

## ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОСКОПИЯ ДИСПЕРСНОЙ ФАЗЫ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ

Яхно Т.А., Богданов С.А., Санин А.Г., Яхно В.Г.

ФИЦ Институт прикладной физики РАН

ул. Ульянова, 46, г. Нижний Новгород, 603950, РФ; e-mail: yakhta13@gmail.com

Поступила в редакцию 08.07.2022. DOI: 10.29039/rusjbpс.2022.0478

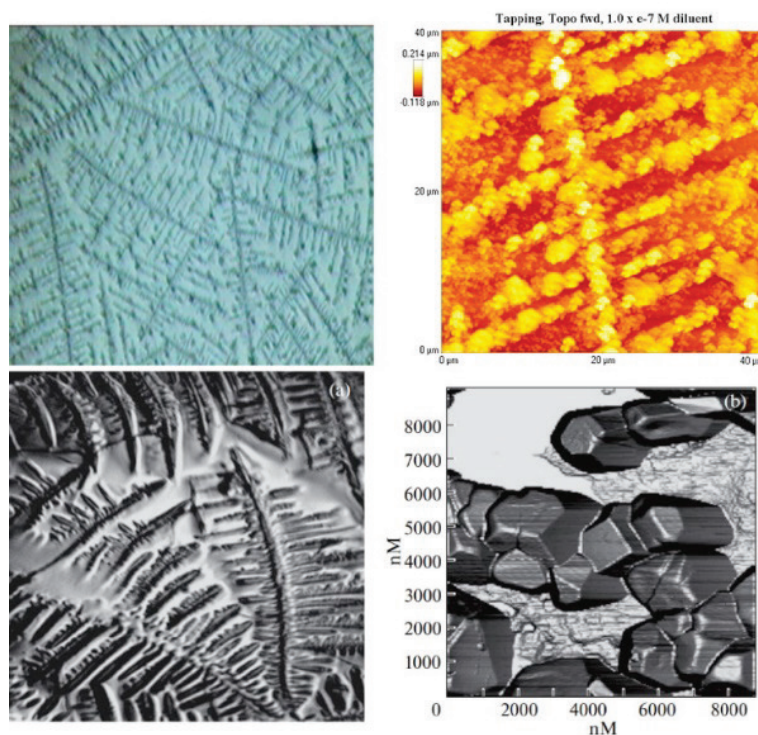
**Аннотация.** Данная статья продолжает цикл работ авторов по исследованию дисперсной фазы воды с помощью оптического микроскопа. Ранее было обнаружено, что каждая единица дисперсной фазы представляет собой микрокристалл NaCl, окруженный толстым слоем гидратной воды, предохраняющей его от растворения. При испарении свободной воды со стеклянной поверхности осмотическое давление в остатках воды повышается, что ведет к диссоциации гидратных оболочек и контакту соли с водой. После полного испарения на стеклянной подложке остаются крупные кристаллы NaCl и гелеобразная неиспаряющаяся вода. Использование сканирующего электронного микроскопа позволило выявить ряд деталей, неизвестных ранее: образование мелких кристаллов хлорида натрия на поверхности дисперсной фазы воды и рост кристаллов на тяжках гелеобразной воды. По мнению авторов, значительная часть NaCl в высокоомной воде находится в виде кристаллов внутри дисперсной фазы, что проявляется после испарения свободной воды. Обсуждаются версии других авторов, наблюдавших «стабильные водные кластеры» в серийно разведенных растворах.

