

УДК 539.192+550.42

## РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ ХЛОРА В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ ГАЛИТА ИЗ РАСТВОРА

А. В. БОЧКАРЕВ, А. Н. ТРЕФИЛОВА, С. Н. СМАРЫГИН

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

С использованием неэмпирических квантово-химических методов было рассчитано отношение приведенных статсумм по состояниям изотопных форм ((3-фактор) для гидратированного хлорид-иона и равновесный коэффициент разделения изотопов в системе водный раствор NaCl — галит. Полученные результаты использованы для теоретического изучения разделения изотопов хлора в процессе осаждения NaCl из насыщенного раствора, что моделирует процесс образования галита в природе. Было показано, что при медленном осаждении галита при высыхании водоема может происходить заметное разделение изотопов, причем доминирует термодинамическая составляющая изотопного эффекта, и галит должен обогащаться тяжелым изотопом, что соответствует природным наблюдениям. Предлагаемая модель предсказывает также неоднородность изотопного обогащения по хлору в соляном пласте и перспективность изучения изотопного состава хлоридных минералов в природе.

В предыдущих работах [2, 3] нами было проведено теоретическое исследование разделения изотопов лития и кальция при кристаллизации. Полученные результаты применимы и к другим катионам. Однако при кристаллизации из водных растворов происходит также разделение изотопов элементов, входящих в состав анионов, в том числе — разделение изотопов хлора.

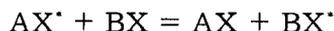
Разделение при осаждении из раствора изотопов некоторых элементов, входящих в состав многоатомных анионов, в первую очередь углерода и кислорода, изучалось во многих работах. В то же время разделение изотопов хлора недостаточно изучено с теоретической точки зрения. Это можно объяснить главным образом сложностью изотопного анализа хлора и тем, что долгое время считалось, что разделение изотопов хлора в природе не происходит. Настоящая работа посвящена теоретическому рассмотрению

вопроса о разделении изотопов хлора при осаждении хлоридов и ставит целью — заполнить имеющийся в литературе пробел.

### Расчет р-фактора гидратированного хлорид-иона

#### Гидратация хлорид-иона

Как известно из термодинамики химического изотопного обмена [14], при реакции



обмена изотопом элемента X коэффициент разделения изотопов  $\alpha_{X^*/X}$  (здесь X\* — тяжелый изотоп элемента X), равный по определению

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\{[X^*]/[X]\}_{in A}}{\{[X^*]/[X]\}_{in B}},$$

может быть рассчитан как

$$\alpha_{X^*/X} = \frac{\beta(A)}{\beta(B)}.$$

Здесь  $[X]$  и  $[X^*]$  — концентрации изотопов в соответствующем веществе,  $P(A)$  и  $P(B)$  — так называемые «приведенные отношения статсумм по состояниям изотопных форм» или «Р-факторы»<sup>1</sup>, представляющие собой отношение квантовых статсумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статсумм.

Для расчета коэффициентов разделения изотопов хлора при кристаллизации необходимо рассчитать величины Р-факторов гидратированных хлорид-ионов. Гидратация хлорид-иона в водных растворах изучалась как экспериментально, так и теоретически, в первую очередь методом молекулярной динамики [15]. Было показано, во-первых, что гидратация хлорид-иона весьма слабая, а во-вторых, гидратация анионов галогенов сводится к образованию водородных связей между атомами водорода воды и анионом. Эти связи являются непрочными, соответственно  $\ln P$  гидратированного хлорид-иона должен представлять собой малую величину (таблица).

Согласно данным дифракционных измерений, расстояние между хлорид-ионом и атомом кислорода воды в растворах хлоридов щелочных и щелочно-земельных металлов составляет 3,10-3,26 А, молекула воды повернута к аниону одним из атомов водорода. При этом дифракционная картина весьма размыта, что свидетельствует о несимметричности в общем случае первой координационной сферы, в первую очередь, и о большом разбросе в величинах расстояний  $Cl^- \dots H$ .

Что касается координационного числа, то большинство исследователей заключает, что координаци-

Т а б л и ц а

**Величины  $\beta$ -факторов аквакомплексов иона  $Cl^-$ , рассчитанные квантово-химическим методом**

Вещество способ расчета	Т, К	$\ln \beta$
NaCl (solid) [2]	250	0,004607
	300	0,003216
	350	0,002370
$Cl^- - (H_2O)$	250	0,000694
	300	0,000487
	350	0,000360
6-311++G** (3df,3p)	250	0,001064
	300	0,000748
	350	0,000553
$Cl^- - (H_2O)_2$	250	0,001201
	300	0,000844
	350	0,000625
6-311++G** (3df,3p)	250	0,001799
	300	0,001263
	350	0,000935
$Cl^- - (H_2O)_3$	250	0,001581
	300	0,001110
	350	0,000822
$Cl^- - (H_2O)_4$	250	0,001805
	300	0,001264
	350	0,000933
6-311++G** (3df,3p)	250	0,001875
	300	0,001316
	350	0,000973
$Cl^- - (H_2O)_5$	250	0,001948
	300	0,001364
	350	0,001008
$Cl^- - (H_2O)_6$	250	0,002059
	300	0,001444
	350	0,001068

онное число хлорид-иона в разбавленных водных растворах лежит в пределах от 6 до 8. Так, в работе [5] проведено численное моделирование растворов щелочных галогенидов методом Монте-Карло, при этом для  $Cl^-$  найдены координационные числа в пределах 6-8. В работе [9] методом молекулярно-динамическо-

<sup>1</sup> Для этих величин в литературе часто используется также обозначение

ОССИФ или  $\left(\frac{s}{s'}\right)_f$ .

