

## ВИВЧЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ ЗАЛЕЖНОСТІ ДИНАМІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ВОДИ В ПОРОВОМУ ОБ'ЄМІ ВИКОПНОГО ВУГІЛЛЯ

А.Д. АЛЕКСЕЄВ, Т.А. ВАСИЛЕНКО, А.К. КІРІЛОВ, О.М. МОЛЧАНОВ,  
Г.А. ТРОЩЬКИЙ

УДК 538.931  
©2012

Інститут фізики гірничих процесів НАН України  
(Вул. Р. Люксембург, 72, Донецьк 83114; e-mail: [tvasilenko@mail.ru](mailto:tvasilenko@mail.ru))

Подано результати дослідження температурних залежностей часів релаксації  $T_1$  і  $T_2$  та коефіцієнта самодифузії води  $D$  у насичених вологою порах вкопного вугілля (антрациту). Вимірювання проводили з застосуванням методів спин-ехо і ядерного магнітного резонансу (ЯМР) широких ліній. Резонансна частота для спинів ядер водню  $^1\text{H}$  становила  $f \approx 20$  МГц і температура  $T$  змінювалася в інтервалі від 90 К до кімнатної. Результати досліджень свідчать про наявність “розмазаного” фазового переходу, що спостерігається в інтервалі температур  $T = 180\text{--}230$  К. Енергія цього фазового переходу, оцінена при використанні методу Уо-Федіна, становила  $U_0 = 27\text{--}35$  кДж/моль. Показано, що енергія активації  $E_a$ , яка відповідає температурній залежності  $T_2$ , зростає при збільшенні  $T$  від 4 кДж/моль (90 К) до 18 кДж/моль (300 К). Спостерігалось відхилення температурної залежності коефіцієнта самодифузії  $D$  від ареніусової, що пояснюється переходом від об'ємної до поверхневої дифузії при зниженні температури.

### 1. Вступ

Різноманіття фізичних властивостей вкопного вугілля і його хімічного складу, який зумовлений кількісною зміною супутних молекулярних сполук, характеризує стан вугільних пластів. Аналіз вугілля фізичними методами є надзвичайно важливим для прогнозу викидів газу й вугілля, які можливі у процесі видобутку вугілля. Серед таких методів є метод ядерного магнітного резонансу (ЯМР) [1]. Цей метод є ефективним засобом дослідження структури і сорбційних властивостей пористих сорбентів, наприклад, вкопного вугілля [1, 2]. Сучасні ЯМР спектрометри дозволяють вимірювати часи релаксації спинів протонів сорбатів, які містять водень, і отримувати важливу інформацію про розподіл пор за розмірами і рухливість молекул сорбату у поровому просторі [3]. Раніше з використанням імпульсного та безперервного ЯМР нами були досліджені процеси десорбції сорбатів (метану й води) з вугілля при кімнатній температурі [4].

Основною метою даної роботи є дослідження температурних залежностей низки параметрів (спін-спінового,  $T_2$ , спин-ґраткового  $T_1$  часів релаксації та коефіцієнта самодифузії  $D$ ), що характеризують рухливість молекул води у порах антрациту. Отримані з ареніусових залежностей цих величин енергії активації дають уявлення про механізм релаксації спинів ядер водню  $^1\text{H}$  та рухливість молекул в умовах обмеженої геометрії пор.

### 2. Матеріали і методика експериментальних досліджень

У даній роботі проаналізовано вугілля марки А (антрацит пласт  $h^8$  – “Наталья”, шахта “2-2 біс”, шахтоуправління “Шахтарськантрацит”; вихід летких речовин,  $V^{\text{daf}} = 4,8\%$ , вміст сірки,  $S \approx 1\%$ ; зольність,  $A^d \approx 12\%$ ).

Вугільні фракції з розміром частинок 2–2,5 мм насичували парами води в ексикаторі при кімнатній температурі. Далі для підготовлених таким чином зразків вкопного вугілля визначали часи релаксації  $T_1$ ,  $T_2$  і коефіцієнт самодифузії  $D$ . Виміри проводилися на спектрометрі спин-ехо широких ліній з резонансною частотою  $f \approx 20$  МГц ядерних спинів атома водню  $^1\text{H}$ .

У ролі модельних сорбентів досліджено також силікагель з відомими розмірами пор. Деякі характеристики модельних пористих сорбентів, що використовувались у дослідженні, наведено у табл. 1.

