



# Изотопная геохимия

## Изотопы

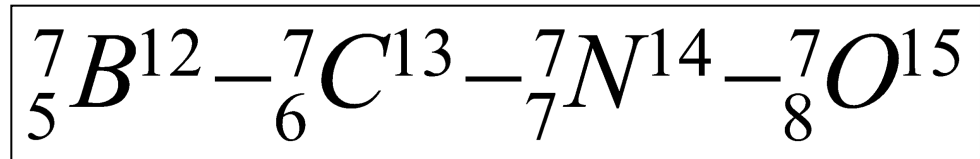
Изотопы (изос - одинаковый, топос - место) - нуклиды (виды, разновидности атомов) с *разным* массовым числом -  $M$  (атомным весом) и числом нейтронов ( $n^0$ ), но имеющие один и тот же заряд (число протонов,  $p^+$ ), занимающие одно и то же место, одну клетку периодической таблицы.

Изотопы - атомы элемента, имеющие в атомных ядрах одинаковое число протонов ( $Z$ ), но разные числа нейтронов ( $N$ ), а следовательно, и разные числа нуклонов (массовое число -  $M$ )

Пример:  $^{16}_8\text{O} - ^{18}_8\text{O}$ ;  $^{235}_{92}\text{U} - ^{238}_{92}\text{U}$ .

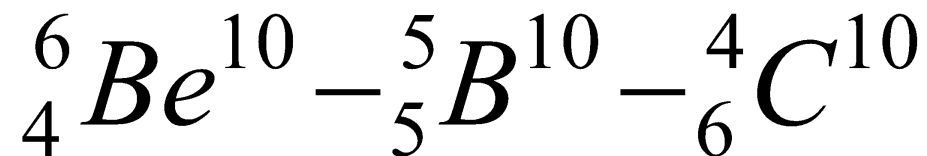
Нуклиды, атомы с одинаковым числом нейтронов ( $n^0$ ), но разным массовым числом ( $M$ ) и числом протонов ( $p$ ), называются изотопы

Пример:



Нуклиды, атомы с *одинаковым* *массовым* *числом* ( $M$ ), но *разным* *числом* *протонов* ( $p$ ) и *нейтронов* ( $n^0$ ), называются изобары.

*Пример:*



В природе известно около 350 изотонов и более 150 изобаров. Более тысячи изотопов получены искусственно и только 264 являются стабильными.

Способ обнаружения изотопов - непосредственное измерение масс атомов на масс-спектрографе.

## ***Особенности изотопов***

- Природные изотопы делятся на 2 группы - стабильные и радиоактивные. До № 83 (Bi) у элементов имеется хотя бы один стабильный изотоп; начиная с № 84 (Po) все элементы имеют только радиоактивные изотопы.
- Четные изотопы преобладают по распространенности над нечетными ( $^{12}\text{C}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{238}\text{U}$  и др.) как в Земле в целом, так и в метеоритах.

- У легких элементов с четным порядковым номером или четным числом протонов широко распространены самые легкие изотопы ( $^{16}\text{O}$ ,  $^{32}\text{S}$ ,  $^{12}\text{C}$  и др.); у тяжелых элементов (начиная с № 32) более распространены стабильные тяжелые изотопы ( $^{74}\text{Ge}$ ,  $^{80}\text{Se}$ ,  $^{94}\text{Mo}$  и др.).


- Наибольшее число изотопов отмечено у четных элементов середины таблицы (Xe - 9 изотопов, Sn - 10 изотопов).
- Изотопы с массовым числом, кратным 4 - особенно стойкие (гелионы):  $^{16}_8\text{O}$ ,  $^{24}_{12}\text{Mg}$ ,  $^{28}_{14}\text{Si}$ ,  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{40}_{20}\text{Ca}$  и др. Это, в основном, элементы, составляющие основной объем массы верхней части литосферы.



# Радиоактивность

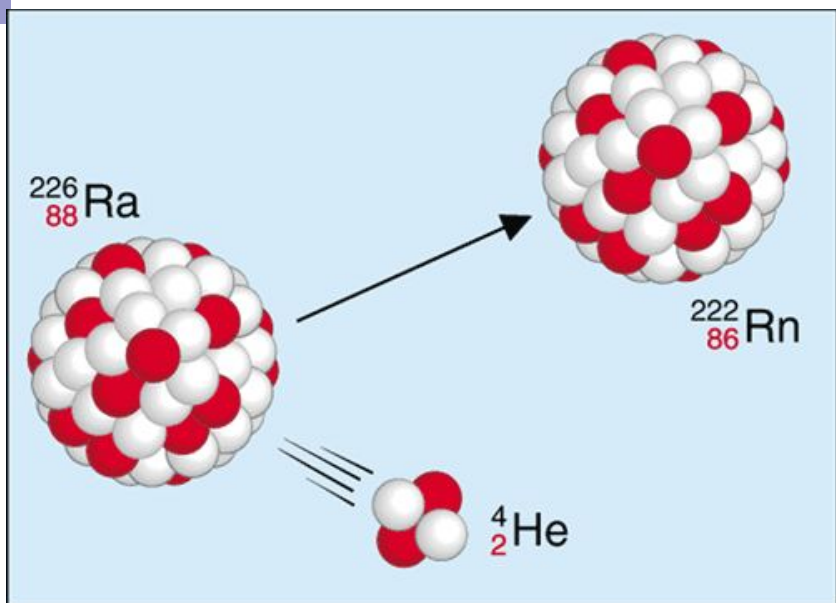
*Радиоактивность* – способность некоторых изотопов самопроизвольно распадаться с испусканием элементарных частиц и образованием ядра другого элемента.

*Радиоактивность* – способность атомных ядер к самопроизвольному превращению в другие ядра с испусканием одной или нескольких заряженных частиц и фотонов



Ядра, обладающие свойством самопроизвольно распадаться, называются радиоактивными. Ядра, не имеющие таких свойств, называются стабильными.

Радиоактивный распад элементов (изотопов) происходит в результате испускания определенного вида энергии (E).



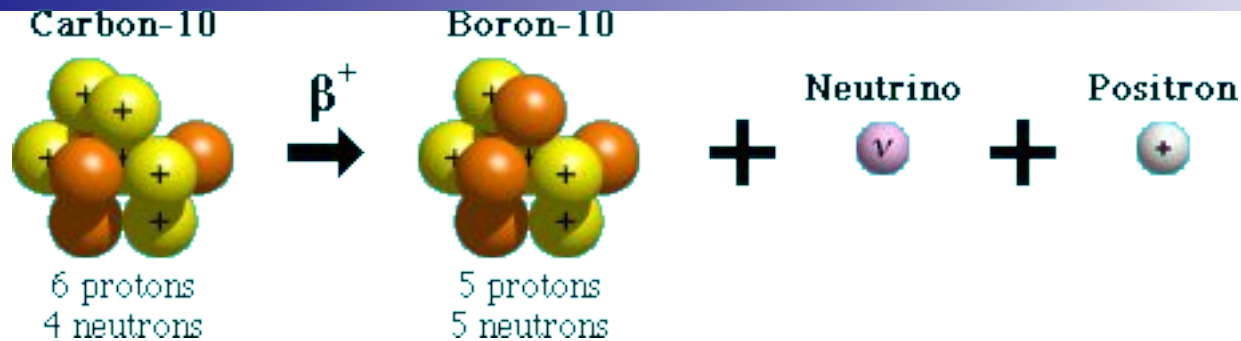
$\alpha$ -распад - вид радиоактивного распада ядра, в результате которого происходит испускание альфа-частицы.

$\alpha$ -распад заключается в способности ядер превращаться в другие, более легкие ядра путем испускания  $\alpha$ -частицы – ядра гелия ( $^4_2\text{He}^2$ ).

При этом массовое число уменьшается на 4, а атомный номер – на 2.

$\beta$ -распад — тип радиоактивного распада, обусловленного слабым взаимодействием и изменяющего заряд ядра на единицу. При этом ядро может излучать бета-частицу (электрон или позитрон). В случае испускания электрона он называется «бета-минус» ( $\beta^-$ ), а в случае испускания позитрона – «бета-плюс-распадом» ( $\beta^+$ ).

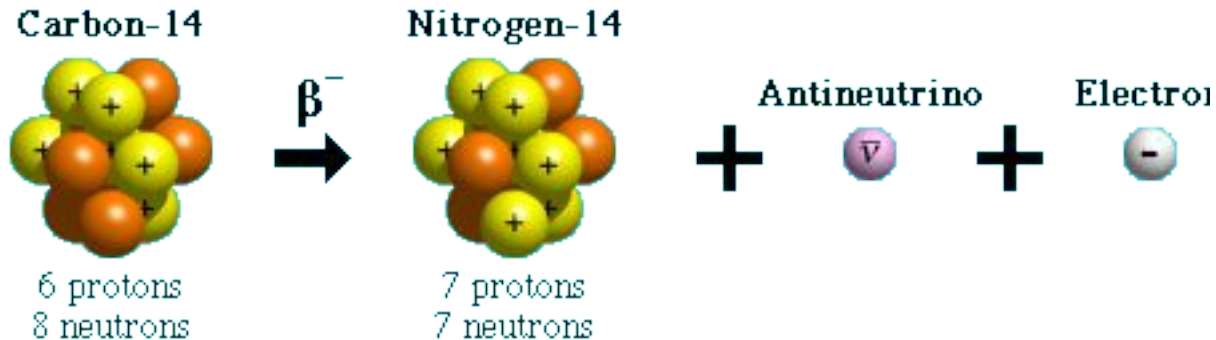
Кроме  $\beta^-$  и  $\beta^+$ -распадов, к бета-распадам относят также электронный захват, когда ядро захватывает атомный электрон.



**$\beta^+$ -распад** происходит в ядрах с избытком протонов, из которых рождается **позитрон + нейтрино**.

В результате распада заряд изотопа (элемента) уменьшается на единицу и происходит сдвиг на одну клеточку влево в периодической таблице, образуется изобар.


