

УДК 53.043

ВАРИАЦИИ ПОДВИЖНОСТИ ПРОТОНОВ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ

© 2019 г. И.М. Агеев, Ю.М. Рыбин

Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет),
125993, Москва, ГСП-3, А-80, Волоколамское ш., 4

E-mail: imageev@mail.ru, rym49@rambler.ru

Поступила в редакцию 04.04.2019 г.

После доработки 18.07.2019 г.

Принята к публикации 22.08.2019 г.

Проведены экспериментальные исследования вариаций электропроводности дистиллированной воды при фиксированных значениях ее температуры. Показано, что в условиях постоянной концентрации основных ионов воды наблюдаются околосуточные вариации подвижности протонов, достигающие значений 15% относительно исходных. Выявлена зависимость амплитуды этих вариаций от значений температуры воды. Обсуждаются возможные механизмы, объясняющие выявленные эффекты.

Ключевые слова: удельная электропроводность воды, стабилизация температуры, концентрация ионов, подвижность протонов в воде.

DOI: 10.1134/S0006302919060231

В работе [1] было показано, что при условии уменьшения скорости изменения температуры воды ниже значений $dT/dt < 0,1$ К/ч температурная зависимость электропроводности становится нелинейной. При этом в зависимости электропроводности воды от времени наблюдаются медленные вариации. В работах [2,3] отмечалось, что в некоторые периоды наблюдений, проводившихся на протяжении почти пяти лет, наблюдались корреляции изменения проводимости и изменения параметров солнечной активности, магнитного поля или атмосферного давления. Было также установлено, что возможность наблюдения вариаций проводимости в значительной степени определяется стабильностью температуры воды. В развитие указанных работ нами были выполнены экспериментальные исследования электропроводности дистиллированной воды при фиксированных значениях ее температуры, основные результаты которых приведены ниже.

АППАРАТУРА И УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальная установка в части измерения физических величин была подобна установке, представленной в работе [1]. Для стабилизации температуры воды установка была дополнительно оснащена активным термостатом. Измерительную кондуктометрическую ячейку (датчик) размещали в термостате из теплоизолирующего диэлектрического материала, внутрен-

ний объем которого составлял около одного литра. Внутри термостата кроме датчика размещали активный элемент, включавший в свой состав радиатор с закрепленным на нем терморезистором, элемент Пельтье и радиатор с электрическим вентилятором. Блок управления температурой термостата по сигналу с терморезистора активного элемента формировал корректирующее напряжение нужной величины и полярности на элементе Пельтье, стабилизируя значение установленной температуры в термостате. Экспериментальная установка обеспечивала точность стабилизации температуры воды в датчике в пределах $\pm 0,2$ – $1,5\%$, в зависимости от разницы между стабилизируемой температурой и температурой окружающей среды.

Схема конструкции кондуктометрической ячейки представлена на рис. 1.

Использование герметичного датчика исключало возможность контакта воздуха, находящегося в датчике, с воздухом окружающей среды, т.е. возможность испарения воды из датчика, а также изменение концентрации углекислого газа в процессе длительных экспериментов. В качестве материала корпуса датчика использовали полиэтилен толщиной 0,5 мм. Датчик имел форму, близкую к цилиндрической, с площадью сечения около 2 см^2 и высотой около 6 см. Два электрода в каждом датчике были изготовлены из нержавеющей стальной проволоки диаметром 0,65 мм и

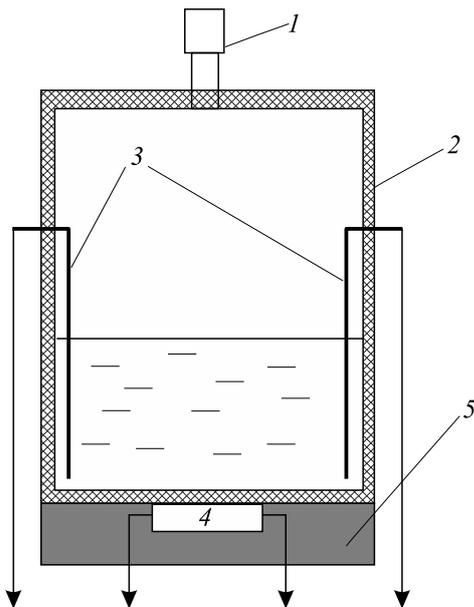


Рис. 1. Схема конструкции измерительной кондуктометрической ячейки (датчика): 1 – штуцер с заглушкой, 2 – полиэтиленовый корпус, 3 – электроды, 4 – терморезистор, 5 – теплоизолятор.

