

ТЕОРИЯ И МЕТОДОЛОГИЯ

УДК 551.343.74 + 551.322.548.+551.322:548.5

В.Н. Голубев¹

ФОРМИРОВАНИЕ КРИСТАЛЛОВ ЛЬДА В АТМОСФЕРЕ

Зарождение ледяных кристаллов в атмосфере происходит в результате замерзания микроскопических переохлажденной воды на поверхности аэрозольных частиц. Габитус ($3m$) и размер ($15,32 \text{ нм}^3$) минимального кристалла льда определены по соотношению поверхностной энергии его граней. Рост отдельных граней или возникшего кристалла в целом возможен при условии, что равновесная концентрация водяного пара над его гранями не превышает содержания пара в атмосфере. Предложена диаграмма зависимости морфологии атмосферных кристаллов льда от абсолютного и относительного пересыщения атмосферы водяным паром. Многообразие форм атмосферных кристаллов льда подразделяется на четыре основных типа: сплошные пластинчатые и сплошные столбчатые, дендритные пластинчатые и пустотные столбчатые. Формирование в атмосфере кристаллов льда того или иного типа зависит от абсолютного и относительного пересыщения ее водяным паром.

Ключевые слова: атмосфера, водяной пар, конденсация—замерзание, морфология кристаллов, диаграмма.

Введение. В VI в. до н.э. древнегреческий философ Фалес Милетский назвал воду основным веществом жизни, обосновывая свое мнение тем, что на Земле только она существует в твердом, жидком и парообразном состояниях. При современном климате в атмосфере нашей планеты в виде пара, капельно-жидкой фазы и льда находится около $1,3 \cdot 10^{16}$ кг H_2O из общего количества $1,386 \cdot 10^{21}$ кг воды [5, 15]. Соотношение между этими составляющими атмосферной влаги меняется, однако в твердом состоянии в среднем находится около $1,8 \cdot 10^{15}$ кг H_2O . При средней продолжительности нахождения молекулы воды в атмосфере (от конденсации до замерзания) около $4 \cdot 10^{-3}$ года [5] через процесс кристаллизации в течение года проходит около $4,5 \cdot 10^{15}$ кг H_2O , а вся масса воды в Мировом океане могла бы пройти через процесс формирования атмосферных осадков приблизительно за 3000 лет. Тепловой эффект замерзания атмосферной влаги достигает 10% энергии приходящей солнечной радиации, однако воздействие атмосферных льдов на климатическую систему не ограничивается тепловым эффектом кристаллизации и перераспределением тепловой энергии между верхней тропосферой, где происходит кристаллизация, и приземным слоем, где происходит сублимация твердых осадков и их таяние. Существенно большее влияние на климатическую систему атмосферные льды оказывают уже после выпадения на поверхность Земли за счет изменения альбедо территорий, покрытых снежным покровом.

Постановка проблемы. Морфология кристалла, равновесного с первичной средой (жидкость, пар), должна отвечать минимальному значению его свободной (поверхностной) энергии G по сравнению с

какой-либо иной формой, имеющей аналогичный объем V или массу m [4], т.е.

$$G = \sum \gamma_i \cdot S_i = \min \left| \frac{V}{m} = \text{const}, \right. \quad (1)$$

где γ_i , S_i — удельная поверхностная энергия и площадь i -й грани.

Решение этой вариационной задачи Дж.У. Гиббса возможно на основе теоремы Ю.В. Вульфа [3], в соответствии с которой кратчайшее расстояние от центра кристалла до i -й грани пропорционально ее удельной поверхностной энергии:

$$\frac{\gamma_i}{h_i} = \lambda, \quad (2)$$

где h_i — расстояние по перпендикуляру от центра кристалла до i -й грани, λ — постоянная величина при данном объеме (массе) кристалла.

Теорема Ю.В. Вульфа определяет равновесную форму кристалла как многогранник, в котором преимущественное развитие должны иметь грани с наименьшей удельной поверхностной энергией, и предполагает, что в изотропной первичной среде в процессе роста или растворения равновесный кристалл должен оставаться геометрически подобным самому себе.

Изменение термодинамического состояния среды, например нарушение ее изотропности, ведет к изменению морфологии первоначально равновесного кристалла в сторону согласования ее с симметрией среды [13, 14]. Согласно уравнению Томсона—Гиббса (3), давление водяного пара над кристаллом атмосферного льда P_h превышает его давление над плоской поверхностью льда P_0 , поэтому его морфология может соответствовать теореме Гиббса—Вульфа лишь при условии,

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, научно-исследовательская лаборатория снежных лавин и селей, вед. науч. сотр., докт. геогр. н.; e-mail: golubev@geol.msu.ru

