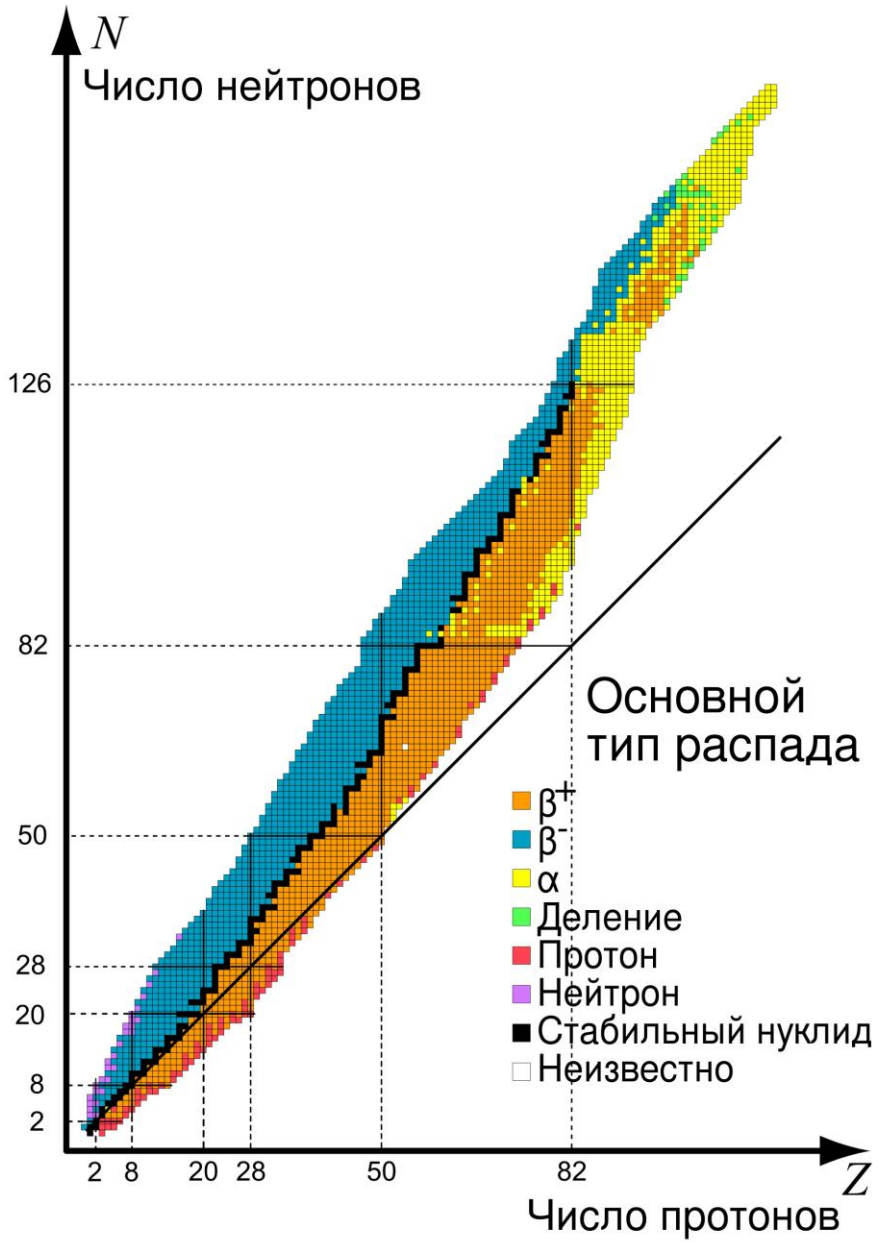
Тема 13. Геохимия изотопов.
Ч. 1. Изотопная геохронология

Изотопы – атомы элемента, различающиеся атомным весом. Поскольку химические свойства атомов определяются электронными оболочками, и атомный номер элемента равен числу электронов в оболочках и числу протонов в ядре, изотопы отличаются числом нейтронов в ядре.

Вследствие этого химические свойства разных изотопов одного элемента почти не различаются, что определяет почти одинаковое поведение изотопов в природных процессах. Однако имеющиеся различия в некоторых случаях приводят к небольшому разделению изотопов элемента – фракционированию, что может быть зафиксировано достаточно чувствительными методами. Обнаружение следов изотопного фракционирования может быть использовано в интересах геологии.

Еще большие различия возникают в случаях, когда изотоп радиоактивен. Распад радиоактивных элементов изменяет пропорции изотопов с течением времени. Кроме того, продукт распада – «дочерний» изотоп другого элемента также изменяет изотопные отношения. Это явление может послужить измерению геологического возраста объектов, в которых присутствуют радиоактивный изотоп и продукт его распада – изотопной геохронологии.

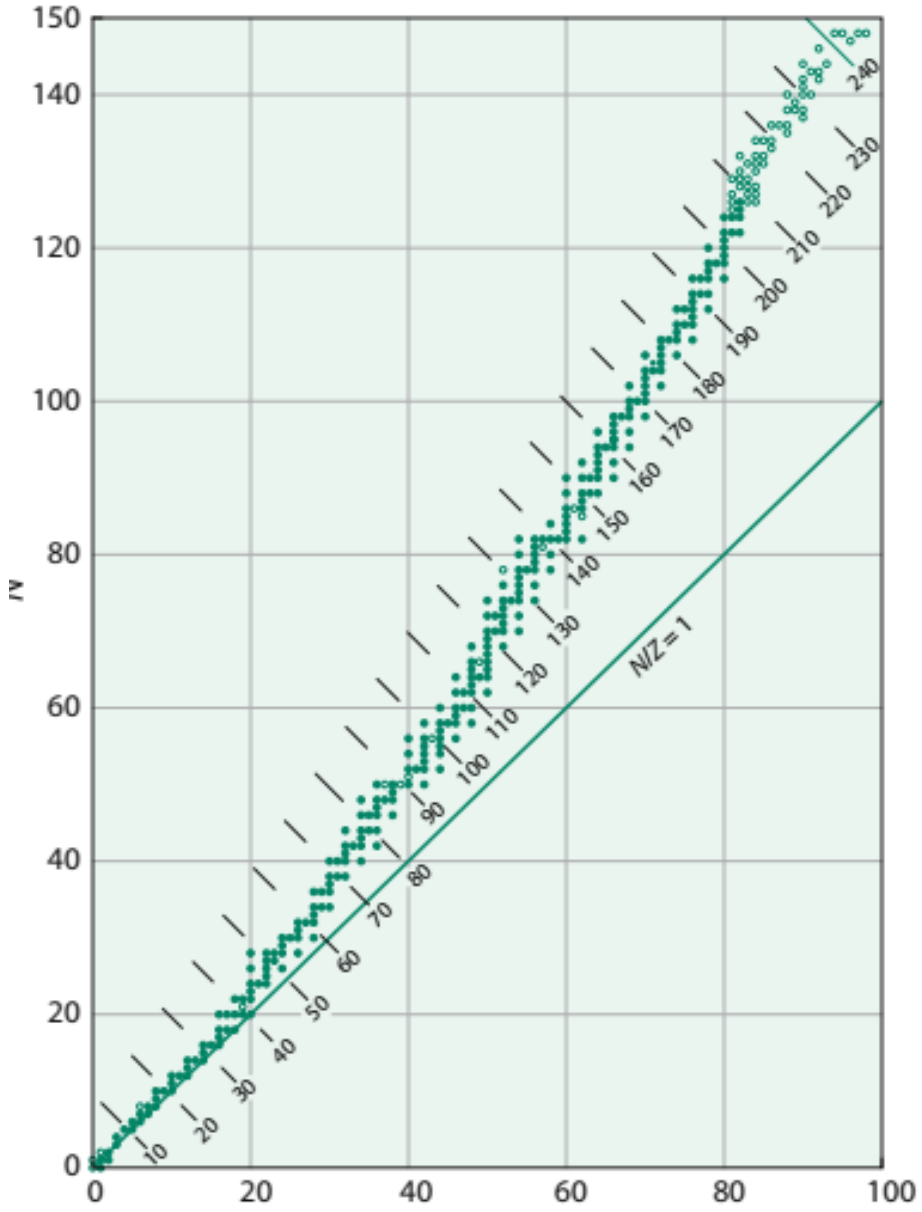


Протон-нейтронная диаграмма известных изотопов.

В настоящее время известно около 3500 изотопов, из которых 252 – стабильные, остальные – радиоактивные.

Большинство радиоактивных изотопов – короткоживущие, они отсутствуют в природе и получены искусственно. Лишь около 60 радиоактивных изотопов зафиксированы в природе, и немногим более десятка удается эффективно использовать для определения геологического возраста природных объектов.

На рисунке видно, что у стабильных изотопов отношение нейтрон/протон для легких элементов близко к 1, а для тяжелых – стремится к 2:1. Нейтрон-избыточные и нейтрон-дефицитные ядра неустойчивы.

