

Instytut Fizyki UMCS
Zakład Fizyki Jądrowej
Kierownik: doc. dr hab. Tomasz Goworek

Janina SZARAN

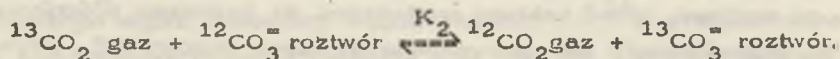
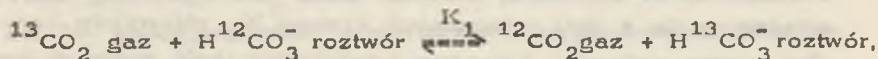
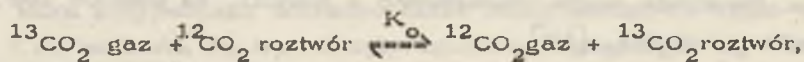
**Eksperymentalne badanie frakcjonowania izotopów węgla
między HCO_3^- i gazowym CO_2**

The experimental study of carbon isotope fractionation
between HCO_3^- and CO_2

Экспериментальное исследование фракционирования изотопов углерода
между HCO_3^- и газовым CO_2

WSTĘP

Znajomość frakcjonowania izotopów węgla między roztworem i fazą gazową jest bardzo ważna w badaniach izotopowych węgla w wodach naturalnych, w których mogą być obecne znaczne ilości węgla w postaci CO_2 , HCO_3^- i CO_3^{2-} . Z tego względu w literaturze znajdujemy wiele prac poświęconych obliczaniu i wyznaczaniu stałych równowagi różnych reakcji wymiany izotopowej:



Pierwsze teoretyczne wyliczenia stałej równowagi dla wymiany izotopów węgla między gazowym CO_2 i CO_3^{2-} w roztworze podane zostały już w 1947 r. przez U r e y ' a [1], zaś dla reakcji wymiany między gazowym i rozpuszczonym w wodzie CO_2 - w r. 1965 przez T h o d e i in. [2]. Do chwili obecnej brak jest obliczeń stałej równowagi dla wymiany izotopów węgla między gazowym CO_2

i jonem HCO_3^- , gdyż nie można określić podstawowych częstości drgań jonu HCO_3^- . Ten fakt przyczynił się do konieczności wyznaczenia stałej równowagi K_1 na drodze badań eksperymentalnych.

Fracjonowaniem izotopów węgla między HCO_3^- i gazowym CO_2 zajmowało się wielu badaczy [3-10]. Uzyskane przez nich wyniki wykazują znaczne rozbieżności, dlatego też autorka przeprowadziła laboratoryjne badania frakcjonowania izotopów węgla we wspomnianym układzie.

Oprócz wyznaczania wielkości frakcjonowania izotopów węgla w stanie równowagi izotopowej badano w niniejszej pracy kinetykę zachodzącej reakcji wymiany izotopowej.

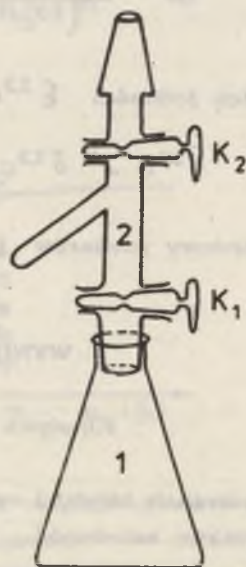
CZĘŚĆ EKSPERYMENTALNA

Celem zbadania wyróżnienia izotopowego przygotowano roztwór wodny NaHCO_3 oraz gazowy CO_2 . Do każdego z eksperymentów używano roztworu o takim stężeniu, aby pH roztworu wynosiło ok. 8,5, gdyż wtedy w roztworze istnieją praktycznie jedynie jony HCO_3^- , natomiast nie ma jonów CO_3^{2-} i cząsteczkowego CO_2 [11]. Stężenie roztworu kwaśnego węglanu wynosiło ok. 50 g/l. Gazowy CO_2 używany do reakcji wymiany preparowany był z tego samego NaHCO_3 , z którego przygotowywano roztwór wodny, a więc początkowy skład izotopowy węgla w fazie gazowej i roztworze był taki sam. Dwutlenek węgla preparowano z NaHCO_3 za pomocą 100 - procentowego H_3PO_4 [12].