жестко закреплены вертикально вблизи стенок цилиндра. Длина погруженной в воду части электрода составляла около 8 мм, расстояние между электродами – около 14 мм.

Обычно в экспериментах задействовали четыре одинаковых датчика. Для измерения температуры воды использовали терморезистор, закрепленный снаружи на донной стенке датчика. Такое расположение терморезистора обеспечивало требуемую точность измерения температуры воды, учитывая многосуточную продолжительность процесса измерений.

В экспериментах использовали дистиллированную воду с удельной электропроводностью около 1 мкСм/см. Объем воды, заливаемой в датчик, составлял 1,5 мл, объем воздуха над поверхностью воды – около 10,5 мл.

На электроды датчика подавали синусоидальное напряжение (опорные сигналы) амплитудой 0,2 В и частотой 100 Гц. Опорные сигналы формировали программным генератором в персональном компьютере и подавали на электроды через согласующее устройство с выхода звуковой карты. Эти напряжения поддерживали на датчиках в течение всего времени эксперимента. В работе [1] приведен расчет энергетического вклада опорных сигналов в результаты измерений и показано, что он пренебрежимо мал. Это в еще большей мере относится к описываемым экспериментам, поскольку в них для измерений использовали опорные сигналы, в 2,5 раза меньшие по амплитуде.

Сигналы с датчика и терморезистора поступали через согласующее устройство на звуковую карту компьютера, которую использовали в качестве платы сбора данных. Программа обработки сигнала обеспечивала цифровую частотную фильтрацию сигнала, демодуляцию, расчет удельной электропроводности воды, расчет текущей температуры воды и графическое представление результатов обработки в виде временных зависимостей [1].

Измерения и регистрацию полученных результатов выполняли непрерывно в автоматическом режиме ежедневно в течение 30 с. Относительная погрешность измерений величин сигналов определялась качеством аналого-цифрового преобразователя звуковой карты и составляла 0,001%.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В 2018 г. с использованием трех описанных выше измерительных комплексов выполнен 21 эксперимент длительностью от 4 до 15 суток, в которых удельную электропроводность воды в датчиках измеряли при фиксированных температурах воды. На рис. 2а для примера приведена временная зависимость удельной электропроводности воды σ в датчике, а на рис. 2б – временная зависимость температуры воды T в том же датчике, записанные в течение 15-суточного эксперимента в период 23.09.2018 – 07.10.2018.

Видно, что в течение эксперимента система стабилизации удерживала температуру воды в диапазоне $14,3 \pm 0,2^\circ\text{C}$. Результаты измерений (рис. 2а) демонстрируют вариации электропроводности воды с явным суточным периодом. Наблюдается также недельная периодичность вариаций амплитуды суточных колебаний. Подобные зависимости наблюдались в большинстве выполненных измерений.

Невозмущенные значения проводимости аппроксимировали кубическими сплайнами по минимальным значениям суточных колебаний. Результат представлен штриховой линией на рис. 2а. Эти значения также периодически изменяются, но в гораздо меньшей степени по сравнению с суточными изменениями.

Наибольшее внимание на данном этапе исследований было уделено суточным вариациям проводимости. На рис. 3 экспериментальные данные представлены в виде временной зависимости вариаций удельной проводимости воды $\Delta\sigma$, рассчитанных как прирост проводимости относительно ее невозмущенного значения, т. е. отношение значений, представленных на рис. 2а сплошной линией, к значениям, представленным пунктирной линией.

Видно, что рост проводимости обычно начинается утром, в 9–12 ч по местному времени. Максимальное значение проводимости прихо-

