Доклады Академии Наук СССГ
1954. Том XCIX. № 4

ГЕОХИМИЯ

Р. В. ТЕЙС

ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ КРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ВОД

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 28 IX 1954)

Бо́льшая часть работ, связанных с исследованием изотопного состава кристаллизационной воды, была посвящена вопросу о влиянии дейтерия на различные свойства кристаллогидратов. Концентрация изотопа O^{18} в кристаллизационной воде твердых кристаллогидратов не исследовалась. Лишь в 1953 г. была измерена при помощи прецизионного масс-спектрометра концентрация этого изотопа в кристаллизационной воде некоторых минералов [1].

Вопрос об изотопном составе кислорода кристаллизационной воды минералов имеет практический интерес для изотопной палеотермометрии.

Для исследования брались и бескислотные соли, и содержащие кислород с различной способностью их кислорода к обмену, а именно: $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ и $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$. Кристаллизация солей была основана на изменении растворимости с температурой. Обезвоженные соли кристаллизировались из проб воды с различным содержанием изотопа O^{18}. Сульфат кальция медленно осаждался сливанием разбавленных растворов хлористого кальция и сернокислого натрия. Каждый раз проверялось количество кристаллизационной воды в кристаллогидрате. Кристаллизационная вода отгонялась в вакууме при нагревании, собиралась в пробирке, погруженной в жидкий азот, а затем еще раз перегонялась в вакууме для очистки от следов соли. Изотопный состав кислорода полученной воды определялся в масс-спектрометре типа Нира по методу, предложенному А. В. Трофимовым [2]. Для кристаллизационной воды $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ определялся также изотопный состав водорода кристаллизационной воды. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1, где по оси абсцисс нанесены концентрации O^{18} в исходной воде, а по оси ординат величина коэффициента фракционирования при кристаллизации.

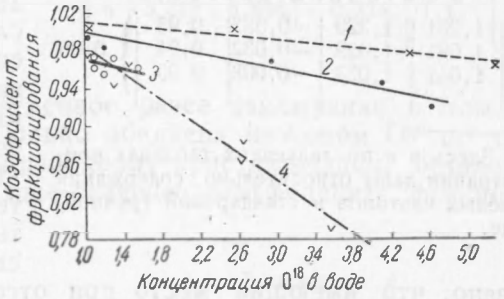


Рис. 1. *1* — $Na_2Co_3 \cdot 10H_2O$; *2* — $BaCl_2 \cdot 2H_2O$; *3* — $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$; *4* — $CaSO_4 \cdot 2H_2O$

Из табл. 1 видно, что концентрация O^{18} в кристаллизационной воде оказывается меньше концентраций его в исходной. Дейтерий, наоборот, концентрируется в воде кристаллогидрата. Полнота отгонки воды проверялась. Были также измерены концентрации O^{18} и D в маточных растворах. Из таблицы видно, что в маточном растворе наблюдается скопление O^{18} и уменьшение концентрации D.

Таблица 1

№	Концентр. тяжелого изотопа в исходн. воде*	Концентр. тяжелого изотопа в кристаллизац. воде*	Разность концентр. O^{18} в кристаллизац. и исходн. воде	Коэффиц. фракционирования	Средн. коэффиц. фракционирования
а) Изотопный состав кислорода кристаллизационной воды					
1	1,468	1,434	—0,034	0,96	0,96
2	1,291	1,261	—0,030	0,97	
3	1,102	1,078	—0,024	0,955	
4	1,075	1,054	—0,021	0,96	
5	1,041	1,021	—0,020	0,97	
б) Изотопный состав кислорода маточного раствора					
1	1,468	1,499	+0,031	1,02	1,03
3	1,102	1,116	+0,014	1,03	
5	1,041	1,050	+0,009	1,04	
в) Изотопный состав водорода кристаллизационной воды					
1	1,261	1,279	+0,018	1,00	1,03
2	1,204	1,227	+0,023	1,05	
3	1,091	1,110	+0,019	1,03	
г) Изотопный состав водорода в маточном растворе					
1	1,261	1,229	—0,032	0,98	0,96
2	1,091	1,059	—0,032	0,94	
3	1,041	1,033	—0,008	0,95	

* Здесь и в последующих таблицах концентрации даны относительно содержания тяжелых изотопов в стандартной (речной) воде.

