

В.Р. ГАЄВСЬКИЙ,¹ В.З. КОЧМАРСЬКИЙ,¹ С.Г. ГАЄВСЬКА²

¹ Національний університет водного господарства та природокористування
(Вул. Соборна, 11, Рівне; e-mail: v.r.haievskiy@nuwt.edu.ua, v.z.kochmarskii@nuwt.edu.ua)

² Рівненський науково-дослідний експертно-криміналістичний центр МВС України
(Вул. Гагаріна, 39, Рівне; e-mail: gsg1979@ukr.net)

ПОВЕРХНЕВА ЕНЕРГІЯ ТА СТРУКТУРА ЗАРОДКІВ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ДИГІДРАТУ СУЛЬФАТУ КАЛЬЦІЮ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

УДК 548.51

Досліджувалась кристалізація $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при зміні концентрації іонів Ca^{2+} і постійній концентрації SO_4^{2-} . Встановлено, що концентрація комплексів CaSO_4^0 може перевищувати концентрацію іонів Ca^{2+} , що впливає на умови кристалізації, зокрема, на перенасичення. За даними вимірювань індукційного періоду визначено поверхневу енергію зародків і встановлено, що вона змінюється в межах $6,4\text{--}10,8$ мДж/м² залежно від співвідношення між концентраціями іонів кальцію і комплексів CaSO_4^0 . Вражаємо, що величина поверхневої енергії залежить від умов формування протозародків. Приймаємо, що протозародками є міцели, ядра яких при переході від $C_{\text{Ca}^{2+}} < C_{\text{SO}_4^{2-}}$ до $C_{\text{Ca}^{2+}} > C_{\text{CaSO}_4^0} > C_{\text{SO}_4^{2-}}$ зазнають перезарядки.

Ключові слова: кристалізація, поверхнева енергія, концентрація компонентів, індукційний період, міцели, фотометрія.

1. Вступ

Дослідження механізму кристалізації малорозчинних солей має як фундаментальне (механізм фазового переходу), так і прикладне (протидія відкладенням солей на технологічних поверхнях) значення [1–4]. При аналізі утворення зародків твердої фази в електролітах важливе місце займає величина поверхневої енергії, оскільки від неї залежить швидкість виділення твердого та розуміння механізму формування зародків [5] і впливу на процес поверхнево-активних речовин, які широко застосовуються для контролю над ростом відкладень малорозчинних солей в різних галузях промисловості [4, 6–8].

Мета роботи полягає у визначенні поверхневої енергії зародків шляхом вимірювання індукційно-

го періоду при кристалізації дигідрату сульфату кальцію в умовах змінної концентрації реагуючих речовин, а також формулюванні моделі протозародків (міцел), які в подальшому еволюціонують у зародки кристалізації.

Поширеним методом визначення поверхневої енергії є метод індукційного періоду, що базується на теорії Гіббса–Фольмера [9]. Він ґрунтується на залежності індукційного періоду t_i від поверхневої енергії та від величини коефіцієнта перенасичення маточного розчину S . З точністю до величин меншого порядку ця залежність дається виразом

$$\ln(t_i) = \frac{16\pi N_A V_\mu^2}{3(RT)^3 (\ln S)^2} \sigma^3 + \text{const}, \quad (1)$$

де t_i – індукційний період; N_A – число Авогадро; V_μ – молярний об'єм; R – універсальна газова стала; T – термодинамічна температура; S – коефіцієнт перенасичення.

© В.Р. ГАЄВСЬКИЙ, В.З. КОЧМАРСЬКИЙ,
С.Г. ГАЄВСЬКА, 2021

З формули (1) випливає, що для визначення поверхневої енергії крім вимірювань індукційного періоду необхідно розрахувати перенасичення маточного розчину в умовах дослідів.

2. Експериментальна частина

Особливістю досліджень є режим квазінеперервного (з інтервалом 10 секунд) вимірювання параметрів розчину (концентрації іонів кальцію, світлопропускання та температури), що забезпечувався комп'ютеризованим комплексом, розробленим і виготовленим для незбурюючих фізико-хімічних досліджень у Фізико-технологічній лабораторії водних систем (ФТЛВС) НУВГП [7, 10].