го моделирования найдено среднее к.ч., равное 7,2.

Имеются основания для того, чтобы считать, что даже в разбавленных растворах непосредственно с анионом в действительности связано меньшее число молекул воды. Это обусловлено тем, что хлорид-ион в водном растворе является «деструктурирующим» ионом, то есть его внедрение в структуру жидкой воды нарушает эту структуру, поскольку связи  $\text{Cl}^- \cdots \cdots \text{H}_2\text{O}$  являются менее прочными, чем водородные связи между молекулами воды. Таким образом, внедряясь в жидкую воду, хлорид-ион не дает возможность ближайшим к нему молекулам воды образовать связи друг с другом наиболее оптимальным образом, причем это не компенсируется образующимися связями ион — вода, ввиду непрочности последних. Как следствие этого, в растворе молекулы воды стараются как можно быстрее покинуть окружение хлорид-иона, и среднее время пребывания этих молекул в первой координационной сфере хлорид-иона (4,5 ps при 287 К, см. [9]) оказывается даже меньше, чем время пребывания одной молекулы воды около другой в жидкой воде. Косвенно это подтверждается и тем, что в водных растворах NaCl катионы  $\text{Na}^+$  находятся всегда в глубине раствора, в то время как анионы  $\text{Cl}^-$  концентрируются на поверхности раздела раствор — воздух [12].

Это хорошо видно также из результатов проведенных нами неэмпирических расчетов оптимальной геометрии кластеров  $\text{Cl}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$  (рис. 1). Во всех случаях видно, что ион  $\text{Cl}^-$  мешает молекулам воды образовать связи друг с другом наиболее оптимальным образом, при небольших  $n$  молекулы воды даже стараются как

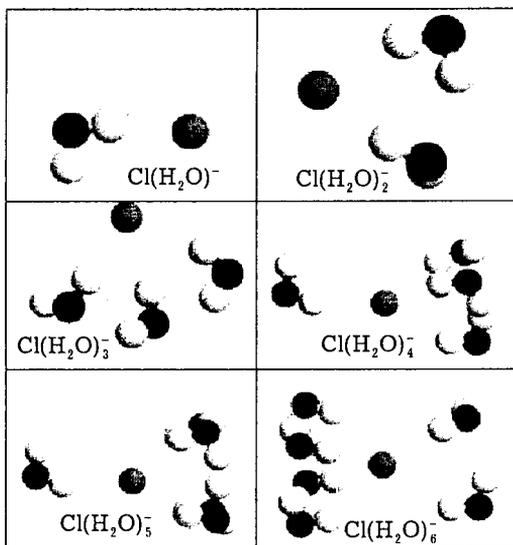


Рис. 1. Модели аквакомплекса иона  $\text{Cl}^-$

бы «вытолкнуть» ион  $\text{Cl}^-$  на поверхность кластера. Еще одно проявление деструктурирующего действия хлорид-ионов — величины расстояний  $\text{Cl}^- \cdots \text{H}$  и  $\text{Cl}^- \cdots \cdots \text{O}$  в жидкой воде меньше, чем в свободных кластерах  $\text{Cl}^- \cdots (\text{H}_2\text{O})_n$ , то есть ион как бы «расталкивает» молекулы воды.

Дополнительным и важным для нас источником информации о гидратации хлорид-иона служат данные о диффузии в воде изотопных форм  $^{35}\text{Cl}^-$  и  $^{37}\text{Cl}^-$  [4]. Согласно этим данным, отношение подвижностей лег-

кого и тяжелого иона  $\left( \frac{^{35}\text{U}}{^{37}\text{U}} \right)$  при

50°C составляет для раствора LiCl от 1,0017 до 1,0026 при изменении концентрации раствора от 1m до 15,1m.<sup>2</sup> Для раствора NaCl эта величина меняется от 1,0016 до 1,0022 (концентрация раствора менялась от 1m до 6,1т), для растворов HCl — от 1,0012 до 1,0016 (концентрации от 2,1m до

<sup>2</sup> В цитируемой работе показано также, что указанное отношение практически не зависит от температуры и при температуре 18°C может измениться не более чем на 3% по сравнению с приводимой авторами величиной.

12,6m). Таким образом, отношение подвижностей изотопных ионов хлора от природы электролита практически не зависит. Это позволяет утверждать, что состояние иона  $\text{Cl}^-$  и закономерности его разделения при осаждении из раствора носят общий характер, не зависящий от природы конкретной хлоридной соли.

#### **Расчет частот колебаний и Р-факторов гидратированного хлорид-иона**

Расчеты Р-факторов гидратированного хлорид-иона ранее не проводились. Необходимые для такого расчета экспериментальные данные по частотам колебаний кластеров типа  $\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})_n$  отсутствуют, и единственно возможным способом оказывается расчет частот колебаний либо на основании модельных представлений, либо с помощью квантово-химических методов. В статье [1] на основании простейшей потенциальной модели с диагональной матрицей силовых постоянных вычислены частоты колебаний кластеров  $\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})_n$ ,  $n = 1 - 6$ . При этом молекулы воды рассматривались как жесткие фрагменты. Учитывая чрезмерно упрощенный характер модели и особенно отсутствие каких-либо исходных экспериментальных данных по колебательному спектру, результаты этой работы не могут быть использованы для расчета величины Р-факторов.

Расчет частот колебаний и (З-факторов гидратированного аниона хлора проводился нами с помощью программы PC GAMESS [10, 16]. При этом использовался ограниченный метод Хартри-Фока (RHF), для атома хлора применялись эффективные потен-

циалы внутренних оболочек (ЕСР)<sup>3</sup> типа SBK [17]. Использовался расширенный базис 6-311++G\*\* (3df, 3p).