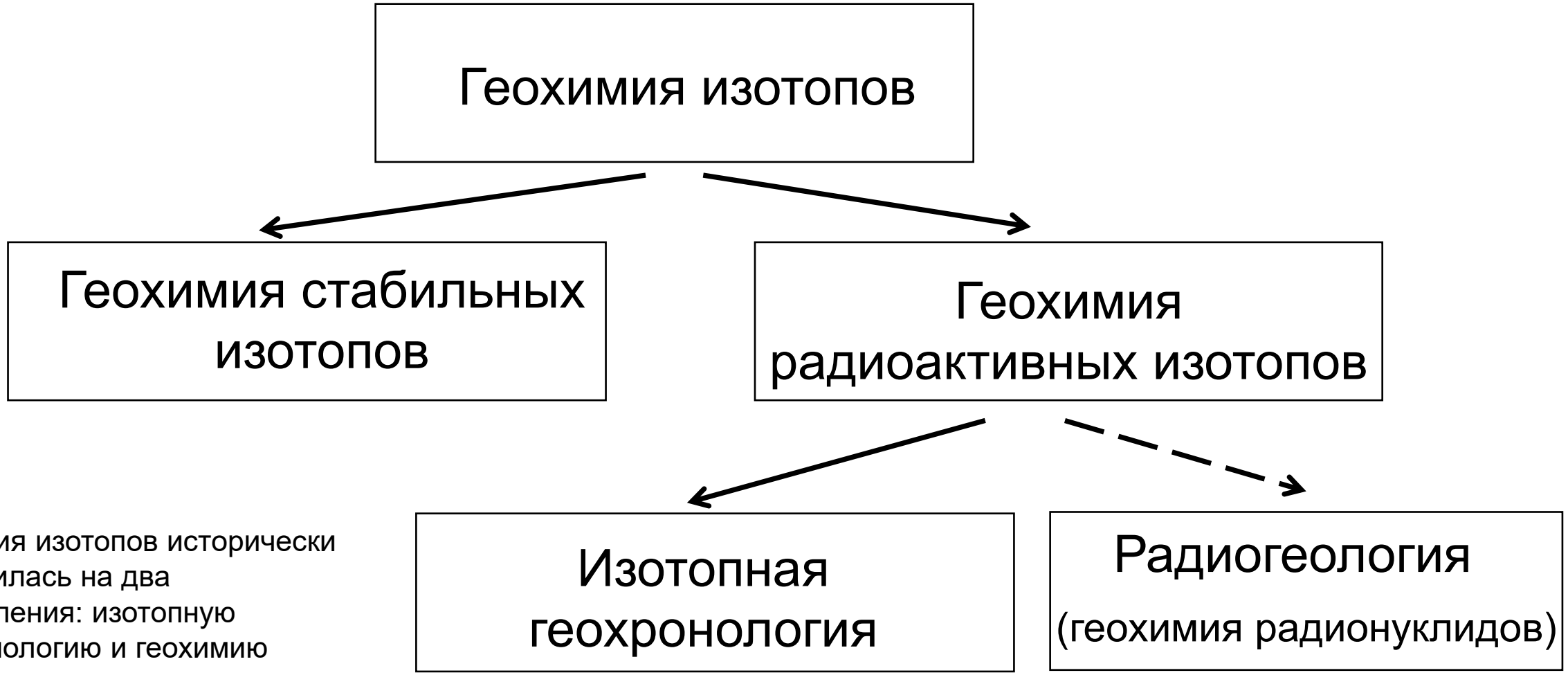


Протон-нейтронная диаграмма изотопов, обнаруженных в геологических объектах.

Самый тяжелый стабильный изотоп найденный в природе – $^{208}_{82}Pb$. Большинство химических элементов имеют по нескольку изотопов, «рекордсмен» - Sn имеет 10 стабильных изотопов. 21 элемент – моноизотопные (в т.ч., P), два элемента легче свинца не имеют стабильных изотопов (Pm, Tc).

Все элементы тяжелее свинца – радиоактивные. Из них выделяются ^{90}Th и ^{92}U, имеющие долгоживущие изотопы (т.е. период полураспада которых сопоставим с возрастом Земли). Элементы между Pb и Th обнаружены в природе только потому, что являются продуктом распада радиоактивных предшественников.

Число известных долгоживущих радиоактивных изотопов невелико, и большинство из них используется для изотопного датирования в геологии.



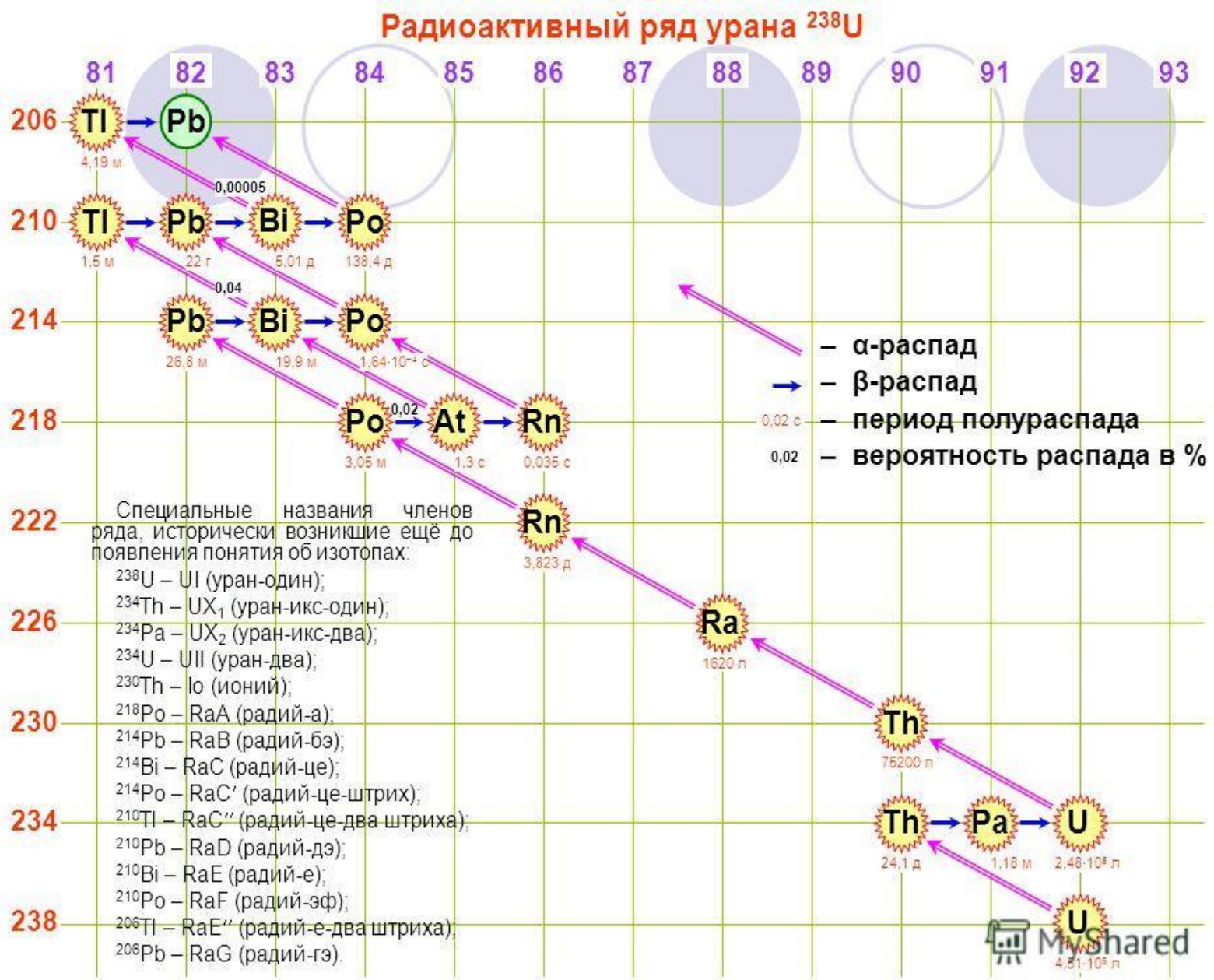
Геохимия изотопов исторически разделилась на два направления: изотопную геохронологию и геохимию стабильных изотопов из-за различия геологических задач, которые могут быть в них решены, и различий используемой аналитической аппаратуры.

Только в последние десятилетия появились геохимические методы, синтезирующие подходы обоих направлений.

