# Снежный покров и снежные лавины

УДК 551.343.74 +551.322.548.+551.322:548.5

# Зарождение и рост кристаллов льда в атмосфере

# ©2013 г.В.Н. Голубев

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

golubev@geol.msu.ru

Статья принята к печати 3 декабря 2012 г.

Атмосфера, водяной пар, кристаллизация, морфология кристаллов, пересыщение, рост. Atmosphere, crystallization, crystal morphology, growth, supersaturation, water vapour.

Ледяные кристаллы в атмосфере зарождаются в результате конденсации водяного пара на аэрозольных частицах и гетерогенной кристаллизации микроскоплений переохлаждённой воды в неоднородностях их поверхности. Габитус кристаллов, соизмеримых с длиной свободного пробега молекул (10<sup>2</sup> нм), соответствует теореме Гиббса-Вульфа и уравнению Томсона-Гиббса. Для последующего роста возникшего кристалла необходимо, чтобы содержание водяного пара в атмосфере превышало равновесную концентрацию пара, которую для каждой грани можно охарактеризовать уравнением Клапейрона–Клаузиса с учётом её поверхностной энергии. Предложена диаграмма морфологии снежинок в зависимости от абсолютного и относительного пересыщения атмосферы водяным паром относительно льда. Установлено, что соотношения между высотой *H* и поперечным размером атмосферных кристаллов *D* возрастают при повышении относительного пересыщения  $\Delta c_i/c_i$  и уменьшаются при увеличении абсолютного пересыщения  $\Delta c_i = c_i - c_a$ . Отношение H/D изменяется постепенно, чем и объясняется условность разграничения снежинок на типы на основе этого показателя. В зависимости от величины *H/D* поле относительного и абсолютного пересыщения можно подразделить на две части: 1) область столбчатых форм – *H/D* > 0,89; 2) область пластинчатых кристаллов – *H/D* < 0,89. Столбчатые и игольчатые формы можно охарактеризовать как низкотемпературные, а пластинчатые, короткостолбчатые и неправильные – как высокотемпературные. Многообразие форм атмосферных кристаллов льда подразделяется на четыре основные группы: сплошные пластинчатые; сплошные столбчатые; дендритные пластинчатые; пустотные столбчатые.

### Введение

Документальное и систематическое изучение морфологии снежинок началось только с развитием фотографии – на рубеже XIX и XX вв., хотя многообразие выпадающих кристаллов льда было объектом внимания учёных на протяжении многих столетий. Первые упоминания о наблюдениях за выпадающими снежинками и их многообразии относятся к XVI-XVII вв., когда датский астроном Тихо де Браге сделал сохранившиеся до нашего времени зарисовки выпадавших снежинок. Его исследования продолжил И. Кеплер, предложивший своё объяснение форм снежинок в трактате «О шестиугольных снежинках», опубликованном в 1611 г. [11]. Одна из первых отечественных классификаций форм снежинок с характеристикой метеоусловий при их выпадении разработана И.Б. Шушкевичем в 1910 г., а в 1940 г. Б.П. Вейнберг предложил уточнённую классификацию. В эти же годы У. Накайя [30] с соавторами составил клас-

сификацию, в которую входило семь основных групп, и подробно охарактеризовал каждую группу – иглы, столбики, плоские кристаллы, столбики в сочетании с плоскими формами, столбики с боковыми крыльями, обзернённые кристаллы и крупа, аморфные снежинки. В 1940-50-е годы Ф.Я. Клинов, используя привязные радиозондовые шары для подъёма на высоту до 6 км, провёл в районе г. Верхоянск (Якутия) изучение морфологии ледяных кристаллов, образующихся в свободной атмосфере, с фиксацией типа облачности и гидротермических условий при их формировании. Он отметил, что в условиях Верхоянска атмосферные кристаллы льда чаше имеют призматический (стерженьковый) или игольчатый облик и предложил свою морфологическую классификацию кристаллов с выделением следующих основных форм: иглы, стерженьки, призмы, пластинки и звёздчатые кристаллы с последующим подразделением каждой из этих форм [12].