Do przeprowadzenia eksperymentu zastosowano szklany układ składający się z dwu połączonych kranem K_1 zbiorników (ryc. 1). Do dolnego zbiornika nalewano odpowiednią ilość roztworu kwaśnego węglanu, układ szklany podłączano do aparatury próżniowej i po odpompowaniu go wprowadzano do niego gazowy CO_2 uzyskany z NaHCO_3 .

W układzie zachodziła wymiana izotopowa między kwaśnym węglanem i dwutlenkiem węgla (kran K_1 był otwarty, zaś K_2 zamknięty). Cały układ termostatowano. Ponieważ w omawianym eksperymencie stosunek zawartości węgla w fazie gazowej do jego objętości w fazie ciekłej był ściśle określony, wynosił $R (R \ll 1)$, dlatego też podczas wymiany skład izotopowy węgla w HCO_3^- zmieniał się R^{-1} .

-krotnie mniej niż w gazowym CO_2 . Z tego względu do badań wyróżnienia izotopowego wystarczyło określić skład izotopowy wyjściowego NaHCO_3 oraz skład izotopowy gazowego CO_2 pobranego z nadroztworu.



Ryc. 1. Układ szklany, w którym zachodziła reakcja wymiany izotopowej

Dla HCO_3^- wartość $\delta^{13}\text{C}^*$ obliczano ze wzoru (otrzymanego wprost z bilansu izotopów):

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} = \delta^{13}\text{C}_{\text{NaHCO}_3} + R \left(\delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} - \delta^{13}\text{C}_{\text{NaHCO}_3} \right) \quad (1)$$

W kilku przypadkach mierzono także skład izotopowy węgla w HCO_3^- i stwierdzono, że wyniki były zgodne z obliczonymi wg wzoru (1). Próbki gazowego CO_2 z nadroztworu pobierano ze zbiornika 2 (ryc. 1). Dla każdego punktu pomiarowego przygotowywano świeży roztwór i CO_2 . Pobraną próbkę gazowego CO_2 oczyszczano z wody i mierzono skład izotopowy węgla. Pomiar $\delta^{13}\text{C}$ przeprowadzano na zmodyfikowanym spektrometrze mas MI-1305 [13,14]. Wielkość frakcjonowania izotopowego będzie podawana niżej w postaci $\xi^{13}\text{C}$:

$$\xi^{13}\text{C} \stackrel{\text{df}}{=} (d - 1) \times 1000 \quad (2)$$

$$\delta^{13}\text{C} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{pr}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{wz}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{wz}}} \times 1000.$$

gdzie α jest współczynnikiem frakcjonowania izotopowego:

$$\alpha = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{HCO}_3^-}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{CO}_2}} \quad (3)$$

Dla α bliskich jedności $\xi^{13}\text{C}$ wyraża się poprzez wartości $\delta^{13}\text{C}$:

$$\xi^{13}\text{C} = \delta^{13}\text{C}_{\text{HCO}_3^-} - \delta^{13}\text{C}_{\text{CO}_2} \quad (4)$$

Błąd standardowy pomiarów $\xi^{13}\text{C}$ wynosił 0,3 ‰.

WYNIKI BADAŃ I DISKUSJA

Kinetyka reakcji wymiany izotopowej

W badaniach kinetyki reakcji wymiany izotopowej określano eksperymentalnie zależność $\xi^{13}\text{C}$ od czasu trwania reakcji wymiany (dla jednego czasu wymiany - 1 eksperyment).

Przeprowadzono 3 serie eksperymentów:

1. Przy ustalonej temperaturze 327 K zmieniano ciśnienie gazowego CO_2 od 26,6 do 133 kPa (ciśnienie całkowite ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) w układzie zmieniało się w granicach od 41 do 147 kPa).