Изотопная геохронология

Типы радиоактивного распада

Тип распада	Продукты распада	Примеры изотопов
α-распад	α (ядро ^{4}He), γ	^{238}U, ^{235}U, ^{232}Th
β-распад	β^- (электрон), γ	^{87}Rb
К-захват	$-\beta^-$, γ	^{40}K
…		
Цепи распада:	α, β, γ	$^{232}Th \rightarrow\rightarrow\ ^{208}Pb$ $^{235}U \rightarrow\rightarrow\ ^{207}Pb$ $^{238}U \rightarrow\rightarrow\ ^{206}Pb$
Ядерное деление	D1 + D2, n	^{235}U, ^{238}U (^{239}Pu, ^{233}U)



Цепь распада ^{238}U (тип 4n+2)

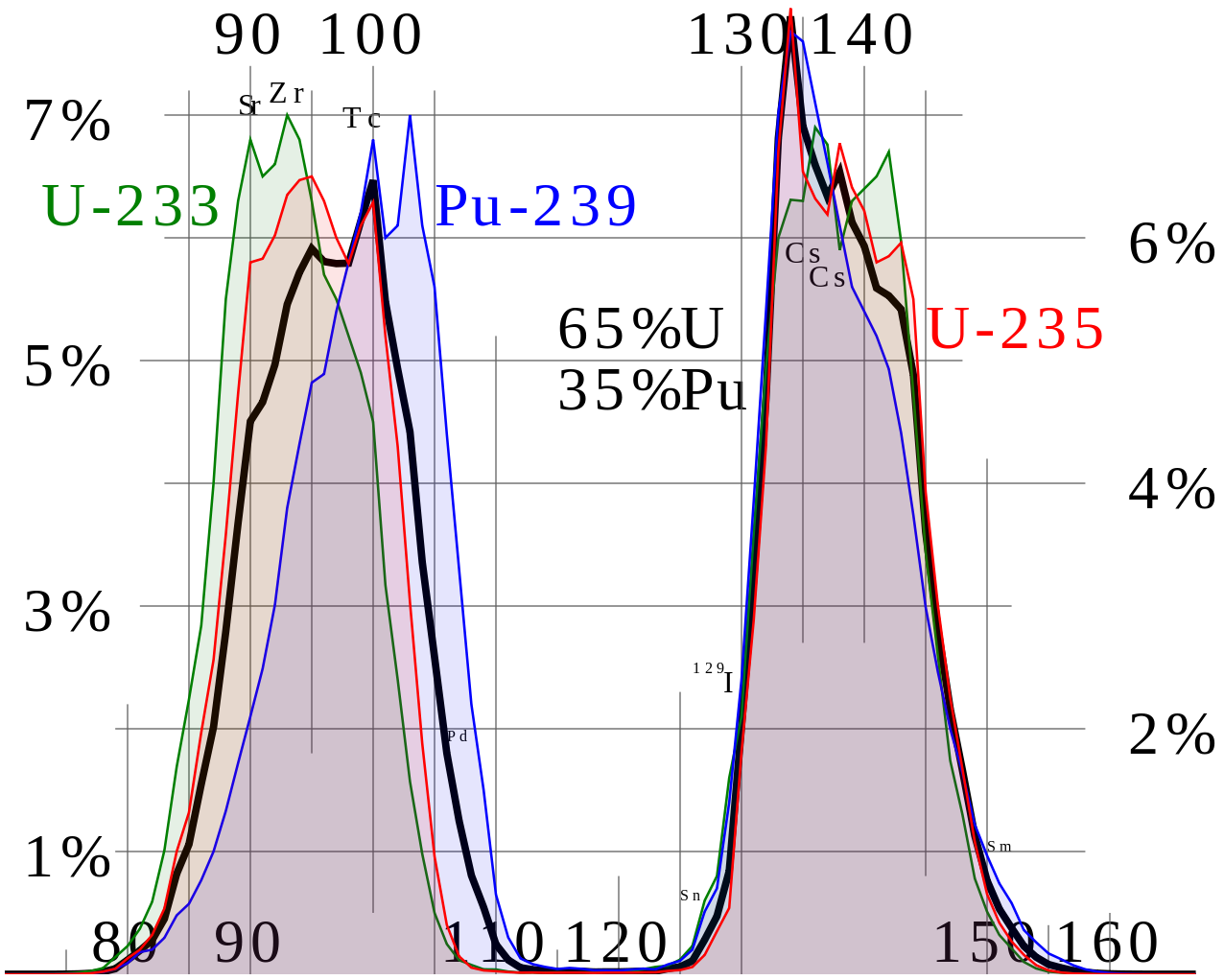
Включает 8 α-распадов и 6 β-распадов, конечный продукт ^{206}Pb.

Материнский изотоп ^{238}U имеет период полураспада 4,468 млрд. лет.

В ряду присутствуют элементы – хорошие мигранты Ra и Rn, представляющие существенную экологическую опасность.

В природе есть цепи распада ^{232}Th (тип 4n), ^{238}U (тип 4n+2) и ^{235}U (тип 4n+3). Имеются признаки существования вымершей цепи ^{237}Np (тип 4n+1), материнский изотоп которой имеет небольшой период полураспада (2,14 млн. лет).

Ядерное деление



При делении материнское ядро раскалывается на 2 дочерних с отношением масс примерно 2 : 3, при этом выделяются несколько нейтронов и большое количество энергии.

Из присутствующих в природе спонтанное деление наблюдается у только у изотопов U и относительно очень редкое событие.

Индуцированное деление вызывается захватом теплового нейтрона. Этот физический эффект лежит в основе ядерного взрыва и работы ядерных реакторов.

На рисунке показано распределение изотопов– продуктов ядерного деления ^{233}U, ^{235}U и ^{239}Pu тепловыми нейтронами. Большое разнообразие элементов – продуктов деления – главная причина проблем при захоронении отходов ядерной энергетики.

Уравнения радиоактивного распада

$$\frac{dM}{dt} = -\lambda M$$

$$M = M_0 e^{-\lambda t} \quad (1)$$

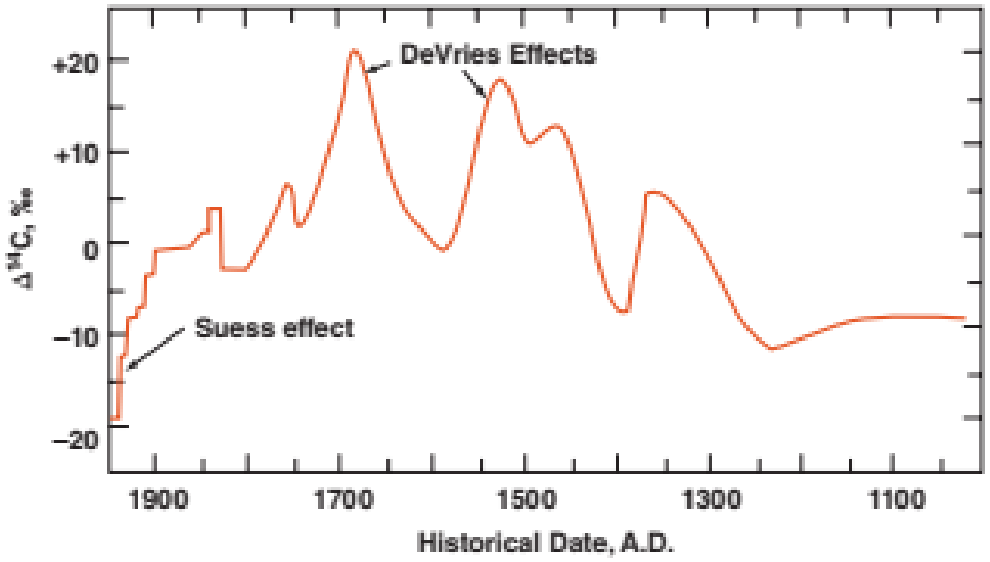
Период полураспада: $\tau = \frac{ln2}{\lambda}$

Если в конкретном методе M_0 не поддается оценке, можно привлечь данные по продукту распада D. Уравнение материального баланса: $M_0 + D_0 = M + D$

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln\left(1 + \frac{D - D_0}{M}\right) \quad (2)$$

Радиоуглеродный метод

M	Тип распада	D	τ (лет)	Объекты датирования	Интервал времени	Ур-ние
^{14}C	β	^{14}N	5730	древесина	< 70 тыс.	(1)



^{14}C – космогенный изотоп, получается при облучении воздуха космическими лучами. Поэтому источник – верхние слои атмосферы.

Углекислый газ с ^{14}C захватывается при фотосинтезе зелеными растениями и прочно фиксируется в органическом веществе.

