

Отсутствие полосы поглощения 960 см^{-1} позволяет сделать вывод о высокой кристалличности и отсутствии в составе морденита примесей аморфной фазы. Отсутствие полосы поглощения $3720\text{--}3740\text{ см}^{-1}$, соответствующей аморфному SiO_2 , также указывает на высокую кристалличность и фазовую чистоту образцов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исследование цепочечных силикатов и слоистых алюмосиликатов методом ИК-спектроскопии / О. А. Агапьятова, Е. А. Ванина, Е. С. Астапова [и др.] // Физика: фундаментальные и прикладные исследования, образование: тез. докл. III регион. науч. конф. – Благовещенск: Изд-во Амур. гос. ун-та, 2002. – С. 115–116.
2. Литтл Л., Киселев А. В., Лыгин В. И. Инфракрасные спектры адсорбированных молекул. – М.: Мир, 1969. – 514 с.
3. Кулиева Т. З., Чырагов М. И., Ахундов Ч. Г. Рентгенографическое и спектральное исследование природного цеолита // Новости Бакинского университета. – 2014. – № 2. – С. 147–152.
4. Лазарев А. Н. Колебательные спектры и строение силикатов. – Л.: Наука, 1968. – 346 с.
5. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. – М.: Мир, 1991. – 535 с.
6. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир, 1972. – С. 240–243.
7. Семушкин В. Н. Рентгенографический определитель цеолитов. – Новосибирск: Наука, 1986. – 127 с.

REFERENCES

1. Agap'yatova O. A., Vanina E. A., Astapova E. S., et al. Research of chain silicates and layered aluminum silicates by IR-spectroscopy. *Fizika: fundamental'nye i prikladnye issledovaniya, obrazovanie: tez. dokl. III region. nauch. konf.* Blagoveshchensk: Izd-vo Amur. gos. un-ta, 2002, pp. 115–116 (in Russian).
2. Littl L., Kiselev A. V., Lygin V. I. *Infrakrasnye spektry adsorbirovannykh molekul* [The infrared spectra of adsorbed molecules]. Moscow: Mir, 1969, 514 p (in Russian).
3. Kulieva T. Z., Chyragov M. I., Akhundov Ch. G. X-ray and spectral study of natural zeolite. *Novosti Bakinskogo universiteta*, 2014, no. 2, pp. 147–152 (in Russian).
4. Lazarev A. N. *Kolebatel'nye spektry i stroenie silikatov* [Vibrational spectra and structure of silicates]. Leningrad: Nauka, 1968, 346 p (in Russian).
5. Nakamoto K. *IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinatsionnykh soedineniy* [Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds]. Moscow: Mir, 1991, 535 p (in Russian).
6. Lipson G., Stipl G. *Interpretatsiya poroshkovykh rentgenogramm* [Interpretation of powder X-ray]. Moscow: Mir, 1972, pp. 240–243 (in Russian).
7. Semushkin V. N. *Rentgenograficheskiy opredelitel' tseolitov* [Radiographic determinant of zeolites]. Novosibirsk: Nauka, 1986, 127 p (in Russian).

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ВОДЫ ЗАТВОРЕНИЯ, ОБРАБОТАННОЙ ПОСТОЯННЫМ МАГНИТНЫМ ПОЛЕМ

**Д. А. Афанасьев, научно-исследовательская организация
«Сибур-Томскнефтехим», г. Томск; Ю. С. Саркисов, С. А. Кугаевская,
В. Н. Сафронов, Н. П. Горленко, М. А. Ковалева, М. Ю. Шевченко,
Томский государственный архитектурно-строительный университет**

Ключевые слова: вода затворения, водные растворы электролитов, дисперсные системы, магнитное поле, спектральные исследования

Key words: mixing water, aqueous solutions of electrolytes, disperse systems, magnetic field, spectral studies

Несмотря на многовековую историю изучения влияния магнитного поля на воду, водные растворы электролитов и различные дисперсные системы, острота дискуссий по интерпретации полученных экспериментальных данных не ослабевает до сих пор [1, 2]. Невоспроизводимость, несовпадение, а порой и полная противоположность результатов исследо-

ваний заставляют искать методы анализа, получаемые в автоматическом режиме и не зависящие от человека. Безусловно, к таким объективным методам относятся спектральные методы анализа (ИК, УФ, ЭПР, ЯМР и другие виды спектроскопии).