**Ключевые слова:** *микроструктуры воды, дисперсная фаза, осадок после испарения, кристаллизация NaCl.*

Присутствие микрочастиц неизвестного происхождения в объеме воды, в том числе, высокой степени очистки (бидистиллированной, деионизированной), было продемонстрировано неоднократно с помощью разных методов физического анализа, упомянутых, в частности, в обзоре [1]. Визуализация «стабильных водных кластеров» размером от десятков нанометров до миллиметра в высохшем осадке сверхчистой воды при сверхвысоком разведении NaCl ( $10^{-7}$  М) была впервые осуществлена с помощью трансмиссионного электронного микроскопа (ТЭМ) и атомно-силового микроскопа (АСМ) в 1996 году [2]. Впоследствии с помощью этой же техники в осадке воды сверхвысокого разведения был выявлен целый набор гелеобразных водных кластеров: стержни, двойные спирали, шары, петли [3], составленные из шаровых структур диаметром в десятки нанометров. Авторы полагают, что «стабильные водные кластеры» являются формой мягкой материи, близкой по структуре к EZ [4]. Критический анализ данных [2,3] представлен в обзоре [5]. Было показано также [6], что сильно серийно разведенные растворы, независимо от того, включают ли они органические соли, амфифильные или липофильные вещества, спонтанно образуют кластеры от 100 до 300 нм с поверхностным потенциалом от -2 до -20 мВ. При защите растворов от внешних электромагнитных полей пермаллоевым экраном кластеры не образуются [7]. Группа авторов [8-11] разработала способ получения стабильных водных структур путем длительного повторного возмущения определенного объема высокочистой воды гидрофильными объектами (пластины нафтона, целлофан, производные целлюлозы, и т.д.). После этого физико-химические свойства используемой воды изменялись качественно сходным образом и приближались к физико-химическим свойствам EZ. Лиофилизация такой воды приводила к образованию твердотельного осадка. Наше мнение относительно данного способа и оценки его результатов изложено в обзоре [1]. Существует также представление о водных структурах как о конструкциях из нанопузырьков газа [12]. Необходимо отметить, что участие внешних электромагнитных полей в организации водных структур – когерентных доменов – очень популярно среди современных исследователей [13].

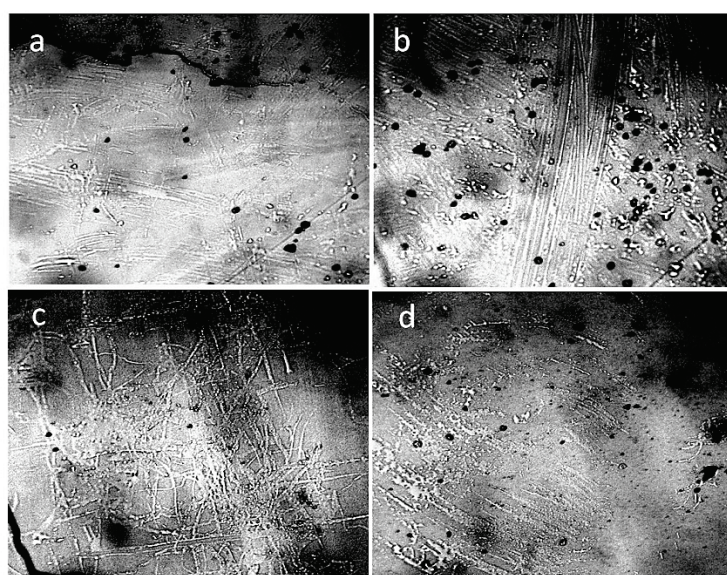
Рассмотрим некоторые результаты нашей работы и сравним их с перечисленными выше. Исследование тонкого слоя дистиллированной воды (~ 8 мкм) через оптический микроскоп позволило обнаружить в ней присутствие микрочастиц дисперсной фазы (ДФ) – прозрачных сферических элементов диаметром ~ 10 мкм с темной частицей в центре [14]. Микрочастицы объединялись в агрегаты размером до нескольких сотен микрометров. Как показали наши исследования, центральная структурообразующая частица представляет собой микрокристалл хлорида натрия, а окружающая его сфера – жидкокристаллическую оболочку гидратной воды. Состав, физические свойства и вероятное происхождение ДФ воды обсуждается в работах [14,15]. Там же предложена динамика фазовых переходов в высыхающих тонких пленках воды с образованием крупных кристаллов хлорида натрия. Крупные скопления кристаллического NaCl можно было наблюдать при высыхании и растрескивании толстого слоя (~1 мм) дисперсной фазы дистиллированной воды, заключенной в препарате между предметным и покровным стеклами [16].

