

А.В.Бочкарев, А.Н.Трефилова, С.Н.Смарыгин

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

Разделение при осаждении из раствора изотопов 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, что 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.

### Гидратация хлорид-иона.

Гидратация хлорид-иона в водных растворах изучалась как экспериментально, так и теоретически, в первую очередь методом молекулярной динамики (см. обзор [1]). Было показано что гидратация хлорид-иона весьма слабая и сводится к образованию водородных связей между атомами водорода воды и анионом. Что касается координационного числа, то большинство исследователей заключает, что координационное число хлорид-иона в разбавленных водных растворах лежит в пределах от 6 до 8.

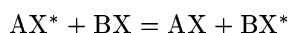
Неэмпирические квантово-химические расчеты проводились в работах [2] и особенно в [3]. Результаты этих расчетов подтверждаются и результатами проведенных нами неэмпирических расчетов кластеров  $\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})_n$  (см. Рис. 1). Во всех случаях видно, что ион  $\text{Cl}^-$  мешает молекулам воды образовывать связи друг с другом наиболее оптимальным образом, при небольших  $n$  молекулы воды даже стараются как бы “вытолкнуть” ион  $\text{Cl}^-$  на поверхность кластера.

В упомянутых работах подробно исследована равновесная геометрическая структура комплексов  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_n^-$ . Показано, что энергетические различия между возможными формами невелики, и, скорее всего, будут нивелированы в реальных водных растворах за счет теплового движения и влияния притяжения катиона.

Дополнительным 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 легкого и тяжелого иона от природы электролита зависит слабо<sup>1</sup>. 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 $\beta$ -факторов гидратированного хлорид-иона.

Как известно из термодинамики химического изотопного обмена [5], при реакции



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

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

может быть рассчитан как

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

Здесь  $[\text{X}]$  и  $[\text{X}^*]$  – концентрации изотопов в соответствующем веществе,  $\beta(\text{A})$  и  $\beta(\text{B})$  – так называемые “приведенные отношения статистических сумм по состояниям изотопных форм” или “ $\beta$ -факторы”, представляющие собой отношение квантовых статистических сумм для изотопных форм данного вещества, деленное на такое же отношение для классических статистических сумм. Для оценки коэффициентов разделения изотопов хлора при кристаллизации необходимо

<sup>1</sup>В цитируемой работе показано также, что указанное отношение практически не зависит от температуры.

