

V. V. СКРИПКИН, Н. Н. КОВАЛЮХ

Институт геохимии и физики минералов АН Украины

Отделение радиогеохимии окружающей среды

ПОЛУЧЕНИЕ ДВУОКСИ УГЛЕРОДА ДЛЯ РАДИОУГЛЕРОДНОГО ДАТИРОВАНИЯ

Резюме. В статье описаны новые методики получения диоксида углерода образцов, содержащих органику. Методики позволяют окислять образцы с любой зольностью и открывают возможность избирательного датирования различных фракций органических веществ природных субстратов.

OTRZYMYWANIE DWUTLENKU WĘGLA NA POTRZEBY DATOWANIA RADIOWĘGLOWEGO

Streszczenie. W artykule opisano nowe metody otrzymywania dwutlenku węgla z próbek zawierających substancje organiczne. Opracowany zbiór metod laboratoryjnych umożliwia spalanie próbek o dowolnej zawartości węgla i stwarza możliwość frakcjonowanego datowania szerokiej klasy próbek organicznych.

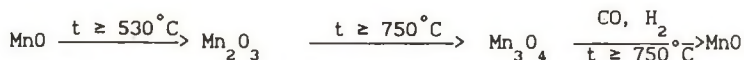
PRODUCTION OF CARBON DIOXIDE FOR RADIOCARBON DATING

Summary. Authors describe some new methods suitable for producing carbon dioxide from environmental samples containing organic matter. Developed set of laboratory procedures enables combustion of samples with any carbon content with a possibility of radiocarbon dating of various fractions of organic matter.

Практически все способы радиоуглеродного датирования включают стадию получения диоксида углерода. Традиционные методы содержат ряд ограничений, сложны и трудоемки (Burleigh, 1972; Pazdur et al, 1986; Догг, Кромег, Муннич, 1989; Freundlich, Velicky, 1990; Кромег, Муннич, 1992). Нами разработан ряд усовершенствованных методик получения диоксида углерода из проб содержащих органику, которые существенно сокращают трудоемкость и время операции, зольность образца при штом может быть любой. Появляется возможность раздельно датировать фракции с различной температурой пиролиза, а также летучих продуктов и углеродсодержащий остаток.

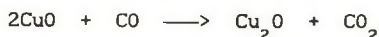
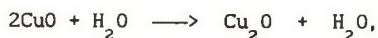
Методика, включающая использование в качестве окислителя MnO_2 и CuO производится в разработанном нами универсальном модуле для проведения высокотемпературных реакций, включающем в себя (рис. 1) стойку с мановакууметром и регулируемыми газовые потоки кранами, быстросъемную водоохлаждаемую крышку с эксцентриковым механизмом герметизации, а также набор реакторов из нержавеющей стали, титана и керамики.

Двуокись марганца при нагревании распадается по схеме:



Выделяющийся кислород окисляет органические соединения и уголь до CO_2 и H_2O , причем, параллельно идут процессы связывания вредных примесей в сера, селен, висмут и др. в $MnO_2 + SO_2 \longrightarrow MnSO_4$.

Окись двухвалентной меди начинает разлагаться при довольно большой температуре (t разл. выше $800^\circ C$), но уже при $t = 300^\circ C$ активно идут реакции окисления типа:



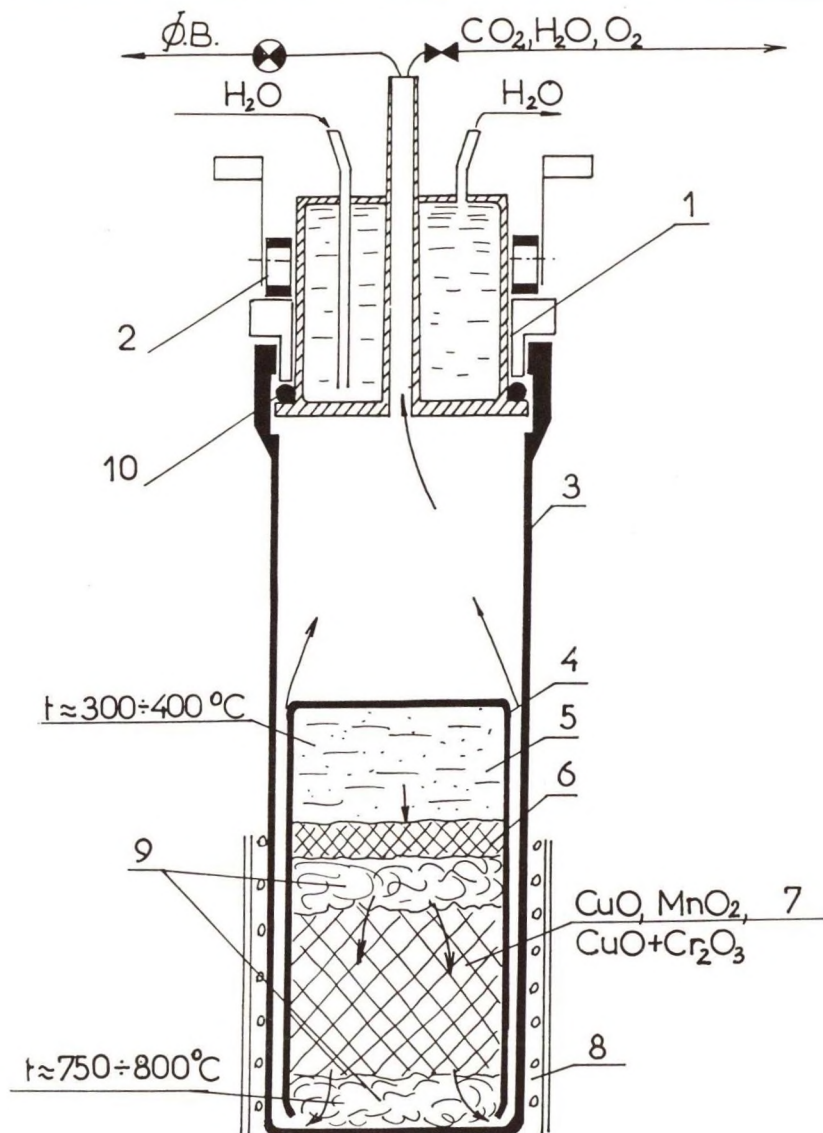


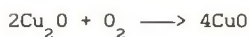
Рис. 1. Универсальный модуль для проведения высокотемпературных реакций. 1, 2 - водоохлаждаемая крышка с эксцентриковым механизмом герметизации, 3 - внешний реактор, 4 - внутренний реактор, 5 - сжигаемый образец, 6 - слой MnO_2 , 7 - слой реагентов, 8 - шлехтропечь, 9 - кварцевая вата, 10 - кольцо для герметизации. Ф.В. - жорвакуум

Rys. 1. Uniwersalny moduł dla przeprowadzania reakcji wysokotemperaturowych. 1, 2 - pokrywa z chłodzeniem wodnym wyposażona w mechanizm hermetyzacji, 3 - reaktor zewnętrzny, 4 - reaktor wewnętrzny, 5 - spalana próbka, 6 - warstwa MnO_2 , 7 - warstwa odczynników, 8 - piec elektryczny, 9 - wata kwarcowa, 10 - pierścień uszczelniający. Ф.В. - odprowadzenie do pompy rotacyjnej

Возможно также восстановление до металлической меди:



Положительным свойством окиси меди является возможность многократного использования ее после предварительного окисления закиси меди кислородом воздуха:



Технологически получение двуокиси углерода по штой методике сводится к следующему:

Предварительно высушенный образец помещается на дно стакана из нержавеющей стали и к нему добавляется расчетное количество двуокиси марганца. На образец помещается разделительный слой из кварцеваты и засыпается гранулированная окись меди либо гопкалит. Стакан закрывается слоем кварцеваты и в перевернутом виде вставляется в реактор из нержавеющей стали. После герметизации реактор помещается в шлектропечь, так чтобы до $t = 700^\circ\text{C}$ нагрелась только окись меди, а образец до $t = 300^\circ\text{C}$. При этом происходит пиролиз органическодо вещества пробы и летучие продукты проходя через слой воды попадают в криогенную ловушку. После окончания пиролиза реактор опускается в печь на глубину достаточную для нагрева смеси пиролизного остатка и двуокиси марганца до $t = 600^\circ\text{C}$. При штом уголь окисляется до CO_2 и частично CO , а сера связывается в сульжат марганца. CO проходя слой окиси меди практически полностью окисляется до CO_2 и улавливается в криогенной ловушке. Если к образцу не добавлять двуокись марганца, то можно получить CO_2 из летучих продуктов пиролиза и отдельно пиролизный остаток в виде угля. Окись меди можно использовать многократно. От возможного загрязнения посторонним углеродом окись меди и кварцевата освобождаются прокаливанием на воздухе при $t = 700^\circ\text{C} - 750^\circ\text{C}$, двуокись марганца при $530 \pm 550^\circ\text{C}$.