2. Przy ustalonym ciśnieniu $p(\text{CO}_2) = 26,6$ kPa zmieniano temperaturę od 292 do 327 K.

3. Przy ustalonej temperaturze ok. 292 K i ciśnieniu $p(\text{CO}_2)$ ok. 27 kPa badano kinetykę reakcji wymiany w dwu przypadkach:

a) bez mieszania gazowego CO_2 z roztworem kwaśnego węgla,

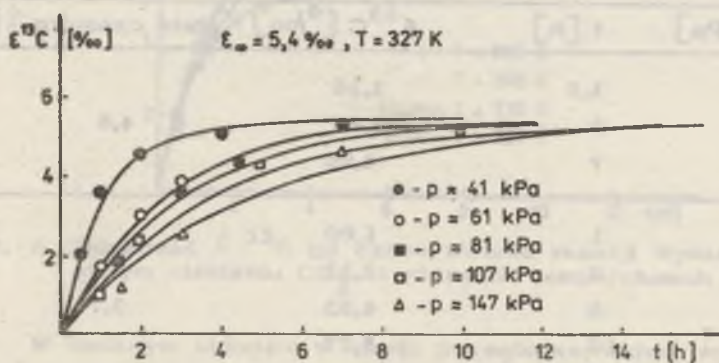
b) z intensywnym mieszaniem obu faz w momencie początkowym reakcji wymiany.

W przypadku a) do zbiornika 1 (ryc. 1) nalewano odpowiednią ilość roztworu, następnie szklany układ odpompowywano i do zbiornika 2 wprowadzano odpowiednią ilość gazowego CO_2 . W końcu oba zbiorniki zostały połączone przez obrót kranu K_1 .

W przypadku b) do odpompowanego zbiornika 1 wprowadzano najpierw gazowy CO_2 , a następnie zasysano do tegoż zbiornika odpowiednią ilość roztworu. Tym razem w momencie zasysania roztworu

zachodziło intensywne mieszanie się obu faz i reakcja wymiany przebiegała tylko w zbiorniku 1.

Wyniki przeprowadzonych badań są zebrane w tabelach 1, 2 i 3 oraz przedstawione graficznie na ryc. 2, 3 i 4.



Ryc. 2. Zależność $\xi^{13}\text{C}$ od czasu trwania reakcji wymiany przy stałej temperaturze 327 K i różnych ciśnieniach w układzie

Zależność $\xi^{13}\text{C}$ od czasu może być podana w postaci wzoru przedstawiającego równanie kinetyczne I rzędu [15]:

$$\xi = \xi_{\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (5)$$

gdzie ξ_{∞} oznacza $\xi^{13}\text{C}$ w stanie równowagi izotopowej, zaś τ - stałą czasową.

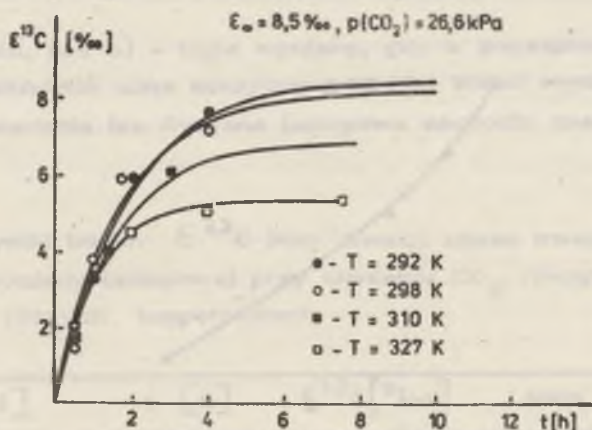
Z eksperymentalnych wyników obliczono wartości τ (patrz tab. 1 i 2), a następnie sporządzono wykresy przedstawiające zależność:

- 1) stałej czasowej od ciśnienia przy ustalonej temperaturze (ryc. 5),
- 2) stałej czasowej od temperatury przy stałym ciśnieniu p (CO_2) (ryc. 6.)

Wyniki badań $\xi^{13}\text{C}$ jako funkcji czasu trwania wymiany w temp. 327 K przy różnych ciśnieniach gazowego CO_2 (ciśnienie pary wodnej w naczyniu reakcyjnym w tej temperaturze wynosiło ok. 14 kPa) zostały zebrane w tab. 1 oraz przedstawione graficznie na ryc. 2.