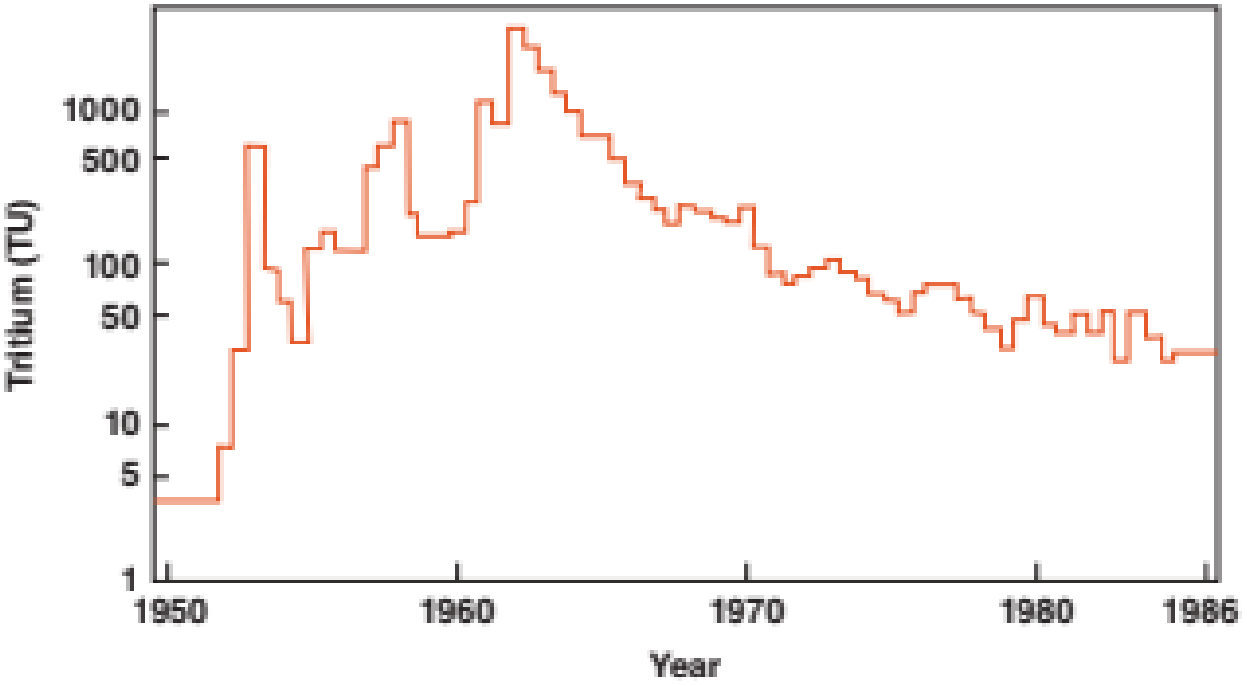
Метод используется в четвертичной геологии и археологии для датирования молодых объектов.

В методе существует проблема постоянства фона ^{14}C во времени. На рисунке показана проверка предположения, что M_0=Const, по исторически датированным объектам (Faure, 1986).

Эффект Зюсса – следствие разбавления CO_2 атмосферы древним углеродом при сжигании твердых горючих ископаемых. Причины возникновения эффекта де Вриса неизвестны.

Тритиевый метод

M	Тип распада	D	τ (лет)	Объекты датирования	Интервал времени	Ур-ние
^{3}T	β	^{3}He	12.26	вода	совр.	(1)



^{3}T – космогенный изотоп, источник его – верхние слои атмосферы.

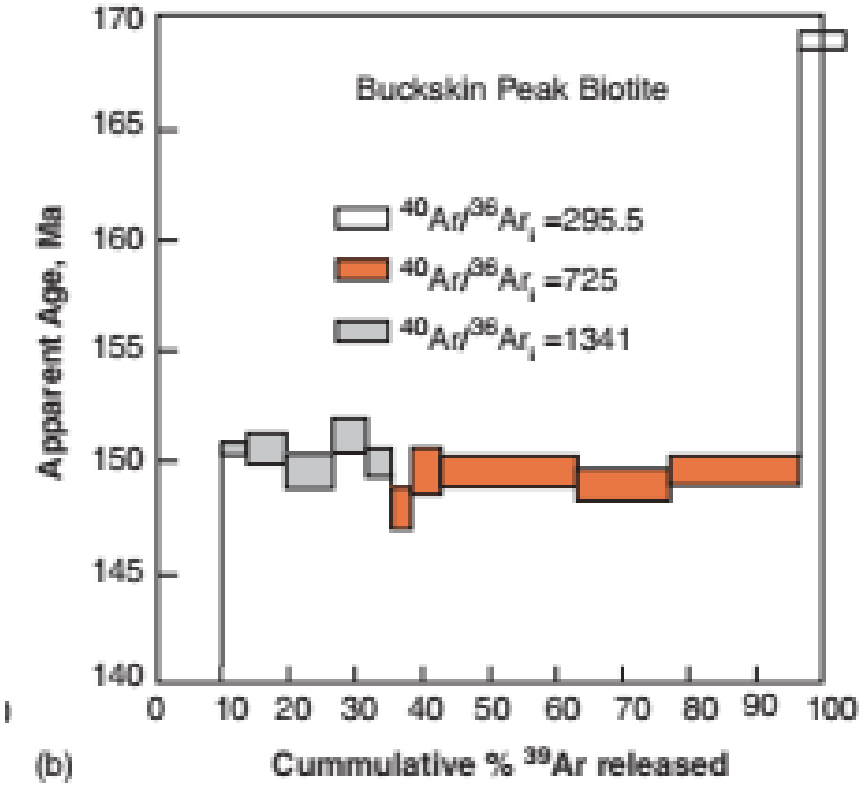
Атмосферные осадки с ^{3}T попадают на поверхность суши, просачиваясь в грунт, они теряют связь с атмосферой, после чего содержание трития в них убывает.

Метод используется в гидрогеологии для определения возраста воды и расчета эксплуатационных запасов воды.

Существенная проблема в применении – большой выброс трития в атмосферу при испытаниях водородных бомб в 1953-1967 гг.

Калий-аргоновый метод

M	Тип распада	D	τ (лет)	Объекты датирования	Интервал времени	Ур-ние
^{40}K	К-захват	^{40}Ar	1.28 млрд.	КПШ, слюды, глауконит	1 – 550 млн.	(2) $D_0=0$



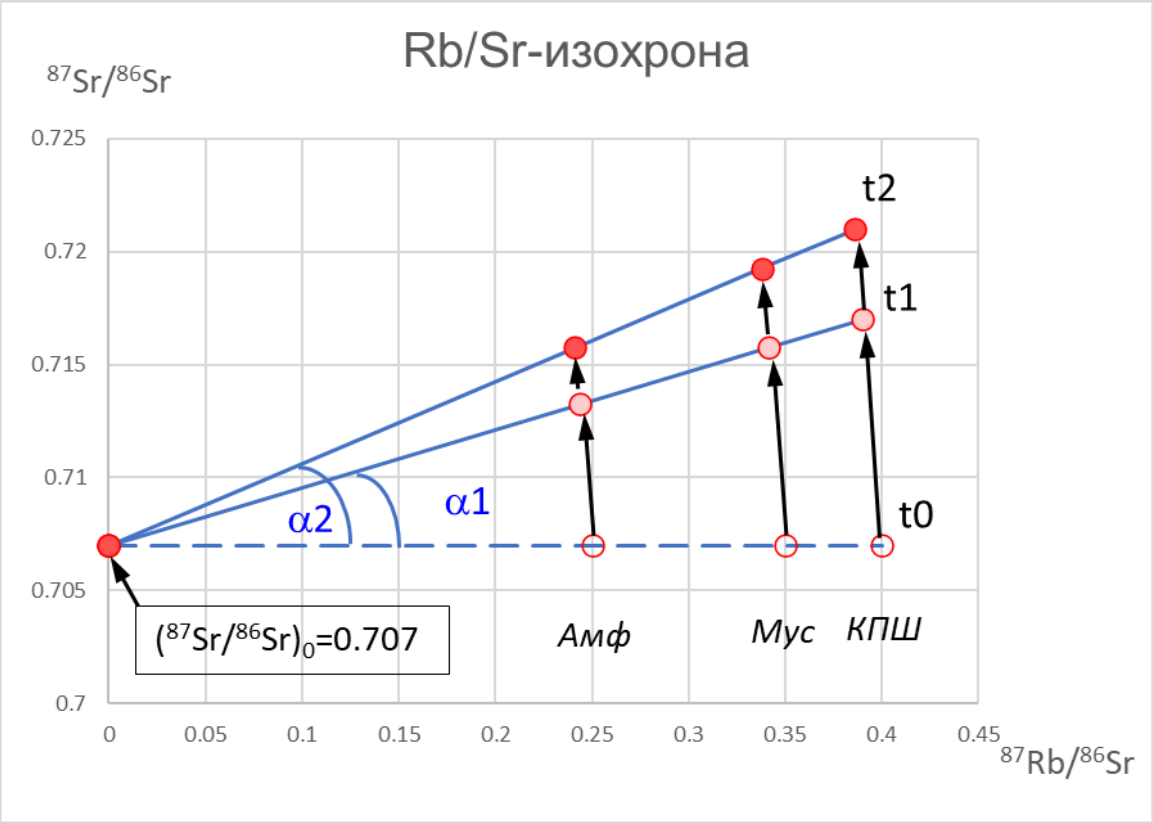
В K-Ar-методе применение упрощенного уравнения 2 (D_0=0) оправдано тем, что при кристаллизации из расплава зерна минералов практически не содержат аргона.