Наиболее всесторонне изученным объектом исследований является вода. Тем не менее вопросы изменения ее свойств и структуры под влиянием внешних воздействий по-прежнему остаются открытыми. Так, понятие «структура жидкой воды» все еще не определено, а вариабельность состояний воды, ее метастабильность в значительной степени связаны с ее способностью откликаться даже на сверхслабые внешние воздействия. Физические, химические и биологические аномальные свойства воды во многом объясняются результирующим откликом структурных превращений в жидкой воде под действием внешних полей и излучений как искусственного, так и природного происхождения.

Полученные ранее данные о высоких прочностных характеристиках цементного камня, затворенного водой, предварительно обработанной постоянным магнитным полем [3, 4], побудили авторов провести систематические спектральные исследования воды до и после магнитной активации. В качестве магнитного активатора использовали конусообразное устройство с постоянными магнитами, обеспечивающими магнитную индукцию $4 \cdot 10^{-2}$ Тл, через которое многократно проливали одну и ту же воду. Эксперименты показали, что такая цикловая обработка воды после 15 циклов способствует достижению максимальной прочности цементного камня [3].

С целью объяснения полученных экспериментальных данных в настоящей работе были проведены спектральные исследования воды затворения до (0 циклов) и после (5, 10, 15, 20, 25 и 50 циклов) обработки ее магнитным полем. Сравнение контрольной и активированной воды производили с помощью следующих методов:

метода ИК-спектроскопии с использованием инфракрасного Фурье-спектрометра Excalibur NE 3600 Varian с приставкой НПВО Pike Miracle (материал кристалла ZnSe/алмаз) в области волновых чисел $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} и количеством сканов 32;

метода ядерного магнитного резонанса (ЯМР) на изотопе водорода ^1H . Спектры были получены на спектрометре Bruker AVANCE III (400 МГц). Водные образцы помещали в ампулы диаметром 5 мм. Для настройки однородности магнитного поля в ампулу с водным раствором добавляли 20 мкл дейтерированного диметилсульфоксида. Для получения спектра выполняли 12 сканирований;

метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) с применением спектрометра JEOL JES-FA200 с цилиндрическим резонатором X-диапазона СВЧ ($\lambda = 3\text{ см}$) на частоте модуляции магнитного поля 100 кГц. Развертка магнитного поля осуществлялась в диапазоне магнитной индукции от 0 до 500 мТл. Исследования образца проводили в специальных ампулах с тонкой стенкой для исключения поглощения СВЧ энергии;

метода УФ-спектроскопии с использованием прибора Varian Cary 50. Исследования проводили в кварцевой кювете толщиной 10 мм в диапазоне длин волн 190–350 нм.

Полученные в ходе исследований спектрограммы представлены на рис. 1–4.

