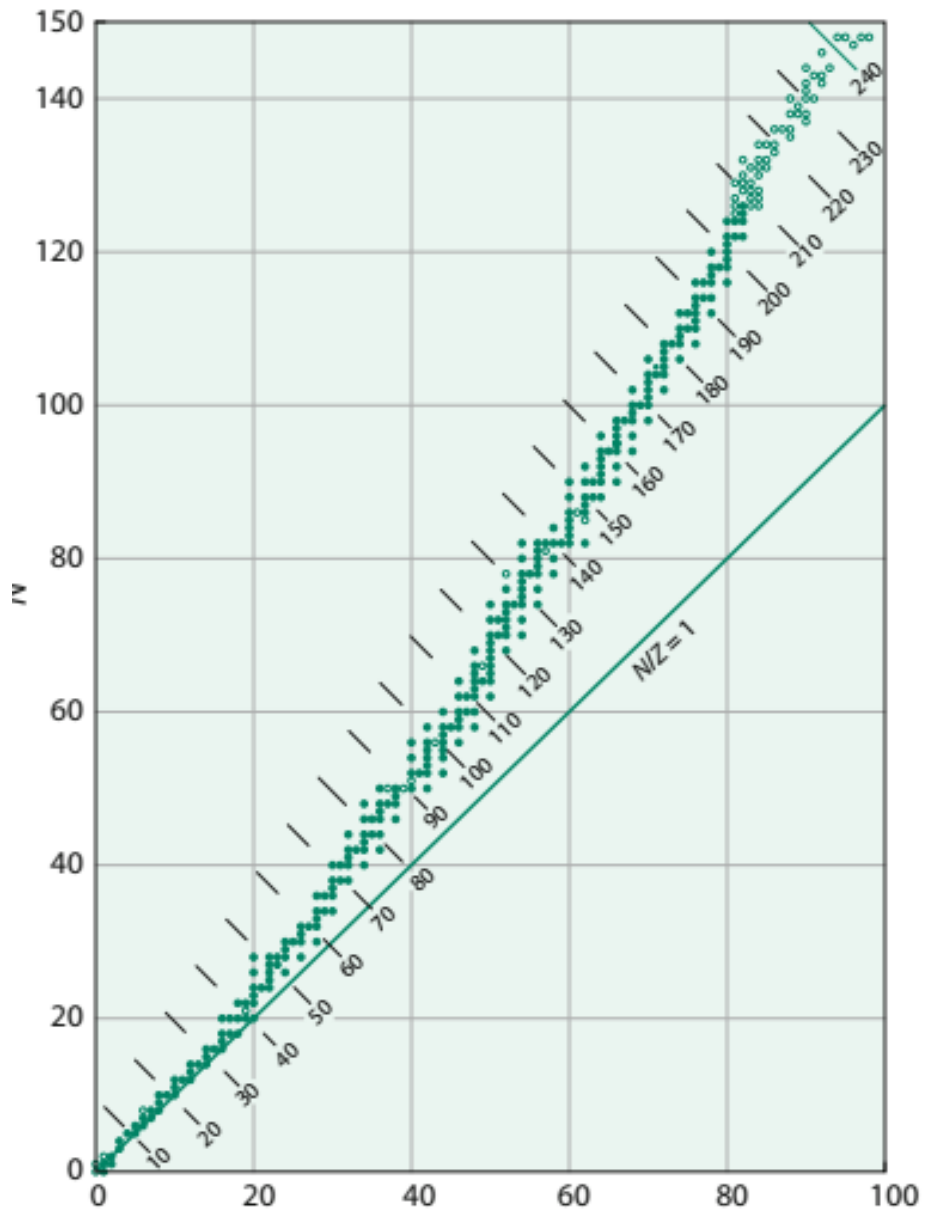


# Тема 13. Геохимия изотопов.

## Ч. 2. Геохимия стабильных изотопов



Самый тяжелый стабильный изотоп найденный в природе –  $^{208}_{82}\text{Pb}$ . Большинство химических элементов имеют по несколько 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 общего числа стабильных изотопов, геохимики к настоящему времени научились использовать для решения геологических задач лишь небольшую часть.

