

ГЕОХИМИЯ ИЗОТОПОВ СТАБИЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Некоторые сведения об изотопном составе химических элементов:

1. Из 83 элементов только 21 (Be, F, Na, Al, P, Sc, Mn, Co, As, Y, Nb, Rh, J, Cs, Pr, Tb, Ho, Tm, Au, Bi, Th) является элементами-"одиночками", состоящими из одного изотопа.

2. У большинства элементов преобладают изотопы с четным атомным весом и только у семи преимущественно легких элементов (H, Li, B, Rb, V, La, Ta) изотопы с нечетным атомным весом преобладают над изотопами с четным атомным весом, а 13 элементов с нечетными порядковыми номерами (Cl, Cu, Ga, Br, Rb, Ag, In, Sb, Eu, Ta, Re, Ir, Tl) состоят из изотопов только с нечетными атомными весами.

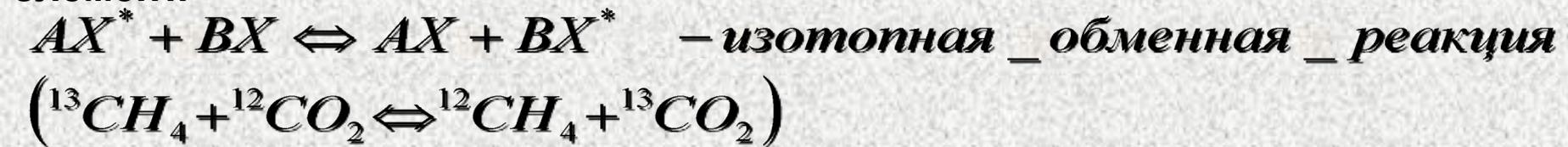
3. Наиболее богаты изотопами элементы с четными порядковыми номерами, в частности, самыми богатыми изотопами являются расположенные в средней части периодической системы олово (10 изотопов), ксенон (9), теллур и кадмий (по 8 изотопов) и многие, преимущественно тяжелые элементы (по 7 изотопов).

4. Количественное соотношение изотопов соответствует современной геологической эпохе. Количество U^{238} , U^{235} , K^{40} , Rb^{87} в ранние стадии существования нашей планеты было значительно больше, чем теперь, но зато было меньше изотопов радиогенного свинца (изотопов с атомными весами 206, 207 и 208), много меньше аргона-40, стронция-87, а гелий, по данным А.П.Виноградова, весь радиогенный. Меньше было и висмута, часть атомов которого является продуктами распада трансурановых элементов нептуниевого ряда.

Главной целью изучения геохимии стабильных изотопов является изучение природных процессов, которые приводят к разделению изотопов, т.е. изменению их соотношений при различных физико-химических, биохимических и радиохимических процессах в земной коре.

Процесс такого разделения называется *изотопным фракционированием* и обычно осуществляется 3 способами:

- Изотопные обменные реакции. Они не сопровождаются изменениями концентраций реагирующих веществ, но приводят к перераспределению изотопов элементов между различными молекулами, содержащими этот элемент.



- Кинетические процессы. Кинетически контролируемое изотопное фракционирование отражает готовность конкретного изотопа к реагированию на какой-либо фактор, то есть, разная скорость течения реакций у разных изотопов одного элемента. Кинетические эффекты можно оценить только в случае, когда реакция не завершена.

- Физико-химические процессы, такие как эвапоритизация и конденсация, плавление и кристаллизация, а также диффузия.

