Доклады Академии наук СССР
1955. Том 101, № 4

ГЕОХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР А. И. БРОДСКИЙ и В. А. ЛУНЕНОК-БУРМАКИНА

ОБМЕН КИСЛОРОДА МЕЖДУ КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ И ВОДОЙ В СВЯЗИ С ПРОБЛЕМОЙ «ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ТЕРМОМЕТРА»

Различия в изотопном составе кислорода могут быть использованы для решения ряда геохимических проблем и, в частности, для определения температуры водоемов во время отложения из них известковых пород (1). Этот метод, получивший название «геологического термометра», основан на том, что в процессе осаждения устанавливается определенное, зависящее от температуры равновесное соотношение между изотопным составом кислорода воды и карбоната. Как и другие аналогичные изотопные методы, он приводит к правильным заключениям лишь если первоначальный состав кислорода карбоната не искажается в последующие геологические эпохи обменом с кислородом воды.

Недавно С. М. Карпачева и А. М. Розен (2) нашли довольно быстрый обмен кислорода между карбонатом кальция и водой и на основании этого признали метод «геологического термометра» неверным. С другой стороны, проверка этого метода на ряде объектов (3) подтвердила сохранение различий в изотопном составе кислорода воды морей и осажденных из них известковых пород. Эти различия отвечали ожидаемым в тех случаях, когда температура водоемов в момент осаждения могла быть предсказана. Известен также ряд других примеров сохранившихся различий в изотопном составе воды и осадочных известковых пород (4). Так как метод «геологического термометра» имеет для геохимии принципиальное значение как единственный до сих пор объективный способ определения температуры морей и пр. в предшествующие эпохи, то мы произвели проверку данных С. М. Карпачевой и А. М. Розена для выяснения указанных противоречий.

Вначале мы повторили опыты С. М. Карпачевой и А. М. Розена (2) с тем лишь отличием, что для увеличения точности применили в 3 раза более обогащенную тяжелокислородную воду, имевшую после тщательного удаления избыточного дейтерия плотность 1195 γ сверх нормальной. Карбонат кальция был получен вливанием в горячий 40% раствор чистого $CaCl_2$ избытка раствора из 100 г чистого $(NH_4)_2CO_3$ и 100 мл 10% аммиака в 900 мл воды. Осадок $CaCO_3$ промывался до исчезновения реакции на Cl^-, сушился при 100°, затем формовался ручным прессом под небольшим давлением в таблетки по 0,4 г. Последние окончательно обезвоживались нагреванием при 397—401° в токе сухого воздуха. Порции по 20,0 г таблеток с 10,0 г свежеперегнанной тяжелокислородной воды запаивались в ампулы и сохранялись при 22—25°. После обмена вскрытые ампулы присоединялись к высоковакуумному перегонному прибору, где вода полностью отгонялась в ловушку, охлаждаемую жидким воздухом. После тщательной очистки вода анализировалась флотационным методом (6). Одновременно каждый раз анализировалась проба исходной тяжелокислородной воды.

Точность измерения разницы флотационной температуры обоих была около 0,01°, что отвечает примерно 3 γ или обмену в ½%*. Мы нашли за 20 дней $\Delta d = 0$ и за 40 дней $\Delta d = -4{,}5\,\gamma$. Эти величины близки к пределам точности анализа и указывают на отсутствие заметного обмена; между тем, из приведенных С. М. Карпачевой и А. М. Розеном (2) изменений плотности тяжелокислородной воды после обмена за 20 и 40 дней легко вычислить степень обмена, а именно, соответственно, 15 и 24%. Их данные хорошо отвечают обычному мономолекулярному уравнению кинетики обмена с константой скорости, равной 0,0065 дней$^{-1}$ (полупериод 107 дней), и дают для более длинных промежутков времени величины обмена, указанные в табл. 1.

Таблица 1

Время в днях	A		B		C		Обмен, % согласно данным Карпачевой и Розена
	ч	обмен. %	ч	обмен. %	ч	обмен. %	
1	—	—	1,02	0,4	1,04	0,9	—
20	1,007	0,5	—	—	—	—	15
40	(0,96)	(0)	—	—	—	—	24
60,a	1,07	3,5	1,06	1,3	1,07	1,6	(36)
60,b	—	—	1,05	1,1	1,03	0,6	
60,c*	—	—	1,05	1,1	1,06	1,3	
66,a	—	—	—	—	1,03	0,6	(39)
66,b	—	—	—	—	1,04	0,9	
66,c*	—	—	—	—	1,05	1,1	
76	—	—	1,06	1,3	—	—	(44)

* Образец промыт стандартной водой перед разложением.

