

مدل سازی جدایش ایزوتوپی Water- Vapour ($\alpha^{18}\text{O}$ و $\alpha^2\text{H}$) در طی فرایند Rayleigh distillation با استفاده از نرم افزار PHREEQC

مجتبی حیدری زاد^{۱*} و حسین محمد زاده^۲

۱- دانش آموخته کارشناسی ارشد هیدروژئولوژی، دانشگاه فردوسی مشهد
(mojtabaheydarizad@yahoo.com)

۲- عضو هیات علمی، مرکز تحقیقات آبهای زیر زمینی (متاب)، گروه زمین شناسی، دانشکده علوم،
دانشگاه فردوسی مشهد (mohammadzadeh@yahoo.com)

خلاصه

جدایش ایزوتوپی یکی از فرایندهایی است که به صورت گسترده در تمامی مولکول ها و اتم ها در طی واکنشهای شیمیایی و فیزیکی رخ می دهد. در طی این فرایند نسبت بین ایزوتوپ های مختلف از یک اتم به صورت معنا داری با تغییرات فیزیکی و شیمیایی در طی واکنش شروع به تغییر می کند که میزان این تغییرات بستگی شدیدی به تغییرات دمایی دارد. فرایند جدایش نسبت ایزوتوپ های $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ و $^2\text{H}/\text{H}$ در مولکول آب و در طی فرایند Rayleigh distillation (RD) یکی از مهمترین مثال ها در این زمینه است که به صورت گسترده در طی چرخه هیدروژئولوژیک اتفاق می افتد. در طی این تحقیق فرایند جدایش ایزوتوپی در نسبت ایزوتوپی $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ و $^2\text{H}/\text{H}$ در مولکول آب و در طی فرایند RD در دمای بین ۲۰- تا ۴۰ درجه سانتی گراد توسط برنامه کامپیوتری در نرم افزار PHREEQC مدل سازی شده است. نتایج حاصل و نمودار جدایش ایزوتوپی برای ۲ نسبت ایزوتوپی فوق نشان دهنده این موضوع است که جدایش و غنی شدگی ایزوتوپی بستگی شدیدی به تغییرات دمایی و نسبت بخار آب دارد.

کلمات کلیدی: جدایش ایزوتوپی، Rayleigh distillation، نرم افزار PHREEQC، ایزوتوپ های پایدار، نسبت های ایزوتوپی $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ و $^2\text{H}/\text{H}$

۱. مقدمه

بر طبق شیمی کلاسیک، ویژگی شیمیایی مولکول هایی که دارای ایزوتوپ های مختلف یک عنصر هستند (به عنوان مثال مولکول های ^{18}O و ^{17}O و ^{16}O) مشابه یکدیگر است. این مسئله تا حدود بسیار زیادی درست است، ولی اگر اندازه گیری ویژگی های شیمیایی به اندازه کافی دقیق و با تجهیزات مدرن صورت بگیرد، تغییرات بسیار کوچک شیمیایی در کنار تغییرات فیزیکی در مولکول ها با مقادیر ایزوتوپی متفاوت یک اتم مشاهده می شود. به این فرایند که سبب ایجاد تغییرات شیمیایی در گونه هایی با عدد اتمی یکسان و عدد جرمی متفاوت می شود، در اصطلاح جدایش ایزوتوپی^۱ می گویند (Mook, 2001). جدایش ایزوتوپی در هر واکنش ترمودینامیکی به دلیل تفاوت در سرعت واکنش برای مولکول های مختلف اتفاق می افتد که نتیجه آن افزایش غیر متعادل یک ایزوتوپ نسبت به ایزوتوپ دیگر یک اتم در مولکول است که توسط فاکتور جدایش^۲ (α) مشخص می شود. مقدار α از نسبت ایزوتوپ های مورد نظر یک اتم در بین مواد واکنش دهنده و محصولات به دست می آید (رابطه ۱).

