

УДК 539.192+550.42

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ В ПРОЦЕССЕ РОСТА ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРА

А. В. БОЧКАРЕВ, Г. Д. КЛИНСКИЙ, Н. А. ЦУРКОВ,  
А. Н. ТРЕФИЛОВА, М. Ф. БОБРОВ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Используя расчетные методы (неэмпирические квантово-химические и эмпирические потенциалы), изучали равновесное (термодинамическое) разделение изотопов в процессе роста ионных кристаллов из водного раствора. Показано, что основным равновесием, определяющим термодинамический коэффициент разделения изотопов в процессе роста кристалла из раствора, является равновесие между сольватированным ионом в растворе и вакантным местом на поверхности растущего кристалла. При этом, поскольку  $\beta$ -фактор иона, расположенного в вакантном месте, отличается от  $\beta$ -факторов ионов во внутреннем пространстве кристалла, экспериментально измеренный даже в условиях равновесия коэффициент разделения изотопов в системе кристалл — раствор дает информацию не о кристаллической решетке, а о поверхностном слое кристалла.

Вопросы о разделении изотопов, связанном с действием кинетических факторов — диффузии и кристаллизации в различных режимах, и разделении изотопов при стационарном росте кристалла рассматриваются в [3]. Показано, что наряду с кинетическим

всегда присутствует вклад термодинамического изотопного эффекта. Рассмотрению именно термодинамического (равновесного) изотопного эффекта и посвящена настоящая работа.

Существо проблемы состоит в том, что реально в при-

роде и в условиях эксперимента изотопный обмен происходит не с внутренним пространством кристалла, а только с ионами, находящимися в поверхностном слое. При этом свойства ионов в поверхностном слое (в том числе и основная величина, определяющая способность вещества к изотопному обогащению в процессе изотопного обмена — отношение приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм ( $\beta$ -фактор)) отличаются от свойств ионов во внутреннем объеме кристалла. В результате коэффициент разделения, полученный экспериментально даже в условиях равновесия, будет отличаться от коэффициента, рассчитанного теоретически с использованием  $0$ -факторов идеального кристалла.

### Методика расчета

Для расчета динамики кристаллов с решеткой типа NaCl и моделирующих эти кристаллы ионных кластеров наилучшим вариантом является точный учет дальнедействующих (кулоновских) сил в сочетании с использованием модельных межатомных потенциалов для описания короткодействующих сил отталкивания между ионами. В качестве такого потенци-

ала наиболее часто используется экспоненциальный потенциал Борна-Майера.

$$u_{rep}(r) = C \exp\left(-\frac{r}{\sigma}\right),$$

где  $u_{rep}$  — межатомный потенциал отталкивания;  $C$  и  $\sigma$  — параметры, зависящие от природы взаимодействующих ионов. Кроме того, в [2] нами был проведен анализ применимости неэмпирических квантово-химических методов к расчету ионных взаимодействий.

В настоящей работе расчет  $\beta$ -факторов рассматриваемых моделей кристаллов проводился либо с использованием модели Борна-Майера, либо с помощью неэмпирических квантово-химических методов. Все неэмпирические (*ab initio*) расчеты в настоящей работе проводились с помощью программы PC GAMESS [5, 10] версия 6.0 для платформы Linux.

**Разделение изотопов в процессе роста кристалла.** Процесс кристаллизации из раствора включает два процесса — образование зародышей (центров кристаллизации) и рост кристалла [9]. В зависимости от условий (главным образом, в зависимости от степени пересыщения) преобладающим механизмом роста кристаллов в реальных системах может быть либо массовое образо-

вание зародышей с последующей их быстрой агрегацией, либо медленный рост кристаллов в стационарном режиме, либо комбинация этих процессов.

**Термодинамическое разделение изотопов в ходе кристаллизации, контролируемой зародышеобразованием.** Процесс зародышеобразования представляет собой образование в растворе кластеров, включающий образование ионных пар и их последующую агрегацию. В ходе этого процесса образуются ионные пары, в которых ионы частично теряют гидратную оболочку с образованием прямых контактов ион-ион. Затем ионные пары слипаются друг с другом либо достраиваются за счет подходящих ионов.