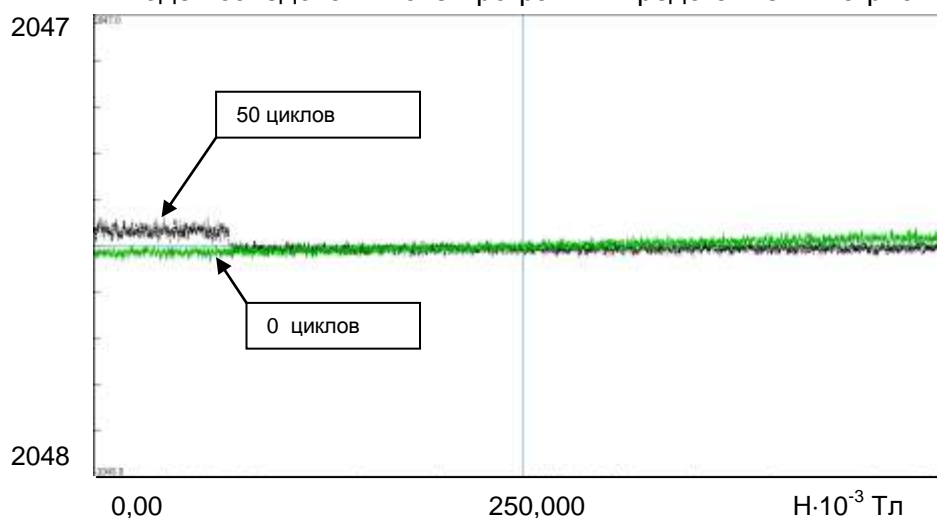


Рис. 1. ЭПР-спектры дистиллированной воды, обработанной магнитным полем

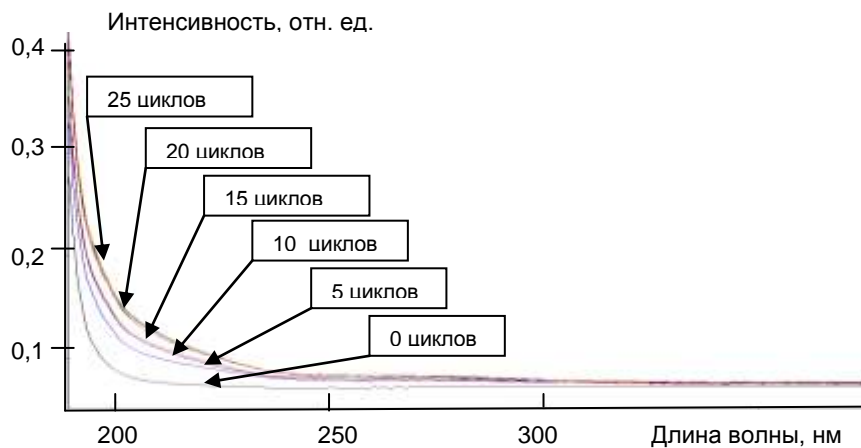


Рис. 2. УФ-спектры дистиллированной воды, обработанной магнитным полем

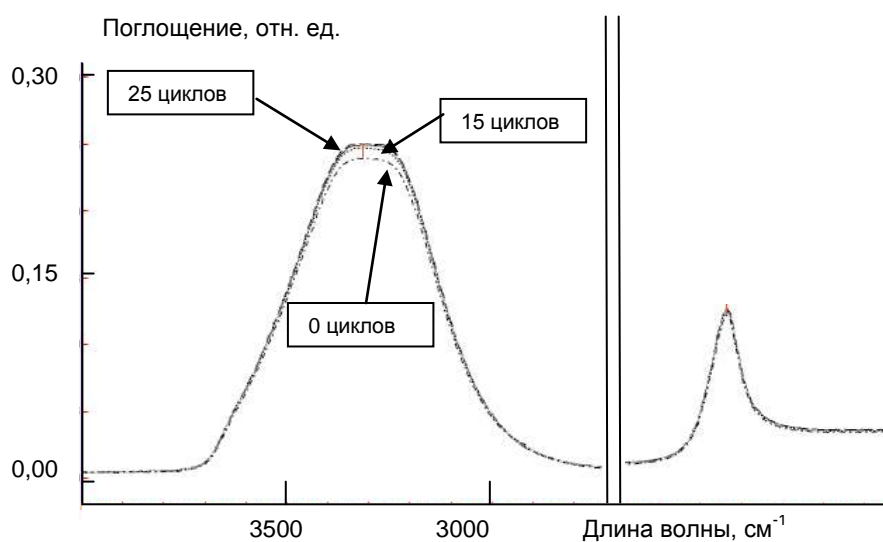


Рис. 3. ИК-спектры дистиллированной воды, обработанной магнитным полем

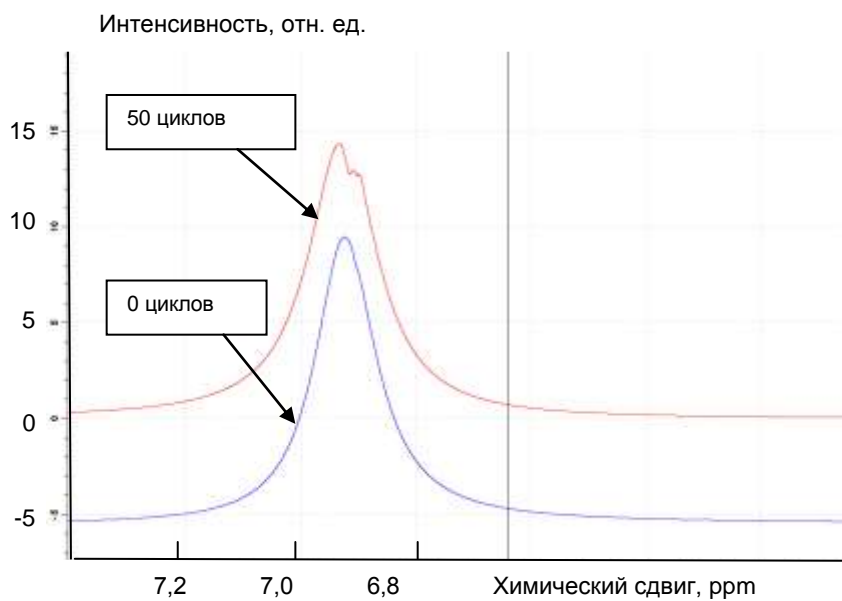


Рис. 4. ЯМР-спектры дистиллированной воды, обработанной магнитным полем

ИК-спектры воды после 15 и 25 циклов обработки при магнитной индукции $4 \cdot 10^{-2}$ Тл существенно не отличаются от ИК-спектра воды до обработки (см. рис. 3). Вместе с тем, по данным работы [5], при магнитной индукции 0,3 Тл спектр ИК-поглощения воды представлен основными полосами валентных колебаний ($3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$), обусловленных изменениями длин связей в молекуле воды, деформационных колебаний (узкая полоса вблизи 1650 см^{-1} , соответствующая изменениям углов валентных связей) и суммой деформационных и либрационных колебаний молекул воды ($2130\text{--}2150\text{ см}^{-1}$). Полученные спектры воды в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ соответствуют экспериментальным данным, приведенным в работах [5–7].

В работе [8] предполагается, что на ширину полосы поглощения оказывают влияние структура и степень ассоциированности водной среды, которые определяют плотность упаковки (энергию связи) воды в ассоциате и его геометрические параметры. По мнению авторов работы [9], при воздействии на воду электромагнитных полей смещение полосы поглощения в ИК-спектрах в сторону понижения вызвано упрочнением межмолекулярных водородных связей.

Анализ УФ-спектров (см. рис. 2) показывает, что по мере увеличения числа циклов наблюдается повышение оптической плотности; эти данные хорошо согласуются с выводами, представленными в работах [7, 8].

Наибольшие различия в ЯМР-спектрах до и после обработки воды магнитным полем (50 циклов) зафиксированы в области 6,9 ppm (см. рис. 4).

В ЭПР-спектрах (см. рис. 1) существенные различия не обнаружены. По-видимому, в ЯМР и ЭПР устройствах сильное собственное магнитное поле (до 10 Тл) подавляет эффекты слабых воздействий, что не позволяет получить достоверную информацию.