«Оборотная сторона медали» - получающийся при распаде калия радиогенный аргон плохо удерживается в минералах, и даже при небольшом нагреве теряется путем диффузии. Это приводит к занижению расчетного возраста.

Проблему удалось частично решить, применив методику «ступенчатого отжига» (рисунок), позволяющую отделить самую прочно связанную фракцию аргона в центре зерен.

Рубидий-стронциевый метод

M	Тип распада	D	τ (лет)	Объекты датирования	Интервал времени	Ур-ние
^{87}Rb	β	^{87}Sr	48.8 млрд.	КПШ, слюды, амфиболы	> 200 млн.	(2) изохрона



Изохрона строится по анализам нескольких **мономинеральных фракций** (обычно 5-6).

Вычисление возраста:

$$t = \frac{1}{\lambda}(1 + tg\alpha)$$

Это графическое решение системы уравнений вида (2), записанных для каждой мономинеральной фракции.

Параметр $(^{87}Sr/^{86}Sr)_0$ – важный геохронологический и петрогенетический индикатор, широко используемый в настоящее время для решения геотектонических задач.

При метаморфизме изохрона разрушается.

Уран-торий-свинцовые методы

M	Тип распада	D	τ (лет)	Объекты датирования	Интервал времени	Ур-ние
^{238}U ^{235}U ^{232}Th	Цепи распада	^{206}Pb ^{207}Pb ^{208}Pb	4,468 млрд. 704 млн. 14 млрд.	Циркон, ортит	> 10 млн.	(2) поправки, конкордия

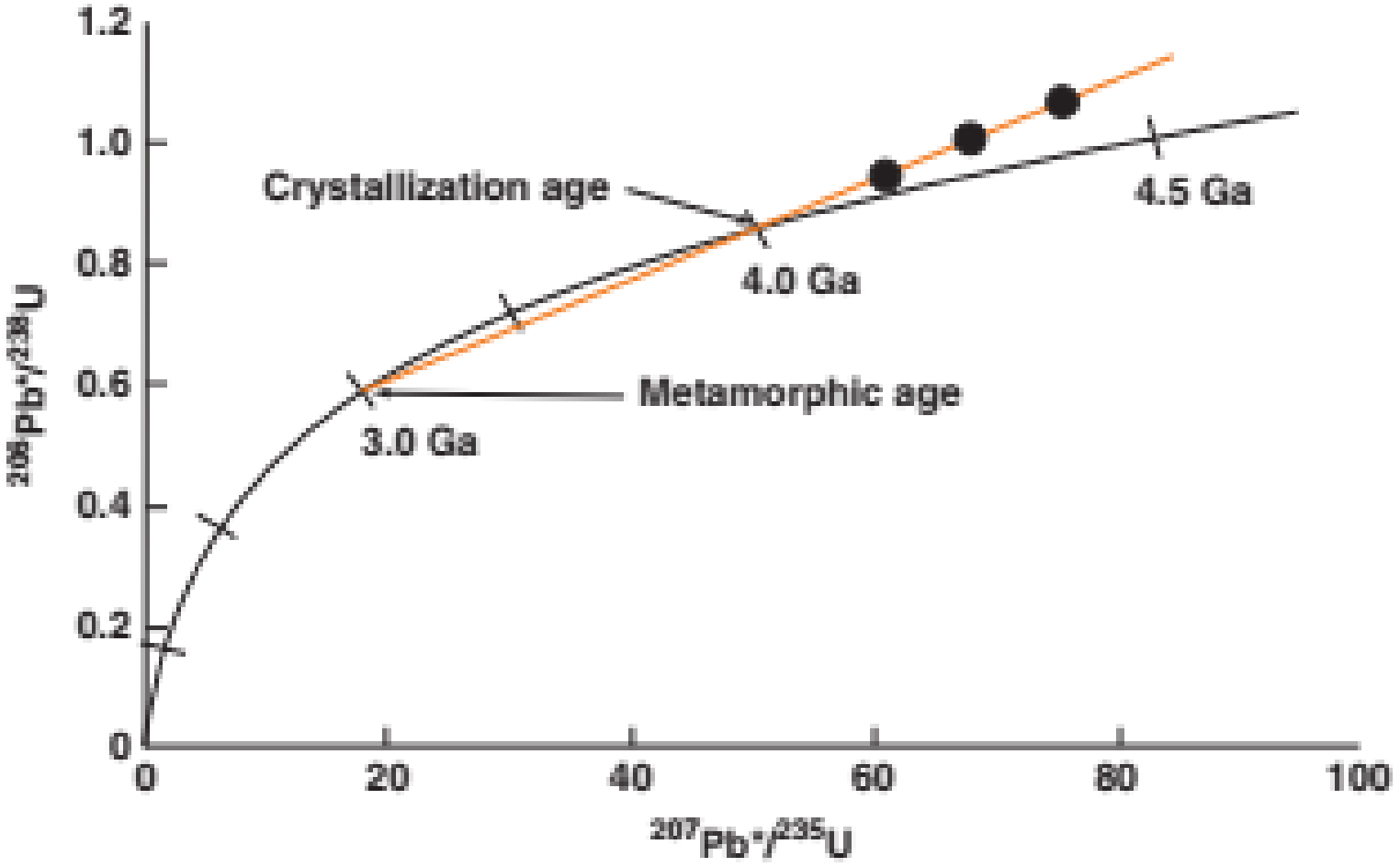
Метод поправки по «рудному» свинцу:

$$t = \frac{1}{\lambda^{238}} \left(1 + \frac{\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb} - \frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}_{0}}{\frac{^{238}U}{^{204}Pb}} \right)$$

поправка: $\frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}_{0\ \text{циркон}} = \frac{^{206}Pb}{^{204}Pb}_{\text{галенит}}$

Метод основан на том, что в галените (PbS) соотношение изотопов свинца практически не меняется со временем, и запечатлело отношение изотопов Pb в цирконе в момент кристаллизации расплава. Метод не работает для метаморфизованных образцов, что можно выявить, определяя возраст по независимым распадам ^{238}U, ^{235}U и ^{232}Th («дискордантные возрасты»).

Метод конкордии (Wetherill, 1956)



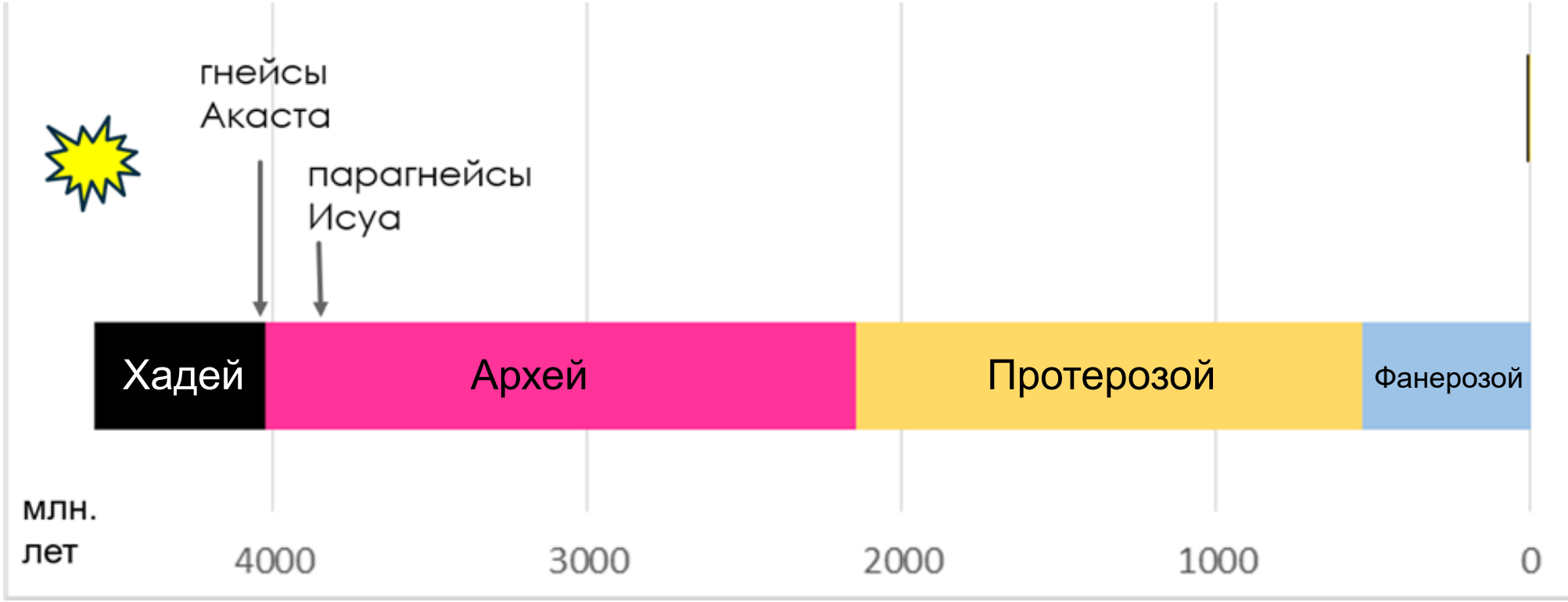
Метод конкордии позволяет работать с метаморфизованными образцами.