Процесс зародышеобразования является преобладающим в условиях больших пересыщений раствора (в частности, при осаждении из раствора осадков с очень низкой растворимостью). В этом случае маленькие зародыши кристаллизации быстро агрегируют, образуя аморфный или квазикристаллический осадок. В табл. 1 приведены результаты расчета  $\beta$ -факторов для моделей начальных зародышей кристаллизации (для сравнения приведены также данные для аквакомплекса и кристалла).

Как видно из этой таблицы, первичные ионные пары и зародыши небольшого размера имеют величину  $\beta$ -фактора, отличающуюся от величины  $\beta$ -фактора для кристаллической решетки. В частности,  $\text{In P}$  малых кластеров и смешанных комплексов (в которых катион связан и с анионом, и с водой) отличаются как от  $\text{In } \beta$  иона в кристаллической решетке, так и от  $\text{In } \beta$  исходного аквакомплекса.

Вместе с тем, рассматривая вопрос о разделении изотопов в условиях, когда образование зародышей с их последующей агрегацией является преобладающим процессом, следует иметь в виду, что такой процесс предполагает высокую степень пересыщения и, соответственно, формирование осадка в таком случае исчерпывает ионы в растворе. Как следствие этого, ни термодинамическое, ни кинетическое разделение изотопов в данном случае невозможно, поскольку осадок исчерпывает ионы в растворе и тем самым наследует изотопный состав раствора.

**Разделение изотопов в ходе кристаллизации, контролируемой поверхностным ростом кристалла.** Существенное термодинамическое разделение изотопов может иметь место только

**Результаты расчета  $\beta$ -факторов для моделей  
начальных зародышей кристаллизации**

Молекула	Метод расчета <sup>†</sup>	$\ln \beta$
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})^+$	UHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,0353
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_2^+$	UHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,0594
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_3^+$	UHF 6-311G*(3d)	0,0794
$\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_4^+$	UHF 6-311G*(3d)	0,0796
$\text{LiF} - (\text{H}_2\text{O})$	UHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,0916
$\text{LiF} - (\text{H}_2\text{O})_2$	UHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,0891
$\text{Li}_2\text{F}_2 - (\text{H}_2\text{O})$	RHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,1017
$\text{LiF}_2 - (\text{H}_2\text{O})_2$ (H — bonded)	UHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,1019
$\text{LiF}_2 - (\text{H}_2\text{O})$ (H — bonded)	UHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,1024
LiF (молекула)	Эксперим.	0,0711
	BM	0,0671
	RHF SBK 4-31G*(d)	0,0957
	RHF SBK 6-311++G** (3df,	0,0738
	RHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,0772
LiF (кристалл)	BM	0,0914
$\text{LiF}^-_2$	BM	0,0938
	RHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,1027
$\text{Li}_2\text{F}_2$	Эксперим. <sup>††</sup>	0,0812
	BM	0,0810
	RHF SBK 4-31G*(d)	0,1089
	RHF 6-311++G**(3df, 3p)	0,0958
	RHF SBK 6-311++G** (3df, 3p)	0,0938
$\text{Li}_{13}\text{F}^-_{14}$ ( $\beta$ -фактор центрального атома)	RHF SBK 4-31G*(d)	0,0801
$\text{Li}_{14}\text{F}^+_{13}$ ( $\beta$ -фактор иона на поверхности кластера)	RHF SBK 4-31G*(d)	0,0835

**Примечание.** Величина  $\beta$ -факторов модельных зародышей кристаллизации ( $T = 300\text{K}$ ). <sup>†</sup>BM — расчет с использованием межатомных потенциалов типа Борна-Майера, SBK — при расчете использовался эффективный потенциал внутренних оболочек типа SBK. <sup>††</sup>оценка на основе известных экспериментальных частот и их вклада в величину  $\ln \beta$ , определенную из квантово-химических расчетов.

во втором случае — в ходе стационарного роста кристалла. Поскольку относительный вклад массы исходных зародышей в массу результирующего макроскопического кристалла ничтожен, образование зародышей и в этом случае не даст вклада в изотопный эффект, независимо от того, какова величина  $\beta$ -фактора зародышей. В свою очередь, скорость роста самого кристалла может в этом случае контролироваться либо диффузией, либо поверхностной нуклеацией, либо дислокационным ростом [9]. В первом случае имеет место кинетический эффект диффузии, а в двух последних кристаллизация лимитируется поверхностной реакцией — ион, переходящий из раствора в кристалл в процессе роста последнего, занимает «вакансию», которая передвигается по поверхности растущего кристалла (см. рис. 1).

