

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ  
ИЗДАНИЕ ИВАНОВСКОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО  
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО УНИВЕРСИТЕТА

**ХИМИЯ  
И  
ХИМИЧЕСКАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ**

НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ  
Основан в январе 1958 года. Выходит 12 раз в год.

**Том 55  
Вып. 1**

**Иваново 2012**

УДК 661.185.224:548.545:532.785

Ф.Ф. Чаусов

## ВЛИЯНИЕ АДСОРБИРУЕМЫХ ПРИМЕСЕЙ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ МАЛОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ ИЗ СИЛЬНО ПЕРЕСЫЩЕННЫХ РАСТВОРОВ

(Удмуртский государственный университет)  
e-mail: chaus@uni.udm.ru

*Рост кристаллов малорастворимых солей из сильно пересыщенных растворов в присутствии адсорбируемых примесей описан моделью протекания по узлам на квадратной двумерной решетке. Это позволяет дать количественную оценку критической степени покрытия поверхности, при которой скорость кристаллизации скачкообразно снижается.*

**Ключевые слова:** рост кристаллов, растворная кристаллизация, влияние примесей, перколяция, критическая степень покрытия

В работе [1] автором предложена модель влияния адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из растворов, справедливая для случая малого пересыщения раствора  $\sigma$ . Предложенная модель позволяет описать влияние адсорбируемых примесей, в частности, органофосфоновых кислот, их солей и комплексов с металлами на кристаллизацию малорастворимых солей. Эта проблема является актуаль-

ной для анализа и оптимизации технологических процессов противонакипной обработки воды в химической промышленности и отраслях топливно-энергетического комплекса [2 – 5]. На основе предложенной модели автором разработан технологический процесс предотвращения солеотложений в технологическом оборудовании [6, 7], который признан изобретением и защищен патентом [8].

Однако модель [1] справедлива лишь при значениях пересыщения  $\sigma$ , отвечающих условию

$$\sigma \gg \delta v_m / ak_B T,$$

где  $\delta$  – поверхностная энергия ступени роста, Дж/м<sup>2</sup>,  $v_m$  – объем структурной единицы кристалла, м<sup>3</sup>,  $a$  – период кристаллической решетки, м,  $k_B$  – константа Больцмана, Дж/К,  $T$  – абсолютная температура, К. Для примера укажем, что в случае кристаллизации карбоната кальция CaCO<sub>3</sub> в виде кальцита (группа симметрии  $\bar{3}m$ ) при  $T=300$  К (по литературным данным,  $\delta=8 \cdot 10^{-2}$  Дж/м<sup>2</sup> [9],  $v_m = 6,13 \cdot 10^{-29}$  м<sup>3</sup>,  $a=6,37 \cdot 10^{-10}$  м [10]) расчет дает  $\delta v_m / ak_B T \approx 1,86$ . Вместе с тем, существует практическая потребность защиты технологического оборудования от обрастания кристаллами малорастворимых солей при контакте с растворами, имеющими значения  $\sigma$  порядка единиц, десятков и сотен.

В этом случае модель [1] становится неприменимой, так как в этом случае ступень роста нельзя рассматривать как плавную кривую с радиусом изгиба  $r \gg a$ ; при значительных значениях пересыщения ступень приобретает форму ломаной, отрезки которой следуют по границам ячеек кристаллической решетки (по низкоиндексным кристаллографическим направлениям). Полигональная форма ступеней роста кристаллов малорастворимых солей экспериментально подтверждена в целом ряде работ [11 – 13].

В настоящей статье рассматривается модель влияния адсорбируемых примесей на рост кристаллов малорастворимых солей из сильно пересыщенных растворов.

Рассмотрим движение ступени роста по атомно-гладкой грани растущего кристалла с позиций микроскопической структуры кристаллической решетки. Ступень продвигается, присоединяя к себе все новые ячейки кристаллической решетки, застраиваемые кристаллизующимся веществом. Введем предположение, что ячейки кристаллической решетки застраиваются кристаллическим веществом только полностью либо не застраиваются вовсе, так как не полностью застроенные ячейки не образуют кристаллической структуры вещества и поэтому такая неполная застройка не может рассматриваться как завершенная стадия процесса кристаллизации. Поэтому будем считать, что продвижение ступени роста происходит путем последовательного присоединения к ней застраиваемых ячеек кристаллической решетки.