**Т а б л и ц я 1.** Характеристики модельних пористих сорбентів, що використовуються у дослідженні

Силікагель	Діаметр пор $d$ , нм	Форма й розмір гранул
СК-5а	0,5	циліндрична, $h = 7\text{--}10$ мм, $d = 3$ , мм
КСК-2	6,5	сферична, $d = 3$ мм
МПС-250	26	сферична, $d = 0,1$ мм
МСА-750	38	сферична, $d = 0,5$ мм

Для реєстрації спин-спінової релаксації використовували послідовність імпульсів Хана, для вимірювання  $T_1$  застосовували двохімпульсну методику прогресивного насичення [5]. Для порівняння результатів імпульсного і автодинного методів для вугілля, насиченого водою, виміри проведено на стаціонарному ЯМР-спектрометрі. Час спин-спінової релаксації  $T_2$  може бути оцінений по ширині лінії  $\Delta B$  у гаусовому поданні, тобто  $T_2 = 1,41/(\gamma\Delta B)$ , де  $\gamma$  – гіромагнітне відношення для протона.

Вимірювання за низьких температур проводили при використанні проточного кріостата, що дозволяє підтримувати температуру в об'ємі контуру ЯМР спектрометра від 90 К до кімнатної температури. На першому етапі експерименту досягнуто мінімальної температури, і потім вона поступово збільшувалася та підтримувалася за допомогою терморегулятора з точністю  $\pm 1$  К. Використання даної методики дозволяє надійно розділяти воду на об'ємну й зв'язану, що більш детально описано в [1, 6]. Так проходив весь температурний діапазон фазового переходу води у пористій структурі антрациту у твердий (кристалоподібний) стан.

Апроксимацію залежності амплітуди сигналу спин-ехо від часу при визначенні  $T_1$  і  $T_2$  проводили в припущенні наявності двох протонних компонентів, що входять у сорбент і воду. У цьому випадку проводилося виключення сигналу спин-ехо, відповідального за релаксацію спинів ядер  $^1\text{H}$  компоненти вугільної речовини, що містить водень. Крім того, сигнал спин-ехо, відповідальний за релаксацію спинів ядер  $^1\text{H}$ , при наявності двох станів води може бути розділено на дві окремі компоненти: більш зв'язана ( $s$ ) біля стінок пор і менш зв'язана (або вільна) ( $f$ ) в об'ємі великих пор.

Коефіцієнт самодифузії  $D$  обчислено з апроксимації згасання амплітуди сигналу спин-ехо відповідно до виразу

$$I(\tau) = a \exp(-2\tau/T_{2c}) + b \exp(-2\tau/T_{2x}) \times \exp\{-D(G_0\gamma)^2(2\tau)^3/3\}, \quad (1)$$

де  $2\tau$  – час затримки спин-ехо щодо першого імпульсу,  $G_0 = 0,14$  Тл/м – градієнт індукції магнітного поля.

Температурні залежності часів релаксації  $T_1$  і  $T_2$  і коефіцієнта самодифузії  $D$  досліджувалися як у напівлогарифмічних (ареніусових) координатах, так і у вигляді залежності  $T_1$  і  $T_2$  від температури у наближенні лінійного рівняння, що дозволяє визначити енергію активації  $E_a$  і зробити висновок про механізм релаксації при збудженні спинів імпульсами радіочастотного діапазону.

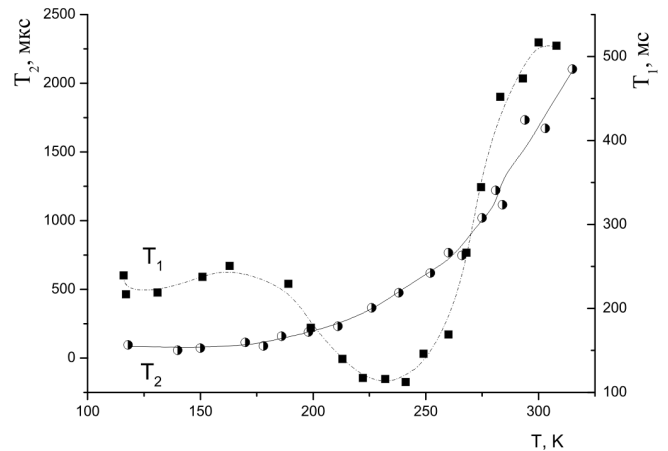


Рис. 1. Залежність від температури спин-граткового  $T_1$  і спин-спінового  $T_2$  часів релаксації спинів ядер  $^1\text{H}$  води у порах антрациту

### 3. Результати та їх обговорення

Характерні залежності сумарних часів спин-граткової  $T_1$  і спин-спінової  $T_2$  релаксації протонів води (вільної та зв'язаної) у порах антрациту показано на рис. 1.

