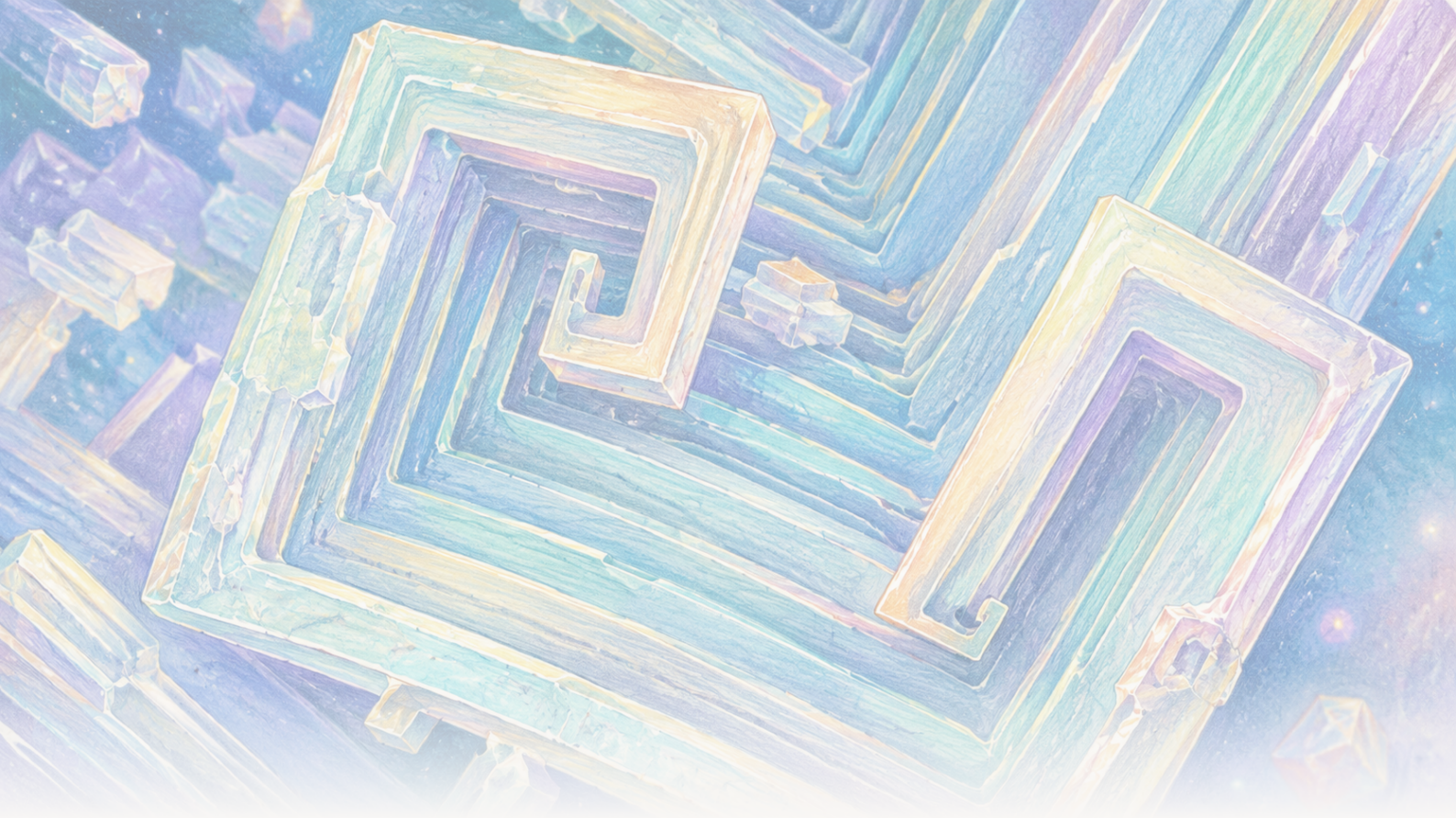


The Clean Paper

WHAT THE PAPER SAYS · WHAT IT DOESN'T · WHY IT MATTERS

Orbitalinėje stotyje valgomoji druska augo tuščiaviduriais kubais. Gravitacija pakeitė sūrymą, o ne druską

Tarptautinėje kosminėje stotyje išauginti natrio chlorido kristalai apėmė 2–8 milimetrų dydžio tuščiavidurius, laiptuotus kubus. Straipsniai palaiko pernašos paaiškinimą: įprastas nusėdimas ir plūdrumo sukelta tėkmė buvo stipriai slopinami, o ankstyvuoju augimo etapu dominavo difuzija. Kristalinė gardelė netapo nauja druskos forma, o eksperimentai neįrodo pramoninio proceso.