Этот распад характерен для легких элементов с недостатком нейтронов:  $^{40}\text{K} \rightarrow ^{40}\text{Ar} + \beta^+$ .



**$\beta^-$ -распад** - ядерный нейтрон распадается на протон + нейтрино + электрон.

Характерен для ядер с избытком нейтронов.

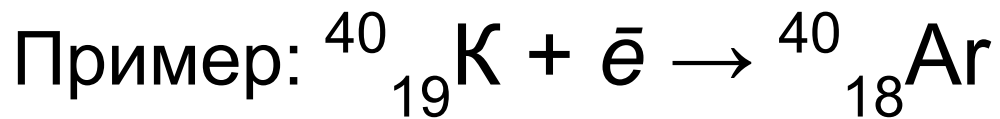
При этом заряд элемента увеличивается на единицу и происходит сдвиг на одну клеточку вправо в периодической таблице. Образуется изобар:  $\text{Rb} \rightarrow {}^{87}_{38}\text{Sr} + e.$



«К-захват» характерен для ядер с избытком протонов, которые превращаются в нейтроны в результате захвата орбитального электрона с ближайшей первой К-орбиты.

Если захват электрона осуществляется со второй от ядра орбиты, превращение называется L-захватом.

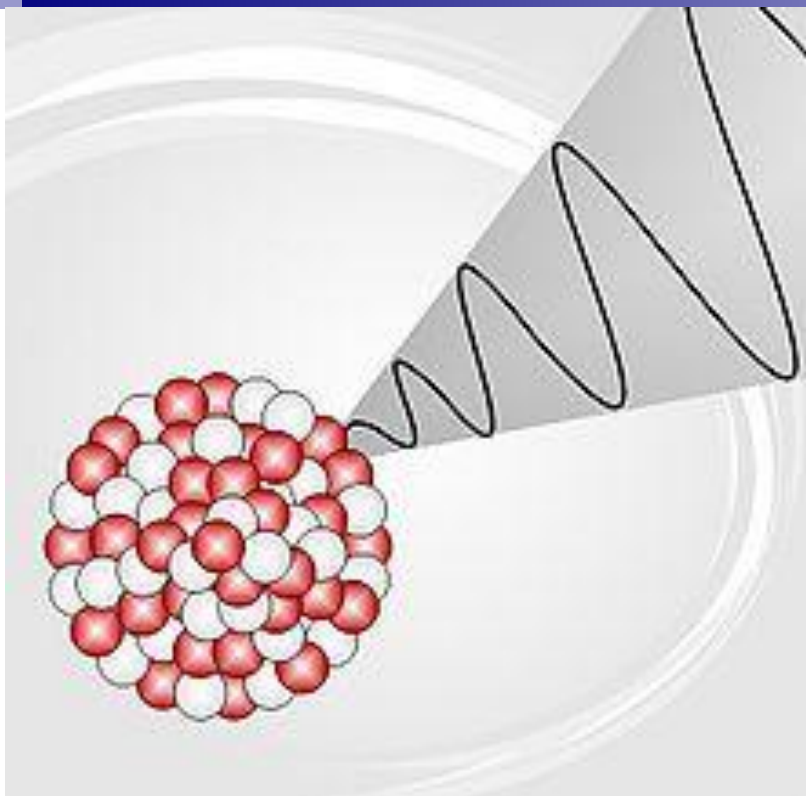
При «K-захвате» образуется изобар, происходит сдвиг на одну клеточку влево в периодической таблице.



Место захваченного электрона занимает другой электрон, на его место скатывается еще электрон, возникает поток электронов, что приводит к рождению рентгеновского мягкого излучения.



$\gamma$ -излучение - не приводит к изменению ядра, обусловлено переходом возбужденного (радиоактивного) ядра в основное (стабильное) состояние, т.е. переходом с одного энергетического уровня ядра на другой, который сопровождается испусканием фотонов коротковолнового электромагнитного излучения.



Это жесткое излучение, с очень короткими длинами волн ( $10^{-8}$  см), обладает большой проникающей способностью.

При  $\gamma$ -распаде в результате электромагнитного взаимодействия радиоактивное ядро испускает  $\gamma$ -кванты.

**Спонтанное деление** – деление или раскалывание на два сравнимых по массе осколка с испусканием нескольких нейтронов, свойственно самым тяжелым элементам.

Дочерние осколки по массам соответствуют элементам середины таблицы Менделеева. Ядро раскалывается на две части, близкие по массам, и при этом происходит испускание нейтронов  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучения, обусловленное энергией воздействующих на ядро квантов.

```
graph TD; A[Использование ИЗОТОПОВ] --- B[Абсолютная геохронология]; A --- C[Изотопная геохимия]
```

Использование  
ИЗОТОПОВ

Абсолютная  
геохронология

Изотопная  
геохимия

Радиоактивный распад – явление статистическое. Скорость распада радиоактивных ядер не зависит от внешних причин, т.е. процессов, происходящих на Земле, а связана с устойчивостью ядер.

Величиной, характеризующей распад конкретного радионуклида, является константа распада  $\lambda$  – вероятность распада ядер в единицу времени.

Радиоактивный распад – явление необратимое.

За определенный период времени распадается какое-то количество радиоактивных ядер и образуются стабильные изотопы, т.е. распад происходит по известному закону, с постоянной скоростью.

## *Закон радиоактивного распада:*

$$1) N_0 = N_t * e^{\lambda t} \text{ или } 2) N_t = N_0 * e^{-\lambda t},$$

где  $N_0$  - первоначальное число атомов (ядер) радиоактивного элемента;

$N_t$  - число атомов по истечении времени  $t$ ;

$e$  - основание натуральных логарифмов ( $e = 2,718281$ );

$\lambda$  – постоянная радиоактивного распада, показывающая, какая часть атомов (ядер) определенного радиоактивного элемента распадается за единицу времени (год, сутки, часы, минуты, секунды) по отношению к общему первоначальному числу.

$\lambda$  – константа распада является специфической для каждого радионуклида.

$\lambda$  не зависит от формы химического соединения, в которое входит радионуклид, и физико-химических условий среды ( $p$ ,  $T$ ).

Чем меньше константа распада, тем больше продолжительность жизни радионуклида.



*T-период полураспада* - это время, за которое количество атомов радиоактивного элемента убывает, уменьшается вдвое, т.е. скорость распада характеризуется периодом полураспада, который так же, как и постоянная распада, строго постоянен для каждого радиоактивного изотопа.

Пример:  $^{238}\text{U}$   $T = 4,47 \cdot 10^9$  лет.

Период полураспада  $T$  можно вычислить по той же формуле радиоактивного распада, так как постоянная распада обратно пропорциональна периоду полураспада.

$$T^{238}\text{U} - 4,47 \cdot 10^9 \text{ лет}, \lambda - 1,55125 \cdot 10^{-10} \text{ лет};$$

$$T^{235}\text{U} - 7,04 \cdot 10^8 \text{ лет}, \lambda \text{ U}^{235} - 9,8485 \cdot 10^{-10} \text{ лет};$$

$$T^{232}\text{Th} - 14,01 \cdot 10^9 \text{ лет}, \lambda^{232}\text{Th} - 4,9475 \cdot 10^{-11} \text{ лет}$$


## Основной закон радиоактивного распада:

*Число распавшихся атомов за единицу времени пропорционально первоначальному числу атомов*

Со временем количество радиоактивных изотопов убывает, но увеличивается число *радиогенных* конечных стабильных изотопов, появившихся в результате распада.

# Абсолютная геохронология

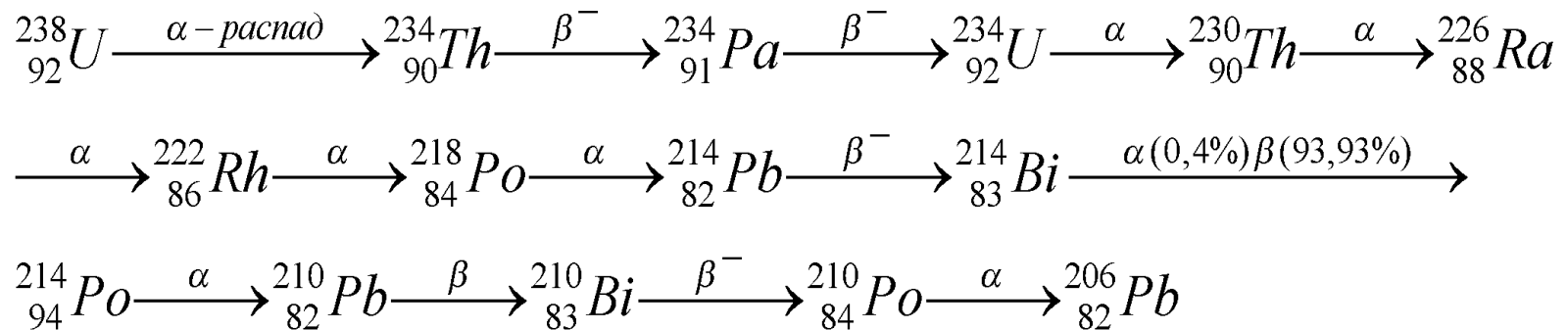
*Зная скорость распада радиоактивного элемента (изотопа), соотношение его изотопов (распространенности, %), продукты распада – стабильные более легкие изотопы (радиогенные элементы), виды распада каждого радиоактивного элемента, а также весовые количества в пробе радиоактивного и радиогенного изотопов, можно определить возраст минерала или породы.*



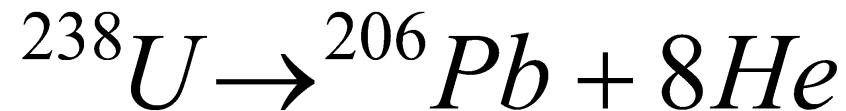
Для элементов конца периодической таблицы характерны сложные серии или ряды распада.

Детально изучены три ряда радиоактивного распада: урановый, актино-урановый и ториевый.

