

УДК 550.461+550.89

ГЕОХИМИЯ

Ф. А. ЛЕТНИКОВ, Т. В. КАЩЕЕВА, А. Ш. МИНЦИС,
А. Б. КИСЕЛЕВ

О РЕЛАКСАЦИИ АКТИВИРОВАННОЙ ВОДЫ

(Представлено академиком Д. С. Коржинским 10 VII 1974)

Как сообщалось ранее (¹⁻⁸), вода и водные растворы после нагревания при высоких T и P могут долгое время находиться при стандартных условиях в метастабильном состоянии, характеризуясь новыми физико-химическими свойствами. Вода в таком состоянии была названа активированной. Нами были разработаны достаточно надежные методы определения степени активации воды и водных растворов (¹⁻⁸), что позволило оценить скорость релаксации активированной воды в зависимости от воздействия различных факторов. Особенно однозначно и отчетливо ускоряет релаксацию воздух. Так, у активированной воды на воздухе постепенно повышается значение

Таблица 1

Растворимость (г на 100 мл) CaCO_3 «х.ч.» в активированной воде в зависимости от продолжительности (в минутах) контакта ее с воздухом

	Исх.	15 м.	30 м.	45 м.	60 м.	90 м.	150 м.	180 м.
В дистиллированной воде	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0020	0,0025	0,0025
В активированной воде	0,0045	0,0036	0,0029	0,0024	0,00278	0,0022	0,00225	0,0025
$f = C_{\text{акт}}/C_{\text{дист}}$	2,25	1,82	1,45	1,20	1,39	1,11	0,90	1,00

Таблица 2

Растворимость (г на 100 мл) CaCO_3 «х.ч.» в активированных растворах KCl разной концентрации в зависимости от продолжительности (в часах) контакта их с воздухом *

	0,00001 N KCl		0,001 N KCl		0,1 N KCl	
	растворитель	f	растворитель	f	растворитель	f
Исх.	0,0023 (0,0054)	2,35	0,0027 (0,0045)	1,67	0,0045 (0,0080)	1,78
1 ч.	0,0023 (0,0039)	1,70	0,0027 (0,0039)	1,44	0,0045 (0,0069)	1,53
3 ч.	0,0023 (0,0038)	1,65	0,0027 (0,0039)	1,44	0,0045 (0,0070)	1,55

* В скобках — данные для неактивированных растворов KCl.

pH, и в течение 3 час. оно достигает значения pH исходного дистиллята; аналогичная картина фиксируется и при потенциметрическом титровании активированной воды 0,001 N HCl. Такое же время релаксации активированной воды на воздухе установлено по изменению ее растворяющей способности в отношении CaCO_3 «х.ч.» (табл. 1).

Растворение CaCO_3 «х.ч.» производилось, как обычно, в течение 3 час.

Более устойчивы на воздухе активированные хлоридные растворы. С течением времени они заметно теряют активацию, но после 3-часовой

выдержки в атмосфере воздуха последние все же еще продолжает оставаться значительной (табл. 2).

Очевидно, при взаимодействии кислорода воздуха с ионами активированной воды происходит образование ассоциированных молекул обычной равновесной воды. Присутствие некоторых ионов (K^+ , Cl^- и др.) в активированной воде препятствует взаимодействию ее собственных диссоциированных ионов с кислородом воздуха, и релаксация замедляется.

При изоляции активированной воды от действия воздуха (даже тонким слоем вазелинового масла) и отсутствии механических воздействий (периодического встряхивания, перемешивания и т. д.) релаксация затормаживается и идет крайне медленно. Так, потенциометрическое титрование 0,001 N HCl активированной воды, хранившейся без доступа воздуха 1 год 8 мес. показало практическое отсутствие релаксации. В аналогичных условиях активированная вода хранилась в течение 3 лет. Данные по растворимости в ней карбонатов Ca и Mg показывают, что растворяющая способность активированной воды за это время почти не изменилась (табл. 3).

С целью выяснения, какой из компонентов воздуха оказывает наиболее сильное дезактивирующее действие, было проведено изучение влияния отдельных газов на скорость релаксации активированной воды.

Из табл. 4 видно, что активированные растворы более устойчивы к воздействию газов, чем активированная вода. Наибольшее дезактивирующее влияние на воду и растворы оказывают воздух и кислород. В значительно меньшей степени влияет азот. Активация полностью сохраняется в течение длительного времени при насыщении воды и растворов водородом и углекислым газом. Не исключено, что последнее обстоятельство играет существенную роль в сохранении активированного состояния природных минеральных вод, поскольку они зачастую насыщены CO_2 .

Так как в основе эффекта активации лежат структурные факторы, было проведено рентгеновское изучение

структуры активированной воды, при котором исследовалась также степень влияния рентгеновской радиации на скорость релаксации.