Written by Matteo · Cross-checked by Vera Rubin · Edited by Michele Renda · Figures by Matteo and Nova Vela · AI-assisted, human-reviewed

Paper: *Comparison of sodium chloride hopper cubes grown under microgravity and terrestrial conditions*, Donald Pettit and Pietro Fontana, npj Microgravity 5, 25 (2019) · DOI: 10.1038/s41526-019-0085-0

Orbitoje įprasta valgomoji druska išaugo į tuščiavidurius laiptuotus kubus

Kristalai atrodė tarsi architektūrinės konstrukcijos: kvadratiniai rėmai vienas kito viduje, o jų paviršiai įdubę tarsi laiptai.

Jie buvo sudaryti iš paprasto natrio chlorido — to paties junginio kaip valgomoji druska. Neįprasta buvo ne pati medžiaga. Neįprastas buvo ją supęs sūrymas.

Žemėje augantis kristalas centimetro mastelio skysčio tūryje gali grimzti, paliesti sienelę ar paviršių ir prisidėti prie tankio skirtumų, sukeliančių tirpalo cirkuliaciją. Tarptautinėje kosminėje stotyje įprastas nusėdimas ir plūdrumo sukelta tėkmė buvo stipriai slopinami. Kai kurie druskos kristalai pakankamai ilgai išliko suspensijoje, kad galėtų lėtai ir simetriškiau augti į **tuščiavidurius kubus** (*hopper cubes*), kurių briaunos siekė nuo 2 iki 8 milimetrų.

Trys straipsniai, paskelbti 2011, 2015 ir 2019 m., aprašo šiuos eksperimentus. Kartu jie pateikia aiškią pernašos fizikos pamoką: pakeitus tai, kaip ištirpusi medžiaga pasiekia kristalą, galima pakeisti jo matomą formą nepakeičiant atominės struktūros.

Jie neparodo, kad kosmosas sukuria tobulus kristalus, neįrodo pramoninio proceso ir neatskleidžia naujos druskos rūšies.

Kaip kubas tampa tuščiaviduris

Įprastas natrio chlorido kristalas turi kubinę atominę sandarą. **Tuščiaviduris kristalas** vis tiek yra kubinis, tačiau jo kampai ir briaunos auga greičiau nei plokštumų centrai. Rezultatas — tuščiavidurė, laiptuota įduba kiekviename paviršiuje, tarsi kubas pirmiausia statytų karkasą ir tik tada pildytų sienas.

Vėlesnis ISS pavyzdys leidžia gerai pamatyti tokį augimo modelį, tačiau jis yra tik kontekstas, o ne įrodymas iš trijų šiame straipsnyje aptariamų natrio chlorido darbų. Toliau pateiktame Donald Pettit vaizde ir laiko intervalo vaizdo įraše matomas **kalio chloridas**, kita druska, mikrogravitacijoje formuojanti laiptuotus tuščiavidurius ir susisukusius kristalus.

[figure_pair pending]

Dvi skenuojančios elektroninės mikroskopijos nuotraukos, kuriose matomi ISS išauginti susisukusios formos tuščiaviduriai kalio chlorido kristalai. Šie vėlesni vaizdai yra morfologijos pavyzdžiai kontekstui; tai nėra natrio chlorido mėginiai ar matavimai iš 2011, 2015 ar 2019 m. tyrimų, aptariamų šiame straipsnyje.