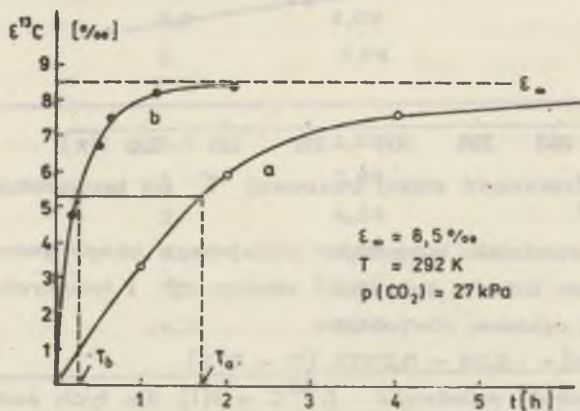
Tab. 1. Wyniki badań $\epsilon^{13}\text{C}$ jako funkcji czasu przy ustalonej temperaturze 327 K i różnych ciśnieniach w układzie

$p(\text{CO}_2+\text{H}_2\text{O})$ [kPa]	t [h]	$\epsilon^{13}\text{C}$ [‰]	stała czasowa τ [h]
147	1,5	1,16	4,6
	3	2,47	
	7	4,56	
107	1	1,00	3,7
	2	2,33	
	5	4,33	
	10	5,27	
	17,5	5,55	
81	1,5	1,88	2,9
	3	3,62	
	4,5	4,34	
61	1	1,70	2,5
	2	3,01	
	3	3,81	
41	0,5	2,05	1,0
	1	3,59	
	2	4,53	
	4	5,05	
	7,5	5,29	
	14,3	5,66	

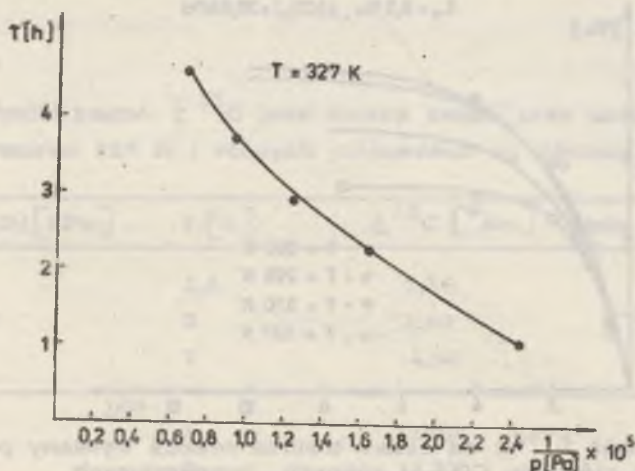


Ryc. 3. Zależność $\epsilon^{13}\text{C}$ od czasu trwania reakcji wymiany przy stałym ciśnieniu CO_2 i różnych temperaturach

W badanym układzie w chwili początkowej skład izotopowy węgla w obydwu fazach był jednakowy, w miarę upływu czasu zwiększa się $\epsilon^{13}\text{C}$ zmierzając do wartości $\epsilon_{\infty}^{13}\text{C}$ odpowiadającej stanowi równowagi izotopowej. W określonej temperaturze $\epsilon_{\infty}^{13}\text{C}$ ma oczywiście ściśle określoną wartość (w temp. 327 K $\epsilon_{\infty}^{13}\text{C} = 5,4\%$), jednakże szybkość osiągnięcia stanu równowagi izotopowej jest zależna od ciśnienia. Wielkością charakteryzującą tę szybkość jest stała czasowa τ , która jest czasem, po upływie którego układ osiąga $\epsilon^{13}\text{C} \approx 0,63 \epsilon_{\infty}^{13}\text{C}$. Z dobrym przybliżeniem można przyjąć, że czas ustalania się równowagi izotopowej wynosi 5τ . Jak widać z ryc. 2 i 5, stała czasowa τ rośnie ze wzrostem ciśnienia.

