

ОБ ИЗОТОПНОМ ОБМЕНЕ КИСЛОРОДА В СИСТЕМЕ ГУМИНОВАЯ КИСЛОТА — ВОДА

МАЛЬЦЕВ К. А., ГАЛИМОВ Э. М.

Исследование изотопного состава кислорода ископаемого органического вещества может стать источником новой богатой геохимической информации. Однако интерпретация результатов изотопного анализа существенно зависит от того, в какой степени кислород органического вещества устойчив к обмену с кислородом воды. Известно, что в принципе такой обмен возможен [1, 2].

В данной работе исследован изотопный обмен между кислородом воды и кислородом гуминовой кислоты — вещества, играющего ключевую роль в процессах геохимического превращения органического вещества. С этой целью препарат гуминовой кислоты (60 мг) приводили в контакт с водой (5 мл), обогащенной изотопом ^{18}O ($\delta^{18}\text{O} = +2790\text{‰}$ по шкале PDB) и выдерживали при 80°C в течение нескольких часов. После проведения обмена гуминовую кислоту выделяли центрифугированием и высушивали в вакууме. Кислород органического вещества переводили в CO_2 путем пиролиза в никелевом реакторе и диспропорционирования CO до CO_2 и C по методике [3]. Изотопный состав кислорода измеряли на масс-спектрометре VARIAN-MAT-230. Результаты измерений приведены в виде величины $\delta^{18}\text{O}$ в ‰ относительно стандарта PDB. Воспроизводимость для образцов с природным изотопным составом $\pm 0,5\text{‰}$. Для обогащенных образцов погрешность возрастает и составляет $\pm 10\text{‰}$. Результаты эксперимента представлены на рисунке. Видно, что гуминовая кислота легко обменивается изотопами кислорода с водой в нейтральной среде при 80°C . Характерное время обмена составляет 70 ч. С целью выяснения структурного положения способного к обмену кислорода был проведен пиролиз обогащенной гуминовой кислоты. Как видно из нижеприведенных данных, фракции CO_2 , выделившиеся при различных температурах, заметно отличаются по изотопному составу кислорода:

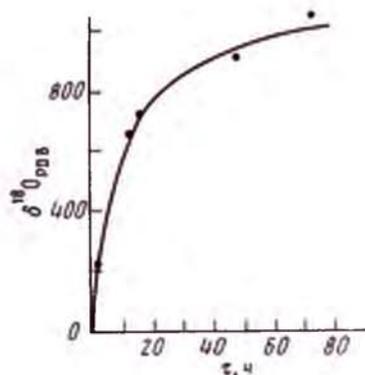
обогащенная гуминовая кислота в целом	фракция, выделив- шаяся до 600°C	остаток после удаления 600°C -фракции
+1041‰	+2026‰	+220‰

Методом ИК-спектроскопии было установлено, что в процессе пиролиза при температуре до 600°C в основном происходят отщепления —ОН-, СООН-, СО-групп.

В остаточной части преобладает кислород, входящий в состав эфирных связей и гетероциклические кольца. Последний, судя по полученным результатам, более устойчив в отношении изотопного обмена.

Таким образом, обмен изотопов кислорода органического вещества с водой протекает с разной скоростью в зависимости от структурного положения кислорода. Это обстоятельство имеет существенное геохимическое значение. Лишь устойчивый кислород может служить индикато-

Обогащение ^{18}O гуминовой кислотой в системе гуминовая кислота — вода



ром источника органического вещества и его окислительно-восстановительной истории, в то время как способный к обмену кислород может служить индикатором состава воды, в контакте с которой пребывало органическое вещество.

ЛИТЕРАТУРА

1. Samuel D., Silver B. L. Adv. Phys. Org. Chem., 1965, v. 3, p. 123.
2. Wedeking K. W., Hayes J. M. Isotope Geosci., 1983, v. 1, № 4, p. 357.
3. Thompson P., Gray J. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 1977, v. 28, p. 411.

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР, Москва

Поступила в редакцию 10.VII.1985

УДК 550.84.082 : 543.5

ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЕРЫ СУЛЬФАТОВ, СЕРЫ ЭЛЕМЕНТНОЙ, СЕРЫ ПИРИТА, СЕРЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КОНЦЕНТРАТАХ РОВ И ГОРЮЧИХ СЛАНЦАХ ИЗ ОДНОЙ НАВЕСКИ

ЛОГИНОВА В. Е., ДУБИНИНА О. В.

В нефтяной геохимии установление фашиально-генетического типа органического вещества и степени его метаморфизма основано на изучении концентратов рассеянного органического вещества (РОВ), полученных при его обогащении кислотной обработкой образцов. В концентратах присутствует сера элементная (до 10%), пиритная и органическая. В сланцах сера присутствует в основном в трех формах сульфатной, пиритной и органической; количество элементной серы незначительно (для сланцев Поволжья 0,04—0,17%).

Ниже описывается метод, который может быть использован в геохимии при исследовании закономерностей распределения соединений серы в природных объектах, а также при разработке технологических схем переработки горючих сланцев.

Э. А. Остроумов [1] впервые предложил последовательное определение форм серы из одной навески в морских осадках. И. И. Волков весовое окончание определения сульфатной, пиритной и органической серы заменил объемным иодометрическим методом [2]. Схема последовательного определения форм серы с этапом восстановления серы пирита алюмогидридом лития была использована при изучении сланцев Грин-Ривер [3]. В данной работе в методику [3] был внесен ряд изменений применительно к концентратам РОВ, дополнительно включена операция определения элементной серы.