

А. В. ТРОФИМОВ

ОБМЕН И ГЕОЛОГИЧЕСКАЯ СОХРАННОСТЬ КИСЛОРОДА ТВЕРДЫХ КАРБОНАТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 29 VI 1954)

В предыдущей работе ⁽¹⁾ были изложены экспериментальные данные и основные закономерности кислородного обмена карбонатов с газами. В ней было показано, что обмен твердых карбонатов с сухими газами O_2 и CO_2 активизируется только при повышенной температуре, причем температурный порог обмена для карбонатов разных катионов различен.

Процесс обмена твердых карбонатов с газами затухает со временем, по мере углубления его в решетку кристаллов. Относительная скорость процесса убывает пропорционально времени. Кинетика газового обмена почти на всем протяжении процесса хорошо описывается приближенным уравнением изотермы

$$\alpha = k \lg t - C, \quad (1)$$

где α — полнота обмена в %, t — время, k и C — постоянные, зависящие от объектов и условий опыта.

Обмен другого — ионного типа, идущий в водной среде, представляет не меньший интерес для правильной оценки геохимического поведения кислорода и его сохранности в природных карбонатах.

Излагаемые ниже наблюдения над кислородным обменом твердых карбонатов ионного типа были проведены с теми же образцами (порошков) осажденных $BaCO_3^*$ и $CaCO_3^*$ обогащенными изотопом O^{18} , которые служили для опытов с газовым обменом ⁽¹⁾. Кроме того, было проведено несколько серий опытов по обмену природного мела (подмосковного) с меченой водой H_2O^* , содержавшей до 1% O^{18} . Изучалась зависимость обмена карбонатов от температуры и состава водных растворов. Методика масс-спектрального контроля (определения отношения O^{18}/O^{16}) и вычисления глубины обмена α была прежней ⁽¹⁾.

1. Обмен с влажной CO_2 . В длительном опыте (212 суток) была прослежена кинетика своеобразного случая обмена, идущего при низкой температуре между порошком карбоната и влажной CO_2 . Этот случай кислородного обмена вполне аналогичен углеродному обмену $BaCO_3^*$ с влажной CO_2 , описанному в литературе ^(2, 3); оба управляются одним и тем же ионным механизмом обмена ⁽²⁾, связанным с гидратацией CO_2 и последующей ионизацией H_2CO_3 в воде, адсорбированной на поверхности порошка карбоната. Ионный характер этого обмена доказывается тем, что в совершенно сухой CO_2 (высушенной P_2O_5) ни углеродный, ни кислородный обмен не идут, так же как они не идут во влажной атмосфере, лишенной CO_2 .

Основной опыт обмена проводился при $20^\circ \pm 5^\circ$ в большом 5-литровом вакуумном эксикаторе, куда помещалась в открытом стаканчике навеска порошка карбоната (0,3—0,5 г). Эксикатор откачивался и заполнялся CO_2 — газом, увлажненным путем пропускания через воду. Через заданные сроки из эксикатора брались пробы карбоната (по 30—50 мг) для масс-спектрального определения обмена; углекислота при этом каждый раз обновлялась.

Выявилась резкая разница между разными карбонатами. Конечный обмен α за 212 дней опыта, выраженный в процентах от возможного полного, в 4 изученных карбонатах был:

Карбонаты. . . .	CaCO_3^*	BaCO_3^*	Na_2CO_3^*	$\text{MgCO}_3^* \cdot x \text{MgO}$
Обмен α , %	≤ 1	19	71	70

Только карбонат кальция оказался практически не затронутым этим обменом. Гораздо более устойчивый в отношении «безионного» газового обмена (1) карбонат бария заметно обменивается с CO_2 .

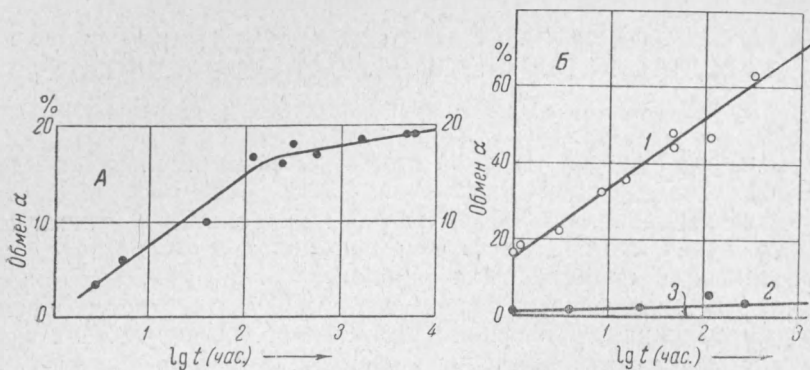


Рис. 1. А — кинетика обмена BaCO_3 [с влажной CO_2 при $\sim 20^\circ$. Б — кинетика обмена BaCO_3 (1) и мела (2 — фракция $< 0,25$ мм, 3 — 2—3 мм) с 5% раствором NaHCO_3 при 100°

Кинетика кислородного обмена BaCO_3 показана на рис. 1 А в координатах α и $\lg t$. Процесс обмена затормаживается столь резко, что уже через 5 суток достигает практического «потолка» в 18—19%.