Кристалізація ініціювалась змішуванням розчину CaCl_2 з концентраціями 27,5; 30; 34; 40; 50; 52; 55; 60; 65; 75; 100 ммоль/дм³ з розчином Na_2SO_4 , з концентрацією 40 ммоль/дм³. Розчин Na_2SO_4 попередньо заливали у реактор і термостатували до температури $25 \pm 0,1$ °C, далі до розчину Na_2SO_4 дозували необхідну кількість розчину CaCl_2 , щоб отримати вищевказані концентрації і перемішували протягом усього досліді. Всі розчини готувались з реактивів марки х.ч.

Оскільки індукційний період найчіткіше спостерігався в досліді з вимірювання світлопропускання, то саме вони використані в роботі. Результати вимірювань після первинної математичної обробки даних наведені на рис. 1. Бачимо виражену залежність індукційного періоду (ділянки кінетичної кривої, де зміна світлопропускання майже відсутня), динаміки та глибини помутніння від початкової концентрації іонів кальцію. Така залежність індукційного періоду зумовлена тим, що з ростом концентрації Ca^{2+} , збільшується ймовірність утворення кластерів (міцел) з іонів, нейтральних та заряджених комплексів на основі кальцію, що загально скорочує час індукційного періоду і прискорює утворення зародків кристалізації.

Початковий етап утворення твердої фази характерний малою витратою іонів кальцію на її формування, проте, іонний склад розчину може змінюватися внаслідок швидких реакцій утворення іонних комплексів впродовж індукційного періоду.

3. Визначення складу та відносного перенасичення

Для визначення поточних концентрацій Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} і NaSO_4^- – використовували баланси

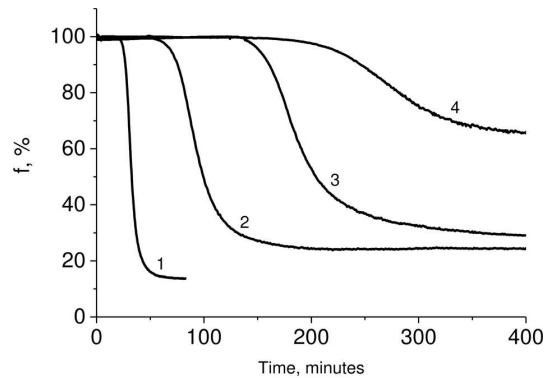


Рис. 1. Кінетичні криві світлопропускання f , для початкових концентрацій іонів Ca^{2+} : 100 (1); 75 (2); 40 (3); 34 (4) (ммоль/дм³)

мольних концентрацій компонентів [8] та рівняння електронейтральності,

$$C_{\text{Ca}^{2+}}^0 = C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{CaSO}_4^0} + C_{\text{CaSO}_4^{\text{hard}}}, \quad (2)$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{CaSO}_4^0} + C_{\text{NaSO}_4^-} + C_{\text{CaSO}_4^{\text{hard}}}, \quad (3)$$

$$C_{\text{Na}^+}^0 = C_{\text{Na}^+} + C_{\text{NaSO}_4^-}, \quad (4)$$

$$2C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Na}^+} = 2C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{NaSO}_4^-} + C_{\text{Cl}^-}. \quad (5)$$

У рівняннях (2) і (3) $C_{\text{CaSO}_4^{\text{hard}}}$ – концентрація твердої фази. Оскільки тут розглядаються процеси в межах індукційного періоду, то з похибкою, меншою від 1%, можна вважати, що $C_{\text{CaSO}_4^{\text{hard}}} \approx 0$. Тоді рівняння (2), (3) спрощуються до

$$C_{\text{Ca}^{2+}}^0 = C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{CaSO}_4^0}, \quad (6)$$

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^0 = C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{CaSO}_4^0} + C_{\text{NaSO}_4^-}. \quad (7)$$

Щоб отримати процедуру розрахунку концентрацій компонентів сульфатної системи, використаємо припущення, що час утворення комплексів NaSO_4^- та CaSO_4^0 значно менший, ніж індукційний період і тому можемо застосувати відомі рівноважні співвідношення для констант стійкості:

$$K_1 = \frac{C_{\text{NaSO}_4^-}}{C_{\text{Na}^+} C_{\text{SO}_4^{2-}}}, \quad K_2 = \frac{C_{\text{CaSO}_4^0}}{C_{\text{Ca}^{2+}} C_{\text{SO}_4^{2-}}} \quad (8)$$

