

Н.А.Цурков, Г.Д.Клинский, А.В.Бочкарев

Московская сельскохозяйственная академия им.К.А.Тимирязева  
127550 г.Москва, ул.Тимирязевская, 49  
Tel.:7(095)7786939, e-mail:nikolay@chimmed.ru

Ранее [1, 2] нами было показано, что квантово-химические методы могут быть с успехом применены к расчету  $\beta$ -факторов молекул и ионов, для которых получение информации о колебательных частотах изотопных форм и  $\beta$ -факторах другим путем затруднительно или невозможно, в частности, для комплексов в водных растворах.

Особый интерес вызывает вопрос о величине  $\beta$ -фактора катионов кальция и магния, поскольку кальциевые и магниевые минералы, с одной стороны, широко распространены в природе и имеют важное практическое значение, а, с другой стороны, вопрос об изотопном фракционировании магния и кальция при осаждении их солей в природных условиях и в условиях эксперимента не разработан. Расчет  $\beta$ -факторов аквакомплексов катионов этих металлов поможет внести ясность в природу изотопного фракционирования магния и кальция и выяснить возможность использования данных по изотопному составу соответствующих минералов как средства исследования, в первую очередь в изотопной геохимии.

### Гидратация катионов.

Гидратация катионов  $Mg^{2+}$  и  $Ca^{2+}$  в водных растворах изучалась как экспериментально, так и теоретически (см. обзор [3] и приведенные там ссылки). Катион  $Mg^{2+}$  гидратирован сильно, причем при достаточном количестве воды в растворе координационное число его всегда равняется 6, координация близка к октаэдрической.

Катион кальция, напротив, гидратирован слабо. Координация иона  $Ca^{2+}$  обычно (по данным рентгеновских исследований) принимается равной 6, однако моделирование методами молекулярной динамики обычно дает большие значения (к.ч. до 9.6). Следует отметить, что исследования дифракционными методами дают весьма нерезкие максимумы, что может свидетельствовать о несимметричности первой координационной сферы. Неэмпирические расчеты геометрии и частот колебаний иона  $Ca(H_2O)_n^{2+}$  в литературе отсутствуют, что заставило нас их провести (см.ниже).

### Расчет частот колебаний и $\beta$ -факторов гидратированных катионов.

Наиболее подробный обзор спектральных данных по частотам колебаний аквакомплекса магния приведен в работе [4]. В этой работе проведен также неэмпирический расчет частот колебаний гексааквакомплекса магния  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  (симметрия  $T_h$ ) методом Хартри-Фока в базисе MP2/6-31++G\*. Экспериментальные и расчетные частоты  $Mg(H_2O)_6^{2+}$  приведены в таблице 1 (в таблице приведены только те частоты, вклад которых в величину  $\ln \beta$  превышает 1%).

Таблица 1: Экспериментальные и расчетные частоты колебаний ( $cm^{-1}$ ) иона  $Mg^{2+} - (H_2O)_6$ . Приведены частоты для легкой изотопной формы. В скобках приведен вклад частот в величину  $\ln \beta$ .

Эксперимент	MP2/6-31+G* [4]	MP2/6-311++G**			Симметрия	Условное отнесение
		<sup>24</sup> Mg	<sup>26</sup> Mg	Вклад в величину $\ln \beta$ в %		
	151.5	162.1	160.6	$1.8 \times 3 = 5.4$	$F_u$	$\delta - OMgO$
370	390.4	380.7	374.8	$16.5 \times 3 = 49.5$	$F_u$	$\nu - MgO$
420	421.8	418.2	417.6	$2.0 \times 3 = 6.0$	$F_u$	$\omega - HOH ?$
	582.5	560.4	557.1	$12.9 \times 3 = 38.7$	$F_u$	$\rho - HOH$

Отметим несоответствие между нашим отнесением и отнесением, приведенным в [4]. В указанной работе к валентному несимметричному колебанию  $\nu(Mg-O)$  отнесена частота

421.8  $\text{cm}^{-1}$  (MP2/6-31+G\*). Однако из представленных в табл.1 вкладов различных частот в величину  $\ln \beta$  очевидно, что к указанному колебанию необходимо отнести частоту 371.9  $\text{cm}^{-1}$ , которую авторы [4] ошибочно отнесли к  $\omega$  – НОН (у них в базисе MP2/6-31+G\* эта частота равна 390.4  $\text{cm}^{-1}$ ). Действительно, правило, по которому валентные колебания вносят основной (обычно более 50%) вклад в величину  $\ln \beta$ , не имеет исключений.

