

УДК 539.192+550.42

**КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ  
ПРИЧИНЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИЗОТОПОВ  
ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ****А. В. БОЧКАРЕВ, Г. Д. КЛИНСКИЙ, А. Н. ТРЕФИЛОВА**

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Показано, что в процессе стационарного роста кристаллов изотопное разделение обусловлено как кинетическими, так и термодинамическими причинами. Установлено, что разделение изотопов при кристаллизации в тех случаях, когда оно вообще имеет место, всегда включает вклад термодинамического изотопного эффекта. Выведено уравнение, показывающее относительный вклад кинетического и термодинамического эффектов в процессе разделения изотопов при кристаллизации.

Рассмотрен вопрос о разделении изотопов при образовании ионных кристаллов из раствора за счет кинетических причин — диффузии, образования зародышей на поверхности, дислокационного роста. При этом показано, что во всех режимах кристаллизации изотопный эффект характеризуется схожими уравнениями, однако в некоторых случаях кинетический эффект может превышать обычно принимаемую в качестве верхней границы величину кор-

ня из отношения изотопных масс  $\sqrt{\frac{m}{m^*}}$ .

Фундаментальной проблемой физической химии растворов и изотопной геохимии является изучение процесса разделения изотопов при кристаллизации из раст-

воров. Важность указанной проблемы связана с тем, что коэффициенты разделения изотопов в системе раствор — кристалл могут быть использованы в качестве мощного

средства исследования как сольватации ионов в растворах, так и условий образования осадочных пород. Необходимым условием для этого, однако, является возможность теоретической оценки этих величин.

Для анализа разделения изотопов в процессе построения кристаллической решетки твердых тел из раствора нами в качестве первого объекта исследования выбраны ионные твердые тела. Такой выбор связан с тем, что ионные кристаллы являются наиболее простыми с точки зрения теории объектами, что позволяет построить модель, допускающую количественные оценки, а также потому, что для ионных кристаллов в литературе имеются экспериментальные данные о разделении изотопов в системе кристалл — раствор, что обеспечивает возможность проверки построенных теоретических моделей. Для получения полной картины необходимо рассмотреть случаи разделения изотопов при образовании ионных кристаллов за счет как термодинамического, так и кинетического изотопных эффектов.

В настоящей работе рассматривается вопрос о том, какую природу (термодинамическую или кинетическую) имеет изотопный эффект при стационарном росте кристал-

ла. Отдельно рассматривается также разделение изотопов при образовании ионных кристаллов, обусловленное кинетическими причинами в различных режимах кристаллизации — при кристаллизации, контролируемой диффузией, поверхностной нуклеацией, дислокационным ростом.

### **Кинетические причины разделения изотопов при кристаллизации**

**Процесс, контролируемый диффузией.** Количественное описание кристаллизации в ходе процесса, контролируемого диффузией, дано в [5]. Согласно представленной там модели, масса  $M$  растущего кристалла в этом случае дается формулой

$$M(t) = \frac{4\pi\rho}{3} [2Dv (c_{\infty} - s) t / q]^{3/2}. \quad (1)$$

В этой формуле  $q$  — параметр, показывающий отклонение системы от стационарности и равный единице при стационарном росте кристалла;  $t$  — время;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\rho$  — плотность кристалла;  $v$  — средний объем иона;  $c_{\infty}$  и  $s$  — соответственно концентрация вещества в растворе и его растворимость. Формула (1) (и аналогичные формулы для других типов роста кристал-

ла, приведенные ниже) выведена в предположении, что растущие кристаллы имеют сферическую форму, однако для оценки изотопного эффекта это несущественно, поскольку множители, характеризующие форму кристалла, при расчете изотопного эффекта сокращаются. Величиной, которая в формуле (1) зависит от массы иона  $m$ , является только коэффициент диффузии  $D^1$ , откуда получаем  $\alpha_{diff} \approx \left(\frac{D^*}{D}\right)^{3/2} = \left(\frac{m}{m^*}\right)^{3/4}$  (здесь и везде ниже звездочкой отмечены величины, относящиеся к тяжелой изотопной форме).

Отметим, что приведенная формула верна только в том случае, когда растущие кристаллы мелкие, пересыщения велики, а конвективные токи жидкости отсутствуют. Если кристаллы слипаются друг с другом и образуют осадок, который далее нарастает в виде сплошной массы в условиях, контролируемых диффузией, то, очевидно,

$$\alpha_{diff} \approx \left(\frac{D^*}{D}\right) = \left(\frac{m}{m^*}\right)^{1/2}.$$

Отметим также, что при уменьшении пересыщения лимити-

рующими становятся другие механизмы кристаллизации.