Международная классификация форм атмосферных кристаллов льда, содержащая более 40 типов снежинок и базирующаяся, в основном, на классификации У. Накайя, принята в 1949 г. В 1955 г. А.Д. Заморский опубликовал монографию [10], в которой обобщил сведения об атмосферном льде, имевшиеся к тому времени, и проанализировал предложенные классификации снежинок. Он отметил, что существующие классификации – сугубо морфологические и не раскрывают причин разнообразия форм, поэтому необходима разработка генетической классификации, которая отражала бы влияние окружающей среды на форму кристаллов.

## Постановка проблемы

$$G = \sum \gamma_i S_i = \min|_m^V = \text{const}, \tag{1}$$

где  $\gamma_i$ ,  $S_i$  – соответственно удельная поверхностная энергия и площадь *i*-й грани.

Решение этой вариационной задачи предлагает теорема Ю.В. Вульфа [3], в соответствии с которой кратчайшее расстояние от центра кристалла до *i*-й грани пропорционально её удельной поверхностной энергии:

$$\gamma_i/h_i = \lambda, \tag{2}$$

где  $h_i$  — расстояние по перпендикуляру от центра кристалла до *i*-й грани;  $\lambda$  — постоянная величина при данном объёме (массе) кристалла (рис. 1).

Согласно теореме Ю.В. Вульфа, равновесная форма кристалла представляет собой полиэдр, в котором преимущественное развитие имеют грани с наименьшей удельной поверхностной энергией. Из

Рис. 1. Морфология: *а* – полиэдра Гиббса–Вульфа; *б* – зародыша кристалла льда Fig. 1. Morphology:

a – Gibbs–Wolf polyhedron;  $\delta$  – ice crystal nucleus

этого следует, что в изотропной первичной среде в процессе роста или растворения равновесный кристалл должен оставаться геометрически подобным самому себе. Вместе с тем уравнение Томсона– Гиббса [19] предполагает, что давление пара над кристаллом, размером  $P_h$ , превышает его давление над бесконечной плоской поверхностью  $P_0$ , а его морфология может отвечать теореме Гиббса–Вульфа при условии, что размер кристалла не превышает некоторого максимального значения  $h^*$ :

$$\ln(P_h/P_0) = (2v_0/kT)(\gamma/h),$$
(3)

где  $v_0$  – объём на молекулу в кристаллической фазе; k – постоянная Больцмана; T – температура, К.

При этом предполагается, что концентрация насыщенного пара над кристаллом конечных размеров изменяется за счёт повышенного содержания его над рёбрами и вершинами [16]. Среднее содержание насыщенного пара над поверхностью льда  $P_0$ определяется уравнением Клапейрона-Клаузиса исходя из энергии его сублимации, т.е. по полной энергии выхода молекулы из решётки вещества. При среднем радиусе кристалла льда  $h^* > 200$  нм, что близко к длине свободного пробега молекул  $(10^2 \text{ нм})$ , отношение  $P_h/P_0$ , согласно формуле (3), становится менее 1,01, поэтому исходная форма совершенного кристалла в процессе его дальнейшего роста может изменяться до соответствующей симметрии среды. Трансформация термодинамического состояния среды, например нарушение её изотропности, ведёт к изменению морфологии первоначально равновесного кристалла в сторону согласования её с симметрией среды [13, 14].

Морфология совершенного кристалла льда. Поверхностная энергия граней льда определяется энергией взаимодействия молекул в первой (0,276 нм) и второй (0,452 нм) координационных зонах решётки льда и количеством разорванных связей при формировании соответствующих кристаллографических плоскостей [32]. За счёт тетраэдрической упаковки молекул H<sub>2</sub>O кристаллическая решётка льда в основных кристаллографических направлениях формируется пакетами из близко расположенных плоскостей, в которых находятся атомы кислорода, связанные водородными связями. Так, в направлениях осей *а* – [1100] и оси C - [0001] расстояние между плоскостями внутри пакета равно соответственно 0,131 и 0,0925 нм, тогда как между пакетами плоскостей – 0,262 и 0,276 нм. При этом число водородных связей между плоскостями пакета в 2-3 раза больше, чем между пакетами, в результате чего взаимодействие между плоскостями, формирующими пакет, более сильное, чем между пакетами, поэтому кристаллографические поверхности могут формироваться лишь завершёнными пакетами плоскостей [5]. Значения удельной поверхностной энергии базисной {0001} и призматической {1100} граней кристалла льда (табл. 1) определены А.В. де-Рюком [31] и Дз. Иошида [33], а призматической {1120} и пирамидальной {1101} граней, имеющих иное строение, - В.Н. Голубевым [5].