Расчеты  $\beta$ -факторов гидратированных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  ранее не проводились. Необходимые для такого расчета экспериментальные данные по частотам колебаний аквакомплексов для  $\text{Ca}^{2+}$  в литературе отсутствуют, а для  $\text{Mg}^{2+}$  определены не все частоты и нет данных по частотам изотопных форм.

Расчет  $\beta$ -факторов аквакомплексов проводился нами на основании рассчитанных квантово-химическим методом частот изотопных форм, как подробно описано нами в [2]. Все расчеты геометрии и колебательных частот и  $\beta$ -факторов гидратированных катионов проводились с помощью программы PC GAMESS [5, 6]. Использовался ограниченный метод Хартри-Фока (RHF) и встроенные в PC GAMESS базисы. В расчетах использовались эффективные потенциалы внутренних оболочек (ECP) типа SBK [7] и HW [8], поскольку проведенные нами предварительные расчеты  $\beta$ -факторов показали, что использование этих потенциалов практически не влияет на получаемые результаты. В случае аквакомплексов магния использовался базис RHF/6-311++G\*\*(3df,3p) и MP2/6-311++G\*\*(3df,3p). Аквакомплексы кальция рассчитывались в базисах RHF/DZV (Ca (14s,9p,3d)/[5s,3p,1d], O (10s,5p)/[3s,2p], H (5s,3p)/[3s,3p], использовался потенциал внутренних оболочек HW) и RHF/TZV (Ca (14s,9p,3d)/[8s,4p,3d], O (11s,6p,3d,1f)/[5s,3p,3d,1f], H (6s,3p)/[4s,3p], потенциал HW). Перед расчетом колебательных частот проводилась оптимизация геометрии комплексов в том же базисе. Результаты расчетов приведены в таблицах 2 и 3.

Таблица 2: Величины  $\ln \beta$  аквакомплексов катиона  $\text{Mg}^{2+}$  при температуре 300К.

Вещество	Способ расчета	
	RHF/6-311++G**(3df,3p)	MP2/6-311++G**(3df,3p)
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	0.0101 <sup>s</sup> , 0.0104 <sup>h</sup>	0.0092 <sup>s</sup> , 0.0095 <sup>h</sup>
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	0.0186 <sup>s</sup> , 0.0191 <sup>h</sup>	0.0170 <sup>s</sup> , 0.0174 <sup>h</sup>
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$	0.0252 <sup>h</sup>	0.0235 <sup>h</sup>
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	0.0285 <sup>h</sup>	—
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	0.0261 <sup>h</sup>	0.0258 <sup>h</sup>
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (симметрия $T_h$ )	0.0239 <sup>h</sup>	0.0247 <sup>h</sup>
$\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{2+}$ (симметрия $C_1$ )	0.0249 <sup>h</sup>	—

<sup>h</sup> использовался потенциал внутренних оболочек типа HW

<sup>s</sup> использовался потенциал внутренних оболочек типа SBK

Таблица 3: Результаты расчета  $\beta$ -факторов аквакомплексов кальция и кальцита, T=300К

Вещество	Способ расчета		
	RHF/DZV	RHF/TZV	MP2/TZV
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})^{2+}$	0.0031	0.0036	0.0033
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	0.0054	0.0067	0.0061
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$	0.0086	0.0099	0.0091
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	0.0111	0.0123	—
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	0.0113	0.0123	0.0121
$\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ ( $T_h$ )	—*	0.0118	0.0114
$\text{CaCO}_3$ (кальцит)	—*	—	—

\* По данным работы [9], для  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$  ( $T_h$ )  $\ln \beta=0.01365$ , для  $\text{CaCO}_3$  (кальцит)  $\ln \beta=0.00628$ .

