

Академик Викт. И. СПИЦЫН, М. П. ГЛАЗУНОВ, В. М. МУЛЯР,
член-корреспондент АН СССР Б. В. ДЕРЯГИН,
Н. В. ЧУРАЕВ, З. М. ЗОРИН

ИССЛЕДОВАНИЕ АНОМАЛЬНОЙ ВОДЫ МЕТОДОМ НЕЙТРОНОАКТИВАЦИОННОГО АНАЛИЗА

Явление образования аномальных столбиков жидкости при конденсации паров в стеклянных капиллярах впервые было обнаружено в 1962 г. Н. Н. Федякиным⁽¹⁾. Отличия от обычной воды заключались в пониженном давлении пара, измененном ходе теплового расширения и повышенной вязкости⁽²⁾. В связи с возможным влиянием выщелачивания стекла эксперименты были продолжены в кварцевых капиллярах, однако это не привело к прекращению образования столбиков аномальной воды. Методы ее получения и свойства описаны в монографии⁽³⁾. Результаты этих исследований были воспроизведены затем во многих зарубежных лабораториях.

Дискуссионным остается вопрос о возможной природе этого явления. Строение и состав аномальной воды пока до конца не изучены. Первые аналитические исследования Липшинокotta с сотрудниками⁽⁴⁾ подтвердили гипотезу аномальной воды. В последующих работах в образцах аномального конденсата были найдены Na, Cl, B в ряде случаев в значительном количестве⁽⁵⁾, что дало основание для объяснения аномальных свойств конденсата присутствием в нем различных примесных элементов.

Сложность вопроса заключается в том, что количества образующейся аномальной воды весьма малы: 10^{-6} — 10^{-9} г. Поэтому провести полный химический анализ таких количеств практически невозможно. Между тем точное определение содержания примесей в образцах аномальной воды и выяснение роли примесей крайне важно для объяснения эффекта.

В данной работе исследовались образцы аномальной воды, полученные в Отделе поверхностных явлений Института физической химии АН СССР различными методами. Для определения примесей был применен метод нейтроноактивационного анализа. При облучении тепловыми нейтронами вода практически не активируется, а радиоактивность образцов определяется только примесными радиоизотопами. Измеряя и идентифицируя радиоактивность облученной аномальной воды, можно определить состав и количественное содержание примесей. В качестве основных загрязнений, ожидаемых в аномальной воде, могут быть кремний, источником которого является кварц, и примеси, имеющиеся в кварце, в первую очередь натрий. При облучении кремния потоком тепловых нейтронов образуется один радиоактивный изотоп — Si^{31} по реакции $Si^{30}(n, \gamma)Si^{31}$. Кремний-31 испускает β^- -частицы с максимальной энергией $E(\beta)_{\max} = 1,48$ Мэв и распадается с периодом полураспада 159 ± 1 мин. Кроме β^- -частиц кремний-31 излучает γ -кванты с энергией 1,26 Мэв, но очень малой интенсивности (7 квантов на 10 000 распадов). Поэтому было решено определять кремний по измерению наведенной β^- -активности радиоизотопа Si^{31} , а идентификацию проводить по периоду полураспада. При измерении активности на газопроточном счетчике с геометрией 4л, имеющем приблизительно 100-процентную эффективность и фон $15 \div 20$ имп / мин, можно достоверно определить $1 \cdot 10^{-10}$ г кремния в воде.

Среди других примесей, которые могут переходить в воду из кварца и сильно влиять на его растворимость в воде, нужно учитывать натрий.

Радиоизотоп Na^{24} образуется по реакции (n, γ) из единственного стабильного изотопа Na^{23} . Натрий-24 имеет период полураспада 15 час. и, распадаясь, испускает β^- -частицы с максимальной энергией $E(\beta)_{\max} = 1,39$ Мэв и γ -кванты с энергией 1,39 и 2,78 Мэв (2 кванта на распад). Чувствительность метода к натрию при регистрации по β^- -излучению приблизительно на два порядка выше по сравнению с чувствительностью по кремнию.

Поскольку возможно загрязнение аномальной воды примесями, находящимися в кварце, нами предварительно анализировался нейтроноактивным методом кварц, применяемый для вытягивания капилляров, в которых получалась аномальная вода.