Результаты проведенных спектральных исследований указывают на изменение характера поведения воды под действием магнитного поля. Одной из возможных причин наблюдаемого отклика воды на внешние воздействия может быть наличие в ней растворенных газов, которые образуют газогидраты; это во многом определяет метастабильное состояние жидкой фазы. К важнейшим газообразным примесям, растворенным в воде, относятся углекислый газ и кислород. Содержание основных ионов в воде (в мг/л): Ca^{2+} 30–50, Mg^{2+} 5–30, K^+ 2–10, бикарбонаты HCO_3^- 50–300, O_2 8–15, F 0,6–1,2. Общая минерализация 200–400 мг/л, общая жесткость 2,5–5,0 мг-экв/л.

Известно, что размеры пустот в воде изменяются от 0,52 до 0,59 нм, а размеры молекул углекислого газа и кислорода составляют соответственно 0,33 и 0,30 нм [10]. При неполном заполнении пустот квазикристаллическая решетка из молекул воды термодинамически нестабильна. Это означает, что небольшие по энергии внешние воздействия могут эффективно влиять на смещение квазиравновесных структур в таких системах.

Анализ литературных данных показывает, что при проведении экспериментов фиксируется как увеличение, так и уменьшение концентрации кислорода в воде при воздействии на нее магнитным полем [11–13].

Следует отметить, что рассматриваемые газы имеют разную магнитную природу. Так, кислород представляет собой парамагнетик, а углекислый газ проявляет диамагнитные свойства, поэтому молекулы O_2 будут втягиваться, а молекулы CO_2 выталкиваться из силовых линий магнитного поля; в результате возникнут дополнительные условия для проявления метастабильных состояний в структурной организации воды.

С учетом возможной роли растворенных газов в появлении отклика на внешнее воздействие в настоящей работе проведено исследование поглощения углекислого газа и кислорода водопроводной водой, активированной магнитным полем, и водой без магнитной обработки (рис. 5). Установлено, что растворимость газов в воде при обработке магнитным полем имеет разнонаправленный характер. По всей вероятности, это обусловлено различной магнитной восприимчивостью растворенных в воде газов к внешнему воздействию.

Концентрация углекислого газа в воде значительно превышает концентрацию растворенного кислорода. Более того, углекислый газ способен образовывать различные формы химических соединений.

Энергии магнитного поля со средними значениями магнитной индукции (до 0,1 Тл) недостаточно для смещения химического равновесия в системе. Однако в тех случаях, когда константа равновесия является малой величиной, вклад внешнего воздействия на воду магнитным полем может быть значимым.

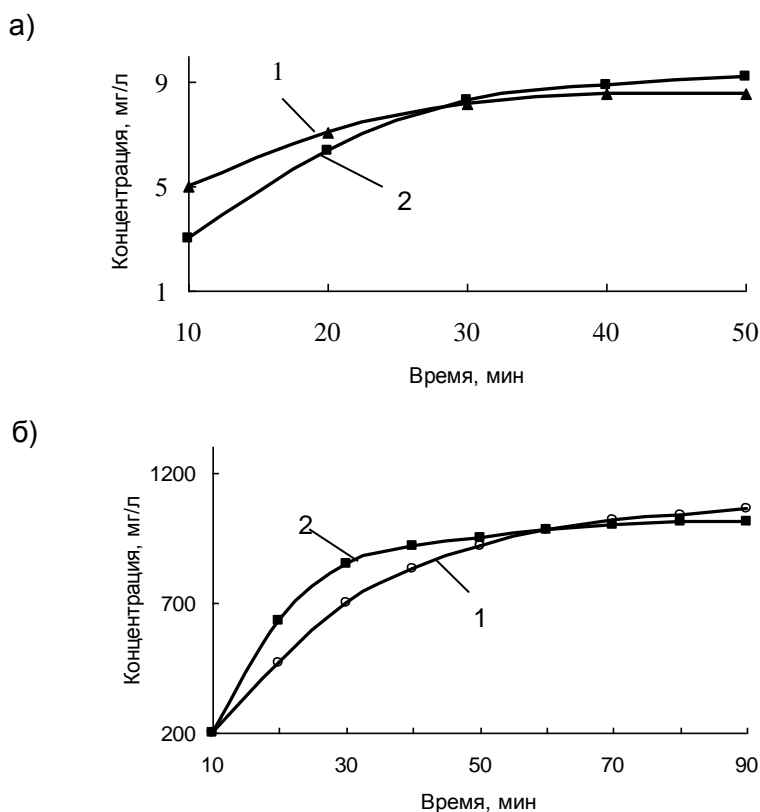
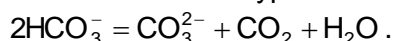


