

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА МЕРЗЛЫХ ГРУНТОВ

УДК 551.322

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ОРТОТРОПНОГО РОСТА ЛЬДА ИЗ ПРЕСНОЙ И
МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЫ

В. Н. Голубев

Московский государственный ун-т им. М.В. Ломоносова, геогр. ф-т,
119992, ГСП-2, Москва, Ленинские горы, Россия

Согласно теории геометрического отбора при однонаправленном (ортотропном) росте кристаллических агрегатов преимущественное развитие должны иметь кристаллы, направление наибольшей скорости которых совпадает с направлением теплового потока. В ледяном покрове, формирующемся из морской и минерализованной воды или на водотоках, разрастание и выклинивание кристаллов происходит в строгом соответствии с законом геометрического отбора (преимущественный рост *A*-кристаллов и выклинивание *C*-кристаллов). В ледяном покрове пресных водоемов направленность разрастания и выклинивания в начале формирования покрова также соответствует закону геометрического отбора, но изменяется на противоположную при некоторой толщине покрова. Характер разрастания и выклинивания кристаллов определяется суперпозицией двух факторов: анизотропией скорости роста, обусловленной термодинамикой кластерного роста льда, и анизотропией теплопроводности льда. Первый фактор (более высокая скорость роста в направлении боковых осей $\langle A \rangle$) определяет направленность процесса при высоком переохлаждении воды, тогда как второй (более высокая теплопроводность в направлении оси $\langle C \rangle$) является ведущим при малом переохлаждении. В случае, когда переохлаждение воды у фронта кристаллизации сохраняется достаточно высоким, направленность разрастания и выклинивания кристаллов на стадии ортотропного роста не меняется и соответствует закону геометрического отбора. В случае формирования ледяного покрова на пресных водоемах возможны: 1) разрастание *A*-кристаллов при относительно высоких, более 1,0 К/см, градиентах температуры; 2) преимущественное развитие *C*-кристаллов при градиентах температуры менее 0,5 К/см; 3) смена характера выклинивания от первого варианта ко второму по мере роста ледяного покрова и уменьшения градиента температуры. В условиях умеренного климата наиболее характерен третий вариант, вследствие чего этап ортотропного роста кристаллов льда в пресной воде включает в себя две стадии: стадию разрастания *A*-кристаллов и стадию преимущественного роста *C*-кристаллов.

Замерзание воды, взаимостесненный рост, геометрический отбор, разрастание и выклинивание кристаллов, ориентация кристаллов льда

REGULARITIES OF ORTHOTROPIC ICE GROWTH FROM FRESH AND MINERALIZED WATER

V. N. Golubev

Moscow State University, Department of Geography, 119992, Moscow, GSP-2, Leninskiye Gory, Russia

According to the theory of geometrical selection, of preferred development on this stage are those crystals, the highest rate direction of which coincides with the heat flux direction, when the growth of crystal aggregates is one-dimensional (orthotropic). In the case of sea and mineralized water, congelation or ice formation on rivers an expansion and wedging out of crystals correlates strongly with the law of geometrical selection (preferred growth of *A*-crystals and wedging out of *B*-crystals). In the ice cover of fresh-water basins the direction of expansion and wedging out of crystals also correlates with the law of geometrical selection at the beginning of formation of ice cover, but changes to the opposite one at certain thickness of ice cover. This process is determined by superposition of two factors — anisotropy of growth rates and anisotropy of ice thermal conductivity. The former (the higher growth rate in the direction of lateral axes $\langle A \rangle$) determines crystal expansion and wedging out when the water is greatly supercooled, while the latter (higher thermal conductivity in the direction of axis $\langle C \rangle$) predominates in the situation of low supercooling. The expansion and wedging out of crystals at the stage of orthotropic growth remain stable and correspond to the law of geometrical selection when supercooling of water is strong enough at the crystallization front. Three variants of ice cover formation may occur in fresh basins: 1) expansion of *A*-crystals at relatively high temperature gradients (more than 1,0 K/cm); 2) preferred expansion of *C*-crystals at temperature gradients less than 0,5 K/cm; 3) transition from the first to the second variant while the ice thickness increases and the temperature gradient reduces. The third variant is more typical of fresh-water lakes in temperate climate zone. As a result of this, the stage of orthotropic growth of ice crystals in fresh water includes two phases: the phase of expansion of *A*-crystals and the phase of preferred expansion of *C*-crystals.

Freezing water, interhindered growth, geometrical selection, crystal expansion and wedging out, orientation of ice crystals

ВВЕДЕНИЕ

Рассматривая стадийность процесса льдообразования, П.А. Шумский [1955] охарактеризовал этап зарождения и роста изолированных кристаллов льда, вплоть до их срастания и формирования сомкнутого фронта кристаллизации, как стадию протокристаллизации. Этот этап формирования поверхностного слоя льда на водоемах или на твердых телах (например, на минеральных или органических частицах в водонасыщенных грунтах) характеризуется трехмерным разрастанием зародышевых кристаллов, возникших на активных центрах поверхности раздела [Голубев, 2002a]. После формирования сомкнутого фронта кристаллизации свободное развитие кристаллов льда в полупространстве жидкой фазы сменяется условиями однонаправленного роста, когда кристаллы могут расти лишь в направлении, перпендикулярном фронту, а присутствие соседних кристаллов ограничивает разрастание каждого из них в других направлениях. При взаимостесненном росте формируются удлиненные, столбчатые и призматические или волокнистые кристаллы, причем в общем случае их удлинение и расположение кристаллографических осей $\langle C \rangle$ не совпадают [Billia, Triverti, 1993]. Этап взаимостесненного, однонаправленного роста кристаллов свойственен практически всем проявлениям конжеляционного льдообразования в природе (формирование ледяного покрова водоемов, наледные явления, замерзание слоев талой воды над водоупорными горизонтами в снежно-фирновой и ледниковой толще, на верхней границе многолетнемерзлых грунтов и т. д.).