Как и следовало ожидать, в соответствии с имеющимися в литературе данными, содержание примесей в кварце оказалось небольшим. Например, как в исходном кварце, так и в капиллярах, приготовленных из него, содержание натрия составляло $(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$ вес.%. Проверка распределения натрия показала, что натрий распределен по объему капилляра неравномерно. В поверхностных слоях содержание натрия может быть в 10^4 раз больше, чем во внутренних слоях стенок капилляра. По длине капилляра натрий также распределен неравномерно.

Для учета эффекта Силларда — Чалмерса и других воздействий нейтронного и гамма-излучения ядерного реактора на воду и кварц вместе с образцами аномальной воды в капиллярах из того же кварца, но несколько большего диаметра, облучалась бидистиллированная вода. По объему, как правило, столбики бидистиллята были больше столбиков аномальной воды. Такие облученные в одинаковых с аномальной водой условиях образцы бидистиллированной воды служили своеобразным эталоном и позволяли сравнивать результаты по измерению наведенной активности в бидистилляте и аномальной воде. Образцы упаковывались в кварцевые ампулы и в одном алюминиевом пенале посылались на облучение. Для контроля интегрального потока нейтронов вместе с образцами облучалась известная навеска железа. Время облучения вначале было выбрано 20 час., а затем уменьшено до 6 час. Плотность потока варьировалась в интервале $(1,2 \div 4) \cdot 10^{13}$ н / $\text{см}^2 \cdot \text{сек}$.

Для предотвращения возможности попадания растворимых радиоактивных примесей с наружной поверхности капилляра на мишень облученные образцы четырехкратно отмывались дистиллированной водой. Обычно уже первый смыв практически полностью удалял с поверхности всю растворимую в воде радиоактивность. После просмотра содержимого капилляра под микроскопом концы капилляра обламывались и с помощью медицинских шприцев столбики образцов аномальной или дистиллированной воды выдавливались на тонкую подложку. Полнота выдавливания образцов проверялась повторной промывкой каналов капилляров. Как правило, образцы выдавливались полностью с первого раза.

Активность выдавленных образцов измерялись на газопроточных счетчиках с 4л-геометрией. Для идентификации радиоизотопного состава примесей снималось изменение активности образцов во времени. Изменения проводились одновременно на 3 — 5 установках без смены образцов в течение 8 час. непрерывно, а затем возобновлялись через 12 — 15 час. Как правило, кривая распада состояла из двух компонентов, отвечающих по периоду полураспада изотопам Si^{31} и Na^{24} . В некоторых образцах по кривой распада обнаруживалось также присутствие хлора и фтора.

Гамма-спектры образцов снимались на сцинтилляционном гамма-спектрометре с кристаллом $\text{NaJ}(\text{Tl})$ размером 40×40 мм и 100-канальном анализатором АИ-100. Гамма-спектры подтверждали наличие Na^{24} и отсутствие, в пределах чувствительности метода, других гамма-излучающих радиоизотопов в образцах аномальной воды. Были сняты также и бета-спектры некоторых образцов аномальной воды. Измерения проводились на сцинтилляционном β -спектрометре с кристаллом антрацена. Максимальная

энергия электронов β -спектров исследованных образцов составляла 1,5 Мэв, что соответствует максимальной энергии β -излучения Si^{31} .

Всего нами было проведено 10 серий облучения. Надежно удалось исследовать 17 образцов аномальной воды и 7 образцов бидистиллированной воды. Для выяснения возможного влияния повышенной температуры образцов при облучении в реакторе с температурой стенок канала 60—80° на растворение кварца аномальной водой ряд образцов был облучен в специально охлаждаемом канале реактора. Температура этих образцов в процессе облучения контролировалась термомпарами и не превышала —150°. Результаты определения примесей приведены в табл. 1.

