

УДК 550.42+539.192

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ ХЛОРА В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ ГАЛИТА

А.В.Бочкарев, С.Л.Белопухов, А.В.Жевнеров, А.А.Овод

Российский государственный аграрный университет — МСХА имени
К.А.Тимирязева.

127550 г.Москва, ул.Тимирязевская, 49.

Поступила в редакцию

Резюме

Полученные ранее с использованием неэмпирических квантово-химических методов данные по отношению приведенных статсумм по состояниям изотопных форм (β -факторам) для гидратированного хлорид-иона и кристаллического галита использованы для теоретического моделирования разделения изотопов хлора в процессе осаждения NaCl из насыщенного раствора. Было показано, что при осаждении галита в процессе испарения водоема может происходить заметное разделение изотопов, причем доминирует термодинамическая составляющая изотопного эффекта.

Keywords: chlorine isotope, salt rock, halite

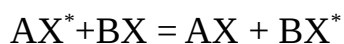
1 Введение.

В предыдущих работах [1,2] нами было проведено теоретическое исследование разделения изотопов лития, кальция и магния при кристаллизации. Однако при кристаллизации из водных растворов происходит также фракционирование изотопов элементов, входящих в состав анионов.

Фракционирование изотопов элементов, входящих в состав многоатомных анионов, в первую очередь углерода и кислорода, изучалось во многих работах [3]. В то же время разделение изотопов хлора изучено недостаточно. Настоящая работа посвящена теоретическому рассмотрению вопроса о разделении изотопов хлора при осаждении галита и имеет целью заполнить имеющийся в литературе пробел.

2 Расчет β -факторов и термодинамического (равновесного) коэффициента разделения изотопов хлора.

Как известно из термодинамики химического изотопного обмена [4], 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, $\beta(A)$ и $\beta(B)$ — так называемые “приведенные отношения статистических сумм по состояниям изотопных форм” или “ β -факторы”¹, представляющие собой отношение квантовых статистических сумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статистических сумм.

2.1 Оценка равновесного коэффициента разделения изотопов.

Как упомянуто выше, коэффициент разделения может быть рассчитан теоретически как

$$\alpha = \frac{\beta_{aqCl}^-}{\beta_{NaCl}}, \quad (1)$$

где $\beta_{Cl_{aq}^-}$ и β_{NaCl} — β -факторы гидратированного хлорид-иона и твердой соли, соответственно. $\ln \beta_{37Cl/35Cl}$ твердого NaCl рассчитывался нами в работе [1] и составляет ≈ 0.0032 при 300K.

Величины β -факторов гидратированного хлорид-иона и гидратированных ионных пар $NaCl \cdot nH_2O$ рассчитаны нами ранее в работе [5]. Условия, при которых происходит осаждение галита (насыщенный раствор NaCl), соответствуют ионным парам с $n \approx 5.5$. Величина логарифма $\ln \beta_{37Cl/35Cl}$ -фактора хлорид-иона в этих условиях составляет 0.00289 при температуре 300K. Таким образом, в соответствии с формулой (1) величина $\ln \alpha_{37Cl/35Cl}$ составляет 0.0003.

3 Модель разделения изотопов хлора при испарении водоема.

3.1 Квазиравновесный режим осаждения.

Рассмотрим фракционирование изотопов хлора при испарении водоема с соленой водой при квазиравновесном режиме осаждения, при котором в каждый момент осаждения устанавливается равновесие (химическое и изотопное) между раствором и *поверхностью* кристаллической фазы. Как известно, большинство кристаллов при достаточно медленной скорости осаждения осаждается именно в этом режиме [6].

¹ Для этих величин в литературе часто используется также обозначение ОССИФ или **ssf**

Поскольку осаждение хлорида натрия сопровождается незначительным тепловым эффектом, изменением температуры за счет кристаллизации можно пренебречь [7].

Итак, имеется насыщенный раствор соли, содержащий $n^{\text{H}_2\text{O}}$ молей воды и $n_{\text{aq}}^{\text{NaCl}}$ молей соли, причем мольное отношение $\frac{n_{\text{aq}}^{\text{NaCl}}}{n^{\text{H}_2\text{O}}} = s(T)$ определяется растворимостью соли. При этом растворенная соль состоит из ${}^{35}n_{\text{aq}}$ молей Na^{35}Cl и ${}^{37}n_{\text{aq}}$ молей Na^{37}Cl , ${}^{35}n_{\text{aq}} + {}^{37}n_{\text{aq}} = n_{\text{aq}}^{\text{NaCl}}$.

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, $n_{\text{solid}}^{\text{NaCl}}$ — количество осадившейся соли (моль).

При квазиравновесном режиме осаждения соотношение между Na^{35}Cl и Na^{37}Cl в поверхностном слое твердой фазы, находящемся в непосредственном контакте с раствором, в каждый момент определяется коэффициентом разделения изотопов α ; внутреннее пространство кристалла с раствором веществом не обменивается ввиду исключительно низкой скорости диффузии ионов в твердом NaCl^2 .