Присутствие крупных кристаллов хлорида натрия в осадках высокоомной дистиллированной воды могло говорить только о том, что эта соль присутствовала в растворе не в виде ионов, а в виде молекул. Неужели этот феномен наблюдали только мы? Возвращаясь к работе [2], мы обратили внимание на фотографию высохшей капли солевого раствора при сверхвысоком разведении сверхчистой водой:  $10^{-7}$  М NaCl (рис. 1, верхний ряд).



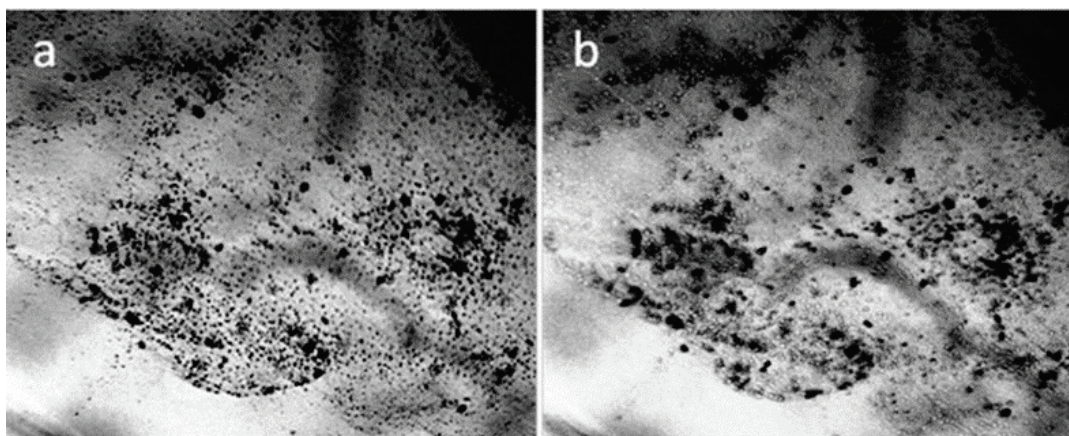
**Рисунок 1.** Верхний ряд – иллюстрации из статьи [2]: рельеф, видимый под обычным световым микроскопом (слева) и атомно-силовым микроскопом (справа). Нижний ряд – иллюстрации из статьи [17]: слева – картина, видимая под обычным световым микроскопом (кристаллизация NaCl при высыхании капли белково-солевого раствора); справа – кристаллы NaCl из фрактальных кластеров левого рисунка, видимые под атомно-силовым микроскопом

Авторы работы полагают, что фрактальные кластеры, образовавшиеся при этом, представлены кластерами воды. Приводим цитату [2, с. 2]: «Все горизонтальные линии пересекаются с вертикальной линией под углом  $102^\circ$ . Это тот же самый угол, который образуют два атома водорода, взаимодействующие с атомом кислорода в молекуле воды. Можно было бы заключить, что это могло быть случайным, но авторы предполагают, что это проявление закона масштабирования». Мы не можем согласиться с этим утверждением, поскольку при большем увеличении изображения видно, что фрактальные кластеры, растущие в высыхающих каплях, представлены кристаллами NaCl (рис. 1, нижний ряд). Значит, опять этот загадочный хлорид натрия где-то прятался, а проявился только при испарении свободной воды. Вот и в предыдущей нашей работе [18] после испарения дистиллированной воды со стеклянной поверхности при комнатных условиях остаются крупные кристаллы соли



**Рисунок 2.** Осадок на стекле после испарения свободной воды со стеклянной поверхности под оптическим микроскопом (разные поля зрения). Видны тяжи неиспаряющейся гелеобразной воды и кристаллы NaCl (темные точки). На рисунке (b) виден след от деревянной зубочистки, деформировавший гелеобразные отложения [18]. Ширина каждого кадра – 3 мм





**Рисунок 3.** Фрагмент осадка ДФ дистиллированной воды на дне чашки Петри под оптическим микроскопом: а – в обычном режиме просмотра; б – при изменении фокусного расстояния объектива. Видны крупные монокристаллы (темные образования) и растущие микрокристаллы соли (б, белые точки), высота которых превышает среднюю высоту препарата (см. [15]). Микрофото. Ширина каждого кадра 3 мм [18]

и тяжи неиспаряющейся гелеобразной воды (рис. 2). В редких островках ДФ при изменении фокусного расстояния можно видеть возвышающиеся над структурами белые точки: кристаллы NaCl? (рис. 3).

