

## КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 550.8.014

© 1990 г.

Э. М. ГАЛИМОВ, К. А. МАЛЬЦЕВ, В. Б. ПОЛЯКОВ

ИЗОТОПНЫЙ ЭФФЕКТ ПОГЛОЩЕНИЯ  $\text{CO}_2$  ОКСИДОМ  
КАЛЬЦИЯ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В настоящей работе установлен и исследован изотопный эффект по углероду при поглощении  $\text{CO}_2$  твердым оксидом кальция в диапазоне температур  $600\text{--}800^\circ\text{C}$ . Подобный изотопный эффект может проявиться при формировании и эволюции кимберлитовой и карбонатитовой магм. Карбонаты устойчивы в мантии при давлениях свыше 27 кбар ( $1100^\circ\text{C}$ ) [1], при снижении давления карбонат при высокой температуре распадается и  $\text{CO}_2$  выделяется в газовую фазу. Если в ходе процесса снизится также температура, произойдет обратное поглощение  $\text{CO}_2$ , поскольку карбонаты вновь становятся устойчивыми при  $T \leq 700^\circ\text{C}$ .

С целью изучить изотопный эффект в процессах подобного рода был проведен следующий опыт. В устройстве, изображенном на рис. 1, разлагали навеску тонко измельченного карбоната кальция. Реактив помещали в кварцевую лодочку и загружали в кварцевый реактор 4. Затем газ удаляли при  $200^\circ\text{C}$  и откачивали рабочий объем через вентиль, при помощи которого реактор был присоединен к системе откачки и отбора проб. Температура нагревателя 2 поднималась до  $850^\circ\text{C}$ . Выделившаяся  $\text{CO}_2$  вымораживалась на холодной стенке 5 при температуре жидкого азота. Температуру нагревателя снижали до комнатной и при помощи калиброванного объема 6 отбирали пробу  $\text{CO}_2$ . Количество газа измеряли манометрически и в дальнейшем использовали пробу исходного газа в качестве стандарта при измерении на масс-спектрометре. Вновь вымораживали  $\text{CO}_2$ . Температуру нагревателя поднимали до той, при которой производился эксперимент ( $600\text{--}700$  или  $800^\circ\text{C}$ ) и размораживали  $\text{CO}_2$ . В процессе поглощения  $\text{CO}_2$  отбирали аликвоты при помощи отборника 6. Определяли степень поглощения по соотношению текущего ( $P$ ) и начального ( $P_0$ ) давления газа, а также изменение изотопного состава газа  $\Delta^{13}\text{C}$  (‰) по сравнению с начальным отношением  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ . Изотопный состав измеряли на масс-спектрометре Varian-MAT-230 с погрешностью  $\pm 0,1\%$ .

Результаты экспериментов представлены в табл. 1—2. Изучаемый процесс, как видно из представленных данных, сопровождается изотопным эффектом. При определении коэффициента фракционирования  $\alpha$  по формуле исчерпывания

$$\Delta^{13}\text{C} = \left[ \left( \frac{P}{P_0} \right)^\alpha - 1 \right] \cdot 10^3 \quad (1)$$

выясняется, что величина  $\alpha$  изменяется в ходе процесса (рис. 2). В первоначальных порциях поглощенной  $\text{CO}_2$  изменение изотопного состава отвечает величине  $\alpha = 1,002\text{--}1,003$ . При поглощении  $60\text{--}70\%$  газа она возрастает до  $1,004\text{--}1,005$ , а в заключительной стадии реакции — вновь падает до  $1,003\text{--}1,0025$ .

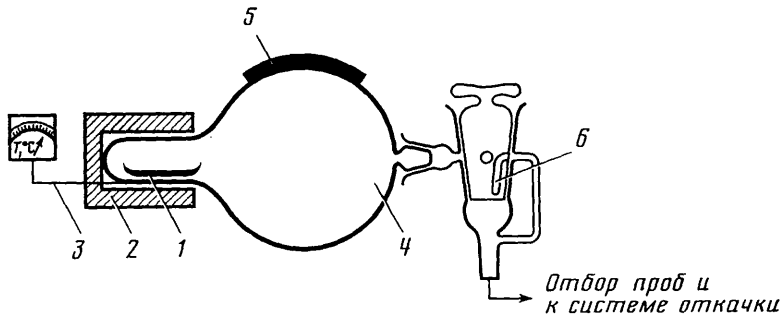
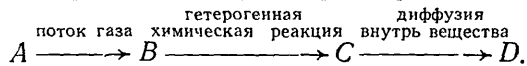