Полиэдр, отвечающий положениям формул (1) и (2) и соответствующий равновесной форме кристалла льда, представляет собой гексагональную дипирамиду, огранённую системами граней {0001}, {1100}, {1120} и {1101} (см. 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/м<sup>2</sup>. Поскольку грани кристалла могут формироваться лишь завершёнными пакетами плоскостей, полиэдр Гиббса-Вульфа необходимо согласовывать с кристаллической решёткой льда, что предполагает определённые изменения морфологии, по крайней мере, весьма малых кристаллов льда [5, 8]. Минимально возможное количество твёрдой фазы - зародыш кристалла, т.е. такое регулярное скопление молекул, которое, обладая ближним и дальним порядком, свойственным твёрдому телу, способно к продолжающемуся росту с сохранением подобия. Иными словами, содержит все грани, рёбра и вершины равновесной формы кристалла, причём минимальный линейный элемент его огранения формируется не менее чем двумя связанными друг с другом молекулами [5].

Морфология минимального совершенного кристалла льда (см. рис. 1,  $\delta$ ), получаемого при совмещении кристаллической решётки льда с полиэдром Гиббса—Вульфа, представляет собой дитригональную призму с симметрией 3m, огранённую системой из двух неодинаково развитых три-

*Таблица 1.* Поверхностная энергия габитусных граней кристалла льда [5, 8, 31, 33]

Индекс грани	γ <sub>j</sub> , Дж/м²	$\gamma_j/\gamma_{(0001)}$	$\gamma_j/\gamma_{av}$
{0001}	0,119	1,000	0,905
{1100}	0,128	1,075	0,972
{1120}	0,141	1,185	1,07
{1101}	0,163	1,370	1,235

гональных призм {1100}, гексагональной призмы {1120}, моноэдра {0001} и двух тригональных дипирамид {1101}. Принадлежность кристаллов льда к тригональной сингонии предполагали А.Б. Добровольский, М.П. Головков, Б.П. Вейнберг, П.А. Шумский [20]. Наименьший линейный размер, соответствующий расстоянию 0,276 нм между соединёнными водородной связью атомами кислорода, имеют ребра граней  $\{1\overline{1}01\}$  и  $\{1\overline{1}20\}$ . Наибольший размер поперечника призмы D составляет 2,71 нм, наименьший – 2,49 нм, высота призмы *H* равна 2.3 нм, а отношение H/D - 0.89. Кристаллы равновесной формы должны характеризоваться гемиморфизмом, поскольку основания призмы (плоскости моноэдра) имеют неодинаковое развитие. Объём зародыша кристалла льда составляет 15,32 нм<sup>3</sup>, что эквивалентно сфере с диаметром 3,08 нм, и содержит около 470 молекул H<sub>2</sub>O [5]. Теоретически формирование зародыша льда такого объёма из переохлаждённой воды возможно лишь при температуре -38 °C [5, 7], что согласуется с экспериментальными определениями температуры спонтанной кристаллизации мелких капель воды в камере Вильсона, -39 °С [21, 24, 26].

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 [8]. Возникновение льда при температуре выше -38 °C связано с гетерогенным процессом льдообразования, со способностью поверхности субстрата активировать кристаллизацию воды. Согласно теории эпитаксии, активирующее воздействие поверхности субстрата на кристаллизацию, в частности воды, определяют следующие факторы: степень соответствия параметров кристаллических решёток вещества и льда; соотношение значений модуля сдвига; наличие групп ОН<sup>-</sup> в составе вещества; распределение зарядов на его



поверхности [24, 26]. В качестве интегрального показателя активации льдообразования Н. Флетчер [24] предложил использовать соотношение *m* между величинами поверхностной энергии на границах раздела субстрат-вода  $\gamma_{sw}$ , субстрат-лёд  $\gamma_{si}$ и лёд-вода  $\gamma_{iw}$ :