## Данные о фракционировании изотопов магния и кальция. Сравнение расчетных данных с экспериментом.

В отличие от изотопов углерода и кислорода, фракционирование которых при осаждении карбонатных минералов достаточно хорошо изучено, фракционирование изотопов кальция и

магния в природных системах и в эксперименте изучалось лишь в небольшом числе работ. В работах [10, 11, 12] изучалось разделение изотопов кальция между раствором гидрокарбоната кальция и осадком  $\text{CaCO}_3$ , образующимся при медленном выпаривании раствора. В этих работах не было обнаружено фракционирования изотопов между раствором и осадком, коэффициент разделения составил  $1.000 \pm 0.002$ .

При теоретическом описании процесса изотопного фракционирования  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  необходимо учитывать, что (i) изотопный обмен происходит не с внутренним пространством кристалла, а с его поверхностью, причем  $\beta$ -фактор поверхностных ионов отличается от  $\beta$ -фактора кристалла; (ii) система имеет сложный химический состав, что выражается в наличии в растворе комплексов переменного состава, прежде всего комплексов катионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  с анионом  $\text{SO}_4^{2-}$ .

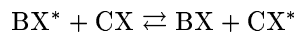
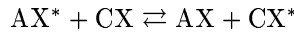
### Влияние обмена с поверхностью

Для теоретической оценки коэффициента разделения в системе  $^{40}\text{CaCO}_3(\text{solid}) + ^{44}\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) \rightleftharpoons ^{44}\text{CaCO}_3(\text{solid}) + ^{40}\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$  необходимо располагать данными о  $\beta$ -факторах аквакомплексов кальция и кристалла кальцита. Результаты расчета  $\beta$ -факторов комплексов и кристалла  $\text{CaCO}_3$  приведены в Таб. 3. Приведенная в таблице величина  $\beta$ -фактора для кальцита рассчитана в работе [9] на основании изотопных частот колебаний кальцита. Как видно из Таб. 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 и предположить, что устанавливается изотопное равновесие по кальцию между внутренним пространством кристалла и раствором, составляет 0.004. Такая величина коэффициента разделения, если бы она действительно реализовывалась, была бы легко обнаружена экспериментально. Однако с учетом изложенного в статье [13] (обмен между *поверхностью* кристалла и раствором, причем  $\beta$ -факторы поверхностных и внутренних ионов различаются) этот коэффициент следует уменьшить примерно вдвое, что и дает величину 0.002, согласующуюся с приведенными выше экспериментальными данными.

### Влияние комплексообразования в системе

При рассмотрении вопроса о разделении изотопов кальция и магния при осаждении карбонатов и сульфатов следует иметь в виду, что кальций и магний присутствуют в водной фазе не только в виде аквакомплексов, но и (при наличии соответствующего аниона) в виде достаточно прочных сульфатных комплексов [14]. Константа нестойкости комплекса  $\text{CaSO}_4$  при 298K составляет  $4.9 \cdot 10^{-3}$ , комплекса  $\text{MgSO}_4$  —  $4.4 \cdot 10^{-3}$ .

Коэффициент разделения изотопов при наличии нескольких реакций обмена с различными веществами уже не может вычисляться как простое отношение  $\beta$ -факторов двух веществ (этот вопрос был рассмотрен, например, в [15]). Если в одной из фаз системы присутствуют в равновесии между собой два вещества AX и BX, которые обмениваются изотопом X с находящимся в другой фазе веществом CX:



и константы равновесия этих реакций

$$K_A = \frac{\beta_C}{\beta_A} = \frac{[\text{AX}][\text{CX}^*]}{[\text{AX}^*][\text{CX}]}; \quad K_B = \frac{\beta_C}{\beta_B} = \frac{[\text{BX}][\text{CX}^*]}{[\text{BX}^*][\text{CX}]}; \quad K_{AB} = \frac{[\text{B}]}{[\text{A}]} = \frac{[\text{BX}] + [\text{BX}^*]}{[\text{AX}] + [\text{AX}^*]}. \quad (1)$$