Пусть в квазиравновесных условиях испарилось dn_{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

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

Так как ${}^{35}n_{\text{aq}} = {}^{35}n_0 - {}^{35}n_{\text{solid}}$ (и аналогично для изотопа ${}^{37}\text{Cl}$), получаем уравнение с разделяющимися переменными, известное из теории сокристаллизации:

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

² Коэффициент самодиффузии ионов в кристалле NaCl при комнатной температуре измерить не удастся, экстраполяция дает величины D менее $10^{-20} \text{ cm}^2/\text{c}$ [8].

Интегрирование (2) дает уравнение, аналогичное формуле Дернера-Хоскинса [6], описывающей сокристаллизацию в квазиравновесном режиме:

$$\ln\left(1 - \frac{{}^{35}n_{solid}}{{}^{35}n_0}\right) = \alpha_{35/37} \cdot \ln\left(1 - \frac{{}^{37}n_{solid}}{{}^{37}n_0}\right) \quad (3)$$

Решая уравнение (3) с учетом того, что

$${}^{35}n_{solid} + {}^{37}n_{solid} = s(T) \cdot n_{evap}, \quad (4)$$

где n_{evap} — количество испарившейся воды, получаем зависимость количества изотопов ${}^{37}\text{Cl}$ и ${}^{35}\text{Cl}$ в твердой фазе (осадке соли) как функцию n_{evap} . Это, в свою очередь, позволяет по уравнению (2) рассчитать изотопное отношение в поверхностном слое кристалла и далее рассчитать величины $\delta^{37}\text{Cl}$ в поверхностном слое кристалла и в маточном растворе как функции n_{evap} :

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

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

Здесь SMOC (“Standard mean ocean chloride”) — принятое в качестве стандарта отношение концентраций ${}^{37}\text{Cl}/{}^{35}\text{Cl}$ в океанической воде, равное 0.324. Для учета кинетического вклада необходимо учесть также зависимость коэффициента разделения α от скорости осаждения.

3.2 Учет влияния скорости осаждения. Диффузионный режим осаждения.

Поскольку осаждение галита происходит не с бесконечно малой, а с конечной скоростью, необходимо рассмотреть поправки, которые может внести кинетический изотопный эффект. Для рассмотрения вопроса о разделении изотопов заметим, что разделение изотопов при осаждении кристалла из раствора, содержащего два или 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_{diff} , который показывает степень перехода соосаждаемого компонента из исходной среды в элемент слоя твердой фазы. Если y и ρ — соответственно масса и плотность осадка, V — объем среды, то K_{diff} выражается соотношением

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

Для разделения изотопов при кристаллизации вместо коэффициента сокристаллизации следует использовать дифференциальный коэффициент разделения изотопов α , равный

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

Рассмотрим осаждение какого-либо из изотопов хлора, например, ^{35}Cl . Поскольку $x = \frac{^{35}m_{solid}}{^{35}m_0} = \frac{^{35}n_{solid}}{^{35}n_0}$, где m_0 и n_0 — исходные масса и количество изотопа в системе, дифференциальный коэффициент соосаждения для этого изотопа можно представить как

$$^{35}K_{diff} = \frac{\rho_{solid} V_{aq}}{(1-x)} \frac{dx}{dy} = \frac{\rho_{solid} V_{aq}}{\left(1 - \frac{^{35}n_{solid}}{^{35}n_0}\right)^{35} n_0} \frac{d^{35}n_{solid}}{dy} = \frac{\rho_{solid} V_{aq}}{^{35}n_{aq}} \frac{d^{35}n_{solid}}{dy}. \quad (5)$$

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

$$\alpha_{35/37} = \frac{^{35}K_{diff}}{^{37}K_{diff}}. \quad (6)$$

Уравнение (6) позволяет использовать описанные в литературе результаты, полученные при исследовании явления соосаждения, для анализа разделения изотопов при кристаллизации из растворов.

При диффузионном режиме осаждения у поверхности образуется слой жидкой фазы толщиной δ (диффузионный слой), перенос через который осаждаемых ионов происходит за время, соизмеримое со скоростью роста кристаллов, но меньшее времени установления равновесного распределения. Для этого режима коэффициент соосаждения выражается формулой Бартона-Прима-Слихтера [6]:

$$K_{diff} = \frac{K_{eq}}{[K_{eq} + (1 - K_{eq}) \exp(-G\delta/D)]}, \quad (7)$$

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

Возвращаясь к уравнению (6), для равновесного коэффициента разделения изотопов хлора можем записать

$$\alpha_{35/37}^{eq} = \frac{^{35}K_{eq}}{^{37}K_{eq}}. \quad (8)$$

Соотношения (6), (7) и (8) дают

$$\alpha_{35/37} = \alpha_{35/37}^{eq} \frac{{}^{37}K_{eq} + (1 - {}^{37}K_{eq}) \exp(-G\delta/{}^{37}D)}{{}^{35}K_{eq} + (1 - {}^{35}K_{eq}) \exp(-G\delta/{}^{35}D)}. \quad (9)$$