Теплоотвод от фронта кристаллизации на стадии взаимостесненного однонаправленного роста кристаллов осуществляется за счет теплопроводности через нарастающую толщину льда и внешнюю охлаждаемую поверхность либо за счет непрерывного или периодического поступления к фронту переохлажденной воды (течение воды, оседание переохлажденных капель). Теория геометрического отбора, предложенная А.В. Шубниковым [1935] и детально разработанная Г.Г. Лемлейном [1973], постулирует, что при однонаправленном (ортотропном) росте кристаллических агрегатов преимущественное развитие должны иметь кристаллы, у которых направление наибольшей скорости роста совпадает с направлением теплового потока. Кристаллы, ориентированные иным образом, должны постепенно выклиниваться. Разрастание одних и выклинивание других кристаллов, обусловленное различием ориентации и, соответственно, скоростей роста соседних кристаллов, может вести к возникновению некоторой преимущественной ориентации, отличающейся от средней ориентации кристаллов в поверхностном слое.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ
ОРТОТРОПНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ ЛЬДА

Зависимость скорости роста кристаллов льда v_i от переохлаждения воды на фронте кристаллизации ΔT определяется, согласно экспериментальным данным, выражением степенного вида [Fletcher, 1970; Hobbs, 1974]:

$$v_i = K (\Delta T)^n, \quad (1)$$

где $n > 1$ (рис. 1). Установлено также, что в исследованном диапазоне ΔT скорость роста в направлении осей $\langle A \rangle$ несколько превышает скорость роста в направлении оси $\langle C \rangle$ (см. рис. 1), вследствие чего хаотичная ориентация кристаллов, характерная для поверхностных слоев льда, должна, согласно теории геометрического отбора, постепенно преобразовываться в упорядоченную, с горизонтальным, параллельным поверхности замерзания расположением осей $\langle C \rangle$. Вместе с тем в ледяном покрове пресных водоемов и в других ледяных телах конжеляционного генезиса часто отмечается преимущественное развитие кристаллов с вертикальным расположением оси $\langle C \rangle$ [Молчанов, 1925; Вейнберг, 1940; Шумский, 1955; Савельев, 1963; Черепанов, 1968; Weeks, 1964; Muguruma, Kikuchi, 1964], что противоречит закону геометрического отбора.

С „аномальными“ случаями выклинивания столкнулся Е.Р. Паундер [1966] при росте мозаик

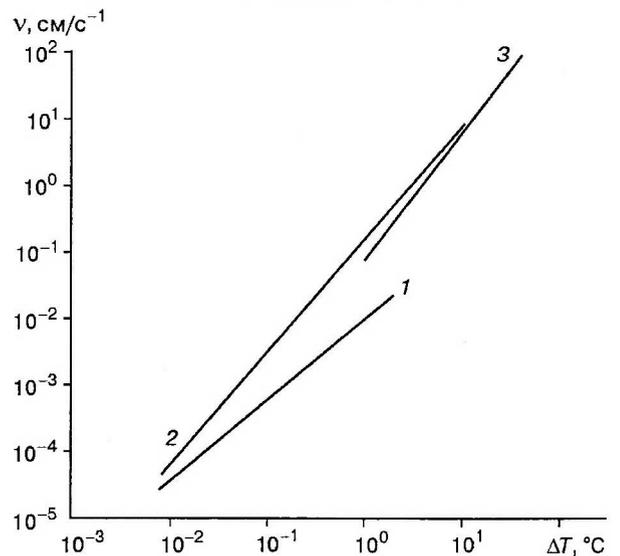


Рис. 1. Зависимость скорости роста льда v в направлении осей $\langle A \rangle$ и $\langle C \rangle$ от переохлаждения воды ΔT .

1 — рост дефектной базисной грани в стеклянном капилляре: $v_C = 0,01(\Delta T)^{1,2}$; 2 — рост по оси $\langle A \rangle$ в стеклянном капилляре $v_A = 0,16(\Delta T)^{1,7}$; 3 — свободный дендритный рост по оси $\langle A \rangle$ $v_A = 0,02(\Delta T)^{2,2}$, по данным П. Хоббса [Hobbs, 1974].

из А- и С-кристаллов льда, оси $\langle C \rangle$ которых ориентированы в первом случае параллельно, а во втором — перпендикулярно фронту кристаллизации. Преимущественный рост обычно имели А-кристаллы, но в ряде случаев происходило противоречащее закону геометрического отбора разрастание С-кристаллов, что послужило основанием для предположения о „некотором дополнительном факторе, определяющем, какие из кристаллов будут расти наиболее быстро“. Следует отметить, однако, что согласно приведенному описанию методики экспериментов, температура на внешней охлаждаемой поверхности растущей мозаики в экспериментах не была постоянной даже в пределах нескольких градусов, что могло вести к периодическому изменению скорости роста льда и даже к полному прекращению процесса кристаллизации.

Наши эксперименты по росту мозаик из различно ориентированных кристаллов льда были проведены при более строгом контроле термического режима ($\pm 0,5$ К). Температура на внешней, охлаждаемой поверхности мозаик была фиксированной и составляла в разных сериях экспериментов -15 , -8 и -3 °С. В ходе эксперимента скорость роста льда постепенно понижалась от 10^{-2} см/с до 10^{-6} см/с при изменении градиента температуры в ледяном покрытии от 2–7 до 0,1–0,05 К/см. Переохлаждение воды у фронта кристаллизации, согласно рис. 1, должно было составлять 10^{-3} – 10^{-1} К. Исследования строения образовавшегося льда показали, что в зависимости от градиента температуры при его изменении происходит разрастание либо А-кристаллов (градиенты более 1 К/см), либо С-кристаллов (градиенты менее 0,5 К/см). В образцах льда, формировавшегося при градиенте температуры 0,5–1,0 К/см (скорость роста — 10^{-5} – 10^{-4} см/с), поперечные размеры кристаллов практиче-

ски не изменялись, а границы между С- и А-кристаллами располагались перпендикулярно фронту кристаллизации и совпадали с направлением теплового потока.