величини яких при $t = 25$ °C, $K_1 = 5,26 \times 10^{-3}$ дм³/моль та $K_2 = 0,204$ дм³/моль [11], і

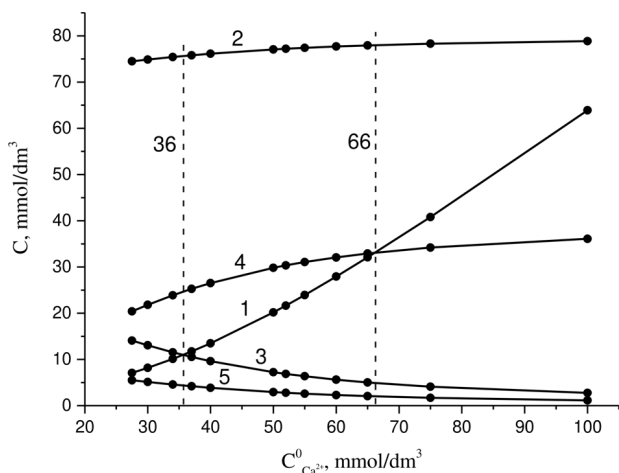


Рис. 2. Концентрації компонентів Ca^{2+} , Na^+ , SO_4^{2-} , CaSO_4^0 та NaSO_4^- – криві 1, ..., 5, відповідно. Вертикальні мітки визначають точки рівності $C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{SO}_4^{2-}}$ та $C_{\text{Ca}^{2+}} = C_{\text{CaSO}_4^0}$. Діапазон $C_{\text{Ca}^{2+}}^0 = 36\text{--}66$ відповідає $C_{\text{SO}_4^{2-}} < C_{\text{Ca}^{2+}} < C_{\text{CaSO}_4^0}$

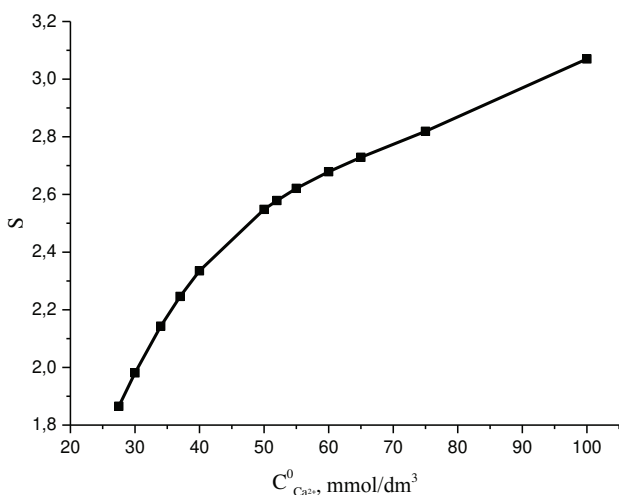


Рис. 3. Залежність перенасичення від початкової концентрації іонів кальцію

які разом з рівняннями (6), (7) та (4) приводять до рівняння для розрахунку концентрації іонів SO_4^{2-} .

$$C_{\text{SO}_4^{2-}}^3 + (a_2 + C_{\text{Ca}^{2+}}^0) C_{\text{SO}_4^{2-}}^2 + \left(a_1 + \frac{1}{K_1} C_{\text{Ca}^{2+}}^0\right) C_{\text{SO}_4^{2-}} = \frac{1}{K_1 K_2} C_{\text{SO}_4^{2-}}^0, \quad (9)$$

$$a_1 = \frac{1}{K_1 K_2} + \left(\frac{1}{K_2} - \frac{1}{K_1}\right) C_{\text{SO}_4^{2-}}^0, \quad (10)$$

$$a_2 = \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} + C_{\text{SO}_4^{2-}}^0.$$

Розв'язки (10) та концентрації інших компонентів показані на рис. 2.

