой полосы воды в спектре каолинита зависимости от влажности образца.

Эксперимент [A1] — □; теоретические результаты:

● — гидроксильная поверхность; ● — силоксановая поверхность.

При анализе данных (см. рисунок 3.15), необходимо учитывать энергию адсорбции на базальных поверхностях минерала. Согласно данным, представленным на рисунке 3.9, гидратация силоксановой поверхности энергетически менее выгодна по сравнению с гидратацией гидроксильной поверхности, по крайней мере, до влажности на пределе пластичности, когда вода начинает заполнять поры образца. В то же время представленные результаты свидетельствуют о том, что характер зависимости положения

максимума полосы от влажности сохраняется и в случае гидратации силоксановой поверхности.

Показаны экспериментальные и рассчитанные относительные интенсивности полосы спектра воды в зависимости от влажности каолинита (рисунок 3.16). Видно, что расчёт воспроизводит экспериментально обнаруженную тенденцию к увеличению интенсивности полосы с ростом влажности образца [A1].

Приведённые выше результаты, позволяют сформулировать **первое** положение, выносимое на защиту:

1. Увеличение влажности каолинита и монтмориллонита сопровождается сдвигом максимума полосы валентных колебаний в сторону меньших частот и ростом интенсивности в инфракрасном спектре воды, хемосорбированной на базальных поверхностях минералов, что обусловлено образованием химической связи с молекулами воды и ведёт к увеличению количества осцилляторов и их эффективных масс.

4 Механизм формирования плёнок воды в увлажнённой смеси каолинита и монтмориллонита по их ИК-спектрам

Здесь описаны результаты исследования ИК-спектров каолинита и монтмориллонита, но и их механической смеси в массовом соотношении 1:1 при различной влажности от 0 до 200 %. Выше была показана методика разложения этих спектров на суперпозицию спектров от базисных образцов, которые представлены здесь в виде суперпозиции спектров воды и сухих минералов, которые будут называться в дальнейшем базисными образцами. Анализ коэффициентов участия базисных спектров в спектрах, исследуемых каолинита, монтмориллонита и их смеси ведёт к объяснению распределения влажности в непосредственно увлажнённых минералов и для определения их пластических свойств.

4.1 Формирование плёнок воды на частицах каолинита, монтмориллонита и их смеси по мере роста их влажности

Представлены измеренные спектры каолинита и монтмориллонита при различных значениях влажности (рисунки 4.1 и 4.2), и спектры их смеси (рисунок 4.3) в массовом отношении 1:1 при различных значениях влажности. Визуальное сравнение спектров позволяет отметить существование областей, где изменение влажности даже на 2 – 5 % приводит к существенному изменению интенсивности и положения основных полос спектра. Эти изменения могут быть связаны, во-первых, с изменением концентрации компонентов образца при увлажнении, во-вторых, с неодинаковым влиянием влаги на различные колебательные процессы в частицах минералов. Влияние увлажнения на характер колебательных процессов в минеральных частицах приводит к тому, что спектры увлажнённых минералов могут отличаться от их спектров в сухом состоянии. Это обстоятельство не учитывается при использовании для разложения экспериментальных спектров базисных наборов, включающих только спектры сухих минералов и спектр воды.

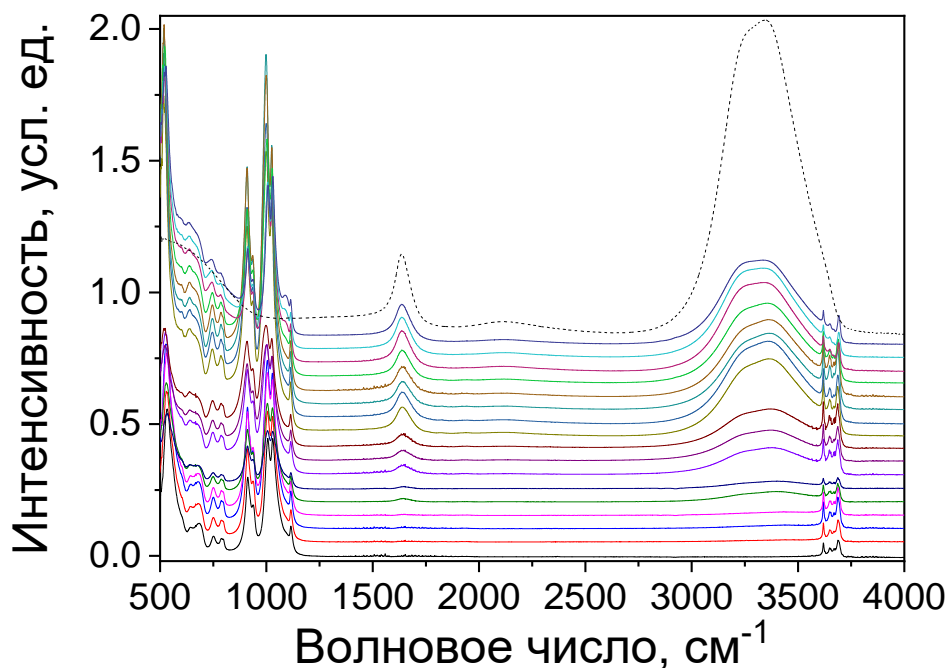


Рисунок 4.1 - ИК-спектры каолинита KGa-1b при влажности (W , %): 0, 3, 6, 9, 15, 18, 20, 25, 30, 32, 35, 40, 50, 60, 65, 70, 80 (снизу вверх) и спектр H₂O (штриховая линия).

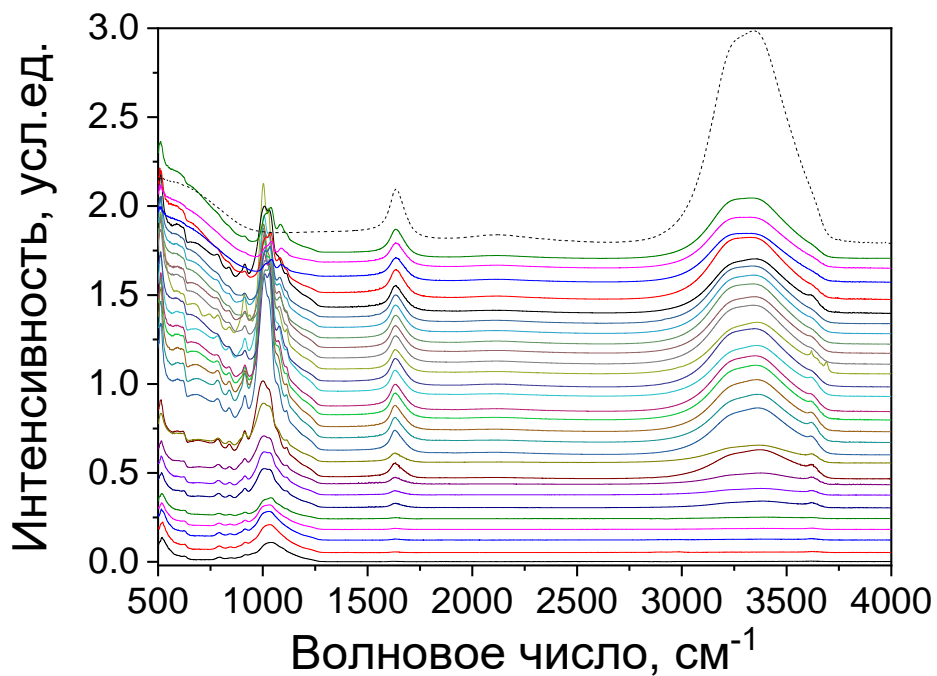


Рисунок 4.2 – ИК-спектры монтмориллонита STx-1b при влажности (W , %): 0, 3, 6, 9, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 95, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200 (снизу вверх) и спектр H₂O (штриховая линия).

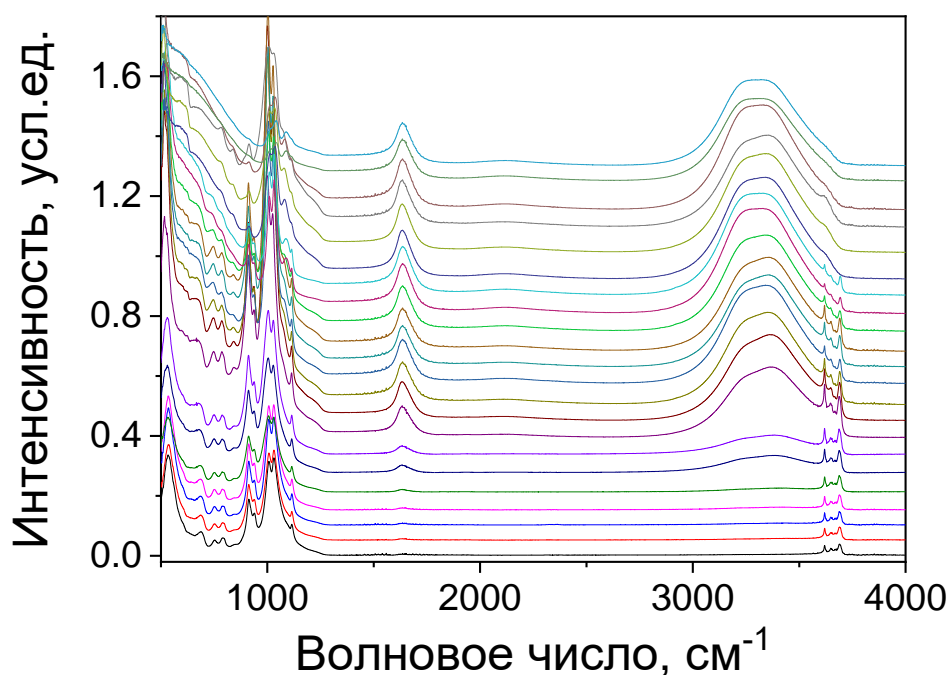


Рисунок 4.3 – ИК-спектры смеси каолинита KGa-1b и монтмориллонита STx-1b при влажности (W , %): 0, 3, 6, 9, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 160, 170, 180, 190 (снизу вверх).

Для учёта этого механизма в базисные наборы $\{\varphi_i\}$, используемые при разложении спектров (см. раздел 3.1.1), необходимо включать спектры образцов при различной влажности [Аб]. Для получения базисных спектров образцов различной влажности необходимо обеспечить получение однородных образцов с шагом изменения влажности 2 %. Приготовление образцов со столь малым шагом по влажности достаточно сложно, поэтому были использованы спектры [Аб], полученные линейной интерполяцией из спектров образцов с шагом по влажности от 3 до 10 %.

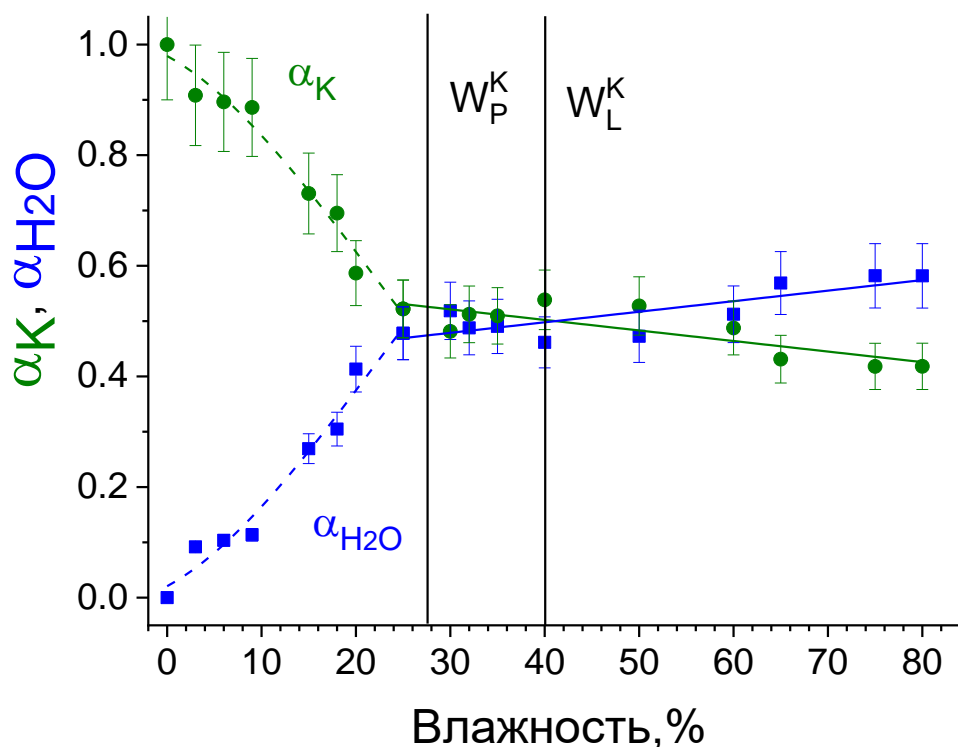
4.2 Состав увлажнённых образцов каолинита и монтмориллонита

Проанализируем спектры каолинита и монтмориллонита различной влажности, приведённые на рисунках 4.1 и 4.2. Спектры увлажнённых минералов были разложены на простых двухкомпонентных базисах, включавших только спектры сухого минерала и воды, и представлены, таким образом, в виде:

$$\text{Каолинит: } \psi_K(W) = \alpha_K(W)\varphi_K + \alpha_{H_2O}(W)\varphi_{H_2O}, \quad (4.1)$$

$$\text{Монтмориллонит: } \psi_M(W) = \alpha_M(W)\varphi_M + \alpha_{H_2O}(W)\varphi_{H_2O}. \quad (4.2)$$

Здесь φ_K , φ_M и φ_{H_2O} - базисные спектры сухих каолинита и монтмориллонита и воды, а $\alpha_K(W)$, $\alpha_M(W)$ и $\alpha_{H_2O}(W)$ - коэффициенты их участия в спектрах минералов с влажностью W . На зависимостях коэффициентов участия от базисных спектров (рисунки 4.4 и 4.5) вертикальными линиями указаны значения влажности на пределах пластичности и текучести, взятые из работы [62] для каолинита ($W_{P^K} = 25,9 - 29,7 \%$, $W_{L^K} = 40,1 \%$), и из работы [63] - для монтмориллонита ($W_{P^M} = 44 \%$, $W_{L^M} = 142 \%$).



Рисунки 4.4 - Коэффициенты участия спектров сухого каолинита (α_K) и воды (α_{H_2O}) в разложении спектров образцов каолинита различной влажности.

Базисные спектры сухого каолинита и H_2O показаны на рисунке 4.1. Зелёным цветом показаны рассчитанные коэффициенты участия спектров сухого каолинита, синим цветом — воды.

В диапазоне влажностей $W < W_p$ зависимости α_K , α_M и α_{H_2O} от влажности аппроксимированы полиномами третьей степени, результаты аппроксимации показаны штриховыми линиями. В диапазоне влажностей $W > W_p$ проводилась линейная аппроксимация зависимостей α_K , α_M и α_{H_2O} от влажности. Результаты линейной аппроксимации показаны сплошными линиями. Для оценки точности аппроксимации показаны диапазоны абсолютных погрешностей, соответствующие относительной погрешности 10 %. Рисунки 4.4 и 4.5 показывают, что полученные аналитические зависимости для коэффициентов участия α_K , α_M , α_{H_2O} точны в пределах погрешности менее 10 % в указанных диапазонах влажности.

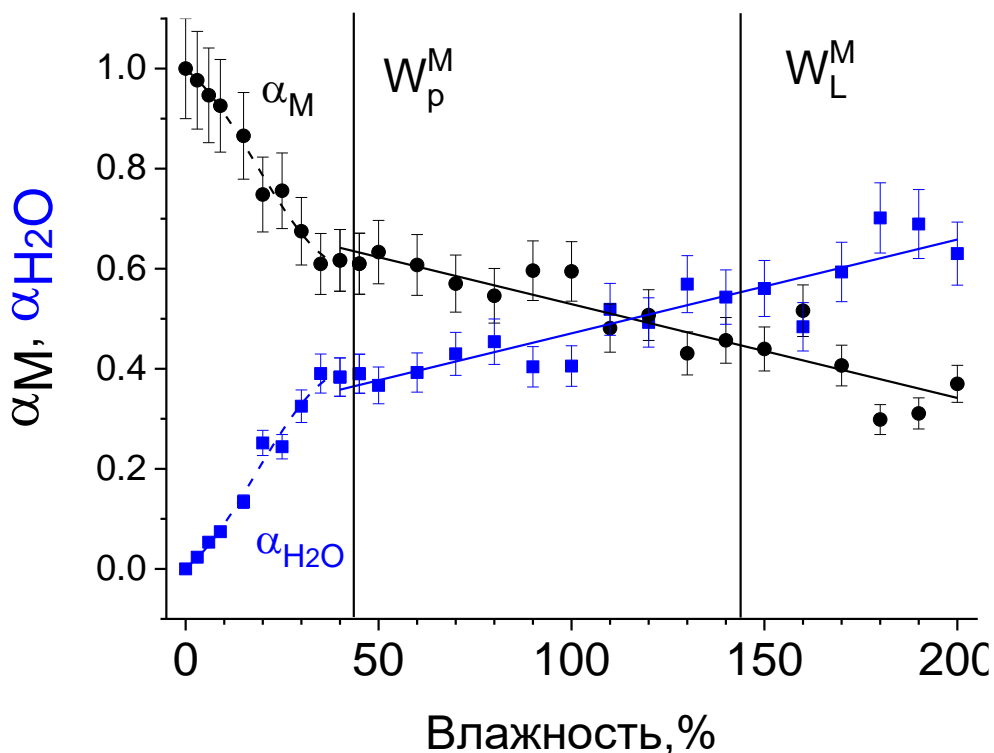


Рисунок 4.5 - Коэффициенты участия спектров сухого монтмориллонита (α_M) и воды (α_{H_2O}) в разложении спектров образцов монтмориллонита различной влажности. Базисный спектр монтмориллонита при $W=0$ % представлен на рисунке 4.2, базисный спектр H_2O представлен на рисунке 4.1. Черным цветом показаны рассчитанные коэффициенты участия спектров сухого монтмориллонита, синим цветом — воды.

Анализ зависимостей коэффициентов $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}$, α_{K} и α_{M} от влажности образцов увлажнённых минералов позволяет выделить интервал влажностей, при которых молекулы воды находятся на поверхности их частиц, и интервал влажностей, при которых пространство между частицами заполняется водой. Эти интервалы разделены значением влажности на пределе пластичности W_{P} . Дальнейшее увеличение влажности приводит к заполнению водой пространства между частицами и, в конце концов, к переходу образца из пластичного в жидкое состояние. Влажность на пределе текучести везде обозначен как W_{L} . На рисунках 4.4 и 4.5 значения W_{P} и W_{L} отмечены вертикальными линиями.

Характер зависимости α_i от влажности изменяется при влажности образцов, близкой к пределу пластичности (см. рисунки 4.4 и 4.5). Тогда эти данные, позволяют оценить пределы пластичности для каолинита и монтмориллонита: $W_{\text{P}}^{\text{K}} = 24 \%$ и $W_{\text{P}}^{\text{M}} = 40 \%$, соответственно. Эти значения в пределах погрешности 10 % совпадают с пределами пластичности, определёнными традиционными методами.