Значение изотопного состава для решения геохимических вопросов:

- 1. Выяснение предыстории данного химического элемента в месторождении, которую не представляется возможным восстановить на основании только геолого-минералогических наблюдений или данных химического анализа.**
- 2. Выяснение генезиса месторождений, спорных с точки зрения геологических наблюдений.**
- 3. Определение температур образования минералов.**
- 4. Определение абсолютного геологического возраста (радиогенные изотопы).**
- 5. Изучение механизма химических реакций минералообразования и других природных процессов.**

Изотопное отношение характеризуется отклонением от стандарта - величиной δ (дельта), определяемой как разность между изотопным отношением в образце и стандарте, деленная на изотопное отношение в стандарте. Величины измеряются в промилле, ‰ (части на тысячу):

$$\delta R \text{ ‰} = (R_{\text{обр}} / R_{\text{ст}} - 1) \cdot 1000$$

Где R – отношение тяжелого изотопа к легкому, например, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$.
 Если δ (дельта) положительна, то образец обогащен тяжелым изотопом, если отрицательна – то обеднен тяжелым изотопом по сравнению со стандартом.

Для описания изотопного фракционирования используют коэффициент разделения изотопов, определяемый как:

$$\alpha = R_a / R_b$$

где R_a – отношение содержаний тяжелого и легкого изотопа в фазе А, R_b – отношение содержаний тяжелого и легкого изотопа в фазе В.

Для расчета температур используется уравнение:

$$1000 \ln \alpha = A(10^6 T^{-2}) + B,$$

где А и В – константы распада для фаз А и В, определяемые экспериментально.

$$R = \frac{X^*}{X}; \quad \frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}; \quad \frac{D}{H} \dots \quad \delta = \left(\frac{\left(\frac{X^*}{X} \right)_{\text{обр}}}{\left(\frac{X^*}{X} \right)_{\text{ст}}} - 1 \right) \cdot 10^3 \quad (\text{‰})$$

ИЗОТОПЫ КИСЛОРОДА

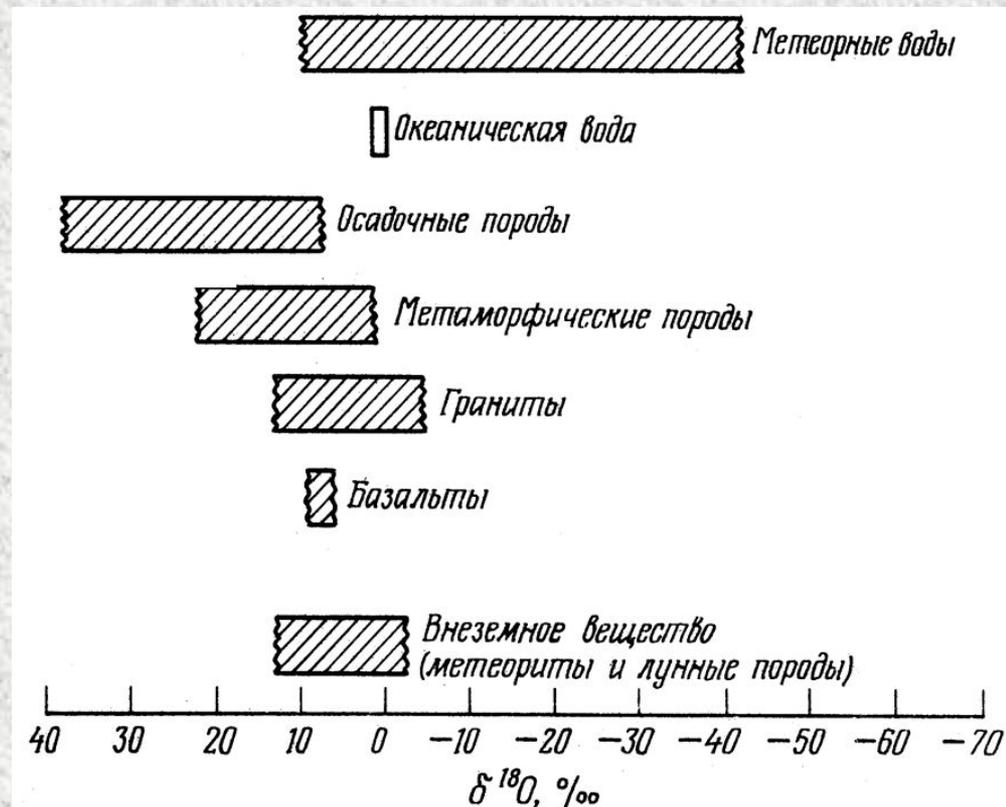
В природе существуют 3 изотопа кислорода, которые распространены в следующей пропорции: $^{16}\text{O}=99,763\%$, $^{17}\text{O}=0,0375\%$, $^{18}\text{O}=0,1995\%$.