$$\alpha = \frac{R_{\text{reactant}}}{R_{\text{product}}} \quad (1)$$

¹ Isotope Fractionation

² Fraction Factor

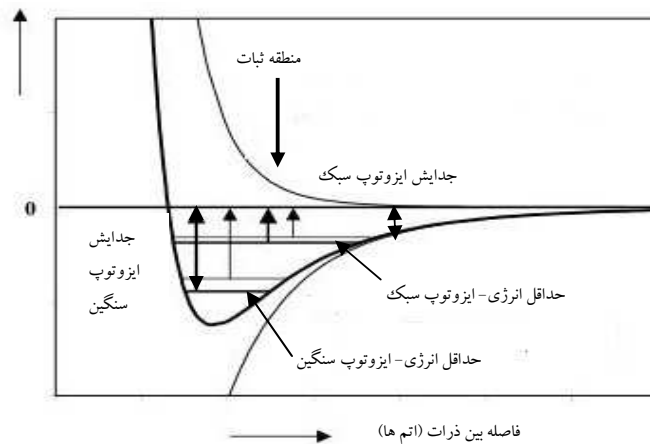
پایه مطالعاتی جدایش ایزوتوپی توسط Harold Urey در سال ۱۹۴۷ گذاشته شد. وی در مقاله خود تحت عنوان (ویژگی های ترمودینامیک گونه های ایزوتوپی^۱) در انجمن شیمیدان ها نشان داد که جدایش ایزوتوپی می تواند از طریق اندازه گیری نسبت ایزوتوپ های گوناگون یک اتم، که در یک واکنش شرکت می کنند حتی واکنشی به سادگی تغییر فاز یک ماده مثلا آب (W) به بخار (V) (رابطه ۲ و ۳) نشان داده شود.



$$\alpha^{18}\text{O}_{w-v} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_w}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_v} \quad (3)$$

او همچنین معتقد بود که عامل اصلی مسبب پدیده جدایش ایزوتوپی، تفاوت در میزان استحکام پیوندهای شیمیایی است که ایزوتوپ های سبک یک اتم در یک مولکول را از ایزوتوپ های سنگین همان اتم در مولکول جدا می کند و سبب تفاوت در سرعت واکنش پذیری ایزوتوپ های مختلف می شود. شکل ۱ میزان انرژی پیوندها را در مقابل فاصله اتمی برای ایزوتوپ های سبک و سنگین به صورت نمودار نمایش می دهد. بر این اساس برای نزدیک یا دور کردن اتم ها در پیوندها شیمیایی و خروج آنها از منطقه ثبات^۲ (دارای کمترین میزان انرژی پیوندی) نیازمند افزایش انرژی سیستم است. میزان این انرژی بستگی به نوع ایزوتوپ اتم های شرکت کننده در پیوند دارد. ایزوتوپ های سنگین یک اتم، پیوند های به مراتب محکمتری از ایزوتوپ های سبک تر ایجاد می کنند و لذا انرژی بیشتری برای گسستن آنها نیاز است و به همین دلیل ایزوتوپ های سبک تر در واکنش های مختلف سرعت بیشتری دارا می باشند.

انرژی پتانسیل پیوندی



شکل (۱) - نمودار انرژی پتانسیل پیوندی - فاصله بین اتمی برای ایزوتوپ های سنگین و سبک یک مولکول (به نقل از Clark & Fritz, 1998)

مطالعات Urey، همچنین تفاوت در میزان انرژی پیوندی بین ایزوتوپ های مختلف یک اتم را به تابع جدایش^۳ (Q) نسبت می دهد که بستگی به حرکت مولکولی لرزشی^۴ (Q_{vib})، انتقالی^۵ (Q_{tran}) و چرخشی^۶ (Q_{rot}) دارد و میزان آن از طریق (رابطه ۴) به دست می آید.

