

Концентрационные потоки. 230 лет в кристаллогенетической повестке

А. М. Асхабов

Институт геологии ФИЦ Коми НЦ УрО РАН, Сыктывкар, askhabov@geo.komisc.ru

Кратко изложена история открытия и изучения концентрационных потоков, сопровождающих рост и растворение кристаллов в растворах. Указывается на разнообразные кристаллогенетические следствия, связанные с концентрационными потоками (изменение механизмов транспорта вещества к растущему кристаллу, различия в росте верхних и нижних граней, искажение формы кристалла, возникновение вокруг кристалла наряду с диффузионным гидродинамического пограничного слоя и др.). Особо анализируется явление концентрационной дифференциации (расслоения) раствора, которое происходит под воздействием концентрационных потоков. Определены критериальные условия дифференциации раствора при росте кристаллов.

Ключевые слова: *рост и растворение кристаллов, концентрационные потоки, дифференциация раствора в процессе роста кристалла, голографические и теневые методы наблюдения концентрационных потоков*

Concentration flows. 230 years in the crystallogenic agenda

A. M. Askhabov

Institute of Geology FRC Komi SC UB RAS, Syktyvkar

We briefly outlined the history of discovery and study of concentration flows accompanying the growth and dissolution of crystals in solutions. Various crystallogenic consequences associated with concentration flows (changes in the mechanisms of transport of matter to the growing crystal, differences in the growth of the upper and lower faces, distortion of crystal shape, occurrence of hydrodynamic boundary layer around a crystal together with the diffusion layer, etc.) were described. The phenomenon of concentration differentiation (stratification) of the solution under the influence of concentration flows was especially analyzed. The criteria conditions for differentiation of the solution during crystal growth were determined.

Keywords: *Growth and dissolution of crystals, concentration flows, differentiation of solution during crystal growth, holographic and shadow methods for observing concentration flows*

Введение

Этой работой автор начинает серию публикаций, посвященных выдающимся открытиям и знаменательным датам в истории кристаллографии и кристаллогенезиса. В первом очерке речь идет о наблюдении концентрационных потоков — феноменальном явлении, которое можно наблюдать при росте и растворении кристаллов в растворах и которое имеет ряд очень важных для кристаллообразования следствий.

Концентрационные потоки при росте и растворении кристаллов

Большинству из нас это явление хорошо известно по описанию в известном учебнике по кристаллографии Г. М. Попова и И. И. Шафрановского (1972). Суть его там описывается следующим образом: «При удачном освещении раствора с растущими в нем кристаллами можно обнаружить струйки, поднимающиеся от кристаллов к поверхности раствора (рис. 1, а). Эти струйки называются концентрационными потоками. Причины их возникновения заключаются в следующем. Соприкасаясь с растущим кристаллом, пересыщенный раствор частично отдаёт ему избыток растворенного вещества. При этом концентрация раствора

в пограничной с кристаллом зоне («дворике кристаллизации») уменьшается. Уменьшение концентрации может быть связано также с выделением тепла, в большинстве случаев имеющем место при кристаллизации. Все это уменьшает плотность раствора в дворике кристаллизации по сравнению с остальным раствором. Уменьшение плотности вызывает появление восходящих струек (рис. 1, а). Аналогичные концентраци-

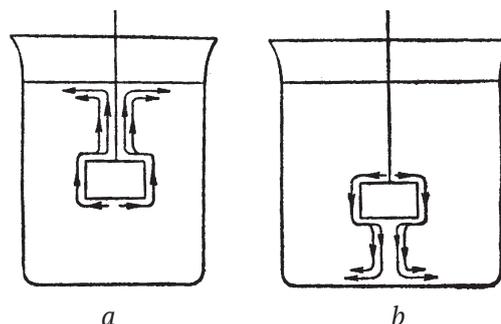


Рис. 1. Концентрационные потоки в случае растущего (а) и растворяющегося (б) кристалла (по: Попов, Шафрановский, 1972)

Fig. 1. Concentration flows in the case of growing (a) and dissolving (b) crystals (according to Popov, Shafranovsky, 1972)

онные потоки наблюдаются при растворении кристаллов. Однако в этом случае струйки направлены сверху вниз благодаря большей плотности их по сравнению с окружающим недосыщенным раствором (рис. 1, b)» (Попов, Шафрановский, 1972, с. 23, 24). Это весьма полное описание природы и механизма возникновения концентрационных потоков.