4.3 Особенности формирования плёнок воды в увлажнённой смеси каолинита и монтмориллонита

Рассмотрим результаты анализа спектров увлажнённых смесей каолинита и монтмориллонита (см. рисунок 4.3). Базисные спектры при разложении спектров увлажнённых смесей включали спектры сухих каолинита, монтмориллонита и воды. Решением системы (3.1) спектры увлажнённых смесей представлены в виде

$$\psi(W_{\text{mixt}}) = \alpha_{\text{K}}(W_{\text{mixt}})\varphi_{\text{K}} + \alpha_{\text{M}}(W_{\text{mixt}})\varphi_{\text{M}} + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}(W_{\text{mixt}})\varphi_{\text{H}_2\text{O}}. \quad (4.3)$$

Коэффициенты участия $\alpha_{\text{K}}(W)$, $\alpha_{\text{M}}(W)$, $\alpha_{\text{H}_2\text{O}}(W)$ в спектрах увлажнённой смеси каолинита и монтмориллонита разной влажности (рисунок 4.6) и их зависимости аппроксимированы полиномами третьей и первой степени в областях влажностей смеси до и после порогов раскатывания, соответственно. Коэффициенты участия спектра сухого каолинита α_{K} больше коэффициентов

участия спектра сухого монтмориллонита α_M . Такая же ситуация наблюдалась ранее в работе [28] даже при содержании в смесях всего 30 % каолинита.

Отмечено, что базальная силоксановая поверхность рассматриваемых минералов может быть как гидрофобной, так и гидрофильной в зависимости от природы обменных катионов и от степени замещения [78]. Как отмечено ранее, каолинит имеет слабо гидрофильную силоксановую поверхность и сильно гидрофильную гидроксильную поверхность. Исследованы также механизмы гидратации каолинита методами ИК-спектроскопии и ТФП моделирования [31]. Моделирование показало, что энергии адсорбции гидроксильной и силоксановой базальных поверхностей составляют 0,37 эВ и 0,07 эВ, соответственно. Таким образом, средняя энергия адсорбции каолинита, согласно работе [31], составляет 0,22 эВ.

Результаты теоретических исследований энергии адсорбции молекул воды базальными поверхностями каолинита, проведённых методом ТФП [32] и методами ТФП и МД [33] свидетельствуют о том, что гидрофильность гидроксильной поверхности характеризуется энергией адсорбции на одну молекулу воды от 0,47 до 0,57 эВ, тогда как силоксановая поверхность характеризуется величиной 0,13 эВ. В результате можно ожидать, что в составе увлажнённых смесей влажности подсистем каолинита и монтмориллонита могут быть разными.

Для упрощения качественного анализа результатов (рисунок 4.6), рассмотрим отдельно подсистемы каолинита и монтмориллонита в минеральной смеси. На основании результатов работы [32] можно утверждать, что частицы монтмориллонита адсорбируют воду лучше, чем частицы каолинита. Тогда ярко выраженная особенность в поведении α_M (W_{mixt}) буквой «а» при влажности минеральной смеси $W_{\text{mixt}} = 25$ %, отражается предел пластичности монтмориллонита W_P^M , и означает, что в составе смеси подсистема монтмориллонита имеет влажность 40 % (см. рисунок 4.5). Дальнейшее небольшое увеличение влажности минеральной смеси будет увеличивать влажность только каолининовой подсистемы, поскольку частицы

монтмориллонита уже находятся в заполненной по всей поверхности оболочке из прочно связанных с ними адсорбированных молекул воды. Добавление ещё 20 % воды к минеральной смеси переведёт каолинитовую подсистему в предельно пластичное состояние с влажностью примерно 30 % (см. рисунок 4.4). Эта влажность соответствует влажности минеральной смеси (см. букву «б» на рисунке 4.6), равной около 40 %.

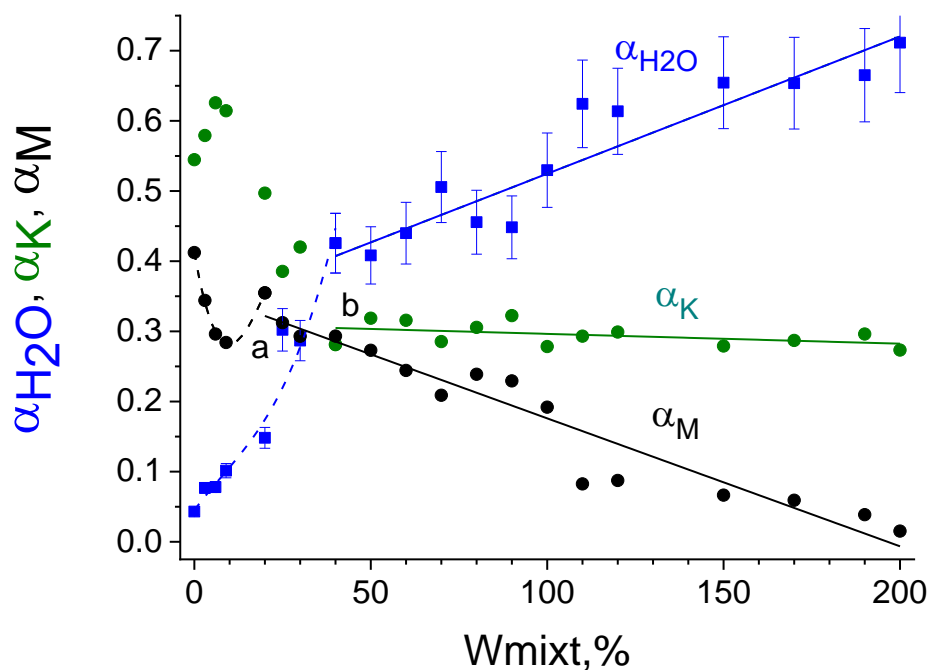


Рисунок 4.6 - Коэффициенты участия в (3.1) спектров сухого каолинита, сухого монтмориллонита и воды, представленных на рисунках 4.1 и 4.2, в разложениях спектров (4.3) смеси каолинита и монтмориллонита при различной влажности.

Черным цветом показаны рассчитанные коэффициенты участия спектров сухого монтмориллонита, зелёным цветом – каолинита и синим цветом – воды.

Дальнейшее увеличение влажности минеральной смеси от 40 % до 200 % приводит к незначительному изменению вклада спектра каолинита от 0,3 до 0,25, что можно объяснить незначительным изменением толщины оболочек молекул воды вокруг его частиц. Основные изменения происходят со вкладом спектра монтмориллонита, частицы которого адсорбируют дополнительно добавленную воду. В результате толщина водной оболочки вокруг его частиц увеличивается и (см. рисунок 4.6), соответственно, падает вклад спектра сухого минерала α_M .

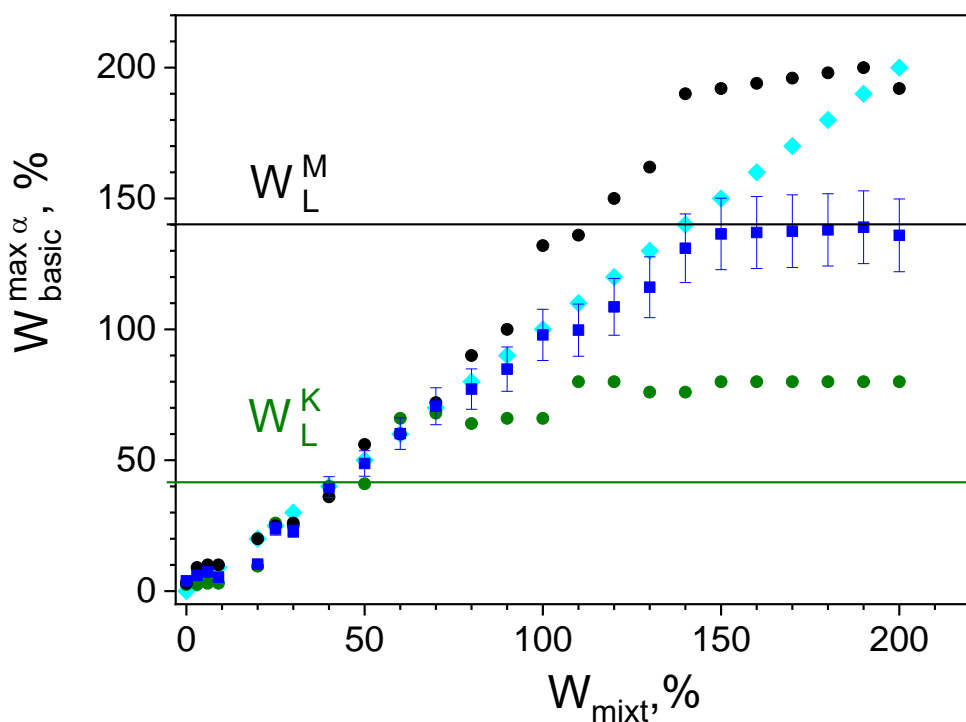


Рисунок 4.7 - Влажность образцов каолинита и монтмориллонита, базисные спектры которых дали максимальный вклад в разложение спектров смеси каолинита и монтмориллонита. Используются обозначения:

- ◆ — влажность, использованная при приготовлении образцов (W_{mixt});
- — влажности образцов каолинита (●) и монтмориллонита (●), базисные спектры которых дали максимальный вклад в разложение (4.3), а также их среднее значение (4.4) (■).

Отрезки погрешностей указывают разброс 10 %.

На следующем этапе исследования [A4] для уточнения описания спектров увлажнённых смесей и определения влажностей подсистем каолинита и монтмориллонита при разложении спектров увлажнённых смесей набор базисных спектров был расширен. Теперь он включал не только спектры сухих каолинита и монтмориллонита φ_K , φ_M и воды φ_{H_2O} , но также спектры увлажнённых минералов $\varphi_K^{W_i}$, $\varphi_M^{W_j}$ при влажностях W_i и W_j . Влажности W_i и W_j взяты с шагом 2 % в интервалах $0 < W_i < 80$ % для каолинита и $0 < W_j < 200$ % для монтмориллонита.

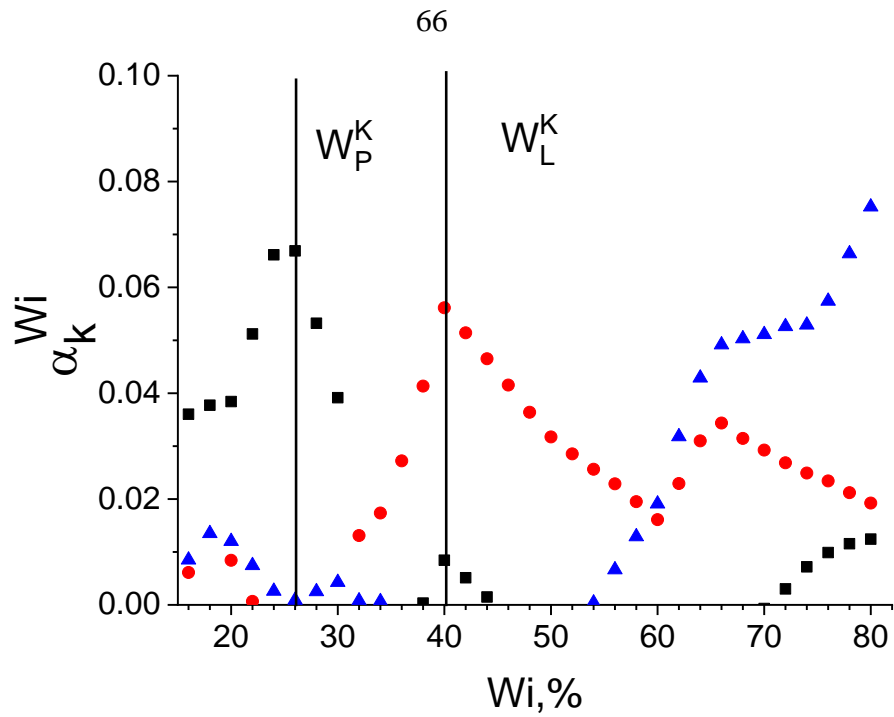


Рисунок 4.8 – Коэффициенты участия базисных спектров каолинита различных влажностей W_i при влажностях минеральной смеси

W_{mixt} ■ -30 %, ● -60 % и ▲ -120 %.

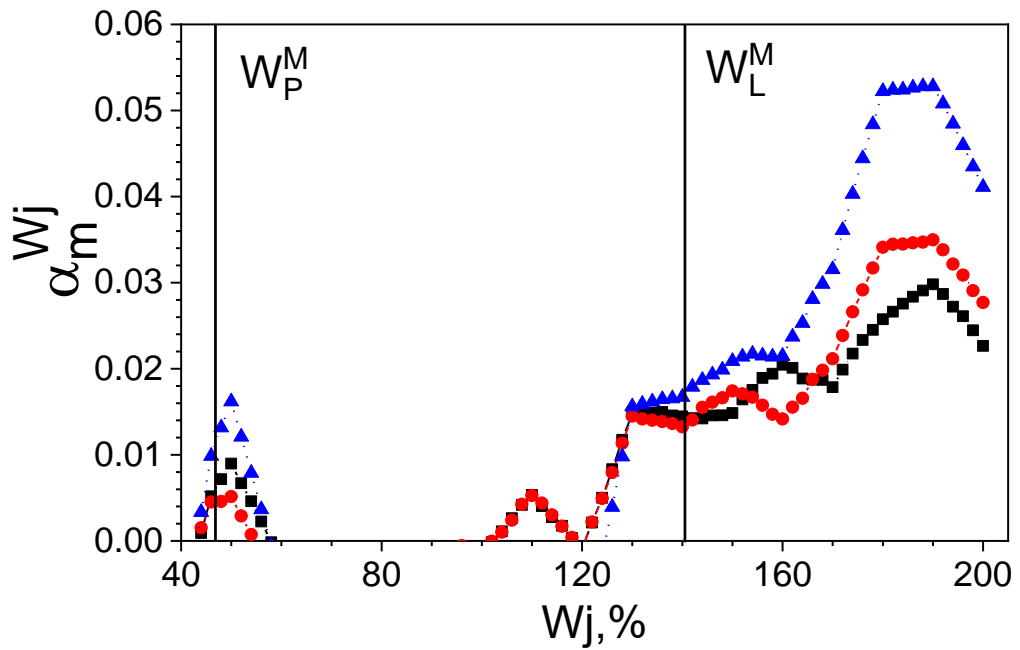


Рисунок 4.9 - Коэффициенты участия базисных спектров монтмориллонита различных влажностей W_j при влажностях минеральной смеси

W_{mixt} ■ -110 %, ● -150 % и ▲ -170 %.

Решением системы уравнений (3.2) спектры увлажнённых смесей при влажностях W_{mixt} представлены в виде

$$\Psi_{\text{K}}(W_{\text{mixt}}) = \alpha_{\text{K}}(W_{\text{mixt}})\varphi_{\text{K}} + \alpha_{\text{M}}(W_{\text{mixt}})\varphi_{\text{M}} + \alpha_{\text{H}_2\text{O}}(W_{\text{mixt}})\varphi_{\text{H}_2\text{O}} + \sum_i \alpha_{\text{K}}^{W_i}(W_{\text{mixt}})\varphi_{\text{K}}^{W_i} + \sum_j \alpha_{\text{M}}^{W_j}(W_{\text{mixt}})\varphi_{\text{M}}^{W_j}. \quad (4.4)$$

Для каждого спектра минеральной смеси при заданной влажности смеси (W_{mixt}) были определены влажности ($W_{\text{basic}}^{\text{max}\alpha}$) базисных образцов каолинита и монтмориллонита, спектры которых вносили максимальный вклад в разложение (4.4). Значения $W_{\text{basic}}^{\text{max}\alpha}$ базисных образцов (рисунок 4.7) каолинита и монтмориллонита [А4] при различных влажностях смеси. Горизонтальными линиями на рисунке обозначены значения влажности на границах текучести каолинита (W_{L}^{K}) и монтмориллонита (W_{L}^{M}) [64, 65]. Также на этом рисунке приведены средние значения

$$\langle W_{\text{basic}}^{\text{max}\alpha} \rangle = (W_{\text{basic}}^{\text{max}\alpha}(\text{каоил}) + W_{\text{basic}}^{\text{max}\alpha}(\text{монт}))/2. \quad (4.5)$$

Рисунок 4.7 демонстрирует хорошее совпадение среднего значения $\langle W_{\text{basic}}^{\text{max}\alpha} \rangle$ (■) с влажностью, использованной при подготовке увлажнённой смеси W_{mixt} (◆) до значений W_{mixt} 140 – 150 %. Расхождение $\langle W_{\text{basic}}^{\text{max}\alpha} \rangle$ и W_{mixt} в этом диапазоне влажностей можно оценить в 10 %. За пределами этого диапазона различия увеличиваются, что связано с ограниченностью базиса спектров увлажнённых образцов монтмориллонита. Для улучшения совпадения в диапазоне влажностей 150 – 200 % необходимо включить в базис спектры монтмориллонита от образцов с влажностью 200 % + W_{L}^{K} .

Приведены вклады базисных спектров каолинита $\alpha_{\text{K}}^{W_i}$ и монтмориллонита $\alpha_{\text{M}}^{W_j}$ для смеси минералов при трёх различных значениях влажности смеси W_{mixt} (рисунки 4.8 и 4.9). При влажности минеральной смеси 30 % максимумы $\alpha_{\text{K}}^{W_i}$ находятся на границах раскатывания и текучести (см. рисунок 4.8). Максимум, соответствующий пределу текучести, заметно меньше, чем максимум на пределе раскатывания. Такое различие можно объяснить наличием в подсистеме каолинита мелких глинистых частиц, которые при влажности минеральной

смеси 30 % способны достраивать вокруг себя водную оболочку достаточно большой толщины.

Увеличение влажности минеральной смеси до 60 % приводит к увеличению максимума, соответствующего пределу текучести. При этом происходит смещение максимума, соответствующего пределу раскатывания, в область меньшей влажности. Это можно объяснить интенсивной гидратацией зёрен каолинита в диапазоне влажности минеральной смеси от 30 до 60 %, в результате чего в пластичном состоянии остаются только наиболее крупные зёрна. При влажности минеральной смеси 120 % её спектр всё ещё сохраняет некоторый вклад базисных спектров с $W_i < W_L$. Присутствие вкладов $\alpha_K^{W_i}$ при $W_i > 65$ % является следствием граничного эффекта вычислительной процедуры, реализующей решение задачи (3.1-3.2) на ограниченном неортогональном базисе.

Рассмотрим распределения коэффициентов (рисунок 4.9) участия базисных спектров монтмориллонита $\alpha_M^{W_j}$ в спектрах смеси при трёх различных значениях влажности смеси W_{mixt} . Вклады спектров $\alpha_M^{W_j}$ в области W_j вблизи предела раскатывания сохраняются при увлажнении образца смеси до 110 % и выше. Вклады спектров, соответствующих пределу текучести, образуют малоконтрастные пики в диапазоне W_j от 110 до 150 %. Несоответствие положения этих максимумов пределу текучести может быть обусловлено низкой влажностью минеральной смеси, использованной в эксперименте, большим разбросом размеров частиц глины в подсистеме монтмориллонита и распадом крупных частиц на более мелкие нано- и мезомасштабные частицы с повышенным включением воды в прослойки [73].

Представляет интерес сравнить образование слоёв воды на поверхности частиц в образцах отдельных минералов и в минеральной смеси. Для исследования этого вопроса спектры образцов каолинита и монтмориллонита при влажностях 30 % и 50 % были разложены с использованием расширенного базисного набора (4.4).