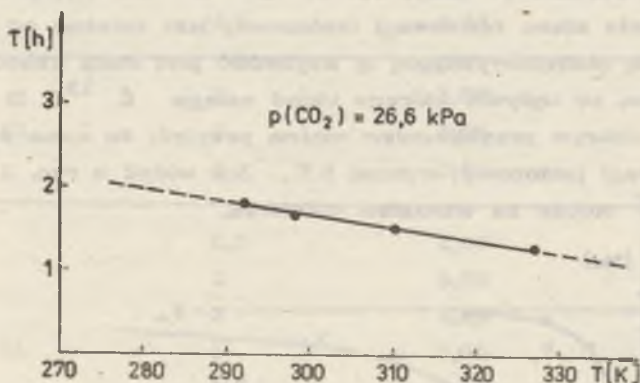


Ryc. 4. Zależność $\epsilon^{13}\text{C}$ od czasu trwania reakcji wymiany; a - brak mieszania faz, b - intensywne mieszanie faz w początkowym stadium reakcji wymiany



Ryc. 5. Zależność stałej czasowej τ od ciśnienia w układzie

Ryc. 5 pokazuje, że wartość $\xi^{13}\text{C}$ maleje ze wzrostem temperatury. Zależność ta będzie omówiona w dalszej części niniejszej pracy. Związek między stałą czasową τ i temperaturą przy stałym ciśnieniu CO_2 jest przedstawiony graficznie na ryc. 6.



Ryc. 6. Zależność stałej czasowej τ od temperatury

Jak widać, dla przedziału temperatur niniejszego eksperymentu (292–327 K) uzyskano liniową zależność między τ i temperaturą. Prosta ta może być opisana równaniem:

$$\tau [\text{h}] = 2,26 - 0,0223 (T - 273) \quad (6)$$

Ryc. 4 ilustruje zależność $\xi^{13}\text{C} = f(t)$ dla tych samych wartości ciśnienia i temperatury. Krzywa a) dotyczy wymiany izotopowej zachodzącej bez mieszania gazowego CO_2 i roztworu kw. H_2O

go węglanu, zaś b) - teźe wymiany, gdy w początkowym stadium wymiany zachodziło silne mieszanie obu faz. Widać wyraźnie, że w przypadku mieszania faz wymiana izotopowa zachodzi znacznie szybciej

Tab. 2. Wyniki badań $\xi^{13}\text{C}$ jako funkcji czasu trwania reakcji wymiany izotopowej przy ciśnieniu CO_2 równym 26,6 kPa i różnych temperaturach

T [K]	t [h]	$\xi^{13}\text{C}$ [‰]	stała czasowa τ [h]
292	1	3,29	1,8
	2	5,91	
	4	7,62	
298	0,5	1,47	1,7
	1	3,77	
	1,75	5,87	
	4	7,13	
	8,5	7,88	
	16	8,45	
310	0,5	1,72	1,5
	1,3	4,09	
	3	6,04	
327	0,5	2,05	1,0
	1	3,59	
	2	4,53	
	4	5,05	
	14,3	5,66	

Tab. 3. Wyniki badań $\epsilon^{13}\text{C}$ jako funkcji czasu trwania reakcji wymiany izotopowej w przypadku bez mieszania faz a) i z mieszaniem faz w początkowym stadium wymiany b)

a) bez mieszania faz		b) z mieszaniem faz	
t [h]	$\epsilon^{13}\text{C}$ [‰]	t [h]	$\epsilon^{13}\text{C}$ [‰]
1	3,29	0,2	4,72
2	5,91	0,5	6,72
4	7,62	0,7	7,51
		1,2	8,23
		2,1	8,45

Tab. 4. Wyniki badań $\epsilon^{13}\text{C}$ w stanie równowagi izotopowej w przedziale temperatur od 273 do 325 K

T [K]	$\epsilon_{\infty}^{13}\text{C}$ [‰]
273	10,10
283,5	9,35
293	8,34
298	7,95
299,5	7,90
303	7,45
308	7,03
319,4	5,72
324	5,68
325	5,66

niż bez mieszania (nieznaczna różnica geometrii układu dla fazy gazowej nie ma tu większego znaczenia). Oszacowane stałe czasowe wynoszą: $\tau_a \approx 1,7$ h, zaś $\tau_b \approx 0,25$ h.

