

МАССОВАЯ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ НА МНОГИХ УРОВНЯХ

А. М. КУЗЬМИН

Экспериментальные исследования над явлениями массовой кристаллизации имеют своей целью не только получение данных для решения теоретических вопросов, но и получение данных для решения практических задач, которые выдвигаются, с одной стороны, минералогией и петрографией, с другой—рядом производств, для которых явления массовой кристаллизации играют очень важную роль. В данной статье я хотел бы изложить лишь фактический материал одного эксперимента, выполнением которого предполагал изучить явление „расслоения растворов“, установленное впервые П. А. Земятченским.

Этот крупный знаток кристаллогенезиса и экспериментатор впервые в мировой практике осуществил следующие оригинальные опыты. С целью изучения поведения кристаллов в насыщенном растворе им были взяты три кристалла квасцов, которые подвешивались на различных уровнях. Первый из них был подвешен в растворе в верхней его части; третий находился в глубокой части раствора; второй—на среднем уровне кристаллизатора. Данные одного из таких экспериментов приводятся в табл. 1.

Таблица 1

№ кристаллов	Вес кристаллов до опыта (в граммах)	Процент прироста кристаллов через	
		4 суток	6 суток
1	3,897	-6,5	-14,8
2	2,974	+1,7	-2,5
3	2,238	+14,7	+18,1

Из приведенной таблицы хорошо видно, что через четверо суток верхний кристалл № 1 заметно уменьшился в своих размерах, средний несколько увеличился против первоначальной своей величины, а нижний за то же время увеличился на 14,7%. Через шесть суток мы видим, что состояние растворов продолжает изменяться. Этот вывод вытекает из того, что верхний кристалл, растворяясь, значительно уменьшился в своих размерах. Средний кристалл по сравнению с его размерами на стадии четырех суток эксперимента уменьшился на 4,2%, а нижний—№ 3 по сравнению с двумя другими кристаллами продолжал расти и увеличиваться в своих размерах.

Только что описанное явление давало возможность П. А. Земятченскому говорить о том, что плотность раствора погоризонтно изменяется и увеличивается сверху вниз. Первоначально насыщенный раствор через четверо суток в верхней части становится ненасыщенным, поэтому находящийся на этом уровне кристалл № 1 растворяется. На промежу-

точном горизонте на уровне кристалла № 2 раствор оказывается слабо пересыщенным и обуславливает естественно слабый рост кристалла. На горизонте кристалла № 3 раствор оказывается относительно сильно пересыщенным.

Через шесть дней ненасыщенное состояние раствора продвигается вниз глубже уровня кристалла № 2, причем из поведения кристаллов № 1 и № 2 видно, что ненасыщенность раствора возрастает кверху. К уровню третьего кристалла концентрация увеличивается, и раствор остается пересыщенным.

Таким образом, наблюдения над поведением кристаллов, находящихся в растворе на различных уровнях, позволили П. А. Земятченскому уверенно говорить как бы о расслоении насыщенных растворов, об изменении плотности растворов сверху вниз как об обязательном для них свойстве, которое выявляется с помощью подвешенных кристаллов.

Однако в правильности выводов П. А. Земятченского усумнился А. К. Болдырев. Он при участии В. И. Михеева поставил ряд экспериментов с целью проверки данных П. А. Земятченского. А. К. Болдырев и В. И. Михеев, изучая плотность растворов квасцов без подвешенных в них кристаллов, не получили убедительных данных, которые подтверждали бы вывод, что плотность исследуемого раствора сколько-нибудь заметно увеличивалась бы сверху вниз. Но если в такой раствор на соответственных уровнях поместить кристаллы, то их поведение в растворе в общем повторяет данные наблюдений П. А. Земятченского. В связи с своими опытами А. К. Болдырев полагает, что расслоение растворов создается только в условиях кристаллизации и при непременно участии концентрационных токов, возникающих над кристаллами, выпавшими на дне кристаллизатора и обуславливающими ненасыщенное состояние верхних горизонтов растворов.