Границы ячеек кристаллической решетки определяются следами ячеек решетки Браве, которые имеют форму параллелограмма и плотно

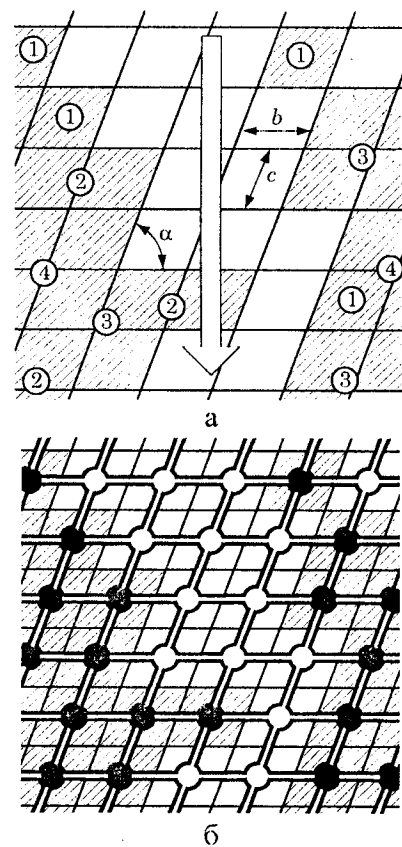


Рис. 1. Модель движения ступени роста по грани кристалла, усеянной адсорбированными частицами примеси (а). Направление движения ступени роста показано стрелкой. Кружками обозначены адсорбированные частицы примеси. Цифры показывают число ячеек кристаллической решетки, блокируемых каждой частицей. Блокированные ячейки выделены штриховкой. Геометрически эквивалентная задача протекания по узлам на двумерной квадратной решетке (б). Свободным (не заштрихованным) ячейкам соответствуют проницаемые узлы (обозначены белыми кружками), блокированными (заштрихованным) ячейкам – непроницаемые узлы (обозначены черными кружками), а границе с соседней ячейкой – связь с соседним узлом (двойная линия).

Fig. 1. Model of the growth step motion on the crystal face, dotted with absorbed particles of impurities (a). The direction of the growth step motion is shown by the arrow. Circles denote adsorbed particle impurities. The numbers show the number of cells of the crystal lattice, which are blocked by each particle. Blocked cells are hatched. Geometrically equivalent task for percolation through points on a square two-dimensional lattice (b). Free (not hatched) cells correspond to the permeable points (marked with white circles), while blocked (hatched) cells to impermeable points (marked by black circles), and the border with neighboring cells is connection with a neighboring point (double line)

покрывают грань (строго говоря, ростовая единица не всегда эквивалентна ячейке кристаллической решетки; далее для краткости будем говорить просто о «ячейках», а при необходимости делать соответствующие оговорки). Для определенности, притом не умаляя общности, рассмотрим грань (100) триклинного кристалла с периодами идентичности кристаллической решетки  $a$ ,  $b$ ,  $c$  и углами между векторами трансляции  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ . В

этом случае следы ячеек на грани (100) будут иметь форму параллелограммов со сторонами  $b$  и  $c$  (м) и углом при основании  $\alpha$  (рис. 1).

Предположим, что площадка, занимаемая частицей примеси, имеет форму круга с радиусом  $r$  (м). Каждая частица занимает на поверхности площадь  $f = \pi r^2$ , а число частиц на единицу площади поверхности (поверхностная концентрация примеси) составляет  $\lambda$  (м<sup>-2</sup>), таким образом, доля площади поверхности, покрытая частицами примеси (степень покрытия) составит  $\Theta = \lambda f$ . Будем считать, что положения частиц случайны и взаимно независимы. Это предположение может быть справедливым только при не слишком больших величинах  $\Theta$ . Согласно экспериментальным данным [14, 15], кристаллизация полностью прекращается уже при  $\Theta \sim 0,1$ , а адсорбция примеси на грани кристалла в этом случае описывается уравнением Гепри  $\lambda = K_A C$ , где  $K_A$  – константа адсорбции,  $m$  (принятые допущения оправданы тем, что как некруглая форма частиц, так и неравномерная плотность распределения частиц в пределах каждой ячейки могут привести лишь к появлению поправочного коэффициента в конечных результатах).