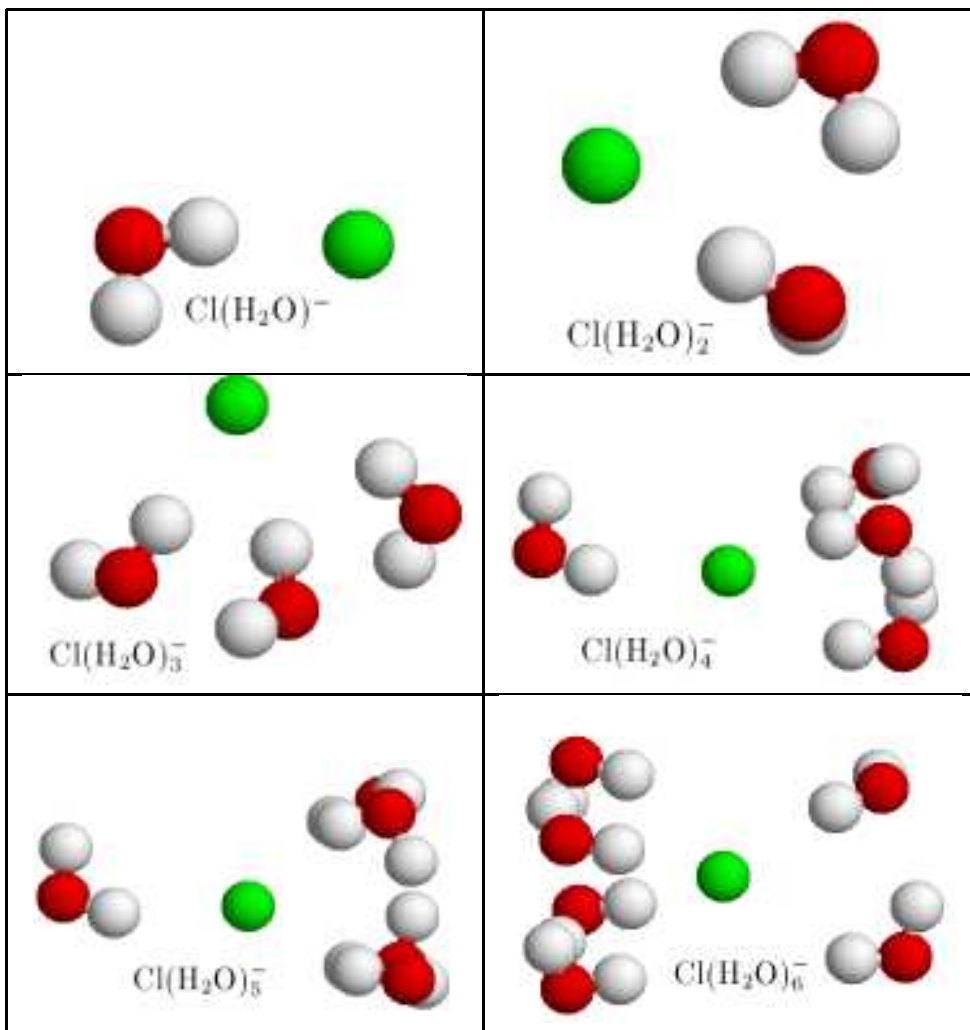


Рис. 1: Модели аквакомплексов иона  $\text{Cl}^-$ .

рассчитать величины  $\beta$ -факторов гидратированных хлорид-ионов. Необходимые для такого расчета экспериментальные данные по частотам колебаний кластеров типа  $\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})_n$  отсутствуют, и единственным возможным способом оказывается использование квантово-химических методов.

Расчет частот колебаний и  $\beta$ -факторов гидратированного аниона хлора проводился нами с помощью программы PC GAMESS [6, 7]. При этом использовался ограниченный метод Хартри-Фока (RHF), расширенный базис 6-311++G\*\*(3df,3p). Для атома хлора применялись эффективные потенциалы внутренних оболочек (ECP) типа SBK [8]. Результаты расчета приведены в таблице 2.

Как видно из таблицы, величины  $\ln \beta$ , рассчитанные с учетом электронной корреляции в приближении MP2, выше, чем те же величины, рассчитанные без ее учета, причем зависимость между этими величинами носит почти строго линейный характер. Это позволяет получить данные по расчету в приближении MP2 для  $n=5$  и  $n=6$ . Данные, полученные таким способом, приведены в таблице 2 курсивом.

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

В работе [9] 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. В [10] было проведено исследование большого числа образцов, включая образцы галита из различных месторождений. Было выяснено, что, как

Таблица 2: Величины  $\beta$ -факторов аквакомплексов иона  $\text{Cl}^-$ , рассчитанные квантово-химическим методом ( $T=300\text{K}$ ).

Вещество	Способ расчета	
	RHF/6-311++G**(3df,3p)	MP2/6-311++G**(3df,3p)
$\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})$	0.000487	0.000748
$\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})_2$	0.000844	0.001263
$\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})_3$	0.001110	0.001670
$\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})_4$	0.001264	0.001902
$\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})_5$	0.001364	0.002046
$\text{Cl}^- - (\text{H}_2\text{O})_6$	0.001444	0.002165

правило, образцы галита 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 работе [11] экспериментально изучен коэффициент разделения изотопов хлора при осаждении галита из насыщенного раствора. Измеренный коэффициент разделения ( $\ln \alpha$ ) в системе  $\text{NaCl}(\text{тв.}) - \text{раствор}$  составил  $0.00026 \pm 0.00007$  при  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , что подтверждает данные работы [9].

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 является доминирующим. Действительно, при осаждении кристалла из насыщенного раствора кристалл,  $\beta$ -фактор которого превышает  $\beta$ -фактор гидратированного хлорид-иона, должен обогащаться тяжелым изотопом хлора  $^{37}\text{Cl}$ , что и наблюдается в действительности. Если же изотопное фракционирование контролируется кинетическими факторами, то слои твердой фазы, осаждающиеся первыми, должны были бы обогащаться легким изотопом.