В том или ином виде указание на концентрационные потоки, сопровождающие рост и растворение кристаллов, имеется практически во всех сводках по кристаллизации, опубликованных в XX веке. Само же открытие концентрационных потоков произошло более двухсот лет назад, в конце XVIII века. Часто открытие концентрационных потоков приписывается немецкому кристаллографу О. Леманну (1855—1922), у которого действительно имеется близкое к современному описание концентрационных потоков: «Менее концентрированный и нагретый раствор вблизи кристалла стремится вверх благодаря своему меньшему удельному весу и замещается притекающим снизу более холодным и концентрированным раствором» (Lehmann, 1877, с. 474). Однако первооткрывателем концентрационных потоков заслуженно считается выдающийся петербургский академик Т. Е. Ловиц (1757—1804) (рис. 2), кото-



Рис. 2. Т. Е. Ловиц (1757—1804)

Fig. 2. T. E. Lowitz (1757—1804)

рый описал их на десятилетия раньше (в 1798 г.)^{*} как «внутреннее движение», возникающее при кристаллизации из жидкости (Ловиц, 1955). Как пишет И. И. Шафрановский в своей книге, посвященной истории кристаллографии в России (1962), «нельзя не поразиться замечательной зоркости ученого, позволившей ему открыть это малозаметное, трудно улавливаемое на глаз, но чрезвычайно важное явление» (с. 186). Т. Е. Ловиц первым связал это явление с растущими кристаллами. Для него было ясно, что причина возникающего «внутреннего движения» раствора неотделима от кристаллизационного процесса.

Приоритет Т. Е. Ловица в открытии концентрационных потоков невозможно подвергнуть сомнению.

^{*} Речь идет о статье Т. Е. Ловица «Изложение новых наблюдений над кристаллизацией солей, а также нового изобретения, касающегося образования солями правильных кристаллов», опубликованной в 1798 году, которая была представлена им ещё 10 июня 1794 г. Таким образом, в этом году открытию концентрационных потоков исполняется 230 лет.

Он не только описал, но и глубоко понимал роль и значение наблюдаемого им движения, привлекал его для объяснения и ряда других явлений, связанных с кристаллизацией. Обнаруженные им «сии простым глазом видимые струи» (концентрационные потоки), сопровождающие кристаллизацию из растворов, оказались важным фактором кристаллообразования и ключом к пониманию многих явлений, связанных с процессами кристаллизации вещества в растворах.

Отдавая должное Т. Е. Ловицу, необходимо отметить, что открытие концентрационных потоков не было его единственным кристаллогенетическим достижением. Он автор многих впечатляющих открытий. Его работы по кристаллизации и смежным вопросам химии заслуживают того, чтобы им был посвящен отдельный очерк. По тем временам многие из его опытов по кристаллизации носили пионерский характер. В частности, Т. Е. Ловиц первым выделил в кристаллизационном процессе две стадии, первая из которых связана с зарождением собственно кристалла («первых зачатков» — по Ловицу), а вторая — с его дальнейшим ростом. Установил важные для кристаллообразования явления пересыщения или переохлаждения раствора, а также существования критических значений переохлаждения раствора, при достижении которых начинается «стремительное» кристаллообразование. Кроме того, Т. Е. Ловиц — автор метода выращивания кристаллов на затравках, ставшего уже в наше время главным методом получения кристаллов крупных размеров. В его работах мы находим также идеи использования формы кристалла для идентификации вещества (построения кристалломорфологического определителя вещества (минералов — как бы сказали современные минералоги). Возможно, Т. Е. Ловиц был первым, кто начал изготавливать восковые модели кристаллов. Большая коллекция из почти пяти сотен моделей была подарена им Московскому университету, а часть коллекции оставалась в Медико-хирургической академии (Scherer, 1820). С сожалением нельзя не отметить, что выдающиеся открытия Т. Е. Ловица почти целое столетие были в забвении, а его самого ещё в начале XX века называли забытым физикохимиком (Вальден, 1919). Безусловно, возникший через много лет после него интерес к феномену концентрационных потоков способствовал тому, что имя Т. Е. Ловица заняло подобающее место в истории отечественной науки. А его утверждение: «Образование кристаллов есть неоспоримо самое привлекательное и удивительное, но притом доселе ещё неизъяснимое действие природы» (Ловиц, 1955, с. 222) — звучит актуально и сегодня. И. И. Шафрановский писал, что имя Ловица «должно быть поставлено в один ряд с наиболее выдающимися в истории кристаллографии» (Шафрановский, Попов, 1962, с. 79).

После открытий Т. Е. Ловица игнорировать концентрационные потоки, постоянно сопровождающие рост и растворение кристаллов, было невозможно. Становилось понятно, что это важный фактор кристаллообразования, имеющий много разнообразных следствий, касающихся кинетики роста и формы кристалла. Естественно, концентрационные потоки привлекли пристальное внимание не только исследователей процессов кристаллизации. Кроме упомянутого нами выше О. Леманна, существенный вклад в понимание причин и следствий возникновения концентрацион-



ных потоков внёс Д. Л. Франкенгейм (1860). Образование потоков он связывал с тем, что диффузия в растворе протекает медленно и не может компенсировать происходящие при росте кристалла концентрационные изменения.