$$C_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{C_{\text{Ca}^{2+}}^0}{1 + K_2 C_{\text{SO}_4^{2-}}^0}, \quad (11)$$

$$C_{\text{Na}^+} = \frac{C_{\text{Na}^+}^0}{1 + K_1 C_{\text{SO}_4^{2-}}^0}.$$

Бачимо, що лише з концентрацій $C_{\text{Ca}^{2+}}^0 > 66$ ммоль/дм³ концентрація вільних іонів Ca^{2+} стає більшою від концентрації комплексів CaSO_4^0 . До концентрації 66 ммоль/дм³ формування зародків та їх властивості (розміри, поверхнева енергія, розчинність, густина) контролюється сульфатними комплексами і не мають сталих значень. Для розрахунку стану насичення в процесі виділення твердого $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ми використовуємо величину добутку розчинності $Pr_{\text{CaSO}_4} = 1,010 \cdot 10^{-5}$ моль²/дм³[12].

Коефіцієнт перенасичення (S) впродовж індукційного періоду розраховуємо за співвідношенням (10):

$$S = \frac{(C_{\text{Ca}^{2+}} + \gamma_{\text{Ca}^{2+}})(C_{\text{SO}_4^{2-}} - \gamma_{\text{SO}_4^{2-}})}{Pr_{\text{CaSO}_4}}, \quad (12)$$

де γ_i – коефіцієнти активностей, що у роботі визначали за формулою Девіса [13],

$$-\lg(\gamma) = Z^2 \left(\frac{0,522\sqrt{\mu}}{1 + 1,5\sqrt{\mu}} - 0,2\mu \right), \quad (13)$$

де Z – заряд іона; μ – іонна сила розчину, що розраховується за співвідношенням

$$\mu = 0,5(4C_{\text{Ca}^{2+}} + C_{\text{Na}^+} + 4C_{\text{SO}_4^{2-}} + C_{\text{Cl}^-}^0). \quad (14)$$

Зауваження. У всіх дослідях $C_{\text{Cl}^-}^0 = 2C_{\text{Ca}^{2+}}^0$. Значення коефіцієнтів активності двозарядних іонів та коефіцієнт перенасичення S визначалися за співвідношеннями (13) та (12) для різних концентрацій $C_{\text{Ca}^{2+}}^0$. Залежність коефіцієнта перенасичення S від початкових концентрацій кальцію показана на рис. 3.

Кругизна кривої характеризує швидкість зменшення перенасичення, а її зміна вказує на різні умови формування зародків при низьких та високих концентраціях Ca^{2+} , які в свою чергу відображаються у залежності поверхневої енергії від $C_{\text{Ca}^{2+}}^0$.

4. Визначення поверхневої енергії

Як вже згадувалося, поверхневу енергію визначатимемо за формулою (1), яку представимо у вигляді

$$\ln(t_i) = \sigma^3(S) + \text{const}, \quad (15)$$

$$F(S) = \frac{A}{(\ln S)^2}, \quad A = \frac{16\pi N_A V_\mu^2}{3(RT)^3} \quad (16)$$

та використовуючи дані вимірювань індукційного періоду, див. рис. 1. Залежності в лівій та правій сторонах (13) завдяки інтерполяційним процедурам змінюються неперервно. Це дозволяє в діапазоні зміни $C_{Ca^{2+}}^0$ вибрати дискретний набір точок, наприклад,

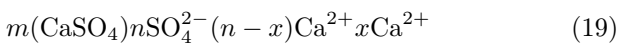
$$x_k = 27 + k, \quad k = 0, \quad (17)$$

і, приймаючи в межах зміни $\Delta k = 1$ величину σ сталою, розрахувати поверхневу енергію як функцію початкової концентрації $C_{Ca^{2+}}^0$, див. рис. 4,

$$\sigma_k = \sqrt[3]{\frac{\ln(t_{i_k}) - \ln(t_{i_{k+1}})}{F(S_k) - F(S_{k+1})}}. \quad (18)$$

Із рис. 4 видно, що $\sigma(C_{Ca^{2+}}^0)$ в межах $(27,5 < C_{Ca^{2+}}^0 < 68)$ ммоль/дм³ змінюється між значеннями $\sigma_1 = 6,4$ мДж/м² та $\sigma_2 = 10,8$ мДж/м². Від $C_{Ca^{2+}}^0 > 66$ ммоль/дм³, де концентрація вільних іонів кальцію стає більшою від величини концентрації іонних комплексів $CaSO_4^0$ σ практично стабілізується при $C_{Ca^{2+}}^0 = 76$ ммоль/дм³ біля 10,4 мДж/м². Середня величина σ по всьому діапазону зміни $C_{Ca^{2+}}^0$ рівна 8,5 мДж/м², що близьке до величини 8,4 мДж/м², отриманої в роботі [14] і до величини 4,98 мДж/м², отриманої в роботі [6].