Каждая отдельно рассматриваемая ячейка либо свободна для встраивания в ступень роста (неблокированная ячейка), либо частично занята частицей примеси, вследствие чего застраивание такой ячейки невозможно (блокированная ячейка). Если радиус частицы примеси  $r$  мал по сравнению с размерами ячейки  $b$  и  $c$ , то каждая частица может блокировать либо одну, либо две, либо три, либо четыре ячейки, но не более. Продвижение ступени роста по грани кристалла осуществляется за счет застраивания неблокированных ячеек, примыкающих к движущейся ступени роста. Застраивание ячейки, которая находится в положении «1/2 кристалла», не приводит к увеличению поверхности кристалла. При застраивании же ячейки, примыкающей к ступени роста, но не находящейся в положении «1/2 кристалла», поверхность увеличивается на площадь двух граней ячейки, непараллельных плоскостям грани и ступени, что составляет  $\Delta s = 2acs \sin \beta$ , где  $a$ ,  $c$  и  $\beta$  – соответствующие параметры кристаллической решетки. Дополнительная работа по увеличению площади межфазной границы, которую необходимо совершить при перемещении одной структурной единицы вещества из раствора в кристалл, то есть приращение химического потенциала вещества в кристалле, обусловленное повышением шероховатости поверхности, составит

$$\Delta \mu' = \delta \Delta s / n = 2 \delta a c s \sin \beta / n, \quad (1)$$

где  $n$  – число структурных элементов кристалла в элементарной ячейке. Поэтому для возможности роста кристалла необходимо повысить пересыщение раствора до величины  $\sigma'$ , которая составляет  $\sigma' = \exp(\Delta \mu' / k_B T) = \exp(2 \delta a c s \sin \beta / n k_B T)$ . (2)

Величина этого дополнительного пересыщения определяется структурой кристалла, поверхностной энергией границы кристалл – раствор и температурой. Для примера укажем, что для кристаллизации кальцита при  $T = 300$  К расчет по формуле (2) приводит к значению  $\sigma' \sim 50$ .

Таким образом, рассматриваемый механизм кристаллизации реализуется в случае, когда относительное пересыщение раствора имеет порядок 10, а параллельное движение ступеней роста оказывается невозможным из-за наличия на грани растущего кристалла частиц примеси. Однако для роста кристалла по рассматриваемому механизму необходимо, чтобы на растущей грани оставалось достаточное количество неблокированных ячеек для беспрепятственного движения ступени роста по грани кристалла.

Задача о возможности послойного роста кристалла в присутствии адсорбированных частиц примеси геометрически эквивалентна задаче протекания по узлам на двумерной квадратной решетке [16], причем каждой ячейке соответствует узел решетки, а каждой границе с соседней ячейкой – связь с соседним узлом (рис 1, б). Протекание возможно, если относительная доля неблокированных ячеек  $x$  удовлетворяет условию  $x > x_c$ , где  $x_c$  – критическое значение  $x$ . В рассматриваемом случае протекания по узлам двумерной квадратной решетки [16]  $x_c \approx 0,592$ .