На конец XIX века приходятся выдающиеся работы Г. В. Вульфа (1863—1925) (рис. 3), который первым



Рис. 3. Г. В. Вульф (1863—1925)

Fig. 3. G. W. Wolf (1863—1925)

предпринял попытки систематического экспериментального изучения концентрационных потоков. Свою мотивацию Г. В. Вульф описывает следующим образом: «Сознавая всю важность влияния концентрационных потоков на рост кристаллов, я счёл за необходимое исследовать их ближе. Я считал себя не вправе ограничиться одними соображениями относительно способа возникновения и распространения этих потоков и их влияния на рост кристаллов, как бы просты ни казались эти соображения в данном случае. Я полагаю, что будет целесообразным непосредственно наблюдать и изучить эти потоки, и если возможно, то запечатлеть их с помощью фотографии» (Вульф, 1952, с. 24). Ему удалось это сделать впечатляющим образом. Замечательные фотоснимки, визуально демонстрирующие концентрационные потоки от растущего кристалла, из его докторской диссертации «К вопросу о скоростях роста и растворения кристаллических граней», законченной в 1894 г.* и опубликованной в 1895 в «Варшавских университетских известиях», приведены на рис. 4. Первая глава диссертации как раз была посвящена именно концентрационным потокам. Она начинается словами, в которых впервые отмечается активная роль кристалла в ростовом процессе: «При изучении роста кристаллов нельзя рассматривать кристаллы отдельно от среды, в которой он образуется. Среда эта обыкновенно более или менее жидка и текуча, и в ней под влиянием разнообразных причин могут возникать движения, так или иначе влияющие на перемещение вещества, отлагающегося на кристалле. Но не все исследователи ясно сознавали, что растущий кристалл сам есть источник возмущений, устранить которые нельзя, не прекратив самого роста кристалла» (Там же, с. 21). Концентрационные потоки, вызванные растущим кристаллом, являются таким возмущением в среде, которое наряду с диффузией обеспечивает доставку вещества к кристаллу. Мысли Г. В. Вульфа о том, что нельзя рост

* Т. е. 130 лет назад. Это ещё одна знаменательная дата в истории изучения концентрационных потоков.

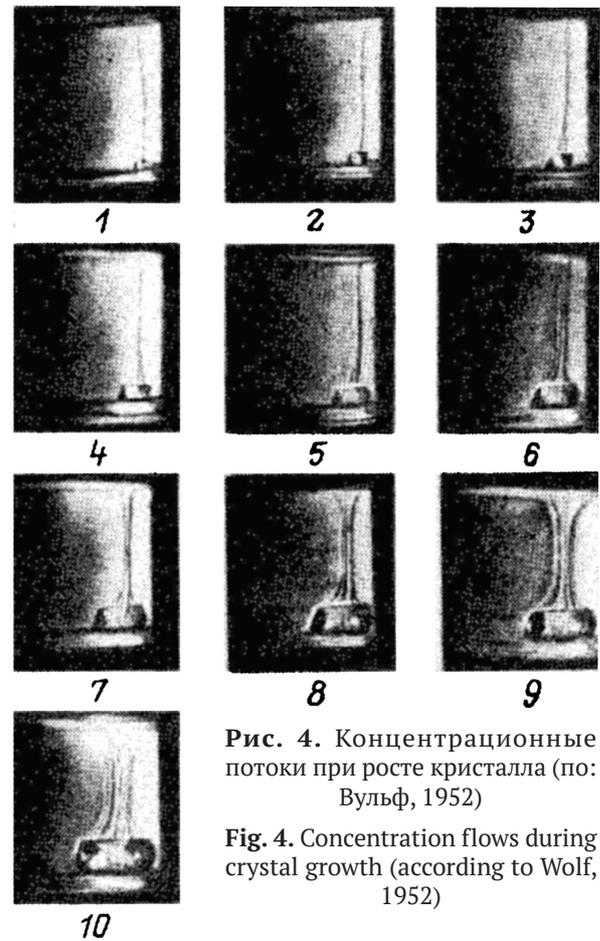


Рис. 4. Концентрационные потоки при росте кристалла (по: Вульф, 1952)

Fig. 4. Concentration flows during crystal growth (according to Wolf, 1952)

кристалла рассматривать вне связи со средой, что растущий кристалл может быть ответственен за ряд сопровождающих рост эффектов, в том числе и за появление концентрационных потоков, имела серьезные последствия для развития учения о росте кристаллов и практики искусственного их выращивания. Безусловно, выдающимся достижением Г. В. Вульфа является и разработка специального метода выращивания кристаллов, исключая влияние отрицательных эффектов концентрационных потоков (метод вращающихся кристаллизаторов). На решение этих же задач были направлены и появившиеся затем многочисленные варианты так называемых динамических методов выращивания кристаллов.

После Вульфа концентрационные потоки на длительное время выпали из кристаллогенетической повестки, это, правда, не означает, что исследователи в дальнейшем совершенно игнорировали их. Упоминаний было много, как в отдельных статьях, так и в больших монографиях по росту кристаллов. Но ничего принципиально нового ни в качественном, ни в количественном их описании установлено не было.