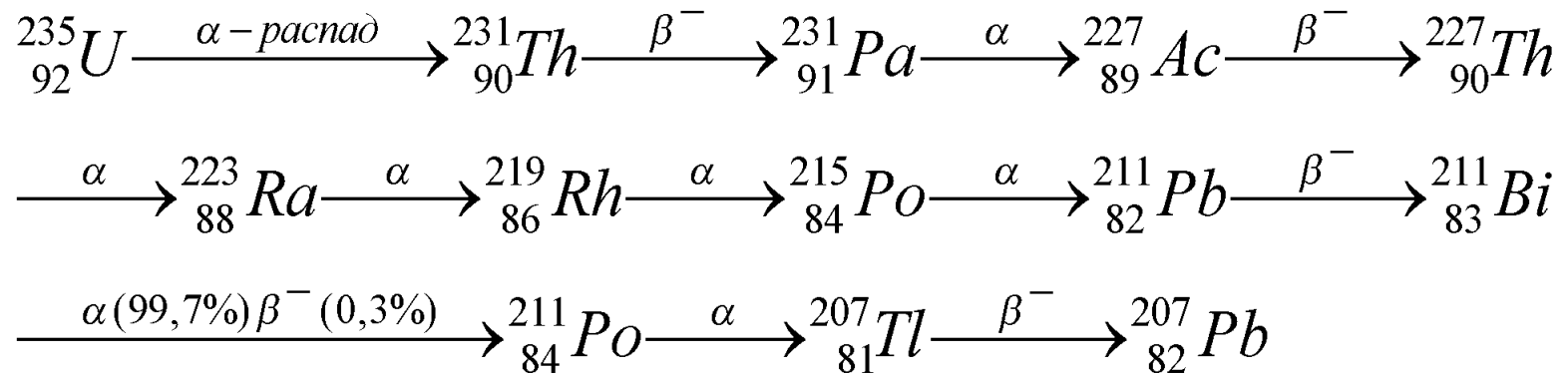
## Урановый ряд



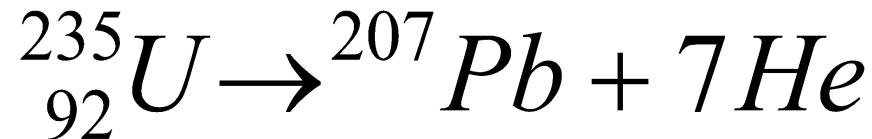
В результате перехода в стабильный радиогенный свинец произошла потеря 8  $\alpha$ -частиц ( $[238-206]/4=8$ ), что сопровождалось еще и  $\beta^-$ -распадом, т.е.



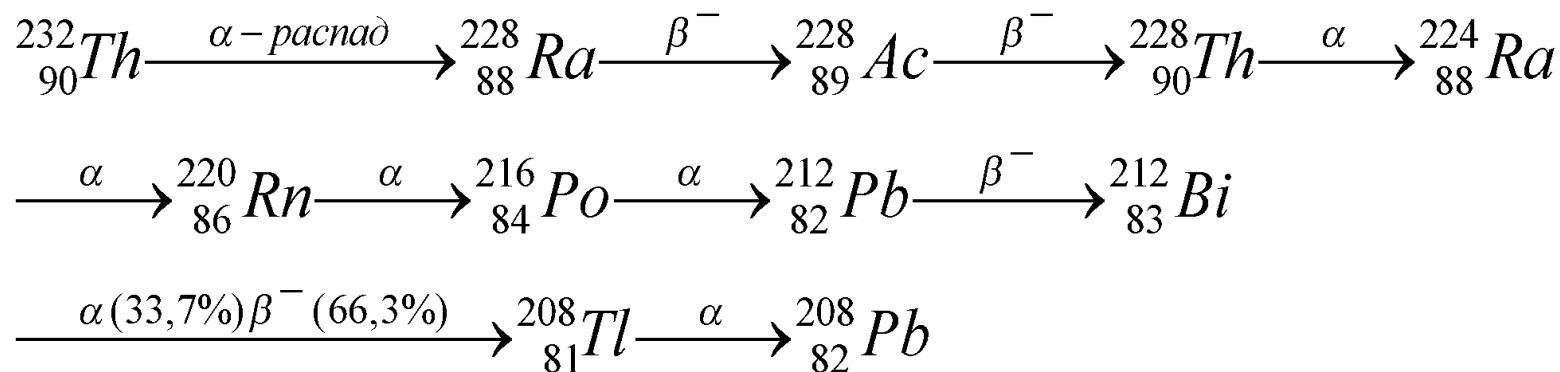
## Актино-урановый ряд



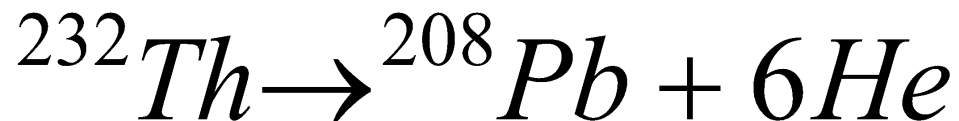
в результате  $\alpha$ - и  $\beta^-$ -распада  ${}^{235}\text{U}$  образовался стабильный радиогенный изотоп  ${}^{207}\text{Pb}$  и произошла потеря 7 ядер гелия




## Ториевый ряд



В результате  $\alpha$ - и  $\beta^-$ -распада  ${}^{232}\text{Th}$  образовался стабильный радиогенный изотоп  ${}^{208}\text{Pb}$  и освободелось 6 ядер гелия







Характерной особенностью радиоактивных превращений является *их необратимость* и смена тяжелых атомов более легкими.

## Свинцово-свинцовый метод, или метод обыкновенного (породного) свинца

Используются отношения радиогенных изотопов свинца к первичному, нерадиогенному  $^{204}\text{Pb}$ , который Земля получила в момент своего образования и количество которого остается постоянным в земной коре, не изменяется со временем.

Количество же радиогенных изотопов все время растёт, поэтому изотопный состав минералов, содержащих свинец, различен.

Возраст определяется по независимым отношениям  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  в свинцовых минералах, в основном – в галените.

Чем древнее месторождение, тем меньше содержание изотопов  $^{206}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}$  и соответственно меньше изотопные соотношения  $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$  и  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ .

Допускается, что изотопный состав руд после отделения его от магмы в составе гидротерм не изменяется и соответствует изотопному составу свинца магмы в момент рудообразования.

Считается, что U и Th в руде содержатся в ничтожных количествах и не влияют в дальнейшем на изотопный состав свинца.

Такое датирование называется модельным, так как дает лишь приближенную оценку возраста свинцовых месторождений.

Метод датирования по *породному свинцу* был применен для определения возраста железных и каменных метеоритов, свинец которых принимался за первичный свинец протопланеты, и оказался равным 4,55 млрд лет.


Изохрона возраста Земли была названа геохроной.

На изохроне метеоритов находятся современные океанические осадки.

Rb – Rb модельный метод был применен при датировании источников базальтовых магм.

В основе **Sm - Nd модельного метода** лежит процесс превращения радиоактивного изотопа самария  $^{147}\text{Sm}$  в радиогенный  $^{143}\text{Nd}$  в результате альфа-распада.

$^{147}\text{Sm}$  имеет большой период полураспада:  $1,06 \cdot 10^{11}$  лет, поэтому накопление радиогенного  $^{143}\text{Nd}$  протекает весьма медленно и метод пригоден для исследования древних событий и датирования древних пород, подходит для датирования основных и ультраосновных пород.



Sm и Nd являются редкоземельными элементами и входят в состав основных породообразующих минералов, а также большинство акцессорных минералов.

Известно, что биотит, апатит и другие минералы имеют тенденцию концентрировать более легкие редкоземельные элементы, а пироксен, амфибол, гранат – более тяжелые.

## Калий-аргоновый метод.

Калий - 3 изотопа (это исключение для нечетного элемента), распространенность в %:  $^{39}_{19}\text{K}$  – 93,08,  $^{41}_{19}\text{K}$  – 6,91 – стабильные изотопы  $^{40}_{19}\text{K}$  – 0,0119 – радиоактивный.

Аргон - 3 изотопа (распространенность в %):  $^{36}_{18}\text{Ar}$  – 0,307,  $^{38}_{18}\text{Ar}$  – 0,061 – первичные изотопы  $^{40}_{18}\text{Ar}$  – 99,63 – радиогенный, образующийся в результате сложного радиоактивного распада  $^{40}\text{K}$ .



$^{40}\text{K}$  распадается двумя путями:

Первый вид «К-захват»:

$^{40}_{19}\text{K} \rightarrow ^{40}_{20}\text{Ca}$  в результате  $\beta^-$ -распада образуется изобар  $^{40}\text{Ca}$ . Подсчитано, что в  $^{40}\text{Ca}$  переходит почти 88 % радиоактивного  $^{40}\text{K}$  и только 12 % - в  $^{40}\text{Ar}$ ;

второй вид распада «К-захват»:

$^{40}_{19}\text{K} \rightarrow ^{40}_{18}\text{Ar}$ , образуется изобар  $^{40}\text{Ar}$ .

Отношение  $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$  увеличивается с возрастом.

Этот метод получил широкое распространение, использовались преимущественно калиевые полевые шпаты и слюды.

Скоро было замечено, что результаты возраста занижены, что связано с потерей аргона минералами, особенно калиевыми полевыми шпатами.

На утечку аргона из полевого шпата и слюды влияет температура. Так, при метаморфизме пород происходит диффузия газов (так как они не связаны химически в минерале) и в этом случае расчеты дают возраст последнего метаморфизма.



Устойчивыми к потере аргона являются амфиболы.

При оценке возраста осадочных пород, особенно протерозойских (рифейских, синийских), исключительное значение имеет глауконит, однако появление в нем бурого оттенка делает его непригодным для измерения возраста.

