

А. В. ТРОФИМОВ

КИСЛОРОДНЫЙ ОБМЕН КАРБОНАТОВ

ОБМЕН С ГАЗАМИ O_2 и CO_2

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 25 III 1954)

Способность к обмену отдельных атомных компонентов вещества характеризует прочность его молекул, сохраняемость первичного состава их в разных термодинамических условиях. Только в случае отсутствия или крайне замедленного обмена кислорода с внешней средой первичный изотопный состав его в природных карбонатах может сохраняться существенно неизменным и правильно отражать условия образования их в далеком прошлом. Пригодность и точность изотопного «термометра» Юри для определения температуры осаждения карбонатов в прошлом зависит, в частности, от темпов кислородного обмена у карбонатов.

В более широком аспекте вопрос о заменимости первичных атомных компонентов в минералах при разных условиях связан вообще с пригодностью изотопных данных для характеристики условий генезиса минералов.

Кислородный обмен порошков карбонатов бария, кальция и др. с газами и водными растворами изучался по поведению в условиях опыта изотопа O^{18} , которым обогащались подопытные карбонаты.

Обмен карбонатов, меченных изотопом O^{18} , производился со средой, содержащей кислород в очень большом избытке. Подавляющий избыток кислорода во внешней среде над кислородом карбонатов позволял всегда просто и рационально вычислять глубину кислородного обмена α в процентах от максимально возможного полного обмена.

В случае карбонатов следует различать схематично два типа обменного взаимодействия:

1) Обмен атомный, обусловленный взаимодействием молекул или атомов двух реагирующих соединений. Эта форма обмена имеет место, повидимому, почти в чистом виде при взаимодействии карбонатов с кислородсодержащими газами при температуре повышенной, но не превышающей порога тепловой ионизации молекул.

2) Обмен в водной среде, когда, помимо возможного взаимодействия между молекулами и атомами, существует еще взаимодействие карбонатов с ионами раствора. Это — ионный тип гетерогенного обмена кислорода карбонатов.

Опыты показали, что эти два типа кислородного обмена карбонатов имеют общие черты в кинетике процесса обмена, но резко различаются по энергии активации их. Газовый атомный обмен, например, заметно активируется только при повышенной температуре, во всяком случае выше 300° . Ионный обмен активируется и может наблюдаться и при обычной температуре земной поверхности.

Для опытов были приготовлены меченые карбонаты $BaCO_3^*$, $CaCO_3^*$ и Na_2CO_3 с отношением O^{18}/O^{16} от 0,35 до 1%. Меченая сода $Na_2CO_3^*$

получалась непосредственно из воды, обогащенной O^{18} путем полного обмена этой воды с обычной содой (20 мин. при 100°) и последующей отгонки воды.

Карбонат $CaCO_3^*$ получался при быстром осаждении на холоду свежего раствора $Na_2CO_3^*$ раствором $CaCl_2$. Этот же способ был бы наилучшим для получения меченого $BaCO_3^*$, но опыты проводились с препаратом, полученным при поглощении меченой CO_2^* раствором обычного барита ($\sim 0,2$ м). Такой способ препарации давал содержание O^{18} в карбонате на $1/3$ меньше, чем первый.

Газовый обмен производился с кислородом и углекислотой, получаемыми из баллонов. Небольшая проба сухого карбоната (около 50 мг), меченого O^{18} , в платиновой лодочке вводилась в кварцевую трубку, помещенную в электрическую печь с регулируемой температурой. Во время опыта через кварцевую трубку навстречу вдвигаемой навеске карбоната непрерывно протекала струя соответствующего газа, высушенного над P_2O_5 , со скоростью от 1 до 3 л в час. Баллонная CO_2 освобождалась от небольшой примеси кислорода при помощи накаливаемой меди.

Нагревая пробу карбоната в кварцевой трубке до заданной температуры и меняя длительность опыта (от 3 до 1100 мин.), легко было получать данные по кинетике обмена карбонатов при любой температуре.

Для определения глубины обмена производился масс-спектральный анализ кислорода углекислоты, выделенной из карбонатов фосфорной кислотой.

Глубина обмена в процентах от полного вычислялась по формуле

$$\alpha = \frac{100}{q_2 - q_1} (q_2 - q), \quad (1)$$

где q_2 , q_1 и q — отношение «кислородных» пиков масс 46 и 44 для CO_2 , выделенной, соответственно, из исходного обогащенного карбоната (q_2), из полностью обмененного (нормального) карбоната (q_1) и из анализируемой пробы карбоната (q).