В этом плане нельзя не остановиться на статье А. М. Кузьмина, которая вышла под названием «Явление концентрационных потоков при кристаллизации» в 1958 году (Кузьмин, 1958). Это была обобщающая для своего времени работа, в которой достаточно полно излагалась история взглядов на концентрационные потоки, приводились новые экспериментальные данные. В этой работе впервые обсуждалась также роль концентрационных потоков в процессе массовой кристаллизации. В следующей статье (Кузьмин, 1963) он рас-

сма тривал также возможную роль концентрационных потоков на стадии кристаллизационной дифференциации магмы. В ней концентрационным потокам приписывалась роль одного из главных факторов, обуславливающих движение вещества как в самой магме, так и при выносе его из магмы. Однако тема не получила дальнейшего развития, хотя надо признать, что концентрационные потоки, безусловно, могут играть роль во многих процессах, связанных с образованием и ростом огромного числа кристаллов (как геологических, так и технологических).

Следует заметить, что желание А. М. Кузьмина вывести концентрационные потоки за пределы лабораторных кристаллизаторов в целом понятно, но оно оказалось преждевременным. Это же относится и к его попытке связать концентрационные потоки со структурой раствора (с наличием там гидратированных комплексов). В обоих случаях не хватало базовых экспериментальных данных. Возможно, к этим вопросам следует вернуться. Ещё один интересный факт: А. М. Кузьмин предлагал называть концентрационные потоки ловиц-вульфовскими потоками.

Новый этап изучения роли концентрационных потоков в росте и растворении кристаллов наступил в конце 70-х годов XX века и был связан с внедрением методов голографической интерферометрии в кристаллогенетические исследования. Наиболее масштабное это произошло в Сыктывкаре благодаря совместным усилиям сотрудников Института геологии Коми филиала АН СССР и Сыктывкарского госуниверситета (инициаторы — В. А. Петровский и В. П. Рузов, к которым ещё студентом был привлечен В. И. Ракин). Кроме чрезвычайно эффективной визуализации самих концентрационных потоков голографические методы позволяли получать не только качественную, но и количественную информацию о концентрационных потоках, об эволюции раствора под их воздействием. В результате был установлен ряд эффектов, связанных с поведением раствора на границе «кристалл—раствор» и в объеме раствора. Первые итоги исследования взаимодействия кристалла и среды в процессе роста кристаллов (по данным исследования методом голографической интерферометрии) изложены в пионерской работе этих авторов в 1979 году (Петровский, Рузов, Ракин, 1979). В последующем результаты исследований были ими опубликованы в отдельных монографиях (Петровский, 1983; Ракин, 1990).

Концентрационные потоки и концентрационная дифференциация раствора в процессе роста и растворения кристаллов

Пожалуй, наибольший интерес вызвало явление ростовой вертикальной дифференциации раствора в условиях возникновения концентрационных потоков. Суть его сводится к тому, что при росте кристалла над ним в растворе формируется зона с меньшей концентрацией, а при растворении зона с большей концентрацией формируется под кристаллом. Эти две зоны оказываются разделенными резким градиентом концентрации на уровне кристалла (рис. 5). В. А. Петровский назвал обнаруженное явление кристаллогенетическим расслоением раствора.

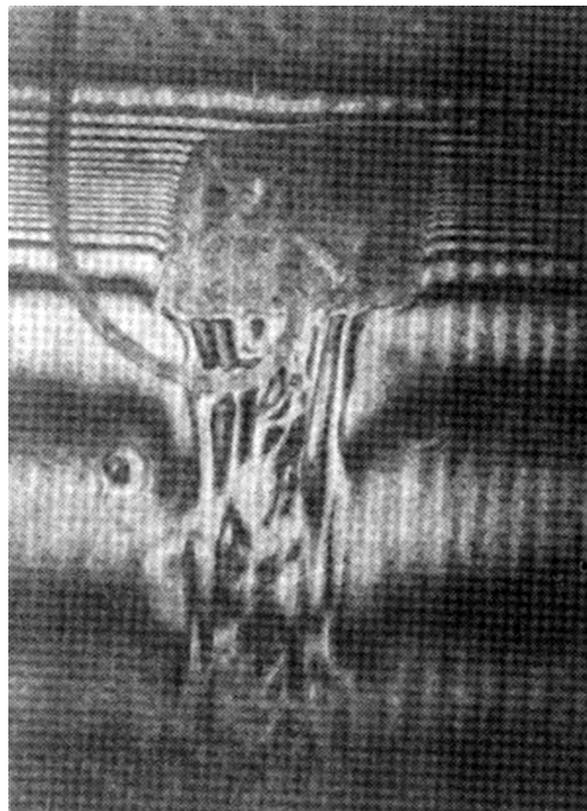


Рис. 5. Кристаллогенетическое расслоение раствора при растворении кристаллов. Голографическая интерферограмма (по: Асхабов, 1984)