Рис. 1. Устройство для исследования изотопного эффекта поглощения  $\text{CO}_2$  оксидом кальция

1 — кварцевая лодочка с  $\text{CaCO}_3$ , 2 — нагреватель, 3 — реакционная трубка, 4 — кварцевый реактор, 5 — стенка, охлаждаемая жидким азотом, 6 — калиброванный пробоотборник

Наблюдаемое изменение величины  $\alpha$  в процессе реакции свидетельствует о том, что фракционирование изотопов в данном случае определяется не изотопным эффектом одноактного процесса, а является следствием проявления изотопных эффектов, сопровождающих разные стадии процесса.

В гетерогенной химической реакции естественно выделить стадию подвода реагента, в данном случае  $\text{CO}_2$ , к реагирующей поверхности, стадию собственно химического связывания на поверхности и продвижение вещества от поверхности внутрь твердой фазы:



Первую часть процесса — поступление газа к твердой фазе — можно описать уравнением стефановского потока [2]:

$$\vec{j} = -\frac{D}{RT} \text{grad } P + \frac{V}{RT} P,$$

Таблица 1

Изотопное фракционирование в реакции  $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$  (при разных температурах и неконтролируемом начальном давлении)

$T, ^\circ\text{C}$	$P/P_0$	$\Delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\alpha$	$T, ^\circ\text{C}$	$P/P_0$	$\Delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\alpha$
800	0,71	+1,6	1,0047	700	0,19	+7,1	1,0043
750	0,38	+4,8	1,0050	700	0,12	+7,8	1,0037
700	0,30	+5,3	1,0044	600	0,08	+9,7	1,0038

Таблица 2

Изотопное фракционирование в реакции  $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$  при постоянной температуре  $700^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{CO}_2} = 350$  торр

Время от начала реакции, мин	$P/P_0$	$\Delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\alpha$	Время от начала реакции, мин	$P/P_0$	$\Delta^{13}\text{C}, \text{‰}$	$\alpha$
$P_0\text{CO}_2 = 350$ торр				$P_0\text{CO}_2 = 445$ торр			
3	0,57	+1,7	1,0030	3	0,46	+2,2	1,0028
5	0,50	+2,4	1,0035	10	0,40	+3,5	1,0038
10	0,45	+3,5	1,0043	75	0,17	+6,1	1,0034
20	0,40	+4,4	1,0048	100	0,14	+6,2	1,0032
40	0,30	+5,6	1,0046	148	0,11	+6,5	1,0029
50	0,24	+5,8	1,0040	185	0,08	+7,75	1,0029
70	0,17	+6,4	1,0036	215	0,06	+6,9	1,0024
85	0,15	+6,65	1,0035				

где  $\vec{j}$  — поток газа к реакционной поверхности;  $D$  — коэффициент взаимодиффузии;  $P$  — давление;  $V$  — линейная скорость потока;  $R$  — универсальная газовая постоянная,  $T$  — абсолютная температура.

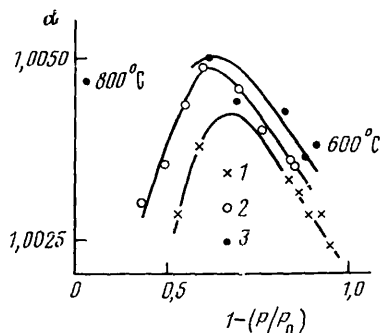
Аналогичный вид имеет уравнение для изотопной формы. В отсутствие гидродинамического сопротивления градиент общего давления можно принять равным нулю, для изотопной формы соответствующий член следует сохранить, чтобы учесть изменение изотопного состава вдоль потока вследствие изотопного эффекта. Тогда имеем следующую систему уравнений для потока изотопной смеси:

$$\begin{cases} j = \frac{V}{RT} P, \\ j^* = -\frac{D}{RT} \text{grad } P^* + \frac{V}{RT} P^*. \end{cases} \quad (2)$$

Вторая и третья часть процесса может быть описана уравнением, предложенным Я. Б. Зельдовичем [3] для реакции с порошкообразным

