

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. И. ДОНЦОВА

**ОБМЕН ИЗОТОПАМИ КИСЛОРОДА МЕЖДУ ПРИРОДНЫМ SiO_2
И УГЛЕКИСЛОТОЙ**

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 3 III 1954)

В течение последнего времени был проведен ряд определений изотопного состава кислорода различных минералов осадочного и контактного происхождения (¹⁻⁴), показавший некоторую разницу в изотопном составе их кислорода и позволивший в связи с этим судить об их генезисе.

Однако для более полного представления о геохимической миграции изотопов кислорода и масштабе этих процессов на земле необходимо точное знание изотопного состава кислорода, входящего в первичные каменные породы — силикаты и алюмосиликаты, составляющие основу литосферы и подвижности их кислорода.

В настоящей работе делается попытка изучить при помощи метода изотопного обмена подвижность кислорода, входящего в состав силикатов.

Изучались кристаллический кварц и коллоид $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$ — диатомит (Груз.ССР, Ахалцхский район, Киссатиби). Обменивающимся агентом служил углекислый газ, обогащенный O^{18} . Обмен проводился в статических условиях при разных температурах и различном времени соприкосновения реагирующих веществ. При проведении опытов с диатомитом соотношение CO_2 и SiO_2 было взято таким, чтобы отношение количеств кислорода в CO_2 и в SiO_2 было равно 1:10, 1:5 и 1:2. При проведении опытов с кварцем это отношение было выбрано 1:5. Перед опытами в течение 3 час. в вакууме производилось обезвоживание навески диатомита при 600°, а кварца — при 800°. Точность определения температуры ($\pm 10^\circ$) лимитировала точность всего эксперимента, которая равнялась, в среднем, 2%.

Изотопный анализ CO_2 производился в масс-спектрометре, построенном А. В. Трофимовым (⁵). Измерялось отношение величин пиков масс 46 и 45, которые отвечают массам молекул $\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{18}$, $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$ и $\text{C}^{12}\text{O}^{16}\text{O}^{17}$. Средняя относительная точность определения отношения $\text{CO}_2^{46}:\text{CO}_2^{45}$ равна 0,4%. Стандартом для сравнения служила исходная обогащенная тяжелым изотопом кислорода углекислота. Процент обмена находился по серии номограмм, вычисленных для каждого отношения $\text{O}_{2\text{CO}_2}:\text{O}_{2\text{SiO}_2}$.

Полученные в настоящей работе экспериментальные данные представлены на рис. 1 и 2. Их рассмотрение позволяет сделать следующие заключения.

1. Обмен изотопами кислорода диатомита и кварца с CO_2 во времени протекает с затухающей интенсивностью. Ход этого процесса, как

следует из анализа полученных нами данных, удовлетворительно описывается уравнением

$$\alpha = p \lg \frac{\tau + a}{a},$$

которое, как известно (6), выражает закономерности, характеризующие самотормозящийся адсорбционный процесс. Здесь α — процент обмена, τ — продолжительность обмена, а p и a — характерные для выбранных условий опыта константы. В этом отношении результаты наших опы-

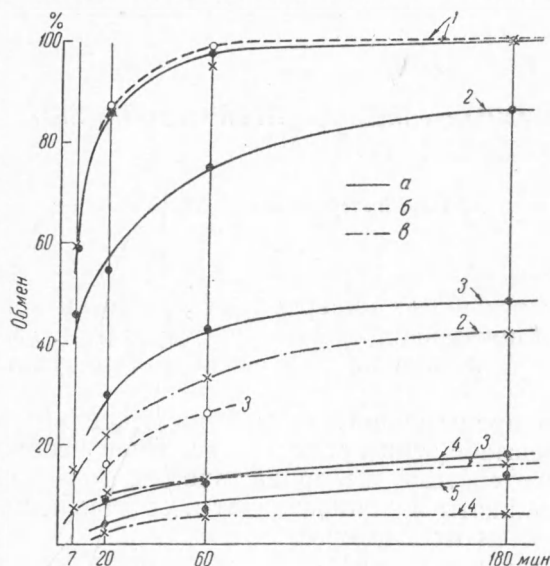


Рис. 1. Изотермы обмена изотопами кислорода между диатомитом и CO_2 с отношением $\text{O}_{2\text{CO}_2} : \text{O}_{2\text{SiO}_2}$ равным 1:10 (а), 1:5 (б) и 1:2 (в). 1 — 700° , 2 — 600° , 3 — 500° , 4 — 400° , 5 — 300°

7—12 относятся к обмену в мелкодисперсном природном диатомите; прямые 7, 8 и 9 отвечают отношению $\text{O}_{2\text{CO}_2} : \text{O}_{2\text{SiO}_2}$, равному 1:2, остальные 1:10.