Обменная доступность (или активность) кислорода твердых карбонатов неоднородна и резко убывает с глубиной обмена. Поэтому газовый обмен кислорода протекает во всех случаях с затухающей скоростью. Для каждой температуры наблюдается практический «потолок» обмена.

Кинетика процесса хорошо описывается общим уравнением изотермы

$$\alpha = k \lg \frac{t+a}{a}, \quad (2)$$

которое для значений времени $t \gg a$ дает линейную связь между обменом и логарифмом времени

$$\alpha = k \lg t - c. \quad (3)$$

Из рис. 1 и 2 видно, что такая линейная зависимость соблюдается практически для всех опытных данных.

Эти кинетические уравнения кислородного обмена карбонатов формально совпадают с закономерностями кинетики адсорбции на равномерно неоднородной поверхности, обнаруженные Я. Б. Зельдовичем и проанализированные подробно С. З. Рогинским (1). Чисто поверхностный процесс заполнения неоднородной поверхности при активированной адсорбции описывается теми же уравнениями, как и преимущественно объемный процесс замещения кислорода в карбонатной решетке, при обмене, когда обменная доступность его зонально убывает с глубиной.

Подобная же закономерность наблюдалась С. М. Корпачевой и А. М. Розеном (2) при кислородном обмене каталитически активных окислов с водяным паром; возможно, что она вообще характерна для гетерогенного процесса обмена атомов.

Обмен карбонатов с газами CO_2 и O_2 при высокой температуре практически не зависит от примеси водяного пара к этим газам. Опыты, проведенные при $t > 400^\circ$ с сухими газами и с увлажненными до насыщения при 20° , дали совпадающие результаты. В этом существенное отличие газового обмена от ионного, который вовсе не идет в отсутствие влаги (3).

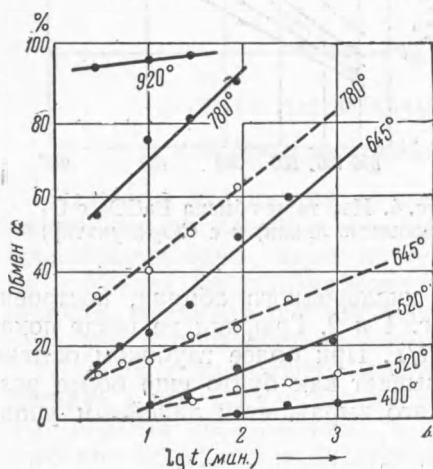


Рис. 1. Кинетика обмена BaCO_3 с O_2 (сплошные линии) и с CO_2 (пунктирные линии)

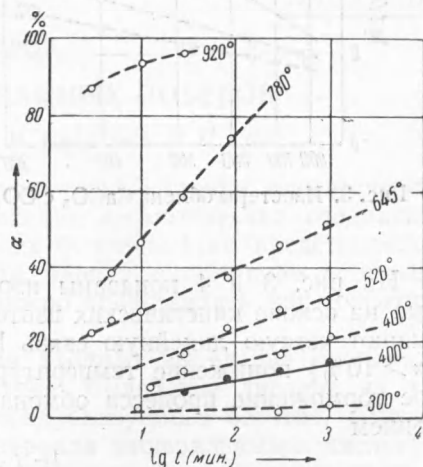


Рис. 2. Кинетика обмена CaCO_3 с O_2 (сплошные линии) и с CO_2 (пунктирные линии)

У наиболее прочных карбонатов BaCO_3 и Na_2CO_3 кислородный обмен с газами ясно заметен при $t \approx 500^\circ$. Процесс начинает активироваться при 400° и протекает одинаково для обоих карбонатов до $t = 700^\circ$. При 920° сода быстро разлагается.

Для обоих карбонатных порошков обмен с газообразным O_2 идет легче, чем с CO_2 . Следовательно, механизм обмена этих карбонатов связан не столько с тепловой диссоциацией их на CO_2 и соответствующую окись, сколько с общим расшатыванием кислородных связей в молекуле и с интенсивностью диффузии газа в решетку карбоната.