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

### Квазиравновесный режим осаждения.

Уравнения, описывающие разделение изотопов одноатомных ионов при кристаллизации в квазиравновесном режиме, были выведены нами ранее. Основным уравнением является уравнение, аналогичное формуле Дернера-Хоскинса [12], описывающей сокристаллизацию в квазиравновесном режиме:

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

Здесь  ${}^{35}n_{solid}$  — количество вещества изотопа  $^{35}\text{Cl}$  в твердой фазе,  ${}^{35}n_0$  — общее количество данного изотопа в системе,  $\alpha_{35/37}$  — коэффициент разделения изотопов при квазиравновесном осаждении. Уравнение (1) позволяет рассчитать величины  $\delta^{37}\text{Cl}$  в поверхностном слое кристалла и в маточном растворе.

Некоторую проблему представляет теоретическая оценка величины коэффициента разделения  $\alpha$ , которой следует задаться при этом расчете. Проведенная нами выше оценка  $\beta$ -фактора для гидратированного иона  $\text{Cl}^-$  с помощью квантово-химических расчетов дает величину  $\ln \beta \approx 0.002$  при 300K.  $\ln \beta$  твердого  $\text{NaCl}$  рассчитывался в работе [13] и составляет  $\approx 0.003$  при 300K. Однако следует учесть, что рассчитанная для твердого  $\text{NaCl}$  величина  $\ln \beta$  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  $\ln \beta_{surface}$  можно оценить как среднее между величинами  $\ln \beta$  для кристалла и раствора [14]. Это дает  $\ln \beta_{surface} \approx 0.0025$  и  $\ln \alpha \approx -0.0005$  при 300K.

Поскольку  $\beta$ -фактор галита превосходит  $\beta$ -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 осаждении соляного пласта самые нижние слои, осадившиеся первыми, должны быть обогащены тяжелым

изотопом в наибольшей степени. Если состав исходного раствора соответствовал SMOC<sup>2</sup>, то самый нижний слой соли должен иметь обогащение

$$(\delta^{37}\text{Cl}_{solid})_{bottom} = 1000 \cdot \left( \frac{1}{\alpha} - 1 \right) \approx 0.50\text{‰}.$$

То есть, бóльшая часть соляного пласта действительно должна быть обогащена тяжелым изотопом. Верхний слой соли при исчерпывающем высыхании должен быть обогащен легким изотопом, однако в реальных условиях этот слой представляет собой смесь калийных и магниевых солей.

### Диффузионный режим осаждения.

Поскольку осаждение галита происходит с конечной скоростью, необходимо учесть поправки, которые может внести диффузионный режим осаждения. Этот вопрос рассмотрен нами подробно в предыдущей работе. Напомним здесь основные результаты. 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.

При диффузионном режиме осаждения у поверхности кристаллов образуется слой жидкой фазы толщиной  $\delta$  (диффузионный слой). Расчеты, подробно приведенные в предыдущей статье, приводят к следующему выражению для коэффициента разделения изотопов при осаждении в диффузионном режиме:

$$\alpha_{35/37} = \alpha_{35/37}^{eq} \frac{SA + [1 - SA] \exp\left(-\frac{\delta G}{37D}\right)}{\alpha_{35/37}^{eq} SA + [1 - \alpha_{35/37}^{eq} SA] \exp\left(-\frac{\delta G}{35D}\right)}, \quad (2)$$

где  $\alpha_{35/37}^{eq}$  — коэффициент разделения изотопов в квазиравновесном режиме,  $G$  — линейная скорость роста кристаллов,  $D$  — коэффициент диффузии ионов в жидкой фазе (строго говоря, в приповерхностной зоне),  $A = \frac{1 + SMOC}{\alpha_{35/37}^{eq} + SMOC}$ , величина  $S = \frac{{}^{35}c_{solid} + {}^{37}c_{solid}}{{}^{35}c_{aq} + {}^{37}c_{aq}}$

задается растворимостью соли. Максимальная верхняя граница отношения  $\frac{{}^{35}D}{37D}$  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. Для количественной оценки влияния скорости осаждения на коэффициент разделения изотопов следует задаться численными значениями величин, входящих в уравнение (2). Величина  $S$  рассчитывается из данных по растворимости соли, 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  $\text{Cl}^-$  в воде ( $6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ ). Отношение  $\frac{{}^{35}D}{37D}$  и величина  $\alpha_{35/37}^{eq}$ , как упомянуто выше, равны 1.0022 и 0.9995, соответственно. Как видно из формулы (2), величина  $\alpha$  зависит от произведения скорости роста кристалла на толщину диффузионного слоя. В ряде работ по изучению механизма кристаллизации, выполненных в последнее время [15, 16], 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 эта величина зависит не очень сильно.