$$Q = \sigma^{-1} m^{3/2} \Sigma e^{-E/KT} \quad (4)$$

¹ The Thermodynamic Properties of Isotopic Substances

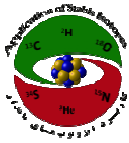
² Comfort Zone

³ Partition Function

⁴ Vibration

⁵ Translation

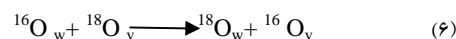
⁶ Rotation



در این رابطه σ ؛ میزان تقارن^۱؛ m ؛ جرم مولکول، E ؛ سطح انرژی، K ؛ ثابت بلنزمان^۲ و T ؛ دما بر حسب درجه کلون است. مقدار Q برای هر ایزوتوپ ایزوتوپ در هر واکنش مبادلاتی در دمای داده شده محاسبه می شود. از آن جهت که در محاسبات تنها نسبت تابع جدایش برای نسبت ایزوتوپی یک اتم به کار گرفته می شود، محاسبه تابع جدایش بسیار آسان می شود (رابطه ۵). در این رابطه Q^* تابع جدایش برای ایزوتوپ متداول تر^۳ اتم در مقابل ایزوتوپ مورد مطالعه است.

$$(Q^*/Q) = (Q^*/Q)_{\text{tran}} \cdot (Q^*/Q)_{\text{rot}} \cdot (Q^*/Q)_{\text{vib}} \quad (5)$$

به این دلیل که تواتر^۴ انتقالی و چرخشی تقریباً برای ایزوتوپ های مختلف یک اتم یکسان است، تنها تواتر لرزشی سبب جدایش گونه های مختلف ایزوتوپی از یکدیگر می شود. (رابطه ۶) جدایش ایزوتوپی را در اتم اکسیژن در سیستم آب و بخار آب نمایش می دهد (Clark & Fritz 1998).



حال می توانیم ثابت ترمودینامیک برای واکنش فوق (رابطه ۶) را به صورت زیر به دست آوریم:

$$K = \frac{[^{18}\text{O}_w][^{16}\text{O}_v]}{[^{16}\text{O}_w][^{18}\text{O}_v]} = \frac{([^{18}\text{O}_w]/[^{16}\text{O}_w])}{([^{18}\text{O}_v]/[^{16}\text{O}_v])} \quad (7)$$

(رابطه ۷) را می توان به صورت انرژی نیز باز نویسی نمود:

$$(Q^*_{^{18}\text{O}_w}/Q^*_{^{16}\text{O}_w}) / (Q^*_{^{18}\text{O}_v}/Q^*_{^{16}\text{O}_v}) = R_w/R_v = \alpha^{18}\text{O}_{w-v}$$

فرایند جدایش ایزوتوپی به صورت گسترده وابسته به دمای واکنش بوده است به نحوی که (رابطه ۶) در دماهای پایین نسبت به دماهای بالاتر دارای سرعت کمتری است.

بررسی پدیده جدایش ایزوتوپی در اتم های اکسیژن و هیدروژن در سیستم آب، بخار و یخ در طی مطالعاتی گوناگون توسط Majoube (۱۹۷۱)، Suzuoki and Kumural (۱۹۷۳) و Oneil (۱۹۶۸) صورت گرفته است. Majoube (۱۹۷۱)، رابطه جدایش ایزوتوپی را در ایزوتوپ های ^2H و ^{18}O در آب و بخار با درجه حرارت بصورت روابط (۸) و (۹) ارائه کرده است.

$$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{w-v} = 1.137(10^6/T^2) - 0.4156(10^3/T) - 2.066 \quad (8)$$

$$10^3 \ln \alpha^2\text{H}_{w-v} = 24.84(10^6/T^2) - 76.224(10^3/T) + 52.612 \quad (9)$$

بر طبق روابط فوق میزان جدایش ایزوتوپی ^{18}O بین فاز آب و بخار در دمای صفر درجه حدود ۱۱/۵% است و در دمای ۱۰۰ درجه به حدود ۵% است. این در حالی است که جدایش ^2H در دمای ۰ درجه در حدود ۱۰۶% و در دمای ۱۰۰ درجه به حدود ۲۷% می رسد. فاکتورهای جدایش ایزوتوپی می توانند در دماهای مختلف هم از طریق تجربی و هم از طریق تابع جدایش (Q) به دست آیند. هدف از این مطالعه استفاده از نرم افزار PHREEQC-Version 2 (Phakurst and Appelo 1999) برای محاسبه جدایش ایزوتوپ های ^2H و ^{18}O در طی فرایند RD در مولکول آب با استفاده از فرمول جدایش ایزوتوپی است که توسط Majoube در سال ۱۹۷۱ ارائه شده است.