Спочатку, при зниженні температури до  $T \approx 225$  К спостерігається зменшення спин-граткового часу релаксації  $T_1$ , а потім відбувається збільшення  $T_1$  і вихід на певне стає значення. У точці мінімуму величини  $T_1$  при  $T \approx 225$  К за наявності внутрішньомолекулярного диполь-дипольного механізму релаксації спинів виконується співвідношення  $2\pi f\tau \approx 1$  [5], що дозволяє оцінити час кореляції як  $\tau \approx 8 \cdot 10^{-9}$  с.

За кімнатної температури час кореляції  $\tau$  значно зменшується, і виконується умова  $2\pi f\tau \ll 1$ . При цьому реалізується режим швидкої релаксації, для якого  $1/T_1 \sim \tau$  [7]. Аналогічні температурні залежності  $T_1$  з мінімумом у даному інтервалі температур спостерігалися і для інших пористих сорбентів [8]. Для антрациту така залежність отримана як для вільної ( $f$ ), так і зв'язаної ( $s$ ) компонент, що вказує на спільний механізм релаксації спинів  $^1\text{H}$ .

Енергія активації  $E_a$ , розрахована за температурною залежністю часу спин-спінової релаксації  $T_2$ , змінюється від  $\approx 13$  кДж/моль при високих температурах до  $\approx 4$  кДж/моль в області низьких температур ( $T < 170$  К) (рис. 2). Зменшення енергії активації  $E_a$  при зниженні температури  $T$  можна пояснити зменшенням об'ємної рухливості молекул сорбату і домінацією транспортування уздовж поверхні пор. Крім того, таке зменшення енергії активації при зниженні температури  $T$  може відображати зміну механізму релаксації спинів сорбату, коли замість трансляційно-

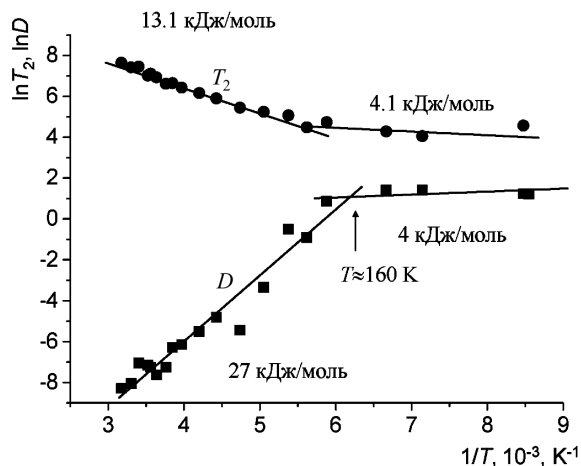


Рис. 2. Температурна залежність часу спин-спінової релаксації  $^1\text{H}$  води  $T_2$  і коефіцієнта самодифузії води  $D$  в об'ємі пор антрациту

го диполь-дипольного механізму починає працювати спин-обертальний механізм релаксації спінів  $^1\text{H}$  молекули води [9].

Коефіцієнт дифузії води  $D$  у порах антрациту збільшувався при зниженні температури  $T$  (рис. 2), що є наслідком зміни механізму рухливості молекул води і наявності декількох фазових станів води в об'ємі пор. Усереднена енергія активації дифузії  $E_a$ , отримана для насичених вологою зразків антрациту з температурної залежності  $D$ , в ареніусових координатах при високих температурах ( $T > 170$  К) становила 27 кДж/моль. Відзначимо, що для цього ж вугілля з природним вмістом вологи отримано значення 52 кДж/моль, що відповідає наявності сильно зв'язаного компонента води. Спостережуване відхилення температурної залежності коефіцієнта самодифузії  $D$  від ареніусової при  $T \approx 170$  К можна пояснити переходом від об'ємної до поверхневої дифузії при зниженні температури [10].