Важно подчеркнуть, что отношение изотопных масс  $\frac{m}{m^*}$  в приведенных выше формулах представляет собой отношение масс не изотопных атомов, а реально диффундирующих частиц, которые для катионов большинства металлов включают в себя гидратные оболочки (кроме, возможно, катионов  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ , время жизни молекул воды в координационной сфере которых составляет менее  $10^{-9}$  сек).

### **Процесс, контролируемый поверхностной нуклеацией.**

Этот механизм (образование точек роста на поверхности кристалла), вероятно, является основным механизмом роста кристаллов в случае, когда более крупные кристаллы медленно осаждаются при умеренных степенях пересыщения. В частности, такой механизм наиболее вероятен для роста кристаллов гипса. В случае, если скорость роста кристалла контролируется процессом поверхностной нуклеации, возможно несколько режимов роста кристаллов [5], которым соответствуют различные кинети-

<sup>1</sup> Плотность  $\rho$  сокращается при переходе от массы к количеству вещества.

ческие уравнения. Единственной величиной в этих уравнениях, которая зависит от изотопной массы, является  $D'$  — эффективный коэффициент диффузии ионов в поверхностном слое, представляющий собой примерно среднюю величину между коэффициентом диффузии в растворе и на поверхности кристалла<sup>2</sup>. При этом возможны 2 предельных случая роста кристалла. В первом случае скорость роста поверхностного слоя кристалла значительно превышает скорость образования новых точек роста на поверхности, в результате чего каждая образовавшаяся на поверхности кристалла точка роста приводит к появлению нового слоя. В этом случае имеем

$$M(t) =$$

$$\frac{4\pi\rho}{3} \left\{ \frac{1}{r_0} - 4D'v^{-1} s^m c_m^{-2m} c^m t \right\}^{-3}$$

Здесь  $r_0$  — начальный радиус кристалла,  $m$ ,  $c_m$  и  $\rho$  (см. ниже) — постоянные. Как видно из приведенной формулы, скорость роста быстро увеличивается по мере того, как стоящее в фигурной скобке выражение стремится к

нулю. Из-за повышения скорости роста кристалла обсуждаемый механизм неизбежно перестает быть лимитирующим, уступая свою роль диффузионному механизму, в связи с чем вряд ли играет существенную роль в образовании кристаллов.

Более реалистичным является противоположный предельный случай, когда на поверхности появляется множество точек роста, которые затем сливаются, приводя к образованию нового слоя, при этом масса кристалла растет со временем как

$$M(t) =$$

$$\frac{4\pi\rho}{3} D'^3 \left[ v s^m c_m^{-2m} \right] c^{3p} t^3,$$

т. е. пропорционально  $D'^3$ , что для теоретически максимально достижимого коэффициента разделения дает

$$\alpha_{nuc1} \approx \left( \frac{D'^*}{D'} \right)^3 \approx \left( \frac{m}{m^*} \right)^{3/2}.$$

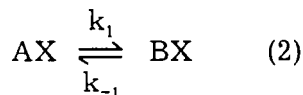
### Разделение изотопов при стационарном росте кристалла

В процессе роста кристалла наряду с указанными выше кинетическими причи-

<sup>2</sup> Эта величина неизвестна, но можно предположить, что, как и в растворе,  $D' \sim \sqrt{\frac{1}{m}}$ .

**нами** возможно возникновение термодинамического изотопного эффекта. Хотя в большинстве случаев разделение изотопов (особенно изотопов щелочноземельных металлов и хлора) при кристаллизации принято объяснять кинетическими причинами, существует много оснований для того, чтобы считать такое описание недостаточным. Так, при осаждении доломита направление изотопного обогащения осадочной породы по кальцию и магнию противоположно. Представляет интерес вопрос о том, какова действительная природа (кинетическая или термодинамическая) разделения изотопов при кристаллизации.

Процесс кристаллизации при равномерном стационарном росте кристалла может рассматриваться как обратимая реакция первого порядка, протекающая в реакторе идеального смещения, в который поступает только вещество АХ (сольватированный ион) и из которого выводится продукт реакции ВХ (кристалл) вместе с непрореагировавшим исходным веществом АХ:



При этом роль собственно реактора выполняет поверхность кристалла и прилегающий к ней слой раствора некоторой толщины (пограничный слой). Здесь АХ — концентрация сольватированных ионов в пограничном слое; ВХ — концентрация вакантных мест на поверхности кристалла. По мере роста кристалла поверхность и пограничный слой передвигаются в сторону раствора; этот процесс можно представить как отвод продуктов реакции и приток реагентов. При этом продукт реакции — вещество ВХ (твердое тело) — отводится путем наращивания кристалла, а сброс непрореагировавшего исходного вещества АХ (сольватированного иона) осуществляется путем диффузии или конвективными токами жидкости. Если в реактор идеального смешивания поступает только вещество АХ, то кинетические уравнения для накопления АХ и ВХ в системе имеют вид

$$\begin{cases} \frac{d[AX]}{dt} = -k_1[AX] + k_{-1}[BX] + \frac{\Delta n_{AX}}{V} - \frac{u}{V}[AX] \\ \frac{d[BX]}{dt} = k_1[AX] - k_{-1}[BX] - \frac{u}{V}[BX] \end{cases}$$