Fig. 5. Crystallogenetic stratification of the solution. Holographic interferogram (according to Askhabov, 1984)

Надо отметить, что разговоры о вертикальной неоднородности раствора имеют давнюю историю. Первое упоминание об этом имеется у французского химикотехнолога Н. Леблана. Уже в начале XX века проф. П. А. Земятченский (1914) прямо назвал неоднородность раствора по вертикали «расслаиванием» раствора под воздействием силы тяжести. Механизм расслоения был расшифрован В. Н. Михеевым (1930), продолжившим эксперименты П. А. Земятченского. Тогда же впервые непосредственной причиной расслоения были названы концентрационные потоки, генерируемые растущими кристаллами. Интересно, что начальная стадия расслоения раствора в процессе роста кристаллов была зафиксирована ещё на знаменитых фотографиях Г. В. Вульфа (рис. 4), где концентрационные потоки визуализировались теньевым методом. Однако там не было речи ни о расслоении, ни об особом ростовом механизме стратификации раствора. Расслоение раствора как результат возникновения концентрационных потоков тем более не рассматривалось.

Довольно подробное обсуждение роли и значения концентрационных потоков в кристаллогенезисе, в эволюции системы «кристалл—среда» изложено ранее (Асхабов, 1984, 1993). Там же приводится количественная теория концентрационной дифференциации раствора в процессе роста кристалла. В частности, было показано, что первопричиной дифференциации раствора является возникновение градиента концентрации в пограничном слое, благодаря которому около кристалла и возникает гравитационная неустойчи-

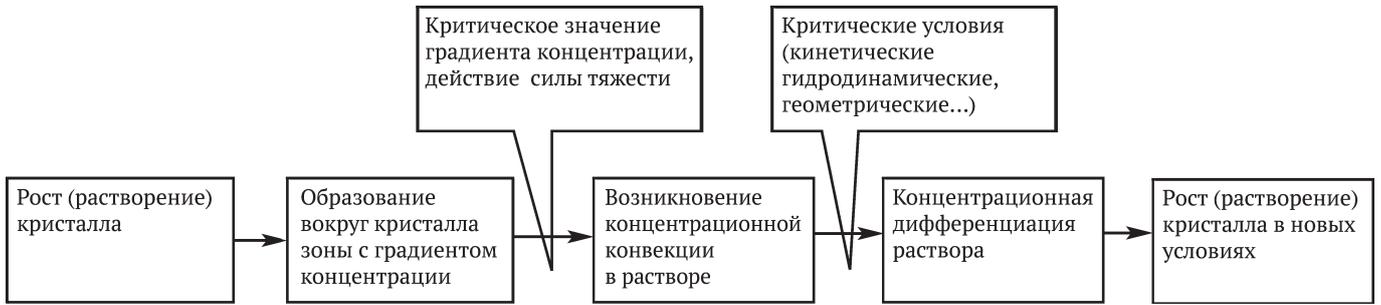


Рис. 6. Последовательность явлений концентрационной эволюции раствора в процессе роста или растворения кристаллов (по: Асхабов, 1993)

Fig. 6. The sequence of phenomena in the concentration evolution of a solution during the growth or dissolution of crystals (according to Askhabov, 1993)

вость и конвективное движение раствора, что в результате и приводит к его дифференциации. Причем реализация этих явлений требует достижения необходимых для этого критических условий (рис. 6).

Далее следует коротко остановиться на некоторых особенностях возникновения концентрационных потоков и условиях реализации феномена концентрационной эволюции раствора в процессе роста кристалла. В условиях гравитационной устойчивости раствора основным механизмом переноса вещества является диффузия, в то время как для образования градиентной зоны необходим конвективный перенос вещества. Когда возникает конвективное движение (концентрационный поток), идущее от кристалла, раствор в потоке постоянно обогащается по пути своего движения за счет диффузии из окружающего неподвижного раствора (рис. 7). Следовательно, необходимым условием возникновения дифференциации раствора в процессе роста кристалла является преобладание накопления в градиентной зоне обедненного (менее плотного) раствора над диффузионным выравниванием концентрации в потоке за счет диффузии. Для этого необходима достаточная интенсивность ростового процесса, что должно обеспечиваться соответствующим пересыщением. Очевидны и геометрические ограничения, необходимые для ре-

ализации феномена концентрационной дифференциации раствора: расстояние до верхнего уровня раствора должно быть меньше пути, на котором происходит полное выравнивание концентрации в концентрационном потоке, а поперечное сечение кристаллизатора должно быть сравнительно небольшим.