Мы свои опыты массовой кристаллизации из растворов ставили с целью выявить состояние насыщенных растворов при охлаждении их в пределах от 80—100° до 15—20°. Для получения убедительных данных было сделано 40 экспериментов массовой кристаллизации из растворов калиевоглиноземистых и калиевохромовых квасцов, бихромата калия и медного купороса. Экспериментальная часть с большим вниманием, инициативой и большим трудолюбием выполнена студентом второго курса И. М. Тепляковым.

Раствор той или другой соли в кристаллизаторе нагревался до 80—100° и доводился до полного его насыщения. Затем нагретый кристаллизатор помещался в горячую водяную ванну, и вся система охлаждалась в течение 24 часов. ¹⁾ Для того чтобы получить сравнимые цифры для характеристики состояния растворов на различных горизонтах, в кристаллизатор помещалась этажерка, полочки которой были стеклянными, размером 9×12 см, и отстояли одна от другой на 17 мм. Верхняя стеклянная полочка такой этажерки, находясь на глубине одного сантиметра от поверхности раствора, являлась защитным экраном, принимала на себя все выпавшие кристаллы из вышележащего слоя и из поверхностной его части, режим которой в значительной мере регулировался явлениями испарения. По этой причине кристаллы, выпавшие из раствора на самую верхнюю полочку, в расчет не принимались. Число учитываемых (рабочих) пластинок в этажерке определялось размерами кристаллизатора.

¹⁾ Мы выбрали 24 часа как максимум для эксперимента, в течение какого времени ловиц-вульфовские концентрационные токи не получают значительного развития. Хорошим моментом для поставленной нами задачи являются 12 часов, обеспечивающие наибольшую чистоту опыта, но по организационным трудностям осуществить их не удалось.

При охлаждении кристаллизатора и раствора выпадение кристаллов происходило как внутри самой этажерки, так и вне ее. Внутри этажерки в пределах горизонта, ограниченного двумя параллельными пластинками, возникающие кристаллы-зародыши проектировались на поверхность ниже расположенных стеклянных пластинок. Вне этажерки кристаллы-зародыши падали на дно кристаллизатора кругом этажерки. По истечении 24 часов опыта и после воздушного высушивания пластинок с кристаллами определялось в граммах количество выпавших кристаллов на каждом горизонте. Затем изучался характер распределения кристаллов по поверхности пластинки. Кроме того, отдельно ставились кратковременные эксперименты с целью выяснения распределения центров кристаллизации, характера выпавших кристаллов и проводились наблюдения над судьбой кристаллов при дальнейшей их кристаллизации.

После кратких методических замечаний по поводу опытов и целевого их значения мы можем перейти к рассмотрению самого экспериментального материала. Первая группа опытов проводилась в плоских кристаллизаторах, в которых рабочих горизонтов в этажерке было только три.

Кристаллизатор с насыщенным при 80° раствором помещался в эксикатор с теплой водой, который затем закрывался притертой крышкой. В качестве иллюстрации приведем три опыта кристаллизации из растворов бихромата калия (табл. 2). Из приведенных примеров хорошо видно, что общее количество всех выпавших кристаллов в граммах увеличивается сверху вниз. О том же говорят и другие опыты, относящиеся к этой группе экспериментов.

Таблица 2

Горизонты	№ опытов		
	I	V	XVI
1	3,4	2,6	3,883
2	4,27	3,2	6,8
3	4,95	7,27	16,15

Следующая группа опытов кристаллизации из растворов того же бихромата калия на 4 уровнях дала нижеследующие результаты. На дне кристаллизатора в опыте XIII по сравнению с другими экспериментами имеются обильные кристаллы в осадке (табл. 3).

Таблица 3

Горизонты	№ опытов		
	X	XIII	XV
1	0,805	5,772	3,45
2	5,895	9,840	6,01
3	6,540	10,271	11,59
4	8,430	9,92	18,12

В только что приведенных примерах кристаллизации мы также видим, что общее количество выпавших кристаллов количественно увеличивается, как правило, сверху вниз. В XIII опыте в нарушении общей закономер-

ности сказывается растворяющая¹⁾ роль обильно выпавших на дне кристаллизатора кристаллов, причем это влияние прежде всего сказывается на кристаллах четвертого горизонта и, повидимому, несколько слабее на кристаллах третьего горизонта.