Результаты расчета приведены в таблице. Следует отметить, что, в отличие от комплексов катионов, для расчета анионных комплексов требуются максимально широкие базисы. Это связано с тем, что в катионах величина Р-фактора определяется ион-дипольными связями металл — кислород, хорошо моделируемыми методами МО. В анионах же величина р определяется связями анион — водород, имеющими характер водородных связей, для точной оценки динамических свойств которых требуются и достаточно широкие базисы. Еще более важным оказывается то обстоятельство, что на длины связей  $\text{Cl}^- \dots$  решающую роль оказывает расположение молекул воды в первой координационной сфере, определяемое взаимодействием вода — вода, которое соответственно должно оцениваться с достаточно высокой точностью.

#### **Экспериментальные данные по разделению изотопов хлора при осаждении**

Ранее предполагалось, что вариации изотопного состава хлора в природных образцах малы. Так, в работе [11] практически не обнаружено вариации изотопного состава природных образцов<sup>4</sup>. Однако в более поздних работах такие вариации были обнаружены, что связано с возросшей точностью масс-спектрометрического анализа. В [13] было проведено исследование большого

<sup>3</sup> Проведенные нами предварительные расчеты (З-факторов показали, что использование этих потенциалов не вносит значимой ошибки и вообще практически не влияет на величину (З-фактора).

<sup>4</sup> При этом был исследован только один образец галита. В этой работе также проводился эксперимент по разделению изотопов хлора в системе галит — водный раствор  $\text{NaCl}$ , однако низкая точность анализа не позволила авторам с достоверностью измерить коэффициент разделения изотопов, который оказался равным  $1,0002 \pm 0,0003$ , причем галит обогащался тяжелым изотопом.

числа образцов, включая образцы галита из различных месторождений и образцы засоленных подземных вод. При этом были обнаружены вариации изотопного отношения, достигающие  $2,1 \pm 0,24\%$ . Было выяснено, что, как правило, образцы галита и засоленные гидротермальные воды обогащены тяжелым изотопом хлора по отношению к стандарту (океанической воде). В частности, обогащение образцов галита (усредненное по нескольким образцам) в зависимости от месторождения колебалось от  $0,52$  до  $0,24\%$ . В дополнение к этому, в работе [8] изучена величина изотопного отношения  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  в подземных водах, причем установлен как заметный разброс в его величине, так и корреляция между содержанием тяжелого изотопа и концентрацией рассола.

Следует отметить, что во всех перечисленных выше работах авторы объясняли наличие вариаций природного изотопного состава засоленных вод исключительно кинетическими факторами, в первую очередь диффузией, а факт обогащения галита тяжелым изотопом вообще не затрагивался. Возможность термодинамического разделения изотопов хлора не рассматривалась. Между тем наличие ярко выраженной корреляции между обогащением образца тяжелым изотопом и концентрацией  $\text{NaCl}$  наводит на мысль о том, что термодинамический вклад в разделение изотопов в данном случае не только присутствует, но и является доминирующим. Действительно, при осаждении из насыщенного раствора кристалл,  $R$ -фактор которого превышает  $r$ -фактор гидратированного хлорид-иона, должен обогащаться тяжелым изотопом хлора  $^{37}\text{Cl}$ , что и наблюдается в действительности. На это можно возразить, что при высыхании водоема растворенный хлор переходит в кристалл исчерпывающим образом, из-за чего разделение изо-

топов должно отсутствовать. Это верно, если учитывать изотопный состав, усредненный по всему соляному пласту. Однако реально при осаждении соляного пласта изотопный обмен в каждый момент осаждения происходит не по всей толще кристалла, а лишь на поверхности пласта, что неизбежно должно создавать вариации изотопного состава в соляном пласте в зависимости от его глубины. Можно показать, что в этом случае большая часть соляного пласта действительно обогащается тяжелым изотопом.

### Модель разделения изотопов хлора при высыхании водоема с соленой водой

#### Квазиравновесный режим осаждения

Рассмотрим разделение изотопов при высыхании водоема с соленой водой. Сначала рассмотрим квазиравновесный режим осаждения [6], при котором в каждый момент осаждения устанавливается равновесие (химическое и изотопное) между раствором и поверхностью кристаллической фазы. Как известно, большинство кристаллов достаточно медленно осаждается именно в этом режиме [6]. Ниже мы покажем, какие изменения может внести учет кинетического фактора.

Итак, имеется насыщенный раствор соли, содержащий  $n^{\text{H}_2\text{O}}$  молей во-

ды и  $n_{\text{aq}}^{\text{NaCl}}$  молей соли, причем моль-

ное отношение  $\frac{n_{\text{aq}}^{\text{NaCl}}}{n^{\text{H}_2\text{O}}} = s(T)$  определя-

ется растворимостью соли. При этом растворенная соль состоит из  $^{35}n_{\text{aq}}$  молей  $\text{Na}^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}n_{\text{aq}}$  молей  $\text{Na}^{37}\text{Cl}$ , и

$$^{35}n_{\text{aq}} + ^{37}n_{\text{aq}} = n_{\text{aq}}^{\text{NaCl}}.$$

При испарении воды начинается осаждение кристаллической фазы, в каждый момент которого

$$n_{\text{aq}}^{\text{NaCl}} = s(T) n^{\text{H}_2\text{O}} = s(T) (n_0^{\text{H}_2\text{O}} - n_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}}),$$

$$n_{\text{solid}}^{\text{NaCl}} = s(T) n_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}},$$

где  $n_0^{\text{H}_2\text{O}}$  — исходное количество воды,  $n_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}}$  — количество испарившейся воды.