Верхнее пересечение конкордии с дискордией дает истинный возраст объекта, нижнее возраст метаморфизма.

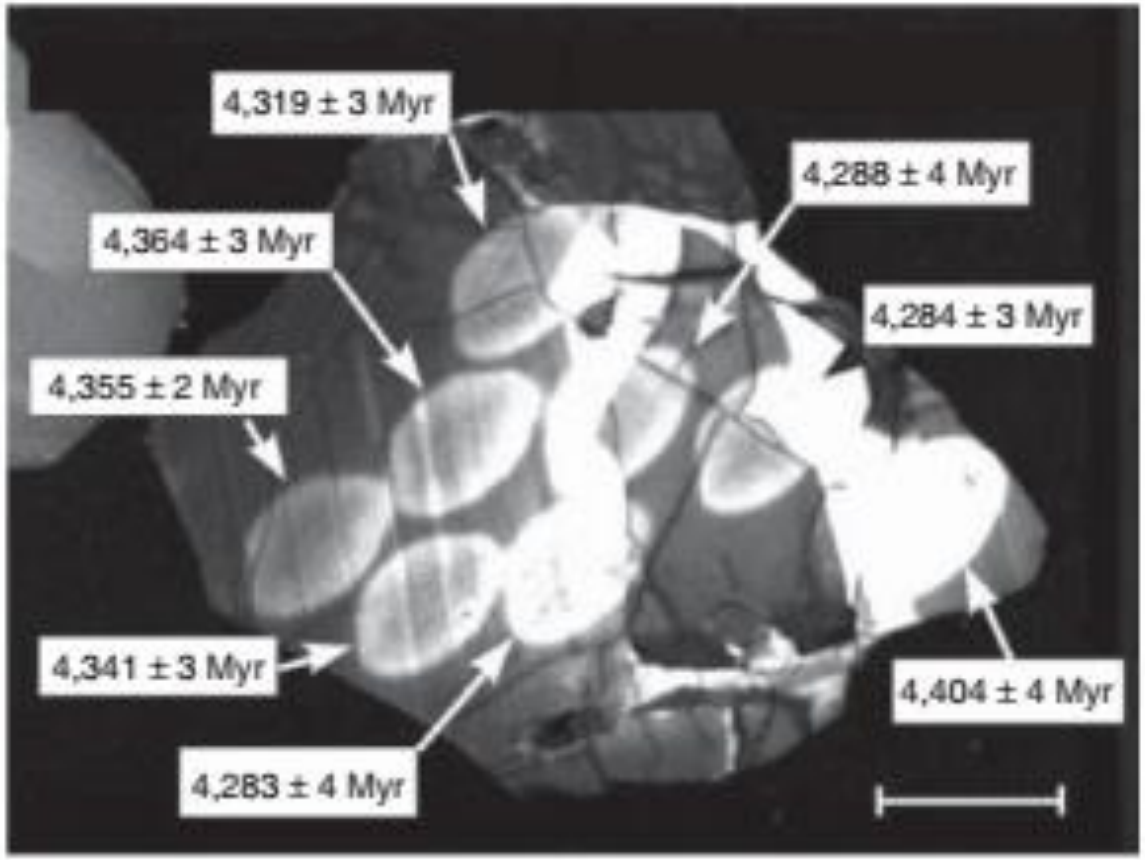
В настоящее время – это основной метод изотопного датирования докембрийских пород.

Что такое «хадейские детритные цирконы» и почему их так тщательно изучают

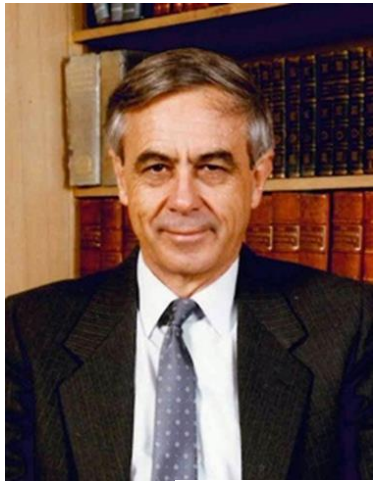
Периодизация геологической истории Земли



Что такое «хадейские детритные цирконы» и почему их так тщательно изучают



Микрофотография самого древнего известного зерна циркона. Светлые участки – кратеры микрозондового анализа (SHRIMP), показаны возраста, определенные в этих участках зерна. Гнейсовый комплекс Jeck Hills (Зап. Австралия). По (Wilde et al., 2001).



Профессор У.Компстон, руководитель группы, создавшей в 1973-1978 г. первую установку SHRIMP в Австралийском Национальном Университете

Определение изотопного возраста детритных цирконов по диаграмме конкордии.

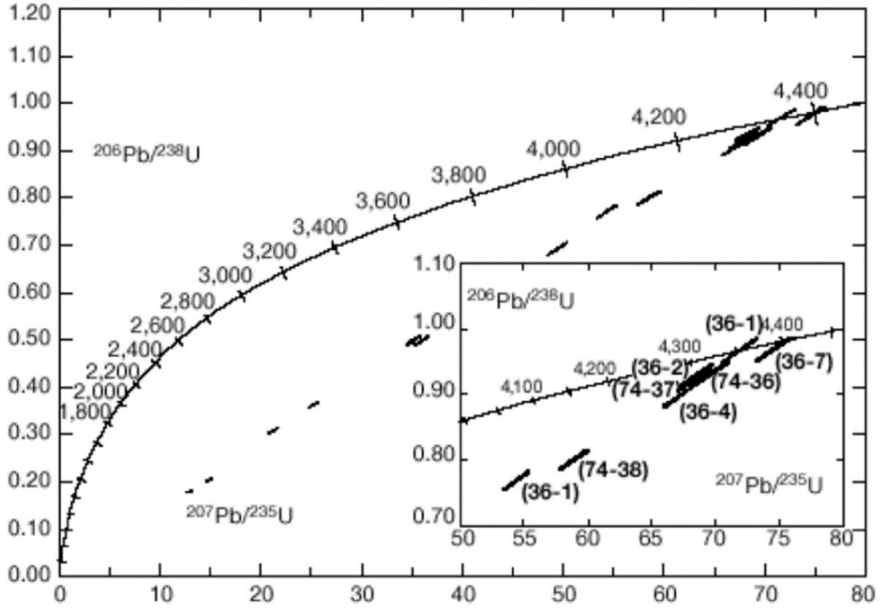
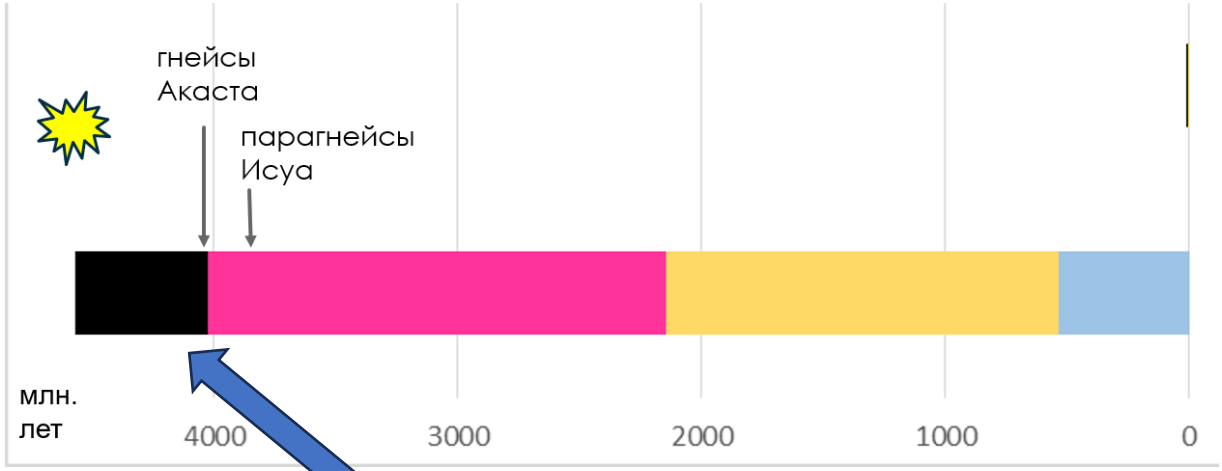
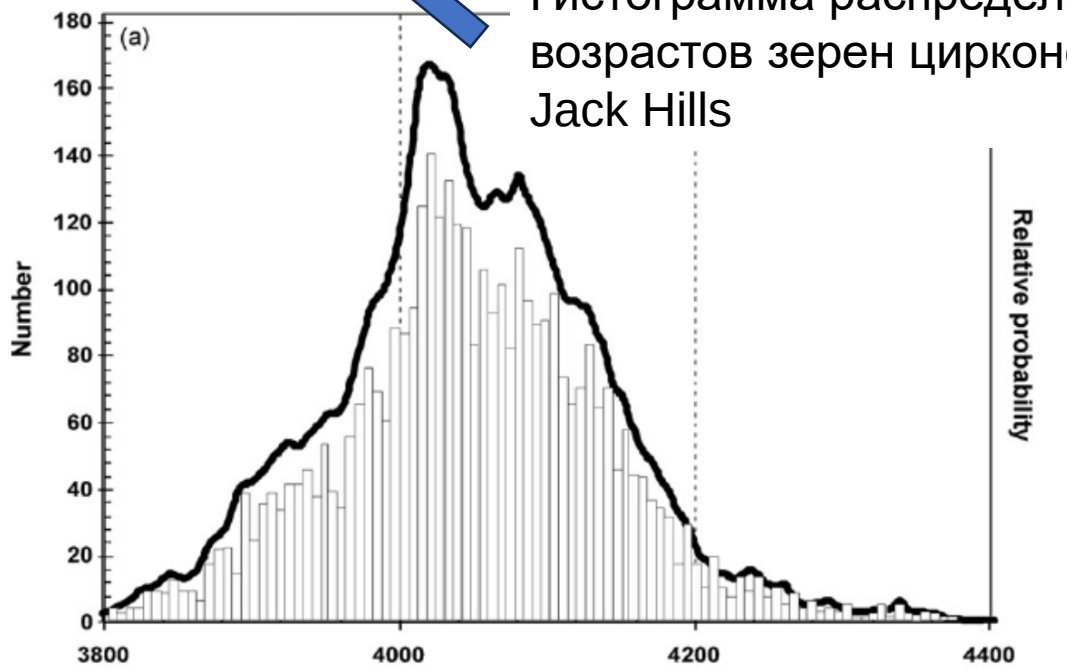