Для практического использования уравнения (9) необходимо вычислить величины ${}^{35}K_{eq}$ и ${}^{37}K_{eq}$, используя результаты, полученные выше при рассмотрении квазиравновесного режима осаждения. Поскольку объем фазы, в которой происходит изотопный обмен (поверхность + приповерхностный слой) пренебрежимо мал по сравнению с объемом маточного раствора, то изменением изотопного состава раствора при рассмотрении осаждения очередного тонкого слоя кристалла можно пренебречь. В этом случае равновесный коэффициент соосаждения изотопа ${}^{35}\text{Cl}$ будет равен

$${}^{35}K_{eq} = \frac{{}^{35}c_{solid}}{{}^{35}c_{aq}},$$

где c_{solid} и c_{aq} — концентрация изотопа в поверхностном слое твердой фазы и в растворе, соответственно (аналогично для другого изотопа). Учитывая очевидное равенство

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

где величина S постоянна и задается растворимостью соли, получаем

$$\frac{{}^{35}K_{eq} {}^{35}c_{aq} + {}^{37}K_{eq} {}^{37}c_{aq}}{{}^{35}c_{aq} + {}^{37}c_{aq}} = S$$

и, учитывая уравнение (8), имеем

$$\begin{aligned} {}^{37}K_{eq} &= S \frac{{}^{35}c_{aq} + {}^{37}c_{aq}}{\alpha_{35/37}^{eq} {}^{35}c_{aq} + {}^{37}c_{aq}} = S \frac{{}^{35}n_{aq} + {}^{37}n_{aq}}{\alpha_{35/37}^{eq} {}^{35}n_{aq} + {}^{37}n_{aq}}, \\ {}^{37}K_{eq} &= \alpha_{35/37}^{eq} S \frac{{}^{35}c_{aq} + {}^{37}c_{aq}}{\alpha_{35/37}^{eq} {}^{35}c_{aq} + {}^{37}c_{aq}} = \alpha_{35/37}^{eq} S \frac{{}^{35}n_{aq} + {}^{37}n_{aq}}{\alpha_{35/37}^{eq} {}^{35}n_{aq} + {}^{37}n_{aq}}. \end{aligned} \quad (10)$$

Необходимо учесть изменение $\frac{{}^{37}c_{aq}}{{}^{35}c_{aq}}$ в процессе осаждения. Из соотношений

$$\frac{{}^{37}n_0}{{}^{35}n_0} = SMOC \quad (11)$$

и

$${}^{35}n_0 + {}^{37}n_0 = n_0 \quad (12)$$

получаем

$${}^{35}n_0 = \frac{n_0}{1 + SMOC}, \quad {}^{37}n_0 = \frac{n_0 SMOC}{1 + SMOC}. \quad (13)$$

Далее,

$$\frac{{}^{37}c_{aq}}{{}^{35}c_{aq}} = \frac{{}^{37}n_{aq}}{{}^{35}n_{aq}} = \frac{{}^{37}n_0 - {}^{37}n_{solid}}{{}^{35}n_0 - {}^{35}n_{solid}}, \quad (14)$$

где величины ${}^{37}n_0$ и ${}^{35}n_0$ даются уравнениями (13). Величины ${}^{37}n_{solid}$ и ${}^{35}n_{solid}$ можно вычислить, решая систему уравнений (3) и (4). Таким образом, можно по уравнению (14) вычислить $C = \frac{{}^{37}n_{aq}}{{}^{35}n_{aq}} = \frac{{}^{37}c_{aq}}{{}^{35}c_{aq}}$, откуда с учетом (8) получаем

$${}^{37}K_{eq} = S \frac{1+C}{\alpha_{35/37}^{eq} + C}, \quad {}^{35}K_{eq} = \alpha_{35/37}^{eq} S \frac{1+C}{\alpha_{35/37}^{eq} + C}. \quad (15)$$

Подставляя соотношения (15) в (9), получаем окончательное выражение для дифференциального коэффициента разделения изотопов при осаждении в диффузионном режиме:

$$\alpha_{35/37} = \alpha_{35/37}^{eq} \frac{SA + [1 - SA] \exp\left(-\frac{G\delta}{{}^{37}D}\right)}{\alpha_{35/37}^{eq} SA + [1 - \alpha_{35/37}^{eq} SA] \exp\left(-\frac{G\delta}{{}^{35}D}\right)}, \quad (16)$$