Таблица 2

№	Концентр. O^{18} в исходн. воде	Концентр. O^{18} в кристаллизац. воде	Разность концентр. O^{18} в кристаллизац. и исходн. воде	Коэффиц. фракционирования	Средн. коэффиц. фракционирования
Гипс					
1	1,000	0,974	—0,026	0,97	0,96 / 0,94
2	1,180	1,157	—0,027	0,98	
3	1,285	1,211	—0,074	0,94	
4	1,436	1,388	—0,048	0,96	
5	2,608	2,250	—0,358	0,86	
6	2,671	2,341	—0,330	0,88	
7	3,568	2,807	—0,716	0,79	
$BaCl_2 \cdot 2H_2O$					
1	1,000	0,993	—0,007	0,99	0,96
2	1,890	1,867	—0,023	0,98	
3	2,935	2,873	—0,062	0,96₅	
4	3,970	3,830	—0,140	0,94	
5	4,650	4,420	—0,230	0,92	

Результаты анализа кислорода кристаллизационной воды гипса приведены в табл. 2 и на рис. 1. Табл. 2 показывает, что и в этом случае кристаллизационная вода содержит меньше O^{18}, чем исходная. Коэффициент фракционирования в этом случае колеблется больше, чем в случае $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$, что объясняется значительно большей амплитудой взятых концентраций O^{18} и другим способом осаждения. Было показано, что имеющий место при отгонке обмен не превышает 1% наблюденной разности. Таким образом, уменьшение O^{18} в кристаллизационной воде нельзя приписать обмену при отгонке.

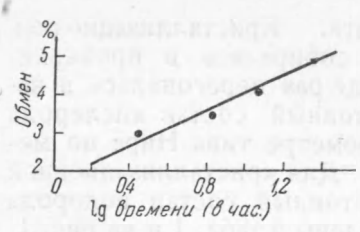


Рис. 2. $d = 0{,}25$ мм, $t = 100°$

Данные для кристаллизационной воды $BaCl_2 \cdot 2H_2O$, где возможность обмена исключена, приведены на рис. 1 и в табл. 2. Из этих цифр видно, что в данном случае кристаллизационная вода также оказывается беднее O^{18}, чем исходная. Средний фактор обеднения равен 0,96.

Гораздо сложнее обстоит дело в тех случаях, когда кислород соли способен обменивать свой кислород с кислородом воды. В этих случаях происходит распределение O^{18} между кислородом трех компонентов: воды раствора, кристаллизационной воды и соли, причем последний обогащается изотопом O^{18} и степень этого обогащения зависит от температуры процесса кристаллизации. Поэтому в данном случае нельзя сравнивать концентрации O^{18} в кристаллизационной воде с концентрацией в исходной, так как содержание O^{18} в последней уменьшено за счет равновесия с карбонатом. На рис. 1 и в

табл. 3 концентрация O^{18} в кристаллизационной воде отнесена к среднему значению концентраций его в воде; за среднюю концентрацию принята величина:

$$C^{O^{18}} = \frac{(C^{O^{18}}_{к.в} \cdot v_{к.в}) + (C^{O^{18}}_{м.р} \cdot v_{м.р})}{v_{к.в} + v_{м.р}},$$

где $C^{O^{18}}_{к.в}$ — найденная экспериментально концентрация O^{18} в кристаллизационной воде; $C^{O^{18}}_{м.р}$ — экспериментально найденная концентрация O^{18} в маточном растворе; $v_{к.в}$ — объем кристаллизационной воды в мл; $v_{м.р}$ — объем маточного раствора в мл.

В табл. 3 приведены измерения содержания O^{18} в кристаллизационной воде $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ и в маточном растворе.

Таблица 3

№	Средн. содерж. O^{18} в исходн. воде	Концентр. O^{18} в кристаллизац. воде	Разность концентр. в кристаллизац. и исходн. воде	Коэффиц. фракционирования	Средн. коэффиц. фракционирования	№	Средн. содерж. O^{18} в исходн. воде	Концентр. O^{18} в кристаллизац. воде	Разность концентр. в кристаллизац. и исходн. воде	Коэффиц. фракционирования	Средн. коэффиц. фракционирования
а) Кристаллизационная вода соды						б) Маточный раствор					
1	1,019	$1,014_5$	$-0,004_5$	0,99	0,93	1	1,019	$1,029_5$	$+0,010_5$	1,01	1,04
2	2,560	$2,552_5$	$-0,007_5$	1,00		2	2,560	2,593	+0,033	1,00	
3	4,350	$4,254_5$	$-0,090_5$	0,97		3	4,350	4,519	+0,169	1,06	
4	5,310	$5,113_5$	$-0,196_5$	0,96		4	5,310	$5,684_5$	$+0,374_5$	1,11	

Из табл. 3 видно, что выведенное ранее заключение о том, что кристаллизационная вода несколько обеднена изотопом O^{18} по сравнению с водой, из которой происходит кристаллизация, осталось в силе и в данном случае. Среднее значение коэффициента фракционирования равно 0,98.

