

Исследование термического разложения природных карбонатов кальция методом температурно-программированной масс-спектрометрии

С.Н. Данильченко^{1,*}, В.Д. Чиванов¹, А.Г. Рябышев¹, С.В. Новиков¹, А.А. Степаненко²,
В.Н. Кузнецов^{1,2}, Е.В. Миронец¹, А.В. Марийчук¹, А.А. Яновская^{1,2}, О.Г. Бордунова³, А.Н. Бугай¹

¹ Институт прикладной физики НАНУ, ул. Петропавловская, 58, 40000 Сумы, Украина

² Сумский государственный университет, ул. Римского Корсакова, 2, 40007 Сумы, Украина

³ Сумский национальный аграрный университет, ул. Герасима Кондратьева, 160, 40021 Сумы, Украина

(Получено 31.08.2016; в отредактированной форме – 23.11.2016; опубликовано online 29.11.2016)

Экспериментальными исследованиями установлено, что температурный диапазон нагрева для количественного выделения из образцов природных карбонатов кальция CaCO_3 (мела, коралла, раковин моллюска Анадара (*Anadara inaequalis*), скорлупы птичьего яйца) (CaCO_3): газообразного вещества диоксида углерода (CO_2) расположен в интервале от 500 до 850 °С (суммарное время нагрева – 30-50 мин). Исключением является образец строительного раствора из кладки архитектурного памятника XI века Собора Святой Софии – нижняя граница соответствующего температурного диапазона выделения диоксида углерода составляет 400 °С. В то же время, форма кривых выделения диоксида углерода для каждого из образцов карбонатов кальция достоверно различается по ширине и интенсивности в сравнении с контрольным образцом – химически чистым синтетическим CaCO_3 . Результаты, полученные на сконструированной и созданной авторами установке термопрограммированной масс-спектрометрии (ТП-МС) представляют ценность для разработки технологии газового ввода в радиоуглеродном датировании методом ускорительной масс-спектрометрии.

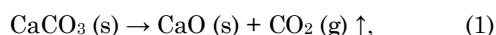
Ключевые слова: Термопрограммированная масс-спектрометрия (ТП-МС), Карбонат кальция, Диоксид углерода.

DOI: 10.21272/jnep.8(4(1)).04031

PACS numbers: 65.40. – b, 91.60.Ki, 82.30.Lp

1. ВВЕДЕНИЕ

Карбонат кальция (CaCO_3) является одним из самых распространенных материалов, обнаруженных в толщах земной коры и формирующий породы типа известняка и мела, в частности, в составе осадочных слоев современных и древних океанов [1]. Кроме того, CaCO_3 является важным компонентом биологических структур, таких как раковины морских организмов, жемчуг, скорлупа яиц птиц и пресмыкающихся [2, 3]. Химические и структурные параметры карбонатов весьма разнообразны, что затрудняет как анализ последних, так и выделение отдельных химических ингредиентов, в частности, получение газообразного диоксида углерода (CO_2), необходимого для радиоуглеродного датирования образца по содержанию изотопа углерода ^{14}C методом ускорительной масс-спектрометрии (УМС) [4]. К настоящему времени кинетика разложения CaCO_3 под действием высокой температуры в соответствии с реакцией (1) изучена достаточно детально.



где s – твердофазное состояние вещества, g – газофазное состояние вещества.

В частности, исследовано влияние на протекание реакции (1) различных экспериментальных факторов, а именно: скорости нагрева, размера частиц, состава газовой среды, наличия примесей в карбонатах органической и неорганической природы, протекания реакции в рамках изотермических и неизотермических условий [1]. Отметим, что в большин-

стве случаев исследования были ограничены только изучением кинетики разложения химически чистого синтетического CaCO_3 [5, 6]. В то же время для прикладных исследований, в частности количественного выделения диоксида углерода в соответствии с реакцией (1) для радиоуглеродного датирования методом УМС, необходимо иметь детальные сведения о качественных и количественных параметрах реакции, относящиеся к реальным образцам сложного химического и морфологического строения.