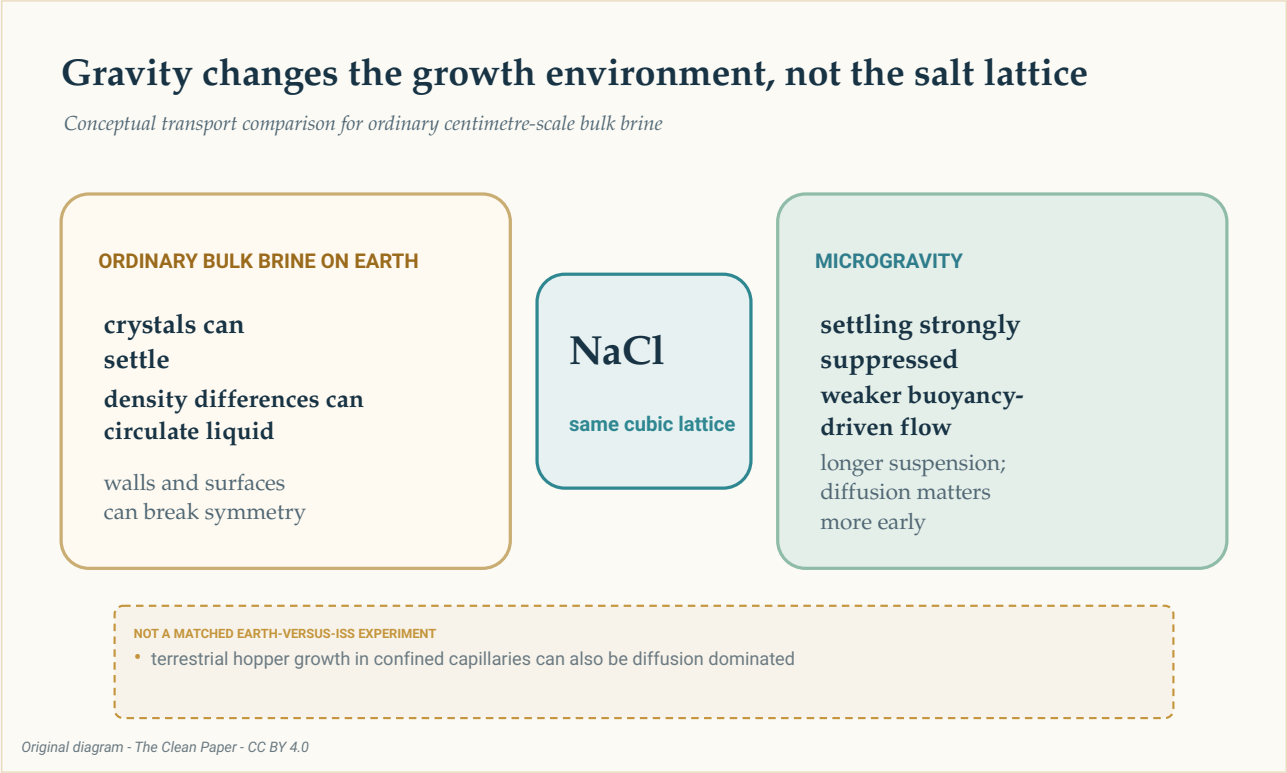
[video pending]

Vėlesnis laiko intervalo vaizdo įrašas, kuriame mikrogravitacijoje plonoje vandens plėvelėje auga tuščiaviduris

kalio chlorido kristalas. Jis iliustruoja briaunų ir kampų augimą, o ne šiame straipsnyje analizuotus natrio chlorido eksperimentus ar duomenis.

Kristalai auga iš **persotinto sūrymo**: sūraus vandens, kuriame ištirpę daugiau natrio chlorido, nei tokiomis sąlygomis būtų pusiausvyroje. Natrio ir chlorido jonai turi judėti per skystį ir prisijungti prie kristalo paviršiaus.

Yra du pagrindiniai būdai juos pernešti. **Difuzija** — atsitiktinis molekulinis judėjimas, pernešantis ištirpusią medžiagą pagal koncentracijos skirtumą be viso skysčio cirkuliacijos. **Konvekcija** — paties skysčio judėjimas. Esant įprastai gravitacijai, nedideli temperatūros ar koncentracijos skirtumai gali pakeisti tankį ir sukelti plūdrumo cirkuliaciją. Kristalai taip pat gali **sedimentuoti**, arba nusėsti skystyje.