Соотношение между  $\text{Na}^{35}\text{Cl}$  и  $\text{Na}^{37}\text{Cl}$  в поверхностном слое твердой фазы, находящимся в непосредственном контакте с раствором, в каждый момент определяется коэффициентом разделения изотопов  $\alpha$ ; внутреннее пространство кристалла с раствором веществом не обменивается ввиду исключительно низкой скорости диффузии ионов в твердом  $\text{NaCl}$  [7].

Пусть в равновесных условиях испарилось  $dn_{\text{evap}}$  воды. Тогда осадилось  $dn_{\text{solid}}^{\text{NaCl}} = s(T) dn_{\text{evap}}$  соли, соответственно раствор потерял  $dn_{\text{aq}}^{\text{NaCl}} =$

$= -s(T)dn_{\text{evap}}$ . Поскольку

$$d^{35}n_{\text{solid}} + d^{37}n_{\text{solid}} = dn_{\text{solid}}^{\text{NaCl}} = s(T)dn_{\text{evap}}$$

$$d^{35}n_{\text{aq}} + d^{37}n_{\text{aq}} = dn_{\text{aq}}^{\text{NaCl}} = -s(T)dn_{\text{evap}}$$

и по определению коэффициент разделения (в предположении однородности состава жидкой фазы) равен

$$\alpha_{35/37} = \frac{d^{35}n_{\text{solid}} / d^{37}n_{\text{solid}}}{^{35}n_{\text{aq}} / ^{37}n_{\text{aq}}},$$

то имеем

$$d^{35}n_{\text{solid}} = \frac{^{35}n_{\text{aq}}}{^{37}n_{\text{aq}}} \cdot \alpha_{35/37} \cdot d^{37}n_{\text{solid}}.$$

Поскольку  $^{35}n_{\text{aq}} = ^{35}n_0 - ^{35}n_{\text{solid}}$  и аналогично для изотопа  $^{37}\text{Cl}$ , то имеем уравнение с разделяющимися переменными, известное из теории сокристаллизации:

$$\frac{d^{35}n_{\text{solid}}}{^{35}n_0 - ^{35}n_{\text{solid}}} =$$

$$= \alpha_{35/37} \cdot \frac{d^{37}n_{\text{solid}}}{^{37}n_0 - ^{37}n_{\text{solid}}}. \quad (1)$$

Интегрирование уравнения (1) дает уравнение, аналогичное известной в теории сокристаллизации формуле Дернера-Хоскинса [6], описывающей сокристаллизацию в квазиравновесном режиме:

$$\ln \left( 1 - \frac{^{35}n_{\text{solid}}}{^{35}n_0} \right) =$$

$$= \alpha_{35/37} \cdot \ln \left( 1 - \frac{^{37}n_{\text{solid}}}{^{37}n_0} \right). \quad (2)$$

Решая уравнение (2) с учетом того, что  $^{35}n_{\text{solid}} + ^{37}n_{\text{solid}} = s(T)n_{\text{evap}}$ , где  $n_{\text{evap}}$  — количество испарившейся воды, получаем зависимость количества изотопов  $^{37}\text{Cl}$  и  $^{35}\text{Cl}$  в твердой фазе (осадке соли) как функцию  $n_{\text{evap}}$ . Это, в свою очередь, позволяет по уравнению (1) рассчитать изотопное отношение в поверхностном слое кристалла, непосредственно граничащем с твердой фазой, и далее рассчитать величины  $\delta^{37}\text{Cl}$  в поверхностном слое кристалла и в маточном растворе как функции  $n_{\text{evap}}$ :

$$\delta^{37}\text{Cl}_{\text{solid}} = 1000 \cdot \left( \frac{d^{37}n_{\text{solid}} / d^{35}n_{\text{solid}}}{\text{SMOC}} - 1 \right)$$

$$\delta^{37}\text{Cl}_{\text{aq}} = 1000 \cdot \left( \frac{d^{37}n_{\text{aq}} / d^{35}n_{\text{aq}}}{\text{SMOC}} - 1 \right),$$

где SMOC («Standard mean ocean chloride») — принятое в качестве стандарта отношение концентраций  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  в океанической воде, равное 0,324.

Некоторую проблему представляет теоретическая оценка величины коэффициента разделения  $\alpha$ , которой следует задаться при этом расчете. Как известно из теории равновесного изотопного эффекта [14], коэффициент разделения может быть рассчитан теоретически как

$$\alpha = \frac{\beta_{\text{Cl}_{\text{aq}}^-}}{\beta_{\text{NaCl}}},$$

где  $\beta_{\text{Claq}}$  и  $\beta_{\text{NaCl}}$  —  $\beta$ -факторы гидратированного хлорид-иона и твердой соли, соответственно. Проведенная нами выше оценка  $\rho$ -фактора для гидратированного иона  $\text{Cl}^-$  с помощью квантово-химических расчетов дает величину  $\ln \beta \approx 0,0014$  при 300К.  $\ln P$  твердого  $\text{NaCl}$  рассчитывался в работе [2] и составляет «0,0032 при 300К. Однако следует учесть, что рассчитанная для твердого  $\text{NaCl}$  величина  $\ln P$  относится к иону в глубине кристалла твердой соли, в то время как реально изотопный обмен происходит на поверхности (в приповерхностной зоне). В этом случае в первом приближении для иона на поверхности кристалла  $\ln \beta_{\text{surface}}$  можно оценить как среднее между величинами  $\ln P$  для кристалла и раствора [3]. Это даёт  $\ln \beta_{\text{surface}} \approx 0,0023$  и  $\ln \alpha \approx -0,00086$  при 300К.