Исходя из вышеприведенного, целью работы было установление границ температурного диапазона, а также времени нагревания образцов карбонатов кальция сложного состава и различного происхождения (биологические кальциты, известняки) для количественного выделения из последних диоксида углерода, используемого впоследствии в радиоуглеродном датировании методом УМС.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

В работе использовали установку термопрограммированной масс-спектрометрии (ТП-МС), состоящую из высокотемпературной печи и газового масс-спектрометра MX-7304A (ОАО SELMI, Сумы, Украина) (Рис. 1). Источниками карбоната кальция служили: образцы раковин двусторчатого моллюска Анадара (*Anadara inaequalis*); Азовское море, сезон 2012 г.; образец меловой горной породы (слой 5-7 м; с. Могрица, Сумская обл.); строительный раствор из кладки Собора Святой Софии (Софийского собора); первая половина XI века, Киев, Украина; скорлупа птичьего яйца; образец коралла (Красное море),

* danilsergej@yandex.ua

1995 г. В эксперимент отбирали по 2-3 мг образца. Технические детали эксперимента подробно описаны в работе [7].

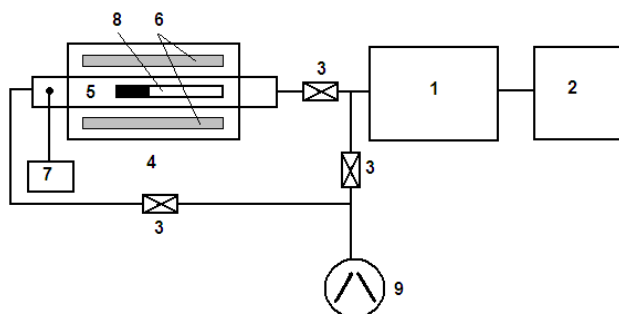


Рис. 1 – Установка термопрограммированной масс-спектрометрии (ТП-МС): 1 – масс-спектрометр; 2 – ПК; 3 – вакуумные краны; 4 – печь (1200 °C); 5 – вакуумированная кварцевая трубка; 6 – нагревательные элементы; 7 – термопара; 8 – кварцевая пробирка с образцом; 9 – турбомолекулярный насос

Эксперименты начинали с исследования масс-спектрометрическим методом газов, выделяющихся из образца меловой горной породы при нагреве. Известно, что основу химического состава мела составляет карбонат кальция с небольшим количеством карбоната магния, но обычно присутствует и некарбонатная часть, в основном представленная оксидами металлов. Мел обычно содержит также незначительные примеси мельчайших зёрен кварца и микроскопические псевдоморфозы кальцита по ископаемым морским организмам (радиолярии и др.). Эталоном масс-спектром, который авторы использовали в качестве стандарта, послужил соответствующий масс спектр, полученный S. Dash et al. на стандартном синтетическом образце CaCO_3 (LR Grade CaCO_3 M/S Fischer Inorganics & Aromatics Ltd., Chennai; 50 мкм) [6, 8].

Однозначной идентификации в полученных масс-спектрах подлежат пики ионов с молекулярными массами (m/z): 2 – водород; 16 – кислород; 18 – вода; 28 – оксид углерода (CO) и 44 – диоксид углерода (CO_2).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведены кривые зависимостей выхода оксида углерода CO и диоксида углерода CO_2 из образцов карбонатсодержащих веществ от температуры. Детальное рассмотрение приведенных на рисунке кривых зависимостей выхода CO и CO_2 из образцов от температуры отражает четко выраженную тенденцию к сдвигу максимума выхода газообразных веществ по направлению возрастания температуры нагрева в зависимости от наличия примесей в образце. В частности, обогащенные примесями Mg и органических соединений образцы коралла и створок раковин моллюска Анадара, характеризуются размытыми максимумами при 700-760 °C. Образец горной породы мела дает четко очерченный интенсивный пик при 500-650 °C (первый максимум) и второй, менее интенсивный при 680-850 °C. В то же время, образец строительного раствора из кладки Собора Святой Софии начинает выделять диоксид углерода при

значениях температур, начиная с 400 °C, причиной чему, по нашему мнению, является наличие большого количества органических примесей (Рис. 2).