Третья группа опытов массовой кристаллизации велась в больших кристаллизаторах, в которых мы имели уже восемь и девять рабочих горизонтов. Для иллюстрации (табл. 4) приведем нижеследующие опыты с кристаллизацией квасцов, которые показывают, что намечившаяся в прежних опытах закономерность возрастания количества выпавших кристаллов на многих уровнях сверху вниз отчетливо сохраняется и в этой группе экспериментов. Но здесь также отчетливо намечается ряд интересных деталей, усложняющих общую картину рассматриваемого явления. Так первая деталь заключается в том, что при кристаллизации на многих уровнях намечаются как бы нарушения общей закономерности. Подобные нарушения, видимо, проявляются в форме некоторых скачков. Например, в опыте ХХХ такой скачок намечается при переходе от второго горизонта к третьему. Этот скачок заключается в том, что количество выпавших кристаллов увеличивается от 1 уровня до 2, на 3 уровне выпадает количество кристаллов меньше, чем на вышележащем; от 3 уровня количество выпавших кристаллов закономерно возрастает сверху вниз. Любопытно отметить, что скачок от 2 уровня к 3 в количестве выпавших кристаллов четко выражен в ХХХI, ХХХV и др. опытах. Изучение ХХХI и ХХХV опытов показывает, что число скачков в плавности изменения количества выпавших кристаллов на многих уровнях равно 4—5. Однако наличие скачков общей тенденции возрастания количества выпавших кристаллов из раствора на многих уровнях не нарушает.

Таблица 4

Горизонты	№ опытов				
	ХIX	ХХIX	ХХХ	ХХХI	ХХХV
1	6,615	4,92	1,955	1,21	3,35
2	15,885	6,30	2,37	14,42	34,12
3	16,32	7,75	1,59	11,44	27,00
4	17,41	7,60	2,15	12,72	23,37
5	17,71	9,62	4,66	17,41	34,504
6	18,285	13,55	8,48	13,505	43,92
7	18,825	13,22	18,39	18,93	37,62
8	22,66	11,25	24,05	17,53	34,30
9		9,72	27,995	17,56	35,34

Вторая деталь в описываемой группе экспериментов по своему характеру напоминает явления, имевшие место в опыте ХIII. Так в ХХIX опыте, который длился вместо принятых 24 часов ровно двое суток, начиная с

¹⁾ „Растворяющая роль“ кристаллов следует понимать, как способность кристаллов во время кристаллизации нарушать равновесие в концентрации раствора и тем самым вызывать дополнительные движения растворенного вещества в массе раствора. Подобные обстоятельства приводят к тому, что одни выпавшие кристаллы продолжают расти, другие—для поддержания качественно-количественных состояний раствора растворяются, или по крайней мере их рост замедляется. В указанном выше случае вокруг этажерки на дне кристаллизатора выпало относительно большое число кристаллов по сравнению с массой кристаллов, выпавших на нижних полочках этажерки. Эта неравномерность в концентрации массы кристаллов на нижнем уровне кристаллизатора и нарушает общую ритмическую закономерность массовой кристаллизации, отмеченную выше.

седьмого горизонта книзу, количество кристаллов, имеющих на каждом из них, прогрессивно уменьшается. В этом сказывается растворяющая роль обильных кристаллов, оказавшихся на дне кристаллизатора и увеличивающих свои размеры за счет материала кристаллов на нижних горизонтах. Если сравнивать с другими экспериментальными данными относительно небольшие количества кристаллов, сформировавшихся на восьмом и девятом горизонтах ХХХІ опыта, то правильнее будет полагать, что на восьмом и девятом уровне, несомненно, сказалось влияние выпавших на дне кристаллов, окружающих этажерку.

Я полагаю, что разбором приведенных примеров массовой кристаллизации в особых условиях можно ограничиться и привести ниже основные выводы, вытекающие из опытных данных.

1. Большой экспериментальный материал действительно подтверждает выводы П. А. Земятченского о расслоении насыщенных растворов. Это явление в наших условиях становится очевидным, если кристаллизация идет из охлаждающихся растворов, насыщенных при 80—100°.