¹ Symmetry value

² Boltzmann Constant (gas constant per molecule) = $n \cdot 1.380658 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$

³ Generic Isotope

⁴ Frequencies



۲. نتایج و بحث

بر طبق تابع جدایش (Q)، در طی فرایند بارش، مولکول های سنگین تر آب ($H_2^{18}O$) سریع تر از مولکول های سبکتر ($H_2^{16}O$) از بخار آب (ابر) جدا می شوند و بارندگی ایجاد شده دارای ایزوتوپ های سنگین تری نسبت به بخار آب (ابر) می باشد. زمانیکه تعدادی از مولکول های آب حاوی ایزوتوپ های سنگین $H_2^{18}O$ (dN_i) به صورت بارندگی از ابر خارج می شوند، تعداد اندکی از مولکول های حاوی ایزوتوپ سبک $H_2^{16}O$ (dN) نیز به همراه بارندگی خارج می شود و از اینرو میزان نسبت ایزوتوپ های سنگین به سبک در بارندگی (dN_i/dN) به مراتب بیشتر از این نسبت در بخار آب (ابر) (N_i/N) است. (رابطه ۱۰). نسبت مولکول های حاوی ایزوتوپ های سنگین به سبک در ابر و دیفرانسیل آن را در بارندگی و ارتباط آنها با فاکتور جدایش را نمایش می دهد (Appelo, 2001).

$$(dN_i/dN)_{(precipitation)} = \alpha \cdot (N_i/N)_{(Cloud)} \quad (10)$$

با نسبت جدایش $N_i/N=R$ و مقادیر ابتدایی R_0 و N_0 و با استفاده از (رابطه ۱۰)، (رابطه ۱۱) به دست می آید.

$$R/R_0 = (N/N_0)^{\alpha-1} \quad (11)$$

با استفاده از (رابطه ۱۱)، می توان نحوه تغییرات R را در داخل بخار آب (ابر) را در طی فرایند بارش مشخص کرد (رابطه ۱۲).