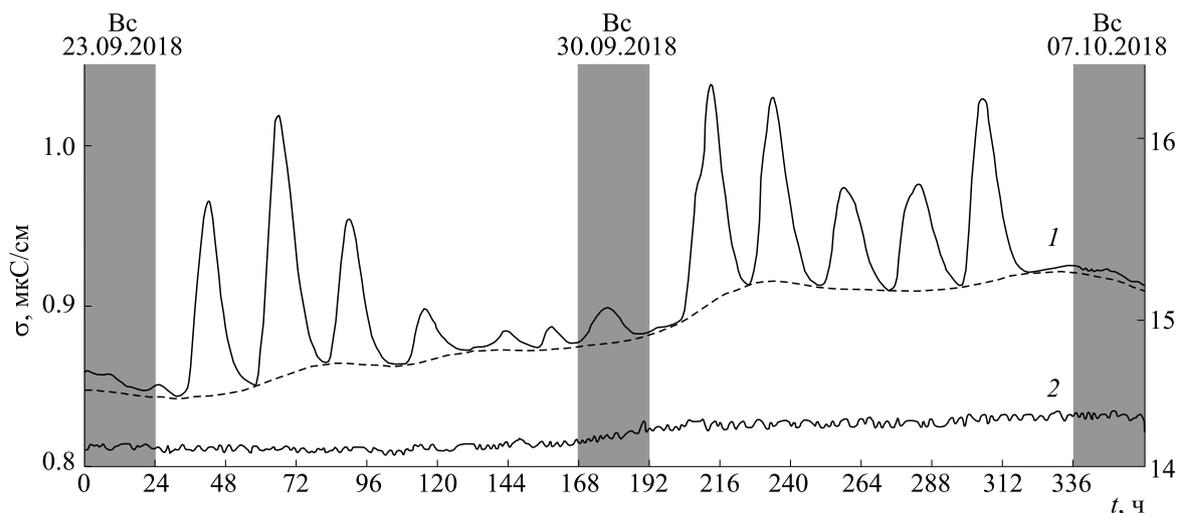


Рис. 2. Временные зависимости удельной электропроводности воды (кривая 1) и температуры воды (кривая 2) в датчике за период 23.09.2018 г. – 07.10.2018 г.

дится на 17–20 ч, после чего начинается спад. Указанные времена минимумов и максимумов вариаций наблюдаются наиболее часто, но в некоторых измерениях фаза колебаний может значительно измениться. На рис. 3 видно, что фазы вариаций меняются также в выходные дни, причем резко уменьшается их амплитуда.

Измерения, подобные представленному выше, были выполнены для различных значений температуры воды в диапазоне от 3 до 45°C (в соответствии с возможностями аппаратуры). Было обнаружено, что амплитуда вариаций (10–15% на рис. 3) зависит от температуры и кроме этого обычно меняется каждый день. Поэтому в качестве параметра, характеризующего интенсивность вариаций в данный период времени, принимали среднее интегральное значение вариации

по нескольким (трех-четырем) суточным периодам. Для сравнения интенсивности вариаций, относящихся к различной температуре, каждое измерение проводили одновременно на нескольких датчиках, один из которых находился в термостате при температуре 15°C, а в остальных поддерживали необходимую температуру из указанного выше диапазона. По результатам таких измерений была построена зависимость от температуры отношения интенсивности вариации (при соответствующей температуре) к интенсивности вариации при 15°C.

Зависимость представлена на рис. 4, где точки обозначены результаты отдельных измерений, пунктирной линией – аппроксимация данных кривой. Видно, что с ростом температуры воды интенсивность вариаций электропроводности

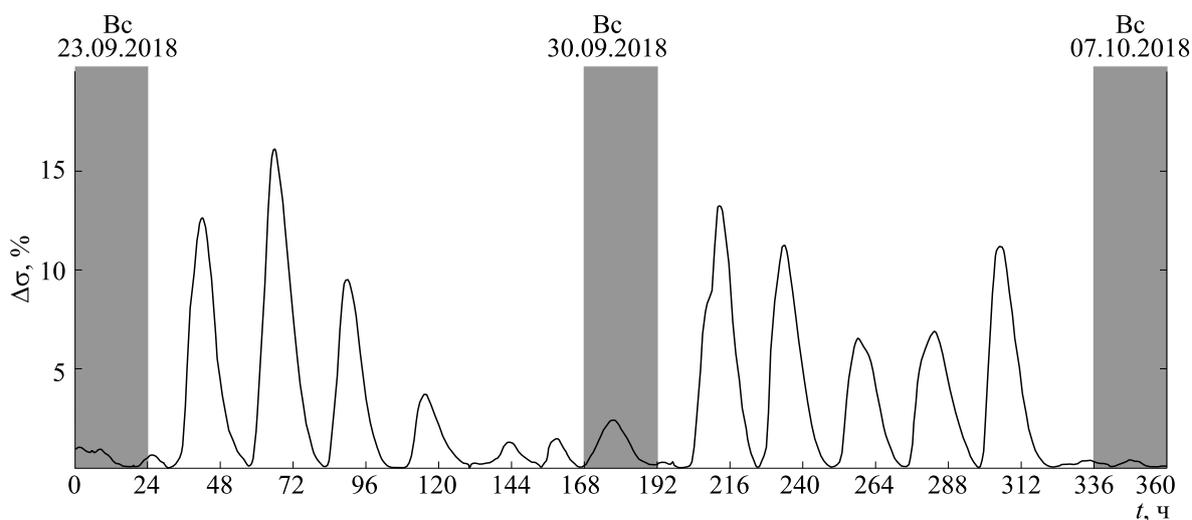


Рис. 3. Вариации удельной электропроводности воды.