Рис. 2. Зависимость изотопного эффекта реакции  $\text{CO}_2 + \text{CaO} = \text{CaCO}_3$  от степени завершенности процесса

Температура  $700^\circ\text{C}$  (кроме двух точек, для которых указаны иные значения). 1 — начальное давление 445 торр, 2 и 3 — два опыта при начальном давлении 350 торр



материалом

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D_{\text{эфф}} \left( \frac{\partial^2 P}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} \right) - f(P), \quad (3)$$

где  $D_{\text{эфф}}$  — эффективный коэффициент диффузии, описывающий диффузию внутри порошка (считается при этом, что реакция идет во всем его объеме);  $f(P)$  — скорость химической реакции, т. е. количество вещества, расходуемого в данной точке в единицу времени на единицу объема.

Функция  $f(P)$  имеет вид:

$$f(P) = K(P - P_e)C, \quad (4)$$

где  $K$  — константа скорости;  $C$  — концентрация «реакционных мест» в твердой фазе;  $P_e$  — равновесное давление.

Граничное условие для данной задачи заключается в равенстве суммарного потока газа для каждого изотопа в отдельности, поступающего к поверхности твердой фазы и диффузионного потока внутрь нее.

Изотопный сдвиг  $\Delta^{13}\text{C} (\text{‰})$  рассчитывали как изменение отношения парциальных давлений изотопных форм текущих и начальных:

$$\Delta^{13}\text{C} = \left( \frac{P^*/P_0^*}{P/P_0} - 1 \right) \cdot 10^3 (\text{‰}). \quad (5)$$

Коэффициент разделения изотопов в ходе собственно химической реакции определяли как [4]:

$$\alpha_c = \frac{K}{K^*}. \quad (6)$$

Изотопное фракционирование в процессе диффузии во внутрь порошкообразного материала:

$$\alpha_D = \frac{D_{\text{эфф}}}{D_{\text{эфф}}^*}. \quad (7)$$

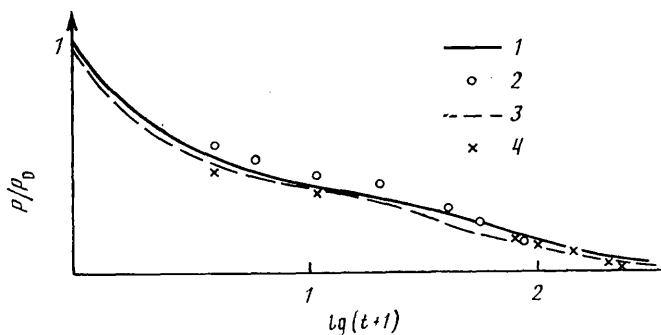


Рис. 3. Зависимость степени завершения реакции от времени  
 1 — расчет (350 торр), 2 — эксперимент (350 торр), 3 —  
 расчет (450 торр), 4 — эксперимент (450 торр)

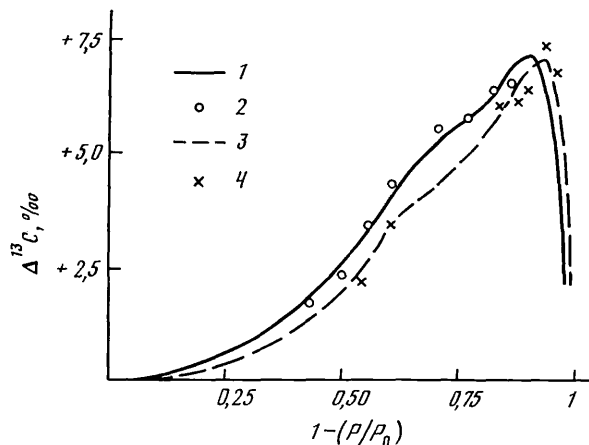


Рис. 4. Зависимость изотопного состава  $\text{CO}_2$  от степени конверсии  
 1 — расчет (350 торр), 2 — эксперимент (350 торр),  
 3 — расчет (450 торр), 4 — эксперимент (450 торр)

Ряд физических величин в уравнениях (2)—(7) известен из условий эксперимента и справочных данных. Температура в эксперименте поддерживалась равной  $700^\circ\text{C}$ . Равновесное давление  $\text{CO}_2$ , рассчитанное по данным [5], равно  $0,022$  бар. Коэффициент диффузии ( $D$ ) при нормальных условиях равен  $0,14$   $\text{см}^2/\text{с}$  [6]. Коэффициент диффузии считали пропорциональным корню квадратному из абсолютной температуры и обратно пропорциональным давлению [5]. Равновесный изотопный сдвиг между  $\text{CO}_2$  и  $\text{CaCO}_3$  равен  $2,3\text{‰}$  [7]. Длина реакционной трубки  $5,5$  см.