2. Время для кристаллизации, как массового процесса, взято настолько коротким, что в течение эксперимента роль ловиц вульфовских концентрационных струй не успевает, как показывают наблюдения, развить свое значение на всю массу раствора. 24 часа течения эксперимента, как показывают наши наблюдения, достаточны для того, чтоб разрешить сомнения, высказанные А. К. Болдыревым.

3. Весь экспериментальный материал убедительно показывает, что насыщенный при температуре в 80—100° раствор, охлаждаясь, еще до начала кристаллизации успевает в соответствии с гипсометрическим законом и силой тяжести устояться, а его плотность ритмично увеличивается сверху вниз. Только подобное закономерное изменение раствора может обеспечить выпадение кристаллов в соответствии с полученными данными.

4. Изучение кристаллизации на самых первых этапах образования видимых зародышей показывает, что из пространства между стеклянными пластинками выпадают мелкие, например, для бихромата калия удлиненные кристаллики, образовавшиеся в некотором центре кристаллизации раствора, падают, проектируясь, на пластинку. В местах падения кристалликов можно наблюдать небольшие кучки, представляющие собой беспорядочное нагромождение друг на друга мелких кристалликов. Такие кучки из кристалликов распределяются по поверхности пластинки относительно беспорядочно. Нагромождение кристалликов в кучки говорит о том, что центры кристаллизации некоторое время удерживаются в массе раствора для каждого из них в одной точке. Беспорядочное распределение кучек говорит о том, что центры кристаллизации в растворе также возникают беспорядочно. Проведенные экспериментальные исследования кристаллизации на многих уровнях говорят о том, что число центров кристаллизации численно возрастает вместе с возрастанием плотности растворов в том же направлении.

5. Только что сказанное со всей очевидностью говорит о флюктуационных свойствах растворов.

6. Вслед за первой стадией кристаллизации в нагроможденных кучечных образованиях кристалликов-зародышей наступает перекристаллизация кучечных скоплений. Эта перекристаллизация приводит к образованию на месте кучи одного-двух более крупных кристаллов. Сближенные кучи благоприятствуют развитию несколько сближенных кристаллов различных размеров.

7. С момента образования, в результате перекристаллизации относительно крупных кристаллов, последние, вступая во взаимодействие с раствором, начинают расти за счет вещества, находящегося в растворе, как это имеет место во всех случаях выращивания кристаллов. Одновременно

с процессом перерождения кучечных скоплений кристаллов продолжается процесс выпадения кристалликов-зародышей из возникающих центров кристаллизации в растворе, но и выпавшие в этом случае кристаллики-зародыши начинают укрупняться в своих размерах. Данные наблюдения в известной мере говорят о том, что в пределах слоя, ограниченного пластинками, намечается дифференциация раствора второго порядка с некоторым заметным увеличением плотности сверху вниз. Это последнее обстоятельство приводит к усложнению картины послойной кристаллизации, которую мы наблюдали в XXXI, XXXV и др. опытах.

8. Наконец, изучение распределения кристаллов на поверхности пластинок приводит к следующему выводу. Отдельные кристаллы, находясь в наиболее благоприятных условиях роста, становятся относительно крупными и окружаются часто относительно мелкими кристаллами. В узлах концентрации многих кристаллов не наблюдается, как правило, однозначной ориентировки кристаллов.

Итак, приведенный выше фактический материал позволил сделать ряд чрезвычайно важных выводов, которые теоретически ожидалось на основании всех наших знаний и хорошо подтвердились опытами. К ожидаемым моментам нужно отнести прежде всего возможную дифференциацию по плотности раствора, насыщенного при $80-100^{\circ}$ и предоставленного самому себе охлаждаться до $20-10^{\circ}$ комнатной температуры. Вместе с тем эксперименты позволили выявить в деталях и некоторые стороны течения кристаллизации как массовой кристаллизации.

Что касается применения полученных данных к решению практических вопросов минералогии и петрографии, то я рассчитываю вернуться к этому вопросу в другой статье.