Рост мозаики при постоянном температурном режиме на поверхности льда (-3 °С), т. е. в условиях постепенного уменьшения градиента температуры, сопровождался выклиниванием С-кристаллов на первых 3–4 см ледяного покрытия (рис. 2). Однако начиная с глубины 4–5 см выклинивание или разрастание различно ориентированных кристаллов практически прекращалось. Дальнейшее увеличение толщины мозаики вело к изменению характера выклинивания на обратный: С-кристаллы начинали разрастаться за счет А-кристаллов.

Близкая картина разрастания и выклинивания кристаллов обнаружена в озерном льду. В верхней части разреза до глубины 3–5 см происходило разрастание А-кристаллов и выклинивание С-кристаллов, но в дальнейшем направленность выклинивания менялась, и уже на глубине 10–12 см А-кристаллы практически выклинивались. На глубине 30 см участие в строении льда принимали лишь крупные кристаллы с вертикальной или почти вертикальной ориентацией осей $\langle C \rangle$. Градиент температуры во время формирования этого горизонта ледяного покрова составлял 0,1–0,2 К/см, а средняя скорость роста была равна $1,5 \cdot 10^{-5}$ см/с. В то же время в ледяном покрове реки характер выклинивания сохранялся неизменным, и наибольшее развитие в нижней части покрова получали А-кристаллы с ориентацией осей $\langle C \rangle$, параллельной поверхности замерзания. Аналогичные закономерности разрастания и выклинивания кристаллов описаны в работах [Молчанов, 1925; Шумский, 1955; Черепанов, 1968; Савельев, 1963; Weeks, 1964; Muguruma, Kikuchi, 1964].

Лед, образовавшийся из морской воды, состоит обычно волокнистыми или длиннопризматическими кристаллами, поперечное сечение которых изменяется от 0,3–0,5 см в верхней части ледяного покрова до нескольких сантиметров на глубине 100–200 см. Кристаллы морского льда обычно имеют пластинчатое строение с пластинками толщиной 0,5–1 мм, отделенными друг от друга пленками или сериями мельчайших (менее $5 \cdot 10^{-4}$ см) ячеек рассола. Пластинки ориентированы, как правило, перпендикулярно $\langle C \rangle$ -осям кристаллов, а взаимная разориентация их может достигать 3–5°. Характерной особенностью строения морского льда является однородная, параллельная поверхности замерзания, ориентация осей $\langle C \rangle$ [Савельев, 1963; Песчанский, 1967; Голубев, 1973; Weeks, 1964]. При выращивании льда из минерализованной воды (5–15 ‰) в лабораторных условиях уже на глубине 8–15 см формировалась преобладающая ориентация кристаллов, соответствующая за-

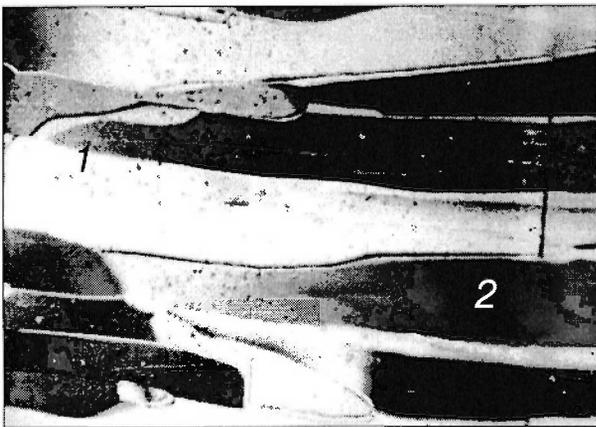


Рис. 2. Быстрое разрастание и выклинивание кристаллов при градиенте температуры 1,5 К/см (1) и слабое выклинивание при градиенте менее 0,6 К/см (2).

кону геометрического отбора, т. е. наибольшее развитие получали кристаллы с параллельной поверхности замерзания ориентацией осей $\langle C \rangle$.

Таким образом, при натуральных и лабораторных исследованиях неоднократно установлено, что в случае формирования льда из минерализованной и морской воды или в ледяном покрове на водотоках разрастание и выклинивание кристаллов происходит в строгом соответствии с законом геометрического отбора, тогда как в ледяном покрове пресных водоемов характер выклинивания при определенных условиях меняется на противоположный. Тем не менее в настоящее время не имеется в достаточной степени разработанного обоснования такого изменения направленности разрастания и выклинивания кристаллов.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ПОЛОЖЕНИЯ РАЗРАСТАНИЯ И ВЫКЛИНИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ПРИ ОРТОТРОПНОМ РОСТЕ

Изложенные сведения о разрастании и выклинивании кристаллов могут служить основанием для предположения об изменении соотношения между скоростями роста в основных кристаллографических направлениях $\langle A \rangle$ и $\langle C \rangle$ от $v_A > v_C$ до $v_A < v_C$ при уменьшении градиента температуры в ледяном теле. Вместе с тем ни один механизм роста кристаллов, в том числе и кластерный [Голубев, 1999, 2002a], не содержит в себе оснований для такого предположения.

Изменение термодинамического потенциала Гиббса при присоединении кластера к кристаллической грани включает в себя изменение химического потенциала $\Delta\mu$ молекул присоединяющегося кластера и поверхностной энергии системы кластер—кристалл:

$$\Delta F = \Delta\mu N + S_n \gamma_n + S_i \gamma_{ii} - S_{kl} \gamma_{kl}, \quad (2)$$

где N — число молекул в кластере, S_i — площадь срастания кластера с кристаллом, S_n — суммарная площадь n -х боковых граней присоединившегося кластера, S_{kl} — площадь поверхности кластера, γ_{ii} — средняя поверхностная энергия границ микроблоков в кристалле льда; γ_n — средняя поверхностная энергия n -х граней кристалла, γ_{kl} — средняя поверхностная энергия кластеров в воде.

Рост кристалла происходит при условии, что термодинамический потенциал системы кластер—кристалл убывает или остается неизменным, т. е. когда $\Delta F \leq 0$. В этом случае необходимое переохлаждение воды ΔT_i перед i -й гранью кристалла:

$$\Delta T_i \geq (T_0 V_0 / \lambda h_i) (\xi \gamma_{kl} - \psi \gamma_{ii} - \zeta \gamma_n), \quad (3)$$

где T_0 — температура фазового перехода, V_0 — единичный объем льда, λ — теплота фазового перехода на единицу объема, h_i — высота кристаллического

выроста, образующегося на i -й грани при присоединении кластера с характерным размером r_{kl} , $\xi \approx 6$ и ζ — соответственно геометрические параметры формы кластера и образующегося кристаллического выроста, ψ — показатель площади срастания кластера с кристаллом.