Исследование выполнено на дифрактометре УРС-50ИМ с регистрацией рассеянного излучения сцинтилляционным счетчиком. В отличие от предыдущих исследований воды (^{9, 10}) с целью увеличения степени интерференции рассеянных лучей использовалось медное излучение, генерируемое трубкой при напряжении 12 кв (¹¹). Монохроматизация дифрагируемого луча осуществлялась никелевым фильтром. Активированная вода помещалась в плоскопараллельную кювету, плоскость отражения которой уста-

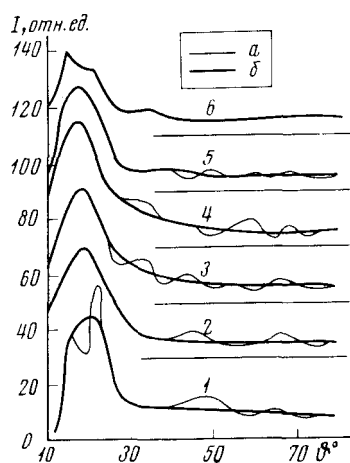


Рис. 1. Интенсивность рассеяния активированной (1-5) и неактивированной (6) воды. а — экспериментальная интенсивность; б — приведенная экспериментальная. Объяснение в тексте

Таблица 3

Растворимость (г на 100 мл)
карбонатов кальция и магния
в активированной воде, хранившейся
в течение 3 лет без доступа воздуха

	15 VIII 1967 г.	1 II 1970 г.
Доломит		
$CaCO_3$	0,0046	0,0046
$MgCO_3$	0,0051	0,0051
Кальцит	0,0045	0,0039
$CaCO_3$ «х.ч.»	0,0087	0,0080
$MgCO_3$ «х.ч.»	0,0177	0,0170

Таблица 4

Взаимодействие активированной воды и растворов с газами, которыми насыщались вода и растворы после активации

	Вода	NaCl		KCl	
		0,1 N	0,01 N	0,1 N	0,01 N
Воздух	$\frac{+}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{-}{-}$	$\frac{-}{-}$
Кислород	$\frac{+}{+}$	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{+}$	$\frac{++}{+}$	$\frac{++}{+}$
Азот	$\frac{++}{-}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{+}{+}$	$\frac{++}{+}$
Водород	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$
Углекислый газ	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$	$\frac{++}{++}$

Примечание. Продолжительность пребывания в атмосфере газа 2 часа (над чертой) или 7 суток (под чертой). Знак ++ означает, что активация сохранилась полностью; знак + что сохранилась частично; знак — означает отсутствие активации.

направлялась под углом 10° к пучку. Большой рассеивающий объем образца, высокая прозрачность окна кюветы (тефлон, лавсан) толщиной 5 мкм по отношению к рентгеновским лучам и применение медного излучения позволили регистрировать дифракционные картины при движении счетчика с точностью 3—5%. Для рентгеновского анализа использовалась вода, активация которой проводилась при 400°C и ~ 400 атм. в титановых вкладышах, золотых и платиновых ампулах. От каждого образца воды зарегистрировано 15 дифракционных картин. Для всех проб активированной воды получены идентичные результаты. На рис. 1 изображены кривые интенсивности рассеяния активированной воды в зависимости от половины угла рассеяния, средняя интенсивность проведена через точки перегиба $I_{\text{экс}}$ так, чтобы отрицательные и положительные площади были равны. Кривая 1 получена непосредственно после вскрытия ампулы с активированной водой, а кривые 2, 3, 4 и 5 — соответственно через 40, 80, 120 и 160—300 мин. экспозиции одного и того же образца; кривая 6 получена от обычной, не активированной воды. Кривая 1 характеризуется увеличенным рассеянием в области больших углов отражения и широким гало с максимумом интенсивности на 21° . С каждой экспозицией интенсивность рассеяния меняется и максимум интенсивности смещается до $\sim 16^\circ$. Однако кривая 5 все еще свидетельствует о незаконченной релаксации структуры активированной воды, так как гало кривой рассеяния пока не повторяет гало кривой 6.