Видно также, что коэффициент разделения может переходить через единицу, то есть при высоких скоростях осаждения (высоких  $\delta G$ ) 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.

<sup>2</sup>SMOC (“Standard mean ocean chloride”) — принятое в качестве стандарта отношение концентраций  ${}^{37}\text{Cl}/{}^{35}\text{Cl}$  в океанической воде, равное 0.324.

## Эксперимент по оценке скорости осаждения кристаллов галита

Для практического использования формулы (2) необходимо знать скорость роста кристаллов  $G$ , которая связана со скоростью испарения раствора. Для ее оценки можно обратиться к данным по скорости испарения воды из естественных водоемов. Кроме того, для проверки природных наблюдений нами был проведен эксперимент по осаждению хлорида натрия из свободно испаряющегося насыщенного раствора. Раствор был помещен в стеклянный цилиндр. Цилиндр устанавливался в помещении и раствору предоставлялась возможность свободно испаряться. Защита поверхности от пыли не осуществлялась, поскольку в естественных условиях такая защита отсутствует, и пылинки могут служить искусственными зародышами кристаллизации. Результаты приведены в таблице 3.

Таблица 3: Средняя скорость испарения воды из различных водоемов и соответствующая ей линейная скорость роста кристаллов NaCl.

Водоем	Средняя скорость испарения воды с поверхности водоема, $\text{mol}/(\text{cm}^2 \cdot \text{s})$	Соответствующая средняя линейная скорость роста кристалла $G$ , $\text{cm}/\text{s}$
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	$(1.2 \div 1.5) \cdot 10^{-7}$	$(3.6 \div 4.5) \cdot 10^{-7}$

Следует подчеркнуть, что во всех работах, посвященных разделению изотопов хлора при кристаллизации галита, подразумевается, что рост кристаллов происходит в растворе, и совершенно не рассматривается конкретный механизм процесса роста этих кристаллов. Между тем коэффициент разделения изотопов в значительной мере может определяться этим механизмом.

Вопрос о механизме роста кристаллов NaCl рассматривался достаточно давно, в первую очередь еще Д.И. Менделеевым в [17]. Из недавних работ следует отметить опубликованный в Интернете отчет [18]. В этом отчете, наряду с изучением описанных Менделеевым пирамид NaCl, отмечен рост дендритов на стенках сосудов. При этом между дендритами и раствором находится полоса свободного пространства, покрытая тонкой пленкой раствора, а раствор доставляется к растущей поверхности в основном по капиллярам внутри дендритов. Понятно, что при таком росте раствор исчерпывается, а за величину диффузионного слоя  $\delta$  надо принимать ширину промежутка между раствором и дендритами. Эта ширина может достигать больших величин, что в соответствии с уравнением (2) может привести к реализации кинетического контроля над разделением изотопов. Вместе с тем в реальных водоемах, имеющих большую площадь, образующиеся только по берегам дендриты вряд ли вносят существенный вклад в общее количество осадившейся соли. Более существенное значение имеет пирамидальный механизм кристаллизации. При испарении растворов NaCl соль выделяется на поверхности в форме кубов, сросшихся друг с другом в виде пирамидальной четырехгранной воронки (пирамиды, повернутой вершиной внутрь). Подобные воронки плавают на поверхности из-за пустоты внутри пирамиды и растут с краев, причем раствор для роста воронки поступает к верхнему краю воронки за счет капиллярных сил. Воронки могут долго держаться на поверхности воды, слипаться между собой, образуя соляную корку. По достижении определенной критической массы (или при попадании воды внутрь) они тонут, опускаясь на дно, затем описанный механизм повторяется. То есть, при кристаллизации происходит образование диссипативной структуры, в ходе которой и образуется кристаллическая масса. В результате осадок соли на дне сосуда представляет собой скопление кристаллитов, образовавшихся на поверхности.