то выражение для коэффициента разделения имеет вид

$$\alpha = \frac{\beta_C}{2\beta_A\beta_B r (1 + K_{AB})} [-\beta_A - K_{AB}\beta_B + \beta_B r + K_{AB}\beta_A r + (2K_{AB}\beta_A\beta_B + 2\beta_A\beta_B r + 8K_{AB}\beta_A\beta_B r + \beta_A^2 - 2K_{AB}\beta_A^2 r - 2K_{AB}\beta_B^2 r + 2K_{AB}\beta_A\beta_B r^2 + 2K_{AB}^2\beta_A\beta_B r + K_{AB}^2\beta_B^2 + \beta_B^2 r^2 + K_{AB}^2\beta_A^2 r^2)^{1/2}], \quad (2)$$

где

$$r = \frac{[\text{X}^*]}{[\text{X}]} = \frac{[\text{AX}^*] + [\text{BX}^*]}{[\text{AX}] + [\text{BX}]}. \quad (3)$$

Как можно видеть, одной из особенностей, проявляющихся в случае протекания в системе нескольких реакций изотопного обмена с различными константами равновесия, является зависимость коэффициента разделения изотопов от отношения концентраций изотопов в системе. Следует, однако, иметь в виду, что  $\beta$ -фактор определяется в первую очередь числом и типом связей, образуемых замещаемым атомом, а у аквакомплексов и упомянутых комплексов кальция и магния (имеющих строение  $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{SO}_4)$ ) эти величины не отличаются. Поэтому  $\beta$ -факторы их должны быть близкими, и комплексообразование с сульфат-ионом не должно влиять на коэффициент разделения изотопов магния и кальция.

## Список литературы

- [1] Бочкарев А.В. Расчет  $\beta$ -факторов аква- и аминоккомплексов лития. // *Журнал физической химии*. — 2001. — Т. 75, № 9. — С. 1713–1716.
- [2] Бочкарев А.В., Трефилова А.Н., Цурков Н.А., Клинский Г.Д. Расчет  $\beta$ -факторов с помощью неэмпирических квантово-химических методов // *Журнал физической химии*. — 2003. — Т. 77, № 4. — С. 701–705.
- [3] Ohtaki H., Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions. // *Chem.Rev.* — 1993. — Vol. 93, no. 3. — Pp. 1157–1204.
- [4] Pye C.C., Rudolph W.W. An ab initio and Raman Investigation of Magnesium (II) Hydration. // *J.Phys.Chem.A.* — 1998. — Vol. 102, no. 48. — Pp. 9933–9943.
- [5] Alex A.Granovsky. — www <http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html>.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Hay P.J., Wadt W.R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. // *J.Chem.Phys.* — 1985. — Vol. 82, no. 1. — Pp. 270–283.
- [9] Zhang R.-S., Nash C.P., Rock P.A. Thermodynamics of Calcium-Isotope-Exchange Reactions. 1.Exchange between Isotopic Calcium Carbonates and Aqueous Calcium Ions. // *J.Phys.Chem.* — 1988. — Vol. 92, no. 13. — Pp. 3989–3993.
- [10] Stahl W., Wendt I. Fractionation of calcium isotopes in carbonate precipitation. // *Earth and Planetary Science Letters*. — 1968. — Vol. 5, no. 3. — Pp. 184–186.
- [11] Möller P., Papendorff H. Fractionation of calcium isotopes in carbonate precipitates. // *Earth and Planetary Science Letters*. — 1971. — Vol. 11, no. 3. — Pp. 192–194.
- [12] Heumann K.G., Lieser K.H. Untersuchung von Calciumisotopieeffekten bei heterogenen Austauschgleichgewichten. // *Zeitschrift für Naturforschung B*. — 1972. — Vol. 27B, no. 2. — Pp. 126–133.
- [13] 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.
- [14] Яцимирский К.Б., Васильев В.П. Константы нестойкости комплексных соединений. — М.: Изд. АН СССР, 1959. — С. 207.
- [15] Бочкарев А.В., Магомедбеков Э.П., Сазонов А.Б., Самойлов С.А. Термодинамический изотопный эффект в системе водород — твердый гидрид интерметаллического соединения. // *Журнал физической химии*. — 1999. — Т. 73, № 12. — С. 2180–2184.