Можно вычислить распределение величины  $d^{37}\text{Cl}_{\text{solid}}$  по глубине осадочного слоя, если задаться исходной (в момент насыщения) глубиной водоема и площадью поверхности, с которой происходит испарение. Если площадь поверхности модельного водоема  $10^2 \text{ cm}^2$  и исходная глубина его составляет  $10^3 \text{ cm}$ , то, если осадилось  $n_{\text{solid}}^{\text{NaCl}} = s(T)n_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}}$  соли, высота слоя осадка составит

$$h = \frac{s(T)n_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}}}{\rho \cdot 10^2},$$

где  $\rho$  — выраженная в молях на единицу объема «плотность» твердого  $\text{NaCl}$ , равная  $0,03704479 \text{ mol/cm}^3$ .

Результаты расчета приведены на рис. 2. Поскольку  $P$ -фактор твердой соли превосходит (3-фактор гидратированного хлорид-иона, то при осаждении соли из раствора кристалл обогащается тяжелым изотопом, а раствор, наоборот, легким. При этом осаждение тяжелого изотопа происходит неравномерно — при осажде-

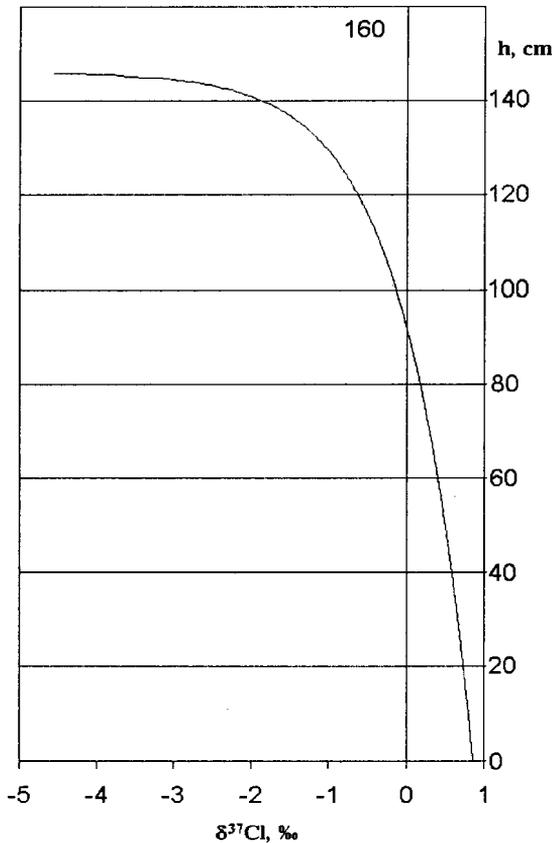


Рис. 2. Зависимость дифференциального коэффициента разделения изотопов хлора при осаждении от скорости осаждения твердой фазы

нии соляного пласта самые нижние слои, осадившиеся первыми, должны быть обогащены тяжелым изотопом в наибольшей степени. Если состав исходного раствора соответствовал  $\text{SMOC}$ , то самый нижний слой соли должен иметь обогащение

$$(\delta^{37}\text{Cl}_{\text{solid}})_{\text{bottom}} = 1000 \cdot \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \approx 0,86\%.$$

Как видно из рисунка, большая (примерно 2/3 по высоте) часть соляного пласта действительно должна быть обогащена тяжелым изотопом, причем ее среднее обогащение примерно соответствует эксперимен-

тальному наблюдаемому в природных образцах. Напротив, самый верхний слой соли при исчерпывающем высушении должен быть значительно обогащен легким изотопом. Однако в реальных условиях этот слой может быть обогащен и другими, кроме  $\text{Na}^+$ , катионами, то есть должен представлять собой смесь калийных и магниевых солей. Кроме того, обогащение верхнего слоя может быть искажено за счет неполного (не до конца) высухания озера, либо вторичного смыва верхнего слоя. Впрочем, сколько-нибудь доказательное обсуждение вопроса о верхнем слое невозможно из-за отсутствия экспериментальных данных. Сейчас можно лишь констатировать, что имеющиеся весьма скудные экспериментальные данные по осаждению галита в природе согласуются с предложенной моделью. В частности, предложенная модель объясняет как обогащение галита тяжелым изотопом, так и большой разброс литературных данных по  $\square^{37}\text{Cl}$  в природном галите.

### Диффузионный режим осаждения

Как отмечалось выше, в литературе весьма распространено мнение о диффузионной природе разделения изотопов хлора в природе. Поскольку осаждение галита происходит не с бесконечно малой, а с конечной скоростью, необходимо рассмотреть поправки, которые может внести диффузионный режим осаждения. Для рассмотрения вопроса о разделении изотопов при диффузионном режиме осаждения заметим, что разделение изотопов при осаждении кристалла из пересыщенного раствора, содержащего два и

более изотопа элемента, входящего в состав осаждающегося вещества, можно рассматривать как частный случай сокристаллизации.

Как известно [6], количественной характеристикой сокристаллизации служит степень сокристаллизации  $x$ , равная отношению массы примеси, перешедшей в твердую фазу, к массе примеси в исходном растворе. Степень сокристаллизации характеризуют через дифференциальный коэффициент сокристаллизации  $K_{\text{diff}}$ , который характеризует степень перехода соосаждаемого компонента из исходной среды в элемент слоя твердой фазы<sup>5</sup>. Если  $u$  и  $p$  — соответственно масса и плотность осадка,  $V$  — объем среды, то  $K_{\text{diff}}$  выражается соотношением

$$K_{\text{diff}} = \frac{\rho V dx}{(1-x)dy}.$$

Значение  $K_{\text{diff}}$  зависит от исходного пересыщения раствора, интенсивности перемешивания, температуры и других факторов.