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

Теоретическая оценка показателя *т* для большинства веществ с использованием выражения (4) затруднена из-за крайне ограниченного объёма сведений о значениях  $\gamma_{sw}$  и тем более  $\gamma_{si}$ . Оценить значения *т* можно на основе экспериментального определения критического переохлаждения капель воды на поверхности субстрата  $\Delta T_s$ . Установлено, что значения  $\Delta T_s$  изменяются в широком диапазоне в зависимости от качества обработки поверхности [6, 25], что связано с присутствием на поверхности субстрата активных центров кристаллизации микротопографических неоднородностей, возникающих в результате эрозии, механической обработки субстрата или в процессе роста кристаллов. Геометрическую форму микронеоднородностей на поверхности кристаллических веществ можно аппроксимировать как ступень, трёхгранный угол или щель (рис. 2, *a*). Степень их активирующего воздействия определяется площадью контакта скопления воды и формирующегося зародыша с поверхностью субстрата. Концентрация неоднородностей зависит от качества обработки поверхности, а центрами кристаллизации льда они могут служить лишь в случае соизмеримости с зародышем льда, т.е. при размере порядка 10<sup>2</sup> нм<sup>3</sup> [6, 25]. Зависимость критического переохлаждения воды  $\Delta T_s$  от показателя *т* в случае идеально гладкой поверхности субстрата можно охарактеризовать выражением

$$\Delta T_s = \Delta T_0 [(1 - m)/2]^{0.5}, \tag{5}$$

где  $\Delta T_0$  – критическое переохлаждение воды при гомогенном процессе кристаллизации.

Рис. 2. Основные типы микронеоднородностей на поверхности кристаллического субстрата (*a*) (2 – ступень; 3 – трёхгранный угол; 4-4 а – щель) и зависимость температуры зарождения льда T (°C) от показателя активации льдообразования *m* на гладкой поверхности (1) и в микронеоднородностях типа 2–4 и 4 а ( $\delta$ )

**Fig. 2.** The basic forms of microirregularities on crystalline substrates (*a*): (2 - step; 3 - trihedral corner; 4-4 a - split) and the dependence of ice nucleation temperature *T* (°C) on the factor of ice-forming activation *m* at water freezing in flat surface (1) and in microirregularities of crystalline substrates 2–4 and 4 a ( $\delta$ )

Для оценки возможного переохлаждения воды в неоднородностях разного типа в работах [6, 25] предложены уравнения вида, аналогичного выражению (5). На рис. 2,  $\delta$  показана зависимость температуры зарождения льда на субстрате от показателя активации льдообразования *m* на гладкой поверхности и в неоднородностях разного типа, а в табл. 2 и 3 приведены данные экспериментального определения переохлаждения капель воды на субстратах с разным качеством обработки их поверхности [6, 8, 25].

Формирование кристаллов льда в атмосфере – многостадиальный процесс, в котором обычно выделяют три основные стадии: 1) конденсация атмосферного водяного пара на поверхности аэрозольных частиц [15], которая, согласно [18], возможна на шероховатой поверхности даже в условиях недосыщения атмосферы водяным паром; 2) гетерогенное зарождение кристаллов льда в образовавшихся микроскоплениях воды при соответствующем её переохлаждении [6, 25]; 3) рост кристаллов при условии пересыщения атмосферы водяным паром [16, 19, 26].

Морфология макрокристаллов атмосферного льда. В центральной части пластинчатых и звёздчатых макрокристаллов практически постоянно присутствует первичный столбик или пластинка шестигранной формы (рис. 3) [9, 10]. Толщина этих первичных кристаллов обычно не превышает  $10^5$  нм, а значение H/D близко к 0,89, характерному для совершенного кристалла льда, что свидетельствует о первоначальном формировании равновесного микрокристалла. На рис. 3 показано изменение морфологии первичного совершенного кристалла до соответствующей термодинамическому состоянию среды при последующем его росте.

Диаграммы морфологии снежинок, предложенные Т. Кобаяши [27], К. Магоно и К. Ли [29], как и диаграмма У. Накайя [30], разграничивают области статистического преобладания разных

Материал	Поверхность	<i>S</i> , см <sup>2</sup>					
		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
	Шероховатая	-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
Кварцит	Полированная	-17,8	-8,8	-8,0	-6,7	-6,7	-5,9
	Шероховатая	-15,1	-9,3	-7,1	-5,9	-5,7	-5,7
Кварц	Полированная	-25,6	-15,1	-8,2	-7,6	-6,5	-6,5
	Шероховатая	-20,2	-12,6	-8,5	-7,2	-6,2	-6,0
Медь	Полированная	-23,7	-21,2	-14,3	-11,0	-7,6	-4,9
	Шероховатая	-15,0	-10,8	-8,1	-5,2	-5,2	-4,7
Биотит	Спайная	-14,8		-5,3	-1,2	-1,0	-1,0
Тефлон	Оплавленная	-26,7	-22,3	-18,3	-10,8	-6,3	-6,0