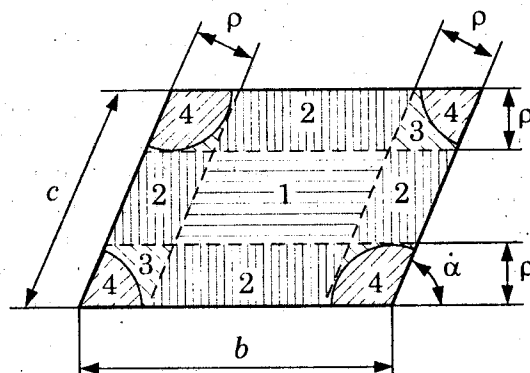


Рис. 2. Разбиение параллелограмма (следа ячейки решетки Браве на грани кристалла) на участки, соответствующие различным случаям положения проекции центра адсорбированной частицы ингибитора на грань кристалла  
Fig. 2. Subdividing parallelogram trace of Bravais lattice cell on the crystal face into sections, corresponding to different cases of the adsorbed inhibitor particles center projection on the crystal face

Найдем относительную долю неблокированных ячеек  $x$  как функцию степени покрытия

поверхности  $\Theta$ . Адсорбция частицы примеси на грани растущего кристалла всегда влечет за собой один и только один из четырех возможных исходов: частица блокирует ровно одну ячейку, или ровно две ячейки, или ровно три ячейки, или ровно четыре ячейки; иначе говоря, каждая частица примеси блокирует ровно  $z$  ячеек, где  $z \in [1, 4]$ . В соответствии со сказанным выше, след ячейки решетки Браве, имеющий форму параллелограмма, может быть разбит на участки (помеченные различной штриховкой и цифрами от 1 до 4) следующим образом: если центр частицы примеси принадлежит участку, помеченному буквой  $z$ , то частица блокирует ровно  $z$  ячеек кристаллической решетки (рис. 2).

Эти четыре различных варианта расположения адсорбированной частицы примеси относительно границ ячейки образуют полное множество событий при адсорбции частицы примеси на грани кристалла. Их суммарная вероятность равна единице. Вероятность же каждого события  $p_z$ , в предположении о равномерном распределении частиц по поверхности, пропорциональна суммарной площади  $s_z$  участков параллелограмма, помеченных буквой  $z$ , и из условия нормировки суммарной вероятности на единицу равна

$$p_z = s_z / s, \quad (3)$$

где  $s = bc \sin \alpha$  – площадь параллелограмма. Пользуясь простейшим построением (рис. 2) и сведениями из элементарной геометрии, вычислим величины  $s_z$ :

$$s_1 = bc \sin \alpha - 2b\rho - 2c\rho + 4\rho^2 / \sin \alpha; \quad (4)$$

$$s_2 = 2b\rho + 2c\rho - 8\rho^2 / \sin \alpha;$$

$$s_3 = 4\rho^2 / \sin \alpha - \pi\rho^2; \quad s_4 = \pi\rho^2.$$

Среднее число ячеек  $Z$ , блокируемых одной адсорбированной частицей примеси, может быть найдено по формуле математического ожидания случайной величины

$$Z = \sum z p_z = \sum z s_z / s. \quad (5)$$

Подставляя в выражение (5) значения  $s_z$  из формул (4), получим:

$$Z = 1 + (2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2) / bc \sin \alpha. \quad (6)$$

Среднее число частиц примеси на площади, равной следу одной ячейки, составит  $\lambda s$ . При изменении  $\lambda$  на величину  $d\lambda$  относительная доля проникаемых ячеек  $x$  изменится на величину

$$dx = -x Z s_1 d\lambda \quad (7)$$

(множитель  $x$  в правой части уравнения (7) обусловлен тем, что относительная доля неблокированных ячеек  $x$  уменьшится только в случае попадания частицы на неблокированную часть поверхности кристалла; в противном случае величина

на  $x$  не изменится). Интегрирование уравнения (7) с начальным условием  $x=1$  при  $\lambda=0$  приводит к результату

$$x = \exp(-Z \lambda s_1), \quad (8)$$

или, с учетом (6),

$$x = \exp\left[-\lambda (bc \sin \alpha + 2b\rho + 2c\rho + \pi\rho^2)\right]. \quad (9)$$

Искомая зависимость  $x$  от величины  $\Theta = \lambda \pi \rho^2$  дается следующим выражением:

$$x = \exp\left\{-\Theta \left[1 + (bc \sin \alpha + 2b\rho + 2c\rho) / \pi\rho^2\right]\right\}. \quad (10)$$

Приравняв  $x = x_c$  и разрешая уравнение (10) относительно  $\Theta$ , получим выражение для критической степени покрытия  $\Theta_{c(100)}$  грани (100) триклинного кристалла:

$$\Theta_{c(100)} = -\ln x_c / \left[1 + (bc \sin \alpha + 2b\rho + 2c\rho) / \pi\rho^2\right]. \quad (11)$$

Формулы для критической степени заполнения других граней и кристаллов других сингоний, выводимые аналогично, приведены в табл. 1.