Uzyskanych wyników dotyczących kinetyki reakcji wymiany w badanym układzie nie można porównać z danymi literatury, ponieważ w literaturze ukazała się tylko jedna praca (w r. 1940) dotycząca kinetyki reakcji wymiany izotopowej w omawianym układzie [16]. Autorzy tej pracy podają, że reakcja wymiany izotopów węgla między HCO_3^- i gazowym CO_2 osiąga stan równowagi w ciągu kilku minut. To oszacowanie nie może być brane pod uwagę, gdyż autorzy ci przyjęli błędne założenie, że równowaga izotopowa osiągnięta jest wtedy, gdy w HCO_3^- i CO_2 jest jednakowy skład izotopowy węgla. Z prac wielu innych autorów wynika, że w badaniach frakcjonowania izotopów węgla w omawianym układzie, w stanie równowagi izotopowej, próbki były pobierane po kilkunastu godzinach [6] lub po kilku dniach [7, 10] od chwili rozpoczęcia wymiany.

Zależność temperaturowa frakcjonowania izotopów węgla w stanie równowagi izotopowej

Pomiary wielkości $\epsilon^{13}\text{C}$ w stanie równowagi izotopowej były przeprowadzone w przedziale temperatur od 273 do 325 K. Układ, w którym zachodziła wymiana izotopowa, był termostatowany tak długo, aż została osiągnięta równowaga izotopowa ($t > 5\tau$), po czym pobierano do badań gazowy CO_2 . Dla badań w innej temperaturze przygotowywano do termostatowania świeży roztwór i CO_2 .

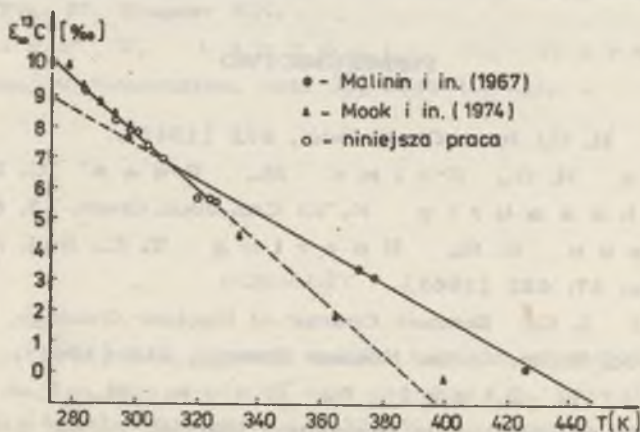
Wyniki pomiarów podane są w tabeli 4, zaś w tabeli 5 zebrano wyniki badań frakcjonowania izotopów węgla między HCO_3^- i CO_2 przeprowadzonych przez różnych autorów. Matematyczne modele opisujące zależność między $\epsilon_\infty^{13}\text{C}$ i temperaturą podane są m.in. przez Mooka i in. [10]: $\epsilon_\infty^{13}\text{C} = A_1 T^{-1} + B_1$ oraz przez Deinesa i in. [18]: $\epsilon_\infty^{13}\text{C} = A_2 T^{-2} + B_2$. W tabeli 5 autor podaje także inny model: $\epsilon_\infty^{13}\text{C} = A_3 T + B_3$. Współczynniki liczbowe dla tych modeli zostały obliczone metodą najmniejszych kwadratów na podstawie danych eksperymentalnych z cytowanych prac (patrz uwagi w tab. 5). Dla modeli opracowanych na podstawie wyników badań niniejszej pracy autor podaje także sumę kwadratów odchyłań, skąd wynika, że uzyskane przez autora dane eksperymentalne są naj-

Tab. 5. Wyniki badań frakcjonowania izotopów w układzie $\text{HCO}_3^- - \text{CO}_2$ gaz w stanie równowagi izotopowej