Протон-нейтронная диаграмма изотопов, обнаруженных в геологических объектах.

# Состояние изученности геохимии стабильных изотопов

H, C, O, S

Огромный объем информации  
Детально исследована изотопная систематика в природных процессах  
Широко применяются для решения геологических задач

N, Li, B, Si, Cl

Определены основные черты изотопной систематики  
Есть решения отдельных задач практической геологии

Fe, Ni, Cu, Zn,  
Se, Mo, Hg

Накопление информации

# Способ выражения изотопного состава веществ

$$\delta^{34}\text{S} = \left( \frac{\left( \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{образец}}}{\left( \frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}} \right)_{\text{стандарт}}} - 1 \right) \times 1000\text{‰}$$

Для других элементов:  $\delta\text{D}$ ,  $\delta^{13}\text{C}$ ,  $\delta^{18}\text{O}$ ,  $\delta^{35}\text{Cl}$  и т.д.

Для других изотопных пар:  $\delta^{17}\text{O}$ ,  $\delta^{33}\text{S}$  и т.д.

Такой способ выражения придуман в изотопной геохимии для удобства пользования.

Изменение или разницу изотопного состава объектов обозначают символом:

$$\Delta_{i-j} = \delta^*X_i - \delta^*X_j$$

# Изотопные стандарты

Элемент	Главные изотопы, доля в %		Стандарт		Состав мантии (‰)	Пределы вариаций на Земле (‰)
H	<sup>1</sup> H	99,9885	Стандартная средняя морская вода - SMOW	D/H=0.00015576	-80	-500 ÷ +50
	<sup>2</sup> D	0,0115				
C	<sup>12</sup> C	98,93	Белемнит - PDB	<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C=0.0112372	-6	-100 ÷ +20
	<sup>13</sup> C	1,07				
O	<sup>16</sup> O	99,757	Стандартная средняя морская вода - SMOW	<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O=0.0020671	+5	-50 ÷ +40
	<sup>18</sup> O	0,205				
S	<sup>32</sup> S	95,04	Троилит из метеорита Каньон Дьябло - CD	<sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S=0.0450045	0	-65 ÷ +120
	<sup>34</sup> S	4,20				

# Механизмы изотопного фракционирования

## Кинетический эффект

Легкие изотопы быстрее вступают в химические реакции, в результате чего для процесса, не дошедшего до конца, продукты оказываются изотопно легче исходных веществ.

## Равновесный (термодинамический) эффект

В равновесной системе изотопные составы контактирующих веществ могут различаться из-за энергетической неэквивалентности изотопных форм разных соединений.

Изотопный обмен:  $Ax^{\circ} + Bx^{*} \rightleftharpoons Ax^{*} + Bx^{\circ}$ , где  $x^{\circ}$ ,  $x^{*}$  - легкий и тяжелый изотопы элемента X.

Коэффициент изотопного фракционирования:  $\alpha_{AX-BX} = \frac{[x^{*}/x^{\circ}]_{AX}}{[x^{*}/x^{\circ}]_{BX}}$

Кинетический и равновесный изотопные эффекты проявляют общее свойство – зависимость от относительной разности масс изотопов

Из модели Бигеляйзена-Майер для расчета изотопных эффектов следует, что

$$\ln \alpha \sim \frac{m^* - m^\circ}{m^\circ \cdot m^*}$$

где  $m^\circ$ ,  $m^*$  - массы легкого и тяжелого изотопа.

Это соотношение объясняет, почему фракционирование по этим механизмам в природе наблюдается у легких элементов, и не наблюдается у тяжелых.

Например, для изотопов водорода с массами 1 и 2 массовый фактор 0.5, тогда как для изотопов урана  $^{235}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  с большей разницей масс он в 10000 раз меньше -  $5 \cdot 10^{-5}$ .