что размер кристалла не превышает некоторого максимального значения h^* [20]:

$$\ln(P_h/P_0) = (2v_0/kt) \cdot (\gamma/h), \quad (3)$$

где v_0 — объем на молекулу в кристаллической фазе; k — постоянная Больцмана; T — температура, К. Среднее содержание насыщенного пара над поверхностью льда P_0 определяется уравнением Клапейрона—Клаузиуса исходя из энергии его сублимации, т.е. по полной энергии выхода молекулы из решетки вещества. Предполагается, что концентрация насыщенного пара над кристаллом конечных размеров P_h повышается вследствие более высокого содержания пара над его ребрами и вершинами [17]. При среднем радиусе кристалла льда $h^* > 200$ нм, что близко соответствует длине свободного пробега молекул (10^2 нм), отношение P_h/P_0 , согласно (3), становится $< 1,01$, и первоначальная форма совершенного кристалла в процессе дальнейшего роста может изменяться до соответствующей симметрии среды.

Морфология совершенного кристалла льда. Поверхностная энергия граней льда определяется энергией взаимодействия молекул в первой (0,276 нм) и во второй (0,452 нм) координационных зонах решетки льда и количеством разорванных связей при формировании соответствующих кристаллографических плоскостей [33]. Вследствие тетраэдрической упаковки молекул H_2O кристаллическая решетка льда в основных кристаллографических направлениях формируется пакетами из близко расположенных плоскостей, в которых расположены связанные водородными связями атомы кислорода. Так, в направлениях осей a , $[1\bar{1}00]$ и C , $[0001]$ расстояние между плоскостями внутри пакета составляет 0,131 и 0,0925 нм соответственно, а между пакетами плоскостей — 0,262 и 0,276 нм. При этом число водородных связей между плоскостями пакета в 2 и 3 раза больше, чем между пакетами, вследствие чего взаимодействие между плоскостями, формирующими пакет, оказывается более сильным, чем между пакетами, а кристаллографические поверхности могут формироваться лишь завершёнными пакетами плоскостей.

Значения удельной поверхностной энергии базисных $\{0001\}$ и призматических $\{1\bar{1}00\}$ граней кристалла

льда, приведенные в табл. 1, были определены де Рюком [32] и Дз. Иошида [34]. Значения удельной поверхностной энергии еще одной призматической $\{11\bar{2}0\}$ и пирамидальной $\{1\bar{1}01\}$ граней, имеющих иное строение, определены автором статьи [5].

Таблица 1

Поверхностная энергия габитусных граней кристалла льда, по [6, 9, 32, 34]

Грань	γ_j , Дж/м ²	$\gamma_j/\gamma_{(0001)}$	γ_j/γ_{av}
$\{0001\}$	0,119	1,000	0,905
$\{1\bar{1}00\}$	0,128	1,075	0,972
$\{11\bar{2}0\}$	0,141	1,185	1,07
$\{1\bar{1}01\}$	0,163	1,370	1,235

Полиэдр, отвечающий положениям (1) и (2) и соответствующий равновесной форме кристалла льда, представляет собой гексагональную дипирамиду, ограниченную плоскостями $\{0001\}$, $\{1100\}$, $\{1120\}$ и $\{1101\}$ (рис. 1, а). Площади развития каждой из этих граней соотносятся между собой, как 6,7 : 2,6 : 1,3 : 1,0. В табл. 1 приведены также соотношения поверхностной энергии этих граней с поверхностной энергией базисной грани и со средней поверхностной энергией полиэдра, равной 0,132 Дж/м².

Поскольку грани кристалла формируются завершёнными пакетами плоскостей, то полиэдр Гиббса—Вульфа должен быть согласован с кристаллической решеткой льда, что предполагает определенные изменения морфологии, по крайней мере, весьма малых кристаллов льда [6, 9] (рис. 1, б). Минимально возможным количеством твердой фазы является зародыш кристалла, т.е. такое регулярное скопление молекул, которое, обладая ближним и дальним порядком, свойственным твердому телу, способно к продолжающемуся росту с сохранением подобия, т.е. содержит все грани, ребра и вершины равновесной формы кристалла, причем минимальный линейный элемент его ограничения формируется не менее чем 2 связанными между собой молекулами [6]. Морфология минимального совершенного кристалла льда (рис. 1, б), получаемого при совмещении кристаллической решетки льда с полиэдром Гиббса—Вульфа, представляет собой дитригональную призму с симметрией $3m$, ограниченную системой из двух неодинаково развитых тригональных призм $\{1\bar{1}00\}$, гексагональной призмы $\{11\bar{2}0\}$, моноэдра $\{0001\}$ и двух тригональных дипирамид $\{1101\}$. Принадлежность атмосферных кристаллов льда к тригональной сингонии предполагали А.Б. Добровольский, М.П. Головкин, Б.П. Вейнберг, П.А. Шумский [21].