Полное прекращение роста кристалла теоретически будет достигнуто при значении, соответствующем максимальному значению  $\Theta_{c(hkl)}$  для всех граней кристалла:

$$\Theta_c = \max_{h,k,l} \Theta_{c(hkl)}, \quad (12)$$

где  $h, k, l$  – кристаллографические индексы.

Ниже дана оценка с помощью формулы (12) значения  $\Theta_c$  для ряда практически важных случаев кристаллизации: сульфата бария, сульфата и карбоната кальция, а также основного фосфата кальция (гидроксилapatита) в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция (НТФСа). Радиус иона нитрилотриметилфосфоната кальция, согласно [17],  $\rho \approx 2,2 \cdot 10^{-10}$  м.

Кристаллы сульфата бария  $BaSO_4$  (барита) относятся к ромбической сингонии, виду симметрии  $mmm$  и имеют параметры кристаллической решетки  $a=8,88 \cdot 10^{-10}$  м,  $b=5,46 \cdot 10^{-10}$  м,  $c=7,15 \cdot 10^{-10}$  м [18]. По данным Хартмана и Строма [19], параметры ростовой единицы кристалла барита вдвое меньше периодов идентичности кристаллической решетки. Приняв в расчете параметры  $b'=b/2=2,73 \cdot 10^{-10}$  м и  $c'=c/2=3,64 \cdot 10^{-10}$  м, получим значение  $\Theta_{c, BaSO_4} \approx 0,15$ .

Сульфат кальция  $CaSO_4$  чаще всего кристаллизуется из водного раствора в форме гипса  $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ , который относится к моноклинной сингонии, виду симметрии  $2/m$  с параметрами кристаллической решетки  $a=5,68 \cdot 10^{-10}$  м,  $b=15,20 \cdot 10^{-10}$  м,  $c=6,52 \cdot 10^{-10}$  м,  $\beta=118^\circ$  [20]. Параметры ростовой единицы кристалла барита вдвое меньше периодов идентичности кристаллической решетки. Расчетное значение  $\Theta_{c, CaSO_4} \approx 0,11$ .

Значения  $\Theta_C$  для одноединичных граней кристаллов различных сингоний  
 Table 1. Values of  $\Theta_C$  for one-unit crystal faces in different crystal systems

(100)	(010)	(001)
Триклинная		
$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{bc \sin \alpha + 2\rho(b+c)}{\pi \rho^2}}$	$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{ac \sin \beta + 2\rho(a+c)}{\pi \rho^2}}$	$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{ab \sin \gamma + 2\rho(a+b)}{\pi \rho^2}}$
Моноклинная		
$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{bc + 2\rho(b+c)}{\pi \rho^2}}$	$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{ac \sin \beta + 2\rho(a+c)}{\pi \rho^2}}$	$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{ab + 2\rho(a+b)}{\pi \rho^2}}$
Ромбическая		
$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{bc + 2\rho(b+c)}{\pi \rho^2}}$	$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{ac + 2\rho(a+c)}{\pi \rho^2}}$	$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{ab + 2\rho(a+b)}{\pi \rho^2}}$
Тетрагональная		
$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{ac + 2\rho(a+c)}{\pi \rho^2}}$		$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{a^2 + 4a\rho}{\pi \rho^2}}$
Ромбоэдрическая		
$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{a^2 \sin \alpha + 4a\rho}{\pi \rho^2}}$		
Кубическая		
$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{a^2 + 4a\rho}{\pi \rho^2}}$		
Гексагональная		
$10\bar{1}0$	$01\bar{1}0$	$0001$
$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{ac + 2\rho(a+c)}{\pi \rho^2}}$		$\frac{-\ln x_c}{1 + \frac{a^2 \sqrt{3} + 8a\rho}{2\pi \rho^2}}$