где $A = \frac{1+C}{\alpha_{35/37}^{eq} + C}$. Как видно из уравнения (16), в случае, когда скорость роста кристалла G стремится к нулю, коэффициент разделения стремится к значению для квазиравновесного осаждения $\alpha_{35/37}^{eq}$ (полный термодинамический контроль изотопного фракционирования). В противоположном предельном случае, когда скорость роста кристалла велика, растущий кристалл исчерпывающе захватывает ионы из раствора, и разделения изотопов не происходит ($\alpha = 1$). 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 ионов ${}^{35}\text{Cl}^-$ и ${}^{37}\text{Cl}^-$ в растворе хлорида натрия при концентрациях раствора, близких к насыщению, составляет 1.0022 [9]. Термодинамический изотопный эффект, напротив, благоприятствует концентрированию в твердой фазе тяжелого изотопа ${}^{37}\text{Cl}$. Таким образом, кинетический (диффузионный) и термодинамический эффекты при осаждении хлорида натрия действуют в противоположных направлениях, что приводит 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 (16). Величина S для 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 Cl^- в воде ($6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$). Отношение $\frac{{}^{35}\text{D}}{{}^{37}\text{D}}$ и величина $\alpha_{35/37}^{eq}$, как упомянуто выше, равны 1.0022 и 0.9997³, соответственно. Как видно из формулы (16), величина α зависит от произведения скорости роста кристалла на толщину диффузионного слоя. В ряде работ по изучению механизма кристаллизации [10, 11] установлено, что толщина диффузионного слоя меняется для различных солей в пределах от $5 \cdot 10^{-3}$ до 10^{-5} см, причем от скорости обтекания кристалла жидкой фазой эта величина зависит слабо.

Зависимость коэффициента разделения от произведения $G\delta$ приведена на рисунке 1. Как видно из рисунка, с ростом скорости осаждения величина $\alpha_{35/37}$ сначала увеличивается от исходного равновесного значения $\alpha_{35/37}^{eq}$ и достигает максимума.

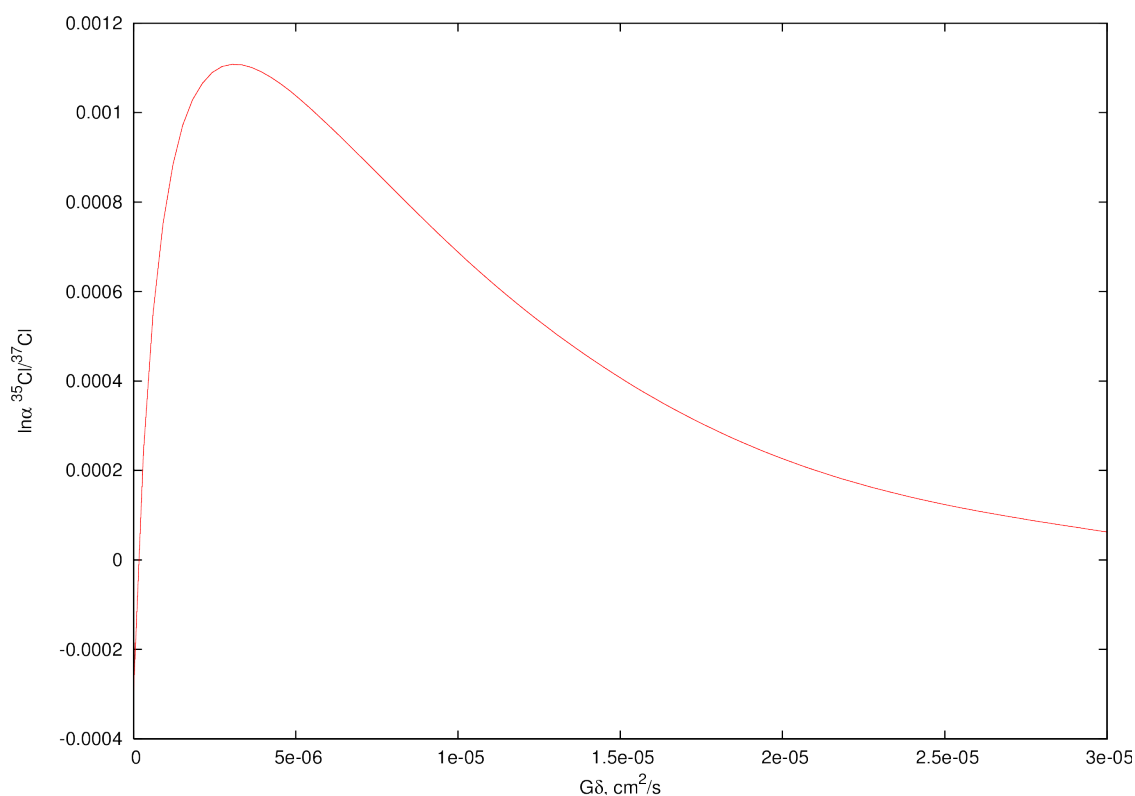


Рисунок 1: Зависимость дифференциального коэффициента разделения изотопов хлора при осаждении от линейной скорости роста твердой фазы.