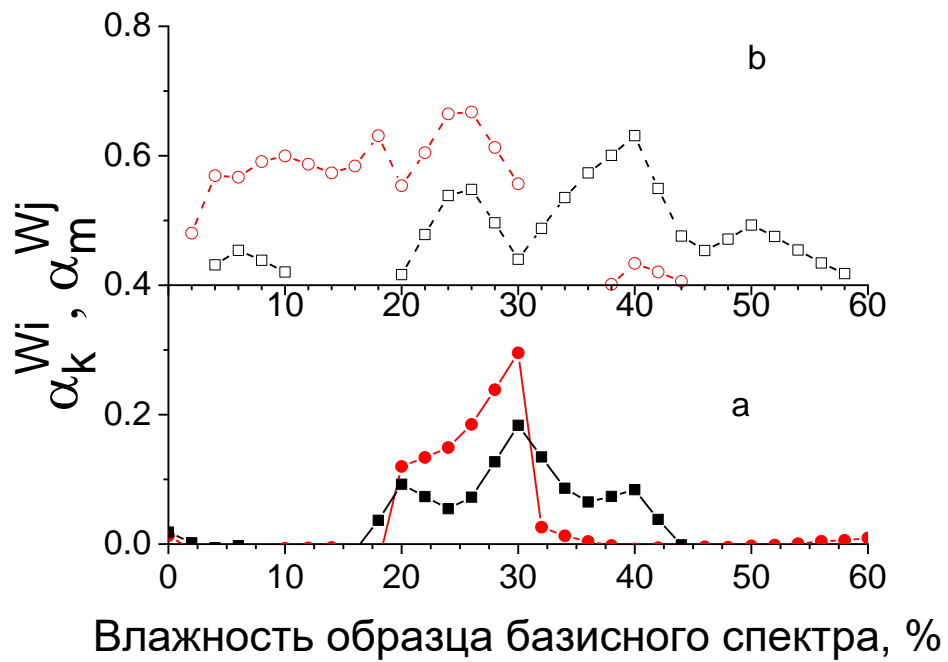


Рисунок 4.10 - Коэффициенты участия базисных спектров монтмориллонита $\alpha_M^{W_j}$ (■, □) и каолинита $\alpha_K^{W_i}$ (●, ○) в спектрах увлажнённых образцов отдельных минералов (а) и их смеси (б) при влажности образца смеси $W_{mixt} = 30\%$.

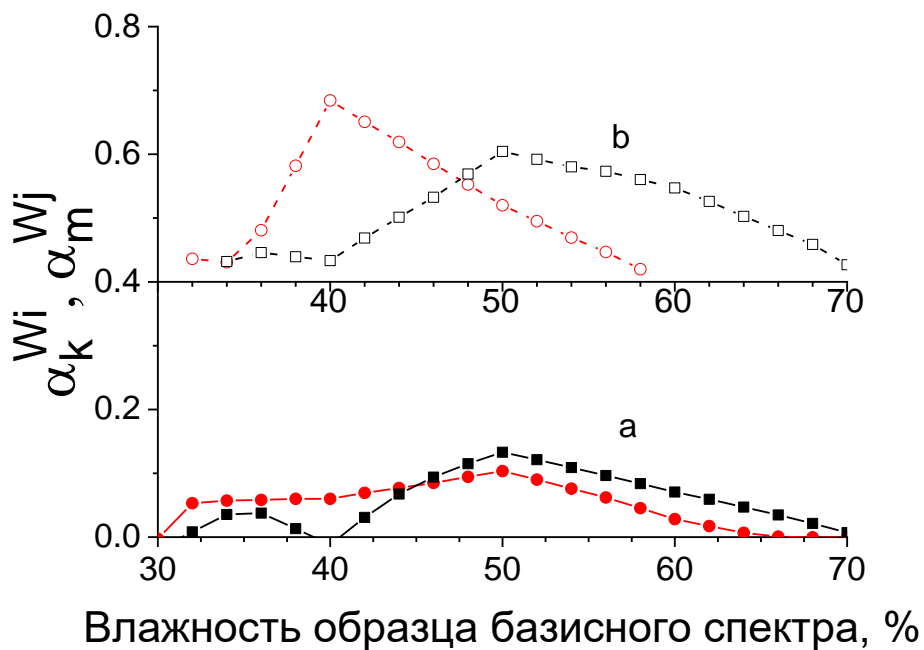


Рисунок 4.11 - Коэффициенты участия базисных спектров монтмориллонита $\alpha_M^{W_j}$ (■, □) и каолинита $\alpha_K^{W_i}$ (●, ○) в спектрах увлажнённых образцов отдельных минералов (а) и их смеси (б) при влажности образца смеси $W_{mixt} = 50\%$.

Максимальными в разложениях являются рассчитанные коэффициенты участия базисных спектров (рисунки 4.10, а и 4.11, а) то есть вклады базисных спектров с влажностями 30 % и 50 %, совпадающими с влажностью образцов исследуемых спектров. Вклады базисных спектров образцов с другой влажностью также вносят существенный вклад. Диапазон проявляющихся влажностей базисных образцов в монтмориллоните больше, чем в каолините, что может быть связано с меньшим размером частиц монтмориллонита и большей вариабельностью размеров частиц. Это предположение согласуется с данными поставщика минералов [http://www.clays.org/sourceclays_data.html], согласно которым использованные в экспериментах каолинит марки KGa-1b и монтмориллонит марки STx-1b имеют удельную поверхность 10,05 м²/г и 83,79 м²/г, соответственно.

Перейдём к результатам разложения спектров увлажнённых смесей (рисунки 4.10, б и 4.11, б) показаны вклады базисных спектров $\{\varphi_K^{W_i}\}$ и $\{\varphi_M^{W_j}\}$ в спектры смесей при влажностях W_{mixt} 30 % и 50 %. Видно, что заданная влажность минеральных смесей достигается при большей влажности монтмориллонита и меньшей влажности каолинита. Для количественной оценки распределения молекул воды в подсистемах каолинита и монтмориллонита нами рассчитаны средние влажности подсистем каолинита и монтмориллонита по формулам

$$\langle W_K \rangle = \frac{\sum_i \alpha_K^{W_i} W_i}{\sum_i \alpha_K^{W_i}}; \quad \langle W_M \rangle = \frac{\sum_j \alpha_M^{W_j} W_j}{\sum_j \alpha_M^{W_j}}. \quad (4.5)$$

где W_i , W_j – влажность образцов, от которых получены базисные спектры, $\alpha_K^{W_i}$, $\alpha_M^{W_j}$ коэффициенты участия базисных спектров в разложении (4.3). Рассчитанные значения средних влажностей (4.5) приведены в таблице 4.1.

Приведённые в таблице данные показывают [A4], что при влажности отдельных образцов 30 %, наиболее вероятные значения влажности частиц каолинита и монтмориллонита составляют 26 % и 37 %, соответственно. В минеральной смеси становится предпочтительным размещение молекул воды

вокруг частиц монтмориллонита. При этом наиболее вероятные значения влажности частиц этих минералов составляют 13 % и 43 %, соответственно. Увеличение влажности до 50 % не меняет наблюдаемую закономерность. В минеральной смеси по сравнению с образцами отдельных минералов наблюдается снижение наиболее вероятной влажности частиц каолинита с 45 % до 33 % и увеличение влажности частиц монтмориллонита с 55 % до 73 %.

Таблица 4.1 - Средние значения влажностей подсистем каолинита и монтмориллонита (4.5), рассчитанные с использованием коэффициентов участия базисных спектров, приведённых на рисунках 4.10 и 4.11.

Влажность образца	Увлажнённый образец	Каолинит	Монтмориллонит
30 %	отдельный минерал	26	37
	смесь минералов	13	43
50 %	отдельный минерал	45	55
	смесь минералов	33	73

Наблюдаемое изменение наиболее вероятных значений влажности связано с тем, что образование водного слоя на поверхности частиц монтмориллонита энергетически более выгодно, чем на поверхности частиц каолинита. Обмен молекулами воды в минеральной смеси может происходить между соседними глинистыми частицами разного генезиса и размера (см. рисунки 4.10 и 4.11), что увеличивает разброс влажности образцов, спектры которых вносят существенный вклад в спектр минеральной смеси.

Приведённый выше анализ распределению воды в смеси каолинита и монтмориллонита на основе теоретических оценок энергий адсорбции позволил объяснить наблюдаемые экспериментальные результаты на качественном уровне. В то же время существует необходимость более детального теоретического изучения процесса увлажнения смесей почвообразующих минералов. Следует также отметить, что процесс гидратации глинистых частиц при малых влажностях принципиально не линеен. Это видно в диапазоне влажностей до предела пластичности (см. рисунок 4.6), а также следует из

многочисленных результатов экспериментальных измерений физических величин в почвах с низкой влажностью, например [74].

Описанные выше результаты позволяют сформулировать **второе** научное положение, выносимое на защиту:

2. Экспериментальные инфракрасные спектры увлажнённых каолинита, монтмориллонита и их смеси могут быть использованы для определения пределов их пластичности и текучести по положениям точек изменения наклона и максимумов на зависимостях от влажности вкладов базисных спектров воды, стандартно увлажнённых и сухих минералов.

5 Механизмы формирования сольватных оболочек ионов Na^+ и Cl^- в водных растворах хлорида натрия

Используемые в индустрии строительства глинистые минералы, иногда значительно увлажнены растворами различных солей, в частности, растворами хлорида натрия, что обусловлено нахождением их в природных, к сожалению, трудно контролируемых условиях. В связи с этим, представляет интерес исследовать изменения в спектрах увлажнённых такими растворами минералов в купе со спектрами сами растворов солей с увеличением их концентрации, в частности, растворов наиболее распространённого в природе NaCl .

Экспериментально наблюдаемый нами и описываемый ниже сдвиг положения полосы валентных колебаний группы O-H и уменьшение при этом её ширины в ИК-спектрах водных растворов NaCl при росте их концентраций теоретически интерпретированы далее нами с помощью кластерных ТФП расчётов. Как описывается далее, происходит определенное экспериментально образование сольватных оболочек в водных растворах хлорида натрия, что отражается на их ИК-спектрах, и в дальнейшем при взаимодействии с исследуемыми минералами этот эффект, весьма заметный в ИК спектрах воды, играет свою роль в изменениях ИК-спектров увлажнённых этими растворами минералов.

5.1 Метод учёта корреляций в рамках приближения теории функционала плотности и оптимизация базисного набора

Измерение инфракрасных спектров воды и водных растворов выполнено методом нарушенного полного внутреннего отражения, как было описано выше (см. подраздел 2.1). В работе [A7] были получены спектры дистиллированной воды и растворов хлорида натрия с предельной концентрацией (0.36 г на 100 г воды, эта величина далее будет иметь единицу измерения г/г) и с концентрацией, составляющей 50 % от предельной, то есть 0.18 г/г при температуре 21° С.

Расчёты свойств кластеров, моделирующих растворы NaCl , проведены с использованием пакета Firefly v.8.2.0 [51], как и было описано выше (см.

подраздел 2.4). Для повышения точности расчёта спектральных положений и интенсивностей компонент ИК-полос проведён выбор оптимального метода учёта корреляций и оптимального базисного набора для описания одноэлектронных состояний.

Выбор метода учёта корреляций в рамках приближения ТФП проведён нами в той же работе [А7] на основе сравнения экспериментальных и расчётных параметров для свободной молекулы воды. Для расчётов в различных приближениях сопоставлялись следующие параметры:

- межъядерные расстояния О–Н (r),
- валентный угол Н–О–Н ($\angle\alpha$),
- полная энергия молекулы (E),
- частоты полос ИК-спектра молекулы воды (ν_2, ν_1, ν_3).

Сопоставление рассчитанных и экспериментальных параметров (таблица 5.1) показывает, что расчёт в приближении Хартри - Фока с учётом корреляций во втором порядке теории возмущений Меллера - Плессета («MP2») позволяет получить весьма хорошее согласие расчётных характеристик с экспериментом. При этом расхождение в частотах полос ИК-спектра остаётся лишь около 10 %.

Таблица 5.1 - Экспериментальные и расчётные структурные и спектральные характеристики молекулы H_2O .

Приближение	$r, \text{Å}$	$\angle\alpha, ^\circ$	$E, \text{ат. ед.}$	$\nu_2, \text{см}^{-1}$	$\nu_1, \text{см}^{-1}$	$\nu_3, \text{см}^{-1}$
Экспер. [71, 76]	0.9580	104.52	-	1594.59	3656.65	3755.79
HF	0.9399	104.92	-76.0563	1844.72	4411.95	4415.32
HF+MP2	0.9579	103.91	-76.3209	1739.64	4150.03	4160.62
B3LYP*	0.9604	104.51	-76.4603	1645.78	3818.71	3911.73
GLYP*	0.9694	103.87	-76.4447	1618.55	3694.15	3787.80
XLYP*	0.9701	103.80	-76.4959	1620.86	3678.64	3768.35
O3LYP5*	0.9579	104.20	-76.3244	1635.27	3850.46	3950.08
PBE96*	0.9687	103.54	-76.3740	1614.65	3721.28	3816.67

Примечание: * Обменно-корреляционные потенциалы в ТФП расчётах.

Использование приближения ТФП с некоторыми обменно-корреляционными потенциалами позволяет получить лучшее согласие теории и эксперимента. Наилучшее значение угла даёт потенциал V3LYP, а наилучшее согласие частот полос ИК-спектра и полной энергии получается при использовании потенциала XLYP, который и был использован в расчётах этого раздела (результаты расчёта с использованием этого обменно-корреляционного потенциала выделены в таблице 5.1 полужирным шрифтом).

Выбор оптимального базисного набора атомных орбиталей производился на основе поиска минимального суммарного относительного отклонения экспериментальных и расчётных значений физических величин при минимуме полной энергии. Таким базисным набором оказался «трижды расщепленный» базисный набор Маклина - Чандлера, дополненный тремя поляризационными функциями *p*- и двумя *d*- симметрии. Кроме того, базисный набор дополнен диффузной функцией на кислороде. Этот базисный набор использовался во всех расчётах.

5.2 Выбор размера кластера воды

Для определения числа молекул воды в кластере, моделирующем жидкую фазу с достаточной точностью, были теоретически рассчитаны ИК-спектры кластеров различных размеров. Адекватность использования такого кластерного приближения обоснована выше (см. подраздел 2.5).

Увеличение числа молекул воды в кластере (рисунок 5.2) моделирует переход воды из молекулярного в жидкое состояние. Расчётные спектры кластеров (рисунок 5.1), состоящих из различного числа молекул воды, показаны вместе с экспериментальным спектром жидкой воды. Профили теоретических спектров [A7] получены суммированием отдельных компонент спектра в диапазоне $1500 \text{ см}^{-1} < k < 4000 \text{ см}^{-1}$. Спектры нормированы таким образом, чтобы интенсивности полос колебаний ν_2 экспериментального и теоретического спектров совпадали. Для расчёта спектров использовались кластеры с оптимизированными положениями молекул.

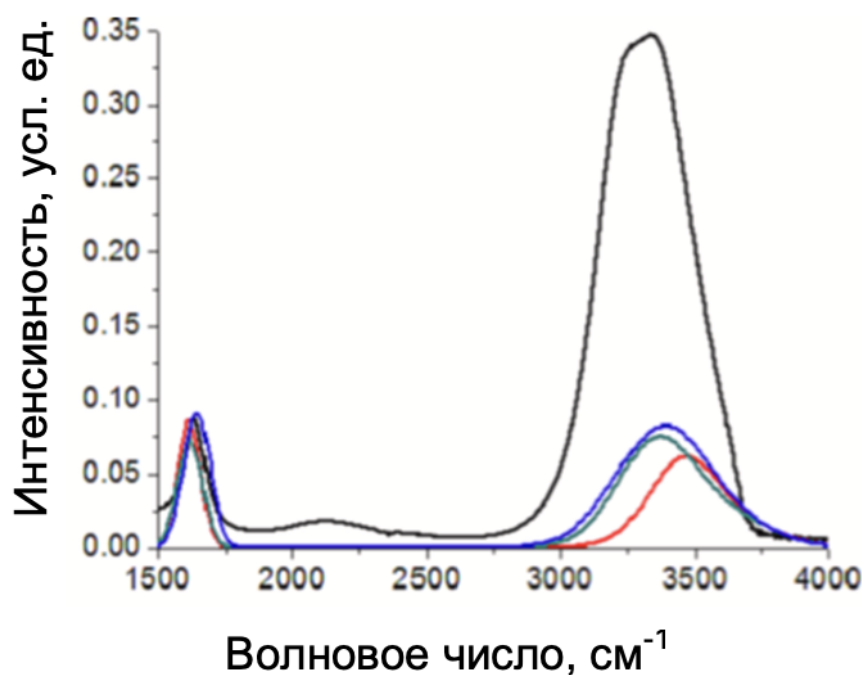


Рисунок 5.1 – Экспериментальные спектры воды (чёрная линия) и теоретические ИК- спектры кластеров, содержащих 3 (красная линия), 6 (зелёная линия) и 9 (синяя линия) молекул H_2O .

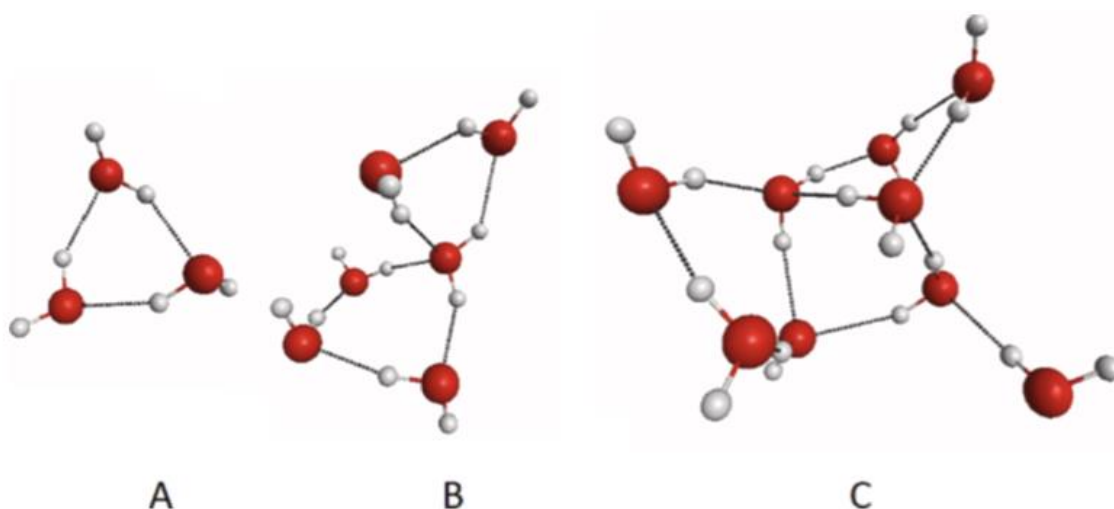


Рисунок 5.2 - Кластеры с оптимизированными положениями молекул воды, содержащие 3 (А), 6 (В) и 9 (С) молекул. Обозначения атомов: \bullet - Н и \bullet - О.

Из сравнения рассчитанных и экспериментального спектров видно (см. рисунок 5.1), что с ростом числа молекул H_2O в кластере увеличивается относительная интенсивность полосы в диапазоне волновых чисел $3000 \text{ см}^{-1} < k < 3700 \text{ см}^{-1}$ и улучшается согласие в положениях максимумов

экспериментальной и теоретической полос. В то же время рост размера кластера приводит к увеличению требуемых вычислительных ресурсов, что требует разработки критерия выбора оптимального размера кластера.

Нами здесь учтено, что размер используемого кластера должен обеспечивать экспериментально наблюдаемую максимальную растворимость NaCl при температуре эксперимента (21 – 24 °C), равную 0,36 г/г. При такой концентрации для растворения одной молекулы NaCl (молекулярная масса 58,44) минимальный кластер воды (молекулярная масса 18,00) должен содержать девять молекул H₂O. Именно такой кластер и использовался для последующих исследований.

5.3 Влияние изомерии кластера на форму спектра

Процедура выделения представительного кластера жидкой воды для расчёта профиля полос ИК-спектра математически не формализуема. Проблема любой модели кластера заключается в том, что атомы, расположенные на поверхности кластера, находятся в ином состоянии, чем атомы внутри кластера. Исследованы нами в [A7] три изомера 9H₂O с оптимизированными атомными позициями. Изменение оптимального пространственного расположения атомов и молекул в изомерах кластеров достигалось изменением стартовых координат атомов кластера в процедуре численной оптимизации.