В изотопии кислорода используются 2 стандарта. В низкотемпературных измерениях для геотермометрии используется стандарт **PDB** – белемнит из меловых отложений Южной Каролины, который используется также в качестве стандарта изотопов углерода.

Во всех остальных случаях используется стандарт **SMOW** (средний состав морской воды).

Формула для расчета изотопного состава кислорода:

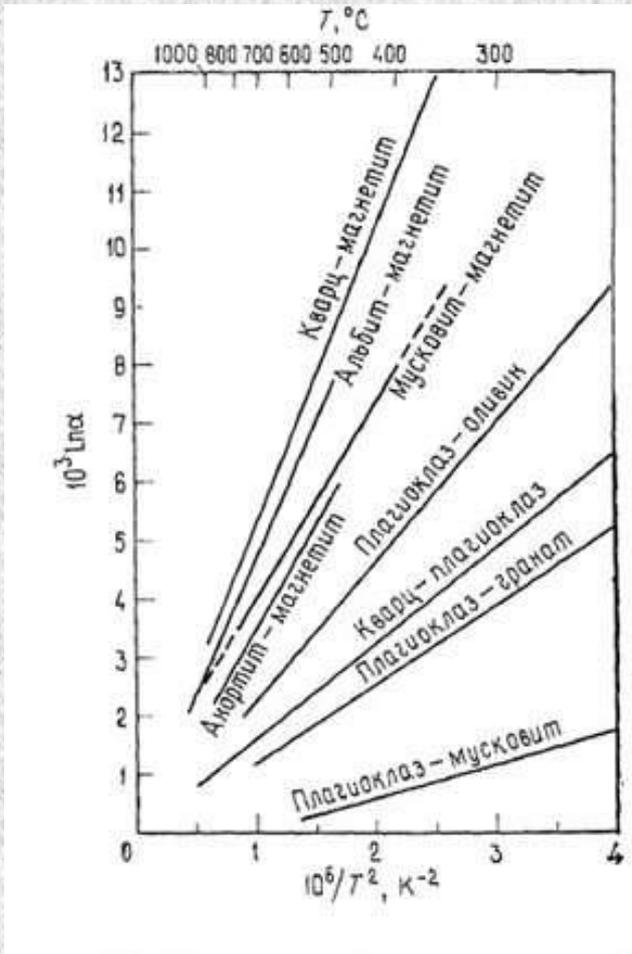
$$\delta_{18\text{O}} = \left[\frac{(\text{O}^{18} : \text{O}^{16})_{\text{минерала}}}{(\text{O}^{18} : \text{O}^{16})_{\text{стандарта}}} - 1 \right] 1000.$$



ИЗОТОПНАЯ ТЕМОМЕТРИЯ

Изотопный состав карбоната кальция, рассчитанный по стандарту PDB используется для определения палеотемператур водных бассейнов согласно уравнению:

$$t^{\circ} = 16.5 - 4.38 (\delta O^{18}) + 0.14 (\delta O^{18})^2$$



Фракционирование изотопов кислорода между парами минералов в зависимости от температуры