Расчетное количество окислителей определяется в зависимости от вида сжигаемого образца (дерево, торж, гуминовые кислоты, коллаген, уголь и др.) и

его зольности. Для штой методики возможны многочисленные вариации с подбором окислителей и их композиций. Ход газовых потоков исключает конденсацию летучих продуктов пиролиза в местах системы, где окисление невозможно или затруднено (низкая температура, недостаток окислителя). Это увеличивает выход CO_2 и облегчает обслуживание системы. Методика применима к образцам с повышенной зольностью.

Окисление органики озоном позволяет проводить процесс при сравнительно низких температурах ($t = 300^\circ\text{C}$) и анализировать содержание изотопа ^{14}C в различных классах органических соединений составляющих исследуемый образец. Озон очень легко и быстро присоединяется по двойной связи и окисляет в первую очередь соединения с такими связями. При изучении геохимии почв и донных осадков методика озонного окисления может явиться новым и весьма тонким инструментом.

Схема данной технологии показана на рис. 2. В реактор из нержавеющей стали (7) вставляется конструкция, состоящая из емкостей с перфорированными днищами (6) для образца, трубки подводящей газовую смесь содержащую озон и теплоновою герметизирующей крышки (3). Конструкция в собранном виде с равномерно распределенным по емкостям образцом (4), вставляется в шлехтروطечь и нагревается до требуемой температуры. После вакуумирования через реактор пропускается газовая смесь, состоящая из кислорода, газа носителя и озона. В качестве газа носителя можно использовать инертные газы (He, Ar, Kr, и др.) а также азот. Парциальное давление кислорода может варьировать в широких пределах в зависимости от состава образца и поставленной задачи. Озон образуется в озонаторе, совмещенном с циркуляционным насосом замкнутого типа. Газ, выходящий из зоны реакции может пропускаться через гопкалитовый катализатор, либо через систему химической очистки. Двуокись углерода и пары воды, улавливаются в криогенной ловушке, которая постоянно взвешивается без отсоединения от системы. Это очень удобно для определения динамики процесса и момента его прекращения. Аналогическую информацию дают показания вакууметра, реагирующего на процесс поглощения циркулирующего в системе кислорода. Данная методика позволяет окислять образцы с большой зольностью, например почву с