Залежність поверхневої енергії від концентрації іонів кальцію автори даної роботи пов'язують зі зміною концентрації потенціал-визначаючого іона (ПВІ) ядра міцели, яку вважаємо протозародком кристалізації. При переході від $C_{Ca^{2+}}^0 < CaSO_4^0$ до $C_{Ca^{2+}}^0 > CaSO_4^0$, така перезарядка є цілком закономірним у даних умовах явищем, яке може відбуватися за схемами:



для $C_{Ca^{2+}}^0 < SO_4^{2-}$ – рис. 5, а;



для $C_{Ca^{2+}}^0 > SO_4^{2-}$ – рис. 5, б.

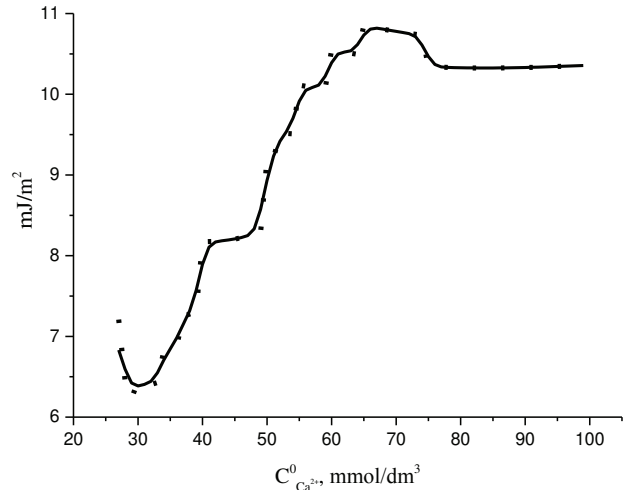


Рис. 4. Залежність поверхневої енергії від початкової концентрації кальцію. Точки – розрахунок за (18), крива – результат згладжування по 3-х точках. Вертикальні мітки, див. рис. 2

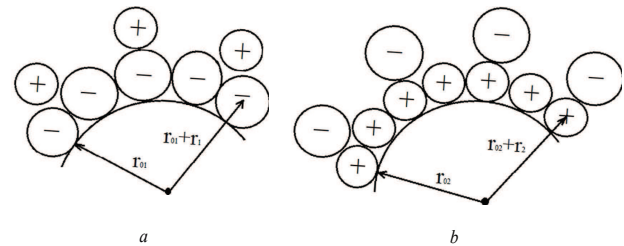


Рис. 5. Елемент ядра сферичної міцели. ПВІ є SO_4^{2-} (а), ПВІ є Ca^{2+} (б)

Припустимо, що зміна поверхневої енергії пов'язана з перезарядкою ядра міцели (див. рис. 5). З цього випливає, що енергія поверхні визначається її електричною енергією, яка пропорційна кількості іонів адсорбованих нею. Відповідно до рис. 5 максимальна кількість частинок на поверхні міцели N_{\max} залежить від розмірів ПВІ (рис. 5, а для SO_4^{2-} і рис. 5, б для Ca^{2+}) r_1 чи r_2 та від розмірів r_{01} чи r_{02} міцел, які будемо вважати протозародками кристалізації.

Тоді для сферичних міцел числа адсорбованих іонів рівні,

$$N_{1\max} = \frac{4\pi(r_{01} + r_1)^2}{\pi r_1^2}; \quad (21)$$

$$N_{2\max} = \frac{4\pi(r_{02} + r_2)^2}{\pi r_2^2},$$

а її електростатична енергія W визначається за відомою формулою

$$W = \frac{q^2}{2C}, \quad (22)$$

де q – заряд сфери з радіусом R , $C = 4\pi\epsilon\epsilon_0 R$ – її електроємність. Прийmemo до уваги, що $q_1 = b_1 2eN_{1\max}$, $q_2 = b_2 2e \cdot N_{2\max}$, де $e = 1,6 \times 10^{-19}$ Кл – елементарний заряд, b_1 та b_2 – коефіцієнти, що враховують щільність заповнення іонами поверхні міцели.