Уравнение (3) связывает критическое переохлаждение ΔT_i у фронта кристаллизации со средней свободной энергией боковых граней и со средней свободной энергией поверхности микроблоков. Последняя, являясь энергетическим показателем степени расогласования микроблоков в кристалле, характеризует, собственно, зависимость скорости роста данной грани от переохлаждения. Боковую поверхность при росте в направлении $[0001]$ образуют, в основном, грани $\{1\bar{1}00\}$ и $\{11\bar{2}0\}$, а при росте в направлении $[1\bar{1}00]$ — грани $\{0001\}$ и $\{11\bar{2}0\}$. В таблице приведены значения свободной энергии основных габитусных граней льда на границе раздела с воздухом γ_{ia} и с водой γ_{iw} и безразмерные значения поверхностной энергии, нормированные по величине поверхностной энергии базисной грани (γ_i / γ_{0001}).

Решая уравнение (3) относительно γ_{ii} , можно определить критические значения поверхностной энергии плоскости срастания, при которых становится возможным присоединение кластеров к растущей грани. При переохлаждении $\Delta T_i = 10^{-3}$ — 10^{-1} К значения γ_{ii} для разных граней кристалла составляют $(0,05$ — $0,40)\gamma_{0001}$, что соответствует 1 — 13 эрг/см². В уравнении (3) суммы значений поверхностной энергии, заключенные в скобки, в случае одинакового переохлаждения воды ΔT_i перед разными гранями должны быть равны, что позволяет оценить различие между значениями γ_{ii} для этих граней. В частности различие значений γ_{ii} для базисной $\{0001\}$ и призматической $\{1\bar{1}00\}$ граней может составлять в зависимости от переохлаждения воды: $\gamma_{ii(0001)} - \gamma_{ii(1100)} = 2$ — 8 эрг/см². Более высокие значения $\gamma_{ii(0001)}$ означают, что при одинаковом переохлаждении присоединение кластеров к призматической грани может происходить с большей разориентацией их квазирешетки относительно решетки кристалла, чем к базисной грани. Это предполагает более высокую скорость роста в

Свободная энергия основных габитусных граней льда на границе раздела с воздухом γ_{ia} и с водой γ_{iw} [Голубев, 1976, 1999]

Индекс грани	γ_{ia} , эрг/см ²	γ_{iw} , эрг/см ²	γ_i / γ_{0001}
{0001}	119	26	1,00
{1 $\bar{1}$ 00}	128	28	1,08
{11 $\bar{2}$ 0}	141	31	1,18
{1 $\bar{1}$ 01}	163	36	1,37

направлении [1100], т.е. в случае изотропии свойств кристаллической фазы или при переносе тепла кристаллизации через воду должно наблюдаться разрастание А-кристаллов и развитие кристаллов дисковидной формы при любом переохлаждении воды и любых значениях градиента температуры в ледяном теле. Исследования морфологии кристаллов внутриводного льда, образующихся в широком диапазоне переохлаждения воды [Букина, 1963; Голубев, 2002а; Furukawa, Shimada, 1992; Nada, Furukawa, 1997; Shimada, Furukawa, 1997], подтверждают положение о преимущественном росте в направлении призматических граней.

Преимущество в скорости роста, проистекающее из возможности присоединения более разориентированных кластеров и выражающееся в более высоких значениях γ_{ii} , можно охарактеризовать соотношением между величинами переохлаждения воды перед базисной и призматической гранями при одинаковой скорости их роста:

$$\frac{[\Delta T_{(0001)} / \Delta T_{(1100)}] \geq (\xi \gamma_{kl} - \psi \gamma_{(0001)} - \zeta \gamma_{(1100+1120)}) / (\xi \gamma_{kl} - \psi \gamma_{(1100)} - \zeta \gamma_{(0001+1120)})}{(4)}$$

При высоком переохлаждении возможны лишь незначительные изменения формы кластера, присоединяющегося к растущей грани, поскольку синхронно в ближайшем окружении к грани присоединяются другие кластеры. Это препятствует изменению, уплощению формы кластера, т.е. геометрические параметры формы образующегося выступа остаются близкими или теми же, что и у кластера: $\xi \approx 6$, $\psi \approx 1$ и $\zeta \approx 4$. При слабом переохлаждении интервал времени между присоединением соседних кластеров и их удаление друг от друга возрастают, присоединившиеся кластеры приобретают уплощенную форму, а значения показателей формы кристаллического выроста изменяются до $\psi \approx 3$ и $\zeta \approx 0,6$. В результате трансформации формы прирастающего кластера и уменьшения γ_{ii} от 4–8 эрг/см² до 1–3 эрг/см² соотношение (3) изменяется от 1,01–1,04, в случае большого переохлаждения, до 1,08–1,12 при малом переохлаждении, т.е. для обеспечения одинаковой скорости роста необходимо перед базисной гранью (или перед С-кристаллом) поддерживать переохлаждение на 1–12 % больше, чем перед призматической (или перед А-кристаллом).

Неравномерность переохлаждения воды перед фронтом кристаллизации поликристаллического ледяного агрегата может возникать вследствие анизотропии свойств льда, в частности, из-за несколько большей теплопроводности льда (на 5–10 %) в направлении оси <С> [Вейнберг, 1940; Богородский, Гаврило, 1980]. Следует отметить, что П.А. Шумский [1955], Б.А. Савельев [1963], У. Кетчам и П. Хоббс [Ketcham, Hobbs, 1969], анализируя нарушения закона геометрического отбора, счи-

тали, что причина разрастания С-кристаллов кроется в лучших условиях отвода тепла кристаллизации, в анизотропии теплопроводности льда. При этом Б.А. Савельев особое внимание уделял „индивидуальному выклиниванию кристаллов за счет избирательного бокового роста“, а У. Кетчам и П. Хоббс полагали, что боковое выклинивание происходит за счет существования „канавки“ вдоль границ кристаллов. Однако вопрос о критическом термическом режиме, когда происходит изменение соотношения между скоростями роста в основных кристаллографических направлениях от $(v_A/v_C) > 1$ до $(v_A/v_C) < 1$, оставался нерешенным.