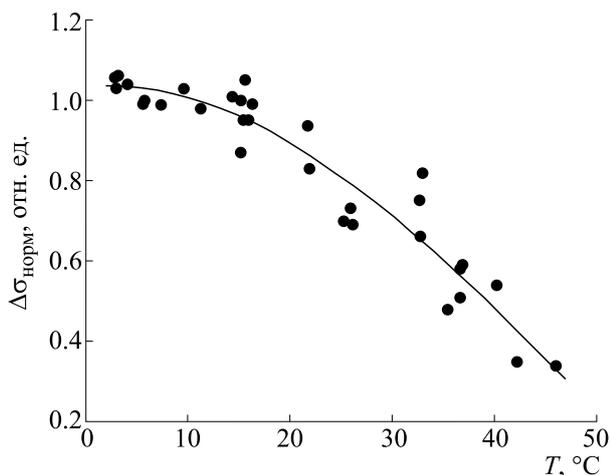


Рис. 4. Зависимость интенсивности вариаций удельной электропроводности воды от ее температуры.

воды уменьшается (со скоростью около $2,2\%/^{\circ}\text{C}$ на участке кривой $25\text{--}45^{\circ}\text{C}$), и вариации практически исчезают при температуре выше 45°C .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Вариации электропроводности воды связаны с действием некоторого внешнего фактора. Результаты предыдущей работы свидетельствуют в пользу его космофизического происхождения [2,3], однако нельзя исключать также техногенный характер действия этого фактора. Тот факт, что эти вариации наблюдаются только при малых скоростях изменения температуры воды ($dT/dt < 0,1 \text{ К/ч}$, [1]) и уже сравнительно небольшое увеличение этой скорости разрушает эффект, позволяет предположить, что энергетические параметры этого фактора весьма незначительны и его воздействие не может существенно повлиять на такие энергозатратные процессы, как диссоциация молекул. Поэтому логично предположить, что в условиях существенной стабилизации температуры воды стабилен ее ионный состав, и показанные на рис. 3 вариации электропроводности обусловлены исключительно изменением подвижности носителей заряда.

В электропроводность дистиллированной воды, находящейся в контакте с воздухом, основной вклад вносят ионы водорода, ионы гидроксила и ионы кислотного остатка угольной кислоты [4]. При этом в рассматриваемом диапазоне температур концентрация ионов водорода практически совпадает с концентрацией ионов кислотного остатка, но подвижность последних в несколько раз меньше. Подвижность протонов сопоставима с подвижностью ионов гидроксила, однако концентрация ионов гидроксила пренебрежимо мала. Таким образом, электропроводность воды определяется в основном концентрацией и подвижностью протонов, а рассматриваемые вариации

проводимости связаны с изменением подвижности протонов. Отметим также, что, по мнению авторов работы [4], «... другие первичные компоненты воздуха не образуют ионные виды и не влияют на проводимость воды...».

Аномально высокая подвижность протона связана со структурными особенностями воды и характером движения протона по цепочкам водородных связей. Этот вопрос, обсуждаемый на протяжении более двухсот лет, окончательно не решен до сих пор [5]. Последние исследования показывают, что структура воды неоднородна, и число водородных связей молекулы в среднем значительно меньше, чем предполагалось ранее в модели непрерывной сетки. В настоящее время большинство исследователей склоняется к модели, рассматривающей воду как систему, в которой находится флуктуирующая смесь кластеров двух различных типов: в одном из них молекулы связаны друг с другом как во льду (LDW, кластеры малой плотности, «мерцающие кластеры», «рыхлая вода»), в другом — водородные связи частично нарушены (HDW, «плотная вода») [6,7]. При этом относительно большим временем жизни обладают льдоподобные кластеры, по крайней мере оно больше времени перехода протона по водородной связи — $\sim 10^{-12}$ с. Маловероятно, чтобы быстро распадающиеся кластеры «плотной воды», равно как и кластеры на основе отрицательно заряженных ионов гидроксила и ионов кислотного остатка существенно влияли на подвижность протонов воды. Поэтому логично предположить, что подвижность протонов обусловлена концентрацией и свойствами долгоживущих льдоподобных кластеров.

Мы полагаем, что суточные вариации электропроводности воды, показанные на рис. 3, т. е. суточные вариации подвижности протонов, обусловлены изменением условий реализации механизма Гротгуса (Цунделя) под действием неизвестного внешнего фактора. Очевидно, в условиях значительной неопределенности структурного состава воды и свойств ее компонентов возможны различные предположения, объясняющие наблюдаемые вариации. Можно предположить, например, что вариации подвижности связаны с изменением концентрации кластеров, с изменением времени перемещения протона по водородным связям, с временем распада неустойчивого кластера и др. В любом случае в суточных вариациях подвижности протонов воды наблюдается период роста ее значений над и без того аномально высокими ($\sim 325 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$) значениями, и следующий за ним период восстановления исходных значений (период релаксации).