При этой скорости влияние кинетического фактора максимально. Видно также, что при высоких скоростях осаждения (высоких $G\delta$) 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.

Как показано выше, $\ln \alpha_{35\text{Cl}/37\text{Cl}} \approx -0.0003$ при температуре 300К. Можно вычислить распределение величины $\delta^{37}\text{Cl}_{\text{solid}}$ по глубине осажденного слоя. Если осадилось $n_{\text{solid}}^{\text{NaCl}} = s(T)n_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}}$ соли, высота слоя осадка составит

$$\frac{h}{h_{\text{max}}} = \frac{n_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}}}{n_0^{\text{H}_2\text{O}}},$$

где $n_{\text{evap}}^{\text{H}_2\text{O}}$ — количество воды, испарившейся с рассматриваемой поверхности водоема, h_{max} — высота слоя осадка после полного испарения воды.

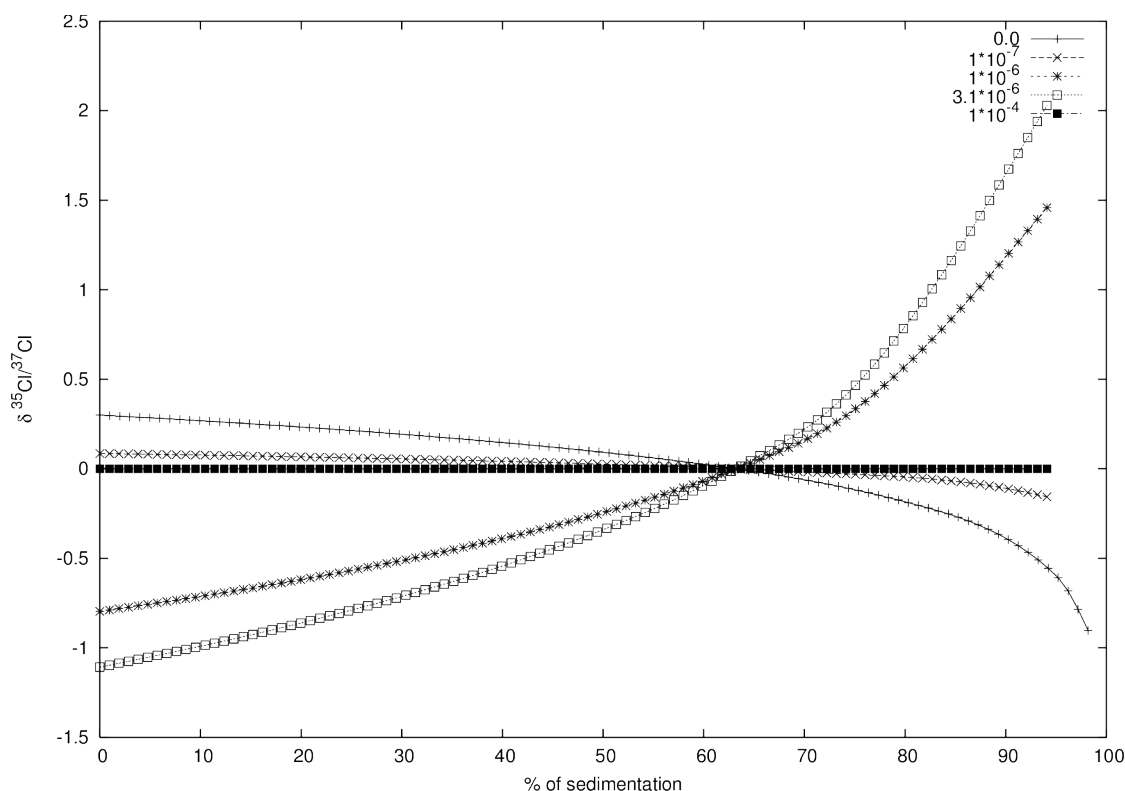


Рисунок 2: Профиль обогащения соляного пласта тяжелым изотопом хлора ^{37}Cl при исчерпывающем высыхании водоема при различных скоростях осаждения.

Результаты расчета приведены на рисунке 2. Поскольку β -фактор твердой соли превосходит β -фактор гидратированного хлорид-иона, то при медленном осаждении соли из раствора кристалл обогащается тяжелым изотопом, а раствор, наоборот, легким (релеевское исчерпывание).

Как видно из рисунка, при термодинамическом контроле изотопного фракционирования нижняя часть соляного пласта должна быть обогащена тяжелым изотопом, а при кинетическом контроле — легким.

3.2.1 Адсорбционно-кинетический и другие режимы 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, то есть диффузии (адсорбционно-кинетический режим осаждения). Очевидно, однако, что в природе при высыхании водоемов интенсивное перемешивание (а в случае осаждения NaCl — и сильное пересыщение) не имеют места, и поэтому адсорбционно-кинетический режим осаждения можно не рассматривать.