Теория концентрационной эволюции раствора в процессе роста кристалла (Асхабов, 1993) исходит из того, что на этапе образования градиентной зоны совокупность главных величин, от которых это зависит, связана следующим уравнением баланса вещества в формирующейся градиентной зоне:

$$\beta S_k \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_\delta \delta k Ra = D \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_g S + \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_z h S \frac{dh}{dt}, \quad (1)$$

где $\beta = \frac{\beta_i D}{D + \beta_i \delta}$ —

эффективное сопротивление росту кристалла в условиях смешанной кинетики, β_i — сопротивление поверхностной реакции (кинетический коэффициент), δ — толщина пограничного слоя, D — коэффициент диффузии, S_k — суммарная площадь растущей поверхности кристалла, S — площадь поперечного сечения кристаллизатора, h — протяженность градиентной зоны. Роль конвекции учитывается посредством критерия Рэлея:

$$Ra = \frac{g \alpha L^3 \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_\delta \cdot \delta}{\nu D},$$

где L — характерный размер кристалла, ν — кинематическая вязкость, α — коэффициент, характеризующий относительное изменение плотности при изменении концентрации. Коэффициент k введен из-за специфических особенностей конвекции в градиентных средах*. Из уравнения (1) следует, что скорость продвижения градиентной зоны к кристаллу определяется следующим выражением:

$$v = (Rak k Ra - 1) \frac{D}{h Pet}, \quad (2)$$

где Rak и Pet — введенные автором безразмерные критерии Ракина и Петровского.

* $\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_\delta, \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_g, \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_z$ — градиенты концентрации: в по-

граничном слое, на границе между градиентной и безградиентной зонами, в градиентной зоне соответственно.

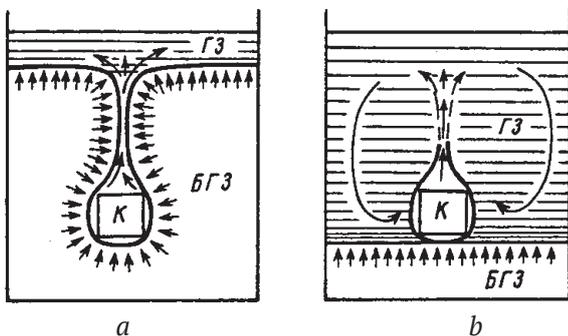


Рис. 7. Направления интенсивного массопереноса в процессе роста кристаллов на этапе образования градиентной зоны над кристаллом (а) и его стабилизации на уровне кристалла (б). Тонкими стрелками указаны направления движения концентрационных потоков. ГЗ — градиентная и БГЗ — безградиентная зоны (по: Асхабов, 1993)

Fig. 7. Direction of mass transfer during crystal growth at the stage of formation of a gradient zone above the crystal (a) and its stabilization at the crystal level (b). Thin arrows indicate directions of movement of concentration flows (according to Askhabov, 1993)

$$Rak = \frac{\beta S k \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{\delta}}{D S \left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{g}} \text{ и } Pet = \frac{\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right)_{z}}{\left(\frac{\partial c}{\partial y} \right)_{g}}. \quad (3)$$

Критерий Ракина представляет собой отношение массовых скоростей роста кристалла и диффузионного переноса вещества в градиентную зону, а критерий Петровского — отношение потоков вещества в градиентной зоне и через границу между зонами.

В результате из уравнения баланса получаем:

$$Rak \cdot k \cdot Ra - \frac{h}{D} \frac{dh}{dt} P = 1. \quad (4)$$

Величина dh/dt представляет собой скорость движения градиентной зоны. Если она равна 0, то выполняется условие: $Rak \cdot k \cdot Ra = 1$. Следовательно, движение градиентной зоны остановится при $Rak = 1/k \cdot Ra = 1$. Поскольку в реальных процессах градиентная зона, уже образовавшись, движется по направлению к кристаллу, то на этом этапе Rak всегда больше $1/k \cdot Ra$. Таким образом, $Rak \cdot k \cdot Ra > 1$ — это условие дифференциации раствора в процессе роста кристалла.

При малых пересыщениях раствора градиент концентрации в околокристалльном пространстве мал и сама возможность возникновения концентрационных потоков становится проблематичной. Действительно, в условиях антипараллельного ускорению силы тяжести градиента плотности раствор приходит в движение лишь тогда, когда этот градиент превосходит некоторое критическое значение, что связано с необходимостью преодоления сил вязкого трения и эффектов диффузии. Гравитационная потенциальная энергия, освобождающаяся при выталкивании менее плотного раствора, должна быть больше энергии диссипации. Вязкость раствора также является фактором, препятствующим конвективному движению раствора. Связь концентрационных потоков с интенсивностью ростового процесса и вязкостью раствора отмечалась ещё Т. Е. Ловицем и Г. В. Вульфом.

Очевидно, что концентрационные потоки не могут появиться в условиях отсутствия гравитации, например при росте кристаллов на орбитальных космических станциях*, тогда как в центробежных условиях повышенной гравитации эффекты концентрационной конвекции будут проявляться ещё ярче, чем в условиях обычной гравитации. Это означает, что концентрационные потоки представляют механизм действия гравитации на процессы кристаллизации. Это совершенно иной механизм действия гравитации, чем через возможную седиментационную дифференциацию и стратифицированное по размерам распределение строительных частиц в растворе.