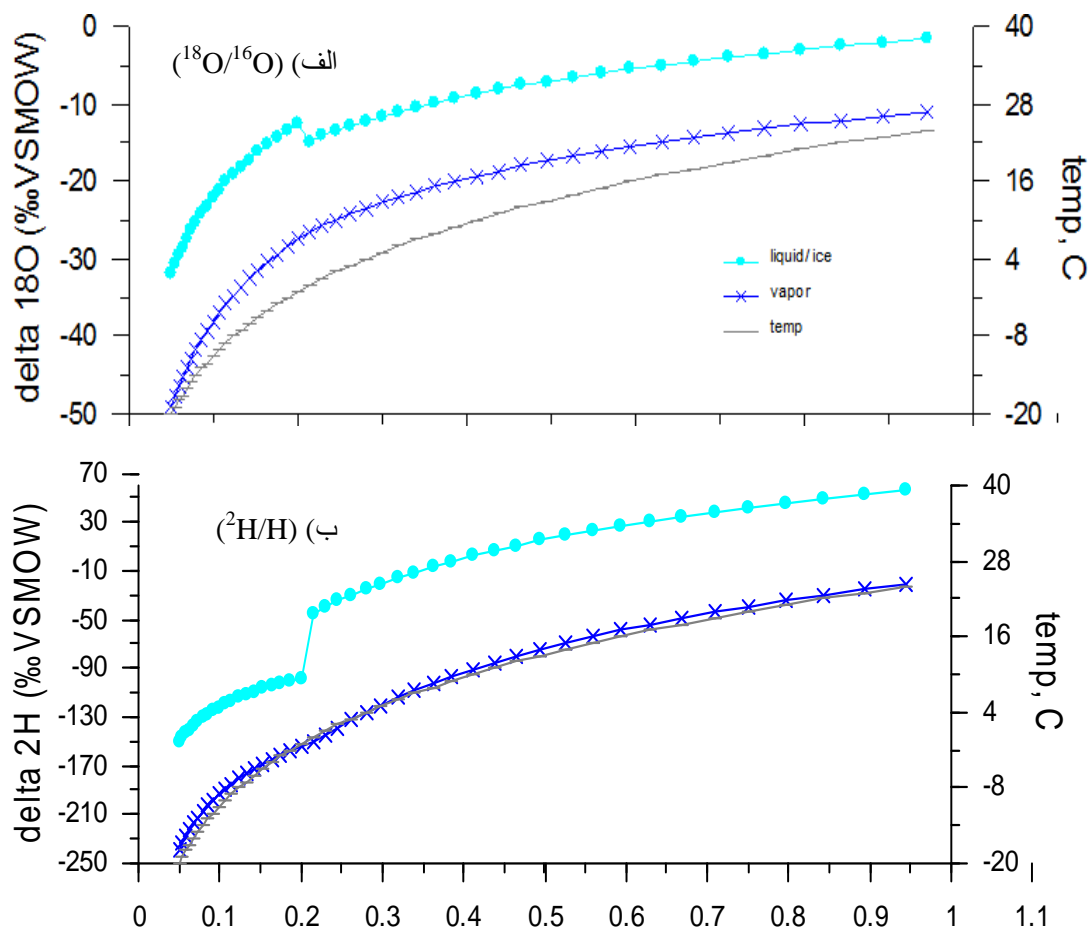
$$R_{rain} = dN_i/dN = \alpha R_{vapour} \quad (12)$$

نرم افزار PHREEQC با توجه به مرجع داده های ایزوتوپی^۱، و کلمات کلیدی که برای نرم افزار شناخته شده است، فرایند RD را مدل سازی می کند. کلمه کلیدی Phases ترکیب ابتدایی محلول به کار رفته شده (آب با دمای ۲۵ درجه سانتی گراد) را مشخص می کند. کلمه کلیدی Rates نرخ تغییر پارامترهای موجود از جمله رنج دمایی (در اینجا بین ۲۰- تا ۴۰ درجه سانتی گراد) را که بایستی فاکتورهای جدایش برای آنها مشخص شود را معلوم می کند. کلمه کلیدی $SR(H_2O(g))$ نسبت اشباع را برای H_2O نشان می دهد که برابر با فشار بخار آب است. برای مدل سازی جدایش ایزوتوپی با تغییر دما در طی فرایند RD نیاز به مدل سازی رابطه ۱۱ است. برنامه کامپیوتری نوشته شده در نرم افزار PHREEQC چگونگی میعان ۱ گرم آب $H_2^{16}O$ به صورت بخار به عنوان تابعی از دما بین ۲۰- تا ۴۰ درجه سانتی گراد، برای فرایند RD مدل سازی و تغییر مقادیر ^{16}O (dN) و ^{18}O (dN) را به صورت گام به گام محاسبه و مقادیر فاکتور جدایش بر اساس (رابطه ۸) برای ^{18}O محاسبه می کند.