Карбонат кальция  $\text{CaCO}_3$  чаще всего кристаллизуется в виде двух различных полиморфных форм: кальцита и арагонита [10]. Кальцит принадлежит к ромбоэдрической сингонии, виду симметрии  $\bar{3}m$ , имеет параметры кристаллической решетки  $a = 6,37 \cdot 10^{-10}$  м,  $\alpha = 46^\circ 05'$ . Расчет приводит к значению  $\Theta_{C, \text{CaCO}_3, \bar{3}m} \approx 0,079$ . Арагонит относится к ромбической сингонии, виду симметрии  $mmm$  и имеет параметры решетки  $a = 5,73 \cdot 10^{-10}$  м,  $b = 4,95 \cdot 10^{-10}$  м,  $c = 7,95 \cdot 10^{-10}$  м. Расчетное значение  $\Theta_{C, \text{CaCO}_3, mmm} \approx 0,088$ .

Основной фосфат кальция  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  (гидроксилапатит) образует кристаллы гексагональной сингонии, вида симметрии  $6/m$  с параметрами кристаллической решетки  $a = 9,41 \cdot 10^{-10}$  м,  $b = c = 6,89 \cdot 10^{-10}$  м [21]. Расчет дает значение  $\Theta_{C, \text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}} \approx 0,068$ .

Сравнение полученных расчетных значений с литературными данными [14, 15] приведено в табл. 2. Можно сделать вывод, что расчетные

значения  $\Theta_C$ , хотя и оказываются несколько заниженными, удовлетворительно согласуются с экспериментальными.

Таблица 2

Расчетные и экспериментальные значения  $\Theta_C$  для некоторых солей в присутствии нитрилотриметилфосфоната кальция

Table 2. Calculated and experimental values of  $\Theta_C$  for the various salts in the presence of calcium aminotris(metylenphosphonate)

Соль	Значения $\Theta_C$		Относительное отклонение, %
	Расчет [источник]	Эксперимент [источник]	
$\text{BaSO}_4$	0.15 [19, 20]	0.16 [15]	6.25
$\text{CaSO}_4$	0.11 [21]	—	—
$\text{CaCO}_3$	0.088 [10]	$\approx 0.1$ [16]	12
$\text{CaCO}_3$	0.079 [10]	$\approx 0.1$ [16]	21
$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$	0.068 [22]	—	—

## ЛИТЕРАТУРА

1. Чаусов Ф.Ф. // Теоретич. основы хим. технологии. 2008. Т. 42. №2. С. 189 -199;