Таблица 1

Содержание кремния и натрия в аномальной воде и в бидистиллированной воде

№№ п. п.	Объем жидкости в образце, см ³	Содержание кремния, г/см ³	Содержание натрия, г/см ³
А. В аномальной воде			
1	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
2	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$(3,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$	$(3,5 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
3	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$(2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	$(9,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
4	$4,53 \cdot 10^{-7}$	$(1,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	$(5,5 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$
5	$1,1 \cdot 10^{-6}$	$(3,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$	$(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-5}$
6	$1,57 \cdot 10^{-7}$	$(4,8 \pm 1,4) \cdot 10^{-1}$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^{-2}$
7	$2,5 \cdot 10^{-6}$	$(4,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-2}$	$(4,9 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}$
8	$6,5 \cdot 10^{-7}$	$(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	$(1,27 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$
9	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$(1,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
10	$5,4 \cdot 10^{-7}$	$(1,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-1}$	$(3,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
11	$1,5 \cdot 10^{-7}$	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^{-1}$	$(3,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
12	$1,7 \cdot 10^{-7}$	$(2,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-2}$	$(7,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$
13	$8,4 \cdot 10^{-7}$	$(9,1 \pm 1,0) \cdot 10^{-1}$	$(6,35 \pm 0,4) \cdot 10^{-3}$
14	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$(3,9 \pm 0,8) \cdot 10^{-1}$	$(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-2}$
15	$6,4 \cdot 10^{-7}$	$\leq 2,0 \cdot 10^{-2}$	$(3,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$
16	$5,9 \cdot 10^{-7}$	$(1,8 \pm 0,4) \cdot 10^{-1}$	$(2,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$
17	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$(6,4 \pm 0,5) \cdot 10^{-1}$	$(9,4 \pm 1) \cdot 10^{-3}$
Б. В бидистиллированной воде			
1	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$(8,2 \pm 1,2) \cdot 10^{-5}$	$(3,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
2	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$(1,7 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$	$(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
3	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$
4	$8,5 \cdot 10^{-5}$	$(3,4 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$	$(4,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
5	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$(2,8 \pm 1,1) \cdot 10^{-4}$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^{-6}$
6	$3,8 \cdot 10^{-6}$	$(2,1 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(1,78 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$

Примечания. В обр. № 9А кроме натрия и кремния обнаружена примесь фтора $1,2 \cdot 10^{-2}$ г/см³; в обр. №№ 14А и 17А обнаружен хлор в количестве $1,3 \cdot 10^{-3}$ и $8 \cdot 10^{-3}$ соответственно. Обр. № 6Б — бидистиллированная вода, упаренная в 30 раз в кварцевом капилляре.

Как видно из табл. 1, концентрация примесей в образцах аномальной воды была значительно более высокой, чем в образцах бидистиллята. Анализ полученных данных показал, что имеется обратная зависимость между концентрацией кремния и натрия и объемом пробы аномальной воды. Это позволяет предположить, что концентрация кремния и натрия может определяться степенью предварительного упаривания проб при получении аномальной воды. Проверка этого предположения на пробах бидистиллята показала, что иногда выпаривание может вести к концентрированию примесей. Как видно из табл. 1Б (опыт № 6), выпаривание бидистиллята привело к увеличению концентрации Si и Na примерно на порядок. Источни-

ком загрязнений могут быть примеси, находящиеся на поверхности и в поверхностном слое капилляров, а также аппаратура, используемая для получения аномальной воды.

Образцы №№ 13 — 17 облучались в холодном канале. Как видно из табл. 1А, содержание кремния и натрия в этих образцах находится на том же уровне, что и в образцах, облученных при более высокой температуре.

Количество аномального компонента в пробах аномальной воды, рассчитанное по повышению температуры окончания плавления раствора и изменению показателя преломления (³), колебалось в пределах от $5 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-8} г. Если отнести количество примесей, обнаруженное в образцах аномальной воды, к количеству аномального компонента, то содержание кремния в исследованных образцах будет составлять от 2 до 370%, а натрия — от 0,1 до 26 вес.%. Таким образом, многие из исследованных образцов аномальной воды, независимо от метода получения, содержат значительное количество кремния и натрия. Однако пока остается неясным, в состав каких соединений входят Si и Na и являются ли они составной частью аномального компонента.

Авторы благодарят Г. И. Кикнадзе, Ш. П. Абрамидзе за предоставленные возможности работать на холодном канале реактора Института физики АН ГрузССР; В. В. Карасева, Н. Н. Захаваеву, Я. И. Рабиновича, В. Б. Акопяна и Д. С. Лычникова за приготовление образцов; В. Х. Симонову, В. Н. Шилина, В. А. Глазкова, А. И. Лебедушкина, Н. Ф. Шахову и В. И. Макаренкова за помощь в работе.

Институт физической химии
Академии наук СССР
Москва

Поступило
14 IX 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Федякин, Колл. журн., 24, 497 (1962). ² Б. В. Дерягин, Н. Н. Федякин, ДАН, 147, 403 (1962). ³ Б. В. Дерягин, Н. В. Чураев, Новые свойства жидкостей, «Наука», 1971. ⁴ E. R. Lippincott et al., Science, 164, 1482 (1969). ⁵ R. E. Davis et al., Science, 171, 167 (1971).