ХОЛОДНАЯ ВОДА КАК ВАЖНЫЙ ОБЪЕКТ ГИДРОСФЕРЫ БАЙКАЛЬСКОЙ АЗИИ

Бордонский Г.С.

*Институт природных ресурсов, экологии и криологии СО РАН, г. Чита, Россия
lgc255@mail.ru*

COLD WATER AS AN IMPORTANT OBJECT OF THE BAIKAL ASIAN HYDROSPHERE

Bordonsky G.S.

Institute of Natural Resources, Ecology and Cryology SB RAS, Chita, Russia

Выделен особый объект гидросферы Байкальской Азии – холодная вода. Она определяется по температурному интервалу от +4 °C до -70 °C, где имеет место аномалия воды, заключающаяся в уменьшении ее плотности при понижении температуры. В этой области наблюдаются наиболее яркие аномалии термодинамических характеристик, например, существование второй критической точки перехода жидкость-жидкость при температуре около -60 °C и давлении ~100 МПа. Кроме крупных водоемов, таких как оз. Байкал, значительные объемы холодной метастабильной объемной воды содержатся в пористых средах, определяя физико-химические процессы в природных объектах.

Ключевые слова: холодная вода, термодинамические аномалии, физико-химические процессы

A special object of the hydrosphere of Baikal Asia, cold water, has been identified. It is determined by the temperature range from +4 °C to -70 °C, where there is water anomaly, resulting in a decrease in its density when the temperature decreases. In this region, the most striking anomalies of thermodynamic characteristics are observed, for example, the existence of a second critical point of the liquid-liquid transition at a temperature of about -60 °C and a pressure of ~100 MPa. In addition to large bodies of water such as Lake Baikal, significant volumes of cold metastable bulk water are contained in porous media, determining physical and chemical processes in natural objects.

Key word: cold water, thermodynamic anomalies, physical and chemical processes

Природная специфика Байкальской Азии и сопредельных территорий связана с резко континентальным климатом. Прежде всего, это отражается на гидрологических особенностях региона, в котором вода длительное время находится при температурах ниже 0 °C, а атмосферный воздух имеет низкое значение относительной влажности.

В недавних работах в области физико-химии объемной воды [1; 8] было обращено внимание на ее яркие аномалии в интервале температур (Т): +4 °C...-70 °C. Для такого объекта был предложен специальный термин «холодная вода» для выделения ее особого состояния. Границы выделенного интервала определяются особенностью термодинамических свойств воды, а именно, аномальной зависимостью плотности от температуры (рис. 1). Причем, выше 0 °C вода находится в стабильном состоянии, а ниже этой температуры – в метастабильном (для давления 0,1 МПа).

Холодная вода составляет значительную массу всей воды в регионах с резко континентальным климатом, так как переохлажденная вода находится в почвах, грунтах, растительности и в других пористых дисперсных средах, в том числе искусственного происхождения. На первый взгляд может показаться, что эта аномалия воды (из известных более 70 аномалий [6]) не является особо интересной. Однако она генетически связана с особой аномалией воды – второй ее критической точкой фазового перехода жидкость-жидкость LLCР (liquid-liquid critical point). Эта точка была обнаружена при компьютерном моделировании при температуре вблизи -50 °C...-60 °C и давлении ~ 100 МПа (рис. 2). Кроме того, она косвенно проявилась во многих экспериментах. В этой точке в фазовом пространстве давление-температура сосуществует два вида жидкости LDL (вода низкой плотности) и HDL (вода высокой плотности). Причем в однородной области холодной воды из LLCР исходит линия Видома – locus повышенных флуктуаций энтропии и плотности. Линии Видома вблизи нулевого давления соответствует температура -45 °C. Эта особая точка была обнаружена при измерениях теплоемкости при постоянном давлении в области температур 0 °C...-30 °C [4] по резкому возрастанию величины и ее аппроксимации на более низкие температуры. Аналогичное поведение было обнаружено для дру-

гих термодинамических величин: изотермической сжимаемости, коэффициенту объемного расширения и некоторым другим величинам [4], а также для диэлектрической проницаемости [7]. Зависимости этих физических величин (A_i) напоминают поведение в сингулярной точке (с температурой T_0): $A_i \propto |T - T_0|^{-j}$, j – параметр со значением порядка единицы.

Рис. 1. Зависимость плотности объемной воды от температуры с двумя экстремумами при $+4^\circ\text{C}$ и $\sim -70^\circ\text{C}$ (для давления 0,1 МПа).

Штриховая линия – зависимость для «нормальной» жидкости. Аномальная область – сплошная линия со штриховкой.

Рис. 2. Фазовая диаграмма холодной воды в области второй критической точки (LLCP) перехода жидкость-жидкость, W – линия Видома, в области где жидкость макроскопически однородна.

Серым цветом в однородной области выделено: I – преобладание кластеров LDL, II – кластеров HDL

Был также предложен сценарий без сингулярности, в котором также имеют место флуктуации величин на линии Видома, где A_i достигает повышенного, но конечного значения. В настоящее время большинство исследователей склоняется к сценарию существования LLCP, в соответствии с экспериментами [11; 13].

Особенность структуры холодной воды в областях I и II (рис. 2) является то, что вода в них представляет собой динамическую смесь кластеров LDL и HDL, содержащих тетраэдрически упорядоченные молекул воды LDL и HDL, которые взаимно превращаются и перестраиваются на пикосекундных временах. Это представление возникло в результате многочисленных работ по компьютерному моделированию структуры воды [9; 10; 12]. Виды воды в областях I и II не могут быть разделены в пространстве, в отличие от областей фазовой диаграммы, расположенных при более высоких давлениях, чем LLCP.