Koncepciniame palyginime abiejose aplinkose rodoma ta pati natrio chlorido gardelė. Įprastame tūriniame sūryme Žemėje galimi nusėdimas, plūdrumo cirkuliacija ir kontaktas su paviršiumi; mikrogravitacija pirmuosius du procesus stipriai slopina, todėl kristalai ilgiau išlieka suspensijoje, o ankstyvame augime svarbesnė tampa difuzija. Tai nebuvo tiesiogiai suderintas Žemės ir ISS eksperimentas.

The Clean Paper CC BY 4.0

Eksperimentas atliktas Tarptautinėje kosminėje stotyje — orbitoje skriejančioje mikrogravitacijos laboratorijoje. Sąvoka **mikrogravitacija** nereiškia, kad gravitacijos nėra. 2019 m. straipsnyje nurodyta likutinė pagreita apie 1,2 milijoninės Žemės paviršiaus gravitacijos dalies, arba 1,2 mikro-g, taip pat lėtas cikliškas skysčio judėjimas. Aplinka pakeitė pernašos procesų pusiausvyrą; ji nepadarė sūrymo visiškai nejudraus.

Lėtas kelias į milimetrinius kubus

2019 m. tyrime daugiausia dėmesio skirta tuščiaviduriams kubams, augusiems ISS garuojant vandeniui iš sūrymo. Nurodytos kubų briaunos buvo **2–8 milimetrų**. Augimo greitis siekė **0,34–1,0 mikrometro per minutę** (apie **0,49–1,44 milimetro per parą**), vidurkis buvo **0,68 mikrometro per minutę**, o standartinis nuokrypis — 0,23.

Esant tokiam vidutiniam greičiui, 8 milimetrų briaunai susiformuoti reikėtų maždaug savaitės. Tai yra skaičiavimu pagrįstas įvertis, o ne laiko intervalo matavimas, sekęs kiekvieną vieno kristalo augimo etapą.

Autoriai persotinimą įvertino kaip mažesnį nei **1,002**. Jų cituotoje Žemėje atliktų tyrimų literatūroje tuščiaviduriai kristalai aprašyti esant gerokai didesniam persotinimui — virš 1,45 — ir 10–110 mikrometrų per sekundę augimo greičiui sekundžių ar minučių laikotarpiu; paprastai gaudavosi mažesni nei 250 mikrometrų kubai.

Šis palyginimas informatyvus, bet nėra tiesiogiai suderintas. ISS kristalai ir Žemės literatūros duomenys nebuvo gauti vienu metu atliekant identiškas Žemės ir orbitos eksperimento šakas tos pačios komandos. Be gravitacijos, reikšmės gali turėti skirtingi indai, sąsajos ir metodai.

Todėl stipriausias kontrastas yra aprašomasis: šiuose ISS stebėjimuose tuščiaviduriai kubai augo lėtai, esant mažam persotinimui, dienas ar savaites ir pasiekė milimetrinį dydį.

Anksti dominavo difuzija; vėliau tėkmė vis dar galėjo būti svarbi

2019 m. straipsnyje **Péclet skaičius** naudotas skysčio judėjimo pernašai palyginti su pernaša difuzijos būdu. Vertė mažesnė už vienetą reiškia, kad svarbesnė difuzija; didesnė už vienetą — kad gali dominuoti tūrinis judėjimas.

> **Santykis, o ne jungiklis**
>
> Péclet skaičius lygina du pernašos greičius. Jis neskirsto pasaulio į visiškai nejudantį skystį žemiau vieneto ir gryną konvekciją virš vieneto. Čia jo vertė kito priklausomai nuo kristalo dydžio ir nuo greičio, priskirto aplinkiniam sūrymui. Mažiausi kristalai aiškiai augo režime, kuriame dominavo difuzija; didžiausias kristalas didesniame inde galėjo patekti į režimą, kuriame jau svarbus lėtas skysčio judėjimas.

Mažesniuose, maždaug 0,8 centimetro lašuose, apskaičiuotos Péclet vertės kilo nuo maždaug **0,0004** prie branduolio susidarymo iki maždaug **0,03** ties galutiniu išmatuotu dydžiu. Difuzija liko dominuojanti.