Наименьший линейный размер, соответствующий расстоянию 0,276 нм между соединенными водородной связью атомами кислорода, имеют ребра граней $\{1\bar{1}01\}$ и $\{11\bar{2}0\}$. Наибольший размер поперечника D призмы составляет 2,71 нм, наименьший — 2,49 нм, высота призмы $H = 2,3$ нм, а отношение вы-

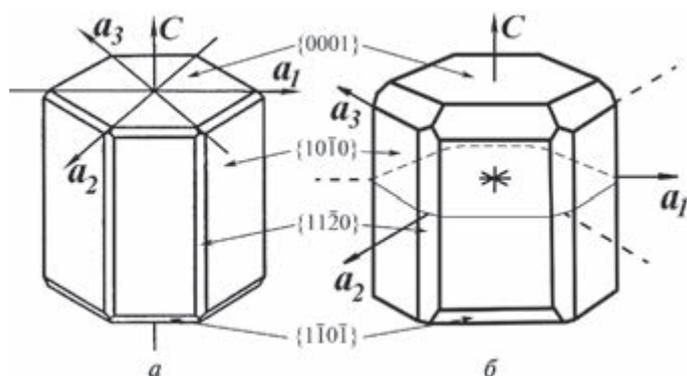


Рис. 1. Морфология: а — полиэдра Гиббса—Вульфа; б — зародыша кристалла льда

соты призмы к среднему размеру ее поперечника $H/D = 0,89$. Основания призмы (плоскости моноэдра) имеют неодинаковое развитие, т.е. кристалл равновесной формы характеризуется гемиморфизмом. Зародыш кристалла льда имеет объем $15,32 \text{ нм}^3$, что эквивалентно сфере с диаметром $3,08 \text{ нм}$, и содержит около 470 молекул H_2O [6]. Теоретическая оценка переохлаждения воды, при котором становится возможным формирование зародыша льда, дает величину $-38 \text{ }^\circ\text{C}$ [6, 8], что согласуется с экспериментальными определениями температуры спонтанной кристаллизации мелких капель воды во влажном воздухе ($-39 \text{ }^\circ\text{C}$) [22, 25, 27].

Механизм и условия зарождения кристаллов льда.

Возникновение зародыша льда непосредственно из водяного пара теоретически возможно лишь при 4–5-кратном пересыщении атмосферы паром, что в несколько раз превышает критическое пересыщение, необходимое для формирования капель воды в процессе конденсации, т.е. первоначально возникает капельно-жидкая фаза, последующее замерзание которой и способно привести к формированию льда [9].

Возникновение льда при температуре выше $-38 \text{ }^\circ\text{C}$ связано с гетерогенным процессом льдообразования, со способностью поверхности субстрата активировать кристаллизацию воды. Согласно теории эпитаксии, активирующее воздействие субстрата на кристаллизацию, в частности, воды определяют такие факторы, как степень соответствия параметров кристаллических решеток вещества и льда; соотношение значений модуля сдвига, наличие групп OH^- в составе вещества и распределение зарядов на его поверхности [25, 27]. В качестве интегрального показателя активации льдообразования Н. Флетчер [25] предложил использовать соотношение m между величинами поверхностной энергии на границах раздела лед–вода γ_{iw} , субстрат–вода γ_{sw} и субстрат–лед γ_{sl} :

$$m = (\gamma_{sw} - \gamma_{sl}) / \gamma_{iw}. \tag{4}$$

Теоретическая оценка показателя m для большинства веществ с использованием уравнения (4) затруднительна вследствие крайне ограниченного объема сведений о значениях γ_{sw} и тем более γ_{sl} . Экспериментальное определение значений критического переохлаждения капель воды на поверхности субстрата ΔT_s предполагает возможность оценки значения m , однако в зависимости от качества обработки поверхности величина ΔT_s обычно изменяется в широком диапазоне. Такое явление объясняется присутствием на поверхности субстрата активных центров кристаллизации, таких, как микротопографические неоднородности, возникающие вследствие эрозии, при механической обработке субстрата или в процессе роста кристаллов [7, 26]. Геометрическую форму микрон неоднородностей на поверхности кристаллических веществ можно аппроксимировать как ступень, трехгранный угол или щель (рис. 2, а), а степень их активирующего воздействия определяется площадью контакта скопления воды и формирующегося зародыша с поверхностью субстрата. Концентрация неоднородностей зависит от качества обработки поверхности, а центром кристаллизации льда они могут служить лишь в случае соизмеримости с зародышем льда, т.е. при размере не менее 10^2 нм^3 [7, 26]. Зависимость критического переохлаждения воды ΔT_s от показателя m в случае идеально гладкой поверхности субстрата можно охарактеризовать выражением

$$\Delta T_s = \Delta T_0 [1 - m]^{0,5}, \tag{5}$$

где ΔT_0 — критическое переохлаждение воды при гомогенном процессе кристаллизации. Для оценки возможного переохлаждения воды в неоднородностях разного типа в работах [7, 26] предложены уравнения вида, аналогичного (5). На рис. 2, б показана зависимость температуры зарождения льда на субстрате от