Используемые наборы начальных атомных координат выбирались таким образом, чтобы получить плотную упаковку атомов кластера, имитирующую жидкую воду. Они описывали объёмно-центрированную кубическую и две кубические пространственные структуры с центрированием одной из граней, в узлах которых случайным образом размещались молекулы воды. Три изомера кластеров 9H₂O исследованы с целью оценить возможные спектральные изменения, происходящие при структурной перестройке кластеров, а также выбрать один из них для использования в дальнейших расчётах.

Три изомера с 7 (А), 5 (В) и 5 (С) (рисунок 5.3) разорванными водородными связями между молекулами H₂O были смоделированы в кластерном

приближении, и теоретически рассчитаны соответствующие им полосы ИК-спектров в сравнении с экспериментом (рисунок 5.4). При расчёте спектральных профилей предполагалось, что отдельные компоненты теоретического спектра представляют собой гауссовы функции с шириной на полувысоте 130 см^{-1} .

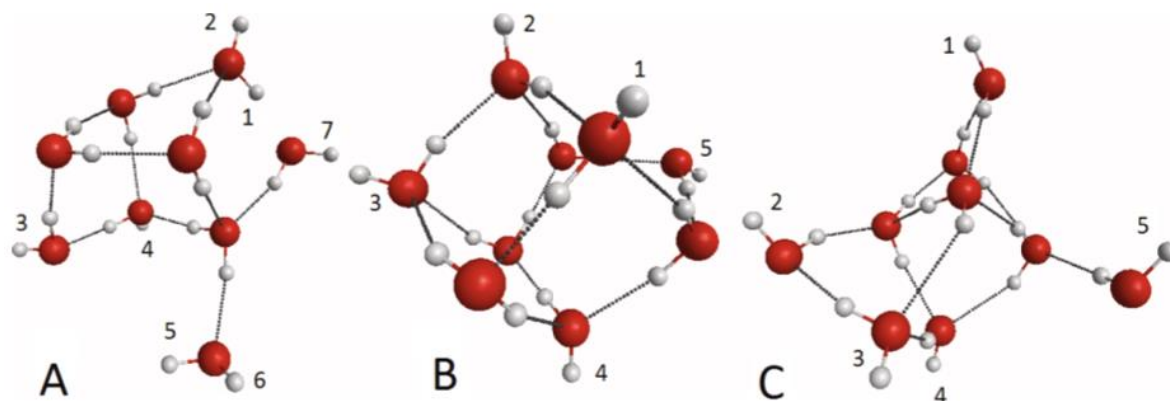


Рисунок 5.3 - Примеры изомеров кластера $9\text{H}_2\text{O}$. Цифры указывают водородные связи между молекулами H_2O , которые разрываются при образовании кластеров. Обозначения атомов: \bullet - Н и \bullet - О.

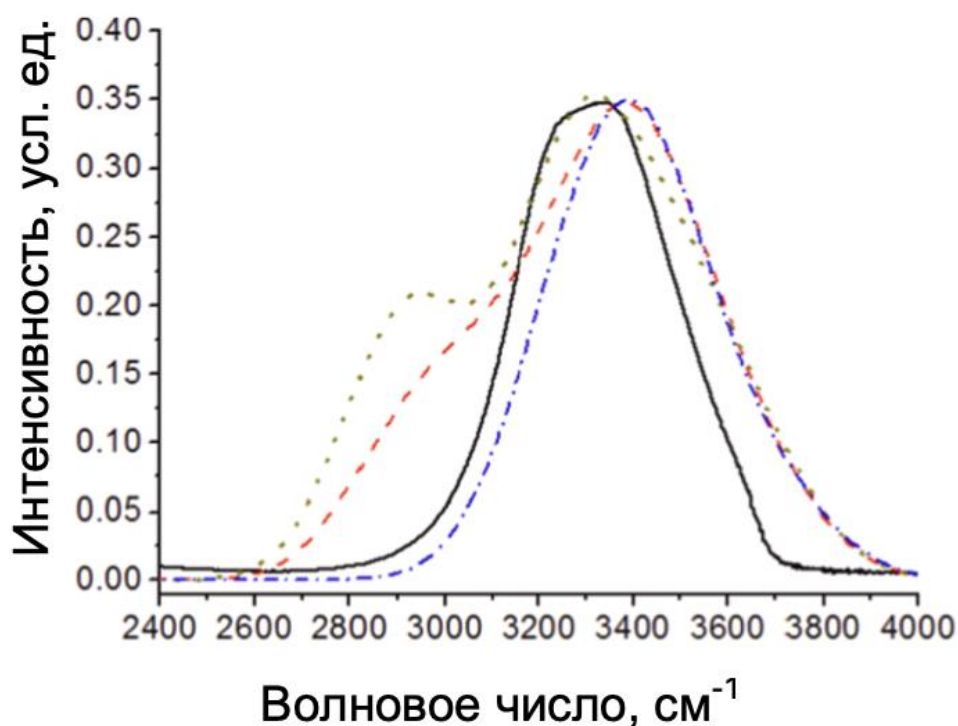


Рисунок 5.4 – Экспериментальный ИК-спектра воды (чёрная сплошная линия) и рассчитанные спектры кластеров из рисунка 5.3. Спектр кластера А – красная штриховая линия, спектр кластера В – тёмно-жёлтая пунктирная линия, спектр кластера С – синяя штрих-пунктирная линия.

Профиль теоретической полосы и её спектральное положение сильно зависят (см. рисунок 5.4) от выбора геометрии кластера. В связи с этим кластер для дальнейшего использования в расчётах выбирался из условия наилучшего соответствия профилей экспериментальной и теоретической полос в диапазоне $3000 \text{ см}^{-1} < k < 3700 \text{ см}^{-1}$.

При сравнении расчётных спектров с экспериментальным, расчётные спектры необходимо было сдвинуть, поскольку при переходе от кластера к жидкости полосы ИК-спектра смещаются (см. рисунок 5.1) в сторону меньших волновых чисел. Тип кластера и его спектральное положение выбиралось из условия максимума коэффициента корреляции P между экспериментальным и теоретическим спектрами, рассчитанными по Пирсону [A7].

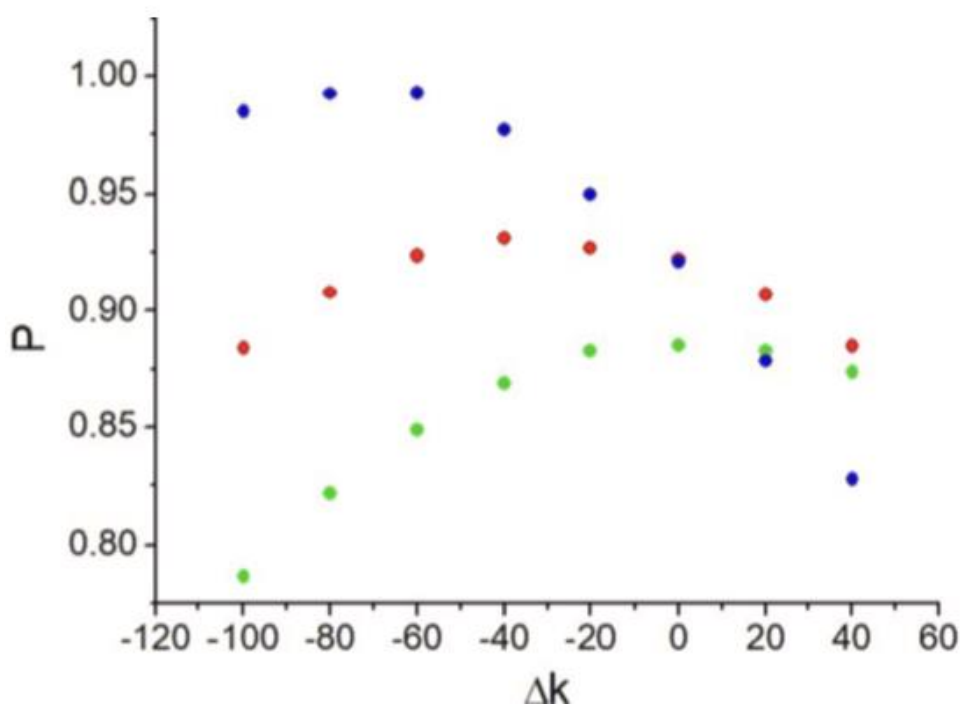


Рисунок 5.5 – Коэффициенты корреляции Пирсона между экспериментальными и смещёнными на Δk теоретическими профилями полос спектров кластеров,

Обозначения, используемые для кластеров: А (●), В (●) и С (●).

Из рассчитанных значений коэффициентов корреляции P как функции сдвигов теоретических спектров (рисунок 5.5) видно, что профиль экспериментальной полосы наилучшим образом соответствует профилю

теоретической полосы кластера С, при этом оптимальный сдвиг теоретического спектра кластера составляет 70 см^{-1} .

Профили ψ экспериментальных ИК-спектров жидкой воды и растворов NaCl с концентрациями 0,18 г/г и 0,36 г/г в диапазоне волновых чисел $2750 \text{ см}^{-1} < k < 4000 \text{ см}^{-1}$ были представлены в виде разложений (3.1), где базисные наборы $\{\varphi_i\}$ включали следующие теоретические спектры:

- спектр кластера воды С из девяти молекул воды (см. рисунок 5.3),
- спектры взаимодействующих сольватных оболочек А, В, С (рисунок 5.6),
- спектры невзаимодействующих сольватных оболочек D, E, F, G (см. рисунок 5.6).

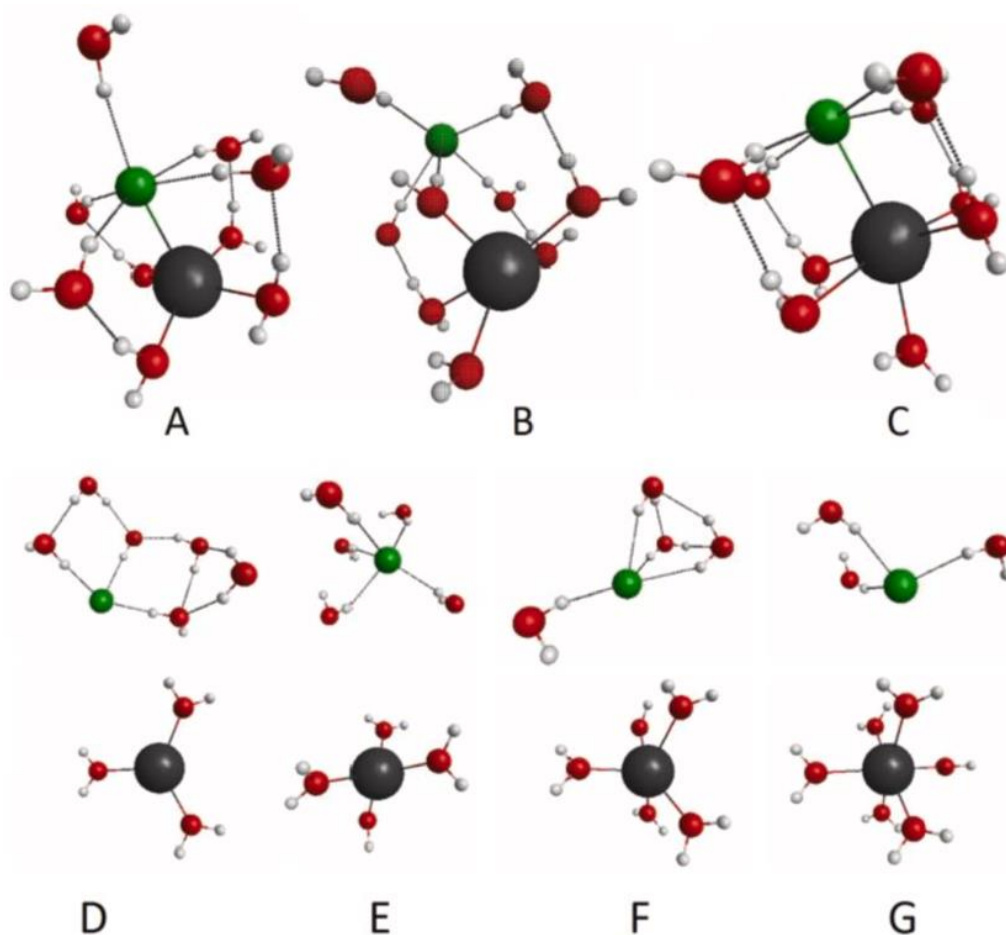


Рисунок 5.6 - Кластеры, содержащие девять молекул H_2O и одну молекулу NaCl. Атомы водорода, кислорода, натрия и хлора

обозначены символами \bullet , \circ , \bullet и \bullet , соответственно.

Спектры кластеров сольватных оболочек (см. рисунок 5.6), рассчитаны следующим образом в нашей работе [A7]. При расчёте электронной структуры и профилей полос всех указанных кластеров проводилась оптимизация пространственных положений атомов. В случаях D, E, F, G (см. рисунок 5.6) расчёты проводились независимо для кластеров сольватных оболочек ионов Cl^- и Na^+ , а профиль соответствующего базисного спектра ϕ_i получался суммированием рассчитанных профилей полос от кластеров сольватированных ионов Cl^- и Na^+ .

При построении кластеров взаимодействующих сольватных оболочек A, B и C (см. рисунок 5.6) предполагалось, что ионы Cl^- и Na^+ окружены четырьмя молекулами H_2O каждый, а девятая молекула H_2O располагалась по-разному:

- вблизи Cl^- в кластере A,
- между Cl^- и Na^+ в кластере B,
- приблизительно одинаково близко как к Cl^- , так и к Na^+ в кластере C.

Таблица 5.2 - Коэффициенты участия базисных спектров кластеров в разложениях экспериментальных спектров растворов NaCl с концентрациями 0,36 г/г и 0,18 г/г.

Базисный спектр	вода + NaCl, 0,18 г/г	вода + NaCl, 0,36 г/г
A*	0.1416	0.2242
B*	0.1983	0.3002
C*	0.1804	0.2814
9H ₂ O**	0.2402	
D***	0.0982	0.0700
E***	0.0199	0.0073
F***	0.0000	0.0002
G***	0.1225	0.1167

Примечание: * кластеры взаимодействующих сольватных оболочек, ** кластер воды, *** кластеры невзаимодействующих сольватных оболочек.

Оптимизированные расстояния [A7] между ионами Cl^- и Na^+ в кластерах A, B и C оказались равными 2,932 Å, 4,409 Å и 3,035 Å, соответственно, тогда как рассчитанное расстояние Na-Cl в изолированной молекуле NaCl составляет 2,395 Å, что существенно меньше, чем в этих кластерах. Таким образом,

кластеры А, В и С моделируют сольватные оболочки, взаимодействующие друг с другом при высокой концентрации растворённой соли.

Пары кластеров D, E, F и G моделируют невзаимодействующие сольватные оболочки ионов Na^+ и Cl^- с различным распределением девяти молекул H_2O между ними. Очевидно, что вклад их спектров в спектр раствора ψ (3.1) должен уменьшаться с ростом концентрации соли. Коэффициенты участия базисных спектров α_i , рассчитанные по формулам (3.1) - (3.3), приведены в таблице 5.2.

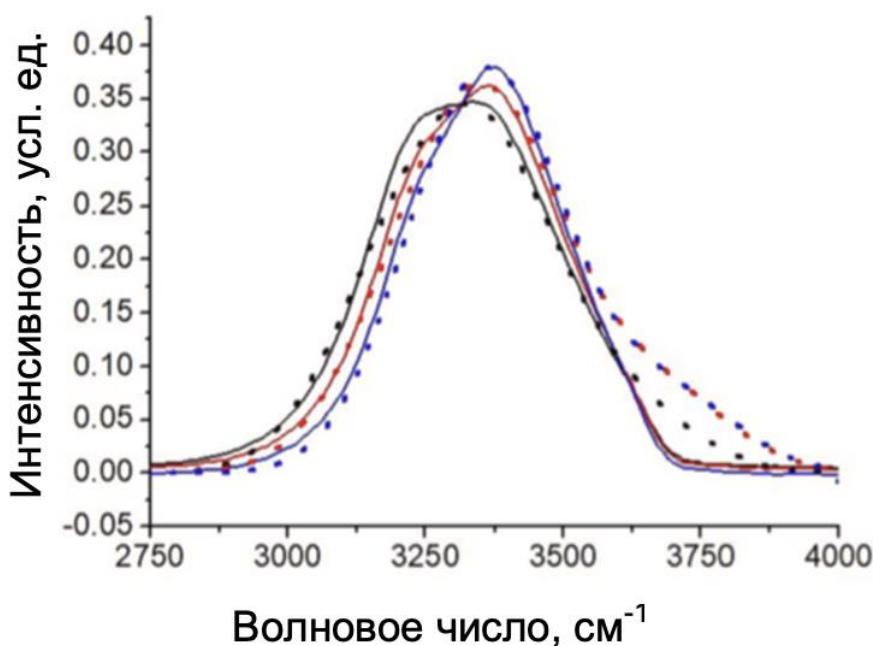


Рисунок 5.7 - Экспериментальные полосы воды (чёрная линия), воды с добавкой NaCl в количестве 0,18 г/г (красная линия) и 0,36 г/г (синяя линия), а также расчётные полосы (пунктирные линии тех же цветов).

Результаты, представленные в таблице 5.2, позволяют сделать вывод, что в образце «вода + NaCl , 0,36 г/г» основной вклад вносит кластер В (см. рисунок 5.6), который характеризуется взаимодействием сольватных оболочек Cl^- и Na^+ , содержащих по пять молекул H_2O каждая. При этом одна из молекул H_2O связывает ионы соли, и она является общей для двух сольватных оболочек. Среди кластеров, в которых существует ионная связь между ионами Cl^- и Na^+ , большой вклад в спектр вносит также кластер С, в котором сольватная

оболочка Na^+ содержит пять молекул H_2O . Суммарный вклад кластеров с невзаимодействующими оболочками составляет 0,1942, что меньше вклада любого кластера с взаимодействующими сольватными оболочками.

При анализе спектра образца «вода + NaCl , 0,18 г/г» в разложение экспериментального спектра входит спектр кластера жидкой воды $9\text{H}_2\text{O}$. При этом суммарный вклад в спектр кластеров с взаимодействующими сольватными оболочками (кластеры А, В, С) уменьшается с 0,8058 до 0,5203. В то же время вклад кластеров с невзаимодействующими сольватными оболочками остаётся небольшим, но всё же увеличивается до 0,2395. Основной вклад при этом вносит спектр кластера с тремя и шестью молекулами H_2O в сольватных оболочках Cl^- и Na^+ , соответственно. Увеличение вклада кластеров с невзаимодействующими сольватными оболочками при уменьшении концентрации раствора качественно объясняется увеличением объёма, приходящегося на молекулы воды, не вовлечённые во взаимодействие с ионами соли, и появлением возможности для сольватированных ионов перемещаться по объёму, увеличивая расстояние между друг другом.

Приведённые выше коэффициенты α_i (см. таблицу 5.2) были использованы для расчёта теоретических профилей полос. Далее нами показаны экспериментальные спектры воды и растворов с концентрациями NaCl 0,18 г/г и 0,36 г/г, а также результаты их представления в виде разложений (3.1). Теория воспроизводит сдвиг полос в сторону больших волновых чисел и увеличение интенсивности пика с ростом концентрации NaCl (см. рисунок 5.7). Основное отличие профилей теоретических спектров от экспериментальных заключается в увеличении теоретической интенсивности в области от 3700 до 4000 cm^{-1} ; это можно объяснить ограничениями используемой кластерной модели и использованием одинаковой ширины для всех компонент теоретических спектров.