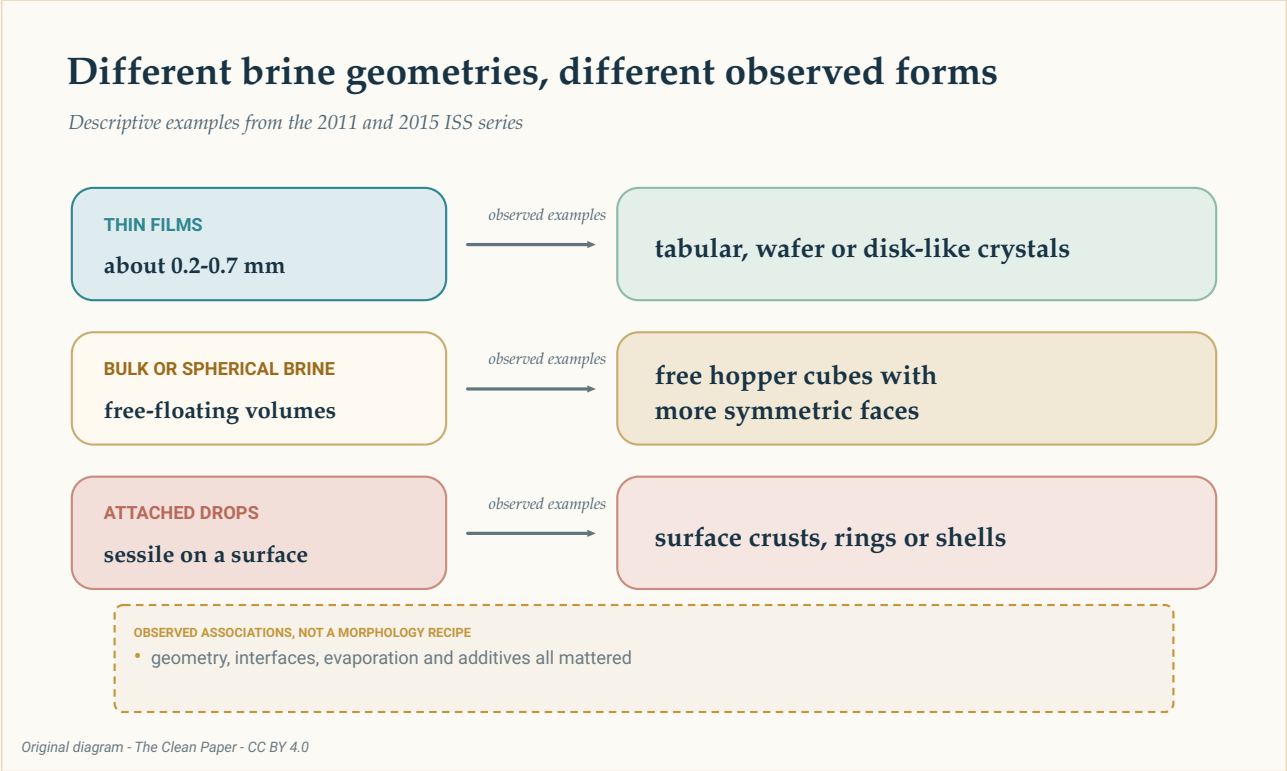
2–3 centimetrų kristalizatoriuose įvertis kilo nuo maždaug **0,05** 50 mikrometrų branduoliui iki maž-

daug **4** 4 milimetrų briaunai. Ankstyvą augimą vis dar valdė difuzija, tačiau vėliau galėjo prisidėti lėtas cikliškas skysčio judėjimas.

Todėl teiginys „mikrogravitacija pašalino konvekciją“ būtų neteisingas. Įprasta plūdrumo sukelta cirkuliacija ir nusėdimas buvo stipriai sumažinti. Likutinė pagreita ir išmatuojamas judėjimas išliko.

Svarbi buvo ir skysčio forma

2011 m. straipsnis ir 2015 m. straipsnis išplėtė vaizdą. Juose aprašyta druskos kristalizacija plonose plėvelėse, storesniuose skysčio sluoksniuose, apytikriai sferiniuose sūrymo tūriuose ir prie paviršiaus prisitvirtinusiuose lašuose.