Таблица 2

Пороговые значения температуры замерзания капель воды на различных материалах

Материал	Качество обработки поверхности	$S, \text{ см}^2$					
		0,1–0,2	0,5	1,0	2,0	5,0	10,0
Мрамор	полированная	-24,4	-15,8	-6,3	-5,1	-5,0	-4,9
		-20,6	-12,3	-7,0	-5,3	-3,8	-3,8
Кальцит	полированная	-24,9	-23,5	-15,1	-9,8	-7,0	-5,3
		-17,8	-8,8	-8,0	-6,7	-6,7	-5,9
Кварцит	полированная	-15,1	-9,3	-7,1	-5,9	-5,7	-5,7
		-25,6	-15,1	-8,2	-7,6	-6,5	-6,5
Кварц	полированная	-20,2	-12,6	-8,5	-7,2	-6,2	-6,0
		-23,7	-21,2	-14,3	-11,0	-7,6	-4,9
Медь	полированная	-15,0	-10,8	-8,1	-5,2	-5,2	-4,7
		-14,8		-5,3	-1,2	-1,0	-1,0
Биотит	спайная поверхность						
Фторопласт	оплавленная поверхность	-26,7	-22,3	-18,3	-10,8	-6,3	-6,0

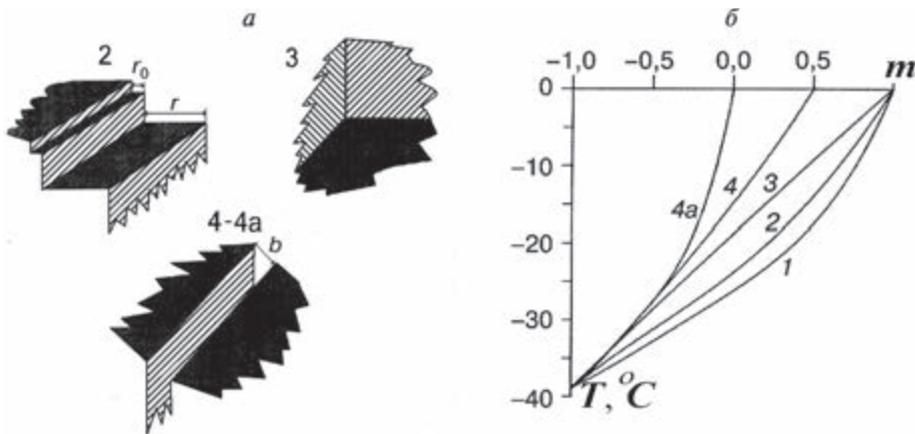


Рис. 2. Основные типы микронеоднородностей на поверхности кристаллического субстрата (а): 2 — ступень; 3 — трехгранный угол; 4, 4а — щель (систематизация автора), а также зависимость температуры зарождения льда от показателя активации льдообразования m (б): 1 — на гладкой поверхности; 2, 3, 4, 4а — в микронеоднородностях

показателя активации льдообразования m на гладкой поверхности и в неоднородностях разного типа, а в табл. 2 и 3 приведены результаты проведенного автором экспериментального определения переохлаждения капель воды на субстратах с разным качеством обработки их поверхности [7, 9, 26].

Таблица 3

Диапазон переохлаждения капель воды на полированной поверхности природных и искусственных материалов

Материал	Интервал пороговых значений температуры замерзания, °С	Показатель активации, m
Агат	-5,9... -19,5	0,30—0,35
Биотит	-1,5... -16,9	0,45—0,50
Галенит	-5,5... -18,6	0,40—0,45
Гипс (селенит)	-8,8... -26,7	0,05—0,10
Гранит	-6,7... -19,5	0,30—0,40
Кальцит	-6,9... -29,4	0,00—0,05
Кварц	-7,8... -25,6	0,10—0,15
Ковеллин	-1,5... -12,2	0,60—0,65
Микроклин	-9,0... -24,8	0,15—0,20
Молибденит	-2,3... -12,5	0,55—0,60
Мрамор	-5,0... -24,4	0,15—0,20
Мусковит	-1,0... -14,8	0,50—0,55
Кварцит	-5,7... -17,8	0,40—0,45
Роговая обманка	-11,2... -19,3	0,35—0,40
Топаз	-10,9... -18,2	0,35—0,40
Яшма	-2,5... -21,2	0,25—0,30
Древесина (сосна)	-0,3... -0,9	0,80—0,90
Сталь	-2,5... -19,5	0,30—0,35
Стекло	-0,5... -17,5	0,50—0,60

Формирование ледяных кристаллов в атмосфере.

Основными стадиями формирования ледяных кристаллов в атмосфере являются: 1) конденсация атмосферного водяного пара на поверхности аэрозольных час-

тиц [15], которая, согласно [19], может происходить даже в условиях недосыщения атмосферы водяным паром; 2) гетерогенное зарождение кристаллов льда в этих микроскоплениях воды при соответствующем ее переохлаждении [7, 26]; 3) рост кристаллов при условии пересыщения атмосферы водяным паром [15, 20, 27].