Нами также был исследован изотопный состав $CaCO_3$ после обмена в тех же опытах и в опыте длительностью 60 дней. Для этого после отгонки воды сухой $CaCO_3$ обрабатывался фосфорной кислотой, полученной из кристаллического $H_3PO_4 \cdot {}^1/_2H_2O$, который расплавлялся и смешивался с вычисленным количеством P_2O_5. Порции из 100 мг соли и 5 г кислоты помещались в отростки V-образной трубки, в которой они смешивались после откачки. Выделившийся CO_2 вымораживался в ловушке с жидким воздухом, затем при замене последнего сухим льдом испарялся в эвакуированную колбу, которая переносилась на шлиф впусковой системы масс-спектрометра. В последнем измерялись отношения R и R_0 высот пиков масс 46 и 44, где R относится к пробе $CaCO_3$ после обмена, а R_0 — к не подвергавшемуся обмену стандартному образцу $CaCO_3$, который каждый раз анализировался вместе с первым. Отсутствие искажения изотопного состава кислорода при вытеснении CO_2 из карбоната описанным способом было проверено раньше (5).

Для R мы в разные дни получали величины от 0,00427 до 0,00440 для CO_2 из $CaCO_3$ и $NaHCO_3$. Точность отношения $r = R/R_0$ была до 2%, что также отвечает ½% от обмена. Результаты измерений представлены в табл. 1 (образец А). За 60 дней мы нашли $r = 1{,}07$, что

* Указанная точность определяется ошибками от фракционирования и пр. Измерения одной и той же воды были воспроизводимы до 0,001 — 0,002°.

отвечает 3,5% обмена, вместо $r = 1{,}85$ и 36% обмена, согласно данным С. М. Карпачевой и А. М. Розена.

Найденный нами небольшой обмен мог быть вызван примесью бикарбоната или основной соли. Для выяснения этой возможности, а также влияния величины поверхности соприкосновения на скорость обмена, мы сделали опыты с таблетками, которые не подвергались нагреванию и сушились в вакуумном эксикаторе над P_2O_5, а также с обработанным обоими способами нетаблетированным мелкодисперсным порошком. Каждый из этих трех препаратов мы подвергали обмену в течение 20, 40 и 60 дней, применив более благоприятное для масс-спектрометрических измерений соотношение 5:1 воды и карбоната. Результат оставался тем же: обмен не превосходил 3%.

Наконец, для более полного освобождения от бикарбоната и основной соли мы получили порцию порошка $CaCO_3$ описанным способом с тем отличием, что кипятили смесь после осаждения 1 час для удаления избыточного CO_2. Высушенный порошок нагревался в токе сухого воздуха 5 час. при 400° (табл. 1, образец B) и 25 час. при 250° (табл. 1, образец C). Опыты обмена с обоими велись от 1 до 76 дней. Перед этими опытами масс-спектрометр был более тщательно юстирован. Как видно из таблицы, обмен был около 1%.

Эти опыты надо считать наиболее достоверными. Мы полагаем, что очень небольшой и не обнаруживающий закономерной зависимости от времени обмен объясняется, возможно, примесью бикарбоната или основной соли, от которых, как известно, трудно полностью избавиться.

Таким образом, данные С. М. Карпачевой и А. М. Розена по скорости кислородного обмена карбоната кальция с водой ошибочны и основания, по которым они считают неверным метод «геологического термометра», отпадают *.

Вместе с тем следует отметить, что метод «геологического термометра» может иметь другие источники ошибок ([3]), которые должны быть более полно изучены для надежного его применения.

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского
Академии наук УССР

Поступило
30 X 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] H. C. Urey, Science, **108**, 489 (1948); Г. Юрэй, Сборн. Химия изотопов, **1**, ИЛ, 1948, стр. 126. [2] С. Карпачева, А. Розен, ДАН, **88**, 709 (1953). [3] H. C. Urey, H. A. Lowenstam et al., Bull. Geol. Soc. Am., **62**, 399, 417 (1951). [4] M. Dole, R. L. Slobod, J. Am. Chem. Soc., **62**, 471 (1940); А. П. Виноградов, Е. И. Донцова, ДАН, **56**, 391 (1947); Р. В. Тейс, ДАН, **72**, 73 (1950), P. Baertschi, Nature, **168**, 288 (1951). [5] J. M. McCrea, J. Chem. Phys., **18**; 849 (1950). [6] А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, 1952. [7] С. М. Карпачева, Вопросы философии, № 6, 154 (1953). [8] А. В. Трофимов, ДАН, **98**, 237 (1954).

* Выводы о сохранности изотопного состава кислорода известняков в геологические эпохи были сделаны также в работе А. В. Трофимова ([8]), опубликованной к моменту сдачи нашей работы в печать.