

Изотопная геохимия нефти и газа

Тема 2

**«Применение и стабильных
изотопов в геологии»**

Применение стабильных изотопов в геологии

1. Выяснение **предыстории химического элемента в месторождении**, которую не представляется возможным восстановить на основании только геолого-минералогических наблюдений или данных химического анализа.
2. При условии термодинамического изотопного равновесия стабильные их изотопы (например, кислород) распределяются между минеральными фазами определенным образом в зависимости от **температуры, окислительно-восстановительных условий, кислотности растворов, их концентрации** и т.д. Это позволяет по изотопному составу объекта исследования, “меченого” стабильными изотопами, судить **об источниках вещества**, которое принимало участие, например, в процессах рудообразования.
3. По изотопному составу химических элементов можно провести реконструкцию **физико-химических параметров геологических процессов**, протекавших миллионы лет назад, например, установление температуры древних морей и ее колебания на протяжении времен года (по изотопам кислорода).

Главные стабильные изотопы в геологии

- Главной задачей изучения геохимии изотопов является установление условий **фракционирования** (разделения) изотопов, изменения их соотношений при различных физико-химических, биохимических и радиохимических процессах в земной коре.
- Главные стабильные изотопы: H, N, C, O, S
 - **^1H - 99,985 %**, ^2H - (D) 0,015%;
 - **^{12}C - 98,89 %**, ^{13}C - 1,11 %;
 - **^{14}N - 99,64%**, ^{15}N - 0,36 %;
 - **^{16}O - 99,76%**, ^{17}O - 0,048%, ^{18}O - 0,20%;
 - **^{32}S - 95,02%**, ^{33}S - 0,75%, ^{34}S - 4,21%, ^{36}S - 0,02%.

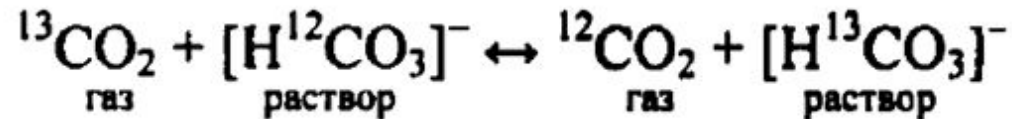
Общие характеристики фракционирования

- Главная причина разделения стабильных изотопов в природных процессах – это разница в их массах.
- Она максимальна у элементов начала таблицы Менделеева (до Селена с порядковым номером 34).
- Фракционирование в отличие от радиоактивности – обратимый процесс.
- Чем выше температура – тем разделение происходит труднее.
- Процессы, вызывающие фракционирование легких стабильных изотопов делятся на 2 группы: 1) Физико-химические; 2) Биогенные

1) Физико-химические процессы

1.1 Реакции изотопного обмена при подвижных равновесных процессах

Однонаправленные химические реакции и равновесные процессы приводят к разделению изотопов. Так, реакции изотопного обмена происходят в морской воде между атмосферной углекислотой и углекислотой моря:



1.2. Абсорбция и катионный обмен

Избирательное накопление изотопов – и их разделение. Например, Цеолиты сорбируют легкие изотопы Li и тяжелые изотопы K.

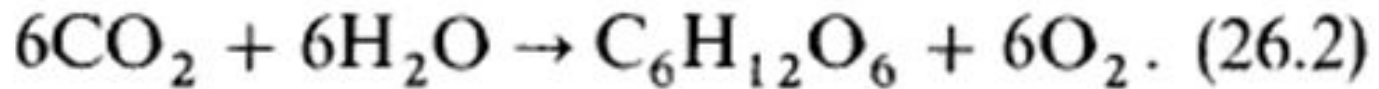
1.3. Диффузия газов и жидкостей через пористые массы

Легкие изотопы проникают быстрее и на большие расстояния, в то время как тяжелые диффундируют медленнее и отстают от легких изотопов (O, C, N, Cl).

2) Биогенные процессы

2.1 Фотосинтез

Фотосинтез является сложным процессом, в результате которого атмосферная углекислота поглощается зелеными растениями. Процесс можно представить уравнением



2.2 Жизнедеятельность бактерий

Параметры, характеризующие фракционирование

1. Изотопные отношения.

Например:

$$^{32}\text{S} / ^{34}\text{S} = 22,22;$$

$$^{34}\text{S} / ^{32}\text{S} = 0,045.$$

2. Изотопная плотность.