- Chausov F.F.** // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. N. 2. P. 179–186.
2. **Чайсов Ф.Ф., Раевская Г.А.** Комплексоновый водно-химический режим теплоэнергетических систем низких параметров. М.: Ижевск: РХД, 2003. 280 с.;  
**Chausov F.F., Raevskaya G.A.** Complexon water-chemical condition of heat-energetical systems of low parameters. M.-Izhevsk: Regulyarnaya I Khaoticheskaya Dinamika. 2003. 280 p. (in Russian).
  3. **Чайсов Ф.Ф.** Ингибирование роста кристаллов солей щелочноземельных металлов в водных растворах. Автореф. дисс. ... к.х.н. Нижний Новгород: ННГУ. 2005. 28 с.;  
**Chausov F.F.** Inhibition of crystal growth of salts of alkali-earth metals in water solutions. Extended thesis of candidate dissertation for chemical sciences. Nizhniy Novgorod: Nizhegorodskiy Tekhnicheskii Universitet. 2005. 28 p. (in Russian).
  4. **Xiao J.J., Kan A.T., Tomson M.B.** The role of calcium phosphino-polycarboxylate complexation in inhibiting BaSO<sub>4</sub> precipitation from brine. // «Advanced on crystal growth inhibitor technologies». N.-Y.: Kluwer Academic/Plenum Publishers. 1999. P. 165-180.
  5. **Kan A.T., Fu G., Al-Thubaiti M., Xiao J.J., Tomson M.B.** A new approach to inhibitor squeeze design. SPE International symposium on oilfield chemistry. Houston. 2003. P. 86-98.
  6. **Чайсов Ф.Ф., Казанцева И.С.** // Экология и промышленность России. 2007. № 9. С. 7-12;  
**Chausov F.F., Kazantzeva I.S.** // Ekologiya i promyshlennost' Rossii. 2007. N 9. P. 7-12 (in Russian).
  7. **Чайсов Ф.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 63-67;  
**Chausov F.F.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 63-67 (in Russian).
  8. **Чайсов Ф.Ф.** Патент РФ № 2304084. 2007;  
**Chausov F.F.** Patent of RF N 2304084. 2007 (in Russian).
  9. **Lasaga A.C.** Kinetic theory in the Earth sciences. Princeton. New Jersey: Princeton University Press. 1998. 811 с.
  10. **Егоров-Тисменко Ю.К., Литвинская Г.П.** Теория симметрии кристаллов. М.: ГЕОС. 2000. 410 с.;  
**Egorov-Tismenko Yu.K., Litvinskaya G.P.** Theory of crystal symmetry. Moscow: GEOS. 2000. 410 p. (in Russian).
  11. **Петрова Е.В.** Рост и растворение кристаллов моногидрата оксалата кальция. Автореф. дисс. ... к.ф.-м.н. М.: МГУ. 2004. 22 с.;  
**Petrova E.V.** Growth and dissolution of calcium oxalate monohydrate crystals. Extended thesis of candidate dissertation for physical-mathematic sciences. M.: MGU. 2004. 22 p. (in Russian).
  12. **Петрова Е.В. и др.** Тез. докл. XI Нац. конф. по росту кристаллов. М.: Институт кристаллографии РАН. 2004. С. 142;  
**Petrova E.V. et al.** Theses of presentations of XI Nat. Konf. on crystal growth.. M.: Institut kristallografii RAN. 2004. С. 142 (in Russian).
  13. **Рашкович Л.Н., Чернов А.А.** Тез. докл. XII Нац. конф. по росту кристаллов. М.: Институт кристаллографии РАН. 2006. С. 6;  
**Rashkovich L.N., Chernov A.A.** Theses. Of presentation of XII Nat. Konf. on crystal growth. Moscow: Institut kristallografii RAN. 2006. С. 6 (in Russian).
  14. **Tomson M.B., Fu G., Watson M.A., Kan A.T.** SPE Oil-field scale symposium. Aberdeen. 2002. P. 120-131.
  15. **Дрикер Б.И., Смирнов С.В., Цирульникова Н.В., Рудомин М.В., Крутикова Н.И.** Материалы конф. «Современные технологии водоподготовки и защиты оборудования от коррозии и накипеобразования». М.: ГосНИИ «ИРЕА». 2003. С. 6;  
**Driker B.N., Smirnov S.V., Zirul'nikova N.V., Rudomino M.V., Krutikova N.I.** Proceedings of Konf. "Modern technologies of water preparing and equipments protection from corrosion and scale formation". Moscow: GosNII "IREA". 2003. P. 6 (in Russian).
  16. **Федер Е.** Фракталы. М.: Мир. 1991. 254 с.;  
**Feder J.** Fractals. New York: Plenum Pub. Corp. 1988. 310 p.
  17. **Demadis K.D., Katarachia S.D.** // Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements. 2004. N 3. P.627-638.
  18. **Miyake M., Minato I., Morikawa H., Iwai S.I.** // Amer. Mineral. 1978. V. 63. N 5-6. P. 506-511.
  19. **Hartman P., Strom C.S.** // J. Crystal Growth. 1989. V. 97. P. 502-508.
  20. **Pederson B.F., Semmingsen D.** // Acta Cryst. 1982. V. B. 38. P. 1074-1078.
  21. **Wilson R.M., Elliott J.C., Dowker S.E.P.** // Amer. Mineral. 1999. V. 84. P. 1406-1414.

Кафедра физики твердого тела