## Рубидий-стронциевый метод

Рубидий - 2 изотопа (нечетный элемент),  
распространенность (в %):

$^{85}_{37}\text{Rb}$  – 72,15 – стабильный изотоп;

$^{87}_{37}\text{Rb}$  – 27,85 – радиоактивный.

Стронций - 4 изотопа, распространенность (в %):

$^{84}_{38}\text{Sr}$  – 0,58,

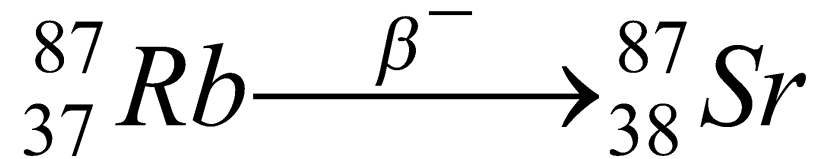
$^{86}_{38}\text{Sr}$  – 9,87,

$^{88}_{38}\text{Sr}$  – 82,52


$^{87}_{38}\text{Sr}$  – 7,03 – радиогенный продукт распада  $^{87}\text{Rb}$ .

количество не меняется  
со временем

В результате  $\beta^-$  -распада  $^{87}\text{Rb}$  переходит в  $^{87}\text{Sr}$  образуется изобар:



Распад рубидия происходит очень медленно, поэтому в минералах, взятых для определения возраста, должно быть много Rb и очень мало или вовсе не должно быть природного стронция, т.е.  $^{84}\text{Sr}$ ,  $^{86}\text{Sr}$  и  $^{88}\text{Sr}$ .



При выборе минералов необходимо учитывать, что пути рубидия и стронция расходятся к концу магматического процесса и далее рубидий и стронций почти не встречаются в одном минерале.

Рубидий не дает своих минералов и, являясь полным геохимическим аналогом калия, следует за ним в виде изоморфной примеси в калийсодержащих минералах, которые и могут быть пригодны для датировки возраста: *слюды (биотит, фенгит, мусковит), хлорит (возникший из биотита), амфиболы, калиевые полевые шпаты.*

За время существования Земли прирост радиогенного стронция ( $^{87}\text{Sr}$ ) составил 7 %.

За эталон прироста  $^{87}\text{Sr}$  взят природный изотоп  $^{86}\text{Sr}$ , что выражается отношением  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ .



Доля первоначального стронция, захваченного минералом в процессе кристаллизации, оценивается измерением отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в сосуществующих неизмененных минералах, не содержащих рубидия (апатит, плагиоклаз и др.).

Зная отношения  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и  $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$  в минерале, первоначальное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  и одну из известных констант распада  $^{87}\text{Rb}$ , можно вычислить возраст  $t$ .


За первичное отношение, характеризующее первоначальный стронций земной коры, принято отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в ахондритовых метеоритах – 0,698;

породы мантийного источника - 0,702 – 0,707;

для современного валового состава Земли - 0,7045;

породы коровых магм – выше 0,707;

изотопное отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  в известняках, где рубидий отсутствует – от 0,698 до 0,708.



Рубидий-стронциевый метод применим для датировки возраста магматических и метаморфических пород.

Для последних наиболее надежны валовые изохроны, показывающие время окончания метаморфизма.

Отношение  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$  было использовано для решения вопроса о происхождении карбонатитов.

Rb-Sr-метод успешно используется для определения возраста лунных пород, метеоритов, вулканических и plutonic пород. Существует опыт датирования осадочных толщ по аутигенным минералам (иллитам, смектиту и др.).

## Радиоуглеродный метод

Углерод - 3 изотопа:  $^{12}_6\text{C}$  (98,892 %),  $^{13}_6\text{C}$  (1,11 %) – стабильные изотопы и  $^{14}\text{C}$  - радиоактивный.

$^{14}\text{C}$  постоянно возникает в верхних слоях атмосферы под действием космических лучей на стабильный изотоп  $^{14}\text{N}$  и снова переходит в  $^{14}\text{N}$  при  $\beta^-$ -распаде.

Радиоактивный изотоп углерода попадает на Землю и смешивается с другими изотопами углерода в воде, горных породах, растениях, живых организмах и др.

Космическое излучение производит нейтроны.

Они сталкиваются с атомами  $^{14}\text{N}$ ,

образуя радионуклиды  $^{14}\text{C}$ .

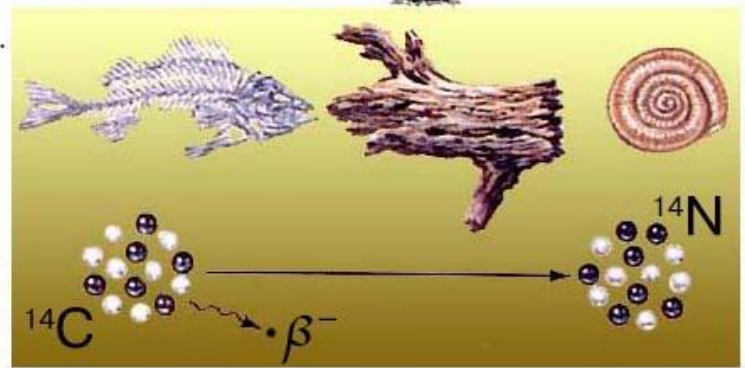
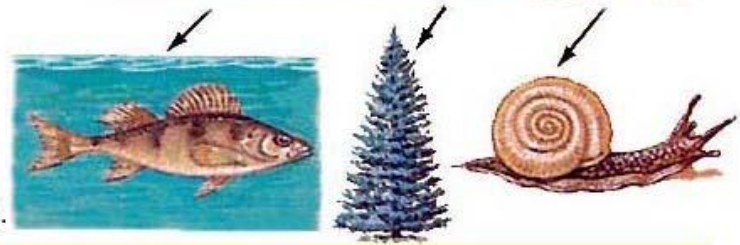
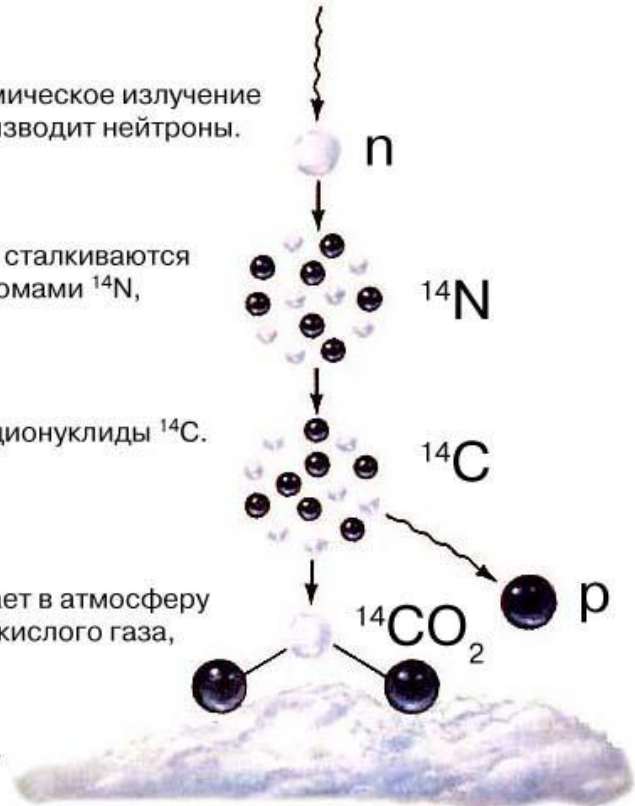
$^{14}\text{C}$  поступает в атмосферу в виде углекислого газа,

и там поддерживается почти постоянная концентрация  $^{14}\text{C}$ .

$^{14}\text{C}$  проникает в океан и на сушу, накапливается в тканях растений и животных и, вступая в химические реакции, образует карбонатные соединения (раковины и минералы).

Умершие организмы не накапливают  $^{14}\text{C}$ . Содержащийся в них  $^{14}\text{C}$  подвергается радиоактивному распаду и вновь превращается в  $^{14}\text{N}$ .

Измерение концентрации  $^{14}\text{C}$  в образце и сравнение с его исходным содержанием позволяет вычислить возраст.



Период полураспада  $^{14}\text{C}$  – 5730 лет, что позволяет использовать его только для определения возраста *молодых* объектов: горные породы, минералы, уголь, торф, древесина, раковины, кости, бумага, почва, археологические памятники и др.

В основе всех методов лежат следующие положения:

- радиоактивный распад протекает с определенной постоянной скоростью;
- известны постоянные радиоактивного распада ( $\lambda$ ) и полураспада ( $T$ );
- точно известен изотопный состав рядов распада;



- известны конечные продукты – стабильные радиогенные изотопы – как сложных изотопных превращений (ряды распада), так и простых ( $^{40}\text{K}$ ,  $^{87}\text{Rb}$  и др.);
- известны виды распада ( $\alpha$ ,  $\beta$  и др.);
- известны изотопные соотношения и распространённость радиоактивных и радиогенных изотопов;

□ ИЗВЕСТНЫ ВСЕ НЫНЕ СУЩЕСТВУЮЩИЕ И  
СУЩЕСТВОВАВШИЕ РАДИОАКТИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ.

В основе всего должны лежать достоверные  
геологические наблюдения и точные,  
корректные аналитические данные.



\* **ИЗОТОПНЫЙ  
анализ  
ГЕОЛОГИЧЕСКИХ  
объектов**

Изотопное отношение характеризуется величиной отклонения от стандарта ( $\delta$ ), измеряемой в промилле (‰) (десятая часть процента):

$$\delta = \left( \frac{N_o}{N_s} - 1 \right) 1000$$

$N_o$  – изотопное отношение в образце,

$N_s$  – изотопное отношение в стандарте.

Принято использовать отношение тяжелых изотопов к легким, которое обозначают символом типа  $\delta^{34}\text{S}$ .

Надежность методов изотопной геохимии обусловлена достоверностью знаний о фракционировании изотопов в конкретных геологических процессах.