Рассмотрение графиков, представленных на рис. 3, позволяет сделать следующие выводы.

а) Между величинами $\lg \alpha$ и $1/T$ при обмене кислорода минерала с CO_2 в достаточно широкой области изменения температур наблюдается линейная зависимость.

б) Для каждого минерала в заданном температурном интервале и при данном отношении реагирующих веществ угловой коэффициент прямых $\lg \alpha = f(1/T)$ остается постоянным для всех изохрон вне зависимости от степени дисперсности минерала.

в) При рассмотрении всей области температур, в пределах которых происходит обмен кислорода минерала с CO_2 , четко выделяются две области**, характеризующиеся двумя отличными друг от друга значениями углового коэффициента прямых $\lg \alpha = f(1/T) - n_1$ и n_2 . В каждом минерале $n_2 < n_1$.

* Эта величина пропорциональна константе равновесия обменной реакции.

** В случае опытов с диатомитом при отношении $\text{O}_{2\text{CO}_2} : \text{O}_{2\text{SiO}_2} = 1:2$ (прямые 7—9) не было получено экспериментальных данных, характеризующих обмен при температурах меньших чем 450° .

г) При обмене в диатомите при изменении отношения реагирующих веществ в больших пределах (1:2 — 1:10) наблюдается некоторое изменение наклона прямых $\lg \alpha = f(1/T)$, характерного для высоко-температурной области обмена минерала. При этом $n_{1:2} > n_{1:10}$.

д) Сопоставление угловых коэффициентов прямых $\lg \alpha = f(1/T)$ в кварце и диатомите, соответственно, для «высоко-температурной» и «низко-температурной» областей обмена позволяет в пределах точности эксперимента установить тождество этих величин. При сравнении величин n_1 для кварца и диатомита лучшее согласие величин коэффициентов наблюдается для случая обмена диатомита с CO_2 при отношении $\text{O}_2\text{CO}_2 : \text{O}_2\text{SiO}_2 = 1:2$.

Вышеизложенное делает вероятным допущение, что обмен изотопами кислорода минерала с кислородом газообразного агента CO_2 не представляет собой единого процесса, а может рассматриваться как сложный процесс, протекающий по-разному в области низких и высоких температур. Можно, повидимому, говорить даже о двух слагающих его более простых процессах обмена, протекающих с разными энергиями и интенсивностью при низких (для каждого данного объекта) и относительно более

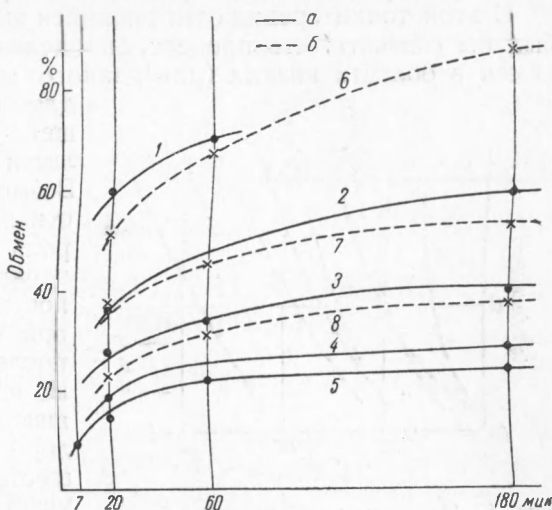


Рис. 2. Изотермы обмена изотопами кислорода между кварцем и CO_2 с отношением $\text{O}_2\text{CO}_2 : \text{O}_2\text{SiO}_2 = 1:5$. Дисперсность: a — 12 μ , b — 4 μ . 1 — 1380°, 2 — 1200°, 3 — 1100°, 4 — 900°, 5 — 800°, 6 — 1100°, 7 — 1000°, 8 — 800°

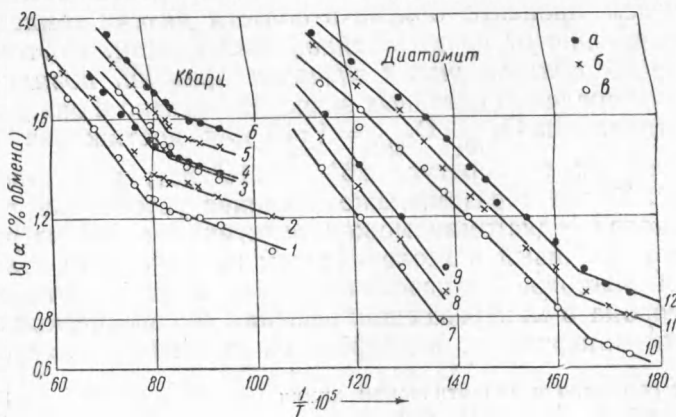


Рис. 3. Зависимость логарифма процента обмена кислорода диатомита от температуры. a — обмен за 180 мин., b — за 60 мин., b — за 20 мин.