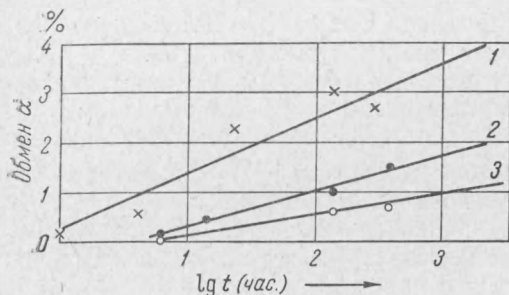


Рис. 2. Изотермы обмена мела (фракция $< 0,25$ мм) с растворами при 100° . 1 — 5% NaHCO_3 ; 2 — 0,01 н HCl ; 3 — вода

Обмен с растворами. Ионный обмен карбоната BaCO_3 с влажной CO_2 , переносимый ничтожным количеством адсорбированной влаги, не уступает по интенсивности обмену BaCO_3 с 40-кратным избытком раствора NaHCO_3 : за 228 суток обмен BaCO_3 с 5% раствором NaHCO_3 при $\sim 20^\circ$ достиг $\alpha = 14,5\%$.

Свежеосажденный BaCO_3^* обменивается с тем же раствором обычного NaHCO_3 значительно легче, чем осадок BaCO_3^* , долго стоявший в избытке $\text{Ba}(\text{OH})_2$, или чем высушенный карбонат; но в присутствии едкой щелочи даже свежеосажденный карбонат бария сохраняется неограниченно долго без всякого ощутимого обмена (за 210 дней опыта $\alpha \approx 0$).

Подопытный природный CaCO_3 — мел растирался в ступке и рассевался на фракции разной крупности; в большинстве опытов применялась фракция с диаметром зерен $< 0,25$ мм. Взаимодействующие компоненты обмена смешивались в весовых отношениях 2 : 0,05 для BaCO_3 или 2 : 0,1 для мела и в маленьких пробирках, плотно закрытых или запаянных, выдерживались при заданной температуре заданное время. После обмена пробы карбонатов отфильтровывались и отмывались от избытка раствора, быстро высушивались при 110° и анализировались в масс-спектрометре.

О сравнительной обменной активности разных растворов можно

судить по данным табл. 1, полученным при 17-суточном опыте с мелом (диаметр зерен $< 0,25$ мм), проведенном при 100° .

Кинетика этого обмена лучше всего описывается тем же приближенным уравнением (1), как и кинетика чисто газового обмена. Полученные данные показаны в виде кинетических изотерм на графиках 1 Б и 2; линейная связь между обменом α и $\lg t$ в пределах длительности опыта (17 суток) очевидна*.

По сравнению с карбонатом бария природный CaCO_3 — мел — весьма устойчив в отношении ионного обмена с водой. За 7 мес. опыта при 20° с крупной фракцией мела (2—3 мм) в тяжелой воде H_2O^* даже с примесью 0,01 н HCl не было заметно доказанного обмена ($\alpha \ll 1\%$). При тех же условиях мелкая фракция мела ($< 0,25$ мм) обменяла $\sim 1,3\%$ кислорода; примесь HCl (до 0,01 н) в H_2O^* увеличила α до 2%. Добавка к H_2O^* капли 0,1 н $\text{Ba}(\text{OH})_2$ всегда сводила обмен к нулю.

Влияние на обмен температуры свыше 100° прослежено в опытах с запаянными стеклянными трубками, которые выдерживались 3 часа в трубчатой печи при температурах 200, 250 и 300° . При 300° , трубки, содержащие раствор NaHCO_3 , не выдерживали давления и взрывались. Стекло заметно корродировалось и становилось непрозрачным при опытах с этим раствором. Обмен мела был очень слабым даже в этих условиях, как видно из табл. 2.

Обмен BaCO_3 в этой серии опытов показан на рис. 3.

Ионный обмен кислорода у мела и CaCO_3 , даже при 100° , ограничивается, повидимому, очень тонкой поверхностной зоной кристаллов карбоната. Поэтому значительного эффекта такого обмена можно ожидать только для очень тонких механических фракций CaCO_3 . Ощутимый обмен ($\alpha \approx 6\%$) с наиболее агрессивным раствором NaHCO_3 наблюдался при 100° только для самой тонкой фракции мела с диаметром зерен $< 0,02$ мм за 17 суток (см. рис. 4).

Таким образом, даже такая пористая форма природных карбонатов кальция, как мел, практически не обменивается кислородом с водными растворами, если мел не подвергся механическому размельчению. Мел, растертый до $< 0,25$ мм, обнаруживает обмен, но столь слабый, что трудно экспериментально учесть кинетику его. Можно лишь по аналогии принять, что она описывается той же формулой (1), которой удовлетворяет изотерма обмена BaCO_3 .