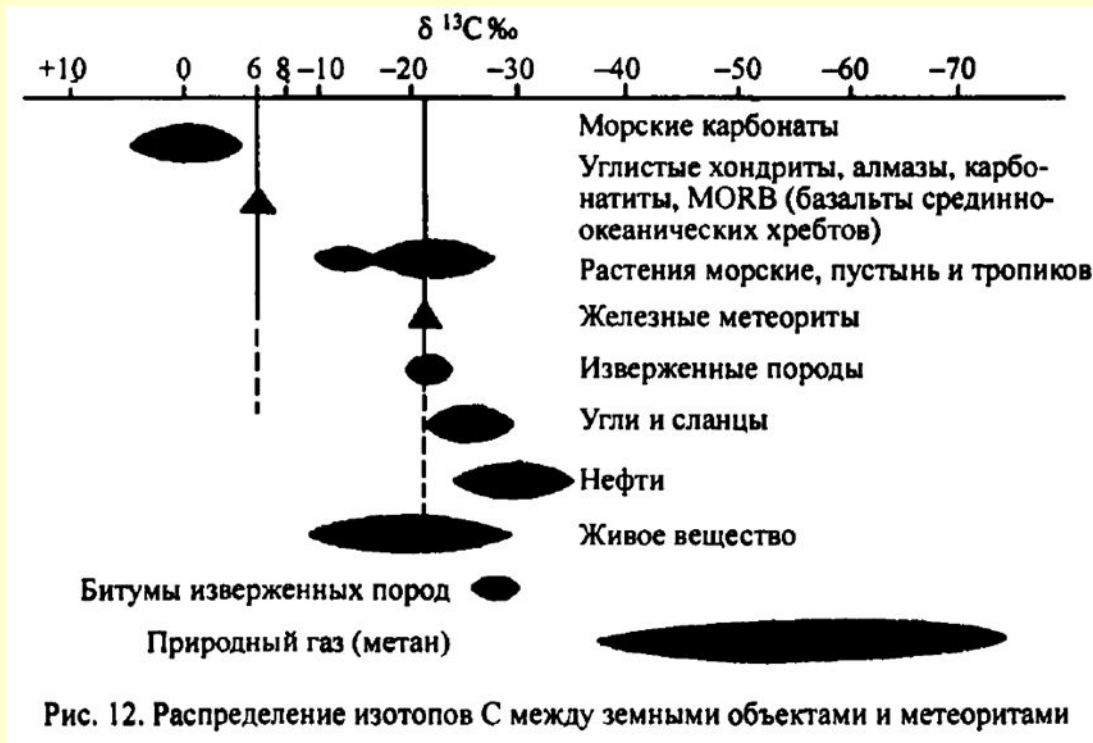
$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{обр}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ст}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{ст}}} \right] \cdot 10^3. \quad (26.1)$$

или

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

Если $\delta^{13}\text{C}$ больше нуля – обогащение тяжелым ^{13}C изотопом пробы
Относительно стандарта (PDB).

Если $\delta^{13}\text{C}$ меньше нуля – обогащение легким ^{12}C изотопом пробы
Относительно стандарта (PDB).



	$\delta^{13}\text{C}$, ‰ (PDB)
Золенгофенский известняк	- 1,06
NBS № 20	
Стокгольмский стандарт, CaCO_3	- 10,32
Графит NBS № 21	- 27,79
Стандартная нефть NBS № 22	- 29,4
Мрамор Тичино	+ 2,77
Известняк Текуити	- 1,67

Примеры разделения изотопов углерода в природе

В ходе фотосинтеза углерод, попадающий в ткань растения, значительно обогащается ^{12}C относительно атмосферной углекислоты, для которой значение $\delta^{13}\text{C}$ составляет $-7,0\text{‰}$. Растения, в которых протекает процесс фотосинтеза, можно разделить на две большие группы в соответствии со значениями $\delta^{13}\text{C}$ [90]. Большинство наземных растений имеют значения $\delta^{13}\text{C}$, варьирующие в пределах от -24 до -34‰ , тогда как значения $\delta^{13}\text{C}$ водных растений, растений пустынь и солончаков и тропических трав меняются от -6 до -19‰ . Водоросли и лишайники образуют промежуточную группу, характеризующуюся значениями $\delta^{13}\text{C}$ от -12 до -23‰ .

Килинг [52, 53] продемонстрировал наличие суточного цикла изменений величины $\delta^{13}\text{C}$ атмосферной углекислоты, обусловленного выделением растениями CO_2 в ночное время и фотосинтезом, происходящим в дневное время. Килинг показал, что в сельской местности концентрация CO_2 в воздухе достигает максимума примерно в полночь. В это время за счет выделения растениями CO_2 с $\delta^{13}\text{C}$, составляющей от -21 до -26‰ , значение $\delta^{13}\text{C}$ воздуха становится минимальным. И наоборот, в дневное время концентрация CO_2 уменьшается, а $\delta^{13}\text{C}$ увеличивается за счет преимущественного поглощения $^{12}\text{CO}_2$.