Розраховуючи радіуси міцел r_{01} і r_{02} на основі теорії Гіббса-Фольмера

$$r_{01} = \frac{2\sigma_1\mu}{RT \ln(S_1)\rho}, \quad r_{02} = \frac{2\sigma_2\mu}{RT \ln(S_2)\rho}, \quad (23)$$

де $\mu = 0,172$ кг – молярна маса; $\rho = 2320$ кг/м³ – густина [11]; $\sigma_1 = 6,4$ мДж/м² та $\sigma_2 = 10,8$ мДж/м²; $S_1 = S_2 = 2,34$ (взяли в околі $C_{Ca^{2+}}^0 \approx C_{SO_4^{2-}}^0$), отримуємо $r_{01} = 4,51 \cdot 10^{-10}$ м і $r_{02} = 7,61 \cdot 10^{-10}$ м. Знаючи r_{01} і r_{02} і беручи для радіусів іонів $r_1 = 2,95 \cdot 10^{-10}$ м і $r_2 = 1,06 \cdot 10^{-10}$ м [15], на основі (17) та (18) і прийнявши, що $b_1 \approx b_2$, отримуємо

$$\frac{N_{2\max}}{N_{1\max}} = 10,5, \quad (24)$$

тобто кількість адсорбованих міцелами іонів Ca^{2+} при $C_{Ca^{2+}}^0 > C_{SO_4^{2-}}^0$ більша, ніж іонів SO_4^{2-} при $C_{Ca^{2+}}^0 < C_{SO_4^{2-}}^0$. Беручи до уваги (18) і (19), бачимо, що відмінності у кількості адсорбованих іонів Ca^{2+} та SO_4^{2-} вказують на те, що зміна поверхневої енергії, яка спостерігається в експерименті, є результатом перезарядки міцел.

5. Висновки

1. Показано, що гранична величина поверхневої енергії для концентрацій $C_{Ca^{2+}}^0 < C_{SO_4^{2-}}^0$ становить $\sigma_1 = 6,4$ мДж/м², для $C_{Ca^{2+}}^0 > C_{SO_4^{2-}}^0$ $\sigma_2 = 10,4$ мДж/м². Широкий діапазон зміни σ пов'язаний з умовами адсорбції іонів Ca^{2+} та перезарядкою міцел при зміні концентрації $C_{Ca^{2+}}^0$.

2. Залежність поверхневої енергії від $C_{Ca^{2+}}^0$ (див. рис. 4) пов'язана з особливістю системи $Ca^{2+} + SO_4^{2-} + 2H_2O$ яка полягає у високій концентрації комплексів $CaSO_4^0$, див. рис. 2, з якого бачимо, що

при $C_{Ca^{2+}}^0 < 66$ моль/дм³ концентрація комплексів більша від концентрації іонів Ca^{2+} . Така ситуація впливає на осадження іонів Ca^{2+} на поверхню міцели і перезарядку міцел в процесі формування протозародків.

3. Середнє значення поверхневої енергії, визначене за індукційним періодом, узгоджується з експериментальними даними інших дослідників (8,4 мДж/м² у роботі [14] і 4,98 мДж/м², отриманої у роботі [6]) і становить 8,5 мДж/м².

4. Відповідно до запропонованої тут міцелярної структури протозародків залежність їх поверхневої енергії від концентрації кальцію вказує на те, що формування поверхні, її структура та розміри зародків залежать від концентрації кальцію. Зокрема, від розмірів зародків повинні залежати їх інші характеристики, наприклад, розчинність [16].

5. Аналіз дослідних даних з точки зору уявлення про те, що протозародками кристалізації є міцелярні форми, дозволяє вважати, що на наступному етапі кристалізації міцели коагулюють, утворюючи аморфну форму [5], яка в подальшому перетворюється в кристалічну фазу.