Морфология макрокристаллов атмосферного льда.

Многообразие выпадающих из атмосферы кристаллов льда было объектом внимания ученых на протяжении по крайней мере нескольких столетий. Примером попыток объяснить это явление может служить, например, трактат “О шестиугольных снежинках”, представленный И. Кеплером в 1611 г. Но документальный и систематический характер наблюдения морфологии снежинок стали носить лишь с развитием фотографии, на рубеже XIX и XX вв. Одна из первых отечественных классификаций форм снежинок, сопровождавшаяся характеристикой метеоусловий при их выпадении, предложена И.Б. Шушкевичем в 1910 г.; в 1940 г. Б.П. Вейнберг разработал уточненную классификацию. В эти же годы У. Накайя [31] составил классификацию, включающую 7 основных групп с их последующим подробным подразделением. Первая Международная классификация форм атмосферных кристаллов льда, включавшая более 40 типов снежинок и базирующаяся на классификации У. Накайи, была принята в 1949 г. В 1955 г. А.Д. Заморский опубликовал монографию [11], в которой обобщены многочисленные сведения об атмосферном льде и проанализированы предложенные к тому времени классификации форм снежинок. Отметив, что классификации являются морфологическими и не раскрывают причин разнообразия форм, А.Д. Заморский обосновал необходимость генетической классификации, которая позволяла бы проследить влияние окружающей среды на форму кристаллов.

Диаграммы морфологии снежинок К. Магоно и К. Ли [30], Т. Кобаяши [28], так же как и диаграмма У. Накайи [31], разграничивают области статистического преобладания разных морфологических типов снежинок в выпадающих осадках. Авторы этих диаграмм используют в качестве основного фактора тем-

пературу в верхних слоях или в приземном слое атмосферы, связывая статистическое преобладание тех или иных типов атмосферных кристаллов льда с определенными диапазонами температуры и с относительным (или абсолютным) пересыщением водяным паром. При этом в одном и том же диапазоне почти в равных соотношениях расположено несколько разных типов кристаллов, а одни и те же типы присутствуют в нескольких диапазонах температуры. Диаграммы морфологии кристаллов льда, искусственно выращиваемых в лаборатории, аналогичные по методу построения, предложены в работах [23, 24], опубликованных в последнее время.

Подтверждением положения о первоначальном формировании равновесного зародыша и изменении его морфологии при последующем росте может служить практически постоянное присутствие первичного столбика или пластинки шестигранной формы в центральной части пластинчатых и звездчатых кристаллов [9, 11], толщина этих образований, как правило, не превышает 10^5 нм, а значение H/D оказывается близким 0,89 для равновесного кристалла льда (рис. 3).

Результаты исследований и их обсуждение. Кинетика и механизм роста кристалла определяются пересыщением или переохлаждением первичной фазы [13], а в случае атмосферных кристаллов льда — относительным и абсолютным перенасыщением среды водяным паром. Рост кристалла в каком-либо кристаллографическом направлении становится возможным при условии, что содержание водяного пара в атмосфере c_a превышает равновесную концентрацию его над данной гранью c_j , т.е. $(c_a/c_j) > 1$. Равновесная концентрация водяного пара c_j над гранями кристалла зависит от поверхностной энергии каждой грани [9] и отличается как от концентрации водяного пара c_a в облачной системе, так и от его концентрации над льдом c_j , которая определяется уравнением Клапейрона—Клаузиуса по полной энергии выхода молекулы из решетки льда.

Соотношения равновесной концентрации пара над гранями c_j/c_{j+1} , а также со средней концентрацией его над кристаллом c_Σ при изменении температуры остаются практически постоянными, тогда как абсолютные значения их различия между собой ($c_j - c_{j+1}$), а также от c_Σ и от c_a зависят от температуры. Поэтому изменение морфологии кристаллов, переходы от таблитчатых форм к столбчатым, до пирамидальных или дендритных, определяются возможностью роста той или иной грани, т.е. вариациями *относительного* пересыщения облачной системы водяным паром (c_a/c_j). От величины *абсолютного* пересыщения пара над гранью ($c_a - c_j$) зависит скорость роста грани и степень сплошности кристалла. Малые значения абсолютного пересыщения предполагают низкую вероятность возникновения двумерных зародышей и дислокаций

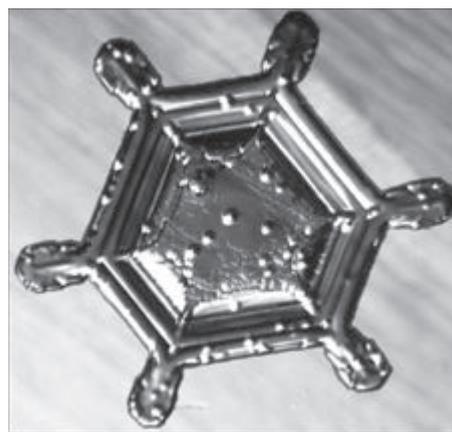


Рис. 3. Изменение морфологии атмосферного кристалла льда в процессе роста и по мере изменения термовлажностных условий в облачной системе: короткостолбчатый кристалл с $H/D \approx 0,89$ в центральной части пластинчатого, а затем звездчатого кристалла. Фото автора