С момента возникновения концентрационных потоков меняется концентрационное (диффузионное) по-

ле вокруг кристалла. Наряду с диффузионным формируется также гидродинамический пограничный слой. Растущая поверхность кристалла оказывается отделенной от основного неподвижного объема раствора динамическим слоем, градиент концентраций и поле скоростей в котором будут определять особенности монопереноса. Кинетически важным фактором становится изменение толщины пограничного слоя по направлению движения раствора. При этом происходит нарушение морфологической однородности рельефа грани по вертикали, с этим связано также смещение наиболее активных центров роста к нижним участкам граней и нередкое морфологическое вырождение верхних участков.

Следствием возникновения концентрационных потоков является диссимметризация кристаллообразующей среды и растущих кристаллов. Система «кристалл—среда» лишается горизонтальной плоскости симметрии. Инвариантность роста верхних и нижних граней кристалла нарушается. Причем это относится ко всем без исключения аспектам роста: кинетическим, морфологическим, анатомическим и связанным с ними особенностям строения и свойств формирующихся пирамид нарастания граней в кристаллах. Естественно, будут иметь место существенные различия в росте и строении разноориентированных по отношению к вектору силы тяжести граней кристаллов (известное явление гравитационного искажения формы кристаллов). Эта особенность носит общий характер, ее можно рассматривать как следствие универсального закона диссимметризации кристаллов, растущих в конвективно (гравитационно) подвижных средах в поле силы тяжести.

В феномене концентрационных потоков и концентрационной дифференциации раствора наиболее эффектно проявляется активное влияние кристалла на среду, его «дальнодействие». Удивительно, но факт — кристалл, поглощая вещество из непосредственного своего окружения благодаря концентрационным потокам, «осваивает» в первую очередь пространство с наибольшей потенциальной энергией, т. е. «вырабатывает» наиболее верхние части кристаллизационного объема. Растущий кристалл задает направление наиболее выгодной энергетической эволюции системы «кристалл—среда». При растворении кристалла, наоборот, происходит накопление вещества в нижних частях кристаллизатора. Создаваемое кристаллом состояние с вертикальным градиентом концентрации характеризуется наибольшей механической устойчивостью. Градиент концентрации (плотности) в растворе, в свою очередь, становится важным фактором эволюции кристаллов и кристаллообразующих сред не только в лабораторных, но и в природных условиях. Особенно в тех случаях, когда конвективные движения происходят в средах с градиентом плотности, или там, где возникает так называемая конвекция двойной диффузии.

Заключение

Подводя итог данному обзору развития представлений о концентрационных потоках, нужно отметить, что они являются важнейшим эндогенным фактором роста и растворения кристаллов в растворах, имеющим важные кинетические и морфолого-анатомические

* На самом деле из-за того, что орбитальные космические станции все же испытывают по разным причинам небольшие ускорения на околоземных орбитах, не исключено возникновение хотя бы и слабых концентрационных потоков. Интересно, что в растворе даже в отсутствие гравитации, как оказалось, возникает иной негравитационный тип конвекции, не связанный с ростом кристаллов (так называемая конвекция Марангони, или капиллярная конвекция).



следствия, который может проявиться в самых разнообразных геологических и технологических условиях кристаллизации. Автор считает необходимым констатировать некоторые ключевые факты приоритетного характера, касающиеся истории изучения и роли концентрационных потоков, и обратить внимание на отечественное происхождение этих фактов: 1) открытие концентрационных потоков принадлежит Т. Е. Ловицу (1798); 2) впервые концентрационные потоки были визуализированы Г. В. Вульфом (1895); 3) с концентрационными потоками связано явление дифференциации (расслоения) раствора в процессе роста и растворения кристаллов (Земятченский, 1914; Михеев, 1930); 4) прорывные исследования концентрационной дифференциации раствора с использованием методов голографической интерферометрии были проведены В. А. Петровским, В. П. Рузовым и В. И. Ракиным (1979); 5) количественная теория концентрационной эволюции раствора в системе «кристалл—среда» в процессе роста кристалла разработана А. М. Асхабовым (1993).

Работа выполнена в рамках государственного задания ИГ ФИЦ Коми НЦ УрО РАН.

Автор благодарен члену-корреспонденту РАН Ю. Б. Марину за внимательное прочтение рукописи и ценные замечания.