Таким образом, показано, что водные растворы NaCl содержат кластеры чистой воды и кластеры сольватированных молекул NaCl . При этом присутствуют кластеры как изолированных сольватированных ионов Na^+ и Cl^- ,

так и кластеры взаимодействующих сольватных оболочек, где эти ионы не до конца утрачивают связь друг с другом. При максимальной концентрации хлорида натрия в воде основной вносит кластер, в котором взаимодействующие сольватные оболочки ионов содержат по четыре молекулы воды, а девятая молекула осуществляет прямую связь между Cl^- и Na^+ . Оптимизация экспериментальных ИК-спектров растворов в виде суперпозиции теоретических спектров кластеров позволила интерпретировать наблюдающийся в эксперименте эффект, заключающийся в уменьшении ширины полосы и сдвиге её максимума в сторону больших значений волнового числа при росте концентрации соли в растворе.

Результаты раздела позволяют сформулировать **третье** научное положение, выносимое на защиту:

5 Изменение относительных долей молекул воды в составе взаимодействующих и невзаимодействующих сольватных оболочек в водных растворах хлорида натрия приводит в их инфракрасных спектрах к сужению полосы валентных колебаний воды и сдвигу её максимума в сторону больших частот при увеличении концентрации соли.

6 Формы полос ИК-спектра увлажнённого солевыми растворами каолинита

Выше нами было рассмотрено увлажнение каолинита дистиллированной водой, но как уже было отмечено, часто на практике увлажнение происходит растворами солей, в частности, растворами хлорида натрия. В связи с этим представлялось интересным исследовать процессы, происходящие при увлажнении растворами NaCl именно наиболее часто встречающегося в природе каолинита. Нами установлено, что при высыхании каолинита, ранее увлажнённого солевым раствором, его поверхность модифицируется за счёт адсорбции молекул NaCl, что может привести к модификации и его адсорбционных свойств. В дальнейшем нами в работах [А3, А5] исследована динамика процессов естественных увлажнения и высыхания при контакте с воздухом. Интерпретация спектральных изменений проведена с помощью кластерных ТФП расчётов.

Здесь исследованы спектры следующих образцов:

- Образец 1 – сухой каолинит. Приготовлен с помощью измельчения в фарфоровой ступке в течение 10 мин. При измельчении применялось лишь незначительное механическое воздействие, что позволяло избежать механохимической активации образцов. После механической обработки образцы высушивали до постоянного веса при температуре 105 °С.
- Образец 2 – каолинит, увлажнённый до влажности 26 % дистиллированной водой.
- Образец 3 – каолинит, увлажнённый до влажности 26 % раствором NaCl концентрации 0,18 г на 100 г воды (г/г). Эта концентрация NaCl в водном растворе составляет 50 % от максимально возможной.
- Образец 4 – каолинит, увлажнённый до влажности 26 %, раствором NaCl концентрации 0,36 г на 100 г воды (г/г). Эта концентрация NaCl в водном растворе является максимально возможной.

В дальнейшем обсуждении растворы с концентрациями NaCl 0,18 г/г и 0,36 г/г будут иногда называться растворами 50 % и 100 % концентрации.

Образец 5 – высушенный образец 3.

Образец 6 – высушенный образец 4.

Образцы 5 и 6 высушены до постоянного веса при температуре 105 °С, после растёрты в фарфоровой ступке в течение 10 мин.

Образец 7 – образец 6, повторно увлажнённый до 26 % раствором хлорида натрия с концентрацией 0,36 г/г.

Образец 8 – высушенный образец 7.

Образец 9 – дистиллированная вода.

Образец 10 – раствор хлорида натрия с концентрацией 0,18 г/г.

Образец 11 – раствор хлорида натрия с концентрацией 0,36 г/г.

6.1 Динамика изменения влажности каолинита на воздухе

Каолинит представляет собой гидрофильный минерал, что может привести к неконтролируемому поглощению воды из атмосферы в процессе пробоподготовки и спектральных исследований этого минерала. Напротив, изначально влажный каолинит в воздухе быстро теряет избыточную влагу на воздухе. Для анализа увеличения влажности предварительно высушенных образцов каолинита была применена корреляция интенсивности полосы либрационных колебаний молекул воды в ИК-спектре в диапазоне от 2300 до 2400 см⁻¹ и влажности образца, определяемой прямыми измерениями. Эта полоса выбрана для исследования влажности, поскольку она находится далеко от других полос спектра, что упрощает анализ её интенсивности.

В процессе изучения [A3, A5] уменьшения влажности у изначально увлажнённых образцов во время естественного высыхания при контакте с атмосферой использовалась интенсивная диффузная полоса валентных колебаний молекул воды в диапазоне от 2800 до 4000 см⁻¹.

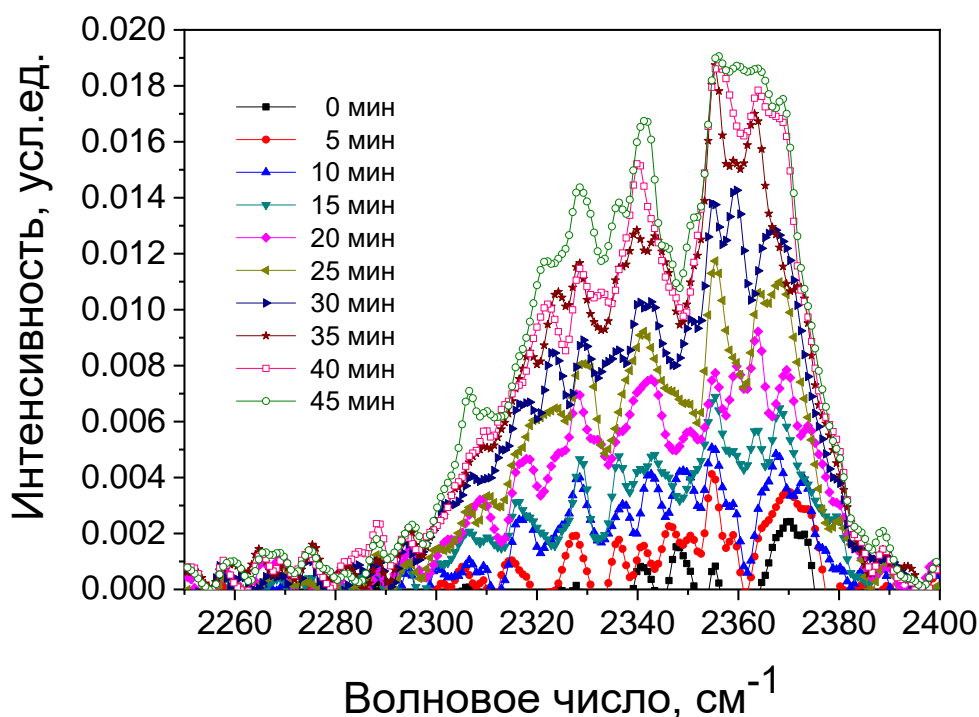


Рисунок 6.1 – Профили полосы либрационных колебаний H₂O для предварительно высушенного каолинита в зависимости от времени его контакта с атмосферным воздухом.

Для определения корреляции между интенсивностью либрационной полосы и уровнем влажности образец увлажнённого каолинита подвергали высушиванию до достижения постоянного веса по методике работы [7], после чего были получены 10 спектров образца, находящегося в контакте с воздухом, в процессе его естественного увлажнения с интервалом 5 мин. По завершении эксперимента была измерена финальная влажность образца, которая составила 1,16 %.

Из эволюции профиля полосы либрационных колебаний в зависимости от времени контакта образца с атмосферой видно (рисунок 6.1), что либрационная полоса содержит множество резонансных линий, что затрудняет выделение основной линии. В связи с этим для анализа влажности была использована интегральная интенсивность полосы в диапазоне от 2250 до 2400 см⁻¹. Предполагая, что влажность образца пропорциональна интегральной интенсивности полосы, а также опираясь на экспериментально полученное

значение асимптотической влажности, нами были рассчитаны в работах [А3, А5] влажности образцов при различных временах контакта с атмосферой на основе измеренных интенсивностей. Из зависимости интегральной интенсивности полосы либрационных колебаний и влажности образцов от времени контакта образца с атмосферой видно (рисунок 6.2), что эта зависимость хорошо аппроксимируется линейной функцией.

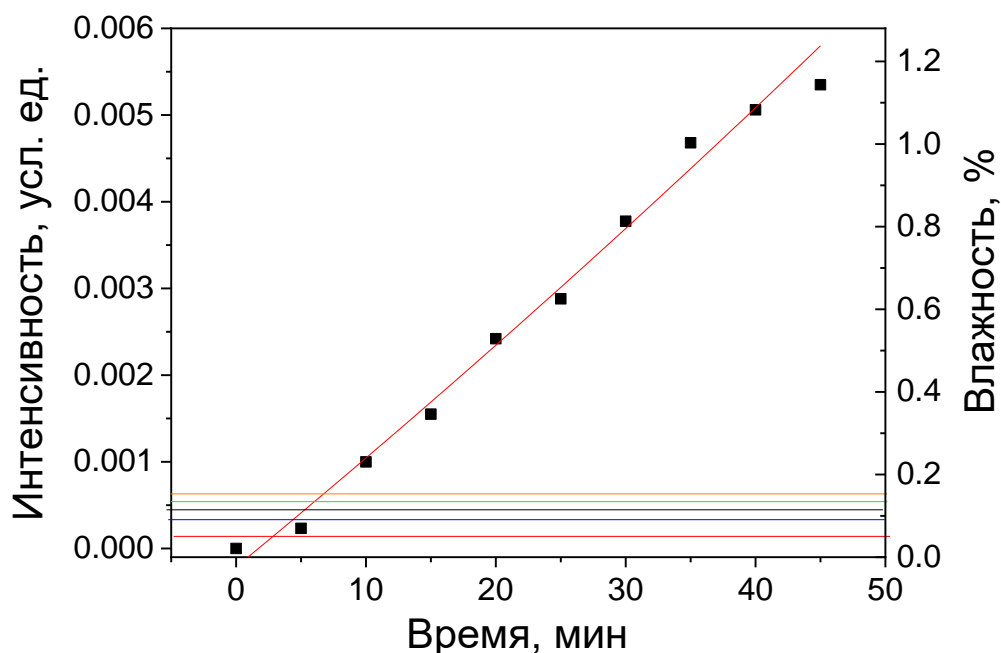


Рисунок 6.2 – Интегральная интенсивность либрационной полосы в спектрах исходно сухих образцов каолинита и влажность образцов после различной длительности контакта образцов с воздухом в естественных условиях.

Влажности образцов рассчитаны с использованием интегральных интенсивностей либрационной полосы.

Горизонтальные линии показывают остаточную влажность пяти независимо подготовленных высушенных образцов.

Важно отметить, что в спектрах исходных высушенных образцов каолинита также фиксировались слабо выраженные либрационные полосы. Это указывает на присутствие небольшой остаточной влажности в образцах даже после процесса сушки. Остаточные влажности пяти независимо приготовленных сухих образцов были определены по интенсивностям либрационных полос, которые приведены (см. рисунок 6.2) в виде горизонтальных линий. Видно, что

уровень влажности отдельных образцов колеблется в диапазоне от 0,05 % до 0,16 %. Такой разброс можно использовать для оценки абсолютной погрешности при определении влажности описанным методом, и эту погрешность можно принять равной 0,1 %.

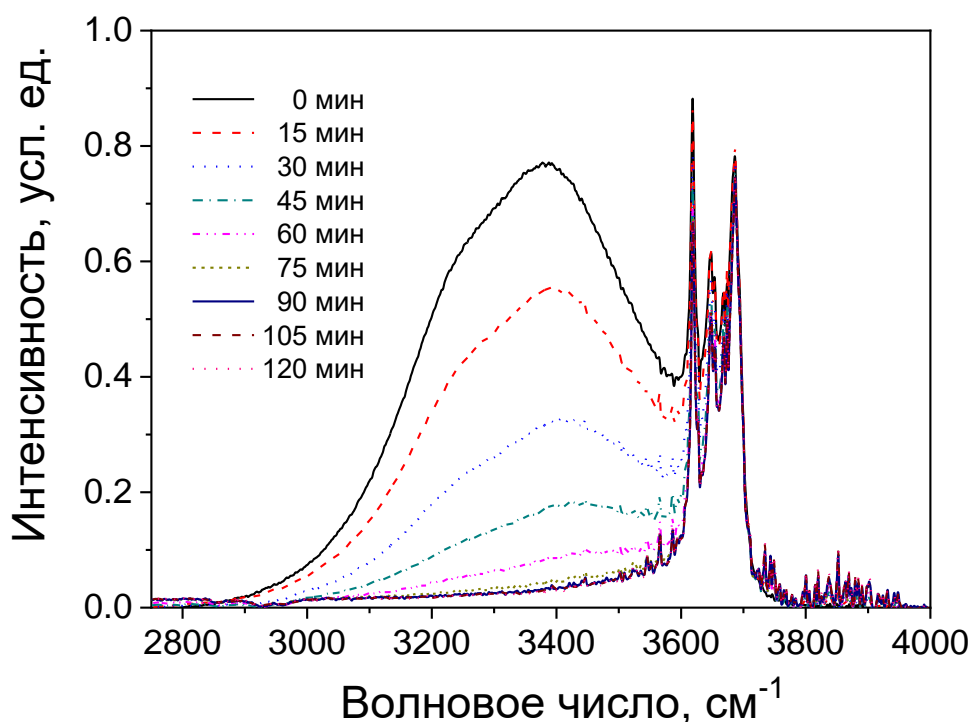


Рисунок 6.3 – Профили полос от 2750 до 4000 см^{-1} в каолините, изначально увлажнённом на 26 % в процессе его высыхания в условиях контакта с атмосферой в течение 135 минут.

Обратный процесс высыхания изначально увлажнённых образцов изучался по диффузной полосе валентных колебаний молекулы воды в спектральном диапазоне от 2750 до 3750 см^{-1} [A3, A5]. Образцы были увлажнены до начального значения влажности 26 %, после чего были получены 10 спектров образца (рисунок 6.3), находящегося в контакте с атмосферой, с интервалом в 15 мин. Влажность 26 % была выбрана в качестве начального значения увлажнения, поскольку такая влажность является порогом пластичности каолинита. Как упоминалось ранее, порог раскатывания или, в другой формулировке, предел пластичности, представляет собой важную характеристику подобных материалов, указывающую на тот уровень влажности, при котором материал переходит из твёрдого состояния в пластичное состояние.

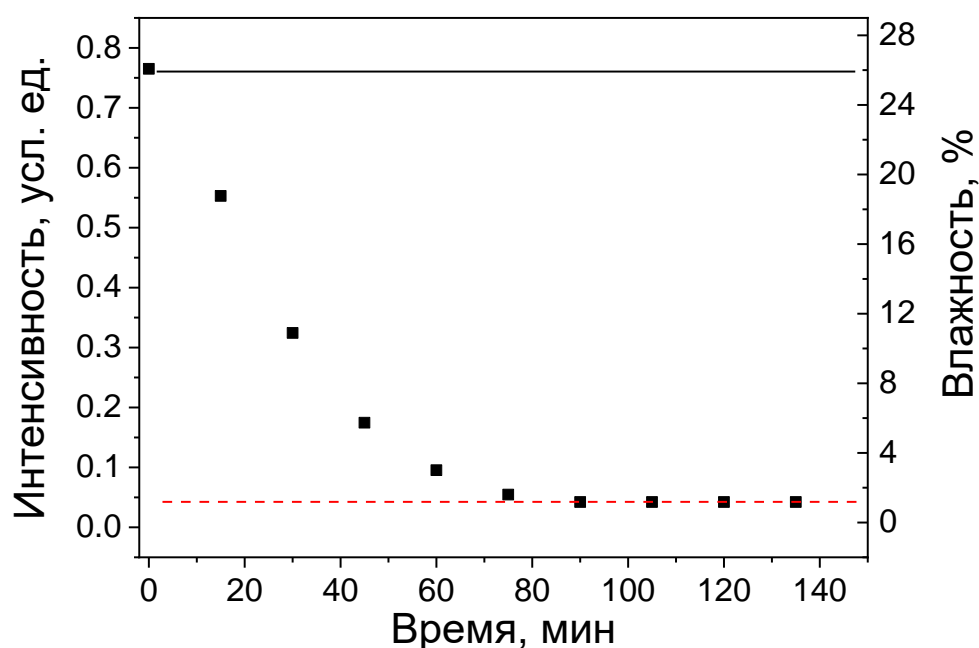


Рисунок 6.4 – Интенсивности пика диффузной полосы валентных колебаний молекул воды в каолините и влажности образцов в зависимости от времени контакта увлажнённого образца с атмосферой. Сплошная и штриховая линии указывают исходную влажность и влажность в естественно сухом состоянии.

Интенсивности максимумов полос, полученные в ходе естественного высыхания (рисунок 6.4), которые сопоставлены с данными прямых измерений влажности показывают, что стабилизация влажности образца после начала высыхания происходит через 60 - 70 мин. При этом асимптотическое значение влажности каолинита, высушенного в условиях естественного контакта с атмосферой, составляет 1.2 % (см. штриховую горизонтальную линию на рисунке 6.4). Это значение хорошо согласуется с асимптотической влажностью, измеренной при адсорбции воды сухими образцами из атмосферы (1.16 %).

Анализ полученных зависимостей пиковой интенсивности диффузной полосы валентных колебаний воды от времени в начале сушки позволяет заключить, что для спектральных исследований увлажнённых образцов каолинита с целью обеспечения точности влажности увлажнённого образца в пределах 0,3 %, продолжительность эксперимента не должна превышать 30 с. Это условие выполнялось в ходе дальнейших экспериментов.

6.2 ИК-спектры каолинита, увлажнённого растворами хлорида натрия и высушенного после

Мы предполагаем, что рост концентрации хлорида натрия в растворе, которым производится увлажнение каолинита, отражается в спектре увлажнённого образца. Для проверки этого предположения, рассмотрим спектры (рисунок 6.5) образцов 2 (каолинит с влажностью 26 %, увлажнённый дистиллированной водой), 3 (каолинит с влажностью 26 %, увлажнённый раствором NaCl с концентрацией 0.18 г/г), 4 (каолинит с влажностью 26 %, увлажнённый раствором NaCl с концентрацией 0.36 г/г), 7 (каолинит с влажностью 26 %, увлажнённый раствором NaCl с концентрацией 0.36 г/г, высушенный и повторно увлажнённый).

Наблюдается изменение положения и интенсивности пика полосы (см. рисунок 6.5) валентных колебаний H_2O с ростом концентрации хлорида натрия в растворе (образцы 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4). Видно [A5], что увеличение концентрации соли в увлажняющем растворе приводит к подавлению интенсивности компонент рассматриваемой полосы с меньшими волновыми числами вблизи 3250 см^{-1} . Одновременно спектральные компоненты, расположенные вблизи 3390 см^{-1} , увеличивают свою интенсивность и смещаются в сторону больших волновых чисел, так что максимум полосы образца 7 приходится на 3409 см^{-1} . Измеренные степени увеличения интенсивностей пиков при различных переходах от спектра образца, увлажнённого чистой водой, к спектрам образцов, увлажнённых растворами с концентрациями HCl в 50 % и 100 % от максимальной, оказались равными 6 % и 10 %. Изменение профиля полосы при изменении концентрации используемого раствора проявляется также в изменении ширины полосы, которая обычно измеряется на половине высоты (полная ширина на половине высоты, ПШПВ). В нашем случае, наличие резонансных полос растяжения гидроксильных групп каолинита справа от анализируемого профиля затрудняет измерение ПШПВ. В связи с этим измерялись только левые части ширин полос. Оказалось, что

увлажнение образца раствором с максимальной концентрацией хлорида натрия приводит к уменьшению левой части ПШПВ полосы валентных колебаний воды на 41 см^{-1} .