Анизотропия теплопроводности кристаллов льда предполагает развитие теплообмена между кристаллами, интенсивность которого зависит от градиента температуры и ориентации кристаллов. Характерное время выравнивания температуры в каком-либо сечении контактирующих кристаллов с различной ориентацией оптических осей определяется критерием Фурье и равно:

$$\tau_T = L^2/a, \quad (5)$$

где L — средний поперечный размер кристаллов, a — температуропроводность льда. Величина τ_T изменяется от 1 с при $L = 10^{-1}$ см до 10^3 с при $L \approx 3$ см.

Характерное время роста слоя льда Δl , в пределах которого происходит выравнивание температуры, составляет:

$$\tau_g = \Delta l/v_i, \quad (6)$$

где v_i — скорость роста льда. Согласно рис. 1, скорость роста льда при реальном в природных условиях переохлаждении воды может изменяться в диапазоне 10^{-6} – 10 см/с. Соответственно время формирования слоя толщиной $\Delta l = L$ составляет 10^5 – 10^{-1} с.

В случае $\tau_g > \tau_T$ рост кристаллического агрегата происходит в условиях равномерного переохлаждения перед фронтом кристаллизации, одинакового для кристаллов любой ориентации. При этом преимущественное развитие должны иметь А-кристаллы, поскольку при равном переохлаждении скорости их роста выше, чем С-кристаллов. Такие условия возникают при:

$$\Delta l > L^2(v_i/a). \quad (7)$$

Согласно (7), поперечное сечение кристаллов и скорость роста определяют толщину слоя Δl , в пределах которого температурное поле в каждом кристалле зависит от его ориентации (рис. 3). Различным будет и переохлаждение у фронта кристаллизации, причем перед С-кристаллами переохлаждение воды во всех случаях будет более высоким, чем перед А-кристаллами. Соотношение между переохлаждением воды перед С- и А-крис-

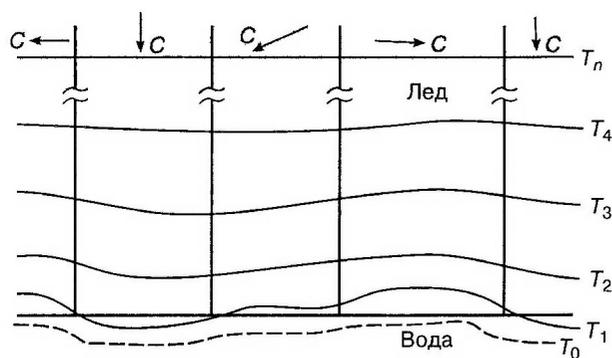


Рис. 3. Схема термического режима в растущем ледяном покрове перед фронтом кристаллизации.

T_0 — температура фазового перехода.

таллами для первоначально плоского фронта кристаллизации можно представить в виде:

$$(\Delta T_C / \Delta T_A) = \{ [1 - (\lambda_A / \lambda_C)] \Delta l \text{ grad } T / \Delta T \} + (\lambda_A / \lambda_C), \quad (8)$$

где ΔT_C и ΔT_A — соответственно переохлаждение перед C - и A -кристаллами, λ_A и λ_C — теплопроводность в направлении осей $\langle A \rangle$ и $\langle C \rangle$, $\text{grad } T$ — градиент температуры в ледяном теле.

Переохлаждение воды перед фронтом кристаллизации является функцией градиента температуры во льду:

$$\Delta T = B (\text{grad } T)^m, \quad (9)$$

где множитель $B \approx 10^{-2}$, а показатель степени $m > 1$.

Примем $\Delta l = ML$, где M — коэффициент, характеризующий толщину слоя льда, в пределах которого могут наблюдаться различия в температурном поле кристаллов разной ориентации. Тогда соотношение (8) с учетом (9) можно переписать следующим образом:

$$(\Delta T_C / \Delta T_A) = [1 - (\lambda_A / \lambda_C)] \times [ML/B (\text{grad } T)^{m-1}] + (\lambda_A / \lambda_C), \quad (10)$$

где переменными величинами являются лишь $\text{grad } T$ и поперечный размер кристаллов L . Согласно уравнению (10), соотношение $(\Delta T_C / \Delta T_A)$ должно возрастать при уменьшении градиента температуры и при увеличении среднего размера кристаллов. Так, $(\Delta T_C / \Delta T_A) = 1,01$ при $\text{grad } T \approx 1$ К/см и $L = 10^{-1}$ см и возрастает до $(\Delta T_C / \Delta T_A) = 1,1$ при $\text{grad } T \approx 0,1$ К/см и $L = 1$ см. Вместе с тем преимущественное развитие A -кристаллов может наблюдаться лишь при примерно одинаковом переохлаждении перед C - и A -кристаллами; при $\Delta T_C = 1,01 - 1,04 \Delta T_A$ в случае большого переохлаждения и $\Delta T_C = 1,04 - 1,08 \Delta T_A$ в

случае малого переохлаждения скорости роста C - и A -кристаллов становятся одинаковыми и, наконец, при $\Delta T_C > (1,04 - 1,08) \Delta T_A$ скорость роста C -кристаллов должна превышать скорость роста A -кристаллов. За счет анизотропии теплопроводности ΔT_C может превышать ΔT_A в 1,05—1,1 раза, что собственно и служит причиной преимущественного роста C -кристаллов при малых градиентах температуры.

Сам процесс разрастания одних и выклинивания других кристаллов обусловлен суперпозицией двух факторов: преимущественным ростом в направлении осей $\langle A \rangle$, определяемым термодинамикой кластерного роста льда, и более высоким переохлаждением воды перед C -кристаллами, определяемым анизотропией теплопроводности кристаллов льда.