Причем важно знать не только тенденции, но и скорости процессов, от которых зависит полнота фракционирования и возможность изменения изотопного отношения в результате наложенных процессов.

Фракционирование легких стабильных изотопов вызывается внешними процессами, зависит от них и носит **обратимый** характер, в отличие от необратимых радиоактивных процессов, зависящих только от атомно-ядерных (внутренних) превращений.



\* I. Физико-химические процессы

- *Реакции изотопного обмена при подвижных равновесных процессах*
- *Абсорбция и катионный обмен*
- *Диффузия газов и жидкостей через пористые массы*



\* II. Биогенные процессы

**Биогенные процессы:**

фотосинтез, жизнедеятельность  
организмов (в частности, бактерий)  
и др.



## \* Стабильные изотопы в геологии

### Изотопы углерода

Углерод имеет 3 изотопа:  $^{12}_6\text{C}$ ,  $^{13}_6\text{C}$  – стабильные изотопы

$^{14}\text{C}$  – радиоактивный.

$^{12}\text{C}$  - абсолютно преобладающий (четный, легкий изотоп) - 98,89 %,  $^{13}\text{C}$  – 1,11 % и  $^{14}\text{C}$  имеет незначительную распространенность.

Соотношение распространенностей  $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$  в природных объектах варьирует от 88,0 до 94. Однако для сравнения значений изотопного состава пользуются соотношением  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , т.е. относительным приростом тяжелого изотопа.

За стандарт принято отношение  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  углерода карбоната кальция (белемнит из меловых отложений Южной Каролины) – PDB.

Избыточная  $\delta^{13}\text{C}$  по отношению к стандарту обозначается знаком «+», а дефицитная - знаком «-». Прирост тяжелого изотопа  $^{13}\text{C}$  вычисляется по формуле:

$$\delta^{13}\text{C} = \left\{ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{станд}}} - 1 \right\} * 10^3\text{‰}$$

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}}$  – отношение изотопов в образце

$(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{станд}}$  - отношение тех же изотопов в стандарте.

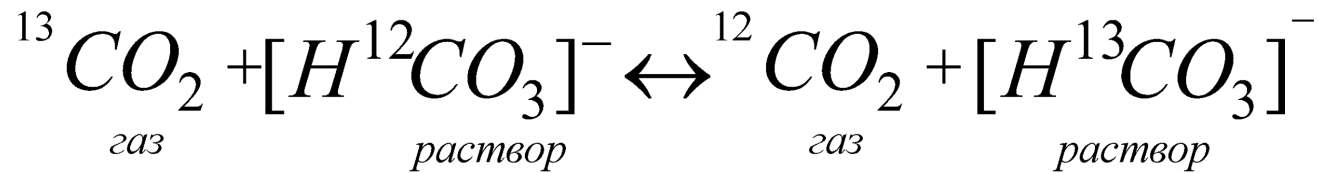
Весовой кларк С в земной коре небольшой – 0,35, атомный – 0,51, однако соединения углерода являются основой жизни на Земле, а неорганические его соединения широко распространены в природе:

**окисленная** форма –  $\text{CO}_2$ , карбонаты, бикарбонаты;

**восстановленная** – метан, органический углерод и самородная форма – графит, алмаз.

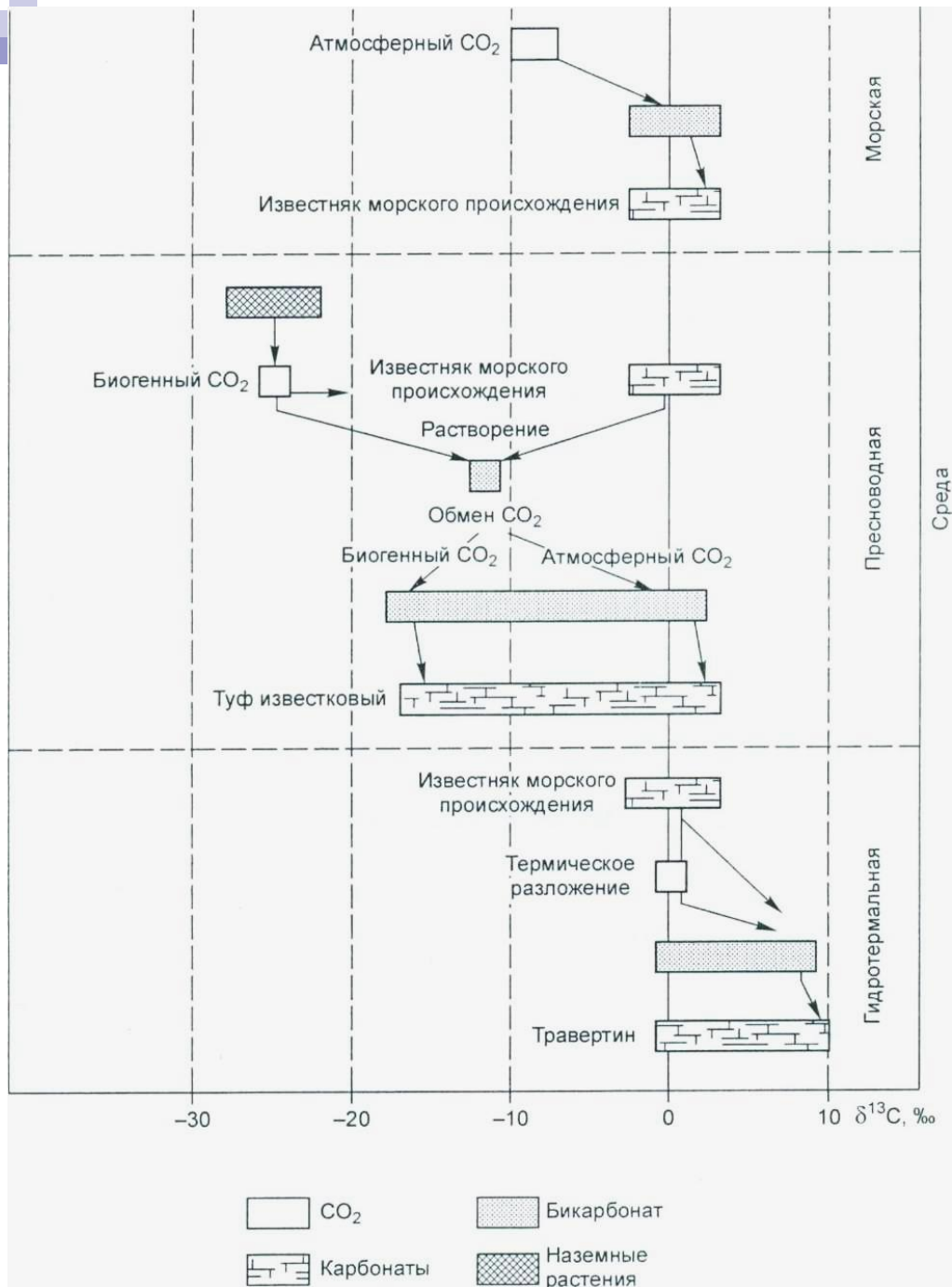
Однонаправленные химические реакции и равновесные процессы приводят к разделению изотопов.

Так, реакции изотопного обмена происходят в морской воде между атмосферной углекислотой и углекислотой моря:

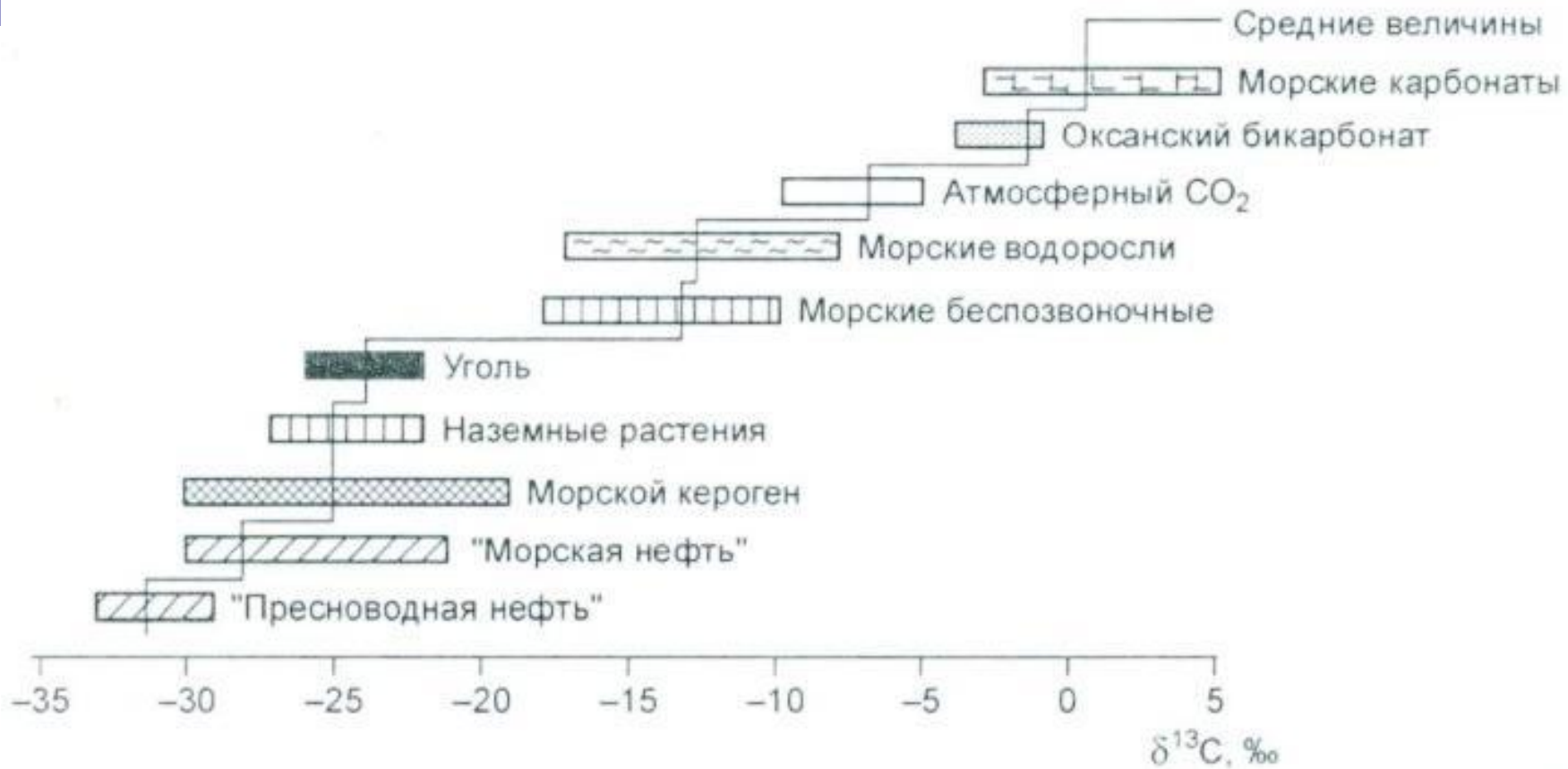


Бикарбонатные анионы морской воды обогащены  $^{13}\text{C}$  и морские осадки, состоящие из органического вещества (раковины, скелеты) отличаются более тяжелым углеродом, чем углерод из неморских осадков.