Autorzy Przedział temp.	$\xi_{\infty}^{13}\text{C} = f(T)$	$T_{\text{inv.}}$ [K]	
		Uwagi	obl. zmierz.
Malinin i in. [7] 296-559 K	$\xi = 9,0 - 0,056(T - 273)$	Wartości liczbowe współcz. obliczono z danych z ryc. 27 w pracy [17]	434 423
Deuser i in. [6] 273; 303 K	$\xi = 9,2 - 0,08(T - 273)$ $\xi = 952000 T^{-2} - 3,58$	Współcz. obl. z danych [6]	388 521
Emrich i in. [9]	$\xi = 10222T^{-1} - 26,82$	Współcz. obl. [17]	381
Mook i in. [10] 278-399 K	$\xi = 9483 T^{-1} - 23,89$	[10] x)	397 397
Niniejsza praca 273-325 K	$\xi = (10,17 \pm 0,14) - (0,0896 \pm 0,0058)(T - 273)$ $\xi = (8054 \pm 530)T^{-1} - (19,16 \pm 1,74)$ $\xi = (1200 \pm 78)10^3 T^{-2} - (5,69 \pm 0,86)$	SS = 0,1451 SS = 0,2175 SS = 0,3072	387 420 459

x) - SS oznacza sumę kwadratów odchyień.

lepiej opisywane przez model $\epsilon_{\infty}^{13}\text{C} = A_3 T + B_3$. Ten model, w przedziale niskich temperatur, jest także dobry ze względów praktycznych, gdyż $\epsilon^{13}\text{C}$ zmienia się liniowo ze zmianą temperatury. Taka zależność została przedstawiona na ryc. 7.



Ryc. 7. Zależność $\epsilon_{\infty}^{13}\text{C}$ od temperatury: linia ciągła w zakresie wyższych temperatur jest prostą poprowadzoną metodą najmniejszych kwadratów na podstawie danych Malinina i in. [7, 17], zaś druga - na podstawie wyników niniejszej pracy

Linia ciągła w zakresie wyższych temperatur prezentuje ostatnio wspomniany model uzyskany w oparciu o dane pracy [7], zaś druga prosta - w oparciu o dane niniejszej pracy. Naniesione na wykres punkty doświadczalne wskazują na dobrą zgodność wyników uzyskanych przez autora z wynikami pracy Mook i in. [10].

Wszystkie przedstawione w tab. 5 modele przewidują inwersję znaku $\epsilon_{\infty}^{13}\text{C}$ w dostatecznie wysokiej temperaturze. W tabeli 5 podano temperatury inwersji, obliczone na podstawie przedstawionych modeli oraz zmierzone eksperymentalnie. Z porównania temp. inwersji zmierzonej i obliczonej widać, że modele matematyczne, w których występuje człon T^{-2} , dają zbyt wysokie temp. inwersji. Dla pozostałych modeli zgodność z eksperymentem jest o wiele lepsza: T inw. mieszczą się w przedziale 381-434 K, podczas gdy zmierzone wynoszą: 397 K [10] i 423 K [7]. Temperatura inwersji obliczona na podstawie najlepiej dopasowanego do wyników niniejszej pracy modelu:

$$\epsilon_{\infty}^{13}\text{C} = 10,17 - 0,0896 (T - 273)$$

wynosi 387 K, a więc jest bliska uzyskanej przez M o o k a [10]: 397 K.

Autor dziękuje dr S. Hałasowi za pomoc w przeprowadzaniu obliczeń współczynników w modelach opracowywanych w niniejszej pracy.