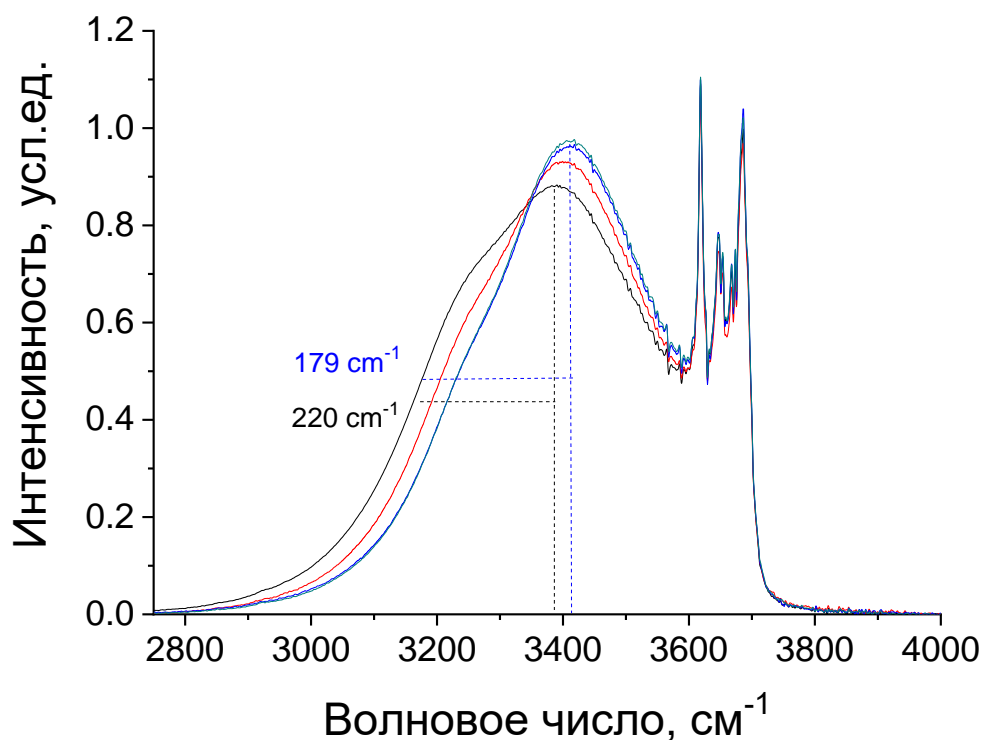


Рисунок 6.5 – ИК-спектры образцов 2 (чёрная линия), 3 (красная линия), 4 (синяя линия), 7 (зелёная линия) при влажности образцов 26 %. Указаны левые половины ширины полос (горизонтальные штриховые линии) образцов 2 и 4 на половине высоты интенсивности пика.

При сравнении спектров образцов 4 (увлажнённый) и 7 (высушенный и повторно увлажнённый) необходимо учитывать особенность их приготовления, которая заключается в дополнительной модификации свойств поверхностей минеральных частиц образца 7 молекулами NaCl. При приготовлении образцов использовались растворы с максимально возможной концентрацией соли. Наблюдаемое сходство профилей полос образцов 4 и 7 может быть связано с большим влиянием на спектральные характеристики эффекта гидратации по сравнению с различиями в адсорбции водного раствора хлорида натрия на модифицированных и немодифицированных поверхностях частиц каолинита.

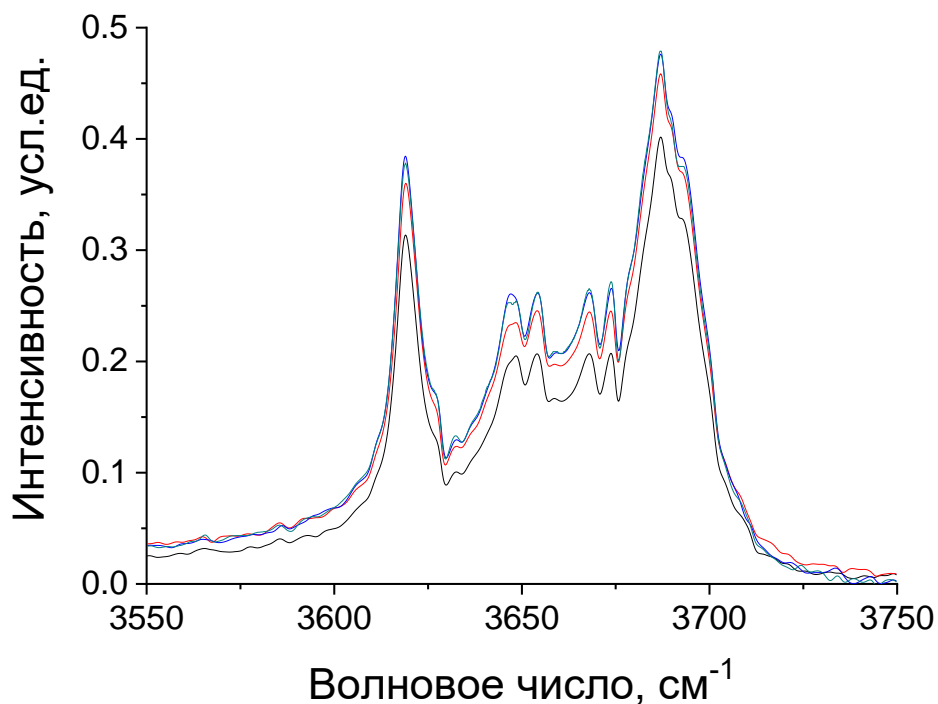


Рисунок 6.6 - ИК-спектры высушенных образцов: чёрная линия – образец 1 (сухой каолинит), красная линия – образец 5 (каолинит, увлажнённый 50 % раствором NaCl и высушенный), синяя линия – образец 6 (каолинит, увлажнённый 100 % раствором NaCl и высушенный), зелёная линия – образец 8 (каолинит, увлажнённый 100 % раствором NaCl, высушенный, повторно увлажнённый и повторно высушенный).



Рисунок 6.7 – Оптимальные положения молекулы NaCl вблизи гидроксильной поверхности каолинита: (a) молекулярная ось параллельна поверхности, (b) молекулярная ось перпендикулярна поверхности.

Таким образом, подтверждается зависимость профиля полосы валентных колебаний молекул воды в спектрах увлажнённого каолинита от концентрации соли в увлажняющем растворе [A5]. Это вызывает дополнительный интерес к совместному изучению влияния гидратации и адсорбции на спектральные полосы валентных колебаний воды в каолините.

Высушивание образцов каолинита, предварительно увлажнённых растворами соли, может приводить к тому, что молекулы NaCl, присутствовавшие в растворах, могут остаться на поверхности частиц, что может привести к модификации их свойств и найти отражение в изменениях областей спектра, показывающих колебания атомов в составе кристаллической структуры минерала. Рассмотрим спектры таких образцов. На спектрах (рисунок 6.6) следующих сухих образцов каолинита:

- образца 1 (сухой каолинит, не подвергавшийся увлажнению растворами соли),
- образца 5 (образец каолинита, увлажнённый раствором NaCl с 50 % концентрацией и затем высушенный),
- образца 6 (образец каолинита, увлажнённый раствором NaCl со 100 % концентрацией и затем высушенный),
- образца 8 (образец каолинита, увлажнённый раствором NaCl со 100 % концентрацией, высушенный, повторно увлажнённый и повторно высушенный),

видно, что спектры образцов чистого сухого каолинита и образцов, предварительно увлажнённых растворами соли, а затем высушенных, заметно отличаются.

Можно предположить, что высушивание предварительно увлажнённых образцов приводит к сорбции молекул NaCl из сольватных оболочек на поверхности частиц каолинита. Это приводит к усилению взаимодействия гидроксильных групп базальных поверхностей каолинита и молекул NaCl, что проявляется в увеличении пиковых интенсивностей полос валентных колебаний гидроксильных групп (3695 см^{-1} , 3668 см^{-1} , 3652 см^{-1} и 3620 см^{-1}).

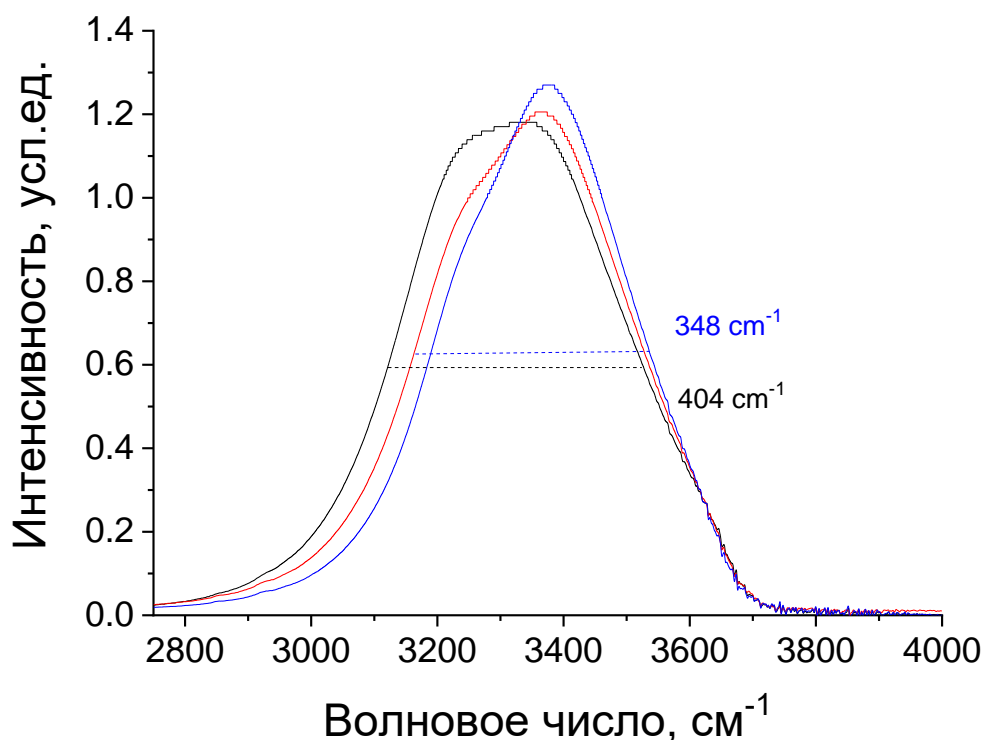
Измеренные увеличения пиковых интенсивностей полос при засолённости увлажняющего раствора 50 % и 100 % составили 15 % и 20 % и значительно превышают погрешности измерений.

Для иллюстрации возможности этого спектроскопического эффекта мы рассчитали (рисунки 6.7, а и б) в работе [A5] возможные оптимальные пространственные положения молекулы NaCl вблизи гидроксильной базальной поверхности каолинита. Полученные оба варианта оптимальных положений характеризуются близкими расстояниями между ионами Na^+ и Cl^- , равными 2,52 Å (случай а) и 2,48 Å (случай б). Оба случая демонстрируют возникновение взаимодействия с различной энергией между ионами Cl^- молекулы NaCl и H^+ гидроксильной поверхности. Таким образом, предположение о возможности адсорбции молекул NaCl на базальных поверхностях каолинита подтверждается.

6.3 Расчёт инфракрасных спектров воды и водных растворов хлорида натрия

Теперь рассмотрим отдельно спектры воды и растворов (см. рисунок 6.5), с использованием которых увлажняли рассматриваемые образцы. Представлены (рисунок 6.8) спектры образцов 9 (дистиллированная вода), 10 (раствор хлорида натрия с концентрацией 0,18 г/г, 50 % раствор), 11 (раствор хлорида натрия с концентрацией 0,36 г/г, 100 % раствор). Спектры нормированы так, чтобы пики интенсивностей либрационно-деформационных полос были одинаковыми, как показано позже на рисунке 6.9.

Сравнение спектров (см. рисунок 6.8) позволяет отметить увеличение пиковой интенсивности полосы валентных колебаний молекул воды, а также смещение пика полосы в сторону больших волновых чисел с ростом концентрации хлорида натрия. Одновременно с этим уменьшается ПШПВ. Это уменьшение при максимальной солёности раствора достигает 56 см^{-1} . Указанные спектральные изменения [A5], очевидно, вызваны взаимодействием молекул воды и ионов хлорида натрия.



Рисунке 6.8 - ИК-спектры образцов: чёрная линия – образец 9 (дистиллированная вода), красная линия – образец 10 (50 % раствор NaCl), синяя линия – образец 11 (100 % раствор NaCl). Пунктирными линиями показаны ПШПВ спектров образцов 9 и 11.

Сравнение данных (см. рисунок 6.9), подтверждает слабую зависимость положения и профиля полосы деформационных колебаний молекулы воды (1645 см^{-1}) от концентрации соли в растворах, известную из литературы. При этом присутствие соли существенно влияет на остальные полосы спектра. Сравнение спектров, представленных на рисунках 6.8 и 6.9, позволяет отметить сдвиги пиков других полос растворов, что обусловлено взаимодействием ионов Na и Cl с молекулами воды в жидкой фазе. Отметим, что направления сдвигов полос валентных и деформационно-либрационных колебаний при переходе от воды к растворам противоположны. Первая сдвигается в сторону больших, а вторая - в сторону меньших волновых чисел.

Для интерпретации смещений максимумов полос были рассчитаны интенсивности полос либрационных колебаний, колебаний деформации и валентных колебаний кластеров воды и раствора хлорида натрия с максимальной

концентрацией, содержащих по девять молекул H_2O [A5]. При проведении расчётов положения атомов оптимизировались. Полученные пространственные расположения атомов в кластерах воды и раствора NaCl показаны на рисунке 6.10 и использованы при расчёте ИК-спектров.

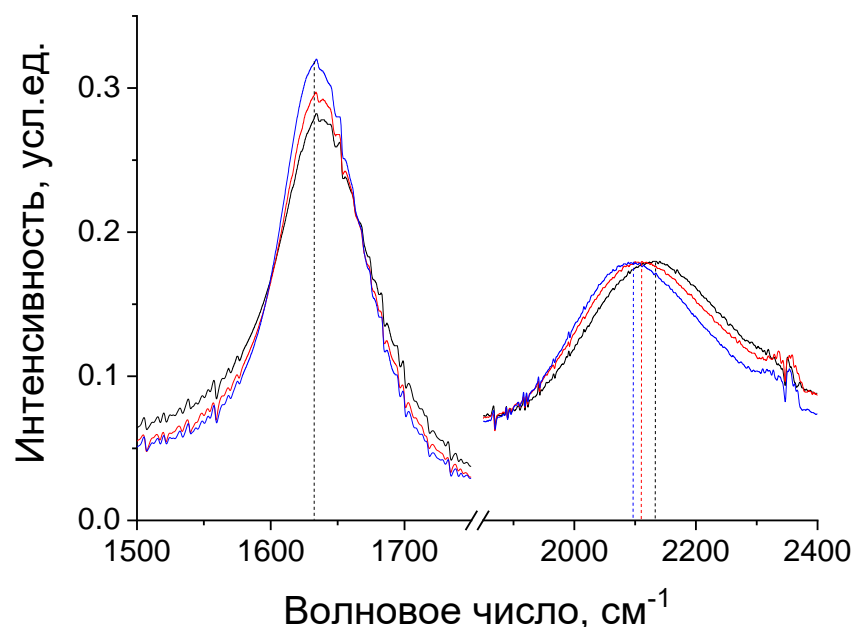


Рисунок 6.9 – Деформационная ($1500 - 1800 \text{ см}^{-1}$) и деформационно-либрационная ($1900 - 2400 \text{ см}^{-1}$) полосы ИК-спектров образцов: чёрная линия – образец 9 (дистиллированная вода), красная линия – образец 10 (50 % раствор NaCl), синяя линия – образец 11 (100 % раствор NaCl). Штриховые вертикальные линии показывают положения пиков полос.

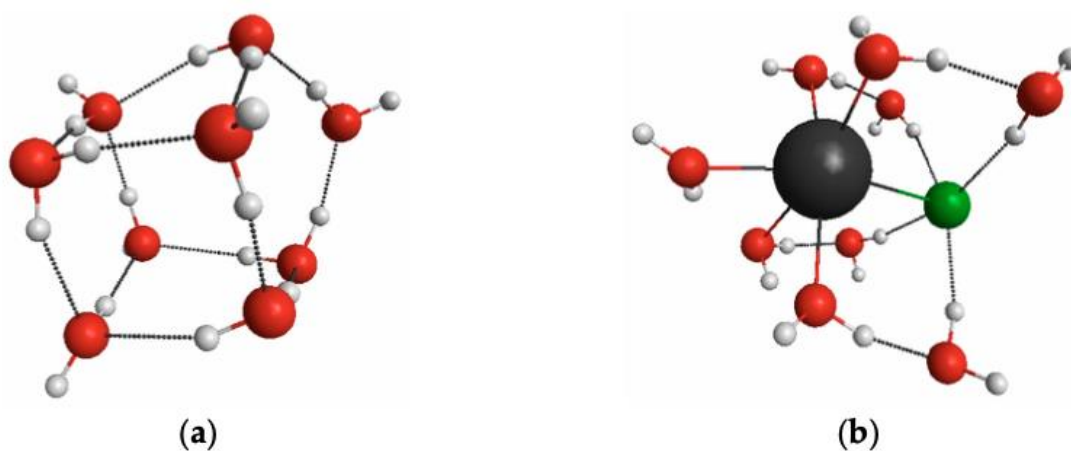


Рисунок 6.10 – Пространственное расположение атомов в кластерах воды (a) и раствора хлорида натрия с максимальной концентрацией (b).

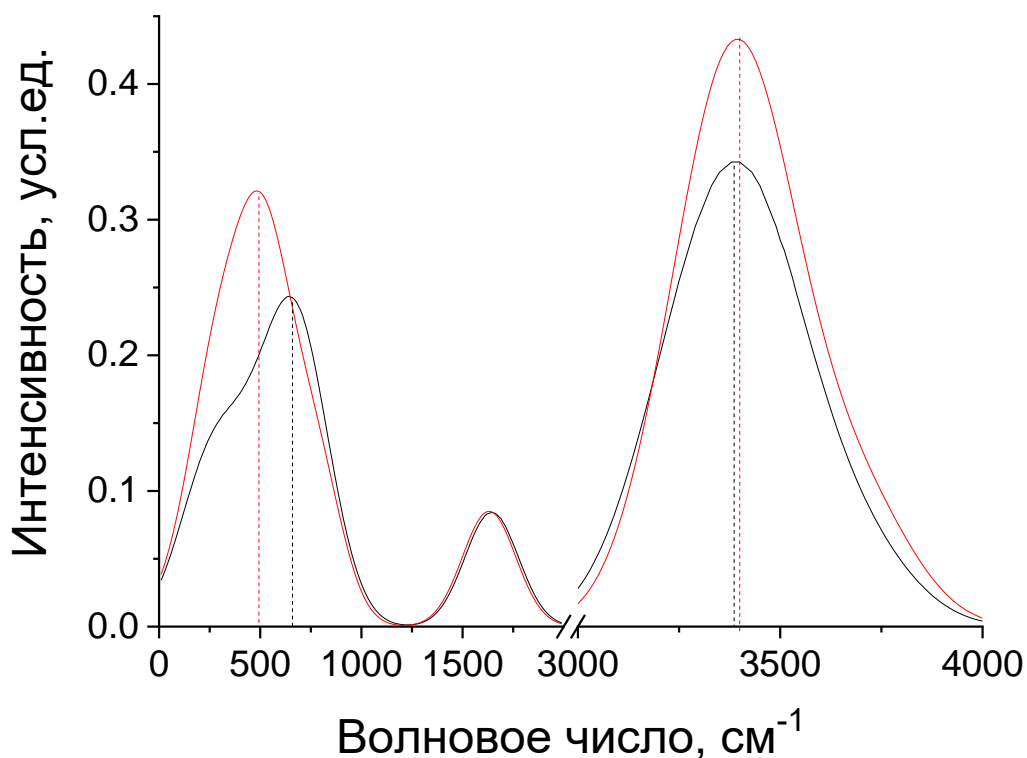


Рисунок 6.11 - Расчётные ИК-спектры кластера воды (см. рисунок 6.10, а, чёрная линия) и кластера раствора хлорида натрия с максимальной концентрацией (см. рисунок 6.10, б, красная линия).