высоких температурах. Известным обоснованием такой трактовки экспериментальных кривых рис. 3 может служить то обстоятельство, что логарифм величины константы равновесия реакции изотопного обмена (пропорциональной проценту обмена) в первом приближении

должен быть связан с величиной $1/T$ соотношением

$$\lg K = A - \frac{E}{kT},$$

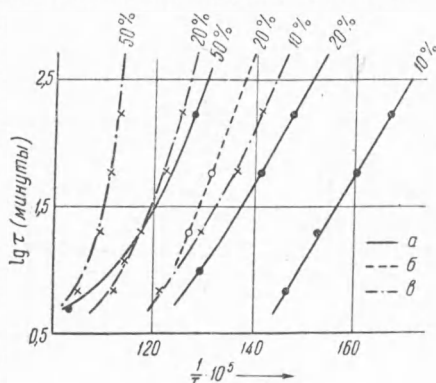
где E — энергетическая характеристика процесса.

С этой точки зрения отмечавшийся выше факт, что $n_2 < n_1$, должен был бы означать, что процесс, определяющий в основном кислородный обмен в области низких (для данного минерала) температур, требует

для своего осуществления меньшей энергии, чем таковой в области более высоких температур. Возможно, что при обмене в области низких температур решающую роль играет обмен кислорода минерала, содержащегося в поверхностных его слоях, в то время как при более высоких температурах после того как возможности обмена на поверхности исчерпываются решающую роль в обмене играет кислород, находящийся в объеме вещества, требующий для своего участия дополнительной затраты энергии на диффузию.

3. Полученные данные позволяют сделать некоторые заключения относительно устойчивости изученных минералов по отношению

Рис. 4. Изостеры кислородного обмена в диатомите. a — обмен между диатомитом и CO_2 с отношением $\text{O}_{2\text{CO}_2} : \text{O}_{2\text{SiO}_2} = 1:10$; b — $1:5$; c — $1:2$



к гетерогенному обмену с газами в геологическом времени. Для этого можно использовать метод экстраполяции изостер обмена к области низких температур. Изостеры для изотопного обмена кислорода в наиболее легко обмениваемомся из изученных минералов — диатомите представлены на рис. 4. Как видно, линейная зависимость $\lg(\tau)_\alpha = \text{const}$ от $1/T$ наблюдается лишь в области малых процентов обмена ($\alpha < 20\%$). При большем проценте обмена в области низких температур наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости. Поэтому экстраполированные по прямым рис. 4 значения времени, повидимому, являются нижним пределом истинных значений, однако и они очень велики. Так, при отношении $\text{O}_{2\text{CO}_2} : \text{O}_{2\text{SiO}_2} = 1:10$ для достижения 10% обмена в диатомите при температуре 25° $\tau \cong 10^9$ лет; при отношении $1:2$ $\tau \cong 10^{13}$ лет. Таким образом, даже наименее устойчивый в отношении обмена минерал — диатомит может практически рассматриваться как достаточно устойчивый в геологическом времени. Это является доказательством возможности использования данных о соотношениях изотопов кислорода в минералах для решения геохимических задач, если, конечно, эти минералы не подвергались вторичным изменениям.

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

Поступило
24 XI 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. H. Hale, C. Nochanadel, J. Am. Chem. Soc., **62**, 3252 (1940).
- ² А. П. Виноградов, Е. И. Донцова, ДАН, **56**, № 4, 391 (1947). ³ Е. И. Донцова, ДАН, **63**, № 3, 305 (1948). ⁴ Е. И. Донцова, ДАН, **71**, № 5, 905 (1950).
- ⁵ А. В. Трофимов, ДАН, **66**, № 2, 181 (1949). ⁶ С. З. Рогинский, Адсорбция и катализ на неоднородных поверхностях, Изд. АН СССР, М.—Л., 1948. ⁷ С. М. Карпачева, А. И. Розен, ДАН, **68**, № 6, 1057 (1949).