Таблица 4

Диаметр зерен гипса в мм	Т-ра обмена в °С	Врема обмена в час.	Величина обмена %	Диаметр зерен гипса в мм	Т-ра обмена в °С	Время обмена в час	Величина обмена в %
0,25	100	3	2,9	0,10	100	12	3,5
	100	7	3,5		100	24	10,0
	100	12	4,1		100	36	10,7
	100	24	4,8		60	3	0
	20	26	0,0		60	7	$1,4_5$
0,10	100	3	2,6		60	12	2,9
	100	3	3,3		20	50,5	0,0
	100	7	3,6	0,04	20	48	0
	100	7	3,6		20	72	0,7
	100	12	4,0		20	96	0,8

Таким образом, во всех случаях было получено уменьшение концентрации O^{18} по сравнению с той водой, из который кристаллизовались соли. Средний коэффициент фракционирования колеблется от

0,96 до 0,98 (исключая $CaSO_4 \cdot 2H_2O$, осажденного из концентрированных растворов H_2O^{18}).

Увеличенное содержание O^{18} в кристаллизационной воде нескольких образцов природного гипса, приведенное в работе Бэрчи ([1]), объясняется тем, что оно отнесено к пресной воде, а не к морской, из которой при усиленном ее испарении обычно выпадает гипс. Из анализа кристаллизационной воды трех образцов природного гипса в нашем случае оказалось, что концентрация O^{18} в кристаллизационной воде их равна 0,987 концентрации этого изотопа в исходной воде.

На основании описанных здесь первых опытов кристаллизации можно думать, что по кислороду кристаллизационной воды минералов можно судить об изотопном составе воды, из которой они осаждались.

Исследуя вопрос о прочности связи кристаллизационной воды в кристаллогидрате посредством измерения коэффициентов диффузии кристаллизационной воды, обогащенной D_2O в кристаллах алюмокалиевых квасцов и сульфатов магния и меди, Крафт ([3]) пришел к заключению, что диффузия кристаллизационной воды в кристаллах очень мала и кристаллизационная вода очень прочно связана в кристаллах.

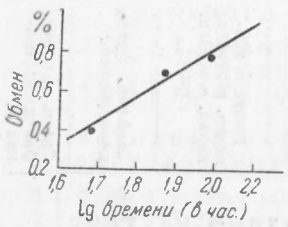


Рис. 3. $d = 0{,}04$ мм, $t = 20°$

Прочность связи кристаллизационной воды может характеризоваться и величиной обмена изотопов кислорода с водой иного изотопного состава. Для определения величины обмена был взят природный гипс (из Ивановской обл.) и вода, содержащая O^{18} в 5,3 раза больше, чем стандартная. Табл. 4 показывает зависимость величины обмена от размера зерен при разных температурах.

Находя зависимость обмена для зерен различной величины от продолжительности обмена (см. рис. 2 и 3), можно экстраполяцией грубо подсчитать величину обмена кислорода кристаллизационной воды за период времени в 10^6 лет, подобно тому как это было сделано А. В. Трофимовым для обмена карбонатов ([4]). Эта величина приводится в табл. 5.

Таблица 5

Размер зерна в мм	Т-ра обмена в °С	Время обмена в годах	Величина обмена в %
1,0	100	10^6	4
0,25	100	10^6	21
0,10	60	10^6	17
0,04	20	10^6	13

Таким образом, изотопный состав кристаллизационной воды гипса удерживается при достаточно компактной структуре (не очень мелких зернах) в течение миллиона лет, особенно при температуре не выше 25—30°.

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

Поступило
17 VI 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] P. Baertschi, Helv. Chim. Acta, **36**, 1352 (1953) [2] А. В. Трофимов, Журн. анал. хим., 8, в. 6, 351 (1953). [3] A. Kraft, Zs. f. Phys., **110**, H. 1 u. 2, 303 (1938). [4] А. В. Трофимов, ДАН, **98**, № 2 (1954).