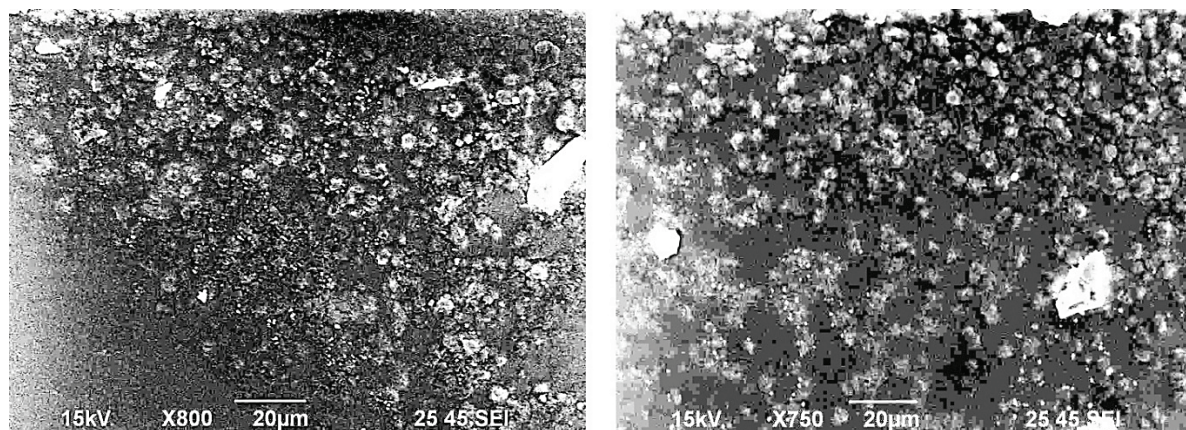
Подтвердить или опровергнуть наши предположения о том, где скрывается молекулярный NaCl, находясь в высокоомной дистиллированной воде, можно было только проведя дополнительные исследования с помощью электронной микроскопии.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках данной темы мы работали с дистиллированной водой ГОСТ 6709-72 (рН 6,6 удельная электропроводность 5 мкСм/см). Небольшой объем воды (~20 мкл) помещали на поверхность нового предметного стекла ApexLab, предварительно промытого в дистиллированной воде, и оставляли для испарения при комнатных условиях в защищенном от пыли пластмассовом коробе. На следующий день препараты извлекали и просматривали через оптический микроскоп Levenhuk с видеокамерой, сопряженной с компьютером, при помощи программы TourView, отмечая участки, предназначенные для исследования под сканирующим электронным микроскопом JEOL JSM – 6390 LA (СЭМ). Предметом наших интересов были скопления ДФ и кристаллы NaCl. На рисунке 4 показано скопление ДФ в виде небольших шариков с более темной центральной частью и мелкие кристаллы соли.

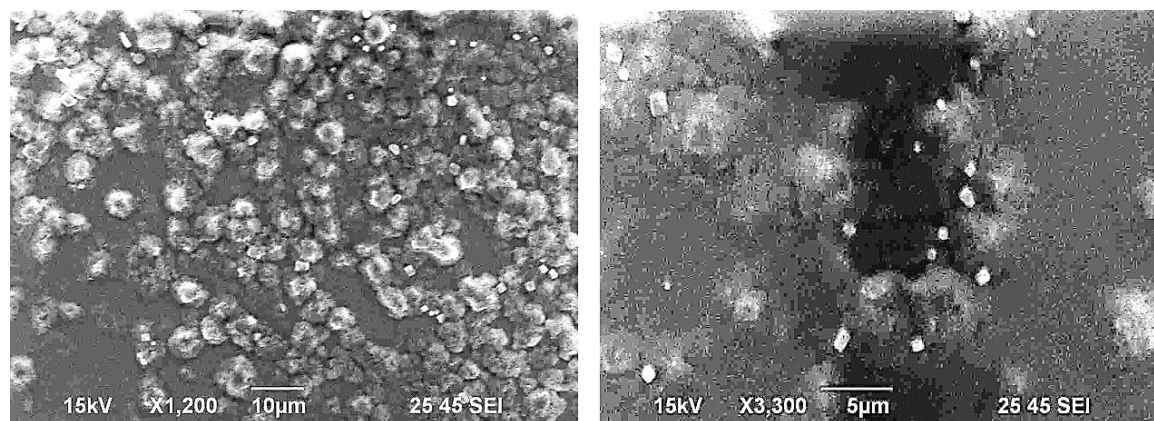
При большем увеличении микроскопа можно убедиться, что кристаллы соли формируются на поверхности ДФ (рис. 5).