Таблица 2. Пороговые температуры замерзания капель воды на разных материалах [5, 6]

Таблица 3. Диапазон переохлаждения капель воды на полированной поверхности природных и искусственных материалов

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

морфологических типов атмосферных макрокристаллов льда в выпадающих осадках. Авторы этих диаграмм используют в качестве основного фактора температуру в верхних слоях атмосферы или в её приземном слое, связывая статистическое преобладание тех или иных типов атмосферных кристаллов льда с определёнными диапазонами температур и с относительным [29] (или абсолютным [27]) пересыщением водяным паром.



Рис. 3. Изменение морфологии атмосферных кристаллов льда в процессе роста и при изменении термовлажностных условий в облачной системе: преобразование сплошного, первично пластинчатого кристалла с чётко выраженными пирамидальными гранями в дендритный кристалл Fig. 3. The morphology modification of atmospheric ice crystal during the growth and at fluctuation of thermo humidity conditions in cloud system: the transformation of solid lamellar crystal with clearly defined pyramidal facets into dendritic crystal

При этом в одном диапазоне температур почти в равных соотношениях могут присутствовать несколько разных типов кристаллов, как и кристаллы одного и того же типа могут отмечаться в разных диапазонах температур. Диаграммы морфологии выращенных в лаборатории кристаллов льда, аналогичные по методу построения, предложены в работах [22, 23], опубликованных в последнее время.

### Результаты и обсуждение

Кинетика и механизм роста кристалла определяются пересыщением или переохлаждением первичной фазы [14], а в случае атмосферных кристаллов льда – относительным и абсолютным пересыщением среды водяным паром. Рост кристалла в каком-либо кристаллографическом направлении возможен при условии, что содержание водяного пара в атмосфере c<sub>a</sub> превышает равновесную концентрацию его над данной гранью  $c_i$ , т.е.  $c_a/c_i > 1$ . Равновесная концентрация водяного пара над гранями кристалла с; зависит от поверхностной энергии каждой грани [8] и отличается как от концентрации водяного пара в облачной системе, так и от концентрации надо льдом с<sub>i</sub>, определяемой уравнением Клапейрона-Клаузиса по полной энергии выхода молекулы из решётки льда.

При изменении температуры соотношения между равновесными концентрациями пара над гранями  $c_j/c_{j+1}$ , а также со средней концентрацией его над кристаллом  $c_{\Sigma}$  остаются практически постоянными, тогда как абсолютные значения их различия между собой ( $c_j - c_{j+1}$ ), а также различия с  $c_{\Sigma}$  и  $c_a$  зависят от температуры. Поэтому изменения морфологии кристаллов, такие как переходы от таблитчатых форм к столбчатым, к пирамидальным или дендритным, определяются возможностью роста той или иной грани, т.е. вариациями *относительного* пересыщения облачной системы водяным паром ( $c_a/c_j$ ). Величина *абсолютного* пересыщения пара над гранью ( $c_a - c_j$ ) определяет скорость роста грани и степень сплошности кристалла.

Малые абсолютные пересыщения предполагают низкую вероятность возникновения двумерных зародышей и дислокаций на поверхности грани и потому — медленный послойный рост с формированием сплошных форм типа толстых пластинок, призм и пирамид [14]. При высоком абсолютном пересыщении формируются пустотные и дендритные кристаллы [14, 16], поскольку наибольший прирост массы кристалла возможен лишь при максимальном развитии его поверхности. Формирование таких кристаллов ведёт к наиболее быстрому снятию неравновесности (пересыщения) системы, что соответствует принципу Ле-Шателье.