на поверхности грани и вследствие этого их медленный послойный рост [14] с формированием сплошных форм типа толстых пластинок, призм и пирамид. При высоком абсолютном пересыщении формируются пустотные и дендритные кристаллы [14, 17], поскольку наибольший прирост массы кристалла возможен лишь при максимальном развитии его поверхности. Кроме того, формирование именно таких кристаллов ведет, согласно принципу Ле-Шателье, к наиболее быстрому снятию неравновесности (пересыщения) системы. Изучение кристаллов льда, формировавшихся на разной высоте в атмосфере или в процессе лабораторного моделирования, показало, что как при резком, так и при постепенном изменении термовлажностных условий меняется и морфология кристаллов [12, 24, 31].

На рис. 4 приведена диаграмма зависимости морфологии атмосферных кристаллов льда в координатах абсолютного и относительного пересыщения водяным паром. Между осями координат расположен веер линий, которые показывают соотношения величин относительного и абсолютного пересыщения при разной температуре воздуха. Пунктирная кривая характеризует степень пересыщения водяного пара над льдом при насыщении относительно переохлажденной воды (абсолютное пересыщение в облачных системах обычно превышает эти значения вследствие высокой кривизны поверхности микрокапель воды).

Характерные значения соотношения H/D (между высотой H и поперечником D) атмосферных кристаллов, установленные при исследованиях их морфологии в разных регионах Земли, показаны на рис. 4 в параметрическом виде. Так, характерное для Центрального плато Антарктиды и центральной части Якутии выпадение игольчатых и столбчатых кристаллов ($H/D > 0,89$) происходит преимущественно при низкой абсолютной и высокой относительной влажности воздуха и температуре его ниже -30 °С [1, 2, 11, 12, 18], тогда как пластинчатые и дендритные кристаллы

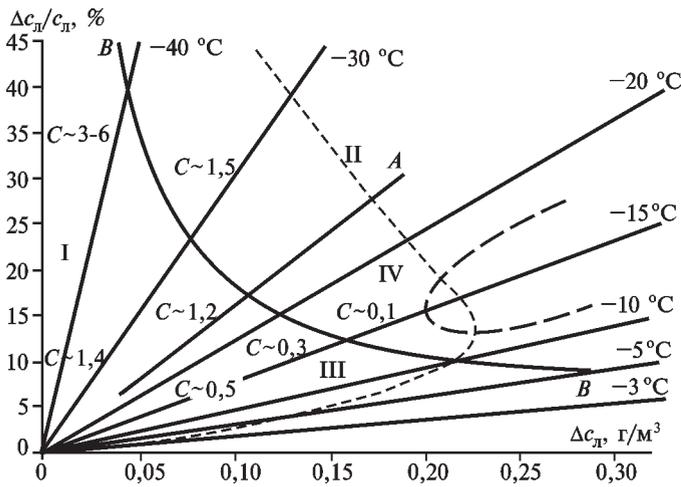


Рис. 4. Диаграмма зависимости морфологии атмосферных кристаллов льда от показателей содержания водяного пара: абсолютное $\Delta c_i = c_i - c_a$, г/м³, и относительное $\Delta c_i/c_i$, %, пересыщение, по [9]. Значения H/D , установленные при исследованиях в разных регионах Земли по [1, 2, 10, 11, 18, 23, 28, 30, 31], обозначены индексом C . Остальные обозначения и описание см. в тексте

($H/D < 0,89$), характерные для умеренного пояса, формируются обычно при температуре не ниже -20°C в условиях среднего относительного и абсолютного пересыщения [10, 11]. Крупным пунктиром показана область преимущественного формирования дендритных снежинок.

Согласно рис. 4, значения H/D уменьшаются при увеличении абсолютного пересыщения $\Delta c_i = c_i - c_a$, но возрастают при повышении относительного пересыщения $\Delta c_i/c_i$. Изменения происходят постепенно, чем и объясняется условность разграничения снежинок на типы на основе этого показателя. Зависимость H/D от абсолютного и относительного пересыщения можно представить в виде

$$H/D = H_0/D_0 + 4 [(\Delta c_i/c_i) - 1,6\Delta c_i],$$

где $H_0/D_0 = 0,89$ — соотношение высоты и поперечника совершенного кристалла льда.

Поле относительного и абсолютного пересыщения можно подразделить в зависимости от величины H/D на две части — выше и ниже линии А: область столбчатых форм, где $H/D > 0,89$, и область пластинчатых кристаллов с $H/D < 0,89$. Столбчатые и игольчатые формы можно охарактеризовать как низкотемпературные, а пластинчатые, короткостолбчатые и неправильные — как высокотемпературные.