В настоящее время классическая теория кристаллизации минералов из растворов активно пересматривается [19-23]. Согласно результатам моделирования [22,23], поведение растворенного NaCl в воде зависит от концентрации ионов. С увеличением концентрации NaCl поведение растворенных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  трансформируется из диспергированного в агрегированное состояние в воде. Агрегатам присущи гидрофобные свойства, что значительно снижает порог кристаллизации [23]. Происходит образование докритических жидкоподобных (аморфных) кластеров – предзародышей. На втором этапе происходит трансформация



**Рисунок 4.** Дисперсная фаза воды под СЭМ. Слева – ДФ в «облаке» крошечных кристаллов соли; справа – компактное расположение кристаллов соли (левый участок кадра) над расплавляющимися участками ДФ (см. [15])





**Рисунок 5.** ДФ воды и кристаллы NaCl при большем увеличении: скопления мелких кристаллов расположены на поверхности ДФ

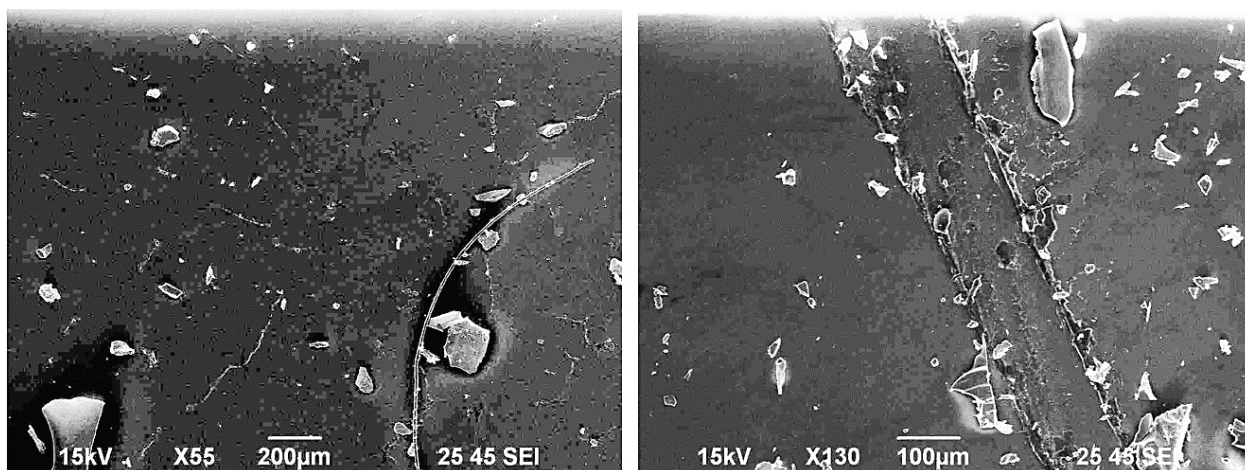
предзародыша в зародыш [19]. Наши данные говорят о том, что ДФ также может являться активным участником фазовых переходов NaCl, наблюдаемых в растворе.