Для разделения изотопов при кристаллизации вместо коэффициента сокристаллизации следует, как упоминалось выше, использовать дифференциальный коэффициент разделения изотопов  $\alpha$ , равный

$$\alpha_{35/37} = \frac{d^{35}n_{\text{solid}} / d^{37}n_{\text{solid}}}{d^{35}n_{\text{aq}} / d^{37}n_{\text{aq}}}.$$

Рассмотрим осаждение какого-либо из изотопов хлора, например

$$^{35}\text{Cl}. \text{Поскольку } x = \frac{^{35}m_{\text{solid}}}{^{35}m_0} = \frac{^{35}n_{\text{solid}}}{^{35}n_0},$$

где  $t_0$  и  $p_0$  — исходные масса и количество изотопа в системе, дифференциальный коэффициент соосаждения для этого изотопа можно представить как

<sup>5</sup> Используется и интегральный коэффициент сокристаллизации, характеризующий переход осаждаемого компонента в весь объем твердой фазы.

$$\begin{aligned}
{}^{35}\text{K}_{\text{diff}} &= \frac{\rho_{\text{solid}} V_{\text{aq}} dx}{(1-x)dy} = \\
&= \frac{\rho_{\text{solid}} V_{\text{aq}}}{\left(1 - \frac{{}^{35}n_{\text{solid}}}{{}^{35}n_0}\right) {}^{35}n_0} \frac{d {}^{35}n_{\text{solid}}}{dy} = \\
&= \frac{\rho_{\text{solid}} V_{\text{aq}}}{{}^{35}n_{\text{aq}}} \frac{d {}^{35}n_{\text{solid}}}{dy}.
\end{aligned} \quad (3)$$

Для осаждения другого изотопа ( ${}^{37}\text{Cl}$ ) имеем аналогичное соотношение, откуда получаем

$$\alpha_{35/37} = \frac{{}^{35}\text{K}_{\text{diff}}}{{}^{37}\text{K}_{\text{diff}}}. \quad (4)$$

Соотношение (4) позволяет использовать описанные в литературе результаты, полученные ранее при исследовании явления соосаждения, для анализа разделения изотопов при кристаллизации из растворов.

Диффузионный режим осаждения чаще всего встречается при осаждении из сильно пересыщенного слабо перемешиваемого раствора. В этом случае у поверхности кристаллов образуется слой жидкой фазы толщиной  $\Delta$  (диффузионный слой), перенос через который осаждаемых ионов происходит за время, соизмеримое со скоростью роста частиц, но меньшее времени установления равновесного распределения. При диффузионном режиме коэффициент соосаждения выражается формулой Бартона-Прима-Слихтера [6]:

$$k_{\text{diff}} = \frac{K_{\text{eq}}}{[K_{\text{eq}} + (1 - K_{\text{eq}}) \exp(-\delta G/D)]}, \quad (5)$$

где  $G$  — скорость роста кристаллов,  $D$  — коэффициент диффузии ионов в жидкой фазе,  $K_{\text{eq}}$  — равновесный коэффициент соосаждения, характеризующий соосаждение в условиях малой скорости роста кристаллов (т. е. в квазиравновесном режиме).

Возвращаясь к уравнению (4), для равновесного коэффициента соосаждения изотопов хлора можем записать

$$\alpha_{35/37}^{\text{eq}} = \frac{{}^{35}\text{K}_{\text{eq}}}{{}^{37}\text{K}_{\text{eq}}}. \quad (6)$$

Соотношения (4), (5) и (6) дают

$$\begin{aligned}
\alpha_{35/37} &= \\
&= \alpha_{35/37}^{\text{eq}} \frac{{}^{37}\text{K}_{\text{eq}} + (1 - {}^{37}\text{K}_{\text{eq}}) \exp(-\delta G/{}^{37}D)}{{}^{35}\text{K}_{\text{eq}} + (1 - {}^{35}\text{K}_{\text{eq}}) \exp(-\delta G/{}^{35}D)}.
\end{aligned} \quad (7)$$

Для практического использования уравнения (7) необходимо выразить величины  ${}^{35}\text{K}_{\text{eq}}$  и  ${}^{37}\text{K}_{\text{eq}}$ , используя результаты, полученные выше при рассмотрении квазиравновесного режима осаждения. Однако, поскольку это нельзя сделать в аналитическом виде и поскольку нас интересует только вопрос о поправке, которую может внести диффузия в изложенную выше картину разделения изотопов при осаждении, ограничимся рассмотрением наиболее простого частного случая. Именно, рассмотрим осаждение из бесконечно большого водоема, то есть пренебрежем изменением изотопного состава раствора. В этом случае равновесный коэффициент соосаждения изотопа  ${}^{35}\text{Cl}$  будет равен

$${}^{35}\text{K}_{\text{eq}} = \frac{{}^{35}c_{\text{solid}}}{{}^{35}c_{\text{aq}}},$$

где  $c_{\text{solid}}$  и  $c_{\text{aq}}$  — концентрация изотопа в твердой фазе и в растворе, соответственно (аналогично для другого изотопа). Учитывая эти соотношения и очевидное равенство

$$\frac{{}^{35}c_{\text{solid}} + {}^{37}c_{\text{solid}}}{{}^{35}c_{\text{aq}} + {}^{37}c_{\text{aq}}} = S,$$