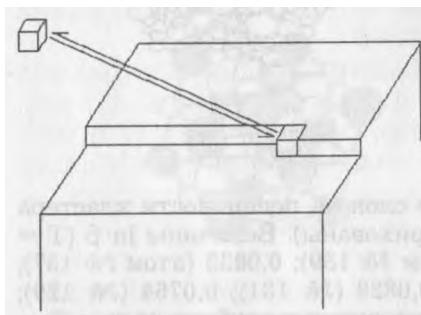
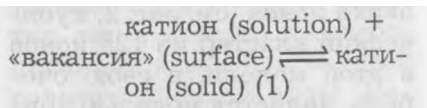


Рис. 1. Схема поверхностной реакции (1).

Разделение изотопов в процессе кристаллизации, связанное с различием химического состояния иона в кристалле и растворе, может иметь место только в том случае, если стадией, лимитирующей кристаллизацию, является реакция на поверхности. В этом случае реакцией, которая реально определяет коэффициент разделения, является «поверхностная реакция»



При этом не имеет существенного значения, является ли участвующая в этой реакции «вакансия» движущимся свободным местом в регулярном растущем слое (при росте кристалла, контролируемом поверхностной нуклеацией), или же она представляет собой ступеньку в спиральной дислокации. Важен сам факт того, что ион из раствора вступает в реакцию обмена не с внутренним пространством кристалла, а лишь с «вакансией» — временным свободным местом, расположенным на растущей кристаллической поверхности. Обмен с ионами, находящимися во внутреннем пространстве кристалла, практически невозможен из-за экстремально низких скоростей диффузии в ионном

кристалле. Как только новый слой ионов покрывает ион, закрепившийся на поверхности, изотопное равновесие между этим ионом и раствором оказывается «замороженным».

Для расчета величины  $\beta$ -фактора растущего кристалла мы использовали модель, представляющую собой фрагмент растущего слоя атомов на поверхности кубического кластера размером  $5 \times 5 \times 5$  ионов (см. рис. 2, кубический кластер из 125 ионов в этой модели, в свою очередь, является моделью кристаллической решетки, на поверхности которой находится растущий слой).

Перед расчетом силовых постоянных, частот колеба-

ний и величин  $\beta$  для модельных кластеров проводился поиск равновесной геометрии кластера. Для этого в качестве межатомных расстояний в кластере нулевого приближения выбирались расстояния, перенесенные из решетки реального кристалла. Затем проводилась релаксация кластера к равновесным межатомным расстояниям путем расчета траекторий ионов. Чтобы обеспечить сходимость к равновесной геометрии (т. е. демпфировать колебания кластера, вызванные отклонением геометрии нулевого приближения от равновесной и тем самым его избыточной энергией), при расчете траекторий вводилась «диссипативная» сила,

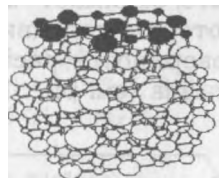
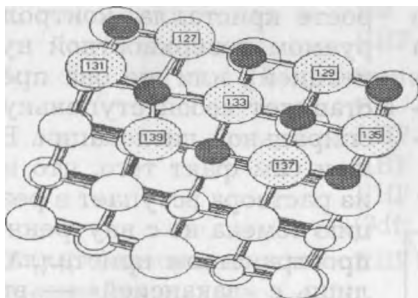


Рис. 2. *A* — модель растущего слоя на поверхности кластера (атомы поверхностного слоя заштрихованы). Величины  $\ln \beta$  ( $T = 300\text{K}$ ) атомов лития: 0,0877 (атом № 139); 0,0833 (атом № 137); 0,0885 (№ 135); 0,0884 (№ 133); 0,0828 (№ 131); 0,0764 (№ 129); 0,0783 (№ 127). Величина  $\ln \beta$  атома лития в глубине кристаллической решетки, рассчитанная в рамках той же модели, составляет 0,0901 (*B* — внешний вид полного кластера).

пропорциональная скорости частиц.

Из результатов, представленных на рис. 2, можно заметить следующее. Ион, присоединяющийся из раствора к свободному месту на поверхности кристалла (вакансии), соединен с кристаллом только тремя связями, по сравнению с шестью связями для иона, находящегося внутри объема кристалла. Это должно приводить к уменьшению величины Р-фактора этого иона по сравнению с аналогичной величиной для внутреннего иона. С другой стороны, поверхностный ион связан с кристаллом более короткими и поэтому более прочными связями, что должно увеличивать его  $\beta$ -фактор.