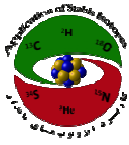
کلمه کلیدی KINETICS مقدار ابتدایی مواد واکنش دهنده را در داخل معادله و چگونگی تغییرات آن را نمایش می دهد. کلمه کلیدی Incremental-Reaction برای ذخیره کردن زمان و توانایی CPU سیستم در طی اجرای برنامه فوق به کار برده می شود. کلمه کلیدی Reaction-Temperature رنج دمایی که رابطه در آن اجرا می شود را مشخص می کند که در اینجا ۲۰- تا ۴۰ درجه سانتی گراد می باشد و نرخ تغییرات دمایی که فاکتور جدایش برای آن محاسبه شود را نیز معلوم می کند که در اینجا به ازای هر یک درجه تغییر دمایی و یا ۶۱ گام می باشد. در ادامه کلمه کلیدی Solution با بازخوانی واکنش های انجام شده بر روی نمونه های مورد مطالعه و با استفاده از کلمه کلیدی User Graph نسبت جدایش ایزوتوپی $^{18}O/^{16}O$ را در دماهای مختلف و نسبت های متفاوت بخار آب به صورت نمودار نمایش می دهد (شکل ۲-الف). لازم به ذکر است ویژگی های نمودار از جمله مقیاس، عنوان نمودار و عناوین محورها به صورت کلمات کلیدی فرعی در زیر کلمه کلیدی User Graph آورده شده است و قابل تغییر می باشد. در ادامه برنامه کامپیوتری برای نسبت جدایش ایزوتوپی $^2H/H$ نیز بر اساس (رابطه ۹) ارائه شده و نمودار جدایش ایزوتوپی $^2H/H$ در دماهای مختلف و نسبت های متفاوت بخار آب ارائه شده است (شکل ۲-ب).

¹ Data Base Isodate

² Saturation Ratio



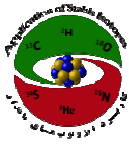
شکل (۲)- الف) نمودار نسبت جدایش ایزوتوپی $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ و (ب) $^2\text{H}/\text{H}$ در مقادیر متفاوت بخار آب در دمای بین ۲۰- تا ۴۰ سانتی گراد



```

Title Calculation of 18O/16O fractionation during Rayleigh distillation from  $dN_i/dN = \alpha * N_i/N$ 
PHASES
H2O(g); H2O = H2O; log_k 1.506; delta_h -44.03 kJ
RATES
Condense
#Condense 1 g water during cooling from 40 to -20 C
- start
10 P_eq = SR("H2O(g)")
20 n_eq = P_eq * 43.54165 / 0.082057 / TK
30 d16O = (m - n_eq) * time
40 save d16O # ... integrate
50 put(d16O, 1) # store d16O in temporary memory of software
- end
Frn_18O
#d 18O/d 16O = aa_l_v * 18O/16O
- start
10 if TK > 273.15 then c = -2.0667e-3 else c = 1.0333e-3
20 aa_l_v = exp(1.137e3/TK^2 - 0.4156/TK + c) # Majoube, 1971 (Clark & Fritz 1998)
30 d18O = aa_l_v * m / kin("Condense") * get(1)
40 put(aa_l_v, 2)
50 save d18O # ...integrate
- end
KINETICS
Condense; -formula H2O 0; m0 55.506e-3
Frn_18O; -formula H2O 0
#m0 0.11129 # d18O = 0 permil. 18O = 2.005e-3 * 16O
m0 0.110177e-3 # d18O = -10 permil.
- steps 6
INCREMENTAL_REACTIONS
REACTION_TEMPERATURE
20- 40 in 61
SOLUTION 1
PRINT
-reset false
USER_GRAPH
- headings frac liquid/ice vapor temp
- axis_titles "Fraction of 18O/16O during Rayleigh distillation" "delta 18O(%vSMOW)" "temp, C"
- axis_scale x_axis 0 1
- axis_scale y_axis -50 0
- start
2 if get(1) = 0 then goto 60
10 vap = (kin("Frn_18O")/kin("Condense")/2.005e-3 - 1)*1e3
#in rain...
20 liq = vap + 1e3*log(get(2))
30 graph_x kin("Condense")/55.506e-3 # ...Fraction of vapor
40 graph_y liq, vap
50 graph_sy TC # ... temp, C
60 end
- end
END

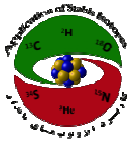
```



```

Title Calculation of 2H/H fractionation during Rayleigh distillation from  $dN_i/dN = \alpha * N_i/N$ 
PHASES
H2O(g); H2O = H2O; log_k 1.506; delta_h -44.03 kJ
RATES
Condense
# Condense 1 g water during cooling from 40 to -20 C
-start
10 P_eq = SR("H2O(g)")
20 n_eq = P_eq * 43.54165 / 0.082057 / TK
30 dH = (m - n_eq) * time
40 save dH # ... integrate
50 put(dH, 1) # store dH in temporary memory
-end
Frn_2H
# d 2H/d H = aa_l_v * 2H/H
-start
10 if TK > 273.15 then c = +52.61e-3 else c = 1.0333e-3
20 aa_l_v = exp(24.84e3/TK^2 - 76.22/TK + c) # Majoube, 1971 (Clark & Fritz 1998)
30 d2H = aa_l_v * m / kin("Condense") * get(1)
40 put(aa_l_v, 2)
50 save d2H # ...integrate
-end
KINETICS
Condense; -formula H2O 0; m0 55.506e-3
Frn_2H; -formula H2O 0
# m0 0.11129 # d2H = 0 permil. 2H = 2.005e-3 * H
m0 0.110177e-3 # d2H = -10 permil.
-steps 6
INCREMENTAL_REACTIONS
REACTION_TEMPERATURE
40 -20 in 61
SOLUTION 1
PRINT
-reset false
USER_GRAPH
-headings frac liquid/ice vapor temp
-axis_titles "Fraction of 2H/H during Rayleigh distillation " "delta 2H(‰ VSMOW)" "temp, C"
-axis_scale x_axis 0 1 0.1
-axis_scale y_axis -250 60 40
-start
2 if get(1) = 0 then goto 60
10 vap = (kin("Frn_2H")/kin("Condense"))/2.005e-3 - 1)*1e3
# in rain...
20 liq = vap + 1e3*log(get(2))
30 graph_x kin("Condense")/55.506e-3 # ...Fraction of vapor
40 graph_y liq, vap
50 graph_sy TC # ... temp, C
60 end
-end
END