Trys eilės apibendrina visame rinkinyje stebėtus pavyzdžius: plonos plėvelės su plokštelinėmis ar disko formos struktūromis, tūrinis arba sferinis sūrymas su laisvais tuščiaviduriais kubais ir prisitvirtinę lašai su plutomis, žiedais ar kevalais. Tai aprašomosios sąsajos, o ne receptas ar garantija.

The Clean Paper CC BY 4.0

2011 m. tyrime maždaug 0,2–0,7 milimetro storio plonos plėvelės davė plonas plokšteles ir plokštelinius kristalus. Laisvai plūduriuojantys sūrymo tūriai leido susidaryti simetriškesniems šoniniams paviršiams ir tuščiaviduriams kubams.

2015 m. stebėjimai apėmė 0,2–0,7 milimetro storio plonus sluoksnius, storesnius maždaug 4–6 milimetrų sluoksnius ir prie paviršiaus prisitvirtinusius pusrutulio formos lašus, kurių skersmuo buvo apie 20–32 milimetrus. Aprašytos formos apėmė plokštelinius tuščiavidurius kristalus, kubus,

disko formos kristalus, dendritus, žiedus ir kevalus. Vienoje stebėjimų serijoje polietilenglikolio pridėjimas slopino tuščiavidurių kristalų augimą.

Autoriai 2015 m. darbą apibūdino kaip stebėjimus, atliktus su neinventorizuotomis priemonėmis įgulos laisvu nuo pareigų metu, o ne kaip griežtai suplanuotą tyrimų programą. Pavyzdžiai rodo, kad svarbi buvo skysčio geometrija, sąsajos, garavimas ir priedai. Jie nenustato deterministinio recepto, pagal kurį viena indo forma garantuotų vieną kristalo formą.

Gardelė netapo nauja druskos forma

Būtina atskirti **kristalinę struktūrą** nuo **morfologijos**.

Struktūra yra pasikartojantis atomų išsidėstymas. Morfologija — matoma išorinė forma. 2011 m. straipsnyje neutronų difrakcija neparodė nei pakitusios natrio chlorido struktūros, nei pakitusių kristalinės gardelės elementariųjų narvelių parametrų, palyginti su Žemėje gautais mėginiais. Orbitiniai mėginiai taip pat turėjo **sūrymo intarpų** — mažų tirpalo kišenių, įstrigusių kristalo viduje.

Todėl didelė, simetriška išvaizda nėra grynesnės ar be defektų medžiagos įrodymas. Nė viename iš šio rinkinio straipsnių nepranešama apie didesnį cheminį grynumą, geresnes mechanines savybes ar tinkamumą konkrečiam įrenginiui.

Gravitacija veikė netiesiogiai. Ji keitė nusėdimą, skysčio cirkuliaciją, orientaciją ir kontaktą su paviršiais. Ji nepakeitė natrio ir chlorido ryšių stiprumo ir nesukūrė naujos atominės fazės.

Ko šie eksperimentai gali ir ko negali išmokyti

Straipsniai palaiko pernašos paaiškinimą: stipriai slopinant įprastą nusėdimą ir plūdrumo sukeltą tėkmę, kai kurie kristalai galėjo ilgiau išlikti suspensijoje ir lėtai augti simetriškesnėmis sąlygomis. Išmatuoti dydžiai, greičiai ir formos yra tiesioginiai stebėjimai; persotinimas, augimo istorija ir Péclet skaičiai iš dalies yra įverčiai; palyginimas su Žeme iš dalies remiasi kitais paskelbtais eksperimentais.

Visam darbų rinkiniui nėra vieno aiškaus vardiklio. Jis sujungia pavienius kristalus, kristalizatorius ir atrinktus pavyzdžius iš trijų publikacijų. Sudėjus juos į vieną bendrą skaičių susidarytų klaidinantis įspūdis, kad tai buvo vienas vienodas eksperimentas.