В растворе свободные «валентности» поверхностного иона могут быть заняты сольватирующими молекулами воды; с одной стороны,

это дает дополнительные связи и ведет к увеличению  $\beta$ , с другой, — способствует ослаблению связей с кристаллической решеткой. Для иллюстрации этого мы рассчитали модельный кластер LiF размером  $3 \times 3 \times 3$  неэмпирическим квантово-химическим методом. Использовался ограниченный метод Хартри-Фока (RHF), базис  $4-31G^*(d)$  с потенциалом внутренних оболочек типа SBK. Рассчитывали как свободный кластер, так и кластер с присоединенной к нему молекулой сольватирующей воды. Результаты представлены на рис. 3. Как видно из результатов данного модельного расчета, гидратация действительно вызывает ослабление связей с кристаллической решеткой, причем величина логарифма  $\beta$ -фактора иона в поверхностном слое в первом приближении

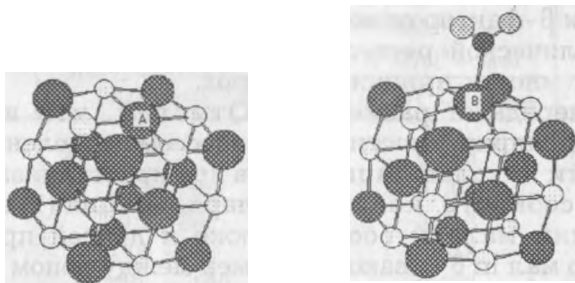


Рис. 3. Модель для рассмотрения влияния сольватации на величину  $\beta$ -фактора поверхностного иона. Величина  $\ln \beta$  атома А составляет 0,0835, атом В — 0,0726.

представляет собой среднее между величиной  $\ln \beta$  иона в глубине кристаллической решетки и величиной  $\ln \beta$  гидратированного иона в растворе. Это обстоятельство вполне понятно, поскольку состояние иона в поверхностном слое есть промежуточное состояние между гидратированным ионом в растворе и ионом в кристаллической решетке.

Таким образом,  $\ln \beta$  иона в поверхностном слое является промежуточной величиной между  $\ln \beta$  кристалла и аквакомплекса. Строгой аддитивности здесь ожидать не следует, поскольку проведенное нами изучение силовых постоянных сольватных комплексов лития (см. [2]) и кальция (см. ниже) показало, что строгая аддитивность  $\ln \beta$  для ион-дипольного взаимодействия не соблюдается.

По-видимому, связь между  $R$ -фактором поверхностного иона и  $\beta$ -фактором иона в кристаллической решетке зависит от многих причин, в первую очередь от размера иона, его поляризуемости и способности к сольватации. Если способность иона к сольватации мала и соответственно мал  $\ln \beta$  аквакомплекса (это верно для больших катионов типа калия), то образование поверхностным ионом дополнительной связи с сольватирующей во-

дой не способно сколько-нибудь существенно увеличить величину  $\beta$ .

Таким образом, величина  $R$ -фактора иона, находящегося на поверхности кристалла, отличается от величины  $r$ -фактора иона в глубине кристаллической решетки и может быть как больше, так и меньше ее. Поэтому при экспериментальном исследовании разделения изотопов в системе ионный кристалл-раствор, даже если кинетические факторы полностью устранены, изотопное равновесие между внутренним объемом кристалла и раствором не устанавливается, и экспериментальные коэффициенты разделения реально являются коэффициентами разделения между поверхностным слоем кристалла и раствором, что всегда должно учитываться при анализе и интерпретации результатов масс-спектрометрических исследований изотопного обогащения кристаллических пород.

Отметим, что наряду с процессом разделения изотопов при кристаллизации благодаря реакции (1) возможен также и другой процесс — обмен между ионом в растворе и ионом, уже находящимся в поверхностном слое растущего кристалла. Однако в этом процессе опять-таки участвует только поверх-



ностный слой кристалла, в силу чего этот процесс не может оказать существенно влияния на изотопное обогащение кристалла в целом. Если же происходит вторичная перекристаллизация (например, рост крупных кристаллов за счет растворения мелких), то к ней применимы все рассуждения, которые мы изложили выше для первичного роста кристалла.