МЕХАНИЗМ ВЫКЛИНИВАНИЯ ПРИ ОРТОТРОПНОМ РОСТЕ КРИСТАЛЛОВ ЛЬДА

Собственно механизм выклинивания кристаллов в случае формирования неплоского фронта кристаллизации определяется разрастанием выдвинувшихся вперед благоприятно ориентированных кристаллов над соседними, иначе ориентированными. Выклинивание происходит в силу того, что присоединение кластеров к боковым поверхностям выдвинувшихся кристаллов ограничивает площадь развития отстающих, а выделение энергии фазового перехода в этой зоне уменьшает переохлаждение воды и тем самым еще более сдерживает рост отстающих кристаллов.

При высоких градиентах температуры — 2—9 К/см и более, несколько большее переохлаждение на фронте кристаллизации C -кристаллов, обусловленное анизотропией теплопроводности и равное $\Delta T_C = 1,01 \Delta T_A$, не достаточно для встраивания кластеров с той же скоростью, что и на фронте A -кристаллов, вследствие чего C -кристаллы начинают отставать в росте. Выступающие относительно соседних кристаллов грани $\{11\bar{2}0\}$ и $\{1\bar{1}00\}$ A -кристаллов получают возможность для бокового разрастания перед фронтом кристаллизации соседних кристаллов, ограничивая тем самым площадь их поперечного сечения. Однако перед выступающей частью базисных $\{0001\}$ граней A -кристалла переохлаждение воды оказывается недостаточным для разрастания их с той же скоростью, что и граней $\{11\bar{2}0\}$ и $\{1\bar{1}00\}$. Поэтому выклинивание отстающих кристаллов на контакте с $\{0001\}$ гранями A -кристалла происходит с меньшей скоростью, а форма поперечного сечения A -кристаллов, разрастающихся на этой стадии ортотропного роста, может изменяться в сторону некоторого уплощения по оси $\langle C \rangle$ (рис. 4).

По мере снижения градиента температуры и переохлаждения воды соотношение между $(\Delta T_C / \Delta T_A)$

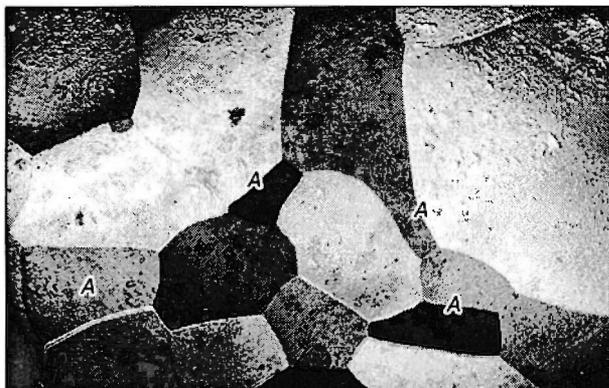


Рис. 4. Уплощенная форма поперечного сечения А-кристаллов во льду, выращенном при градиенте температуры 1,0 К/см.

(и в целом перед различно ориентированными кристаллами) возрастает. При $(\Delta T_C / \Delta T_A) \geq (1,01-1,04)$ происходит выравнивание фронта кристаллизации, а при $(\Delta T_C / \Delta T_A) \geq (1,04-1,08)$ вновь формируется неплоский фронт кристаллизации, но уже с выдвигающимися вперед С-кристаллами (рис. 5). При этом выступающие над соседними кристаллами призматические $\{11\bar{2}0\}$ и $\{1\bar{1}00\}$ грани С-кристаллов располагаются в области, где переохлаждение воды оказывается достаточным для роста их со скоростью, по крайней мере, равной фронтальной скорости роста льда. Разрастание этих граней в направлении иначе ориентированных кристаллов ведет к постепенному выклиниванию последних, вследствие чего в растущем ледяном покрове наибольшее развитие приобретают разрастающиеся с глубиной С-кристаллы, удлинение и ориентация оптических осей которых совпадают с направлением теплового потока.

ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ЛЕДЯНОГО ПОКРОВА ВОДОЕМОВ В ПРОЦЕССЕ ОРТОТРОПНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ

В природных условиях нарастание ледяного покрова всегда протекает при нестационарном термическом режиме. Кратковременные (суточные и синоптические) колебания и сезонный ход температуры воздуха, изменение толщины ледяного покрова и отложение на его поверхности снега обуславливают закономерные изменения и эпизодические вариации градиентов температуры в ледяном покрове и, вследствие этого, изменение переохлаждения воды и скорости роста кристаллов.

При малой толщине поверхностного слоя ледяного покрова и остающихся высокими градиентах температуры сохраняется довольно глубокое переохлаждение воды у фронта кристаллизации ($\Delta T \geq 0,1 \text{ К}$), которое охватывает слой воды толщиной до 3–5 мм. Дендритные выросты в направ-

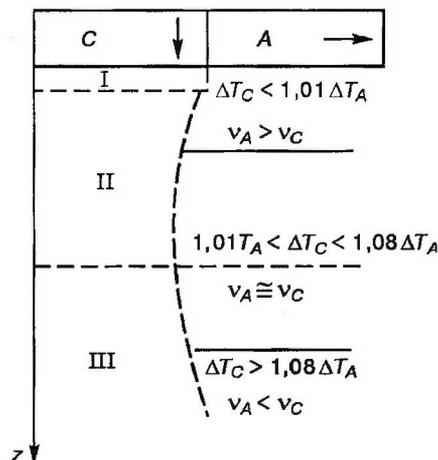


Рис. 5. Стадии формирования ледяного покрова.

I — объемного роста (протокристаллизации), II — разрастания А-кристаллов, III — разрастания С-кристаллов. Горизонтальными пунктирными линиями показаны границы между стадиями. Приведены соотношения переохлаждения перед С- и А-кристаллами и скоростей их роста. Пунктирной кривой показана направленность разрастания/выклинивания кристаллов.