Во-первых, испарение свободной воды сопровождается повышением осмотического давления в оставшемся объеме жидкости, что приводит к началу расплавления гидратных оболочек [14,15] и частичному обнажению содержащихся внутри них микрокристаллов соли. На представленных здесь фотографиях видно, что верхняя часть элементов ДФ покрыта мелкими кристаллами NaCl. Кроме того, можно наблюдать более крупные кристаллы поверх слоя ДФ. Структура и свойства гидратных оболочек соответствуют структуре и свойствам EZ [4,8-11]. По свидетельству авторов [24], EZ имеет губчатое строение, где стенки губки представлены плотной высокоструктурированной водной фазой, а ячейки заполнены обычной водой. Подобно гидрогелю [25], такая структура обладает большой впитывающей способностью. По мере испарения свободной воды, вода, заключенная в гидратных оболочках, испаряется медленнее. Этот факт следует учитывать при рассмотрении динамики фазовых переходов в рассматриваемой системе.

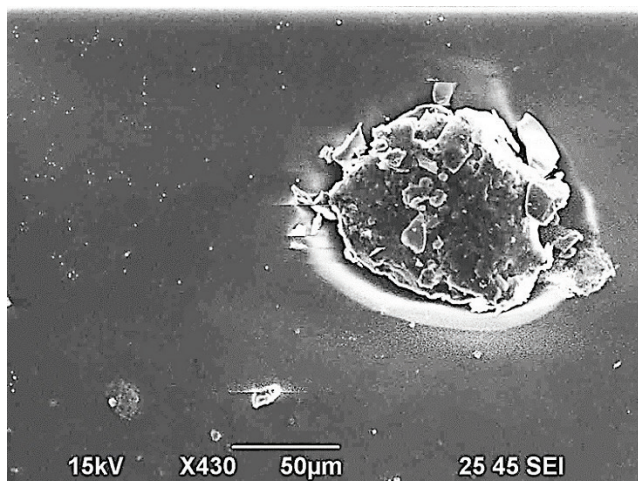
Что касается тяжелой неиспаряющейся гелеобразной воды, то при рассмотрении под СЭМ становится заметным включение в них мелких кристаллических образований, которые способны к росту и разрушению данных структур (рис. 6). Если тяжи состоят из EZ, то растущие на них солевые структуры «вытягивают» содержащуюся в них свободную воду, что приводит к нарушению целостности данных тяжей.

Наряду с классическими кубическими кристаллами NaCl в препаратах встречались кристаллы, образованные по неклассическому типу: микро-наноблочным способом [19]. Пример такого типа кристалла представлен на рисунке 7.

Проведенное электронномикроскопическое исследование и анализ литературы дают основание полагать, что многие данные о «стабильных водных структурах», накопленные к настоящему времени, требуют пересмотра. Так, фрактальные кластеры в высыхающих каплях образованы не водой [2], а хлоридом натрия, которого теоретически не могло быть при таком высоком разведении. Получение таких структур не требует никаких предварительных манипуляций с водой [2,3,6-11], поскольку эти структуры присутствуют в ней изначально. Изоляция растворов от внешних электромагнитных полей пермаллоевым экраном, по нашим данным [26], никак не сказывается на их структуре и динамике. Наиболее важным направлением дальнейших исследований считаем выяснение механизма взаимодействия хлорида натрия (в ионном и кристаллическом виде) с обычной и структурированной (EZ) водой.



**Рисунок 6.** Гелеобразные тяжи неиспаряющейся воды с прорастающими из них кристаллами NaCl



**Рисунок 7.** Пример неклассической кристаллизации NaCl при испарении свободной воды со стеклянной поверхности

Работа профинансирована Министерством науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ИПФ РАН, проект № 0030-2021-0014.