В кластере раствора (б) ион Cl^- окружён четырьмя молекулами H_2O , а ион Na^+ - пятью молекулами H_2O . Оптимизированное расстояние между ионами Cl и Na оказалось равным 3,035 Å, тогда как для изолированной молекулы NaCl оно составляет 2,395 Å (см. рисунок 6.10). Увеличение расстояния между ионами Cl и Na при переходе от изолированной молекулы к кластеру позволяет сделать вывод, что кластер (б) моделирует сольватные оболочки, взаимодействующие друг с другом.

Добавление молекулы NaCl к кластеру воды приводит к увеличению интенсивности и смещению пика полосы валентных колебаний в сторону более высоких волновых чисел (рисунок 6.11), что согласуется с экспериментом (см. рисунок 6.8). Также видно, что включение NaCl в кластер воды вызывает смещение пика теоретической полосы либрационных колебаний ($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$) в сторону меньших волновых чисел. К сожалению, эта полоса либрационных колебаний не зарегистрирована экспериментально из-за ограниченности

экспериментальной области частот. Однако, направление сдвига теоретической либрационной полосы совпадает с направлением сдвига зарегистрированной экспериментально деформационно-либрационной полосы (см. рисунок 6.9). Отметим, что интенсивность и спектральное положение теоретической полосы деформационных колебаний ($\sim 1600 \text{ см}^{-1}$) практически не изменяются, что соответствует экспериментальным результатам.

6.4 Влияние сольватации и адсорбции на форму спектров увлажнённого каолинита

Теперь сравним влияние механизма адсорбции и сольватации на спектры увлажнённого каолинита и на спектры растворов, которыми производили увлажнение. Представлены спектры (рисунке 6.12) образцов 2 (каолинит с влажностью 26 %, увлажнённый дистиллированной водой), 3 (каолинит с влажностью 26 %, увлажнённый раствором NaCl с концентрацией 0.18 г/г), 4 (каолинит с влажностью 26 %, увлажнённый раствором NaCl с концентрацией 0.36 г/г), 7 (каолинит с влажностью 26 %, увлажнённый раствором NaCl с концентрацией 0.36 г/г, высушенный и повторно увлажнённый), 9 (дистиллированная вода), 10 (раствор хлорида натрия с концентрацией 0,18 г/г), 11 (раствор хлорида натрия с концентрацией 0,36 г/г). Спектры (см. рисунок 6.9) нормированы так, чтобы интенсивности пиков деформационно-либрационной полосы были одинаковыми. Спектры увлажнённых образцов каолинита представлены сплошными линиями, а спектры соответствующих увлажняющих растворов – пунктирными линиями того же цвета.

Спектры (см. рисунок 6.12), позволяют оценить изменение формы и положения полос растворов с различными концентрациями солей при переходе из жидкой фазы в состояние сорбции на каолините. Проведём сечение спектров вертикальной прямой а-а, расположенной в области наибольшей вариации интенсивностей при переходе от спектра к спектру.

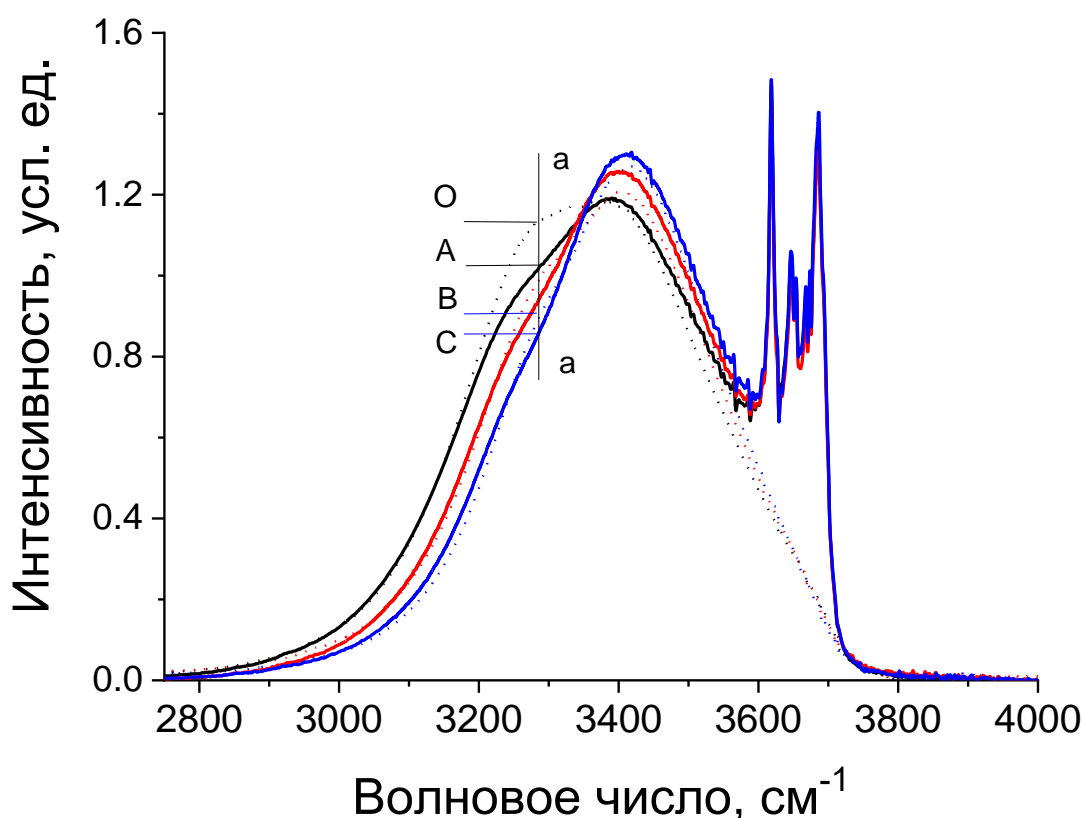


Рисунок 6.12 – ИК-спектры образцов увлажнённого каолинита (сплошные линии) и растворов, использованных для увлажнения (пунктирные линии). Линии чёрного цвета – увлажнитель вода, линии красного цвета – увлажнитель 50 % раствор NaCl, линии синего цвета – увлажнитель 100 % раствор NaCl.

Изменение интенсивности OA при переходе от спектра дистиллированной воды (образец 9) к спектру каолинита, увлажнённого дистиллированной водой (образец 2), демонстрирует влияние на спектр эффекта адсорбции. Изменение интенсивности OB при переходе от спектра воды к спектру наиболее солёного раствора (образец 11) демонстрирует влияние эффекта сольватации. Как видно, $OB > OA$, что означает преобладание во влиянии на спектр эффекта сольватации над эффектом адсорбции. Эффект адсорбции при увлажнении образца наиболее засоленным раствором отражён изменением интенсивности BC. Влияние эффекта адсорбции уменьшается с ростом солёности увлажняющего раствора, что отражается в уменьшении изменения интенсивности BC по сравнению со случаем увлажнения водой (OA). Это можно объяснить удерживанием молекул

H_2O от растекания по базальным поверхностям каолинита [A5] ионами сольватных оболочек.

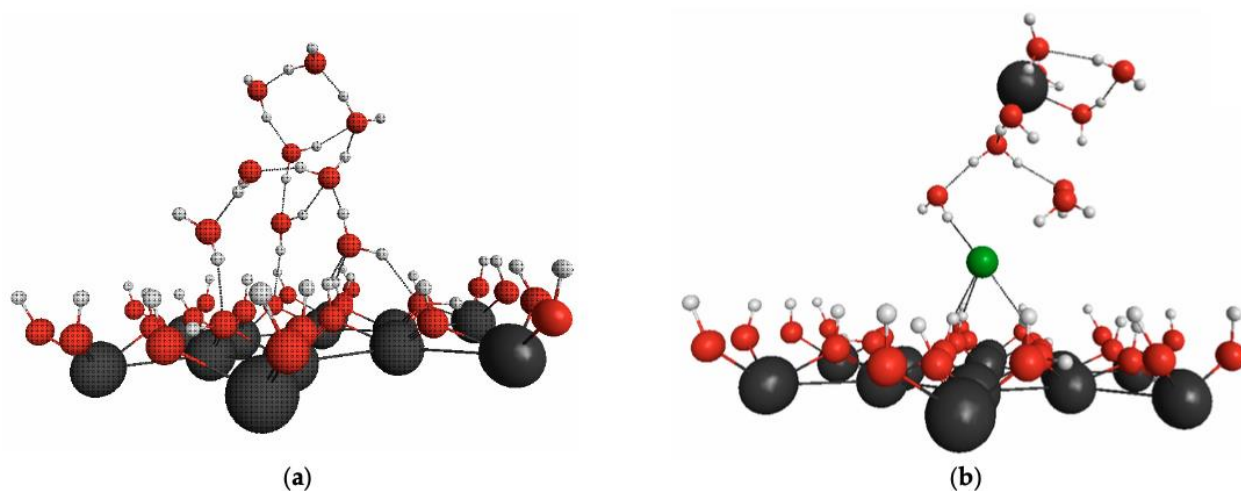


Рисунок 6.13 – Оптимизированные пространственные положения атомов в кластерах воды (а) и раствора хлорида натрия (б) вблизи гидроксильной поверхности каолинита.

Для выяснения механизма проявления в спектрах эффектов сольватации и адсорбции были выполнены расчёты оптимальных положений атомов кластеров воды и раствора хлорида натрия (см. рисунок 6.10), после их взаимодействия с гидроксильной поверхностью каолинита. Рисунок 6.13, а иллюстрирует эффект адсорбции за счёт образования химической связи между ионами O^- молекул воды и ионами H^+ гидроксильной поверхности минеральных частиц. Если же разместить кластер раствора NaCl вблизи этой поверхности, то ион Cl^- замещает ионы кислорода в этих связях (см. рисунок 6.13, б). Возникающее взаимодействие приводит к тому, что ион Cl^- покидает кластер раствора, а молекулы воды сольватной оболочки перемещаются к иону Na^+ . В результате расстояние между ионами Na^+ и Cl^- увеличивается до 6,74 Å. Таким образом, расчёт подтвердил гипотезу о том, что удержание сольватными оболочками молекул воды препятствует их адсорбции.

Результаты представленные выше позволяют сформулировать **четвёртое** положение, выносимое на защиту:

4. Увлажнение каолинита раствором NaCl и происходящая при этом сольватация ионов соли затрудняют адсорбцию молекул воды на базальных поверхностях, а в ИК-спектрах при увлажнении растворами хлорида натрия проявляется в зависящих от его концентрации сдвигах полос либрационных и валентных колебаний молекул воды.

Таким образом, совокупность результатов экспериментальных и теоретических исследований природных и увлажнённых водой и различными растворами наиболее распространённых в природе алюмосиликатов - каолинита и монтмориллонита, а также сформулированные научные положения показывают, что применяемый в работе метод их исследования с использованием особенностей ИК-спектров для анализа изменения этих алюмосиликатов под различными воздействиями, а также теоретические расчёты их состояния при этом могут применяться и в более широких пределах использования инфракрасных спектров, и при расширенном перечне самих исследуемых природных объектов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено комплексное экспериментальное и теоретическое исследование механизмов адсорбции воды и ионов хлорида натрия на базальных поверхностях каолинита и монтмориллонита методами инфракрасной спектроскопии и квантово-химического моделирования. Основные результаты и выводы:

1. При увеличении влажности увлажнённого водой каолинита, наблюдается сдвиг максимума полосы валентных колебаний H_2O ($\sim 3400 \text{ см}^{-1}$) в сторону меньших частот и рост её интенсивности, что можно объяснить образованием химической связи атомов базальной поверхности с молекулами воды, приводящей к увеличению эффективной массы осцилляторов и их количества.

2. Ширина полосы валентных колебаний воды в ИК-спектрах глинистых минералов уменьшается по мере формирования слоёв адсорбированной воды, достигая значений, характерных для жидкой воды, при влажностях выше предела пластичности (раскатывания).

3. Зависимости коэффициентов участия спектра воды в разложении ИК-спектров увлажнённых минералов от влажности образцов демонстрируют изменение наклона при влажностях, соответствующих пределам пластичности и текучести, то есть ИК-спектры показывают пластические характеристики глинистых материалов.

4. Способность ИК-спектров предоставлять информацию о пластичности увлажнённых образцов позволяет предложить спектроскопический метод определения пределов пластичности и текучести алюмосиликатных материалов по данным ИК-спектроскопии, который основан на анализе зависимостей коэффициентов разложения спектров увлажнённых материалов по базисным спектрам минерала и воды от влажности образцов.

5. Преимуществами спектроскопического метода определения пределов пластичности и текучести являются высокая точность,

неразрушаемость образцов и возможность автоматизации, что выгодно отличает его от трудоёмких регламентных стандартных методов.

6. Теоретическое моделирование в кластерном приближении подтвердило, что гидроксильная базальная поверхность каолинита (001) обладает значительно большей гидрофильностью, чем силоксановая поверхность.

7. Адсорбция молекул воды на гидроксильных базальных поверхностях приводит к значительному увеличению валентного угла Н-О-Н в молекулах воды, что свидетельствует об ослаблении внутримолекулярных связей под влиянием взаимодействия с поверхностью.

8. Расчётные ИК-спектры адсорбированных слоёв воды достаточно точно воспроизводят экспериментально наблюдаемые сдвиги полос валентных колебаний в зависимости от влажности.

9. Показано, что в механической смеси каолинита и монтмориллонита в равных долях молекулы воды преимущественно адсорбируются частицами монтмориллонита, причём при определённой влажности смеси влажность подсистемы монтмориллонита существенно выше, чем подсистемы каолинита.

10. ИК-спектры увлажнённых в разной степени смесей каолинита и монтмориллонита позволяют выявить те влажности, которые соответствуют пределам пластичности и текучести самих компонентов смеси.

11. Теоретически и экспериментально показано, что увеличение концентрации NaCl в растворе приводит к сдвигу максимума полосы валентных колебаний воды в ИК-спектрах растворов в сторону больших волновых чисел и уменьшению её ширины, что возможно объяснить изменением относительного количества кластеров чистой воды и кластеров сольватированных ионов.

12. При высушивании каолинита, предварительно увлажнённого солевыми растворами, молекулы NaCl сорбируются на его поверхности, преимущественно на гидроксильной, что приводит к усилению взаимодействия NaCl с поверхностными ОН-группами, и проявляется в увеличении интенсивности полос валентных колебаний гидроксильных групп каолинита.

13. Сольватация ионов NaCl в растворе затрудняет адсорбцию молекул воды на базальных поверхностях каолинита, и при этом адсорбированные на поверхности молекулы воды стремятся участвовать в формировании сольватных оболочек ионов соли.

14. Предложен метод спектроскопического анализа физических свойств алюмосиликатов, который является эффективной альтернативой стандартным методикам определения пластических характеристик алюмосиликатных материалов, и по результатам использования этого метода получен патент РФ (регистрационный номер RU 2021664527 от 30.09.2021).

Список литературы

1 Pavlidou, S. A review on polymer-layered silicate nanocomposites / S. Pavlidou, C.D. Papaspyrides // *Progress in Polymer Science*. – 2008. – Vol. 33. – P. 1119–1198.

2 Mousavinejad, T. A novel water-based epoxy coating using self-doped polyaniline-clay synthesized under supercritical CO₂ condition for the protection of carbon steel against corrosion / T. Mousavinejad, M. R. Bagherzadeh, E. Akbarinezhad, M. Ahmadi, M. J.-F. Guinel // *Progress in Organic Coatings*. – 2015. – Vol. 79. – P. 90-97.

3 Unuabonah, E. I. Clay-polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment / E. I. Unuabonah, A. Taubert. // *Applied Clay Science*. – 2014. – Vol. 99. – P. 83-92.

4 Aznárez, A. Catalysts based on pillared clays for the oxidation of chlorobenzene/ A. Aznárez, R. Delaigle, P. Eloy, E.M. Gaigneaux, S.A. Korili, A. Gil // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 246. – P. 15-27.

5 Pontes, L.F.B.L. Gas sensor based on montmorillonite/polypyrrole composites prepared by in situ polymerization in aqueous medium / L.F.B.L. Pontes, J.E.G. de Souza, A. Galembeck, C.P. de Melo // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2013. Vol. 177. – P. 1115-1121.

6 Maghear, A. Tetrabutylammonium-modified clay film electrodes: Characterization and application to the detection of metal ions / A. Maghear, M. Tertiş, L. Fritea, I.O. Marian, E. Indrea, A. Walcarius, R. Săndulescu // *Talanta*. – 2014. Vol. 125. – P. 36-44.

7 Plachá, D. Modified clay minerals efficiency against chemical and biological warfare agents for civil human protection / D. Plachá, K. Rosenbergová, J.Slabotínský, K. Mamulová Kutláková, S. Študentová, G. Simha Martynková // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – Vol. 271. – P. 65-72.

8 Carretero, M.I. Clays, Drugs, and Human Health / M.I. Carretero, C.S.F. Gomes, F. Tateo // *Developments in Clay Science*. – 2013. Vol. 5. – P. 711-764.

9 Landais, P. Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste confinement / P. Landais, J.-F. Aranyosy // *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*. 2011. – Vol. 36 (17–18). – P. 1437.

10 Nehdi, M.L. Clay in cement-based materials: Critical overview of state-of-the-art / M.L. Nehdi // *Construction and Building Materials*. – 2014. – Vol. 51. – P. 372-382.

11 Dondi, M. Clays and bodies for ceramic tiles: Reappraisal and technological classification / M. Dondi, M. Raimondo, C. Zanelli // *Applied Clay Science*. – 2014. – Vol. 96. – P. 91-109.

12 Wagner, J.-F. Mechanical Properties of Clays and Clay Minerals / J.-F. Wagner // *Developments in Clay Science*. – 2013. – Vol. 5. – P. 347-381.

13 Нехорошев, А.В. Ресурсосберегающие технологии керамики, силикатов и бетонов/ А.В. Нехорошев, Цителаури Г.И., Хлебионек Е., Жадамбаа С// М.: Стройиздат.- 1991.

14 Физическая химия силикатов / Под ред. А.А. Пашенко. – М.: Высшая школа.- 1986.

15 Земятченский П.А. Глины СССР / Земятченский П.А.// М.-Л.: Изд. АН СССР. -1935.

16 Andrade, F.A. Measuring the plasticity of clays: A review / F.A. Andrade, H.A. Al-Qureshi, D. Hotza // *Applied Clay Science*. – 2011.- Vol. 51.- P. 1–7.

17 Tiwari, B. A new correlation relating the shear strength of reconstituted soil to the proportions of clay minerals and plasticity characteristics/ B. Tiwari, B. Ajmera// *Applied Clay Science*. -2011.- Vol. 53. – P. 48–57.