О геологической неизменности кислорода карбонатов трудно сделать вполне обоснованные количественные выводы. Весьма условную оценку сохранности кислорода можно получить, сделав недоказуемое допущение, что наблюдаемый закон гиперболического торможения

* Обмен растворенных карбонатов идет без торможения с постоянной относительной скоростью и описывается кинетической изотермой реакции 1-го порядка. При нормальной температуре он практически завершается за несколько суток, при 100° — за несколько минут⁽⁵⁾.

Таблица 1

Раствор	Обмен, %
H_2O^* кипяченая	0,7
0,01 н HCl в H_2O^* . . .	1,5
5% NaHCO_3 в кипяч.	
H_2O^*	3
5% Na_2CO_3 в кипяч.	
H_2O^*	4
0,002 н $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в кипяч. H_2O^*	0

Таблица 2

Кислородный обмен мела с растворами

Т-ра обмена в $^\circ\text{C}$	Фракция мела $< 0,25$ мм			Фракция мела 1,5—2,5 мм	
	0,002 н $\text{Ba}(\text{OH})_2$	0,01 н HCl	5% NaHCO_3	0,01 н HCl	5% NaHCO_3
100	0	0	0,5	0	0
200	0	—	2,5	0	0,2
250	0	—	6,0	—	1,5
300	0	1,5	—	0,3	—

скорости обмена $\omega \approx d\alpha/dt = k/t$, а следовательно, и уравнение (1) кинетической изотермы обмена соблюдается и при геологической длительности опыта. Тогда путем графической экстраполяции изотерм рис. 2 можно

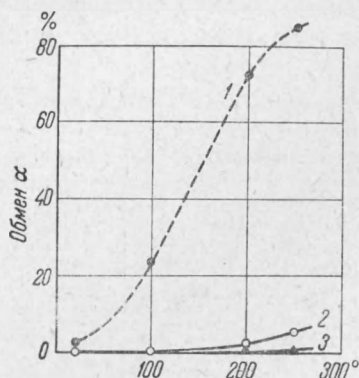


Рис. 3. Изохроны обмена BaCO_3 (1) и мела (2) — фракция $< 0,25$ мм, 3 — 1,5—2,5 мм с 5% раствором NaHCO_3 . Продолжительность опыта 3 часа

очень грубо оценить порядок времени, необходимый для заданного обмена размельченного мела фракции $< 0,25$ мм. Обмен за 10^6 лет, найденный таким способом для $t \approx 20^\circ$, оказывается равным $\alpha \approx 13\%$, а за 10^9 лет $\alpha \approx 15\%$ в растворе NaHCO_3 ; в чистой воде соответственные значения втрое меньше.

Линейная экстраполяция изотерм обмена при 100° (рис. 1 Б и 2) приводит к выводу, что обмен мела с водой за 10^3 лет будет около $\alpha \approx 10\%$, а за 10^9 лет не превысит 20% . При тех же условиях опыта обмен карбоната бария закончится полностью в течение 1 года. Эти условные цифры «геологического» обмена кислорода, не претендуя на точность, говорят о чрезвычайно высокой устойчивости природных карбонатов кальция против ионного механизма кислородного обмена.

Резкое различие между карбонатами BaCO_3 и CaCO_3 в этом отношении, возможно обязано различию в подвижностях ионов CO_3^{--} в их кристаллических решетках, а не только различию в удельной поверхности порошков. Ранее было показано ⁽¹⁾, что в отношении чисто газового «температурного» обмена поведение этих же самых образцов карбонатов прямо противоположно: бариевый карбонат гораздо более устойчив против газового обмена, чем карбонат кальция.

В природных условиях основное значение, повидимому, имеет ионная низкотемпературная форма обмена, так как карбонатные породы образуются и сохраняются нормально в водной среде. Поэтому можно считать, что сохранность первичного кислорода кальциевых карбонатов мог бы угрожать лишь ионный обмен, против которого они как раз чрезвычайно устойчивы. Таким образом, вероятность геологической сохранности кислорода в известковых карбонатах от чисто обменных искажений можно обоснованно считать весьма высокой. По мере укрупнения кристаллов кальцита вероятность эта будет резко возрастать — пропорционально квадрату линейных размеров кристалла.

Изложенные опытные данные вполне подтверждают теоретические подсчеты и выводы Юри ⁽⁴⁾ об обменной устойчивости кислорода в кальцитах.

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

Поступило
10 II 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. В. Трофимов, ДАН, 26, № 2, 335 (1954). ² W. D. Armstrong, I. Schubert, Science, 106, 403 (1947). ³ G. Samos, ibid., 110, 663 (1949). ⁴ H. C. Urey, H. A. Loewenstam et al., Bull. Geol. Soc. Am., 62, 399 (1951). ⁵ А. В. Трофимов, Журн. аналит. хим., 8, 353 (1953).