

А.В.Бочкарев

Московская сельскохозяйственная академия им.К.А.Тимирязева
127550 г.Москва, ул.Тимирязевская, 49
Тел.: 7(095)7503439, e-mail:bochkar@aha.ru

Квазиравновесный режим осаждения.

Рассмотрим разделение изотопов при испарении насыщенного раствора на примере разделения изотопов хлора при осаждении NaCl. Сначала рассмотрим квазиравновесный режим 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 [1]. Ниже мы покажем, какие изменения может внести учет кинетического фактора.

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

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

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

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

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

Соотношение между Na^{35}Cl и Na^{37}Cl в поверхностном слое твердой фазы, находящимся 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 твердых солях [2].

Пусть в равновесных 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

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

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}Cl , получаем уравнение с разделяющимися переменными, известное из теории сокристаллизации:

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

Интегрирование (1) дает уравнение, аналогичное формуле Дернера-Хоскинса [1], 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 $^{35}n_{\text{solid}} + ^{37}n_{\text{solid}} = s(T) \cdot n_{\text{evap}}$, где n_{evap} — количество испарившейся воды, получаем зависимость количества изотопов ^{37}Cl и ^{35}Cl в твердой фазе

(осадке соли) как функцию n_{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_{evap} :

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

Здесь SMOC (“Standard mean ocean chloride”) — принятое в качестве стандарта отношение концентраций $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$ в океанической воде, равное 0.324.

Можно вычислить распределение величины $\delta^{37}\text{Cl}_{solid}$ по глубине осажженного слоя, если задаться исходной (в момент насыщения) глубиной водоема и площадью поверхности, с которой происходит испарение. Если на единицу поверхности водоема осадилось $n_{solid}^{\text{NaCl}} = s(T) n_{evap}^{\text{H}_2\text{O}}$ соли, высота слоя осадка составит

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

где ρ — выраженная в молях на единицу объема “плотность” твердого NaCl, равная 0.03704479 mol/cm³.

Если β -фактор твердой соли превосходит β -фактор гидратированного иона, то при осаждении соли из раствора кристалл обогащается тяжелым изотопом, а раствор, наоборот, легким. При этом осаждение тяжелого изотопа происходит неравномерно — при осаждении соляного пласта самые нижние слои, осадившиеся первыми, должны быть обогащены тяжелым изотопом в наибольшей степени. Если состав исходного раствора соответствовал SMOC, то самый нижний слой соли должен иметь обогащение

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

При осаждении бóльшая (примерно 2/3 по высоте) часть соляного пласта должна быть обогащена тяжелым изотопом. Напротив, самый верхний слой соли при исчерпывающем высыхании должен быть значительно обогащен легким изотопом.

Диффузионный режим осаждения.

Поскольку осаждение происходит не с бесконечно малой, а с конечной скоростью, необходимо рассмотреть поправки, которые может внести фактор диффузии. Для рассмотрения вопроса о разделении изотопов при диффузионном режиме осаждения заметим, что разделение изотопов при осаждении кристалла из пересыщенного раствора, содержащего два или более изотопа элемента, входящего в состав осаждающегося вещества, можно рассматривать как частный случай сокристаллизации.

Как известно [1], количественной характеристикой сокристаллизации служит степень сокристаллизации x , равная отношению массы примеси, перешедшей в твердую фазу, к массе примеси в исходном растворе. Степень сокристаллизации выражает дифференциальный коэффициент сокристаллизации K_{diff} , который характеризует степень перехода сосаждаемого компонента из исходной среды в элемент слоя твердой фазы. Если y и ρ — соответственно масса и плотность осадка, V — объем среды, то

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

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

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, 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 сосаждения для этого изотопа можно представить как

$${}^{35}K_{diff} = \frac{\rho_{solid}V_{aq}}{(1-x)} \frac{dx}{dy} = \frac{\rho_{solid}V_{aq}}{\left(1 - \frac{{}^{35}n_{solid}}{{}^{35}n_0}\right)^{{}^{35}n_0}} \frac{d{}^{35}n_{solid}}{dy} = \frac{\rho_{solid}V_{aq}}{{}^{35}n_{aq}} \frac{d{}^{35}n_{solid}}{dy}. \quad (3)$$

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

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

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

При диффузионном режиме осаждения у поверхности кристаллов образуется слой жидкой фазы толщиной δ (диффузионный слой), перенос через который осаждаемых ионов происходит за время, соизмеримое со скоростью роста частиц, но меньшее времени установления равновесного распределения. Для этого режима коэффициент соосаждения выражается формулой Бартона-Прима-Слихтера [1]:

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

где G — 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 (4), для равновесного коэффициента соосаждения изотопов можем записать

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

Соотношения (4), (5) и (6) дают

$$\alpha_{35/37} = \alpha_{35/37}^{eq} \frac{{}^{37}K_{eq} + (1 - {}^{37}K_{eq}) \exp(-\delta G/{}^{37}D)}{{}^{35}K_{eq} + (1 - {}^{35}K_{eq}) \exp(-\delta G/{}^{35}D)}. \quad (7)$$

Для практического использования уравнения (7) необходимо выразить 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 легкого изотопа будет равен