При микробиологическом фракционировании в продуктах жизнедеятельности организмов накапливается легкий изотоп углерода  $^{12}\text{C}$  (уголь, торф, нефть, метан).

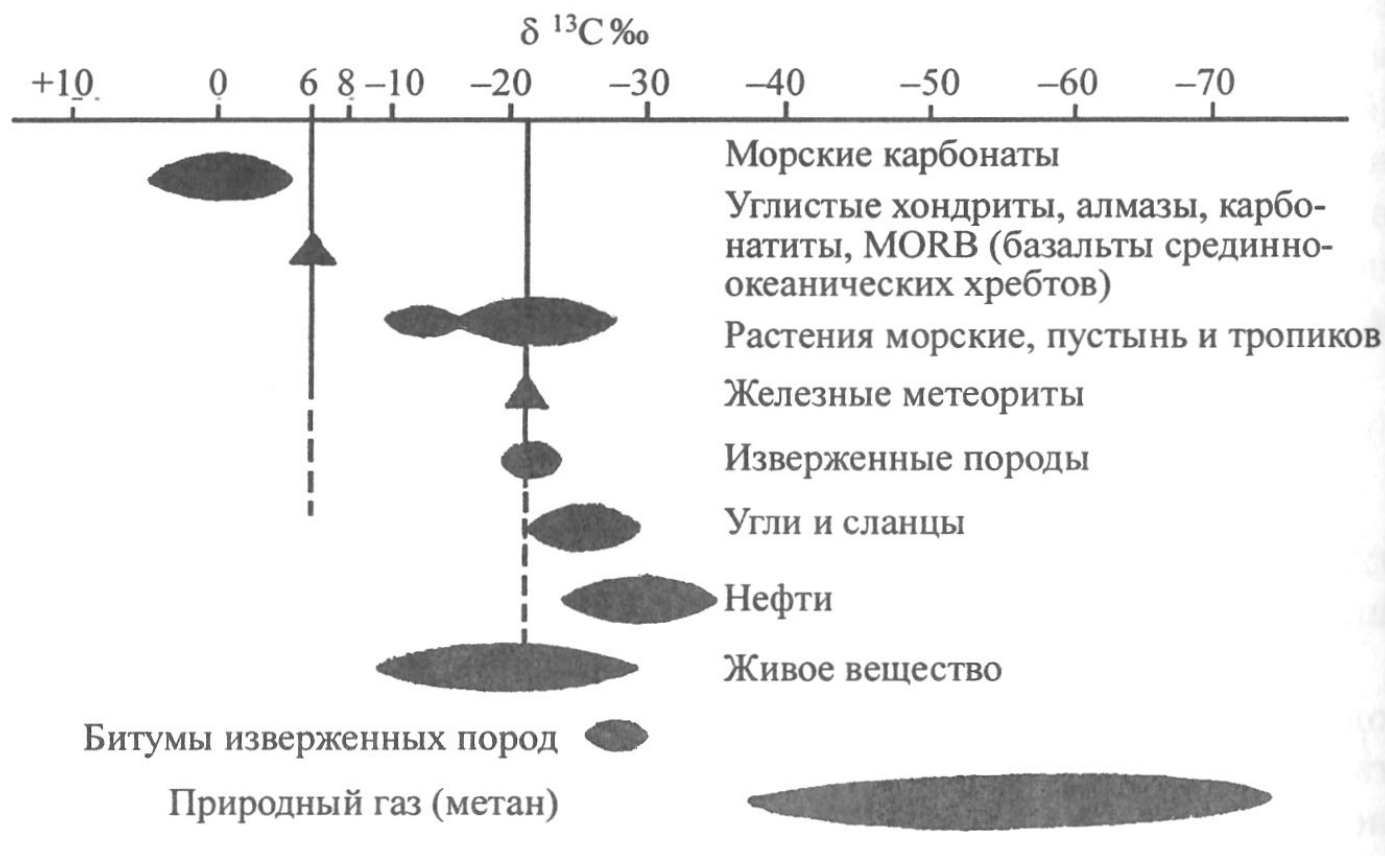


Соотношение изотопов  $^{12}\text{C}$  и  $^{13}\text{C}$  в карбонатных циклах [Дегенс, 1967]




Значения коэффициента  $\delta^{13}\text{C}$  для различных типов органического вещества





Распределение изотопов С между земными объектами и метеоритами



Отмечено, что фракционирование (разделение) изотопов С интенсивнее протекает при низких температурах, т.е. углерод осадочных известняков более богат тяжелым изотопом, чем углерод соединений другого генезиса.

## \* **Изотопы серы**

**Сера** - это четный элемент типа 4q, весовой кларк – 0,10 %, атомный = 0,05 %.

Изотопы серы:  $^{32}\text{S}$  (95,018 %) абсолютно преобладающий

$^{34}\text{S}$  (4,215 %),  $^{33}\text{S}$  (0,750 %),  $^{36}\text{S}$  (0,017 %).

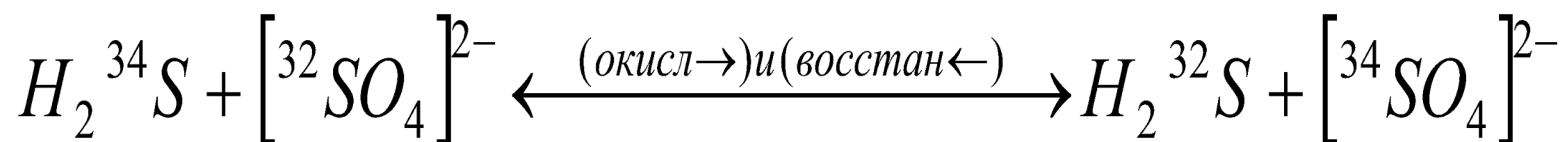
За стандарт принято отношение  $^{32}\text{S}/^{34}\text{S} = 22,22$  и  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S} = 0,0450045$  в сере троилита из метеорита Каньон Дьявола (Аризона, США).

Прирост тяжелого изотопа серы определяется по формуле

$$\delta^{34}\text{S} = \left\{ \frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{обр}}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{\text{станд}}} - 1 \right\} * 10^3\text{‰}$$

$\delta^{34}\text{S}$  со знаком «+» показывает на обогащение  $^{34}\text{S}$  или утяжеление и со таким «-» – дефицит  $^{34}\text{S}$  и увеличение содержания легкого изотопа  $^{32}\text{S}$ .

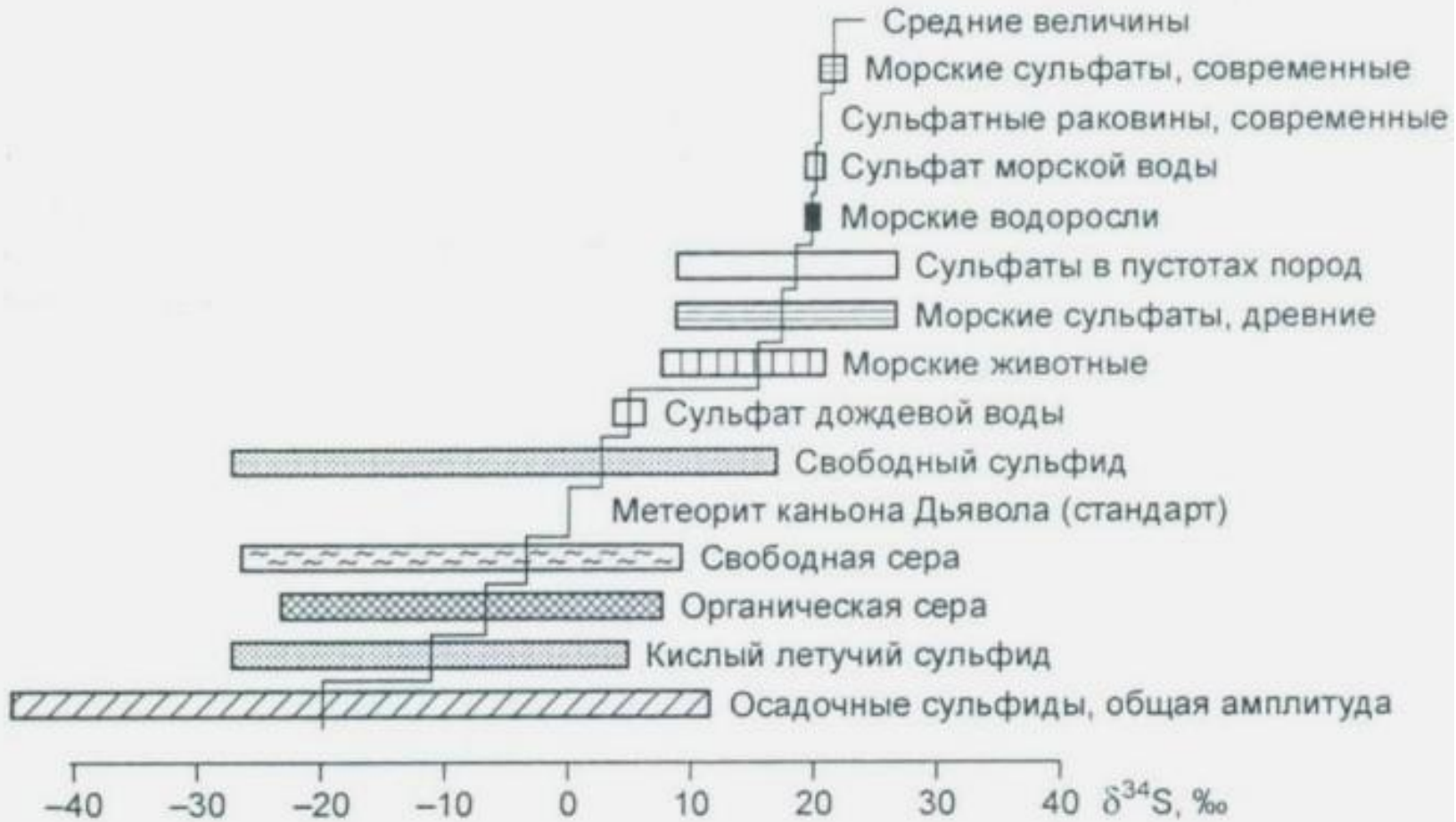
Эффективное фракционирование серы отмечается при окислительно–восстановительных процессах, которые могут проходить как при участии живых организмов (биогенное разделение), так и неорганическим путем:



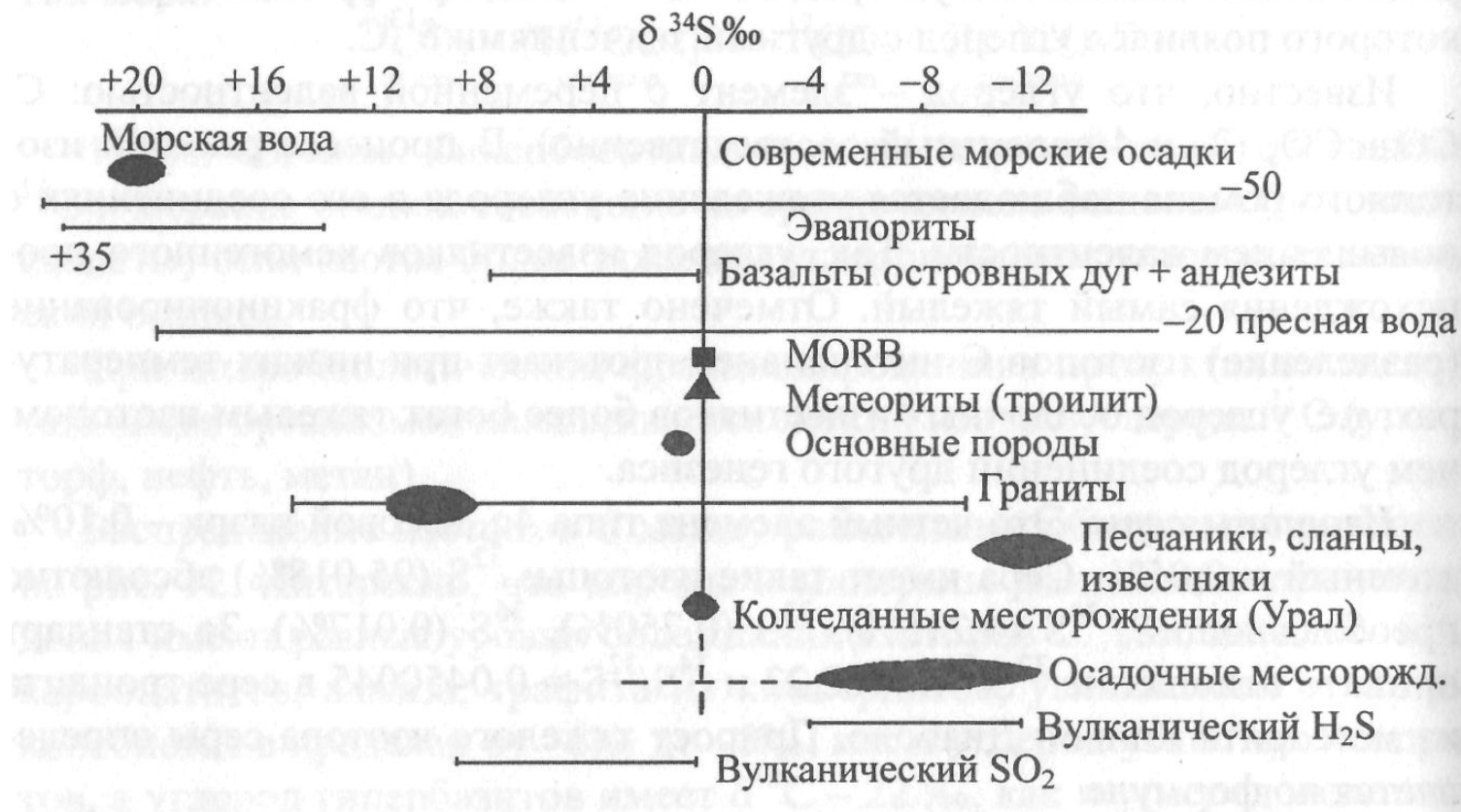
Наиболее эффективно реакция проходит при температуре 30°C и при pH = 6,3 – 8,6 с участием бактерий.

Сера в природе выступает в нескольких валентных состояниях:  $S^0$  – нулевая валентность самородной серы,  $S^{2-}$  – в сульфидах, сульфосолях и сероводороде,  $S^{4+}$  – ( $SO_2$ ) – в вулканических эманациях и  $S^{6+}$  - ( $SO_4$ )<sup>2-</sup> и сульфатах.

Количество изотопа  $^{34}S$  увеличивается в этом ряду вправо и максимальной концентрации достигает в сульфатной сере, где связь серы с кислородом более сильная: сера сильнее связана в окислительных продуктах, чем в восстановительных.



Амплитуда колебания величин коэффициента  $\delta^{34}\text{S}$  в различных серосодержащих веществах



Распределение изотопов S между различными объектами (сводная таблица)



## \* *Изотопы кислорода*

**Кислород** - самый распространенный элемент в земной коре.

У кислорода три изотопа:  $^{16}\text{O}$  (распространенность 99,8 %),  $^{17}\text{O}$  (0,04 %) и  $^{18}\text{O}$  (0,2 %).

В низкотемпературных измерениях используется стандарт PDB (белемнит меловых отложений Юж. Каролины). В остальных случаях – стандарт SMOW (средний состав морской воды).

На практике пользуются отношением  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

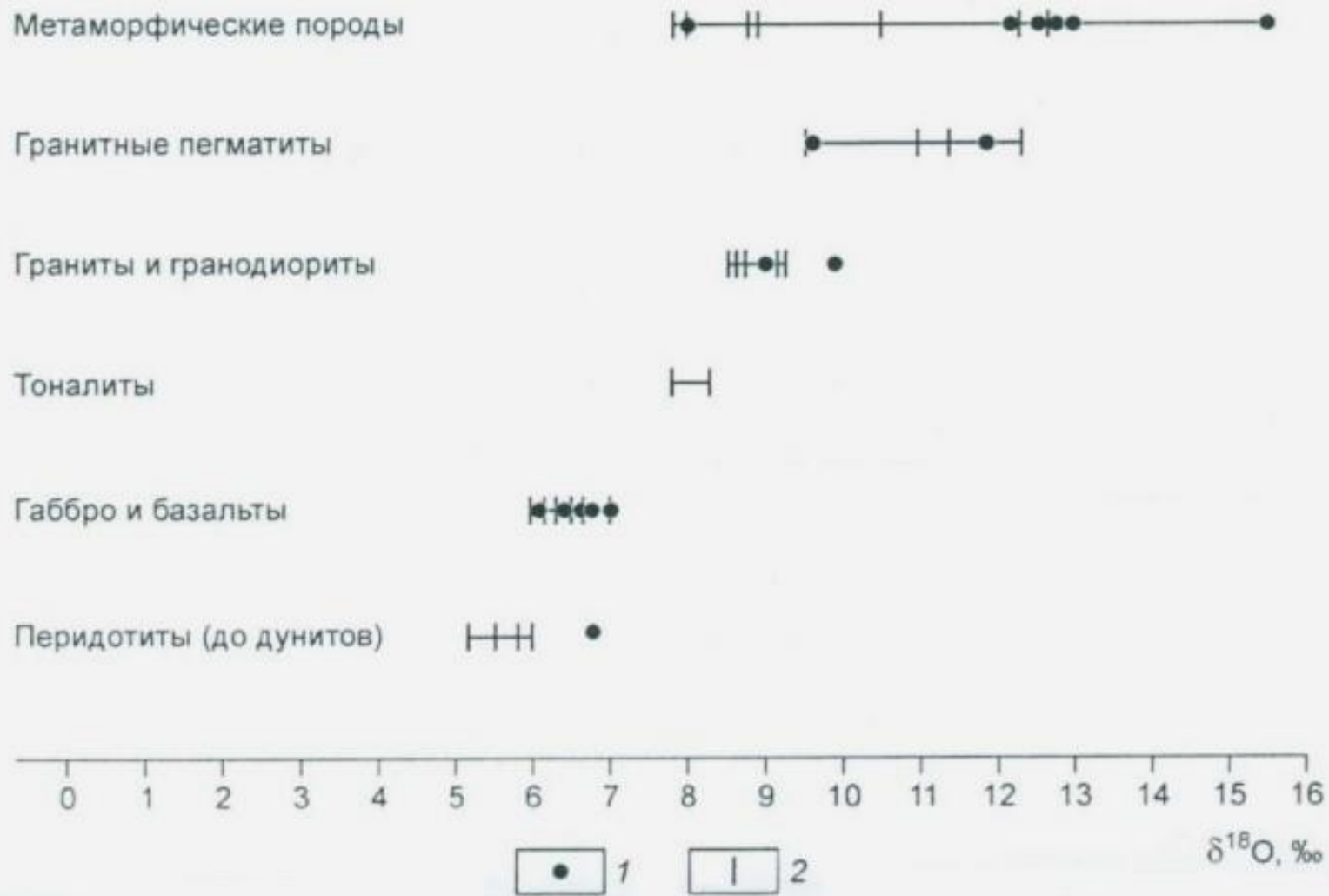
$$\delta^{18}\text{O} = \left\{ \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{мин}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{ст}}} - 1 \right\} * 10^3\text{‰}$$

В качестве мантийного стандарта (хондриты, ультраосновные породы) принято значение 5,7.