Відзначимо, що спостерігалася добра відповідність між даними, отриманими при використанні методу спин-ехо й стаціонарного ЯМР. Наприклад, при  $T = 294$  К час спин-спінової релаксації  $T_2$  об'ємної води, оцінений з ширини лінії ЯМР  $\Delta B \approx 0,185$  Гс, становив  $T_2 = 1,41/(\gamma\Delta B) \approx 1790$  мкс у порівнянні з значенням  $T_2 \approx 1732$  мкс, отриманим методом спин-ехо.

Результати двох застосованих ЯМР методик свідчать про наявність "розмазаного" фазового переходу води в порах вугілля (антрациту) у температурному інтервалі 180–230 К. Енергію цього фазового переходу оцінено при використанні формули Уо-Федіна [11]

$U_0 = 154,5 \cdot T$  кДж/моль, де  $T \approx 180$ –230 К і вона становить 27–35 кДж/моль.

В інтервалі температур вищих за мінімум ( $\approx 220$  К, рис. 1) коефіцієнти трансляційної дифузії  $D$  можна оцінити також за вимірними величинами  $T_1$ . При внутрішньо-молекулярному диполь-дипольному механізмі релаксації зв'язок між коефіцієнтом трансляційної дифузії  $D$  і  $T_1$  визначається виразом  $D = 0,25 \cdot 10^{-8} T_1$  м/с<sup>2</sup> [4], де  $T_1$  виражено в с.

При цьому в релаксації ЯМР розділяються два внески, що відповідають сорбованій і вільній (об'ємній) воді у порах. У табл. 2 наведено виміряні значення  $T_1$ , обчислено коефіцієнти дифузії  $D$  для сорбованої (*s*) і вільної (*f*) води у порах антрациту при різних температурах ( $T = 211$  – 283 К).

Для вільної води значення  $D$  приблизно на 1 порядок вищі, ніж для сорбованої. Оцінені з цих даних енергії активації  $E_a$  становили  $4,1 \pm 1,9$  кДж/моль і  $13,1 \pm 2,2$  кДж/моль для сорбованої (*s*) і вільної (*f*) води відповідно. Більш висока енергія активації для вільної води вказує на більшу рухливість молекул, віддалених від поверхні пор, а менша енергія активації відповідає тому, що сорбовані молекули води мають тільки обертальний ступінь свободи поблизу активного центра.

Для антрациту, який має найменші за діаметром пори серед вугілля у ряді метаморфізму,  $U_0$  є найменшою [2]. Спостерігається така ж тенденція зменшення енергії активації поблизу температури фазового переходу, що пояснюється зменшенням кількості ступенів свободи руху молекул води при низьких температурах в умовах обмеженої геометрії пор.

Відзначимо, що результати дослідження за допомогою ЯМР-методів у вугіллі марки А при низьких температурах підтверджують закономірності поведіння динамічних характеристик молекул води, отриманих для інших пористих середовищ [12, 13].

**Т а б л и ц я 2.** Експериментальні значення часу поздовжньої релаксації  $T_1$  і коефіцієнта дифузії  $D$  як функція температури  $T$  для сорбованої (*s*) і вільної (*f*) фракцій води в порах антрациту

$T, \text{K}$	$T_{1s}, \text{мс}$	$D_s, 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$	$T_{1f}, \text{мс}$	$D_f, 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$
283	77,2	1,93	892	2,23
274	61,7	1,54	692	1,73
266	66,3	1,66	871	2,18
260	60,7	1,50	412	1,04
252	60,9	1,50	572	1,43
238	–	–	199	0,50
227	–	–	269	0,67

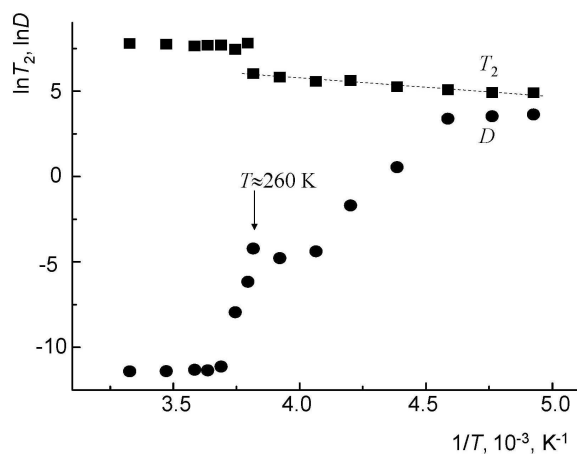


Рис. 3. Температурні залежності часу спін-спінової релаксації води  $T_2$  і коефіцієнта самодифузії  $D$  води в порах силікагелю МПС-250