#### Список литературы / References:

1. Yakhno T.A., Yakhno V.G. Water as a Microdispersed System. Water “Activation” Mechanism. Water Phases at Room Conditions. *WATER SPECIAL EDITION: Evidence of Water Structure*, 2022, doi: 10.14294/WATER.2021.S2.
2. Lo S.Y., Geng X., Gann D. Evidence for the existence of stable-water-clusters at room temperature and normal pressure. *Phys. Lett.*, 2009, vol. 373, pp. 3872-3876, doi: 10.1016/j.physleta.2009.08.061.
3. Lo A., Cardarella J., Turner J., Lo S.Y. A soft matter state of water and the structures it forms. *Forum on Immunopathological Diseases and Therapeutics*, 2012, vol. 3, no. 3-4, pp. 237-252, doi: 10.1615/ForumImmunDisTher.2013007847.
4. Pollack G. *The fourth phase of water: beyond solid, liquid, and vapor*. Seattle, WA: Ebner and Sons Publishers, 2013, 320 p.
5. Ho M.W. Large supramolecular water clusters caught on camera – A Review. *Water*, 2014, doi: 10.14294/WATER.2013.12.
6. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Kiseleva Y.V., Konovalov A.I. Properties of supramolecular nanoassociates formed in aqueous solutions of biologically active compounds in low or ultra-low concentrations. *Doklady Physical Chemistry*, 2009, vol. 428, pp. 196-200.
7. Ryzhkina I.S., Murtazina L.I., Konovalov A.I. Action of the external electromagnetic field is the condition of nanoassociate formation in highly diluted aqueous solutions. *Doklady Physical Chemistry*, 2011, vol. 440, pp. 201-204.
8. Elia V., Ausanio G., De Ninno A., Gentile F., Germano R., Napoli E., Niccoli M. Experimental evidence of stable aggregates of water at room temperature and normal pressure after iterative contact with a Nafion® polymer membrane. *WATER*, 2013, vol. 5, pp. 16-26, doi: 10.14294/WATER.2013.4.
9. Elia V., Germano R., Napoli E. Permanent dissipative structures in water: the matrix of life? Experimental evidences and their quantum origin. *Curr. Top Med. Chem.*, 2015, vol. 15, pp. 559-71.
10. Elia V., Napoli E., Germano R., Oliva R., Roviello V., Niccoli M., Amoresano A., Naviglio D., Ciaravolo M., Trifuoggi M., Yinnon T.A. New chemical-physical properties of water after iterative procedure using hydrophilic polymers: The case of paper filter. *J. Mol. Liq.*, 2019, vol. 296, e111808.
11. Elia V., Napoli E., Germano R., Roviello V., Oliva R., Niccoli V., Amoresano A., Toscanesi M., Trifuoggi M., Fabozzi A., Yinnon T.A. Water perturbed by cellophane: comparison of its physicochemical properties with those of water perturbed with cotton wool or Nafion. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2021, vol. 146, pp. 2073-2088, doi: 10.1007/s10973-020-10185-0.
12. James R.T., Seddon and Detlef Lohse. Nanobubbles and micropancakes: gaseous domains on immersed substrates. *J. Phys. Condens. Matter*, 2011, vol. 23, pp. 22.
13. Del Giudice E., Vitiello G. Role of the electromagnetic field in the formation of domains in the process of symmetry-breaking phase transitions. *Phys. Rev. A.*, 2006, vol. 74, e022105, pp. 1-9.
14. Yakhno T., Yakhno V.A. study of structural organization of water and aqueous solutions by means of optical microscopy. *Crystals*, 2019, vol. 9, no. 1, pp. 52, doi: 10.3390/cryst9010052.
15. Yakhno T., Drozdov M., Yakhno V. Giant Water Clusters: Where Are They From? *Int. J. Mol. Sci.* 2019, vol. 20, pp. 158, doi: 10.3390/ijms20071582.
16. Яхно Т.А., Яхно В.Г. Физико-химическая эволюция дисперсной фазы воды при ее высыхании. *Актуальные вопросы биологической физики и химии*, 2019, т. 4, № 1, с. 9-16. [Yakhno T.A., Yakhno V.G. Physico-chemical evolution of the dispersed phase of water during its drying. *Topical issues of Biological Physics and Chemistry*, 2019, vol. 4, no. 1, pp. 9-16. (In Russ.)]