Есть и другие основания для того, чтобы отказаться от рассмотрения адсорбционно-кинетического и других подобных механизмов осаждения. Как показывают выполненные в последнее время экспериментальные работы по изучению роста кристаллов из раствора [10, 11], рост кристаллов всегда является существенно неравновесным процессом. В процессе роста кристалла в системе раствор — кристалл всегда образуются диссипативные структуры, приводящие к образованию потоков раствора вокруг кристалла. Как следствие, около кристалла при любом реальном режиме роста образуется диффузионный слой δ . Именно этим обстоятельством, по-видимому, объясняется тот факт, что уравнение Бартона-Прима-Слихтера описывает соосаждение в большом числе случаев.

4 Обсуждение результатов.

4.1 Экспериментальные данные по фракционированию изотопов хлора при осаждении.

Ранее предполагалось, что вариации изотопного состава хлора в природных образцах малы. Так, в работе [12] практически не обнаружено вариации изотопного состава природных образцов⁴. В этой работе также проводился эксперимент по разделению изотопов хлора в системе галит — водный раствор NaCl, однако авторам не удалось с достаточной точностью измерить коэффициент разделения изотопов, который оказался равным 1.0002 ± 0.0003 , причем галит обогащался тяжелым изотопом ^{37}Cl . В более поздних работах [13] такие вариации были обнаружены, что связано с совершенствованием методики масс-спектрометрического анализа. В [14] было проведено исследование большого числа образцов, включая образцы галита из различных месторождений и образцы засоленных подземных вод. 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 $\delta^{37}\text{Cl}$ (усредненное по нескольким образцам) в зависимости от месторождения колебалось от +0.52‰ до +0.24‰. В работе [15] экспериментально изучен коэффициент разделения изотопов хлора при осаждении галита из

⁴ При этом был исследован только один образец галита.

насыщенного раствора. Измеренный коэффициент разделения ($\ln\alpha$) в системе NaCl(тв.) — раствор составил 0.00026 ± 0.00007 при $22\pm 2^\circ\text{C}$, что подтверждает данные работы [12] и приведенную выше нашу оценку. В [15] изучено также разделение изотопов хлора при осаждении из насыщенных растворов KCl и бишофита $\text{MgCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, величины $\ln\alpha_{^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}}$ составили соответственно 0.00009 ± 0.00009 и -0.00006 ± 0.00010 .

Следует отметить, что во всех перечисленных работах, кроме [15], авторы объясняли наличие вариаций природного изотопного состава засоленных вод исключительно кинетическими факторами, в первую очередь диффузией, а возможность термодинамического разделения изотопов, в частности факт обогащения галита тяжелым изотопом, вообще не затрагивался. Однако при осаждении из насыщенного раствора кристалл, β -фактор которого превышает β -фактор гидратированного хлорид-иона, должен обогащаться тяжелым изотопом хлора ^{37}Cl , что и наблюдается в действительности. Если же изотопное фракционирование контролируется кинетическими факторами, то слои твердой фазы, осаждающиеся первыми, должны были бы обогащаться легким изотопом.

Реально при осаждении соляного пласта изотопный обмен в каждый момент осаждения происходит не по всей толще, а лишь на поверхности пласта, что неизбежно должно создавать вариации изотопного состава в соляном пласте в зависимости от его глубины. Имеется лишь одна работа [15], в которой были исследованы вариации изотопного состава хлора в зависимости от глубины пласта. К сожалению, в этой работе исследован лишь один соляной пласт, причем сложной слоистой структуры. Кроме того, этот пласт не является отложением галита — на исследованных глубинах (от 1628 до 1786 метров) состав солевых отложений весьма различен, причем концентрация галита меняется в пределах 19–97%, остальные соли — карналлит, бишофит и кизерит. По-видимому, отложение солей проходило в несколько этапов.

Обогащение пласта в зависимости от глубины отложений (уменьшение $\delta^{37}\text{Cl}$ с высотой пласта, в частности, обогащение легким изотопом верхних пластов, включающих сильвинит и карналлит) отмечено в недавней работе [16].

4.2 Экспериментальные данные по оценке скорости осаждения кристаллов галита.

Достаточно надежные данные о скорости испарения водоема имеются по акватории Каспийского моря. Площадь Каспийского моря составляет $3.864\cdot 10^{15}\text{ cm}^2$. Общее испарение воды с поверхности акватории $400\text{ км}^3/\text{год} = 4\cdot 10^{17}\text{ см}^3/\text{год}$. Таким образом, средняя скорость испарения воды с 1 см^2 составляет $103.53\text{ г}/(\text{год}\cdot\text{см}^2) = 5.75\text{ моль}/(\text{год}\cdot\text{см}^2) = 1.82\cdot 10^{-7}\text{ моль}/(\text{с}\cdot\text{см}^2)$.