**Сравнение с экспериментом.** Экспериментальные работы по разделению изотопов лития в системах кристалл — раствор немногочисленны [12, 4, 1] (см. табл. 2), причем бросается в глаза то обстоятельство, что измеренные коэффициенты разделения малы и в общем в среднем в 2 раза меньше, чем следовало бы ожидать, ис-

ходя из  $r$ -факторов аквакомплексов и кристаллов. Поскольку в упомянутых работах достигалось равновесие и можно не рассматривать вклад кинетического изотопного эффекта, такой результат можно объяснить исходя из высказанного нами выше на основании расчетов предположения о том, что в первом приближении величина  $\beta$ -фактора иона, находящегося в поверхностном слое и связанного как с ионами решетки, так и с молекулами растворителя (воды), представляет собой среднее между  $\beta$ -фактором аквакомплекса и  $r$ -фактором иона, находящегося во внутреннем пространстве кристалла.

Приведенные в табл. 2 величины  $\alpha_{\text{calc}}$  рассчитаны на основании величин  $r$ -факто-

Т а б л и ц а 2

**Величины коэффициентов разделения изотопов лития при кристаллизации солей**

Соль	Температура (или температурный интервал) кристаллизации, °C	$\ln \alpha_{\text{exper}} (\alpha_{\text{exper}} = \frac{([{}^7\text{Li}]/[{}^6\text{Li}])_{\text{solid}}}{([{}^7\text{Li}]/[{}^6\text{Li}])_{\text{solution}}})$	$\alpha_{\text{calc}}$
LiF [4]	?	0,006	0,010–0,012
LiCl [12]	130 → 95	-0,006	-0,017
LiCl [12]	80 → 20	-0,013	-0,023
LiCl [12]	0 → -70	-0,018	-0,039
LiBr [12]	130 → 100	-0,007	-0,021
LiBr [12]	30 → 0	-0,015	-0,036
LiBr [1]	?	-0,023	?
LiNO <sub>3</sub> [12]	22 → 18	-0,012	—
Li <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [12]	0 → 95	-0,001	—

ров аквакомплексов лития, рассчитанных в работе [2].

Что касается изотопов кальция, то обогащение карбонатных пород по кальцию в природе не наблюдается [7], хотя, казалось бы, при осаждении карбонатных пород исчерпывания ионов кальция не происходит, и, кроме того, осаждение осуществляется достаточно медленно, т. е. создаются благоприятные условия для достижения равновесия. В дополнение к изучению изотопного состава кальция природных минералов, в работах [11] и [8] проводилось экспериментальное измерение разделения изотопов кальция между кальцитом и водным раствором гидрокарбоната кальция. В этих работах кристалл кальцита выращивался из раствора гидрокарбоната кальция путем очень медленного удаления  $\text{CO}_2$ . Ни в одной из этих работ разделение изотопов кальция при кристаллизации обнаружено не было, измеренный коэффициент разделения составил  $1,000+0,002$  при 280К.

<sup>1</sup> Использовался также более широкий базис TZV, однако полученные с его использованием результаты отличались не более чем на 1% от величины  $\ln \beta$ , полученных с помощью базиса DZV.

<sup>2</sup> Необходимость использования экстра-функций для атома водорода обусловлена тем, что при координационных числах 5-6 значительную роль в определении межъядерных расстояний и силовых постоянных в этих комплексах играет отталкивание водородов молекул воды в первой координационной сфере.

Для теоретической оценки коэффициента разделения в системе  $^{40}\text{CaCO}_3(\text{solid}) + ^{44}\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \leftrightarrow ^{44}\text{CaCO}_3(\text{solid}) + ^{40}\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  мы выполнили неэмпирический квантово-химический расчет величины  $\beta$ -факторов аквакомплексов кальция. Расчет производился ограниченным методом Хартри-Фока (RHF), использовался встроенный в PC GAMESS расщепленный базис DZV<sup>1</sup>, дополненный поляризационными и диффузными функциями для атомов водорода<sup>2</sup>. Для атома кальция использовался эффективный потенциал внутренних оболочек типа HW [6]. Предварительно проводилась оптимизация геометрии комплексов в том же базисе.