18 Zhao, H. Effects of chemical stabilizers on an expansive clay/ H. Zhao, L. Ge, T.M. Petry, Y.-Z. Sun // *KSCE Journal Civil Engineering*. - 2014.- Vol. 18. – P. 1009–1017.

19 de Oliveira Modesto, C. Determination of clay plasticity: Indentation method versus Pfefferkorn method/ C. de Oliveira Modesto, A.M. Bernardin // *Applied Clay Science*. - 2008.- Vol. 40.- P. 15–19.

- 20 Hatch, C.D. Water adsorption on clay minerals as a function of relative humidity: Application of BET and Freundlich adsorption models/ C.D. Hatch, J.S. Wiese, C.C. Crane, K.J. Harris, H.G. Kloss, J. Baltrusaitis // *Langmuir*. - 2012.- Vol. 28.- P. 1790–1803.
- 21 Гольдберг В.М. Проницаемость и фильтрация в глинах/ В.М. Гольдберг, Н.П. Скворцов // – М.: Недра.- 1986.
- 22 Svoboda M. Saturated aqueous NaCl solution and pure water in Na-montmorillonite clay at thermodynamic conditions of hydraulic fracturing: Thermodynamics, structure and diffusion from molecular simulations / M. Svoboda, F. Moučka, M. Lísal// *Journal of Molecular Liquids*.- 2018.- Vol. 271.- P. 490–500.
- 23 Domínguez-Niño J.M. On the accuracy of factory-calibrated low-cost soil water content sensors / J.M. Domínguez-Niño, H.R. Boga, J.A. Huisman, B. Schilling, J. Casadesús // *Sensors*. – 2019.- Vol. 19.- P. 3101.
- 24 Finney, A.R. Electrochemistry, ion adsorption and dynamics in the double layer: a study of NaCl(aq) on graphite / A.R. Finney, I.J. McPherson, P.R. Unwin, M. Salvalaglio // *Chemical Science*. – 2021.- Vol. 12.- P. 11166–11180.
- 25 Guo, C. Dissolution dynamics of NaCl at the atomic scale/ C. Guo, F.u. Mingming, C. Gong, W.u. Sanqin, Y. Zhang, Z. Wang, S. Wei, X. Liu, L. i. Wang// *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. - 2022.- Vol. 165.- P.110650.
- 26 Lee, L.L. Molecular thermodynamics of electrolyte solutions, second ed. / L.L. Lee// World Scientific. Singapore. - 2021.
- 27 Shirinzade, N. A. Some Technical properties of bentonites of the Dash-Salakhli deposit. Technique and technology of silicates. / N. A. Shirinzade, A.M. Akhmedov, D. M. Ganbarov, I. N. Shirinzade // Mendeleev Russian University of chemical technology publishing house: (Moscow).- Vol.17.- 2010.- P. 23-25.
- 28 Kaufhold, S. Quantification of the mineralogical composition of clays using FTIR spectroscopy/ S. Kaufhold, M. Hein, R. Dohrmann, K. Ufer // *Vibrational Spectroscopy*. -2012.- Vol. 59.- P. 29–39.
- 29 Morozov, A. Express method for determining the composition of soils based on IR spectroscopy technology/ A. Morozov, A. Vasilchenko, A. Kasprzhitskii,

G. Lazorenko, V. Yavna, A. Kochur, // *Vibrational Spectroscopy*. - 2021.- Vol. 114.- P. 103258.

30 Waruru, B.K. Rapid estimation of soil engineering properties using diffuse reflectance near infrared spectroscopy / B.K. Waruru, K.D. Shepherd, G.M. Ndegwa, P.T. Kamoni, A.M. Sila, // *Biosystems Engineering*. - 2014.- Vol. 121.- P. 177–185.

31 Kasprzhitskii, A. DFT theoretical and FT-IR spectroscopic investigations of the plasticity of clay minerals dispersions/ A. Kasprzhitskii, G. Lazorenko, V. Yavna, P. Daniel // *Journal of Molecular Structure*. - 2016.- Vol. 1109.- P. 97–105.

32 Hu, X.L. Water on the hydroxylated (0 0 1) surface of kaolinite: From monomer adsorption to a flat 2D wetting layer/ X.L. Hu, Michaelides, A. // *Surface Science* – 2008.- Vol. 602.- P. 960–974.

33 Chen, J. Mechanism research on surface hydration of kaolinite, insights from DFT and MD simulations / J. Chen, F.-F. Min, L.-Y. Liu, C.-F. Liu // *Applied Surface Science*. -2019.- Vol. 476.- P. 6–15.

34 Schoonheydt R. Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals/ R. Schoonheydt, C.T. Johnston, F. Bergaya // Elsevier B.V.- 2018.- P. 410.

35 Croteau, T. Water adsorption on kaolinite surfaces containing trenches/ Croteau T., Bertram A.K., Patey G.N.// *The Journal of Physical Chemistry A*.- 2010.- Vol. 114.- P. 2171.

36 Kasprzhitskii, A.S. A study of the structural and spectral characteristics of free and bound water in kaolinite / A.S. Kasprzhitskii, G.I. Lazorenko, S.N. Sulavko, V.A. Yavna, A.G Kochur // *Optics and Spectroscopy*.- 2016.- Vol.- 121.- P.- 357.

37 Peng, Ch. A periodic DFT study of adsorption of water on sodium-montmorillonite (001) basal and (010) edge surface / Ch. Peng, F. Min, L. Liu, J. Chen // *Applied Surface Science*.- 2016.- Vol. 387.- P. 308-316.

38 Pegau, W.S. Absorption and attenuation of visible and near-infrared light in water: dependence on temperature and salinity / W.S. Pegau, D. Gray, J.R.V. Zaneveld // *Applied Optics*. - 1997.- 36.- P. 6035.

39 Qingcheng, H.U. Raman spectroscopic investigation on aqueous NaCl solutions at temperatures from 273 to 573 K: Effect of NaCl on water structure/ H.u. Qingcheng, H. Guo, L.u. Wanjun, X. Lü, YingChen, Linlin Lin // *Journal of Molecular Liquids*. - 2014.- Vol.- 199.- P. 83–87.

40 Max, J.-J. Infrared spectroscopy of aqueous ionic salt solutions at low concentrations/ J.-J. Max, V. Gessinger, C. van Driessche, P. Larouche, C. Chapados // *Journal Chemical Physics*. - 2007.- Vol. 126.- P. 184507.

41 Peters, R.D. Using near infrared measurements to evaluate NaCl and KCl in water / R.D. Peters, S.D. Noble// *Journal of Near Infrared Spectroscopy*. -2019.- Vol. 27.- P. 147–155.

42 Rauh, F. Simultaneous quantification of ion pairs in water via infrared attenuated total reflection spectroscopy/ F. Rauh, B. Mizaikoff// *Analytical Methods*.- 2016.- Vol. 8.- P. 2164–2169.

43 da Silva, N. Effects of different solutes on the physical chemical properties of aqueous solutions via rearrangement of hydrogen bonds in water/ N. da Silva, L.A. Ferreira, A.I. Belgovskiy, P.P. Madeira, J.A. Teixeira, E.K. Mann, J. Adin Mann, W.V. Meyer, A.E. Smart, V.Y. Chernyak, V.N. Uversky, B.Y. Zaslavsky// *Journal of Molecular Liquids*. – 2021.- Vol. 335.- P. 116288.

44 Elderderi, S.h. ATR-IR spectroscopy for rapid quantification of water content in deep eutectic solvents/ S.h. Elderderi, C. Leman-Loubi re, L. Wils, S. Henry, D. Bertrand, H.J. Byrne, I. Chourpa, C. Enguehard-Gueiffier, E. Munnier, A.A. Elbashir, L. Boudesocque- Delaye, F. Bonnier // *Journal of Molecular Liquids*. - 2020.- Vol. 311.- P. 113361.

45 Ritz, M. Application of infrared spectroscopy and chemometric methods to identification of selected minerals / M. Ritz, L. Vaculikova, E. Plevova // *Acta Geodynamica et Geomaterialia*.- 2011.- Vol 8.- P.- 47–58.

46 Saboktakin, M. Suramolecular hydrogels as drug delivery systems/ M. Saboktakin, R. Tabatabaei // *International Journal of Biological Macromolecules*.- 2015.- Vol.-75.- P.- 426-436.

- 47 Pruett, R.J. Sampling and Analysis of KGa-1B Well-Crystallized Kaolin Source Clay / R.J. Pruett, H.L. Webb // *Clays Clay Mineral.*- 1993.- Vol.-41.- P.- 514–519.
- 48 Chipera, S.J. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Powder x-ray diffraction analyses / S.J. Chipera, D.L. Bish // *Clays Clay Mineral.*- 2001.- Vol.- 49.- P.- 398–409.
- 49 Interstate standard GOST 5180-2015. Soils. Laboratory methods for determination of physical characteristics; 1694-st; Standardinform: Moscow. Russia.- 2016.- P.- 1–18.
- 50 Bode, B.M. MacMolPlt: A graphical user interface for GAMESS / B.M. Bode, M.S. Gordon // *Journal of Molecular Graphics and Modelling.*- 1998.-Vol.- 16.- P.- 133–138.
- 51 Firefly Version 8. Available online: <http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html> (accessed on 22 August 2021).
- 52 Schmidt, M.W. General atomic and molecular electronic structure system / M.W. Schmidt, K.K. Baldridge, J.A. Boatz, S.T. Elbert, M.S. Gordon, J.H. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K.A. Nguyen, S. Su, T. Windus, M. Dupuis, J. Montgomery // *Journal of Computational Chemistry.*- 1993.-Vol.- 14.- P.- 1347–1363.
- 53 Boys, S.F. The calculation of small molecular interactions by the differences of separate total energies. Some procedures with reduced errors / S.F. Boys, F. Bernardi // *Molecular Physics.*- 2002.- Vol.- 19.- P.- 553-566.
- 54 Bish, D.L. Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K / D.L. Bish // *Clays Clay Miner.* - 1993.- Vol.- 41.- P.- 738–744.
- 55 Muller, C.M. Infrared attenuated total reflectance. spectroscopy: an innovative strategy for analyzing mineral components in energy relevant systems / C.M. Muller, B. Pejčić, L. Esteban, C.D. Pianese, M. Raven, B. Mizaikoff // *Scientific Reports.*- 2014.- Vol.- 4.-P.- 6764.
- 56 Madejová, J. FTIR analyses of water in MX-80 bentonite compacted from high salinary salt solution systems / J. Madejová, P.Komadel M.Janek, H.J. Herbert, H.C. Moog // *Applied Clay Science.*- 2002.- Vol.-20 .- P.- 255–271.

57 Madejová, J. Identification of components in smectite/kaolinite mixtures / J. Madejová, J. Keckes, H. Palkova, P. Komadel // *Clay Minerals*.- 2002.- Vol.- 37.- P.- 377–388.

58 Blanc, P. Accurate quantitative analysis of clay and other minerals in sandstones by XRD: comparison of a Rietveld and a reference intensity ratio (RIR) method and the importance of sample preparation / P. Blanc, O. Legendre, E.C. Gaucher // *Physics and Chemistry of the Earth*.- 2007.- Vol.- 32 .- P.- 135–144.

59 Daniel, Ph. Resonance method for determining moisture of cohesive soils at the plastic limit / Ph.Daniel, V.A. Yavna, S.Sulavko, Z.B.Khakiev, A.G. Kochur // *Journal of Engineering and Applied Sciences*.- 2020.- Vol.- 15.- P.- 1007-1013.

60 Shirinzade N. A. Some Technical properties of bentonites of the Dash-Salakhli deposit. Technique and technology of silicates / N. A. Shirinzade, A.M. Akhmedov, D. M Ganbarov, I. N. Shirinzade // *Mendeleev Russian University of chemical technology publishing house: (Moscow)*.- 2010.- Vol.-17.- P.- 23-25.

61 Specifications TU 5729-089-00284530-00. Kaolin dry enrichment deposit "Zhuraviny log." 2000-07-01.

62 Dolinar, B. Predicting the hydraulic conductivity of saturated clays using plasticity-value correlations / B. Dolinar // *Applied Clay Science*.- 2009.- Vol.- 45.- P.- 90-94.

63 Kozłowski, T. Unfrozen Water Content in Representative Bentonites of Different Origin Subjected to Cyclic Freezing and Thawing / T. Kozłowski, E. Nartowska // *Vadose Zone Journal*.Special Section: Frozen Soils.- 2012.- Vol.- 12.

64 Nartowska, E. The changes in the microstructure of ion-exchanged clays / E. Nartowska, T. Kozłowski, M. Kolankowska// *E3S Web of Conferences* 17.- 2017.- 00063.

65 Kasprzhitskii, A. Mid-Infrared Spectroscopic Assessment of Plasticity Characteristics of Clay Soils / A. Kasprzhitskii, G. Lazorenko, A. Khater, V. Yavna. // *Minerals*.- 2018.- Vol.- 8.- P.-184-201.

- 66 Cantrell, W. Thin Film Water on Muscovite Mica / W. Cantrell, G.E. Ewing // *The Journal of Physical Chemistry B*.- 2001.- Vol.- 105.- P.- 5434-5439.
- 67 Rhoades, J. D. Soil Electrical Conductivity and Soil Salinity: New Formulations and Calibrations / J. D. Rhoades, N. A. Manteghi, P. J. Shouse, W. J. Alves // *Article in Soil Science Society of America Journal*.- 1976.-Vol.- 40.- P.- 651-655.
- 68 Du, Q. Vibrational Spectroscopy of Water at the Vapor/Water Interface / Q. Du, R. Superfine, E. Freysz, Y. R. Shen // *Physical Review Letters*.- 1993.- V. 70.-P.- 2313-2316.
- 69 Lerot, L. Effect of swelling on theinfrared absorption spectrum / L. Lerot, P.F. Low // *Clays and Clay Minerals*.-1976.- Vol.- 24.- P.- 191-199.
- 70 Kasprzhitskii, A.S. A study of the structural and spectral characteristics of free and bound water in kaolinite / A.S. Kasprzhitskii, G.I. Lazorenko, V.A. Yavna, A.G. Kochur // *Optics and Spectroscopy*.- 2016.- Vol.- 121.- P.- 357–363.
- 71 Darling, B.T. The Water Vapor Molecule / B.T. Darling, D.M. Dennison // *Physical Review Journal*. – 1940.- Vol.- 57.-P.- 128–139.
- 72 Johnston, C.T. Clay mineral–water interactions / C.T. Johnston // *Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals In book*.- 2018.—P.- 88-124.
- 73 Katti, D.R. Role of clay-solvent inter and intraparticle interactions on swelling characteristics of montmorillonite nano- meso-micro scale particulate systems/ D.R. Katti, K.S. Katti, V. Shanmugasundaram// *MRS Online Proceedings*.- 2001.- Vol. 704.- P. 9141.
- 74 Rhoades, J.D. Effects of liquid-phase electrical conductivity, water content, and surface conductivity on bulk electrical conductivity/ J.D. Rhoades, P.A.C. Raats, R.J. Prather // *Soil Science Society of America Journal*.- 1976.- Vol. 40.- P. 651–655.
- 75 Benedict, W.S. Rotation-vibration spectra of deuterated water vapor / W.S. Benedict, N. Gailar, E.K. Plyler // *The Journal of Physical Chemistry*.- 1956.- Vol.- 24.- P.-1139–1165.

Приложение А. Список публикаций автора по теме диссертации

A1.Nazdracheva, T.F. Study of the Features of the Formation of Water Films on the Surfaces of Montmorillonite and Kaolinite by Infrared Spectroscopy / T.F. Nazdracheva, A.V. Kukharskii, A.S. Kasprzhitskii, G.I. Lazorenko, V.A. Yavna, A.G. Kochur // Optics and Spectroscopy. - 2021.- Vol.- 129.- P.-270–275.

A2.Yavna, V. Ab initio simulation of the IR spectrum of hydrated kaolinite / V. Yavna, T. Nazdracheva, A. Morozov, Y. Ermolov, A. Kochur// Crystals. - 2021. - Vol. 11 (9). - 1146.

A3.Наздрачева, Т.Ф. Влияние хлорида натрия на форму полос ИК-спектра увлажненного каолинита при влажности вблизи порога раскатывания / Т.Ф. Наздрачева, А.В. Морозов, В.А. Явна, А.Г. Кочур // Транспорт: наука, образование, производство: сборник научных трудов международной научно-практической конференции, Ростов-на-Дону, 25–27 апреля 2022 года. Том 3. – Ростов-на-Дону: Ростовский государственный университет путей сообщения 2022. – С. 144-150.

A4.Nazdracheva, T.F. Study of hydration of kaolinite and montmorillonite mixture by IR spectroscopy / T. Nazdracheva, A. Morozov, V. Yavna, A. Kochur // Journal of Molecular Structure. – 2022. – Vol. 1250. – Part 3. – 131871.

A5.Morozov, A. Effect of Sodium Chloride on the Profiles of the IR Spectrum Bands of Kaolinite at Moistures under Plastic Limit / A. Morozov, T. Nazdracheva, A. Kochur, V. Yavna // Crystals. - 2022. - Vol. 12 (9). – 1224.

A6.Nazdracheva, T. Data on FTIR spectra of the clays KGa-1b and STx-1b and their mixtures at different moistures / T. Nazdracheva, A. Morozov, V. Yavna, A. Kochur // Data in Brief. - Vol. 42.- 108282.

A7.Morozov, A. Manifestation of hydration of Na⁺ and Cl⁻ ions in the IR spectra of NaCl aqueous solutions in the range of 2750–4000 cm⁻¹ / A. Morozov, T. Nazdracheva, A. Kochur, V. Yavna // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2023. – Vol. 287. – Part 2. – 122119.

Приложение Б. Список сокращений, обозначений и единиц измерения

Сокращения:

1. ИК-спектр - инфракрасный спектр
2. ТФП - теория функционала плотности
3. МД - молекулярная динамика
4. МР2, МР4 - теория возмущений Меллера - Плессета 2-го и 4-го порядков
5. ХФ - метод Хартри - Фока (Hartree - Fock)
6. ATR-FTIR - спектроскопия нарушенного полного внутреннего отражения с Фурье-преобразованием
7. BSSE - ошибка суперпозиции базисного набора (Basis Set Superposition Error)
8. ПШПВ - полуширина на половине высоты спектральной полосы
9. СВЧ - сверхвысокие частоты
10. ГОСТ - государственный стандарт

Обозначения:

1. W - влажность образца, %
2. W_p - предел раскатывания (предел пластичности), %
3. W_L - предел текучести, %
4. ϵ - диэлектрическая проницаемость
5. E_{ads} - энергия адсорбции, эВ
6. ν - волновое число, см^{-1}
7. k - волновое число в спектре, см^{-1}
8. r_{O-H} - длина связи O-H, Å
9. $\angle\alpha$ - валентный угол H-O-H, градусы
10. α_i - коэффициент участия базисного спектра в разложении
11. φ_i - базисный спектр компонента
12. ψ - экспериментальный спектр образца

Единицы измерения:

1. см^{-1} - волновые числа (единица измерения в ИК-спектроскопии)
2. эВ - электронвольт (энергия)
3. Å - ангстрем ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ м}$)
4. % - проценты (влажность, концентрация)
5. $\text{м}^2/\text{г}$ - удельная поверхность
6. нм - нанометр (межплоскостное расстояние)
7. кДж/моль - энергия связи
8. г/г - концентрация раствора (граммы соли на 100 г воды)
9. К - градусы Кельвина (температура)
10. ат. ед. - атомные единицы (энергия в квантовохимических расчётах)

Примечание: Физические величины приведены в системе СИ, за исключением традиционных единиц (см^{-1} , эВ, Å), принятых в спектроскопии и квантовой химии.