Гораздо легче диссоциирующий при нагревании карбонат кальция, наоборот, легче обменивается кислородом с CO_2 , чем с O_2 ; в этом случае, видимо, включается и диссоциационный механизм обмена по реакции $\text{CaCO}_3 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{CO}_2$. Температура активации газового обмена для CaCO_3 ниже, чем для BaCO_3 , — весьма слабый обмен (2—3%) наблюдался при $t \approx 300^\circ$.

Одиночные опыты с окси-карбонатом магния показали интенсивный обмен этой соли с CO_2 при 400° ($\alpha = 40\%$ за 30 мин. обмена). При 520° происходит распад карбоната магния даже в токе CO_2 .

Таким образом, термическая устойчивость и прочность кислородных связей последовательно убывают в ряду карбонатов Ba, Na, Ca, Mg.

По изложенным данным можно приблизительно оценить вероятность геологической сохранности кислорода природных карбонатов от этой формы обмена.

Для соответствующей экстраполяции в глубину времени наиболее пригодны кинетические изостеры обмена, т. е. кривые, показывающие зависимость продолжительности обмена от температуры. Кинетические изостеры процессов адсорбции и диффузии обычно представляются

прямыми, если их построить в координатах логарифма времени ($\lg t$) и обратной абсолютной температуры ($1/T$). Поэтому экстраполяция их в область низких температур или больших значений времени проста и закономерна.

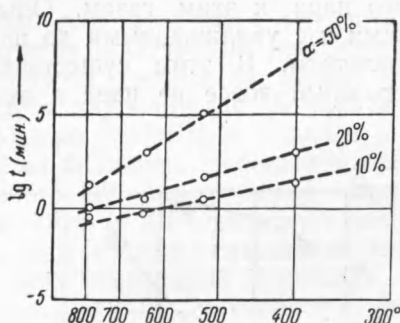


Рис. 3. Изостеры обмена CaCO_3 с CO_2

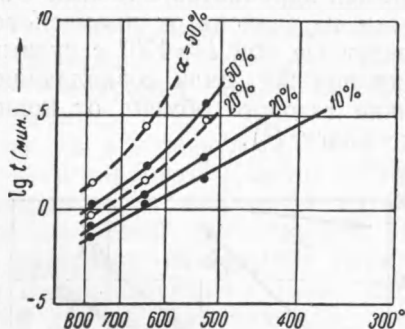


Рис. 4. Изостеры обмена BaCO_3 с O_2 (сплошные линии) и с CO_2 (пунктир)

На рис. 3 и 4 показаны изостеры кислородного обмена, построенные на основе кинетических изотерм рис. 1 и 2. Графики не везде показывают четкую линейную связь $\lg t$ и $1/T$. При более глубоком обмене ($\alpha > 10\%$) понижение температуры вызывает как будто еще более резкое торможение процесса обмена, чем это выражается линейным уравнением

$$\lg t = k/T + C.$$

Для обмена порошка BaCO_3 с O_2 и CO_2 линейная экстраполяция изостеры 10% обмена к 25° дает время обмена порядка 10^{15} лет. При 100% обмен на 10% потребует времени не меньше 10^{10} лет.

В случае обмена порошка CaCO_3 с CO_2 (рис. 3) наклон изостер, а следовательно, энергия активации газового обмена, вдвое меньше, чем для BaCO_3 . Обмен CaCO_3 поэтому идет гораздо энергичнее: 10% обмен при 25° возможен через 10^4 лет, 20% обмен потребует время порядка 10^8 лет или более.

Таким образом, карбонат бария даже в форме тонкого порошка оказывается геологически вполне устойчивым против газовой формы обмена и значительно превосходит в этом отношении устойчивость порошка CaCO_3 .

Опыты показали, что при ионном обмене — в водной среде — поведение этих двух карбонатов изменяется: обмен с кислородом воды при всех условиях идет гораздо интенсивнее у BaCO_3 , чем у CaCO_3 , обеспечивая относительно высокую сохранность кислорода в природных карбонатах извести.

Время, потребное для заданной глубины обмена, теоретически будет возрастать пропорционально квадрату линейных размеров кристаллов карбоната. Поэтому обмен природных крупнозернистых карбонатов (мел, известняки) должен идти в десятки или сотни раз медленнее, чем обмен изученных тонких порошков осажденных препаратов.

Институт геохимии и аналитической химии
им В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
29 VI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. З. Рогинский. Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, М.—Л., 1948. ² С. М. Корпачева, А. М. Розен, ДАН, 75, 55 (1950).
³ W. D. Armstrong, J. Schubert, Science, 106, 403 (1947).