Численно решая уравнения (2)—(4) с учетом (5)—(7) на ЭВМ, методом наименьших квадратов находили наилучшее соответствие расчетных и экспериментальных данных. При этом варьировали четыре величины:  $K$ ,  $\alpha_k$ ,  $D_{\text{эфф}}$ ,  $\alpha_D$ . Соответствующие программы реализованы на машинном языке высокого уровня «Фортран-IV» на ЭВМ ЕС-1010 с использованием алгоритма «координатного спуска» [8]. Результаты расчетов приведены на рис. 3 и 4. Найденные таким образом значения варьируемых параметров следующие:  $K=0,92$   $\text{с}/(\text{бар})^2$ ,  $\alpha_c=1,0102$ ,  $D_{\text{эфф}}=0,014$   $\text{см}^2/\text{с}$ ,  $\alpha_D=1,0030$ .

В начальной стадии процесса скорость поглощения  $\text{CO}_2$  и, следовательно, скорость стефановского потока велика по сравнению со скоростью диффузионного перемешивания изотопов. В этих условиях даже при наличии кинетического изотопного эффекта химической реакции результирующее фракционирование будет отсутствовать или окажется заниженным. В проведенном эксперименте этот режим характерен для первых 3—5 мин реакции. Реализуется схема:  $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D$ .

Изменение коэффициента фракционирования изотопов в ходе изучаемой реакции

Интервал времени, мин	Диапазон изменения $P/P_0$	Наблюдаемое изотопное фракционирование	Интервал времени, мин	Диапазон изменения $P/P_0$	Наблюдаемое изотопное фракционирование
$P_0 = 350$ торр			$P_0 = 445$ торр		
0—3	1—0,57	1,0030	0—3	1—0,46	1,0028
3—5	0,57—0,5	1,0053	3—10	0,46—0,40	1,0094
5—10	0,5—0,45	1,0105	10—75	0,40—0,17	1,0065
10—20	0,45—0,40	1,0085	75—100	0,17—0,14	1,0005
20—40	0,40—0,30	1,0058	100—148	0,14—0,11	0,9981
40—50	0,30—0,24	1,0009	148—185	0,11—0,08	0,9967
50—70	0,24—0,17	1,0017	185—215	0,08—0,06	0,9833
70—85	0,17—0,15	1,0020			

С течением реакции уменьшение ее скорости и уменьшение общего давления газа приводит к тому, что скорость диффузионного перемешивания в реакторе становится соизмеримой или превосходит линейную скорость стефановского потока. При этом проявляется кинетический изотопный эффект собственно химической реакции. Реализуется схема:  $A \rightleftharpoons B \rightarrow C \rightarrow D$ . Этот режим в условиях нашего эксперимента достигается приблизительно к десятой минуте. В табл. 3 помещены текущие величины коэффициентов фракционирования, вычисленные для определенных интервалов времени. В интервале 5—10 мин изотопное фракционирование характеризуется величиной  $\alpha \approx 1,01$ , что хорошо согласуется с расчетной величиной кинетического изотопного эффекта химической реакции ( $\alpha_c = 1,0102$ ).

По мере насыщения поверхностного слоя лимитирующей стадией становится диффузия внутри твердой фазы:  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightarrow D$ . Это приводит к тому, что преобладающее значение приобретает изотопный эффект, присущий этой стадии. Поскольку величина его мала ( $\alpha_b = 1,0030$ ), результирующее фракционирование изотопов снижается.

Наконец, в заключительной стадии процесса реакция приближается к равновесию:  $A \rightleftharpoons B \rightleftharpoons C \rightleftharpoons D$ , а наблюдаемое фракционирование изотопов к значению термодинамического изотопного эффекта. Его величина в системе  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$  при  $700^\circ\text{C}$  составляет 1,0023 [7], т. е. приблизительно то значение, асимптотическое приближение к которому наблюдается в эксперименте.