Данные по испарению из акватории Мирового океана дают схожие величины. Ежегодно с поверхности Мирового океана (361.1 млн. км^2) испаряется около 450 тыс. км^3 воды.

Для проверки указанных природных наблюдений в условиях насыщенного раствора нами был проведен эксперимент по осаждению хлорида

натрия из свободно испаряющегося насыщенного раствора. Насыщенный раствор NaCl был приготовлен из воды и кристаллического NaCl(ч). После этого раствор помещался в стеклянные цилиндры с различным внутренним диаметром (см. таблицу 1). Цилиндры устанавливались в помещении и растворам предоставлялась возможность свободно испаряться. Защита поверхности от пыли не осуществлялась, поскольку в естественных условиях такая защита отсутствует, а пылинки могут служить зародышами кристаллизации.

Результаты приведены в таблице 1. Как видно, скорость испарения воды слабо зависит от типа резервуара, а также от степени насыщения раствора.

Таблица 1: Средняя скорость испарения воды из различных водоемов и соответствующая ей линейная скорость роста кристаллов NaCl.

Водоем	Средняя скорость испарения воды с поверхности водоема, моль/(см ² ·с)	Соответствующая средняя линейная скорость роста кристалла G, см/с
Каспийское море	$1.82 \cdot 10^{-7}$	$5.5 \cdot 10^{-7}$
Мировой океан	$2.20 \cdot 10^{-7}$	$6.6 \cdot 10^{-7}$
Цилиндр диаметром 204 мм	$(1.2 \div 1.5) \cdot 10^{-7}$	$(3.6 \div 4.5) \cdot 10^{-7}$
Цилиндр диаметром 62 мм	$(0.7 \div 0.9) \cdot 10^{-7}$	$(2.1 \div 2.8) \cdot 10^{-7}$
Цилиндр диаметром 36.5 мм	$(0.5 \div 0.7) \cdot 10^{-7}$	$(1.4 \div 2.1) \cdot 10^{-7}$

4.3 Сравнение расчетных данных с экспериментом.

Как указано выше, средняя линейная скорость роста кристалла NaCl в природных условиях составляет $G=(3-7) \cdot 10^{-7}$ см/с. Даже если задаться максимальным значением δ ($5 \cdot 10^{-3}$ см), получаем $\delta G \approx 10^{-10}$ см²/с, что соответствует практически полному термодинамическому контролю изотопного фракционирования.

Как видно из немногочисленных экспериментальных данных, наблюдаемое обогащение действительно подтверждает предположение о термодинамическом контроле фракционирования изотопов хлора, но наблюдаемая величина обогащения ниже, чем предсказывается теорией. Для этого возможны два объяснения. Во-первых, β -фактор поверхности кристалла меньше, чем β -фактор иона в глубине кристалла [17]. Во-вторых, в реальных условиях кристаллизация NaCl в значительной степени происходит на поверхности водоема, причем образуются плавающие пирамиды из кристаллов [18]. Эти пирамиды могут расти путем поступления раствора за

счет капиллярных сил с последующим исчерпывающим его высыханием, что уменьшает эффективный коэффициент разделения.

Сейчас можно лишь констатировать, что имеющиеся весьма скудные экспериментальные данные по осаждению галита в природе согласуются с предложенной моделью. В частности, модель объясняет как обогащение галита тяжелым изотопом, так и большой разброс литературных данных по $\delta^{37}\text{Cl}$ в природном галите (разброс, очевидно, связан с тем, что образцы галита отбирались с разной глубины пласта).

5 Заключение

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

Вместе с тем, на основании имеющихся данных 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.

Настоящая работа выполнена при поддержке Правительства Российской Федерации (грант Правительства РФ 11.G34.31.0071).

Ссылки

- [1] Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Бобров М.Ф. Расчет отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм (β -факторов) для ионных кристаллов // *Журнал физической химии*. — 2003. — Т. 77, 8. — С. 1351–1359.
- [2] Бочкарев А.В. Расчет β -факторов аква- и амминокомплексов лития // *Журнал физической химии*. — 2001. — Т. 75, 9. — С. 1713–1716.
- [3] Галимов Э.М. Природа биологического фракционирования изотопов. — М.: Наука, 1981. — 247 с.
- [4] Knyazev D.A., Bochkaev A.V., Myasoedov N.F. Quantum-Statistical and phenomenological analysis of equilibrium isotope effects // *Separation Science and Technology*. — 2001. — Vol. 36, no. 8–9. — Pp. 1595–1675.
- [5] Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Смаригин С.Н. Фракционирование изотопов хлора в процессе осаждения галита из раствора. — В сб.: VIII Всероссийская (Международная) научная конференция «Физико-химические процессы при селекции атомов и молекул». 6–10 октября 2003г., г.Звенигород.

Сборник докладов. М., ЦНИИАтоминформ; г.Троицк, ГНЦ РФ ТРИНИТИ, С.222–227.