Кривые интенсивности, исправленные на фон, поляризацию, поглощение и комптоновское рассеяние ⁽¹²⁾, пронормированы по ⁽¹³⁾ и использованы для расчета бинарной корреляционной функции и функции радиального распределения атомной плотности. В качестве структурной единицы принят атом кислорода. Кривые радиального распределения атомной плотности (КРРАП) использованы для расчета координационного числа z и радиуса координационных сфер r по методикам ^(12, 13). Из сопоставления радиусов координационных сфер обычной и активированной воды (табл. 5) видно, что расстояние между каркасными молекулами (r_2) в активированной воде изменяется мало (3,0—3,1 Å). Так же мало изменяется расстояние (r_1) между полостными и каркасными молекулами (2,26—2,3 Å), т. е. сетка водородных связей сохраняется в активированной воде. Расстоянию r_1 соответствует расстояние r_3 , так же как радиусу r_2 соответствуют радиусы

Структурные параметры активированной воды (рассчитаны по кривым 1—5 рис. 1) и неактивированной (рассчитаны по кривой 6)

Кривая	Параметр	№ координационной сферы					Кривая	Параметр	№ координационной сферы				
		1	2	3	4	5			1	2	3	4	5
1	$r, \text{\AA}$	2,3	3,4	3,9	4,7	5,6	4	$r, \text{\AA}$	2,3	3,0	3,9	4,7	5,6
	$z, \text{ атм.}$	4,9	2,4	2,0	—	—		$z, \text{ атм.}$	1,7	3,4	—	—	—
2	$r, \text{\AA}$	2,3	3,4	3,9	4,8	5,6	5	$r, \text{\AA}$	2,3	3,0	3,9	4,6	5,6
	$z, \text{ атм.}$	3,3	3,0	—	—	—		$z, \text{ атм.}$	1,4	4,3	—	—	—
3	$r, \text{\AA}$	2,3	3,4	4,0	4,8	5,7	6	$r, \text{\AA}$	2,26	3,04	3,92	4,65	4,43
	$z, \text{ атм.}$	3,4	4,0	—	—	—		$z, \text{ атм.}$	1,0	4,2	3,0	—	—

r_4, r_5, r_6 (¹⁴). Значительное увеличение z_1 активированной воды по сравнению с обычной (от 1,0 до 4,9) следует связывать с увеличением числа полостных молекул в пустотах структуры активированной воды за счет каркасных. Через 3—5 час. после начала облучения координационные числа z_1 и z_2 у активированной воды приближаются к z_1 и z_2 обычной воды. Соответственно структурным параметрам уменьшается и рассеивающая способность активированной воды (рис. 1, кривая 5). Это связано с релаксацией под действием «мягкого» рентгеновского облучения активированной воды из метастабильного в равновесное состояние. Иными словами, нами зафиксирована ускоренная релаксация активированной воды под действием пяти последовательных «ударов» рентгеновского излучения, когда после каждой экспозиции фиксировался переход к структуре обычной воды.

Полученные данные позволяют предположить, что природные активированные растворы в условиях земной коры могут релаксировать довольно долго при условии низкого потенциала кислорода и отсутствия контакта с воздухом.

Институт земной коры
Сибирского отделения Академии наук СССР
Иркутск

Поступило
6 VII 1974

Иркутский государственный университет
им. А. А. Жданова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Ф. А. Летников, В сб.: Эндогенные рудные месторождения (Докл. сов. геол. на XXIII сессии Междунаро. геол. конгр.), «Наука», 1968. ² Ф. А. Летников, Т. В. Кашеева и др., Геология и геофизика, № 12 (1968). ³ Ф. А. Летников, Т. В. Кашеева, А. Ш. Минцис, В сб.: Вопр. гидрогеологии и гидрогеохимии, Изд. АН СССР, 1969. ⁴ Ф. А. Летников, Т. В. Кашеева, В сб.: Эндогенное оруденение Прибайкалья, «Наука», 1969. ⁵ Ф. А. Летников, Т. В. Кашеева, А. Ш. Минцис, ДАН, т. 206, № 4 (1972). ⁶ Ф. А. Летников, Т. В. Кашеева и др., В сб.: Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах, «Наука», 1972. ⁷ Ф. А. Летников, Т. В. Кашеева, А. Ш. Минцис, В сб.: Гидрогеология и петрохимия Восточной Сибири, методика геологических исследований (научная информация), Иркутск, 1972. ⁸ Ф. А. Летников, Т. В. Кашеева, А. Ш. Минцис, В сб.: Результаты геолого-геофизических исследований, завершённых в 1972 г. (научн. информ.), Иркутск, 1973. ⁹ A. H. Narten, M. D. Danford, H. A. Levy, Disc. Farad. Soc., v. 43, 97 (1967). ¹⁰ A. H. Narten, X-Ray Diffraction Data on Liquid Water in the Temperature Range 4–200°C, ORNL-4578, 1970. ¹¹ А. Б. Киселев, Канд. дисс., Иркутск, 1974. ¹² А. Ф. Скрышевский, Структурный анализ жидкостей, М., 1971. ¹³ Я. И. Стецке, Кристаллография, т. 18, 257 (1973). ¹⁴ A. B. Kiselev, V. A. Liopo, M. S. Metzlik, Acta Crystallogr., v. A28, Part 54, XIV-4 (1972); The Detailed Abstracts of the Paper for Session № 15 and the Ad-Hoc Meeting № 65, IX General Assembly, Japan, 1972.