Изменения морфология кристаллов как при постепенном (в природных условиях, по мере изменения высоты), так и резком (в лабораторных условиях) изменении термовлажностных условий носят аналогичный характер [12, 17, 30]. На рис. 4 приведена диаграмма зависимости морфологии атмосферных кристаллов льда в координатах абсолютного и относительного пересыщения водяным паром. Между осями координат располагается веер линий, которые показывают соотношения величин относительного [28] и абсолютного пересыщения при разной температуре воздуха. Линия, показанная мелким пунктиром на рис. 4, характеризует степень пересыщения водяного пара надо льдом при насыщении относительно переохлаждённой воды (следует отметить, что абсолютное пересыщение в облачных системах обычно превышает эти значения вследствие высокой кривизны поверхности микрокапель воды). В параметрическом виде показаны характерные соотношения H/D (высоты H и диаметра D), установленные при изучении морфологии атмосферных кристаллов в разных регионах Земли [1, 2, 10, 12, 17, 22, 23, 27, 30]. Так, пластинчатые и дендритные кристаллы с H/D < 0,89 обычно формируются при среднем относительном и абсолютном пересыщении и температуре не ниже -20 °С в условиях, характерных для умеренного пояса [9, 10]. Крупным пунктиром показана область, где образуются преимущественно дендритные снежинки. Выпадение игольчатых и столбчатых кристаллов с H/D > 0,89, характерное для Центрального плато Антарктиды и центральной части Якутии, происходит преимущественно при низкой абсолютной и высокой относительной влажности воздуха и температуре ниже -30 °С [1, 2, 10, 12, 23].

Согласно рис. 4, значения H/D уменьшаются при увеличении абсолютного пересыщения  $\Delta c_i = c_i - c_a$  и 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 следующим образом:

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

где  $H_0/D_0 = 0.89$  — соотношение высоты и диаметра совершенного кристалла льда.

Поле относительного и абсолютного пересыщения можно подразделить в зависимости от величины H/D (6) на две области – выше и ниже линии A: 1) область столбчатых форм, где H/D > 0,89; 2) область пластинчатых кристаллов с H/D < 0,89. Столбчатые и игольчатые формы можно охарактеризовать как низкотемпературные, а пластинчатые, короткостолбчатые и неправильные – как высокотемпературные.

Другой показатель морфологии атмосферных кристаллов льда – показатель степени заполнения объёма кристалла льдом (показатель сплошности) –  $P = \rho_{cr} / \rho_i$  (здесь  $\rho_{cr}$  – объёмная плотность



**Рис.** 4. Диаграмма зависимости морфологии атмосферных кристаллов льда от показателей содержания водяного пара.

 $\Delta c_i = c_i - c_a (\Gamma/M^3)$  – абсолютное и  $\Delta c_i/c_i$  (%) – относительное пересыщение; отношения *H/D*, установленные при исследованиях в разных регионах Земли, обозначены индексом *C*; остальные усл. обозначения см. в тексте

**Fig. 4.** Diagram of relation of atmospheric ice crystal morphology on water vapor content.

 $\Delta c_i = c_i - c_a (g/m^3)$  – absolute and  $\Delta c_i/c_i$  (%) – relative supersaturation; relations of H/D revealed in studies in different region of Earth are defined with index C; the other key notes are in the text

кристалла,  $\rho_i$  — плотность льда). Зависимость *P* от абсолютного и относительного пересыщения можно охарактеризовать выражением

$$P = 1 - 15\Delta c_i (\Delta c_i / c_i). \tag{7}$$

Кривая В-В на рис. 4, построенная на основе уравнения (7) при значении P = 0.67 (т.е. около 2/3 объёма кристалла занято льдом), разграничивает диаграмму на зоны развития пустотных и сплошных форм кристаллов. Пустотные формы с *P* < 0,67 занимают зону сравнительно высокого абсолютного и относительного пересыщения. Сплошные формы с P > 0,67 приурочены к зонам, прилегающим к осям координат. Развитие сплошных форм возможно во всём диапазоне относительного пересыщения, но при малом абсолютном пересыщении, или во всём диапазоне абсолютного пересыщения, но при низком относительном пересыщении. Разграничительные линии образуют четыре сектора, в границах которых преимущественно развиваются сплошные столбчатые (I), пустотные столбчатые (II), сплошные пластинчатые (III) и пустотные пластинчатые (IV) кристаллы атмосферного льда. В пределах этих областей дополнительно можно выделить участки развития дендритных кристаллов или, например, зёрен неправильной формы, которые характеризуют термодинамические условия снегопада из звёздчатых, дендритных снежинок или формирование твёрдых атмосферных осадков типа града.