Для пояснення закономірностей, отриманих для води у порах антрациту, за методикою, що наведена вище для антрациту, були досліджені насичені водою зразки силікагелів, що мають різний діаметр пор. Загалом для силікагелів, які мають вузькі піки в розподілі пор за розмірами, спостерігалось, що температура фазового переходу досить чітко фіксується на температурній залежності  $T_2$  в ареніусових координатах. Така поведінка відрізнялася від поведінки, що спостерігалась для води у порах антрациту, де розширення лінії поглинання (або зменшення часу релаксації  $T_2$ ) відбувається в досить протяжному інтервалі температур.

На рис. 3 наведено приклад температурних залежностей часу спін-спінової релаксації води  $T_2$  і коефіцієнта самодифузії  $D$  води у порах силікагелю МПС-250, середній розмір пор якого становить 26 нм (див. табл. 1). На цих залежностях при температурі  $T \approx 260$  К добре фіксується фазовий перехід (показано стрілкою), що відповідає різкій зміні рухливості води. Енергія фазового переходу молекул води в цьому пористому сорбенті відповідно до Уо-Федіна [11] дорівнює  $U_0 = 40,6$  кДж/моль. Аналогічна поведінка спостерігалась для води у порах силікагелю МСА-750 з більшим розміром пор. Воду в силікагелях з великим розміром пор МПС-250 (26 нм) і МСА-750 (38 нм) можна чітко розділити на два компоненти: вільну воду і сорбовану на активних центрах поверхні пор. Деякі властивості води у порах можна пояснити наявністю обміну між двома компонентами, що мають різні рухливості [14].

Цікаві зміни в динаміці протонів  $^1\text{H}$  води спостерігалися у порах силікагелю КСК-2 з меншим розміром

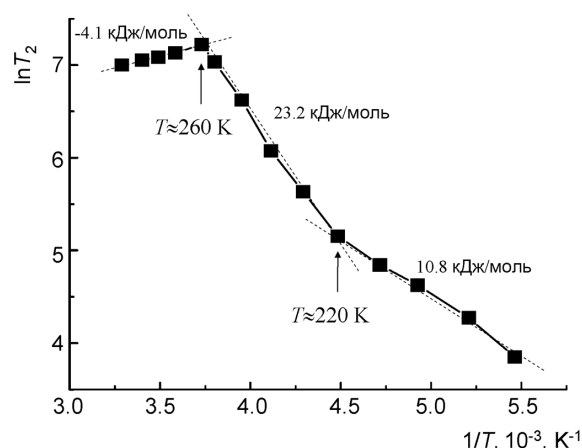


Рис. 4. Температурні залежності часу спін-спінової релаксації води  $T_2$  в порах силікагелю КСК-2

пор 6,5 нм (рис. 4). На температурній залежності часу спін-спінової релаксації води  $T_2$  в ареніусових координатах тут можна виділити три лінійні ділянки з різними енергіями активації:  $E_a = -4,1$  кДж/моль для високотемпературної області ( $T > 260$  К),  $E_a = 23,2$  кДж/моль в інтервалі  $222$  К  $< T < 270$  К і  $E_a = 10,8$  кДж/моль в низькотемпературному інтервалі  $182$  К  $< T < 222$  К.

Аналогічно на температурній залежності часу спін-спінової релаксації  $T_2$  для силікагелю SK-5a з найменшим розміром пор 0,5 нм в ареніусових координатах можна виділити дві лінійні ділянки з різними енергіями активації:  $E_a = 15,3$  кДж/моль для високотемпературної області ( $T > 230$  К) (це значення  $E_a$  є близьким до  $E_a$  об'ємної дифузії води) і  $E_a = 4,0$  кДж/моль при низьких температурах. Таким чином, при нижчих температурах трансляційна рухливість води знижується і величина  $E_a = 4,0$  кДж/моль відповідає обертальним ступеням вільності молекул води, сорбованих на поверхні пор. У силікагелі SK-5a з найменшим розміром пор спостережували ефекти характеризують рухливість води за наявності істотних геометричних обмежень. В об'ємі таких мікропор стримується утворення кластерів води, і властивості молекул води відповідають сорбованим у моношарі молекулам на поверхні.