Рис. 5. Кинетические кривые поглощения кислорода (а) и углекислого газа (б):
1 – контрольный образец; 2 – образец, подвергнутый воздействию внешнего магнитного поля

При растворении газа в водной системе устанавливается динамическое равновесие между различными формами угольной кислоты по уравнению



Поскольку исследуемая вода содержит ионы гидрокарбоната, равновесный фактор определяется концентрацией растворенного CO_2 . Можно предположить, что изменение концентрации газа обусловлено изменением константы равновесия при действии сил магнитного поля. Если количество кислоты в растворе меньше равновесной концентрации, то отмечается тенденция к распаду части бикарбонатных ионов, т. е. смещению равновесия вправо, и наоборот, при избытке CO_2 равновесие смещается влево. Значит, концентрация $[\text{CO}_3^{2-}]$ увеличивается, и достигается значение произведения растворимости, что связано с изменением константы равновесия при действии сил магнитного поля. Следовательно, смещение равновесия может быть обусловлено изменением величины pH раствора, неоднократно наблюдаемым экспериментально для различных растворов при действии сил магнитного поля. Изменение pH раствора может быть вызвано как искусственными, так и естественными причинами [14]. Константа равновесия (K_p) определяется выражением

$$K_p = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCO}_3^-]^2}.$$

Значения равновесных мольных долей различных форм CO_2 (см. таблицу) различаются на несколько порядков и существенно зависят от значения pH среды. Следовательно, смещение равновесия в системе также может быть причиной проявления эффектов внешнего воздействия на воду магнитным полем.

Учитывая, что константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступеням составляют соответственно $K_1 = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4,8 \cdot 10^{-11}$ [15], а магнитная восприимчивость в ассоциате из молекул воды является аддитивной функцией отдельных диполей, очевидно, можно прогнозировать изменение равновесных концентраций различных химических форм угольной кислоты, вследствие чего существенно изменится и активность воды затворения.

**Значения равновесных мольных долей
различных форм диоксида углерода в зависимости от pH раствора**

Химическая форма соединения	Мольная доля		
	pH = 3	pH = 7	pH = 10
CO ₂	0,997	0,192	1,61·10 ⁻⁴
H ₂ CO ₃	2,79·10 ⁻³	5,35·10 ⁻⁴	4,51·10 ⁻²
HCO ₃ ⁻	4,19·10 ⁻⁴	0,808	0,676
CO ₃ ²⁻	2,01·10 ⁻¹¹	3,88·10 ⁻⁴	0,322

Таким образом, проведенные эксперименты показали, что магнитное поле, безусловно, влияет на структурные характеристики воды, и характер спектров зависит от режимов и условий обработки воды, ее начальных характеристик (состав, температура, pH, Eh и др.), а также от техники проведения экспериментов. Зафиксировать те или иные структурные превращения в жидкой воде в настоящее время невозможно, однако косвенно судить о них можно, что подтверждается данными многочисленных работ (например, [16–18]).