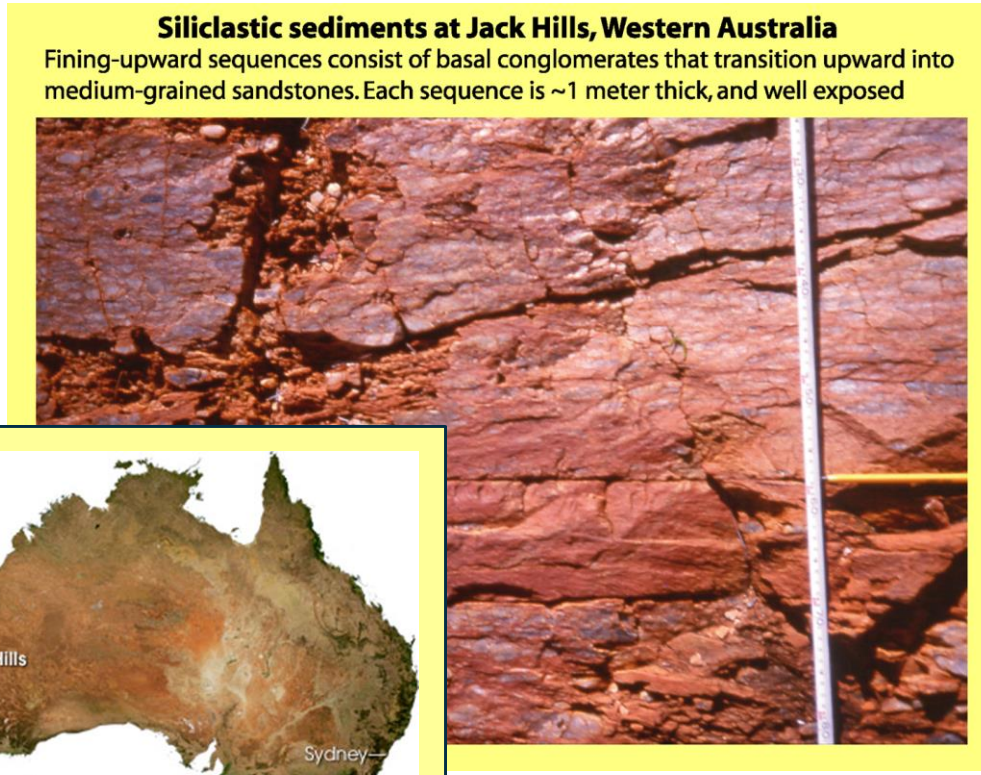
Схема образования детритных цирконов

Хронология геологической истории Земли





Гистограмма распределения возрастов зерен цирконов из Jack Hills



К настоящему времени детритные цирконы хадейского возраста, помимо самого богатого местонахождения в Jack Hills, обнаружены также в Зап. Гренландии, Канаде, Вост. Индии, Ю.Африке (пояс Барбертон) и Китае.

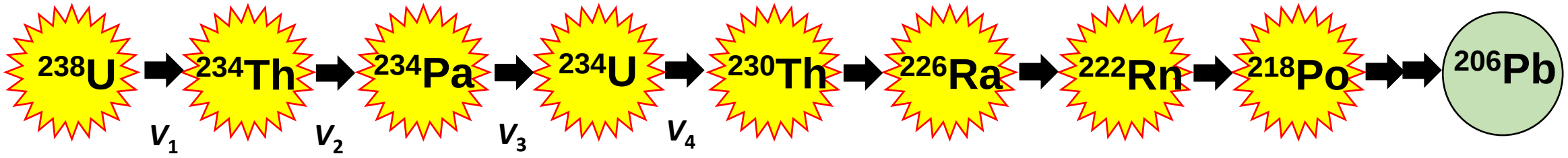
Что удалось установить благодаря исследованию хадейских детритных цирконов?

1. Сиалическая континентальная кора появилась на Земле не позже 4.3 млрд. лет назад (по минеральным ассоциациям во включениях в цирконах).
2. Гидросфера на поверхности Земли возникла не позже 4,32 млрд. лет назад (по изотопному составу О цирконов).
3. Жизнь на Земле появилась не позже 4.1 млрд. лет назад (по изотопному составу включений графита в цирконах).

… (продолжение следует)

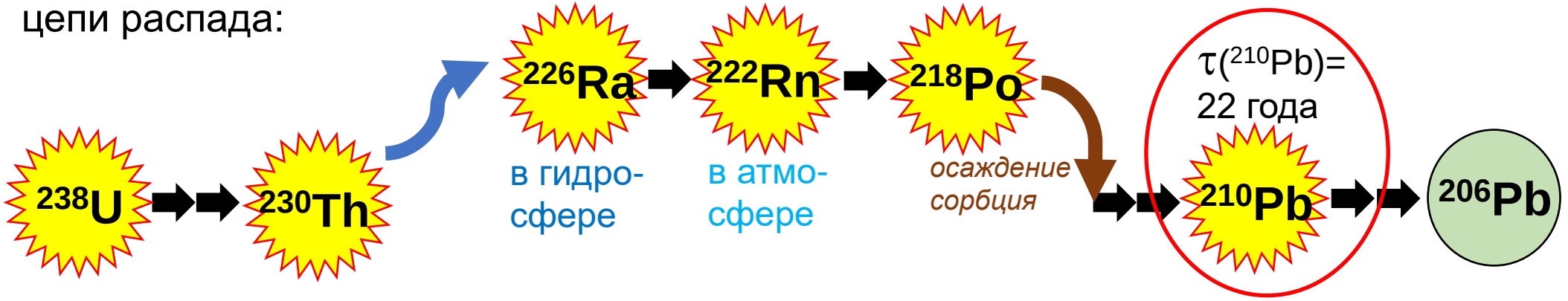
«Неравновесные» методы датирования

В <u>закрытых системах</u> цепи распада со временем приходят в стационарное состояние – «вековое равновесие»:



При этом $V_1=V_2=V_3=V_4=\ldots$ и $\frac{N_1}{\tau_1}=\frac{N_2}{\tau_2}=\frac{N_3}{\tau_3}=\frac{N_4}{\tau_4}\ldots$