```



۳. نتیجه گیری

جدایش ایزوتوپی در اتم های مختلف در طی واکنشی که در آن شرکت می کنند، توسط روش های مختلف تجربی و با استفاده از روابط ریاضی اندازه گیری می شود. در طی این مطالعه، جدایش نسبت ایزوتوپی $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ و $^2\text{H}/\text{H}$ در طی فرایند Rayleigh distillation توسط نرم افزار PHREEQC مدل سازی شده و نشان دهنده این موضوع است که نرخ جدایش ایزوتوپی در این ایزوتوپ ها بستگی شدیدی به میزان تغییر دما و نسبت بخار به مایع دارد به نحوی که ترکیب ایزوتوپی نمونه ها با افزایش دما و نسبت بخار به مایع شروع به غنی شدن می کند.

۴. منابع

- Appelo, C.A.J. (2001). Calculating The Fractionation of Isotopes in Hydrochemical (Transport) Processes with PHREEQC-2. Chapter 27 in Geochemical processes in Soil and Groundwater. Geoproc 2002, Wiley-Weinheim, 383-398.
- Clark, I., & Fritz, P. (1997). Environmental Isotopes in Hydrogeology. CRC Press. ISBN 1-56670-249-6.
- Parkhurst, D. & Appelo, C.A.J. (1999). Users Guide to PHREEQC (Version-2) A Computer Guide Program for Speciation Batch-Reaction, One dimensional Transport and Inverse Geochemical Calculations. U.S. Geological Survey.
- Oneil, J.R. (1968). Hydrogen and Oxygen isotope fractionation between ice and water. Journal of physical chemistry 72, 3683-3684.
- Majoube, M. (1971). Fractionnement en Oxygene-18 et Deuterium entre l'eau et sa vapeur. Journal of chemical physics 197, 1423-1436.
- Mook, W.G. (2001). Environmental isotopes in hydrological cycle (Principles and Applications), Center for Isotope research, Groingen.
- Suzuoki, T. & Kumura, T. (1973). D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ fractionation in ice-water systems. Mass Spectrometry 21, 229-233.
- Urey, H.C. (1947). The thermodynamic properties of isotopic substances. Journal of Chemical Society 51, 562-581.