1. *Springer Handbook of Crystal Growth*, edited by G. Dhanaaraj, K. Byrappa, V. Prasad, M. Dudley (Springer-Verlag, 2010).
2. Zhilong Zhu, You Peng, T.A. Hatton, K. Samrane, A.S. Myerson, R.D. Braatz. Crystallization of calcium sulphate during phosphoric acid production: modeling particle shape and size distribution. *Procedia Eng.* **138**, 390 (2016).
3. M. Mwaba, C. Rindt, A. van Steenhoven. Experimental investigation of CaSO₄ crystallization on a flat plate. *Heat Transf. Eng.* **27**, 42 (2006).
4. A.M. Pritchard. Deposition of hardness salts. In: *Fouling Science and Technology*, edited by L.F. Melo, T.R. Bott, C.A. Bernardo (Kluwer Academic Publishers, 1988), p. 261.
5. T.M. Stawski, A.E.S. van Driessche, M. Ossorio, J.D. Rodriguez-Blanco, R. Besselink, L.G. Benning. Formation of calcium sulfate through the aggregation of sub-3 nanometre primary species. *Nat. Commun.* **7**, 11177 (2016).
6. O.D. Linnikov. Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 1. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat exchange surface. *Desalination* **122**, 1 (1999).
7. В.Р. Гаєвський, В.З. Кочмарський. *Підвищення ефективності оборотних систем охолодження мінімізацією кальцій – карбонатних відкладень. Монографія* (НУВГП, 2018) [ISBN: 978-966-327-383-9].
8. V. Kochmarskii, V. Melnyk. Formation of calcium carbonate from model solutions. Theoretical and experi-

- mental investigations. In: *Scientific Development and Achievements* (Science Publishing, 2018), Vol. 4, p. 138.
9. M. Volmer. *Kinetik der Phasenbildung* (Steinkopff, 1939).
 10. V. R. Gayevskiy. Electric conductivity of carbon dioxide aqueous solutions. *Ukr. J. Phys.* **60**, 258 (2015).
 11. L.G. Sillen, A.E. Martell, J. Bjerrum. *Stability Constants of Metal-Ion Complex* (Royal Society of Chemistry, 1964).
 12. V.A. Rabinovich, Z.Ya. Khavin. *Brief Chemical Handbook* (Khimiya, 1978) (in Russian).
 13. L. Meites. *Handbook of Analytical Chemistry* (McGraw Hill, 1963).
 14. A. Hina, G.H. Nancollas, M. Grynpas. Surface induced constant composition crystal growth kinetics studies. The brushite-gypsum system. *J. Cryst. Growth* **223**, 213 (2001).
 15. Ju. Lurie. *Handbook of Analytical Chemistry* (Mir Publishers, 1975).
 16. V.Z. Kochmarskii, V.R. Gayevskii, N.L. Tyshko. Calcium carbonate crystallization from hydrocarbonate solution. *Ukr. J. Phys.* **62**, 382 (2017).

Одержано 30.06.20

V.R. Gayevskii, V.Z. Kochmarskii, S.G. Gayevska

THE SURFACE ENERGY AND STRUCTURE OF NUCLEI AT CALCIUM SULFATE DIHYDRATE CRYSTALLIZATION FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Crystallization of $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ at the varying Ca^{2+} and the constant SO_4^{2-} ion concentrations has been studied. It is found that the concentration of CaSO_4^0 complexes can exceed the concentration of Ca^{2+} ions, which influences the crystallization conditions, in particular, the supersaturation. Based on the induction period measurements, the surface energy of nuclei was determined. This parameter was found to change within an interval of 6.4–10.8 mJ/m^2 depending on the ratio between the concentrations of Ca^{2+} ions and CaSO_4^0 complexes. We assume that the surface energy value depends on the prenucleus formation conditions. We adopt that prenuclei are micelles the nuclei of which undergo the recharging when passing from $C_{\text{Ca}^{2+}} < C_{\text{SO}_4^{2-}}$ to $C_{\text{Ca}^{2+}} > C_{\text{CaSO}_4^0} > C_{\text{SO}_4^{2-}}$.

Keywords: crystallization, surface energy, concentrations of components, induction period, micelles, photometry.