У цілому дослідження модельних пористих сорбентів з різним розміром пор (табл. 1) показало, що температура, при якій відбувається зміна рухливості і зменшується кількість ступенів вільності молекул води під час руху зменшується при зменшенні діаметра пор. На рис. 5 наведено залежність енергії активації  $E_a$  для  $T_2$  від діаметра пор  $d$  в низькотемпературній області температур фазового переходу. Відзначимо,

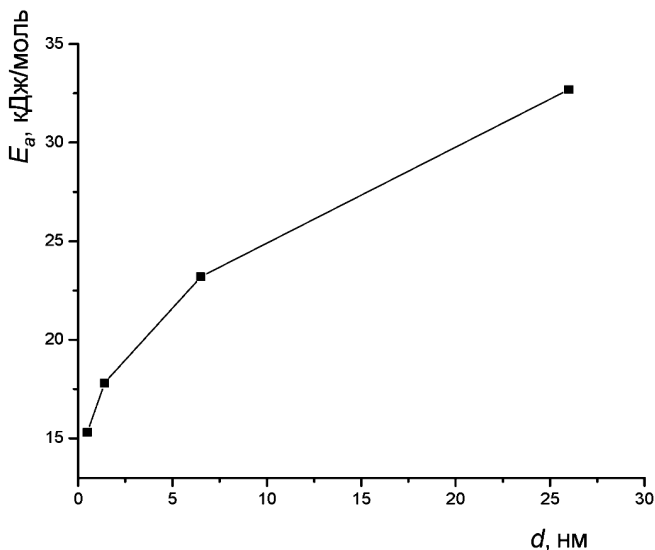


Рис. 5. Залежність енергії активації  $E_a$  від діаметра пор  $d$ . Отримана з ареніусових залежностей для часу релаксації  $T_2$  води у порах силікагелів (табл. 1)

що величина  $E_a$  зростає при збільшенні  $d$  і це добре корелює з аналогічною залежністю для енергії фазового переходу  $U_0$  води у порах вугільних зразків різної стадії метаморфізму [2, 15].

#### 4. Висновки

Результати дослідження методами ЯМР-спектроскопії води у порах антрациту в інтервалі температур від 90 К до кімнатної показали існування різкої зміни рухливості її молекул. Спостерігалася аномальна неареніусова температурна поведінка коефіцієнтів самодифузії. Таку поведінку можна пояснити специфікою температурної залежності внесків об'ємного й поверхневого транспортування в дифузію води, що знаходиться в мікропорах антрациту. Показано, що при низьких температурах молекули води, пов'язані з активними центрами на поверхні пор, мають один обертальний ступінь вільності з енергією активації, що близька до  $E_a = 4$  кДж/моль. Продемонстровано існування "розмазаного" фазового переходу для води в порах вугілля, що спостерігається в інтервалі температур  $T = 180\text{--}230$  К. Енергія цього фазового переходу, оцінена за допомогою методу Уо-Федіна, становила  $U_0 = 27\text{--}35$  кДж/моль. Дослідження модельних пористих сорбентів, що мають вузькі піки у розподілі пор за розмірами, показали, що фазовий перехід для води у цих порах чітко фіксується при

певній температурі, яка зменшується при зменшенні діаметра пор  $d$ . Для модельних сорбентів енергія активації  $E_a$ , отримана з ареніусових залежностей для часу релаксації  $T_2$ , зростає при збільшенні  $d$ , і це добре корелює з раніше отриманою залежністю для енергії фазового переходу  $U_0$  води у порах вугільних зразків різної стадії метаморфізму.