ЛИТЕРАТУРА

1. Очков В. Ф. Вода и магнит // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2011. – № 10. – С. 36–48.
2. Караваева А. П., Маршаков И. К., Жидконожкина А. А. Некоторые свойства омагниченной глубокообессоленной воды // Теория и практика сорбционных процессов. – Воронеж, 1976. – Вып. 11. – С. 78–83.
3. Цикловая магнитная активация газонаполненных жидких сред затворения цементных систем / В. Н. Сафронов, Ю. С. Саркисов, С. А. Кугаевская [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2009. – № 4. – С. 89–99.
4. Роль цикловой магнитной обработки воды затворения в управлении свойствами и процессами гидратации и структурообразования цементных систем / В. Н. Сафронов, Н. П. Горленко, Ю. С. Саркисов [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 4. – С. 135–148.
5. Бессонова А. П., Стась И. Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики // Ползуновский вестник. – 2008. – № 3. – С. 305–309.
6. Вода – космическое явление / под ред. Ю. А. Рахманина, В. К. Кондратова. – М.: РАЕН, 2002. – 427 с.
7. Карякин А. В., Кривецова Г. А., Соболева Н. В. Структурные исследования воды по инфракрасным спектрам поглощения // ДАН СССР. – 1975. – Т. 221, № 5. – С. 1096–1099.
8. Мартынюк В. С. К вопросу о синхронизирующем действии магнитных полей инфранизких частот на биологические объекты // Биофизика. – 1992. – Т. 37, вып. 4. – С. 669–673.
9. Современные электрофизические методы исследований структуры воды и водных растворов / Б. И. Лаптев, Г. Н. Сидоренко, Н. П. Горленко [и др.] // Вода и экология: проблемы и решения. – 2014. – № 3. – С. 21–32.
10. Бык С. Ш., Макогон Ю. Ф., Фомина В. И. Газовые гидраты. – М.: Химия, 1980. – 288 с.
11. Классен В. И., Крылов О. Т., Лазарева Г. Г. О влиянии примесей газов на магнитную обработку водных систем. – Черкассы, 1982. – 11 с. Деп. в ОНИИТЭХИМ, № 270хп-Д81.
12. О влиянии магнитной обработки воды на концентрацию в ней кислорода / В. И. Классен, Р. Ш. Шафеев, Г. Н. Хажинская [и др.] // ДАН СССР. – 1970. – Т. 190, № 6. – С. 1391–1392.
13. Бондаренко Н. Ф., Гак Е. З. Изменение свойств природных вод в магнитных полях // Докл. ВАСХНИЛ. – 1979. – № 5. – С. 36–39.
14. Использование закономерностей геохимических процессов в технологиях искусственных материалов / Ю. С. Саркисов, В. И. Верещагин, А. П. Смирнов [и др.] // Техника и технология силикатов. – 2009. – Т. 16, № 3. – С. 28–31.
15. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1971. – 456 с.
16. Оценка структуры воды и водных растворов хлорида натрия с использованием диэлектротрии и резонансного метода / Б. И. Лаптев, Г. Н. Сидоренко, Н. П. Горленко [и др.] // Вестник Томского государственного архитектурно-строительного университета. – 2013. – № 2. – С. 235–244.

17. Оценка изменений структуры водных растворов в пристеночном слое с использованием диэлектromетрии и резонансных методов / Б. И. Лаптев, Г. Н. Сидоренко, Н. П. Горленко [и др.] // Водочистка. Водоподготовка. Водоснабжение. – 2015. – № 4. – С. 20–25.
18. Горленко Н. П., Лаптев Б. И., Саркисов Ю. С. Влияние электромагнитных полей на свойства жидкости затворения цементных систем // Перспективные материалы в строительстве и технике: Материалы Междунар. науч. конф. молодых ученых. – Томск, 2014. – С. 137–145.