Существование линии Видома приводит к представлению о возможном изменении скорости физико-химических превращений с участием объемной воды [3]. Такая возможность появляется для воды, находящейся в капиллярах нанометровых размеров, где наблюдается ее значительное переохлаждение (в настоящее время отсутствуют другие эффективные методики получения глубоко переохлажденной воды). Может показаться, что из-за того, что линия Видома расположена по температуре ниже -45°C (рис. 2), такие условия представляются редкими вблизи земной поверхности. Вместе с тем, в [2] было отмечено, что в пористых телах с цилиндрическими пораами нанометровых диаметров возникает значительное отрицательное давление, при котором на линии Видома термодинамическая температура может достигать положительных значений (рис. 3).

Таким образом, представляется важным изучение физико-химических характеристик холодной воды, как одного из объектов Байкальской Азии, в крупных водоемах, например, оз. Байкал, при температуре ниже $+4^\circ\text{C}$, где могут проявиться гидродинамические и иные аномалии. Кроме того, имеются значительные запасы незамерзающей объемной метастабильной поровой воды, которая интересна с точки зрения воздействия на протекание химических превращений, в том числе биологических процессов. Громадные территории с холодной водой представляют собой природные физико-химические реакторы, которые еще не рассматривались с точки зрения активизации в них процессов структурной трансформации из-за аномалий свойств жидкой воды.

Рис. 3. Линия Видома (W) объемной метастабильной воды в области положительных и отрицательных давлений.

Штриховая линия (S) отделяет область стабильной и переохлажденной метастабильной жидкой воды. HN – отмечена линия гомогенной нуклеации, ниже которой по температуре в экспериментах до 2014 г. было невозможно переохладить воду. Адаптировано из [1, 5].

Список литературы

1. Анисимов М. А. Холодная и переохлажденная вода как необычный сверхкритический флюид // Сверхкритические флюиды: Теория и практика. 2012. Т. 7. № 2. С. 19-37.
2. Бордонский Г. С. Особенности физических характеристик воды вблизи нуля градусов Цельсия // Ученые записки Забайкальского государственного университета. 2020. Т. 15. № 3. С. 85-93.
3. Бордонский Г. С., Гурулев А. А. О физико-химических превращениях с участием воды вблизи температуры -45°C // Конденсированные среды и межфазные границы. 2019. Т. 21. № 4. С. 478-489.
4. Bridde J. W., Holten V., Anisimov M. A. Behavior of supercooled aqueous solution stemming from hidden liquid-liquid transition in water // Journal of Chemical Physics. 2014, Vol. 141, Iss. 7, P. 074504-1/10. DOI: 10.1063/1.4892972
5. Caupin F. Escaping the no man's land: Recent experiments on metastable liquid water // Journal of Non-Crystalline Solids. 2015, Vol. 407, pp. 441-448.
6. Chaplin M. Water structure and science. URL: <http://www.lsbu.ac.uk/water/chaplin.html> (дата обращения: 26.02.2020).
7. Fedichev P. O., Menshikov L. I., Bordonskiy G. S., Orlov A. O. Experimental evidence of the ferroelectric nature of the λ -point transition in liquid water // Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters. 2011, Vol. 94, № 5, pp. 401-405. <https://doi.org/10.1134/S002136401117005X>
8. Gallo P., Amann-Winke K., Angell C. A., Anisimov M. A., Caupin F., Chakravarty C., Lascaris E., Loerting T., Panagiotopoulos A. Z., Russo J., Sellberg J. A., Stanley H. E., Tanaka H., Vega C., Xu L., Pettersson L. G. M. Water: A Tale of Two Liquids // Chemical Review. 2016, Vol. 116, pp. 7463–7500.
9. Holten V., Limmer D. T., Molinero V., Anisimov M. A. Nature of the anomalies in the supercooled liquid state of the mW model of water // Journal of Chemical Physics. 2013, Vol. 138, Iss. 17, P. 174501.
10. Johari G. P., Teixeira J. Thermodynamic Analysis of the Two-Liquid Model for Anomalies of Water, HDL–LDL Fluctuations, and Liquid–Liquid Transition // Journal of Physical Chemistry B. 2015, Vol. 119, Iss. 44, pp. 14210–14220.
11. Kim K. H., Späh A., Pathak H., Perakis F., Mariedah D., Amann-Winkel K., Sellberg J. A., Lee J. H., Kim S., Park J., Nam K. H., Katayama T., Nilsson A. Maxima in the thermodynamic response and correlation functions of deeply supercooled water // Science. 2017, Vol. 358, Iss. 6370, pp. 1589-1593.
12. Martelli F. Unravelling the contribution of local structures to the anomalies of water: The synergistic action of several factors // Journal of Chemical Physics. 2019, Vol. 150, Iss. 9, P. 094506. DOI: 10.1063/1.5087471
13. Sellberg J. A., Huang C., McQueen T. A., Loh N. D., Laksmono H., Schlesinger D., Sierra R. G., Nordlund D., Hampton C. Y., Starodub D., DePonte D. P., Beye M., Chen C., Martin A. V., Barty A., Wikfeldt K. T., Weiss T. M., Caronna C., Feldkamp J., Skinner L. B., Seibert M. M., Messerschmidt M., Williams G. J., Boutet S., Pettersson L. G., Bogan M. J., Nilsson A. Ultrafast X-ray probing of water structure below the homogeneous ice nucleation temperature // Nature. 2014, Vol. 19, Iss. 510, pp. 381-384.