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

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

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

где величина S 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 (6), имеем

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

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

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

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

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

где $A = \frac{1 + SMOC}{\alpha_{35/37}^{eq} + SMOC}$. Как видно из уравнения (10), в случае, когда скорость роста кристалла G стремится к нулю, коэффициент разделения стремится к значению для квазиравновесного осаждения $\alpha_{35/37}^{eq}$ (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 $\frac{35D}{37D} > 1$, поскольку легкий изотоп мигрирует быстрее. В случае, когда β -фактор твердой фазы выше, чем β -фактор аквакомплекса, термодинамический изотопный эффект благоприятствует концентрированию тяжелого изотопа в твердой фазе. Таким образом, кинетический (диффузионный) и термодинамический факторы в таком случае действуют в противоположных направлениях, что должно привести к экстремальному характеру зависимости дифференциального коэффициента разделения изотопов от скорости осаждения.

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

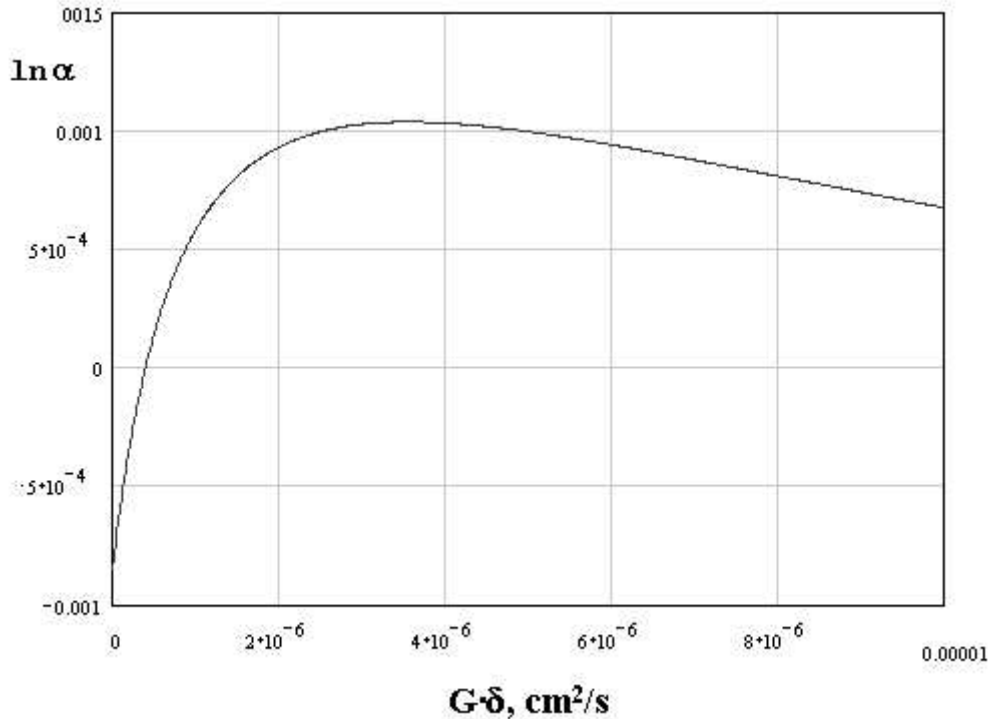


Рис. 1: Зависимость дифференциального коэффициента разделения изотопов хлора при осаждении от скорости осаждения твердой фазы.

При этой скорости влияние кинетического фактора максимально. Видно также, что коэффициент разделения переходит через единицу, то есть при высоких скоростях осаждения (высоких δG) направление разделения изотопов обращается, и кристалл должен обогащаться легким изотопом. Такое обогащение в природных образцах солей обычно не наблюдается, откуда можно заключить, что разделение изотопов при осаждении 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 происходит либо в квазиравновесном (при малых скоростях осаждения), либо в диффузионном режиме. Поэтому адсорбционно-кинетический режим осаждения можно не рассматривать.

Есть и другие серьезные основания отказаться от рассмотрения адсорбционно-кинетического и других подобных механизмов осаждения. Как показывают выполненные в последнее время экспериментальные работы по изучению роста кристаллов из раствора [3, 4], рост кристаллов всегда является существенно неравновесным процессом. В упомянутых работах показано, что в процессе осаждения в системе раствор — кристалл всегда образуются диссипативные структуры, приводящие к образованию потоков раствора (перемешиванию раствора) вокруг кристалла. Как следствие, около кристалла при любом режиме осаждения образуется диффузионный слой δ . Именно этим обстоятельством, по-видимому, объясняется тот факт, что уравнение Бартона-Прима-Слихтера описывает соосаждение в большом числе случаев.

Список литературы

- [1] *Мелихов И.В., Меркулова М.С.* Сокристаллизация. — М.: Химия, 1975. — С. 280.
- [2] *Мурин А.Н., Лурье Б.Г.* Диффузия меченых атомов и проводимость в ионных кристаллах. — Л.: Изд. Лен.университета, 1967. — С. 100.
- [3] *Аслабов А.М.* Количественная оценка кинетических параметров и механизмов роста кристаллов. — Сыктывкар: Геопринт, 1996. — С. 28.
- [4] *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.