#### Заключение

Первичный, зародышевый кристалл льда, соответствующий положениям Гиббса-Вульфа и Томсона-Гиббса, имеет размер порядка нескольких нанометров с соотношением высоты к диаметру, равным 0,89. На поверхности аэрозольных частиц влага конденсируется даже в условиях недосыщения атмосферы водяным паром, что предполагает возможность гетерогенного зарождения льда при соответствующем переохлаждении воды, сконденсировавшейся в микронеоднородностях на поверхности аэрозольных частиц. Дальнейший рост первичного кристалла льда в каком-либо кристаллографическом направлении становится возможным, если содержание водяного пара в атмосфере  $c_{a}$  превысит равновесную концентрацию пара c<sub>i</sub> над данной гранью, т.е.  $c_{\rm a}/c_{\rm j} > 1$ . Поэтому морфология кристаллов (пластинки, призмы) определяется величиной относительного пересыщения воздуха водяным паром  $c_a/c_i$ , а сплошность кристаллов (степень развития их поверхности по отношению к массе) зависит от абсолютного пересыщения,  $\Delta c_i = c_i - c_a$ .

Согласно исследованиям морфологии атмосферных кристаллов, проведёнными в разных регионах Земли, соотношение высоты кристалла Н к его диаметру D возрастает при повышении относительного пересыщения и уменьшается при увеличении абсолютного пересыщения. Предложена диаграмма зависимости морфологии атмосферных кристаллов льда от абсолютного и относительного пересыщения водяным паром. Поле относительного и абсолютного пересыщения подразделяется соответственно значениям *H/D* на область пластинчатых кристаллов с *H*/*D* < 0,89 и область столбчатых форм с H/D > 0,89. Столбчатые и игольчатые формы, в основном, можно отнести к низкотемпературным, а пластинчатые, короткостолбчатые и неправильные - к высокотемпературным. Подразделение на зоны развития сплошных или пустотно-дендритных форм можно охарактеризовать показателем сплошности кристалла  $P = \rho_{cr} / \rho_i$ , где  $\rho_{cr}$  – объёмная плотность кристалла, а  $\rho_i$  – плотность льда. Согласно имеющимся данным, зависимость Р от абсолютного и относительного пересыщения атмосферы водяным паром можно описать выражением  $P = 1 - 15\Delta c_i (\Delta c_i / c_i)$ . Подразделение на сплошные и пустотные формы проведено при P = 0.67. Изменения H/D и P происходят постепенно, чем и объясняется условность существующих в настоящее время диаграмм морфологии снежинок и их классификаций.

#### Литература

- Артемьев А.Н. Взаимодействие атмосферы и подстилающей поверхности на Антарктическом плато. Л.: Гидрометеоиздат, 1976, 107 с.
- 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.
- Гиббс Д.В. Термодинамические работы. М.- Л.: Гостехиздат, 1950. 492 с.
- Голубев В.Н. Условия образования льда в природе и равновесная форма совершенных кристаллов льда // Вопросы криологии Земли. М.: Наука, 1976. С. 68–81.
- 6. *Голубев В.Н.* Закономерности формирования структуры ледяных образований на поверхности твердых тел // Гляциологич. исследования. 1981. № 26. С. 60–66.
- Голубев В.Н. Кинетика и механизм гомогенной кристаллизации воды // Проблемы инженерной гляциологии. Новосибирск: Наука, 1986. С. 5–10.
- Голубев В.Н. Структурное ледоведение: Теоретические основы конжеляционного льдообразования. М.: Изд-во МГУ, 1999. 104 с.; Структурное ледоведение: Строение конжеляционных льдов. М.: Изд-во МГУ, 2000, 88 с.
- 9. Довгалюк Ю.А., Першина Т.А. Атлас снежинок (снежных кристаллов). СПб.: Гидрометеоиздат, 2005. 130 с.
- 10. Заморский А.Д. Атмосферный лед. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 377 с.
- 11. *Кеплер И*. О шестиугольных снежинках. М.: Наука, 1983. 192 с.
- Клинов Ф.Я. Вода в атмосфере при низких температурах. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 171 с.
- Козлова О.Г. Рост и морфология кристаллов. М.: Изд-во МГУ, 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.: Гидрометеоиздат, 1983. 279 с.
- 16. Стрикленд-Констэбл Р. Кинетика и механизм кристаллизации. Л.: Недра, 1971. 310 с.
- 17. Стулов Н.Н. Кристаллы льда // Зап. Всес. минерал. общ-ва. 1949. Т. 78. № 3. С. 56-71.
- Теоретические основы инженерной геологии: Физикохимические основы. М.: Недра, 1985. 288 с.
- 19. *Хонигман Б.* Рост и форма кристаллов. М.: Изд-во иностр. литературы, 1961. 224 с.
- 20. Шумский П.А. Основы структурного ледоведения. М.: Изд-во АН СССР, 1955. 492 с.
- 21. Angell C.A. The properties of supercooled water // Journ. of Chemical Physics. 1971. V. 75. P. 3698–3705.
- Bailey M., Hallett J. Growth rates and habits of ice crystals between -20 °C and -70 °C // Journ. of the Atmospheric Sciences. 2004. V. 61. P. 514–544.
- Bailey M., Hallett J. A comprehensive habit diagram for atmospheric ice crystals: confirmation from the laboratory, AIRS II, and other field studies // Journ. of the Atmospheric Sciences. 2009. V. 66. P. 2888–2899.
- 24. *Fletcher N.H.* The Chemical Physics of Ice. Cambridge: Univ. Press, 1970. 271 p.