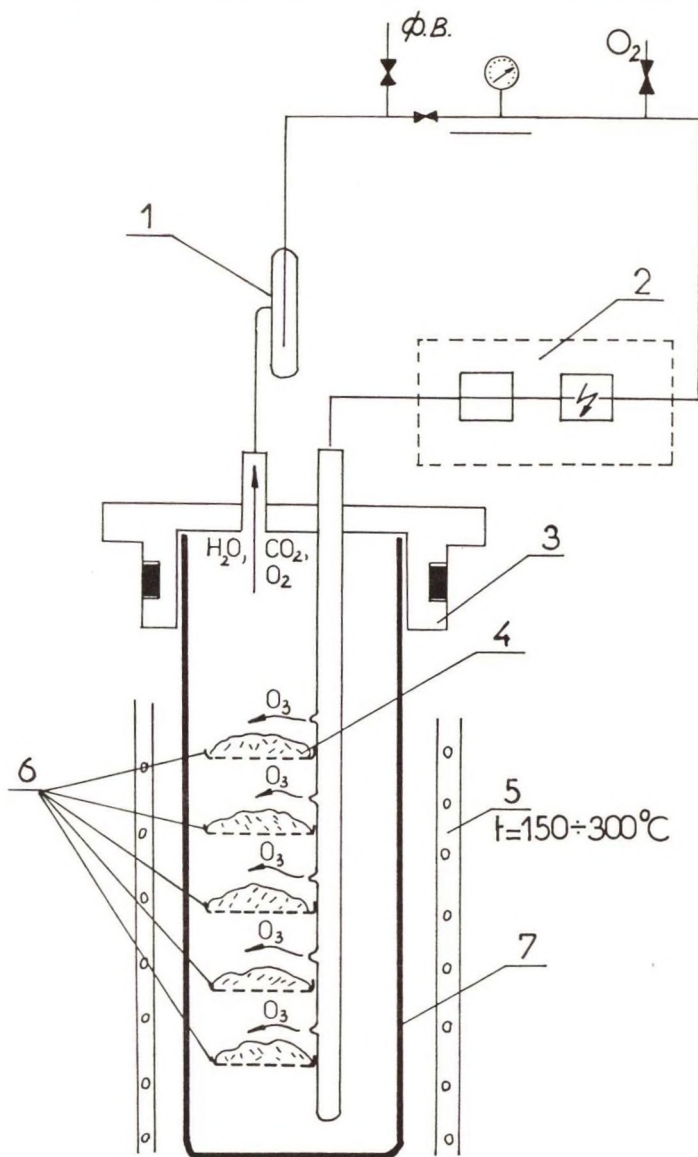


Рис. 2. Схема прибора для окисления органики озонем. 1 - ловушка, 2 - насос и озонатор, 3 - тефлоновая герметизирующая крышка, 4 - порода содержащая органику, 5 - шлектропечь, 6 - емкости с перфорированными днищами для образца, 7 - реактор из нержавеющей стали. $\Phi.B.$ - форвакуум

Rys. 2. Urządzenie dla utleniania próbek organicznych ozonem. 1 - wymrażarka, 2 - moduł wytwarzania ozonu, 3 - teflonowa pokrywa, 4 - spalana próbka, 5 - piec elektryczny, 6 - podstawki dla umieszczenia spalanej próbki, 7 - reaktor ze stali nierdzewnej. $\Phi.B.$ - odprowadzenie do pompy rotacyjnej

содержанием органики 2 - 5%. Карбонаты при $t = 350^{\circ}\text{C}$ не распадаются и практически не участвуют в реакциях изотопного обмена. Вместе с тем, весьма стойкий к окислению графит легко окисляется озоном при $t = 500^{\circ} - 600^{\circ}\text{C}$.

Указанные особенности разработанной нами методики позволяют ставить и решать новые оригинальные исследовательские задачи.

ЛИТЕРАТУРА

Burleigh R., 1972, Bomb combustion of radiocarbon samples. Proc. 8th Internat. Radiocarbon Conference, Wellington, p. 110-119.

Dorr H., Kromer B., Munnich K. O., 1989, Fast sample preparation of organic material. Radiocarbon, vol. 31, p. 264-268.

Freundlich J. C., Velicky P., 1990, Radiocarbon dating by the carbon dioxide method II: chlorine as a contaminant in dating bones. PACT, vol. 29, p. 239-242.

Kromer B., Munnich K. O., 1992, CO₂ gas proportional counting in radiocarbon dating - review and perspective. [In:] Taylor R. E., Long A., Kra R. S., Eds, Radiocarbon After Four Decades. An Interdisciplinary Perspective, Springer-Verlag, p. 184-197.

Pazdur A., Awsiuk R., Goslar T., Pazdur M. F., 1986, Spalanie próbek organicznych i oczyszczanie CO₂ przeznaczonego do pomiarów radiowęglowych; Zeszyty Naukowe Politechniki Śląskiej, seria Matematyka-Fizyka, z. 47, Geochronometria nr 2, s. 109-115.

Wpłynęło do Redakcji: 5 kwietnia 1992

Recenzent: Prof. dr hab. Andrzej Zastawny

Streszczenie

W artykule opisano dwie nowe metody otrzymywania dwutlenku węgla z próbek zawierających substancje organiczne. Spalanie z wykorzystaniem tlenu manganu przeprowadza się w reaktorze metalowym specjalnej konstrukcji, przystosowanym do reakcji wysokotemperaturowych. Spalanie z wykorzystaniem ozonu zachodzi przy stosunkowo niskiej temperaturze i pozwala na uzyskiwanie dwutlenku węgla z różnych frakcji substancji organicznej obecnych w badanej próbce osadu. Opracowany zbiór metod laboratoryjnych umożliwia spalanie próbek o dowolnej zawartości węgla i stwarza możliwość frakcjonowanego datowania szerokiej klasy próbek organicznych.