Существует достаточно обоснованное мнение, что кластеры двух упомянутых видов — «рыхлой воды» и «плотной воды» — находятся в динамическом равновесии, которое определяется тепло-

вым движением молекул, при этом доля льдоподобных структур увеличивается с понижением температуры [7,8]. Из экспериментальных данных, приведенных на рис. 4, видно, что с ростом температуры уменьшается интенсивность вариаций подвижности протонов воды. При этом доля кластеров «рыхлой воды» в структурном составе воды также уменьшается, что позволяет предположить ведущую роль этих кластеров в формировании суточных вариаций подвижности протонов.

Наиболее сложно предложить гипотезу, объясняющую наблюдаемый на рис. 3 «эффект выходного дня» — уменьшение амплитуды вариаций подвижности протонов и изменение фазы этих вариаций в субботние и воскресные дни недели. Этот эффект регулярно наблюдается в наших экспериментах, начиная с 2014 г. [2]. Вместе с тем похожие эффекты отмечены исследователями в циклической активности магнитосферных волн и в глобальной сейсмической активности [9]. Вероятно наблюдаемый «эффект выходного дня» обусловлен свойствами указанного выше неизвестного внешнего фактора, вызывающего суточные вариации подвижности протонов воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана и изготовлена экспериментальная установка, обеспечивающая возможность измерения электропроводности дистиллированной воды в процессе длительных экспериментов при фиксированной температуре воды в диапазоне температур от 3 до 45°C с точностью стабилизации температуры не хуже $\pm 1,5\%$.

Экспериментально получена временная зависимость суточных вариаций подвижности протонов воды за двухнедельный период времени с максимальным приростом подвижности относительно исходных значений более 15%.

Экспериментально получена зависимость интенсивности суточных вариаций подвижности протонов воды от ее температуры. Показано, что с ростом температуры воды выше 15°C интенсив-

ность этих вариаций уменьшается, предположительно по причине существенного изменения структурного состава воды.

Высказано предположение, что зафиксированные суточные вариации электропроводности дистиллированной воды обусловлены ростом/падением подвижности протонов вследствие суточных структурных вариаций воды. В свою очередь, периодическая перестройка структур воды вызвана действием неизвестного внешнего фактора.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

Настоящая работа не содержит описания каких-либо исследований с использованием людей и животных в качестве объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. И. М. Агеев, Ю. М. Рыбин и Г. Г. Шишкин, Вестн. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия, № 6, 54 (2016).
2. И. М. Агеев, Ю. М. Рыбин и Г. Г. Шишкин, Биофизика **63** (2), 382 (2018).
3. И. М. Агеев, Г. Г. Шишкин, М. Д. Бубнова и Ю. М. Рыбин, в сб. *Научные труды VI Международного конгресса «Слабые и сверхслабые поля и излучения в биологии и медицине»* (СПб, 2012), С. 2, www.biophys.ru/archive/congress2012/proc-p2.pdf.
4. T. S. Light, E. A. Kingman, and A. C. Bevilacqua, in *Paper presented at the 209th American Chemical Society National Meeting* (Anaheim, CA, 1995).
5. H. Chen, G. A. Voth, and N. Agmon, *J. Phys. Chem. B* **114**, 333 (2010).
6. С. Д. Захаров и И. В. Мосягина, Кластерная структура воды (обзор) (ФИАН, М., 2011).
7. C. Huang, R. T. Wikfeldt, T. Tokushima, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** (36), 15214 (2009).
8. С. М. Першин, www.biophys.ru/archive/congress2009/pro-p71.htm.
9. А. В. Гульельми, *Успехи физ. наук* **177** (12), 1257 (2007).

Variations of Proton Mobility in Distilled Water

I.M. Ageev and Yu.M. Rybin

*Moscow Aviation Institute (National Research University),
Volokolamskoe shosse 4, Moscow, GSP-3, A-80, 125993 Russia*

The paper presents experimental studies of variations in electrical conductivity of distilled water by keeping the water temperature at fixed values. It is shown that when concentration of major ions in water remains constant, the daily variations in proton mobility are observed, the coefficient of variation was 15%. The dependence of the amplitude of these variations on the values of water temperature was revealed. Possible mechanisms that may help to explain the identified effects are discussed.

Keywords: specific electrical conductivity of water, temperature stabilization, ion concentration, proton mobility in water