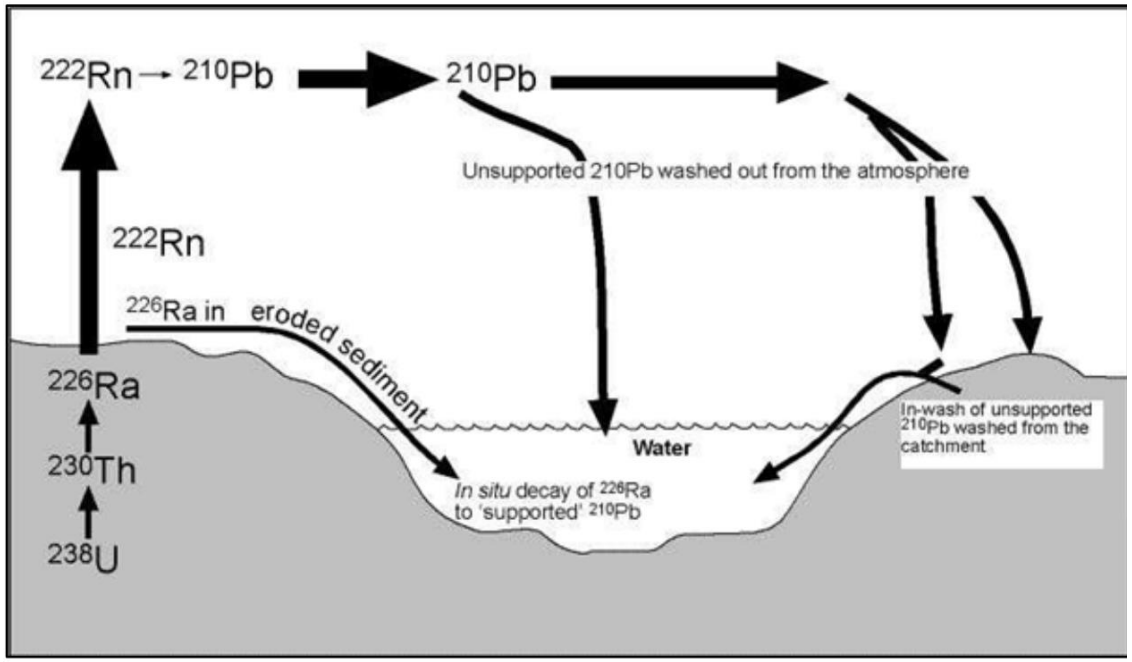
В открытых системах за счет миграции промежуточных звеньев происходит разрыв цепи распада:



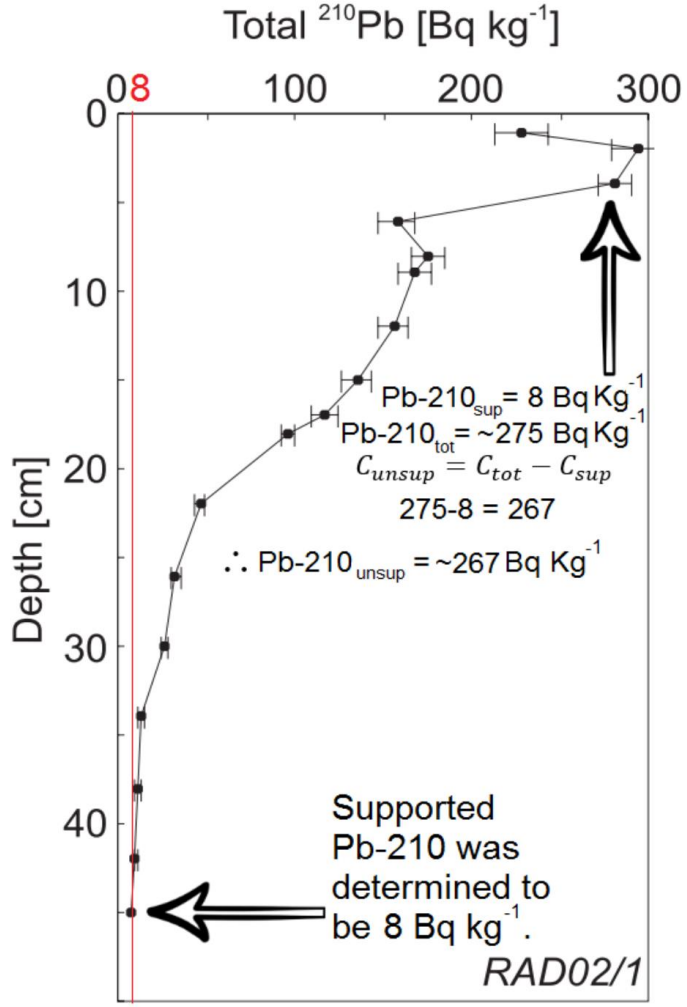
Датирование современных осадков по ^{210}Pb

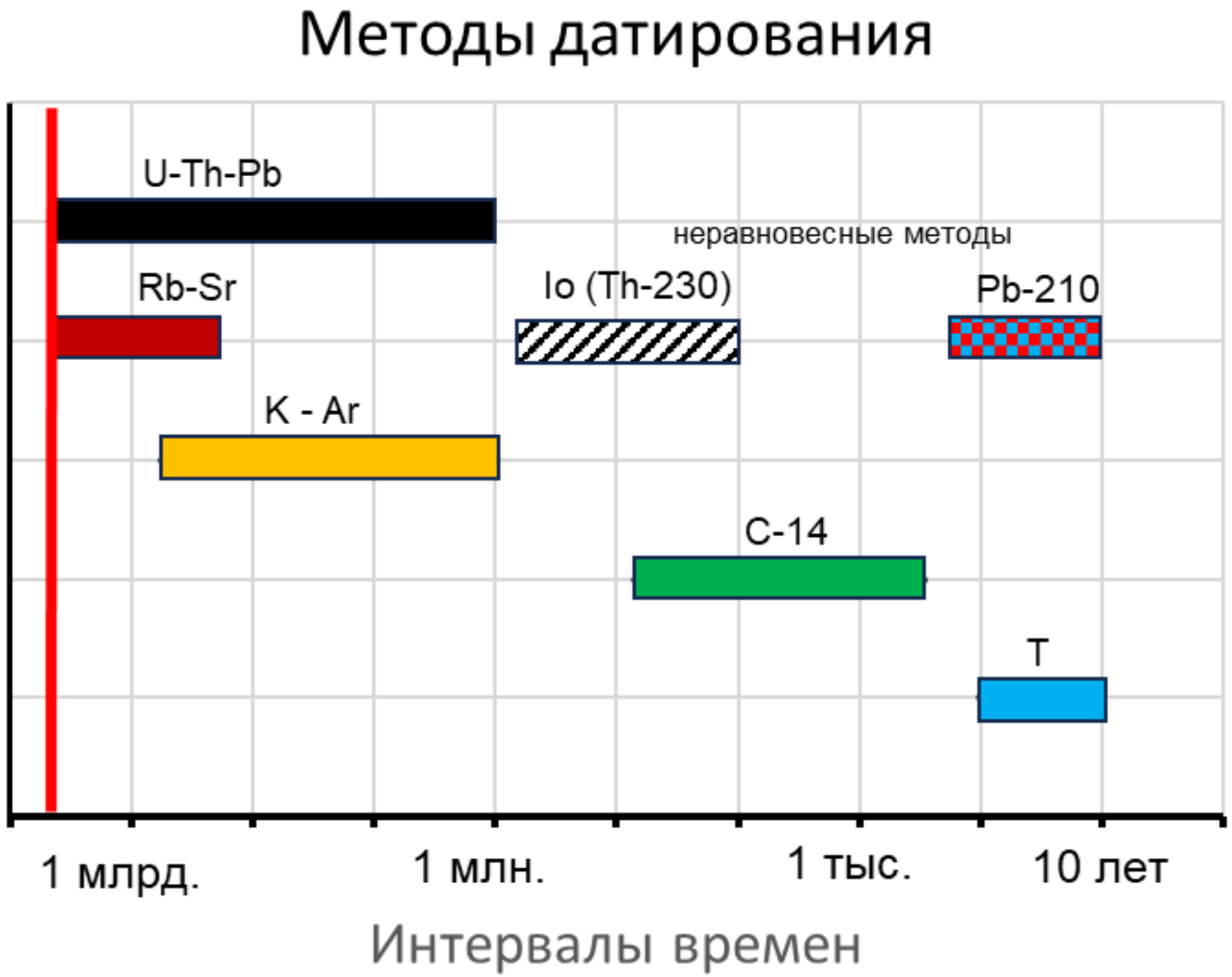
Датирование по Pb-210

Принципиальная схема миграции Pb-210 в осадки водоема (по Oldfield, Appleby, 1984).



Характерный профиль активности ^{210}Pb в колонке осадков (Dinsley et al., 2018).



Допущения - модели, принимаемые при интерпретации данных.
CIC - Постоянная Начальная Концентрация (Goldberg, 1963)
CRS - Постоянная Скорость Поступления (Appleby, Oldfield, 1978)
IMZ - Зона Неполного Смешения (Abril, 1992)
Контроль результатов возможен по слоям с аномалиями радионуклидов ^{137}Cs ^{90}Sr, связанным с испытаниями атомного оружия и Чернобыльской аварией.

Диапазоны времени, перекрываемые разными методами датирования