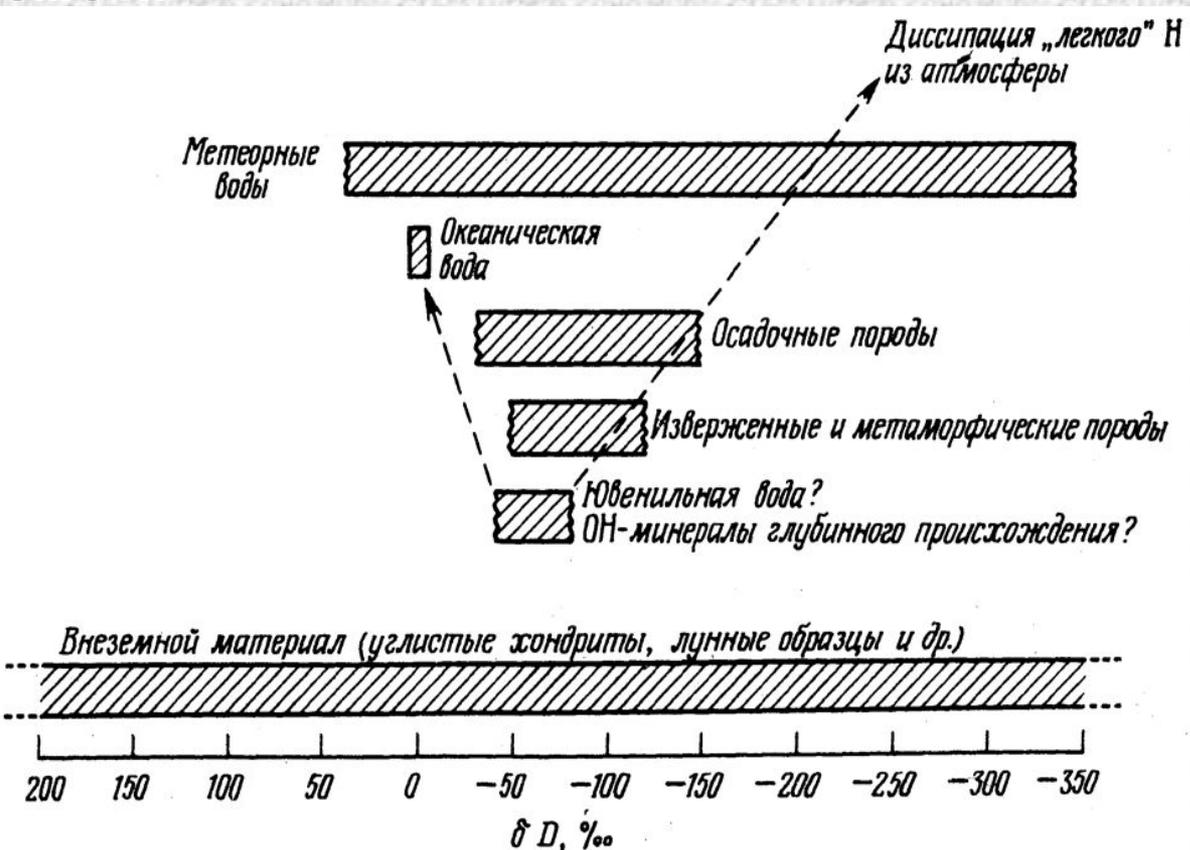
ИЗОТОПЫ ВОДОРОДА

В природе встречается 2 стабильных изотопа водорода: $^1\text{H}=99.9844\%$; $^2\text{D}=0.0156\%$.

Расчет изотопных отношений водорода производится так же, как для кислорода:

$$\delta^2\text{D} = \left[\frac{(D^2 : H^1)_{\text{минерала}}}{(D^2 : H^1)_{\text{стандарта}}} - 1 \right] * 1000.$$

В качестве стандарта также используется средний состав морской воды – SMOW.