где  $[AX]$  и  $[BX]$  — концентрации веществ  $AX$  и  $BX$  в реакторе;  $\Delta n_{AX}$  — число молей вещества  $AX$ , поступающих в реактор в единицу времени;  $u$  — скорость обмена между реактором и внешней средой (ml/s);  $V$  — объем реактора (ml) [4].

В стационарном состоянии концентрации  $[AX]$ ,  $[BX]$  (и соответствующие концентрации для тяжелых изотопных форм  $[AX^*]$  и  $[BX^*]$ ) в смеси, выходящей из реактора, постоянны, откуда получаем выражение

$$\alpha = \frac{[BX^*][AX]}{[BX][AX^*]} = \quad (3)$$

$$= \frac{k_1^* \frac{k_{-1} + \frac{u}{V}}{k_1}}{k_{-1} + \frac{u}{V}} = \alpha_{X^*/X}^{equil} K_f.$$

Здесь  $\alpha_{X^*/X}^{equil}$  — термодинамический (равновесный) коэффициент разделения, а

$$K_f = \left(1 + \frac{u}{k_{-1}V}\right) / \left(1 + \frac{u}{k_{-1}^*V}\right)$$

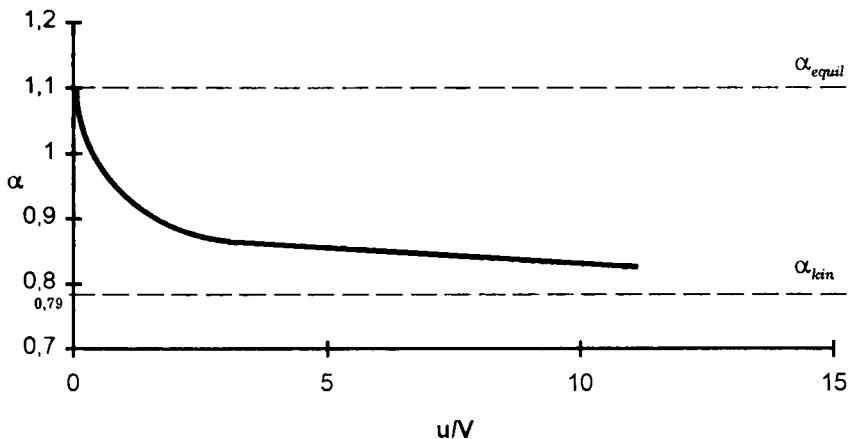
— «кинетический фактор». Очевидно, в случае нормального кинетического изотопного эффекта всегда  $k_{-1}^* < k_{-1}$  [3], однако из (4) видно, что относительное влияние кинетического фактора в значительной степени определяет-

ся скоростью обновления смеси в реакторе  $\frac{u}{V}$  (см. рисунок). Если  $\frac{u}{k_{-1}V} \gg 1$  (т. е. скорость прокачки смеси через реактор значительно превосходит скорость собственно химической реакции и равновесие не успевает установиться), то имеем  $\alpha =$

$$= \alpha_{X^*/X}^{kin} = \frac{k_1^*}{k_1}, \text{ т. е. чисто кинетическое разделение изотопов.}$$

В этом случае, конечно, не успевает в заметном количестве образоваться также и продукт реакции. Однако мы в контексте геохимических приложений рассматриваем здесь не выход обогащенного продукта, а лишь обогащение продуктов, получаемых, быть может, в весьма небольших количествах. Заметим, что в промышленных каскадах разделения изотопов, в которых поддерживается стационарный режим и требуется получить именно выход обогащенного продукта, эффект имеет термодинамическую природу.

Изотопный эффект стремится к кинетическому и в том случае, когда при конечных  $k_1$  и  $k_1^*$  константы скоростей обратных реакций  $k_{-1}$  и  $k_{-1}^*$  стремятся к нулю, т. е. когда реакция (2) является чисто необратимой; в этом



Зависимость коэффициента разделения изотопов  $\alpha$  в ходе стационарной реакции в реакторе идеального смешения от скорости прокачки реакционной смеси  $u/V$ . Пунктирными линиями обозначены значения коэффициентов разделения, соответствующие чисто термодинамическому и чисто кинетическому разделению изотопов. При расчете использованы следующие параметры:  $\alpha^{kin} = 0,79$ ,  $\alpha^{equil} = 1,10$  (эти параметры соответствуют достижимым эффектам при разделении изотопов лития),  $k_1 = 1$ ,  $k_{-1} = 0,72$ .