лениях $[11\bar{2}0]$ и $[\bar{1}101]$, возникающие при таких условиях на поверхностных кристаллах, быстро разрастаются в слое переохлажденной воды, а значительное рассогласование кластеров, встраивающихся в растущие дендриты, и взаимопроникновение лучей-дендритов предполагают высокую вероятность возникновения новых кристаллов при критическом рассогласовании кластеров или при взаимной деформации лучей-дендритов. Структура льда в этом горизонте ледяного покрова во многом унаследует особенности строения поверхностного слоя. Вместе с тем начинает проявляться вытянутость кристаллов в направлении роста, однако заметных изменений преимущественной ориентации кристаллов, по сравнению с поверхностным слоем, обычно не отмечается. Этот горизонт, охватывающий поверхностный 1–2-сантиметровый слой ледяного покрова, можно охарактеризовать как горизонт „объемной“ кристаллизации или горизонт дендритного роста. Разрастание лучей-дендритов в пределах этого слоя может происходить со скоростью до 10^{-2} см/с при средней скорости роста кристаллов 10^{-4} – 10^{-3} см/с, а формирование этого горизонта завершается через несколько часов после возникновения поверхностного слоя льда.

При достижении ледяным покровом толщины 3–10 см градиент температуры в нем снижается до 1–3 К/см, а переохлаждение воды у фронта кристаллизации — до 0,02–0,05 К, что предполагает переход к сплошному росту кристаллов и существование лишь небольших выростов в направле-

ниях $[11\bar{2}0]$ и $[1\bar{1}01]$. Более быстрый при таком переохлаждении рост A -кристаллов обуславливает выдвижение их вперед и постепенное выклинивание кристаллов иной ориентации вследствие бокового разрастания выдвинувшихся кристаллов. Этот *горизонт преимущественного развития A -кристаллов* слагается разрастающимися и выклинивающимися кристаллами, пространственная форма которых может быть довольно сложной. При характерных для начала зимнего периода термических условиях ($-5 \dots -15^\circ\text{C}$) средняя скорость роста кристаллов в этом горизонте ледяного покрова составляет 10^{-4} см/с, а время его формирования занимает около 10^5 с, т. е. 1–2 суток.

При дальнейшем увеличении толщины ледяного покрова градиент температуры снижается до $0,1\text{--}0,5$ К/см, переохлаждение воды у фронта кристаллизации — до $0,001\text{--}0,01$ К, а скорость роста — до 10^{-5} см/с. На этом этапе развития ледяного покрова, когда ведущим фактором формирования его структуры становится анизотропия теплопроводности льда, лучший отвод тепла от поверхности роста C -кристаллов обеспечивает им преимущество в росте, вследствие чего они выдвигаются над фронтом кристаллизации. В *горизонте преимущественного роста C -кристаллов* наибольшее развитие получают идиоморфные длиннопризматические или разрастающиеся кристаллы с вертикальной ориентацией осей $\langle C \rangle$. Образовавшийся лед характеризуется высокой прозрачностью, что свидетельствует о совершенстве строения кристаллов и низком содержании примесей. Формирование этого горизонта продолжается до тех пор, пока на внешней поверхности ледяного покрова сохраняются необходимые условия для отвода тепла кристаллизации и соответствующего переохлаждения воды у поверхности роста.

Изменение направленности разрастания и выклинивания кристаллов дает основание подразделять этап ортотропного роста кристаллов льда в пресных водоемах на две основные стадии, а именно: стадию преимущественного роста A -кристаллов при относительно высоких, более $1,0$ К/см, градиентах температуры в ледяном покрове, и стадию преимущественного развития C -кристаллов при градиентах температуры менее $0,5$ К/см.

ОСОБЕННОСТИ ОРТОТРОПНОГО РОСТА КРИСТАЛЛОВ ЛЬДА В МОРСКОЙ И МИНЕРАЛИЗОВАННОЙ ВОДЕ

В присутствии растворенных веществ температура замерзания воды понижается, что согласно существующим воззрениям, связано с гидратацией ионов и другими процессами взаимодействия молекул и ионов растворенных веществ с молекулами и ассоциатами молекул воды [Самойлов, 1957; Хорн, 1972; Кооп *et al.*, 2000; Leberman, Soper, 1995]. Возрастание на 1 % концентрации NaCl, одного из

основных компонентов морской воды, вызывает понижение температуры ее замерзания приблизительно на $0,05$ К, т. е. при минерализации воды всего в 3–5 ‰ равновесная температура на границе раздела льда и раствора оказывается существенно ниже той, которая обычно фиксируется на границе льда с переохлажденной пресной водой, и, тем более, ниже температуры, при которой может проявляться эффект различия теплопроводности в направлениях осей $\langle C \rangle$ и $\langle A \rangle$. При таких условиях присоединение кластеров к поверхностям $\{11\bar{2}0\}$ и $\{1\bar{1}00\}$, т. е. рост A -кристаллов, происходит много быстрее, чем рост C -кристаллов. Поэтому во всем диапазоне скоростей роста морского льда A -кристаллы опережают в своем развитии кристаллы любой другой ориентации. Выклинивание кристаллов в процессе ортотропного роста морского льда носит однонаправленный характер, заключающийся в непрерывном разрастании A -кристаллов и в сокращении кристаллов иной ориентации. Однородная, параллельная поверхности замерзания ориентация оптических осей и пластинчатое строение кристаллов являются одними из основных структурных особенностей льдов, образовавшихся из морской воды [Голубев, 1973, 2002б].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Согласно теории геометрического отбора, при взаимостесненном, однонаправленном (ортотропном) росте кристаллических агрегатов преимущественное развитие должны иметь кристаллы, направление наибольшей скорости которых совпадает с направлением теплового потока. Собственно одномерный рост наблюдается лишь в случае единообразной ориентации всех кристаллов сообщества или у тех кристаллов, поперечное сечение которых не изменяется или уменьшается, тогда как для кристаллов, поперечные размеры которых возрастают, характерен хотя и ограниченный, но трехмерный или, по крайней мере, двухмерный рост.