Вариации изотопного состава водорода для разных природных образований

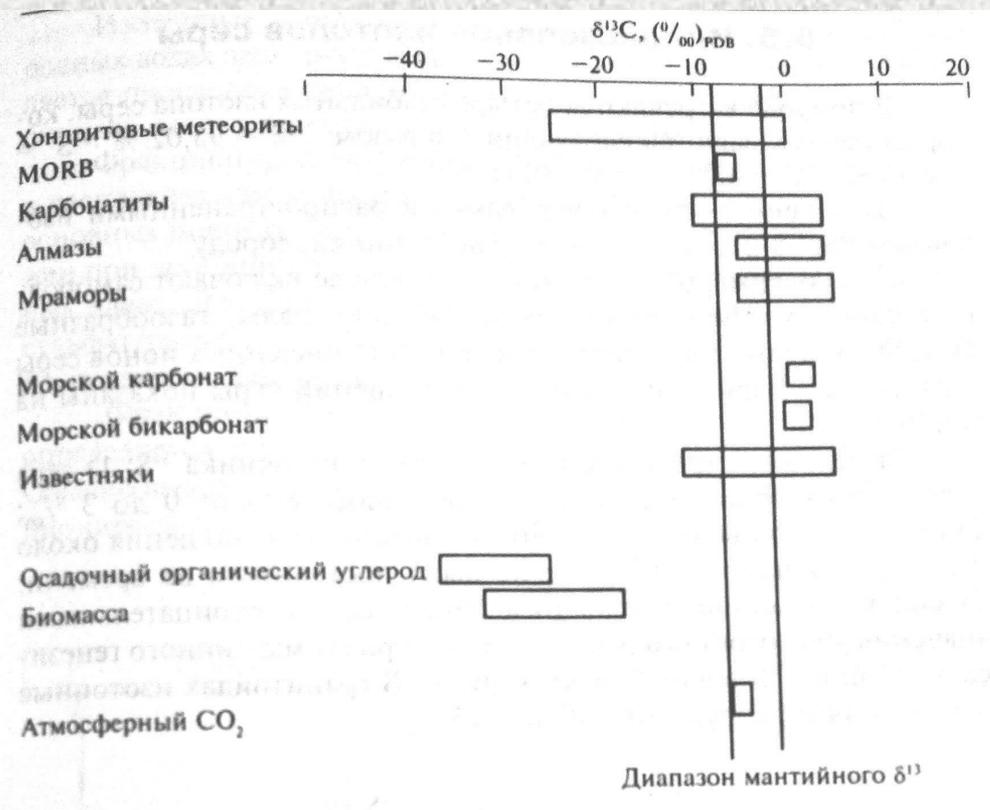
ИЗОТОПНЫЙ СОСТАВ УГЛЕРОДА

Изотопы, используемые в геохимии представлены $^{12}\text{C}=98,893\%$ и $^{13}\text{C}=1,107\%$.

Все измерения и расчеты, связанные с изотопией углерода проводятся с использованием стандарта PDB – белемнит из меловых отложений Южной Каролины.

$\delta^{13}\text{C}$ рассчитывается также как для предыдущих:

$$\delta^{13}\text{C} = \left[\frac{(C^{13} : C^{12})_{\text{минерала}}}{(C^{13} : C^{12})_{\text{стандарта}}} - 1 \right] * 1000.$$



Вариации изотопного состава углерода в разных природных образованиях

Радиоактивный изотоп углерода ^{14}C (радиоуглерод) образуется в верхних частях атмосферы на высоте 1600 км из азота-14 под действием космических частиц – тепловых нейтронов. Период полураспада $\text{C}^{14} = 5730$ лет, поэтому C^{14} позволяет определять малый абсолютный («археологический») возраст.