Литература/ References

- Асхабов А. М. Процессы и механизмы кристаллогенезиса. Л.: Наука, 1984. 168 с.
Askhabov A. M. Processes and mechanisms of crystallogenesis. Leningrad: Nauka, 1984, 168 p. (in Russian)
- Асхабов А. М. Кристаллогенезис и эволюция системы «кристалл—среда». СПб.: Наука, 1993. 154 с.
Askhabov A. M. Crystallogenesis and evolution of the “crystal-medium” system. St. Petersburg: Nauka, 1993, 154 p. (in Russian)
- Вальден П. И. Товий Ловиц — забытый физикохимик // Вальден П. Наука и жизнь. П., 1919. Ч. 2. С. 51—62.
Walden P. I. Tovius Lowitz is a forgotten physical chemist. In the book: Walden P. Science and Life, P2, 1919, Part 2, pp. 51—62. (in Russian)
- Вульф Г. В. Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М., 1952, 343 с.
Wolf G. V. Selected works on crystal physics and crystallography. Moscow, 1952, 343 p. (in Russian)
- Земятченский П. А. Этюды по кристаллогенезису. IV // Зап. АН. Сер. 8. 1914. Т. 33. № 5. 14 с.
Zemyatchensky P. A. Studies on crystallogenesis. IV. Proc. AS, ser. 8, 1914, V. 33, No. 5, 14 p. (in Russian)
- Кузьмин А. М. Явление концентрационных потоков при кристаллизации // Известия СО АН СССР. 1958. № 6. С. 10—25.
Kuzmin A. M. The phenomenon of concentration flows during crystallization. Proc. SB USSR AS, 1958, No. 6, pp. 10—25. (in Russian)
- Кузьмин А. М. Роль концентрационных потоков на стадии кристаллизационной дифференциации магмы // Известия Томского политехнического института, 1963. Т. 121. С. 42—46.
Kuzmin A. M. The role of concentration flows at the stage of crystallization differentiation of magma. Proceedings of the Tomsk Polytechnic Institute, 1963, V. 121, pp. 42—46. (in Russian)
- Ловиц Т. Е. Избранные труды по химии и химической технологии. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 612 с.
Lovitz T. E. Selected works on chemistry and chemical technology. Moscow: Publishing House of the USSR AS, 1955, 612 p. (in Russian)
- Михеев В. И. Причины расщепления пересыщенных растворов // Зап. ВМО. 1930. Ч. 59. С. 303—307.
Mikheev V. I. Causes of separation of supersaturated solutions. Proc. RMS, 1930, Part 59, pp. 303—307. (in Russian)
- Петровский В. А., Рузов В. П., Ракин В. И. Взаимодействие кристалла и среды (по данным исследования методом голографической интерферометрии. Сыктывкар, 1979, 47 с. (Научные доклады: Серия припринтов. Вып. 48).
Petrovsky V. A., Ruzov V. P., Rakin V. I. Interaction of crystal and environment (according to research using the holographic interferometry method). Series of preprints “Scientific Reports”, 48, Syktyvkar, 1979, 47 p. (in Russian)
- Петровский В. А. Рост кристаллов в гетерогенных растворах. Л., 1983, 144 с.
Petrovsky V. A. Crystal growth in heterogeneous solutions. Leningrad, 1983, 144 p. (in Russian)
- Попов Г. М., Шафрановский И. И. Кристаллография: Учебник для студентов геологических специальностей высших учебных заведений. Изд. 5-е. М.: Высшая школа, 1972. 352 с.
Popov G. M., Shafranovsky I. I. Crystallography. Ed. 5th. Textbook for students of geological specialties of higher educational institutions. Moscow, “Higher School”, 1972, 352 p. (in Russian)
- Ракин В. И. Голографометрия кристаллообразующих сред. Л., 1990. 90 с.
Rakin V. I. Holographometry of crystal-forming media. Leningrad, 1990. (in Russian)
- Фигуровский Н. А., Ушакова Н. Н. Товий Егорович Ловиц. М.: Наука, 1988. 185 с.
Figurovsky N. A., Ushakova N. N. Toviy Egorovich Lovitz. Moscow: Nauka, 1988, 185 p. (in Russian)
- Шафрановский И. И. История кристаллографии в России. М.; Л.: Изд-во АН СССР, 1962. 415 с.
Shafranovsky I. I. History of crystallography in Russia. Moscow, Leningrad: Publishing House of USSR AS, 1962, 415 p. (in Russian)
- Шафрановский И. И. История кристаллографии (с древнейших времен до начала XIX столетия). Л.: Наука, 1978. 297 с.
Shafranovsky I. I. History of crystallography (from ancient times to the beginning of the 19th century). Leningrad: Nauka, 1978, 297 p. (in Russian)
- Frankenheim D. L. Uber Entstehen und das Wachen der Krystalle/ Pogg. Ann. Phys., III, 1860, c.1.
Lehmann O. Ueber das Wachstum der Kristalle. — Z. Kristallogr. 1877, Bd 1, s. 453—496.
- Scherer A. Worte der Ezinnerung an das Leben und die Verdienste von Tobias Lowitz. St. Peterburg. 1820, s.1.

Поступила в редакцию / Received 22.03.2024