Другим показателем морфологии атмосферных кристаллов льда является показатель степени заполнения объема кристалла льдом (коэффициент пустотности) $P = \rho_{cr}/\rho_i$, где ρ_{cr} — объемная плотность кристалла, ρ_i — плотность льда. Зависимость P от абсолютного и относительного пересыщения можно представить в виде

$$P = 1 - 15 \Delta c_i (\Delta c_i/c_i). \quad (6)$$

Кривая В—В на рис. 4, построенная на основе уравнения (6) при заданном значении $P = 0,67$, разграничивает диаграмму на зоны развития пустотных и сплошных форм кристаллов. Пустотные формы $P < 0,67$ занимают зону сравнительно высоких абсолютных и относительных пересыщений, а сплошные формы $P > 0,67$ приурочены к зонам, прилегающим к осям координат. Развитие сплошных форм возможно во всем диапазоне относительных пересыщений, но при малом абсолютном пересыщении или же во всем диапазоне абсолютных пересыщений, но при низком относительном пересыщении.

Разграничительные линии образуют четыре сектора, в границах которых преимущественное развитие имеют сплошные столбчатые (I), пустотные столбчатые (II), сплошные пластинчатые (III) и пустотные пластинчатые (IV) кристаллы атмосферного льда. В пределах этих областей можно выделить дополнительно области развития дендритных кристаллов или, например, зерен неправильной формы, которые характеризуют гидротермические условия снегопада из звездчатых, дендритных снежинок или формирование твердых атмосферных осадков типа града.

Выводы:

— габитус первичного, зародышевого кристалла, соответствующего положениям Гиббса—Томсона—Вульфа, имеет размер порядка нескольких нанометров с соотношением высоты к поперечнику, равным 0,89;

— конденсация влаги на аэрозольных частицах и гетерогенное зарождение кристаллов льда в микроскоплениях переохлажденной воды могут происходить даже в условиях недосыщения атмосферы водяным паром. Рост образовавшихся первичных кристаллов льда в каком-либо кристаллографическом направлении возможен при условии, что содержание водяного пара в атмосфере c_a превышает равновесную концентрацию пара c_j над данной гранью, т.е. $(c_a/c_j) > 1$. Поэтому морфология кристаллов определяется величиной относительного пересыщения воздуха водяным паром c_a/c_j , а сплошность кристаллов и соответственно степень развития их поверхности по отношению к массе зависят от абсолютного пересыщения, $\Delta c_j = c_j - c_a$;

— предложена диаграмма зависимости морфологии атмосферных кристаллов льда от абсолютного и относительного пересыщения водяным паром, коэффициентом пропорциональности между которыми служат значения температуры среды. Исследования морфологии атмосферных кристаллов в разных регионах Земли показали, что отношение высоты кристалла H к его поперечнику D возрастает при повышении относительного пересыщения, но уменьшается при увеличении абсолютного пересыщения. В зависимости от величины H/D поле относительного и абсолютного пересыщения можно подразделить на область пластинчатых кристаллов с $H/D < 0,89$ и область

столбчатых форм, где $H/D > 0,89$. Имеющиеся данные позволяют также охарактеризовать степень заполнения объема кристалла льдом $P = \rho_{cr}/\rho_i$ выражением $P = 1 - 15 \Delta c_i (\Delta c_i / c_i)$ с подразделением поля диаграммы на зону сплошных и зону пустотно-дендритных форм при $P^* = 0,67$.

Изменения значений H/D и P происходят постепенно, чем и объясняется условность существующих диаграмм морфологии снежинок и классификаций снежинок. Кристаллы столбчатой и игольчатой фор-