где величина  $S$  задается растворимостью соли, получаем

$$\frac{{}^{35}\text{K}_{\text{eq}} {}^{35}c_{\text{aq}} + {}^{37}\text{K}_{\text{eq}} {}^{37}c_{\text{aq}}}{{}^{35}c_{\text{aq}} + {}^{37}c_{\text{aq}}} = S$$

и, учитывая уравнение (6), имеем

$${}^{37}K_{\text{eq}} = S \frac{{}^{35}c_{\text{aq}} + {}^{37}c_{\text{aq}}}{\alpha_{35/37}^{\text{eq}} {}^{35}c_{\text{aq}} + {}^{37}c_{\text{aq}}}, \quad (8)$$

$${}^{35}K_{\text{eq}} = \alpha_{35/37}^{\text{eq}} S \frac{{}^{35}c_{\text{aq}} + {}^{37}c_{\text{aq}}}{\alpha_{35/37}^{\text{eq}} {}^{35}c_{\text{aq}} + {}^{37}c_{\text{aq}}}.$$

В рассматриваемом нами приближении  $\frac{{}^{37}c_{\text{aq}}}{{}^{35}c_{\text{aq}}} = \text{SMOC}$  (standard mean ocean chloride), и можно записать

$${}^{37}K_{\text{eq}} = S \frac{1 + \text{SMOC}}{\alpha_{35/37}^{\text{eq}} + \text{SMOC}}, \quad (9)$$

$${}^{35}K_{\text{eq}} = \alpha_{35/37}^{\text{eq}} S \frac{1 + \text{SMOC}}{\alpha_{35/37}^{\text{eq}} + \text{SMOC}}.$$

Подставляя соотношения (9) в (7), получаем окончательное выражение для дифференциального коэффициента разделения изотопов при осаждении в диффузионном режиме:

$$\alpha_{35/37} = \alpha_{35/37}^{\text{eq}} \times$$

$$\frac{SA + [1 - SA] \exp\left(-\frac{\delta G}{37D}\right)}{\alpha_{35/37}^{\text{eq}} SA + [1 - \alpha_{35/37}^{\text{eq}} SA] \exp\left(-\frac{\delta G}{35D}\right)}, \quad (10)$$

где  $A = \frac{1 + \text{SMOC}}{\alpha_{35/37}^{\text{eq}} + \text{SMOC}}$ . Как видно

из уравнения (10), в случае, когда скорость роста кристалла  $G$  стремится к нулю, коэффициент разделения стремится к значению для квазиравновесного осаждения  $\alpha_{35/37}^{\text{eq}}$ . В противоположном предельном случае, когда скорость роста кристалла велика, разделения изотопов не происходит ( $a = 1$ ). В промежуточной области возможно различное поведение величины  $\alpha_{35/37}$ . Отметим, что всегда

$\frac{{}^{35}D}{{}^{37}D} > 1$ , поскольку легкий изотоп

мигрирует быстрее. Максимальная верхняя граница отношения  $\frac{{}^{35}D}{{}^{37}D}$  равняется корню из отношения обратных масс атомов, однако в действительности это отношение значительно (примерно в десять раз) меньше. Экспериментально измеренное отношение подвижностей в растворе хлорида натрия при концентрациях раствора, близких к насыщению, составляет 1,0022 [4], причем диффузия в приповерхностной зоне способствует обогащению осаждаемой соли легким изотопом. В то же время термодинамический изотопный эффект, наоборот, благоприятствует концентрированию в твердой фазе тяжелого изотопа  ${}^{37}\text{Cl}$ . Таким образом, кинетический (диффузионный) и термодинамический факторы при осаждении хлорида действуют в противоположных направлениях, что должно привести к экстремальному характеру зависимости дифференциального коэффициента разделения изотопов от скорости осаждения. Для количественной оценки влияния скорости осаждения на коэффициент разделения изотопов следует задаться численными значениями величин, входящих в уравнение (10). Величина  $S$  рассчитывается из данных по растворимости соли, для  $\text{NaCl}$  составляет 6,951 и слабо зависит от температуры. В качестве оценочной величины для коэффициента диффузии в приповерхностной зоне можно принять величину коэффициента диффузии иона  $\text{Cl}^-$  в воде ( $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Отношение  $\frac{{}^{35}D}{{}^{37}D}$  и  $\alpha_{35/37}^{\text{eq}}$ , как упомянуто выше, равны 1,0022 и 0,99914 соответственно. Как видно из формулы (10), величина  $a$  зависит от произведения скорости роста кристалла на толщину диффузионного

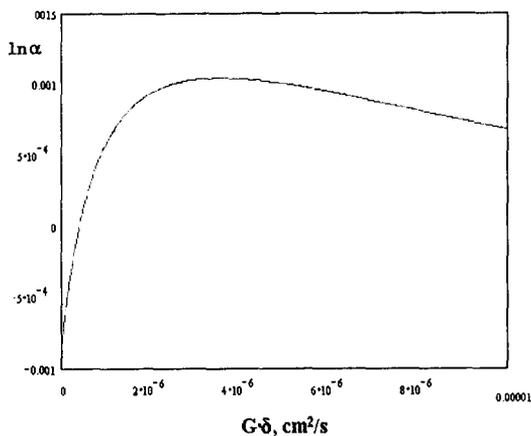


Рис. 3. Профиль обогащения соляного пласта тяжелым изотопом хлора  $^{37}\text{Cl}$  при исчерпывающем высыхании соленого водоема в квазиравновесном режиме

слоя. Толщина диффузионного слоя, в свою очередь, зависит от гидродинамических параметров, в первую очередь от скорости, с которой жидкая фаза обтекает кристалл.