случае уравнение (3) также принимает вид

$$\alpha = \frac{k_1^*}{k_1} = \alpha \frac{X^*}{X}^{kin}$$

(в противоположном случае  $\frac{u}{k_{-1}V} \ll 1$  имеем  $\alpha \approx \alpha \frac{X^*}{X}^{equil}$ ). Однако осаждение, как известно, является обратимой реакцией; оно становится необратимым только в случае «исчерпывания», т. е. ситуации, при которой рост кристалла происходит быстро и все ионы, которые подходят к поверхностному слою, осаждаются

(т. е. нет сброса исходного вещества). В этом случае не только реакция осаждения (2) является необратимой, но и величины констант скорости  $k_1$  и  $k_1^*$  настолько велики, что в смеси, выходящей из реактора, присутствует только продукт реакции, а исходное вещество полностью прореагировало. При этом  $[BX] = [AX]_0$ ,  $[BX^*] = [AX^*]_0$  и коэффициент разделения равен единице, т. е. разделение изотопов отсутствует. К таким реакциям следует отнести осаждение веществ с очень низкой растворимостью при больших пересыщениях, на-

пример, образование аморфных осадков путем массовой коагуляции зародышей. Вообще, по-видимому, большинство «необратимых» реакций в природе (как при кристаллизации, так и в ходе ферментативных процессов) представляют собой быстрые реакции с полным исчерпанием реагента, не сопровождающимся его сбросом, что приводит к тому, что в ходе этих реакций изотопы не разделяются вообще. Таким образом, по-видимому, в большинстве случаев только обратимые стадии (неизбежно сопровождающиеся термодинамическим изотопным эффектом) ведут к разделению изотопов.

Отметим, что в выводе соотношения (3) нигде явно не используется тот факт, что реакция (2) проходит в одну стадию. Очевидно, что справедливость соотношения (3) не зависит от конкретного механизма процессов, происходящих в реакторе, и связана только с применимостью модели реактора идеального смешения, в который входят исходные вещества и из которого в стационарном режиме выходят продукты реакции *вместе с непрореагировавшими исходными веществами*, т. е. имеет место некоторый стационарный сброс исходного вещества. Уравнение, аналогичное (3), ранее уже появлялось в ли-

тературе в связи с вопросом о разделении изотопов углерода в ходе ферментативных реакций в живых организмах в [1] и в более общем виде — в [2]. В указанных статьях приводился вывод этого соотношения, основанный на анализе детального равновесия в переходном состоянии — ферментсубстратном комплексе. Как видно из приведенного нами вывода, соотношение (16) работы [1] и аналогичное ему соотношение (3) должны быть справедливы всегда, причем для этого достаточно, чтобы в сколь угодно длинной цепи превращений исходного вещества АХ в продукт ВХ имелась хотя бы одна обратимая стадия. В этой связи условия, в которых изотопный эффект является чисто кинетическим, представляются крайне маловероятными, и, таким образом, наблюдаемые экспериментально изотопные эффекты в природных системах, в первую очередь при кристаллизации, всегда должны коррелировать с термодинамической составляющей ( $\beta$ -факторами), хотя степень этой корреляции должна зависеть от конкретного механизма образования данного соедине-

ния (от  $\frac{u}{k_{-1}V}$ ).

Таким образом, показано, что изотопные эффекты, экс-



периментально наблюдаемые в ходе образования кристаллов путем осаждения из раствора, неизбежно включают в себя вклад не только кинетического, но и термодинамического изотопного эффекта.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Галимов Э. М., Поляков В. Б. О термодинамическом упорядоченном распределении изотопов углерода в биогенных геохимических объектах. — Геохимия, 1990,

№ 9, с. 1232–1240. — 2. Галимов Э. М. О концепции термодинамического распределения изотопов в биологических системах и ошибках, связанных с ее пониманием. — Геохимия, 1978, № 10, с. 1570. — 3. Меландер Л., Сондерс У. Скорости реакций изотопных молекул. М.: Мир, 1983. — 4. Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа, 1974. — 5. Nielsen A. E. Kinetics of precipitation. Pergamon Press: Oxford, 1964.

*Статья поступила  
25 июня 2001 г.*

## SUMMARY

It has been shown, that in the process of crystallization always both kinetic and thermodynamic factors caused separation of isotopes. The equation is deduced, showing the relative contribution of kinetic and thermodynamic effects to the process of separation of isotopes during crystallization.

It has been also shown, that in all modes of crystallization the kinetic isotope effect is characterized by the similar equations, however in some cases kinetic isotope effect may exceed usually accepted as maximal value of a root from the relation

of isotope weights  $\sqrt{\frac{m}{m^*}}$ .