PISMIENNICTWO

1. U r e y H. C.: Jour. Chem. Soc., 562 (1947).
2. T h o d e H. G., S h i m a M., R e e s C. E.,
K r i s h n a m u r t y K. V.: Can. Jour. Chem. 43, 582 (1965).
3. A b e l s o n P. H., H o e r i n g T. C.: Natl. Acad.
Sci. Proc. 47, 623 (1961).
4. V o g e l J. C.: Summer Course of Nuclear Geology, Varenna
1960, Proc. Italian Comm. Nuclear Energy, 216 (1961).
5. W e n d t I., S t a h l W., G e y h M., F a u t h F.:
Symposium on Isotopes in Hydrology, Internat. Atomic Energy
Agency, Vienna 1966, proc. 321 (1967).
6. D e u s e r W. G., D e g n e s E. T.: Nature 215, 1033
(1967).
7. M a l i n i n S. D., K r o p o t o w a O. I., G r i n e n -
k o V. A.: Geochimija, 927 (1967).
8. W e n d t I.: Earth Planet. Sci. Lett. 4, 64 (1968).
9. E m r i c h K., E h h a l t D. H., V o g e l J. C.:
Earth Planet. Sci. Lett. 8, 363 (1970).
10. M o o k W. G., B o m m e r s o n J. C., S t a v e r -
m a n W. H.: Earth Planet. Sci. Lett. 22, 169 (1974).
11. H e m J. D.: Study and Interpretation of the Chemical Characte-
ristics of Natural Water, 2-nd ed., Geological Survey Water -
Supply Paper 1473, U. S. G. P. O. Washington, 155 (1970).
12. M c C r e a J. M.: Jour. Chem. Phys. 18, 849 (1950).
13. H a ł a s S.: J. Phys. E: Sci. Instrum. 12, 418 (1979).
14. H a ł a s S.; S k o r z y ń s k i Z.: J. Phys. E: Sci.
Instrum. 13, 346 (1980).
15. B a r r o w G. M.: Chemia fizyczna, PWN, Warszawa 1978.
16. M i l l s G. A., U r e y H. C.: Jour. Am. Chem. Soc.
62, 1019 (1940).

17. F r i e d m a n I., O'N e i l J. R.: in: Data of Geochemistry, ed. by Fleischer, Geological Survey Professional Paper 440-KK, 6-th ed., United States Government Printing Office, Washington, 1977, Fig. 27, Chapter KK.
18. D e i n e s P., L a n g m u i r D., H a r m o n R. S.: Geochim. et. Cosmochim. Acta 38, 1147 (1974).

SUMMARY

Two sets of experiments on the kinetics of carbon isotope exchange reaction between HCO_3^- and gaseous CO_2 have been carried out: (a) at temperature of 327 K, and varying partial pressure of CO_2 from 27 to 133 kPa, and (b) at constant pressure of CO_2 , of 27 kPa, and temperature runing from 292 to 327 K. It has been demonstrated that this is a first order reaction the rate of which decreases with the pressure increase, and proportional to the temperature. The rate of reaction highly depends on mixing conditions between those two phases. At $T = 292$ K and pressure $\text{CO}_2 \approx 27$ kPa, for example, the isotope equilibrium may be accomplished within 8,5 to 1,25 hours.

The equilibrium fractionation factor, has been measured in a temperature range from 273 to 325 K. The per mil difference in $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ between HCO_3^- and CO_2 can be expressed as the following function of temperature: $\epsilon_{\infty}^{13\text{C}} = 10,17 - 0,0896 (T - 273)$.

РЕЗЮМЕ

Проведены исследования кинетики изотопного обмена углерода между HCO_3^- и газовым CO_2 : /а/ при температуре 327 К под давлением CO_2 от 27 по 133 кПа и /б/ при постоянном давлении CO_2 /27 кПа/ а меняющейся температуре в пределах 292 - 327 К.

Обнаружено, что изотопный обмен является реакцией первого порядка, которой скорость падает с повышением давления и растет линейно с повышением температуры. Показано также, что перемешивание фаз резко влияет на уменьшение времени установливания изотопного равновесия. При температуре $T=292$ К и давлении CO_2 27 кПа оно уменьшается с 8,5 до 1,25 часа.

Измерено фактор фракционирования изотопов углерода $\epsilon^{13}\text{C}$ в состоянии изотопного равновесия в пределах температур 273 - 325 К. Установлено, что этот фактор хорошо представляется формулой $\epsilon_{\infty}^{13}\text{C} = 10,17 - 0,0896 (T - 273)$.

Praca finansowana z tematu MR.I.5 (Uniwersytet Warszawski).

Złożono w Redakcji 26 IV 1983 roku.