Этап ортотропного роста кристаллов свойственен практически всем проявлениям конгеляционного льдообразования в природе. Результаты исследований строения ледяного покрова морских и пресных водоемов и физическое моделирование показывают, что при формировании льда из морской и минерализованной воды или на водотоках разрастание и выклинивание кристаллов происходит в строгом соответствии с законом геометрического отбора. В ледяном покрове пресных водоемов, формирующемся в условиях квазипостоянного термического режима на внешней поверхности, характер выклинивания меняется по мере роста ледяного покрова от соответствующего закону геометрического отбора на противоположный. Изменение направленности разрастания и выклинивания кристаллов позволяет разделить этап ортотропного роста кристаллов льда в прес-

ных водоемах на две основные стадии, а именно стадию преимущественного роста *A*-кристаллов при относительно высоких, более 1,0 К/см, градиентах температуры в ледяном покрове, и стадию преимущественного развития *C*-кристаллов при градиентах температуры менее 0,5 К/см. Изменение характера разрастания и выклинивания кристаллов в ледяном покрове пресных водоемов обусловлено суперпозицией двух факторов, а именно: лучшей теплопроводностью в направлении главной оси и вследствие этого более высоким переохлаждением воды перед *C*-кристаллами, но, с другой стороны, большей скоростью роста в направлении боковых осей $\langle A \rangle$, определяемой термодинамикой кластерного роста льда.

В случае, когда переохлаждение воды у фронта кристаллизации сохраняется достаточно высоким (высокая минерализация воды, непрерывное поступление переохлажденной воды, последовательное понижение температуры на внешней поверхности), характер разрастания и выклинивания кристаллов на стадии ортотропного роста также остается постоянным и соответствующим закону геометрического отбора: преимущественный рост *A*-кристаллов и выклинивание *C*-кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 00-05-64706, 03-05-64097) и ИНТАС (грант № 2001-2211).

ЛИТЕРАТУРА

- Богородский В.В., Гаврило В.П.** Лед. Физические свойства. Современные методы гляциологии. Л., Гидрометеопиздат, 1980, 384 с.
- Букина Л.А.** О зависимости от температуры отношения толщины к диаметру кристаллов внутриводного льда дискообразной формы // Изв. АН СССР. Сер. геогр., 1963, № 1, с. 188–190.
- Вейнберг Б.П.** Лед. Свойства, возникновение и исчезновение льда. М.; Л., Гос. изд-во техн.-теор. лит-ры, 1940, 524 с.
- Голубев В.Н.** Зависимость структуры льда от солености замерзающей воды // II Междунар. конф. по мерзлотоведению: Докл. и сообщ. Вып. 4. Якутск, Якут. кн. изд-во, 1973, с. 180–184.
- Голубев В.Н.** Условия образования льда в природе и равновесная форма совершенных кристаллов льда // Вопросы криологии Земли. М., Наука, 1976, с. 68–81.
- Голубев В.Н.** Рост кристаллов льда в переохлажденной воде // МГИ, 1999, № 86, с. 11–16.
- Голубев В.Н.** Зарождение и рост льда на поверхности водоемов // МГИ, 2002а, № 92, с. 24–36.
- Голубев В.Н.** Формирование жидких включений при замерзании минерализованной воды // Криосфера Земли, 2002б, т. 4, № 3, с. 51–58.
- Лемлейн Г.Г.** Морфология и генезис кристаллов. М., Наука, 1973, 328 с.
- Молчанов И.В.** О строении и структуре озерного льда в связи с метеорологическими условиями // Изв. Рос. гидрол. ин-та, 1925, № 14, с. 17–29.
- Паундер Е.Р.** Рост кристалла как функция его ориентировки // Лед и снег. М., Мир, 1966, с. 202–207.
- Песчанский И.С.** Ледоведение и ледотехника. Л., ГИМИЗ, 1967, 462 с.
- Савельев Б.А.** Строение, состав и свойства ледяного покрова морских и пресных водоемов. М., Изд-во МГУ, 1963, 541 с.
- Самойлов О.Я.** Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М., Изд-во АН СССР, 1957, 189 с.
- Хорн Р.** Морская химия. М., Мир, 1972, 399 с.
- Черепанов Н.В.** Роль термического режима водоема в формировании кристаллической структуры льда // Проблемы Арктики и Антарктики. Вып. 29. Л., 1968, с. 55–63.
- Шубников А.В.** Как растут кристаллы. М., Изд-во АН СССР, 1935, 78 с.
- Шумский П.А.** Основы структурного ледоведения. М., Изд-во АН СССР, 1955, 492 с.
- Billia B., Triverdi R.** Handbook of crystal growth. Vol. 1b, chapt. 14. Elsevier, Amsterdam, 1993, 328 p.
- Fletcher N.H.** The chemical physics of ice. Cambridge, Univ. Press, 1970, 271 p.
- Furukawa Y., Shimada W.** Morphology of the ice crystal growth in supercooled water // Physics and chemistry of ice / Ed. N. Maeno, T. Hondon. Hokkaido, Univ. Press, 1992, p. 299–304.
- Hobbs P.V.** Ice physics. Oxford, Clarendon Press, 1974, 836 p.
- Ketcham W.M., Hobbs P.V.** An experimental determination of surface energies of ice // Phil. Mag., 1969, VIII ser., vol. 19, No. 262, p. 1161–1173.
- Koop T., Luo B., Tsias A., Peter T.** Water activity as the determinant for homogeneous ice nucleation in aqueous solutions // Nature, 2000, vol. 406, p. 611–614.
- Leberman R., Soper A.K.** Effect of high salt concentration on water structure // Nature, 1995, vol. 378, p. 364–366.
- Muguruma J., Kikuchi K.** The origin of vertical C-axis ice on Peters Lake, Alaska // J. Glaciologia, 1964, vol. 5, No. 39, p. 372–374.
- Nada H., Furukawa Y.** Anisotropy in molecular-scaled growth kinetics at ice-water interfaces // J. Phys. Chem. B.: Physics and chemistry of ice, 1997, vol. 101, No. 32, p. 6163–6176.
- Shimada W., Furukawa Y.** Pattern formation of ice crystals during free growth in supercooled water // J. Phys. Chem. B.: Physics and chemistry of ice, 1997, vol. 101, No. 32, p. 6163–6176.
- Weeks W.F.** Some structural aspects of sea and lake ice // CREEL Spec. Rep., 1964, No. 80, p. 67–81.

Поступила в редакцию
30 ноября 2002 г.