Зависимость коэффициента разделения от произведения  $8G$  приведена на рис. 3. Как видно из рисунка, с ростом скорости осаждения величина  $a_{35/37}$  действительно сначала увеличивается от исходного равновесного значения ( $X_{35/37}^{\text{eq}}$ ) и достигает максимума.

При этой скорости влияния кинетического фактора максимально. Видно также, что коэффициент разделения переходит через единицу, то есть при высоких скоростях осаждения (высоких  $5G$ ) направление разделения изотопов обращается, и кристалл должен обогащаться легким изотопом. Такое обогащение в природных образцах галита не наблюдается, откуда можно заключить, что разделение изотопов при осаждении галита обусловлено преимущественно термодинамическими причинами.

### Адсорбционно-кинетический режим осаждения

При осаждении из сильно пересыщенного раствора при интенсивном перемешивании скорость роста кристаллов соизмерима со скоростью миграции ионов в приповерхностном слое и со скоростью самой реакции осаждения, но значительно меньше скорости перемещения ионов в самом растворе (адсорбционно-кинетический режим осаждения). Очевидно, однако, что в природе при высыхании водоемов интенсивное перемешивание не имеет места, и поэтому осаждение галита может происходить либо в квазиравновесном (при малых скоростях осаждения), либо в диффузионном режиме. Поэтому адсорбционно-кинетический режим осаждения можно не рассматривать.

### Выводы

Как видно из изложенного выше, предложенная модель согласуется с экспериментальными наблюдениями в природе. Однако данные эти весьма скудны и поэтому крайне полезным было бы исследование изотопного состава хлора соляных пластов, учитывающее неравномерность соотношения  $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$  по толщине пласта. Такие исследования могли бы служить источником информации об условиях, в которых происходило осаждение галита.

Вместе с тем, на основании имеющихся данных, свидетельствующих об обогащении галита тяжелым изотопом, уже можно утверждать, что основной вклад в разделение изотопов при осаждении галита дает именно термодинамический изотопный эффект, а диффузия в природных условиях может уменьшить величину этого эффекта, но не способна изменить качественную картину в целом.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бекмуратова Э. М., Пожаров С. Л., Хабибуллаев П. К. — Ж. физической химии, 1983, т. 57, № 7, с. 1798 —

1800. — 2. *Бочкарев А. В., Трефилова А. Н., Бобров М. Ф.* — Ж. физической химии, 2003, т. 77, № 8, с. 1351-1359. — 3. *Бочкарев А. В., Трефилова А. Н., Бобров М. Ф. и др.* — Ж. физической химии, 2003, т. 77, № И, с. 2075-2080. — 4. *Константинов Б. П., Бакулин Е. А.* — Ж. физической химии, 1965, т. 39, № 3, с. 592-596. — 5. *Кооп О. Я., Перельгин И. С.* — Ж. структурной химии, 1988, т. 29, № 5, с. 160-162. — 6. *Мелихов И. В., Меркулова М. С.* Сокристаллизация. М.: Химия, 1975. — 7. *Мурин А. Н., Лурье Б. Г.* Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. JL: Изд. Лен. унта, 1967. — 8. *Desaulniers D. E., Kaufmann R. S. a. o.* — Geochimica et Cosmochimica Acta, 1986, vol. 50, № 8, p. 1757-1764. — 9. *Impey R. Q., Madden P. A., McDonald I. R.* — J. Chem. Phys., 1983, vol. 87, № 25, p. 5071-5083. — 10. *Granovsky A. A.* www http://classic.chem.msu.ru/gran/games/index.html. — 11. *Hoering T., Parker P.* — Geochimica et Cosmochimica Acta, 1961, vol. 23, p. 186-199. — 12. *Jungwirth P., Tobias D. J.* — J. Phys. Chem. B., 2000, vol. 104, № 32, p. 7702-7706. — 13. *Kaufmann R. S., Long A. a. o.* — Nature, 1984, vol. 309, № 5966, p. 338-340. — 14. *Knyazev D. A., Bockkarev A. V., Myasodov N. F.* — Separation Science and Technology, 2001, vol. 36, № 8-9, p. 1595-1675. — 15. *Ohtaki H., Radnai T.* — Chem. Rev. 1993, vol. 93, № 3, p. 1157-1204. — 16. *Schmidt M. W., Baldrige K. K. a. o.* — J. Comput. Chem., 1993, vol. 14, p. 1347-1363. — 17. *Stevens W. J., Basch H., Krauss M.* — J. Chem. Phys., 1984, vol. 81, № 12, p. 6026-2033.

*Статья поступила  
21 марта 2003 г.*

## SUMMARY

Isotope reduced partition function ratio  $(s/s')^f$  ((3-factor) for hydrated chloride ion  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})$ ; and equilibrium isotope separation factor  $a$  in the system  $\text{Cl}(\text{aq}) - \text{NaCl}(\text{solid})$  have been calculated with the use of ab initio methods. Results of calculations have been used for theoretical study of separation of isotopes of chlorine during crystallization of NaCl from saturated solution. The theoretical model of isotope separation in the process of halite formation has been created. It has been found that in the process of halite formation the meaningful isotope separation can take place, and natural halite should be enriched with heavy ( $^{37}\text{Cl}$ ) isotope. The results predicted by model are in good accordance with experimental results. The proposed model also predicts existence of remarkable gradients of chlorine isotope enrichment in halite deposits and good prospects of experimental studying of isotope composition of natural chloride minerals.