Разделение изотопов кислорода является следствием обменных реакций изотопного равновесия.

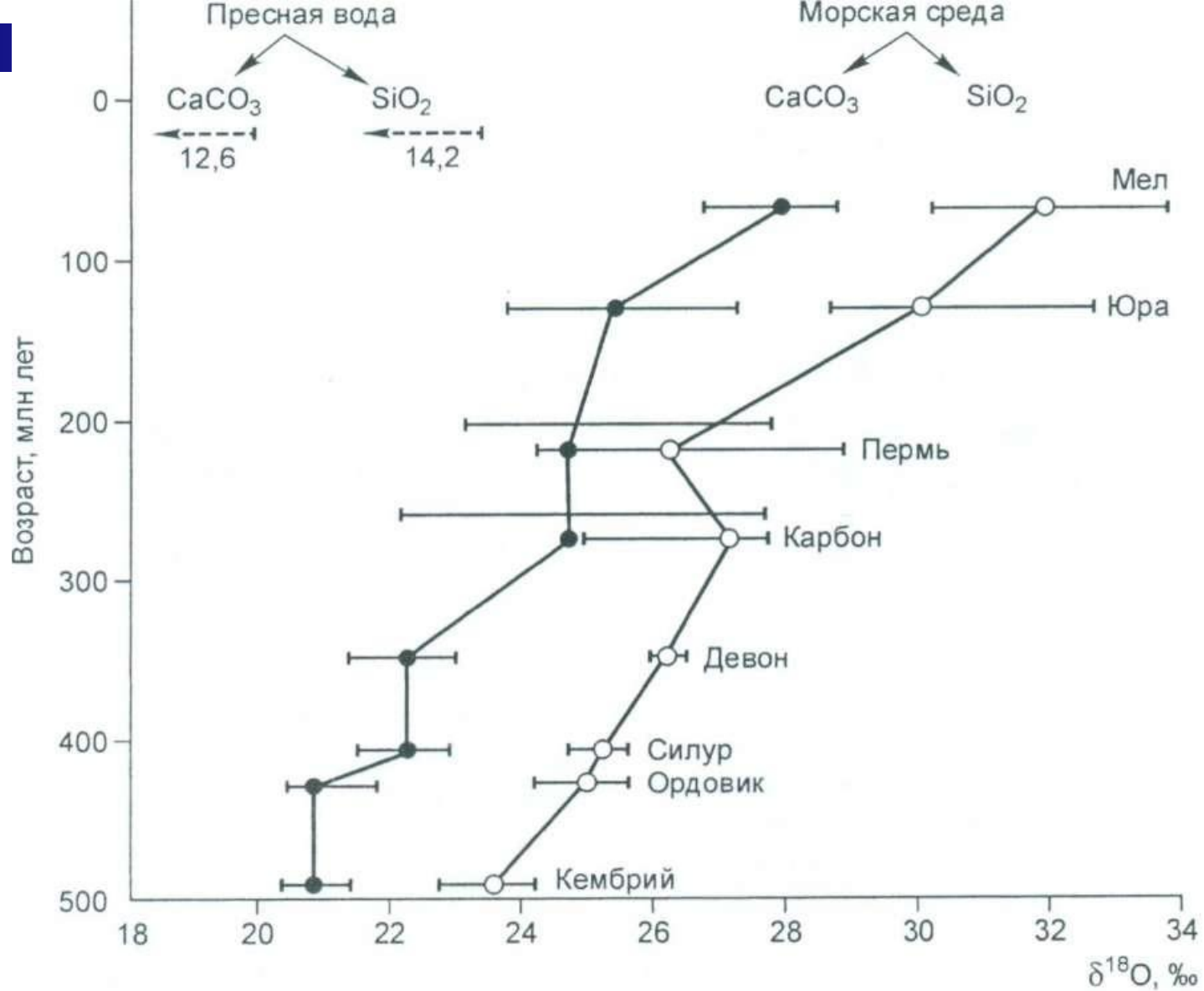
Вариации состава ( $\delta^{18}\text{O}$ ) в породах, минералах, воде, парах воды определяются главным образом температурой. Изотопный сдвиг более эффективно проходит при низких температурах.

Подчиненное значение в разделении изотопов кислорода имеют биогенные факторы.




Изотопный состав кислорода в магматических и метаморфических породах (Дегенс, 1967).

По данным: 1 – Синверман (1951); 2 – Тэйлор, Эпштейн (1962).



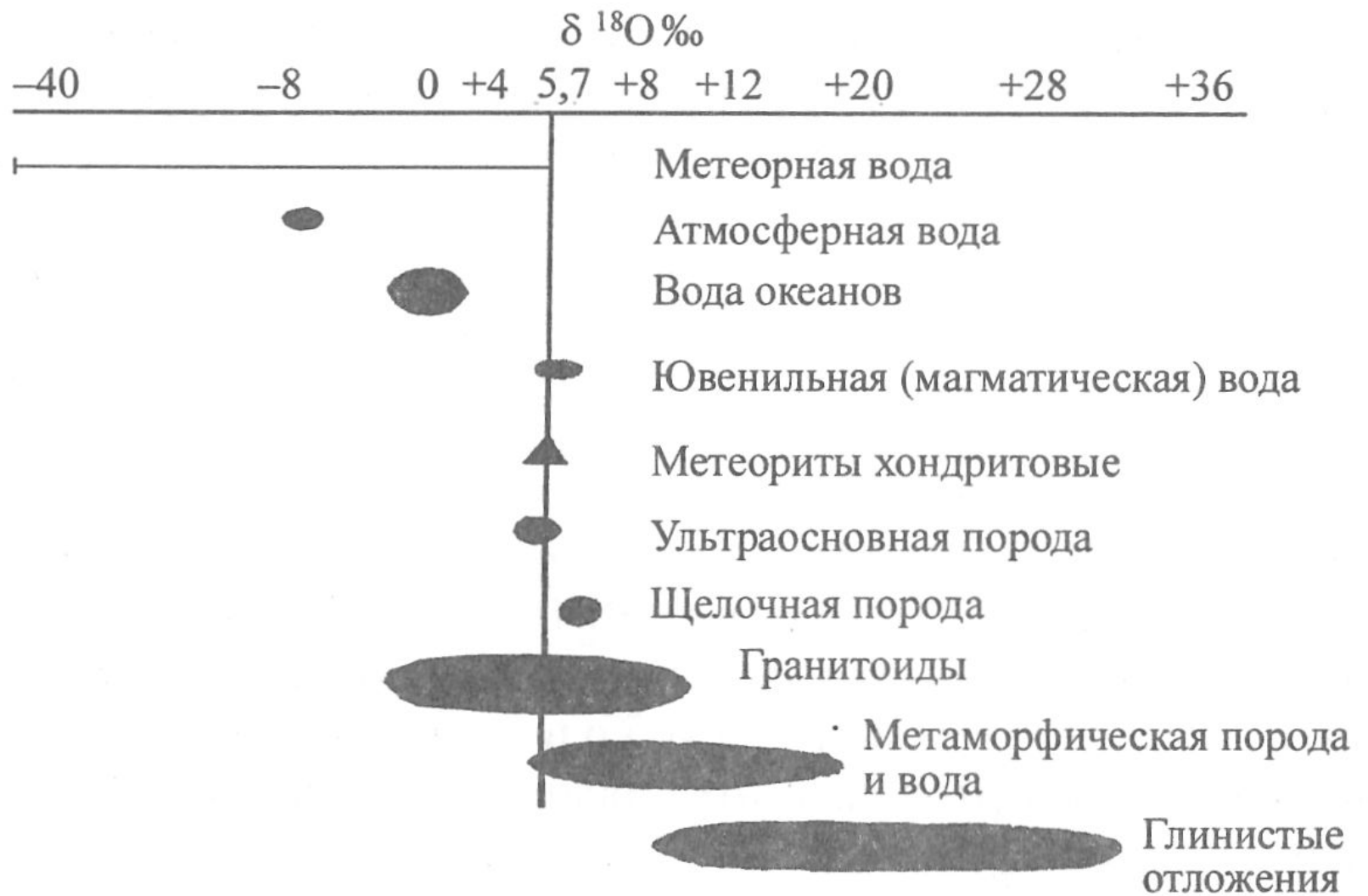
Изменение величины  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  в карбонатах и кремнистых породах с геологическим возрастом [Дегенс, 1967]



Утяжеление кислорода атмосферы происходило за счет тяжелого кислорода воды, поступающей из глубин земли (ювениальная вода).

Изотопный состав кислорода природных вод находится в изотопном равновесии с атмосферной углекислотой ( $\text{CO}_2$ ), но не находится в равновесии с кислородом атмосферы.

Тяжелый кислород, поступающий из глубоких слоев Земли, освобождается в гидросфере и атмосфере и накапливается в углекислоте или кремнеземе – скелетах живых организмов, а затем – в осадочных породах.



Распределение изотопов кислорода между различными объектами