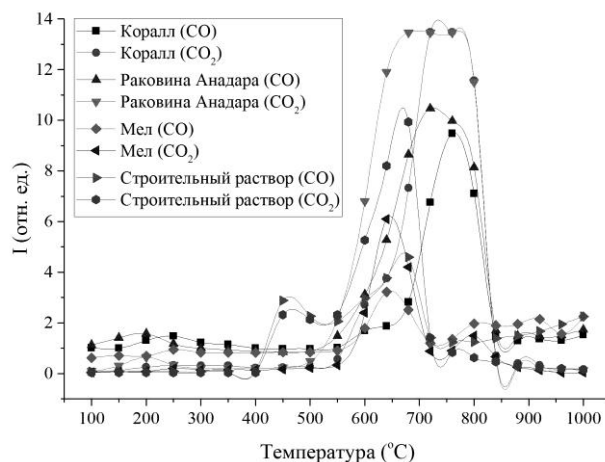


Рис. 2 – Кривые зависимости выхода оксида углерода CO и диоксида углерода CO_2 из образцов карбонатсодержащих веществ от температуры

Таким образом, экспериментальными исследованиями установлено, что температурный диапазон нагрева для количественного выделения из всех изученных образцов природных карбонатов кальция (мела, коралла, раковины моллюска Анадара (*Anadara inaequalis*), скорлупы птичьего яйца) (CaCO_3): диоксида углерода расположен в интервале от 500 до 850 °C (суммарное время нагрева 30-50 мин). Исключением является строительный раствор из кладки архитектурного памятника – нижняя граница соответствующего температурного диапазона выделения диоксида углерода составляет 400 °C (850 °C). В то же время, форма кривых интенсивности выделения диоксида углерода в зависимости от температуры для каждого из образцов карбонатов кальция достоверно различается по ширине и интенсивности в сравнении с контрольным образцом – химически чистым синтетическим CaCO_3 .

Авторы высказывают предположение, что на аномальное поведение образцов природных карбонатов оказывают примеси органического и неорганического характера. Показано, что результаты, полученные на сконструированной и созданной авторами установке термопрограммированной масс-спектрометрии (ТП-МС) согласуются с соответствующими данными других исследователей и представляют ценность для разработки технологии газового ввода в радиоуглеродном датировании методом ускорительной масс-спектрометрии.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают глубокую признательность зав. кафедрой прикладной физики СумГУ, д.ф.-м.н., профессору Проценко Ивану Ефимовичу за возможность проведения экспериментальных исследований, плодотворную дискуссию и ценные замечания.

The Study of Thermal Decomposition of Natural Calcium Carbonate by the Temperature-programmed Mass Spectrometry Technique

S.N. Danilchenko¹, V.D. Chivanov¹, A.G. Ryabishev¹, S.V. Novikov¹, A.A. Stepanenko², V.N. Kuznetsov^{1,2}, E.V. Mironets¹, A.V. Mariychuk¹, A.A. Yanovska^{1,2}, O.G. Bordunova³, A.N. Bugay¹

¹ Institute of Applied Physics NASU, 58, Petropavlovskaya st., 40000 Sumy, Ukraine

² Sumy State University, 2, Rymsky Korsakov st., 40007 Sumy, Ukraine

³ Sumy National Agrarian University, 160, Gerasim Kondratyev st., 40021 Sumy, Ukraine

The experiments have shown that the heating range for quantitative evolution of carbon dioxide gas (CO₂) from natural calcium carbonates (e.g., chalk, corals, shells of the Anadara clams (*Anadara inaequalis*), shell of bird eggs) is from 500 to 850 °C with a total heating time of 30-50 minutes. The only exception is the sample of a mortar from a masonry of Saint Sophia Cathedral (the architectural monument of XI century), in which the lowest border of the heating range for carbon dioxide evolution is 400 °C. The shape of the CO₂ evolution curves for every sample is significantly different in width and intensity as compared to the standard sample (chemically pure synthetic CaCO₃). The results, which were obtained on the thermoprogrammed mass-spectrometry (TP-MS) unit, designed and produced by the authors of the current paper, are of great importance for the development of a gas input technique for radiocarbon dating with accelerator mass-spectrometry.