Результаты расчета  $\beta$ -факторов комплексов и кристалла  $\text{CaCO}_3$  приведены в табл. 3. Приведенная в таблице величина  $\beta$ -фактора для кальцита рассчитывалась на основании изотопных частот колебаний кальцита [13]; полученный в этой работе результат подтверждается нашим расчетом молекулярных моделей  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2^{2-}$  в валентно-рас-

Величина  $\beta$ -факторов кальцита и аквакомплексов кальция,  
 $T = 300\text{K}$

Complex	$\ln \beta$	$r(\text{Ca} - \text{O}), \text{E}$
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	0,00305	1,974
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	0,00598	2,009
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$	0,00858	2,050
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	0,01112	2,054
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	0,01128	2,08–2,15
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ [13]	0,01365	—
Наш расчет	0,01124	2,154
$\text{CaCO}_3$ (кальцит) [13]	0,00628	—

щепленных базисах DZV и TZV. Как видно из табл. 3, рассчитанный логарифм коэффициента разделения изотопов кальция  $\ln \alpha_{40\text{Ca}/44\text{Ca}}$  для обмена между водным раствором соли кальция и кальцитом, если исходить из  $\beta$ -фактора кристалла кальцита, составляет 0,004. Такая величина коэффициента разделения была бы легко обнаружена экспериментально. Однако с учетом изложенного в настоящей статье этот коэффициент следует уменьшить примерно вдвое, что и дает величину 0,002, согласующуюся с приведенными выше экспериментальными данными.

Таким образом, показано, что экспериментально определяемый даже в условиях равновесия коэффициент разделения при кристалли-

зации из раствора дает информацию не о внутреннем пространстве кристалла, а о поверхности кристалла и механизме кристаллизации.

Настоящая работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (проект 00-05-64783), которому авторы (А. В. Бочкарев и А. Н. Трефилова) выражают свою благодарность.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Афонина К. П., Рыскай Г. Я. В сб.: Молекулярная физика и биофизика водных систем, вып. 3. JL: ЛГУ, 1976, с. 115-122. — 2. Бочкарев А. В. Расчет Р-факторов аква- и амминокомплексов лития. — Ж. физической химии, 2001, т. 75, № 9, с. 1713-1716. — 3. Бочкарев А. В., Клинский Г. Д., Трефилова А. Н.

- Кинетические и термодинамические причины разделения изотопов при кристаллизации. — Изв. ТСХА, 2001, вып. 4, с. 167-175. — 4. Князев Д. А., Клинский Г. Д., Роженко И. Н. Тр. МХТИ, 1970 т. 17, вып. 67, с. 108. — 5. Alex A. Granovsky, [www.http://classic.chem.msu.su/fran/gamess/index.html](http://classic.chem.msu.su/fran/gamess/index.html). — 6. Hay P. J., Wadt W. R. — J. Chem. Phys., 1985, vol. 82, No 1, p. 270. — 7. Heumann K. G., Lieser K. H. — Geochimica et Cosmochimica Acta, 1973, vol. 37, p. 1463-1471. — 8. Heumann K., Lieser K. H. — Z. Naturforsch., 1972, vol. 276, p. 12. — 9. Nielsen A. E. Kinetics of precipitation. Pergamon Press: Oxford, 1964. — 10. Schmidt M. W., Baldrige K. K. a. o. — J. Comput. Chem, 1993, vol. 14, p. 1347-1363. — 11. Stahl W., Wendt I. — Earth Planet. Sci. Lett, 1968, vol. 5, p. 184. — 12. De Vries A. E. — Zeit. fur Naturforsch, 1959, vol. 14a, No. 8, p. 764. — 13. Zhang R.-S., Nash C. P., Rock P. A. — J. Phys. Chem, 1988, vol. 92, No. 13, p. 3989-3993.

Статья поступила  
10 декабря 2001 г.

## SUMMARY

With the use of *ab initio* quantum-chemical methods and empirical potentials the study of equilibrium (thermodynamic) separation of isotopes during growth of ionic crystals from water solution has been carried out.

It has been shown that the basic equilibrium determining thermodynamic isotope separation factor is- the equilibrium between solvated ion in solution and «vacant place» on a surface of a growing crystal. Thus, as  $\beta$ -factor of an ion located in vacant place, differs from  $\beta$ -factors of ions in internal space of a crystal, experimentally measured isotope separation factor in system crystal — solution gives information not about crystal lattice interior, and about a superficial layer of a crystal.