ИЗОТОПЫ СЕРЫ

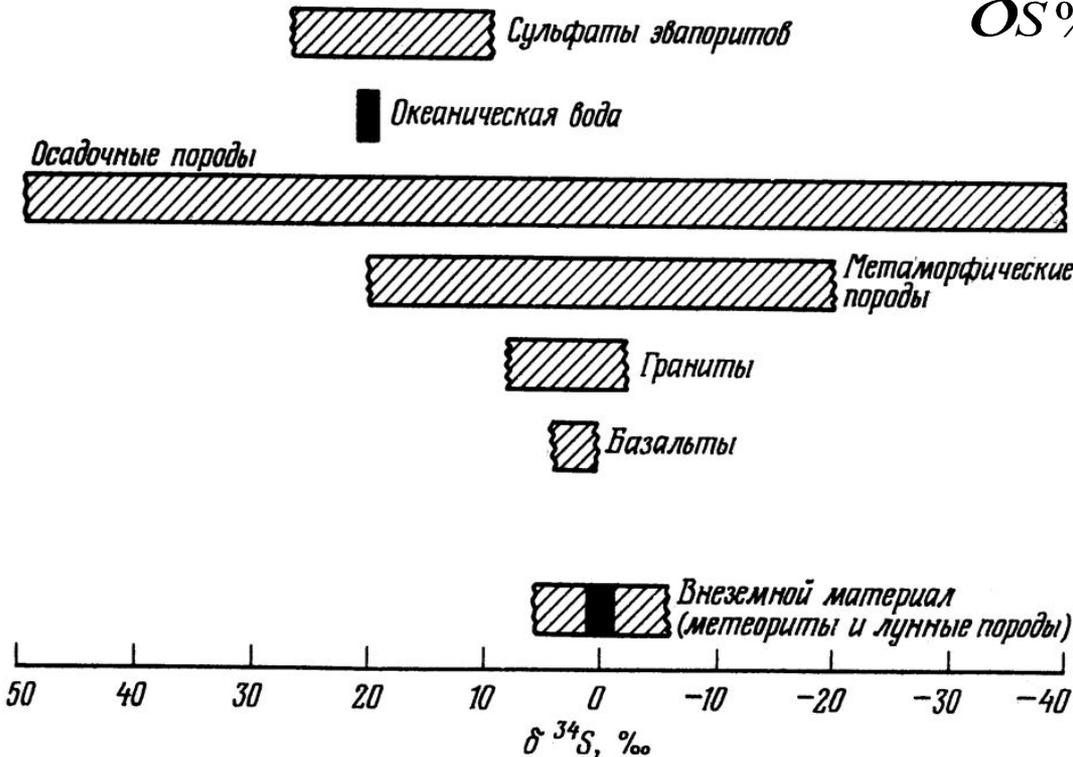
Сера состоит из четырех стабильных изотопов: $^{32}\text{S} = 95,013 \%$, $^{33}\text{S} = 0,750 \%$, $^{34}\text{S} = 4,215 \%$, $^{36}\text{S} = 0,017 \%$. В геохимии используются изотопы 32 и 34.

За стандарт принимают метеоритную серу с отношением $\text{S}^{32} : \text{S}^{34} = 22,22$ или $\delta\text{S}^{34}=0$.

Изотопные отношения серы изменяются в результате химических, физических и биологических процессов, тогда как радиоактивные процессы не влияют.

Наиболее эффективное разделение изотопов серы наблюдается при окислительно-восстановительной реакции - $\text{H}_2\text{S}^{34} + [\text{S}^{32}\text{O}_4]^{2-} = \text{H}_2\text{S}^{32} + [\text{S}^{34}\text{O}_4]^{2-}$.