- Golubev V.N. Ice Formation in Freezing Grounds. Ground Freezing 97, Frost Action in Soils / Ed. Sv. Knutsson, A.A. Balkema. Rotterdam, Brookfield, 1997. P. 87–91.
- 26. *Hobbs P.V.* Ice Physics. Oxford: Clarendon Press, 1974. 836 p.
- Kobayashi T. On the variation of ice crystal habit with temperature // The Physics of snow and ice / Ed. H. Oura. Sapporo, 1967. V. 1. P. 1. P. 95–104.
- Levi L., Nasello O.B. A discussion of mechanisms proposed to explain habit changes of vapor-grown ice crystals // Atmospheric Research. 2003. № 66 (1–2). P. 107–122.
- 29. *Magono C., Lee C.W.* Meteorological classification of natural snow crystals // Journ. of the Faculty of Science. Hokkaido University. 1966. Ser. 7 (Geophysics). № 2. P. 321–335.
- Nakaya U. Snow Crystals: Natural and Artificial. Cambridge: Harvard University Press, 1954. 510 p.
- 31. *Reuck A.V. de*. The surface free energy of ice // Nature. 1957. № 179 (4570). P. 1119–1120.
- Rowlinson J.S. The lattice energy of ice and second viral coefficient of water vapour // Trans. Farad. Soc. 1951. V. 47. P. 120–129.
- Yosida Z. Surface Structure of Ice Crystal and Its Equilibrium Form, International // The Physics of snow and ice / Ed. H. Oura. Sapporo, 1967. V. 1. Pt. 1. P. 1–19.

#### Summary

Nucleation of ice crystals in atmosphere is a result of condensation of water vapor on aerosol particle surface and heterogenic crystallization of the overcooled water micro-aggregations on surface irregularities. Crystal habit of ice nucleus and very small crystals (10<sup>2</sup> nm) corresponds to Gibbs-Wolf theorem and Thomson-Gibbs equation. Consequent growth of nucleated crystal is possible under condition of exceeding of water vapor concentration in atmosphere over the equilibrium vapor concentration over ice crystal. This equilibrium concentration for each crystal facet can be characterized by Clausius-Clapevron relation with regard to its surface energy. The diagram of atmospheric ice crystals morphology in dependence from absolute and relative vapor supersaturation of atmosphere is developed. It is determined that the relation of height H and diameter D of atmospheric crystals increases at a growth of relative supersaturation,  $\Delta c_i/c_i$ , but increases at a growth of absolute supersaturation,  $\Delta c_i = c_i - c_a$ . The alteration of H/D occurs gradually, which explains conditional character of delimitation on types on the base of this index. The field of absolute and relative supersaturation it is possible to subdivide relatively index H/D value in two parts: columnar forms area, where index H/D > 0.89 and lamellar forms area, where  $H/D \le 0.89$ . Columnar and needle forms it is possible to characterize as low temperature forms, but lamellar, short-columnar and irregular forms - as high temperature forms. The variety of atmospheric crystal forms is subdivided on four basic groups: solid lamellar, solid columnar, dendrite lamellar and hollow columnar.