Как можно понять, наиболее существенным в данном механизме является доставка раствора к точке роста (вершинам пирамид) капиллярными силами, определяющая величину диффузионного слоя  $\delta$ . В описанных условиях величина  $\delta$  может значительно превосходить величины порядка  $10^{-5}$  и достигать  $10^{-2}$  см или даже больше, что в соответствии с уравнением (2) может значительно увеличить кинетический вклад в разделение изотопов и уменьшить коэффициент разделения.

## Заклучение

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, свидетельствующих об обогащении галита тяжелым изотопом, 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.

## Список литературы

- [1] *Ohtaki H., Radnai T.* Structure and dynamics of hydrated ions. // *Chem.Rev.* — 1993. — Vol. 93, no. 3. — Pp. 1157–1204.
- [2] *Majumdar D., Kim J., Kim K.S.* Charge transfer to solvent (CTTS) energies of small  $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_{n=1-4}$ , ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) clusters: *Ab initio* study. // *Journal of Chemical Physics.* — 2000. — Vol. 112, no. 1. — Pp. 101–105.
- [3] *Han Myoung Lee, Dongwook Kim, Kwang S.Kim.* Structures, spectra, and electronic properties of halide-water pentamers and hexamers,  $\text{X}^-(\text{H}_2\text{O})_{5,6}$  ( $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ): *Ab initio* study. // *Journal of Chemical Physics.* — 2002. — Vol. 116, no. 13. — Pp. 5509–5520.
- [4] *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.
- [5] *Кныазев Д.А., Вочкарев А.В., Мысоедов Н.Ф.* Quantum-Statistical and phenomenological analysis of equilibrium isotope effects. // *Separation Science and Technology.* — 2001. — Vol. 36, no. 8–9. — Pp. 1595–1675.
- [6] *Alex A.Granovsky.* — www <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [7] *Schmidt M.W., Baldrige K.K., Boatz J.A., Elbert S.T., Gordon M.S., Jensen J.H., Koseki S., Matsunaga N., Nguyen K.A., Su S., Windus T.L., Dupuis M., Montgomery J.A.* General atomic and molecular electronic structure system. // *Journal of Computational Chemistry.* — 1993. — Vol. 14, no. 11. — Pp. 1347–1363.
- [8] *Stevens W.J., Basch H., Krauss M.* Compact effective potentials and efficient shared-exponent basis sets for the first- and second-row atoms // *J.Chem.Phys.* — 1984. — Vol. 81, no. 12. — Pp. 6026–6033.
- [9] *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.
- [10] *Kaufmann R.S., Long A., Bentley H.W., Davis S.N.* Natural chlorine isotope variations. // *Nature.* — 1984. — Vol. 309, no. 5966. — Pp. 338–340.
- [11] *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.
- [12] *Мелихов И.В., Меркулова М.С.* Сокристаллизация. — М.: Химия, 1975. — С. 280.
- [13] *Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Бобров М.Ф.* Расчет отношений приведенных статистических сумм по состояниям изотопных форм ( $\beta$ -факторов) для ионных кристаллов // *Журнал физической химии.* — 2003. — Т. 77, № 8. — С. 1351–1359.
- [14] *Бочкарев А.В., Клинский Г.Д., Цурков Н.А., Трефилова А.Н., Бобров М.Ф.* Термодинамическое разделение изотопов в процессе роста ионных кристаллов из раствора // *Известия ТСХА.* — 2003. — № 1. — С. 167–178.

- [15] *Асхабов А.М.* Количественная оценка кинетических параметров и механизмов роста кристаллов. — Сыктывкар: Геопринт, 1996. — С. 28.
- [16] *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.
- [17] *Менделеев Д.И.* Основы химии. — М.-Л.: Государственное научно-техническое издательство, 1931, 10 издание. — С. 639.
- [18] *Лохов А., Пальянов А.* О некоторых особенностях роста кристаллов NaCl. — [www http://rc.nsu.ru/schscpub.html](http://rc.nsu.ru/schscpub.html). — 1996.