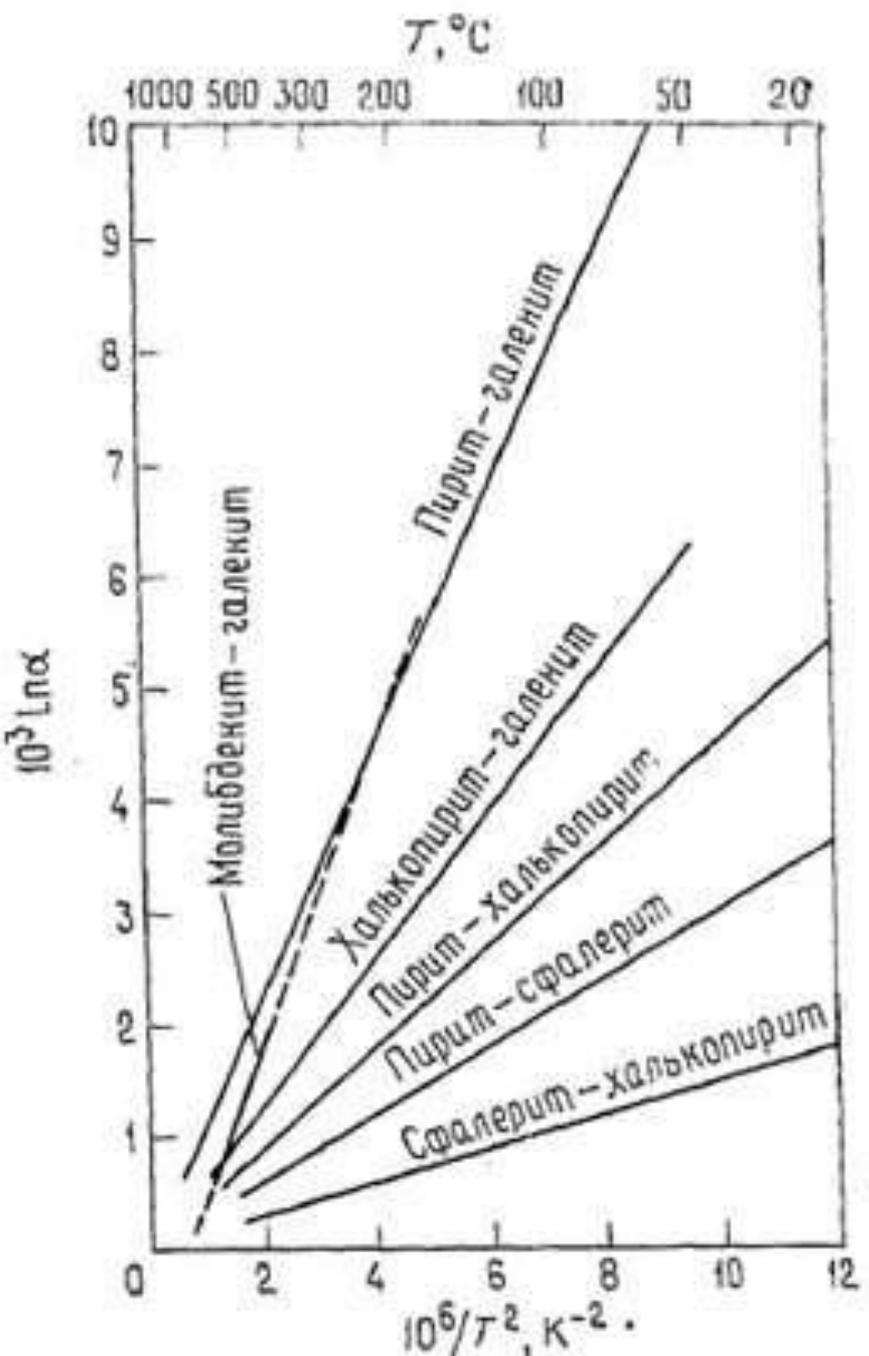
Вариации изотопного состава серы



$$\delta\text{S}^{\text{‰}} = \left(\frac{\text{S}^{34}:\text{S}^{32}_{\text{обр}}}{\text{S}^{34}:\text{S}^{32}_{\text{станд.}}} - 1 \right) * 1000$$

Выделяются 3 изотопно различных источника серы:

- 1) сера мантийного происхождения со значениями $\delta\text{S}^{34}=0 - +3\text{‰}$;
- 2) сера морской воды со значением изотопного состава около $+20\text{‰}$;
- 3) сильно восстановленная (осадочная или биогенная) сера с отрицательными значениями изотопного отношения.



Фракционирование изотопов серы между некоторыми минеральными парами в зависимости от температуры

Таким образом, при изучении генезиса сульфидных руд использование изотопных отношений серы позволяет решать следующие задачи:

- 1) определять природу серы (мантийная, коровая), присутствующей в рудах в виде сульфидов и сульфатов;
- 2) определять температуру образования сульфидов и рудообразующих флюидов;
- 3) определять соотношения вода/порода в процессе минералообразования;
- 4) определять степень равновесности в процессе минералообразования;
- 5) строить корректные модели рудообразования для конкретных объектов.