мы формируются в центральных областях Антарктиды, Якутии, в горных регионах с абсолютной высотой более 5 км и могут быть охарактеризованы как преимущественно низкотемпературные; атмосферные кристаллы пластинчатой, короткостолбчатой и неправильной формы — как высокотемпературные; такие формы кристаллов характерны для регионов умеренного и приполярного поясов Евразии, Канады и США, Южной Америки, Новой Зеландии и побережья Антарктиды.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Артемов А.Н.* Взаимодействие атмосферы и подстилающей поверхности на Антарктическом плато. Л.: Гидрометеоздат, 1976. 107 с.
2. *Астапенко П.Д.* Атмосферные процессы в высоких широтах Южного полушария. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 282 с.
3. *Вульф Ю.В.* Избранные работы по кристаллофизике и кристаллографии. М.; Л.: Гостехиздат, 1952. 430 с.
4. *Гиббс Д.В.* Термодинамические работы. М.; Л.: Гос. изд-во техн.-теорет. лит-ры, 1950. 492 с.
5. Гляциологический словарь. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 528 с.
6. *Голубев В.Н.* Условия образования льда в природе и равновесная форма совершенных кристаллов льда // Вопросы криологии Земли. М.: Наука, 1976. С. 68—81.
7. *Голубев В.Н.* Закономерности формирования структуры ледяных образований на поверхности твердых тел // Гляциологические исследования. 1981. № 26. С. 60—66.
8. *Голубев В.Н.* Кинетика и механизм гомогенной кристаллизации воды // Проблемы инженерной гляциологии. Новосибирск: Наука, 1986. С. 5—10.
9. *Голубев В.Н.* Структурное ледоведение. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1999. 104 с.
10. *Довгалюк Ю.А., Першина Т.А.* Атлас снежинок (снежных кристаллов). СПб.: Гидрометеоздат, 2005. 130 с.
11. *Заморский А.Д.* Атмосферный лед. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 377 с.
12. *Клинов Ф.Я.* Вода в атмосфере при низких температурах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 170 с.
13. *Козлова О.Г.* Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1980. 368 с.
14. *Лодиз З., Паркер Р.* Рост монокристаллов. М.: Мир, 1974. 540 с.
15. *Мазин И.П., Шметтер С.М.* Облака, строение и физика образования. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 279 с.
16. Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. Л.: Гидрометеоздат, 1974. 637 с.
17. *Стрикленд-Констэбл Р.Ф.* Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 310 с.
18. *Стулов Н.Н.* Кристаллы льда // Зап. ВМО. 1949. Т. 78, № 3. С. 56—71.
19. Теоретические основы инженерной геологии. Физико-химические основы. М.: Недра, 1985. 288 с.
20. *Хонигман Б.* Рост и форма кристаллов. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. 224 с.
21. *Шумский П.А.* Основы структурного ледоведения. Петрография пресного льда как метод гляциологического исследования. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 492 с.
22. *Angell C.A.* The properties of supercooled water // J. Phys. Chem. 1971. Vol. 75. P. 3698—3705.
23. *Bailey M., Hallett J.* Growth rates and habits of ice crystals between -20°C and -70°C // J. Atmosph. Sci. 2004. Vol. 61. P. 514—544.
24. *Bailey M.P., Hallett J.* A comprehensive habit diagram for atmospheric ice crystals: confirmation from the laboratory, AIRS II, and other field studies // J. Atmosph. Sci. 2009. Vol. 66. P. 2888—2899.
25. *Fletcher N.H.* The chemical physics of ice. Cambridge, Univ. Press, 1970. 284 p.
26. *Golubev V.N.* Ice formation in freezing grounds // Ground Freezing 97. Rotterdam: Balkema, 1997. P. 87—91.
27. *Hobbs P.V.* Ice physics. Oxford: Clarendon Press, 1974. 836 p.
28. *Kobayashi T.* On the variation of ice crystal habit with temperature // The Physics of snow and ice. Sapporo, 1967. Vol. 1, pt 1. P. 95—104.
29. *Levi L., Nasello O.B.* A discussion of mechanisms proposed to explain habit changes of vapor-grown ice crystals // Atmosph. Res. 2003. Vol. 66, N 1—2. P. 107—122.
30. *Magono C., Lee C.W.* Meteorological classification of natural snow crystals // J. Faculty of Sci. Hokkaido University. Ser. 7. Geophysics. 1966. Vol. 2. P. 321—335.
31. *Nakaya U.* Snow crystals: natural and artificial. Cambridge: Harvard University Press, 1954. 510 p.
32. *Reuck A.V. de.* The surface free energy of ice // Nature. 1957. Vol. 179, N 4570. P. 1119—1120.
33. *Rowlinson J.S.* The lattice energy of ice and second virial coefficient of water vapour // Transw. Farad. Soc. 1951. Vol. 47. P. 120.
34. *Yosida Z.* Surface structure of ice crystal and its equilibrium form // The Physics of Snow and Ice. Sapporo, 1967. Vol. 1, pt 1. P. 1—20.

V.N. Golubev

FORMATION OF ICE CRYSTALS IN THE ATMOSPHERE

Nucleation of ice crystals in the atmosphere is a result of freezing of the over-cooled water micro-aggregations on the surface of aerosol particles. The habit ($3m$) and the size (15.32 nm^3) of a crystal ice nucleus are determined by the ratio of surface energy of its facets. The growth of crystal as a whole or its some facets is possible if the equilibrium concentration of water vapor over these facets doesn't exceed water vapor content in the atmosphere. A diagram of atmospheric ice crystals morphology in relation to the absolute and relative supersaturation of the atmosphere with water vapor is suggested. The great variety of atmospheric ice crystals forms is classified into four principal types, i.e. solid lamellar, solid columnar, skeletal columnar and skeletal lamellar. Formation of any type of ice crystals in the atmosphere depends on its absolute and relative supersaturation with water vapor.

Key words: atmosphere, water vapor, condensation-freezing, morphology of crystals, diagram.