Таким образом, величина изотопного эффекта химической реакции  $\text{CO}_2 + \text{CaO} \rightarrow \text{CaCO}_3$  оказывается довольно значительной:  $\alpha \approx 1,01$  при  $700^\circ\text{C}$ . Определяемое этим эффектом изотопное фракционирование зависит от конкретных условий процесса. Максимального значения оно достигает в тех случаях, когда в течение большей части процесса лимитирующей является стадия собственно химического связывания. Такая ситуация возможна, например, при движении турбулентного потока реагента и тонкодисперсной поглощающей фазы.

### ВЫВОДЫ

1. При связывании  $\text{CO}_2$  оксидом кальция имеет место изотопный эффект, зависящий от фазы реакции, давления  $\text{CO}_2$  и геометрии реакционной установки, что свидетельствует о том, что наблюдаемое изотопное фракционирование определяется несколькими процессами разной природы.

2. Изотопное фракционирование в начальной стадии рассматриваемой реакции лимитируется диффузионным выравниванием относительных концентраций изотопных форм у реакционной поверхности и в объеме реактора. Дальнейшее изотопное фракционирование связано с пере-

ходом во внутреннюю диффузионную и кинетическую области и последующим приближением к равновесию.

3. Рассчитанный по экспериментальным данным изотопный эффект химической стадии реакции составляет  $\alpha_c=1,0102$ , изотопный эффект диффузии в конденсированной фазе —  $\alpha_D=1,0030$ .

4. Изотопное разделение, обусловленное данной реакцией, зависит от режима протекания процесса и может достигать больших значений в обстановках, когда лимитирующей является стадия химического связывания.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Wyllie J.*//J. Geol. 1977. V. 85. P. 187.
2. *Франк-Каменецкий Д. А.* Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 465 с.
3. *Зельдович Я. Б.*//ЖФХ. 1939. Т. 13. С. 163.
4. *Меландер Л., Сондрес У.* Скорости реакций изотопных молекул. М.: Мир, 1983. 344 с.
5. *Ходаковский И. Л. и др.* Справочник термодинамических величин (для геологов). М.: Наука, 1971. 290 с.
6. *Кэй Д. В., Лэби Т. Г.* Справочник физика-экспериментатора. М.: Изд-во иностр. лит., 1949. 299 с.
7. *Bottinga Y.*//J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 800.
8. *Карманов В. Г.* Математическое программирование. М.: Наука, 1986. 287 с.

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

Поступила в редакцию  
09.09.88

УДК 553.21/24

© 1990 г.

З. И. КОВАЛИШИН, Г. П. МАМЧУР

### ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА УГЛЕКИСЛОГО ГАЗА И МЕТАНА МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФЛЮИДОВ

Существенная роль двуокиси углерода флюидной фазы магматических расплавов в процессе формирования постмагматических образований, пегматитов в частности, а также гидротермального минералообразования, общезвестна. Это явилось причиной разработки целого ряда методик по определению содержания  $\text{CO}_2$  в минералообразующих растворах [1—5]. В последнее время появляется все больше сообщений о важном значении метановодных флюидов в формировании гидротермальных образований [6—10]. Известен целый ряд методов выявления газовых аномалий над отложениями полезных ископаемых. Это метод использования проявлений метана и тяжелых углеводородов для поисков нефтяных и газовых месторождений [11], применение проявлений сероводорода при поисках отложений самородной серы и аномалий  $\text{CH}_4$  и  $\text{CO}_2$  при поисках ртутных месторождений [12] и другие. Все эти методы являются косвенными, определения газов проводятся в грунтовом воздухе и находятся в зависимости от условий миграции газов из отложений (трещиноватости, проницаемости, разрывных нарушений, степени летучести газовых компонентов). Более достоверные сведения можно получить, по нашему мнению, при извлечении газов из включений минералообразующих флюидов в минералах околорудных изменений и в породообразующих минералах вмещающих пород. При этом важное значение имеет способ извлечения газов из исследуемых объектов. Существует два основных способа такого извлечения: нагревание до различных температур и механическое разрушение в условиях вакуума. Недостатки первого способа показаны в работе [13], к выводам которой