Tyrimuose taip pat nepateikiama nė vienos įrodymų rūšies, kurios reikėtų gamybos teiginiui pagrįsti. Jie nematuoja našumo, gamybos kainos, energijos sąnaudų, išeigos, patikimumo ar praktinių medžiagos savybių. 2015 m. serija buvo žvalgomoji. Žemės palyginimai nebuvo suderintos kontrolės. O didelis ar vizualiai įspūdingas kristalas nėra tas pats, kas geresnis kristalas konkrečiai paskirčiai.

Natūraliuose druskos telkiniuose gali būti centimetrais matuojamų tuščiavidurių kubų, kartais pakibusių sūrymu permirkusiame purve. 2019 m. straipsnyje siūloma galima analogija su lėtu, difuzijos valdomu augimu. Tai įdomus palyginimas, o ne įrodymas, kad natūralūs ir orbitiniai tuščiaviduriai

kristalai susidaro tuo pačiu mechanizmu.

Trumpa santrauka

Tarptautinėje kosminėje stotyje iš garuojančio sūrymo išauginti druskos kristalai apėmė 2–8 milimetrų dydžio tuščiavidurius, laiptuotus kubus. Straipsniai palaiko pernaša paremtą paaiškinimą: mikrogravitacija stipriai slopino įprastą nusėdimą ir plūdrumo sukeltą tėkmę, todėl kristalai galėjo augti lėtai ir ilgiau išlikti suspensijoje, o ankstyvuoju etapu dominavo difuzija. Morfologijai įtakos turėjo ir skysčio geometrija, sąsajos, garavimas bei priedai. Neutronų difrakcija neparodė naujos natrio chlorido struktūros, o sūrymo intarpai išliko. Tai aiškiai apribotas medžiagų mokslo atvejis, o ne įrodymas, kad kosmosas sukuria tobulus kristalus ar leidžia įgyvendinti pramoninį procesą.

Be pagražinimų

Ką rodo straipsniai: keliuose ISS sūrymo geometrijų variantuose išaugo milimetrinio dydžio natrio chlorido tuščiaviduriai kubai ir kitos morfologijos. 2019 m. tuščiaviduriai kubai lėtai augo esant mažam įvertintam persotinimui, o ankstyvuoju etapu dominavo difuzija.

Kas interpretuojama: stipriai sumažėję nusėdimas ir plūdrumo sukelta tėkmė leido kristalams ilgiau išlikti suspensijoje ir augti simetriškiau. Didesniame kristalizatoriuje vėlyvu etapu galėjo būti svarbus lėtas skysčio judėjimas.

Ko jie nerodo: naujos atominės druskos formos, grynesnių ar be defektų kristalų, tiesiogiai suderinto Žemės ir ISS bandymo, universalaus mikrogravitacijos pranašumo ar komercinio gamybos metodo.

Pagrindiniai ribojimai: trys atskiri tyrimai su skirtingomis geometrijomis ir atrinktais pavyzdžiais; tarp tyrimų atliekami palyginimai su Žeme; įvertinti pernašos dydžiai; žvalgomojo, neprograminio pobūdžio dalys; nėra proceso ekonomikos ar medžiagų veikimo bandymų.

Kiek tuo turėtų pasitikėti nespecialistas? Didelis pasitikėjimas, kad aprašytos orbitinės morfologijos ir lėtas augimas yra tikri. Vidutinis pasitikėjimas pernašos paaiškinimu kaip geriausiu bendru stebėjimų paaiškinimu. Labai mažas pasitikėjimas bet kokiu teiginiu, kuris iš šių druskos eksperimentų daro bendrą pažadą apie gamybą kosmose.

Šaltiniai

Pettit and Fontana, Comparison of sodium chloride hopper cubes grown under microgravity and terrestrial conditions, npj Microgravity 5, 25 (2019)
https://doi.org/10.1038/s41526-019-0085-0

Fontana, Schefer and Pettit, Characterization of sodium chloride crystals grown in microgravity, Journal of Crystal Growth 324, 207-211 (2011)
https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2011.04.001

Fontana, Pettit and Cristoforetti, Sodium chloride crystallization from thin liquid sheets, thick layers, and sessile drops in microgravity, Journal of Crystal Growth 428, 80-85 (2015)
https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2015.07.026