REFERENCES

- Ochkov V. F. Water and magnet. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 2011, no. 10, pp. 36–48 (in Russian).
- Karavaeva A. P., Marshakov I. K., Zhidkonozhkina A. A. Some properties of magnetized deeply desalinated water. *Teoriya i praktika sorbtsionnykh protsessov*. Voronezh, 1976, is. 11, pp. 78–83 (in Russian).
- Safronov V. N., Sarkisov Yu. S., Kugaevskaya S. A., et al. Cyclic magnetic activation of gas-filled liquid mixing agents of cement systems. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2009, no. 4, pp. 89–99 (in Russian).
- Safronov V. N., Gorlenko N. P., Sarkisov Yu. S., et al. The role of cyclic magnetic treatment of mixing water in the management of properties and processes of hydration and structure formation of cement systems. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2014, no. 4, pp. 135–148 (in Russian).
- Bessonova A. P., Stas' I. E. Influence of high-frequency electromagnetic field on the physico-chemical properties of water and its spectral characteristics. *Polzunovskiy vestnik*, 2008, no. 3, pp. 305–309 (in Russian).
- Voda – kosmicheskoe yavlenie* [Water – space phenomenon]. Moscow: RAEN, 2002, 427 p (in Russian).
- Karyakin A. V., Krivetsova G. A., Soboleva N. V. Structural studies of water on the infrared spectra. *DAN SSSR*, 1975, vol. 221, no. 5, pp. 1096–1099 (in Russian).
- Martynyuk V. S. To the question of synchronizing action of the magnetic fields of infra-low frequencies on biological objects. *Biofizika*, 1992, vol. 37, is. 4, pp. 669–673 (in Russian).
- Laptev B. I., Sidorenko G. N., Gorlenko N. P., et al. Modern electrophysical methods of researches of structure of water and aqueous solutions. *Voda i ekologiya: problemy i resheniya*, 2014, no. 3, pp. 21–32 (in Russian).
- Byk S. Sh., Makogon Yu. F., Fomina V. I. *Gazovye gidraty* [Gas hydrates]. Moscow: Khimiya, 1980, 288 p (in Russian).
- Klassen V. I., Krylov O. T., Lazareva G. G. *O vliyaniy primesey gazov na magnitnuyu obrabotku vodnykh sistem* [On the influence of impurity gases on the magnetic treatment of water systems]. Cherkassy, 1982, 11 p. Dep. v ONIITEKhim, no. 270 khp-D81 (in Russian).
- Klassen V. I., Shafeev R. Sh., Khazhinskaya G. N., et al. On the influence of magnetic water treatment on the concentration of oxygen in it. *DAN SSSR*, 1970, vol. 190, no. 6, pp. 1391–1392 (in Russian).
- Bondarenko N. F., Gak E. Z. Change the properties of natural waters in magnetic fields. *Dokl. VASKhNIL*, 1979, no. 5, pp. 36–39 (in Russian).
- Sarkisov Yu. S., Vereshchagin V. I., Smirnov A. P., et al. Use of regularities of geochemical processes in technologies of artificial materials. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2009, vol. 16, no. 3, pp. 28–31 (in Russian).
- Lur'e Yu. Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook on analytical chemistry]. Moscow: Khimiya, 1971, 456 p (in Russian).
- Laptev B. I., Sidorenko G. N., Gorlenko N. P., et al. Evaluation of the structure of water and aqueous solutions of sodium chloride using the dielectrometry and resonance method. *Vestnik Tomskogo gosudarstvennogo arkhitekturno-stroitel'nogo universiteta*, 2013, no. 2, pp. 235–244 (in Russian).
- Laptev B. I., Sidorenko G. N., Gorlenko N. P., et al. Evaluation of changes in the structure of aqueous solutions in near-wall layer using the dielectrometry and resonance methods. *Vodoochistka. Vodopodgotovka. Vodosnabzhenie*, 2015, no. 4, pp. 20–25 (in Russian).
- Gorlenko N. P., Laptev B. I., Sarkisov Yu. S., et al. Influence of electromagnetic fields on the properties of mixing liquid of cement systems. *Perspektivnye materialy v stroitel'stve i tekhnike: Materialy Mezhdunar. nauch. konf. molodykh uchenykh*. Tomsk, 2014, pp. 137–145 (in Russian).