Keywords: Temperature programmed mass spectrometry (MS-TP), Calcium carbonate, Carbon dioxide.

Дослідження термічної деструкції природних карбонатів кальцію методом температурно-програмованої мас-спектрометрії

С.М. Данильченко¹, В.Д. Чиванов¹, О.Г. Рябишев¹, С.В. Новіков¹, А.О. Степаненко², В.М. Кузнецов^{1,2}, Є.В. Миронець¹, О.В. Марійчук¹, Г.О. Яновська^{1,2}, О.Г. Бордунова³, О.М. Бугай¹

¹ Інститут прикладної фізики НАНУ, вул. Петропавлівська, 58, 40000 Суми, Україна

² Сумський державний університет, вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна

³ Сумський національний аграрний університет, вул. Герасима Кондрат'єва, 160, 40021 Суми, Україна

Експериментальними дослідженнями встановлено, що температурний діапазон нагріву для кількісного виділення зі зразків природних карбонатів кальцію (крейди, коралу, раковини молоска Анадари (*Anadara inaequalis*), шкаралупи пташиного яйця) (CaCO₃): діоксиду вуглецю (CO₂) розташований в інтервалі від 500 до 850 °C (сумарний час нагрівання 30-50 хв). Винятком є зразок будівельного розчину з кладки архітектурної пам'ятки XI століття Собору Святої Софії – нижня межа відповідного температурного діапазону виділення діоксиду вуглецю становить 400 °C. У той же час, форма кривих виділення діоксиду вуглецю для кожного із зразків карбонатів кальцію достовірно різниться за шириною та інтенсивністю в порівнянні з контрольним зразком – хімічно чистим синтетичним CaCO₃. Результати, отримані на сконструйованій і створеній авторами установці термопрограмованої мас-спектрометрії (ТП-МС) являють цінність для розробки технології газового вводу в радіовуглецевому датуванні методом прискорювальної мас-спектрометрії (ПМС).

Ключові слова: Термопрограмована мас-спектрометрія (ТП-МС), Карбонат кальцію, Діоксид вуглецю.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. M.M.H. Al Omari, I.S. Rashid, N.A. Qinna, A.M. Jaber, A.A. Badwan, *Profiles of Drug Substances, Excipients, and Related Methodology* **41**, 131 (2016).
2. R.J. Dunham, *Classification of carbonate rocks: a symposium* (Tusla: American Association of Petroleum Geologists: 1962).
3. A. Sigel, H. Sigel, R.K.O. Sigel, *Biom mineralization: From Nature to Application* (Chichester: John Wiley & Sons: 2008).
4. В.Б. Москаленко, С.Н. Данильченко, А.А. Дрозденко, В.Е. Сторижко, В.Д. Чиванов, И.Г. Чижев, *Наука та інновації* **10** No2, 8 (2014) (V.B. Moskalenko, S.N. Danyl'chenko, A.A. Drozdenko, V.E. Storyzhko, V.D. Chyvanov, Y.H. Chyzhov, *Nauka ta innovatsiyi* **10** No 2, 8 (2014)).
5. M. Maciejewski, H.-R. Oswald, A. Reller, *Thermochim. Acta* **234**, 315 (1994).
6. S. Dash, M. Kamruddin, A.K. Tyagi, *B. Mater. Sci.* **20** No3, 359 (1997).
7. V.N. Kuznetsov, A.A. Yanovskaya, S.V. Novikov, V.V. Starikov, et al., *J. Nano- Electron. Phys.* **7** No 3, 03034 (2015).
8. S. Dash, M. Kamruddin, P.K. Ajikumar, A.K. Tyagi, Baldev Raj, *Thermochim Acta* **363**, 129 (2000).