17. Yakhno T.A. Sodium chloride crystallization from drying drops of albumin-salt solutions with different albumin concentrations. *Technical Physics*, 2015, vol. 60, no. 11, pp. 1601-1608.
18. Yakhno T., Sanin A., Yakhno V. Microstructure of water sediments on hydrophilic surfaces. *World Journal of Condensed Matter Physics*, 2022, preprint: <https://arxiv.org/abs/2205.10542>.
19. Асхабов А.М. Предзародышевые кластеры и неклассическое кристаллообразование. *Записки российского минералогического общества*, 2019, ч. CXLVII, № 6. [Askhabov A.M. Pre-germinal clusters and non-classical crystal formation. *Notes of the Russian Mineralogical Society*, 2019, Part CXLVII, no. 6, doi: 10.30695/zrmo/2019.1486.00. (In Russ.)]
20. Линников О.Д. Механизм формирования осадка при спонтанной кристаллизации солей из пересыщенных водных растворов. *Усп. хим.*, 2014, т. 83, № 4, с. 343-364. [Linnikov O.D. The mechanism of sediment formation during spontaneous crystallization of salts from supersaturated aqueous solutions. *Russian Chem. Reviews*, 2014, vol. 83, no. 4, pp. 343-364, doi: 10.1070/RC2014v083n04ABEH004399. (In Russ.)]
21. Cölfen H. Nonclassical Nucleation and Crystallization. *Crystals*, 2020, vol. 10, no. 61, doi: 10.3390/cryst10020061.
22. Jiang H., Debenedetti P.G., Panagiotopoulos A.Z. Nucleation in aqueous NaCl solutions shifts from 1-step to 2-step mechanism on crossing the spinodal. *J. Chem. Phys.*, 2019, vol. 150, pp. 124502, doi: 10.1063/1.5084248.
23. Sun Q., Cui S., Zhang M. Homogeneous Nucleation Mechanism of NaCl in Aqueous Solutions. *Crystals*, 2020, vol. 10, no. 107, doi: 10.3390/cryst10020107.
24. Hwang S.G., Hong J.K., Sharma A., Pollack G.H., Bahng G. Exclusion zone and heterogeneous water structure at ambient temperature. *PLoS ONE*, 2018, vol. 13, no. 4, e0195057, doi: 10.1371/journal.pone.0195057.
25. Chang S., Jensen K.H., Kim W. Dynamics of water imbibition through hydrogel-coated capillary tubes. *Phys. Rev. Fluids*, 2022, vol. 7, e064301, doi: 10.1103/PhysRevFluids.7.064301.
26. Яхно Т.А., Яхно В.Г. «Феномен капли кофе» и его временные флуктуации. Автономные колебательные процессы в коллоидных жидкостях. *ЖТФ*, 2017, т. 87, № 3, с. 323-330. [Yakhno T.A., Yakhno V.G. "The phenomenon of a drop of coffee" and its temporal fluctuations. Autonomous oscillatory processes in colloidal liquids. *ZhTF*, 2017, vol. 87, no. 3, pp. 323-330. (In Russ.)]

## ELECTRON MICROSCOPY OF THE DISPERSED PHASE OF DISTILLED WATER

Yakhno T.A., Bogdanov S.A., Sanin A.G., Yakhno V.G.

FRC Institute of Applied Physics of the Russian Academy of Sciences

Ulyanov str. 46, Nizhny Novgorod, 603950, Russia; e-mail: yakhta13@gmail.com

Received 08.07.2022. DOI: 10.29039/rusjbpс.2022.0478

**Abstract.** This article continues a series of works by the authors on the study of the dispersed phase of water using an optical microscope. Previously, it was found that each unit of the dispersed phase is a NaCl microcrystal surrounded by a thick layer of water of hydration, which prevents its dissolution. When free water evaporates from the glass surface, the osmotic pressure in the remaining water increases, which leads to the dissociation of hydration shells and contact of the salt with water. After complete evaporation, large NaCl crystals and gel-like non-evaporating water remain on the glass substrate. The use of a scanning electron microscope made it possible to reveal a number of previously unknown details: the formation of small crystals of sodium chloride on the surface of the dispersed phase of water and the growth of crystals on filaments of gel-like water. According to the authors, a significant part of NaCl in high-resistivity water is in the form of crystals inside the dispersed phase, which manifests itself after the evaporation of free water. The versions of other authors who observed "stable water clusters" in serially diluted solutions are discussed.

**Key words:** water microstructures, dispersed phase, sediment after evaporation, crystallization of NaCl.