[6] Мелихов И.В., Меркулова М.С. Сокристаллизация. — М.: Химия, 1975. — 280 с.

[7] Al-Jibbouri S., Ulrich J. The growth and dissolution of sodium chloride in a fluidized bed crystallizer // *Journal of Crystal Growth*. — 2002. — Vol. 234, no. 1. — Pp. 237–246.

[8] Мурин А.Н., Лурье Б.Г. Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. — Л.: Изд. Лен.университета, 1967. — 100 с.

[9] Константинов Б.П., Бакулин Е.А. Разделение изотопов хлора в водных растворах LiCl, NaCl и HCl // *Журнал физической химии*. — 1965. — Т. 39, 3. — С. 592–596.

[10] Асхабов А.М. Количественная оценка кинетических параметров и механизмов роста кристаллов. — Сыктывкар: Геопринт, 1996. — 28 с.

[11] Трошев С.А. Структура и динамика пограничного слоя в процессе роста кристаллов. Автореферат дисс. канд. геолого-минералогических наук. Институт геологии Коми научного центра Уральского отделения РАН. Сыктывкар, 1994.

[12] Hoering T., Parker P. The geochemistry of the stable isotopes of chlorine // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1961. — Vol. 23, no. 3/4. — Pp. 186–199.

[13] Willmore C.C., Boudreau A.E., Spivack A., Kruger F.J. Halogens of Bushveld Complex, South Africa: $\delta^{37}\text{Cl}$ and Cl/F evidence for hydration melting of the source region in a back-arc setting // *Chemical Geology*. — 2002. — Vol. 182, no. 2–4. — Pp. 503–511.

[14] Kaufmann R.S., Long A., Bentley H.W., Davis S.N. Natural chlorine isotope variations // *Nature*. — 1984. — Vol. 309, no. 5966. — Pp. 338–340.

[15] Eggenkamp H.G.M., Kreulen R., Koster van Groos A.F. Chlorine stable isotope fractionation in evaporites // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. — 1995. — Vol. 59, no. 24. — Pp. 5169–5175.

[16] Hongbing T., Haizhou M., Yingkai X., Haizhen W., Xiyang Z., Wandong M. Characteristics of chlorine isotope distribution and analysis on sylvinitic deposit formation based on ancient salt rock in the western Tarim Basin // *Science in China Series D*. — 2005. — Vol. 48, no. 11. — Pp. 1913–1920.

[17] Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Бобров М.Ф., Цурков Н.А. Разделение изотопов в процессе роста ионных кристаллов из раствора // *Журнал физической химии*. — 2003. — Т. 77, 11. — С. 2075–2080.

[18] Менделеев Д.И. Основы химии. — М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство, 1931, 10 издание. — 639 с.

Подписи к рисункам к статье А.В.Бочкарев, С.Л.Белопухов, А.В.Жевнеров, А.А.Овод “ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ИЗОТОПОВ ХЛОРА В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ ГАЛИТА”.

Рис.1. Зависимость дифференциального коэффициента разделения изотопов хлора при осаждении от скорости осаждения твердой фазы.

Рис.2. Профиль обогащения соляного пласта тяжелым изотопом хлора ^{37}Cl при исчерпывающем высыхании водоема при различных скоростях осаждения.

УДК 550.42+539.192

Реферат в ВИНТИ статьи А.В.Бочкарев, С.Л.Белопухов, А.В.Жевнеров, А.А.Овод “КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ПРИЧИНЫ ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ИЗОТОПОВ ХЛОРА В ПРОЦЕССЕ ОСАЖДЕНИЯ ГАЛИТА”

Полученные ранее с использованием неэмпирических квантово-химических методов данные по отношению приведенных статсумм по состояниям изотопных форм (β -факторам) для гидратированного хлорид-иона и кристаллического галита использованы для теоретического моделирования разделения изотопов хлора в процессе осаждения NaCl из насыщенного раствора. Было показано, что при осаждении галита в процессе испарения водоема может происходить заметное разделение изотопов, причем доминирует термодинамическая составляющая изотопного эффекта.

1	Введение.....	1
2	Расчет β -факторов и термодинамического (равновесного) коэффициента разделения изотопов хлора.....	1
2.1	Оценка равновесного коэффициента разделения изотопов.....	2
3	Модель разделения изотопов хлора при испарении водоема.....	2
3.1	Квазиравновесный режим осаждения.....	2
3.2	Учет влияния скорости осаждения. Диффузионный режим осаждения.....	4
3.2.1	Адсорбционно-кинетический и другие режимы осаждения.....	10
4	Обсуждение результатов.....	10
4.1	Экспериментальные данные по фракционированию изотопов хлора при осаждении.....	10
4.2	Экспериментальные данные по оценке скорости осаждения кристаллов галита.....	11
4.3	Сравнение расчетных данных с экспериментом.....	12
5	Заключение.....	13