1. А.Д. Алексеев, В.Е. Зайденварг, В.В. Синолицкий, Е.В. Ульянова, *Радиофизика в угольной промышленности* (Недра, Москва, 1992).
2. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, Е.В. Ульянова, УФН **175**, 1217 (2005).
3. G.Q. Zhang and G.J. Hirasaki, *J. Magnetic resonance* **163**, 81 (2003).
4. Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, Г.А. Троицкий, А.Н. Молчанов, Г.П. Стариков, ФТВД **18**, 128 (2008).
5. А.А. Вашман, И.С. Пронин, *Ядерная магнитная релаксационная спектроскопия* (Машиностроение, Москва, 1986).
6. А.Д. Алексеев, Г.П. Стариков, Т.А. Василенко и др., *Вісті Донецького гірничого інституту*. Донецьк, ДНТУ **1**, 174 (2005).
7. E. Lang, H.D. Lüdemann, *J. Chem. Phys.* **67**, 718 (1977).
8. J. Beau, W. Webber, *Nuclear Magnetic Reson. Spectr.* **56**, 78 (2010).
9. F. Mallamacea, M. Broccio, C. Corsaro *et al.*, *J. Chem. Phys.* **124**, 161102 (2006).
10. В.И. Ролдугин, В.М. Жданов, В.В. Волков, *Структура и динамика молекулярных систем*, Эл. журн. №4, 84 (2008).
11. Дж. Уо, Э.И. Федин, *Физика твердого тела* **4**, 2233 (1962).
12. Faraone, L. Liu, C.J. Moi *et. al.*, *J. Chem. Phys.* **121**, 10843 (2004).
13. В.И. Бетехтин, А.Н. Бахтибаев, Е.А. Егоров и др., *Цемент* № 10, 8 (1989).
14. Дж. Белфорт, Н. Синаи, *Вода в полимерах*, С. Роулен (ред.), (Мир, Москва, 1984).
15. А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов, А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий, А.В. Дончук, ФТВД **20**, 133 (2010).

Одержано 17.03.2011

ИЗУЧЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ  
ДИНАМИЧНЫХ ПАРАМЕТРОВ  
ВОДЫ В ПОРОВОМ ОБЪЕМЕ  
ИСКОПАЕМОГО УГЛЯ

*А.Д. Алексеев, Т.А. Василенко, А.К. Кириллов,  
А.Н. Молчанов, Г.А. Троицкий*

Р е з ю м е

Даны результаты исследований температурных зависимостей времен релаксации  $T_1$ ,  $T_2$  и коэффициента самодиффузии воды  $D$  в насыщенных влагой порах ископаемого угля (антрацита). Измерения проводили с использованием метода спин-эхо и ядерного магнитного резонанса (ЯМР) широких линий. Резонансная частота для спинов ядер водорода  $^1\text{H}$  составляет  $f \approx 20$  МГц и температура  $T$  изменялась в интервале от 90 К до комнатной. Результаты исследований свидетельствуют про присутствие “размазанного” фазового перехода, что наблюдается в интервале температур  $T = 180\text{--}230$  К. Энергия этого фазового перехода, оцененная при использовании метода Уо–Федина, составляет  $U_0 = 27\text{--}35$  кДж/моль. Показано, что энергия активации  $E_a$ , которая отвечает температурной зависимости  $T_2$ , увеличивается при увеличении  $T$  от 4 кДж/моль (90 К) до 18 кДж/моль (300 К). Наблюдалось отклонение температурной зависимости коэффициента самодиффузии  $D$  от арениусовой, что объясняется переходом от объемной до поверхностной диффузии при снижении температуры.

TEMPERATURE DEPENDENCES OF DYNAMIC  
PARAMETERS OF WATER IN FOSSIL-COAL PORES

*A.D. Alexeev, T.A. Vasilenko, A.K. Kirillov,  
O.M. Molchanov, G.A. Troitsky*

Institute for Physics of Mining Processes,  
Nat. Acad. of Sci. of Ukraine  
(72, R. Luxemburg Str., Donetsk 83114, Ukraine;  
e-mail: [tvasilenko@mail.ru](mailto:tvasilenko@mail.ru))

S u m m a r y

The results of nuclear magnetic resonance (NMR) studies of water relaxation times,  $T_1$  and  $T_2$ , and self-diffusion coefficients,  $D$ , in water-saturated pores of fossil coal (anthracite A) are reported. The spin-echo and broad-line NMR measurement techniques were used. The resonance frequency of  $^1\text{H}$  spins was found to equal  $f \approx 20$  MHz in the temperature,  $T$ , range from 90 K to room temperature. The results of experiments evidence the existence of a smeared phase transition in the temperature range  $T = 180 \div 230$  K. Using the Uo–Fedin technique, the corresponding phase transition energy was estimated to be  $U_0 = 27 \div 35$  kJ/mol. The activation energy  $E_a$  associated with the  $T_2(T)$  dependence was found to increase from 4 kJ/mol at  $T = 90$  K to 18 kJ/mol at  $T = 300$  K. The deviation of the temperature dependence of the self-diffusion coefficient  $D$  from the Arrhenius law was explained by the change-over from the bulk diffusion mode to the surface one as the temperature decreased.