Следствие зависимости от массового фактора – в природе наблюдается корреляция между изотопным фракционированием для пар изотопов одного элемента. Например, у кислорода, имеющего изотопы с массами 16, 17 и 18:

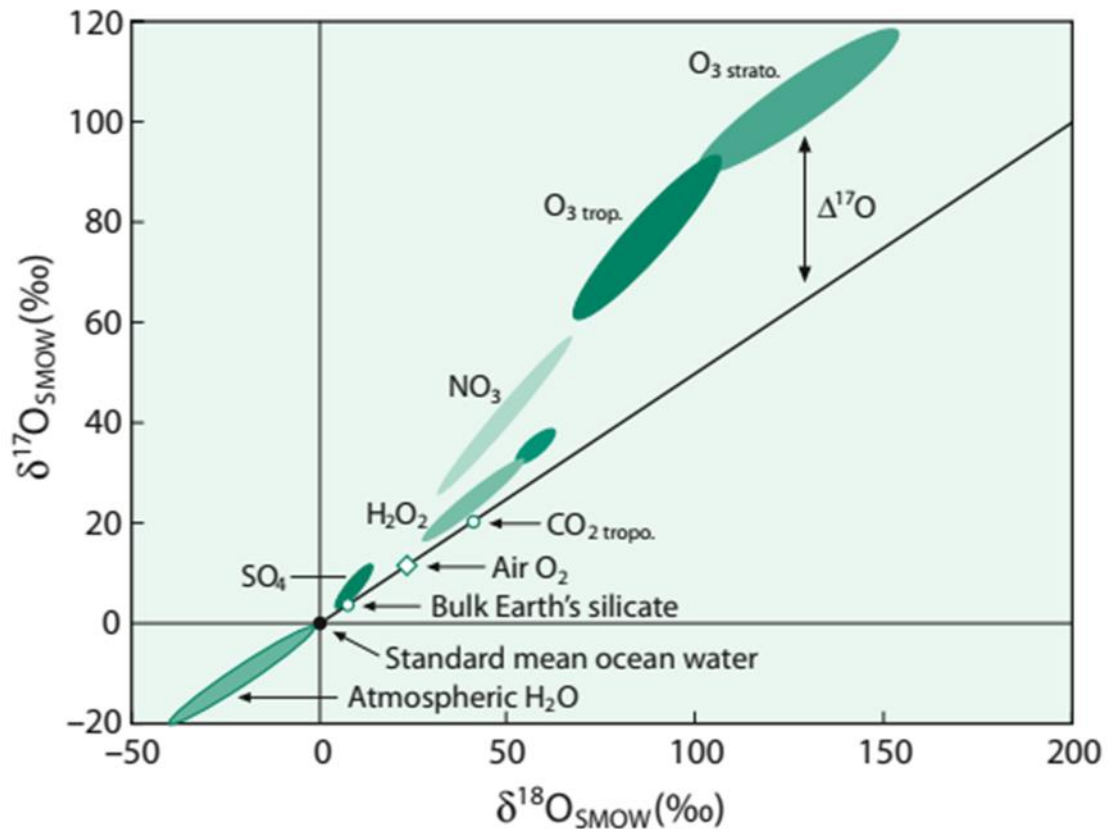
$$\frac{\alpha_{17-16}}{\alpha_{18-16}} = \frac{(17 - 16)/(17 \times 16)}{(18 - 16)/(18 \times 16)} = \frac{1 \times 18}{2 \times 17} = 0,52$$

Такой характер фракционирования получил название **масс-зависимого фракционирования.**

# Масс-независимое фракционирование (MIF)

Отклонение фракционирования изотопов от «классической» зависимости от масс можно выявить для многоизотопных элементов.

Впервые это было обнаружено для озона в атмосфере (Thiemens, Heidenreich, 1983) и серы сульфидов в архейских метаосадках (Farquhar et al., 2000). Позже аналогичный эффект был установлен для кислорода в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{N}_2\text{O}$  в атмосфере и сульфатов в пустынях.



Масс-независимой фракционирование изотопов в вышеперечисленных случаях – результат реакций диспропорционирования при **фотохимических процессах** образования озона, сернистого газа и других газов в стратосфере.



# Масс-независимое фракционирование (MIF)

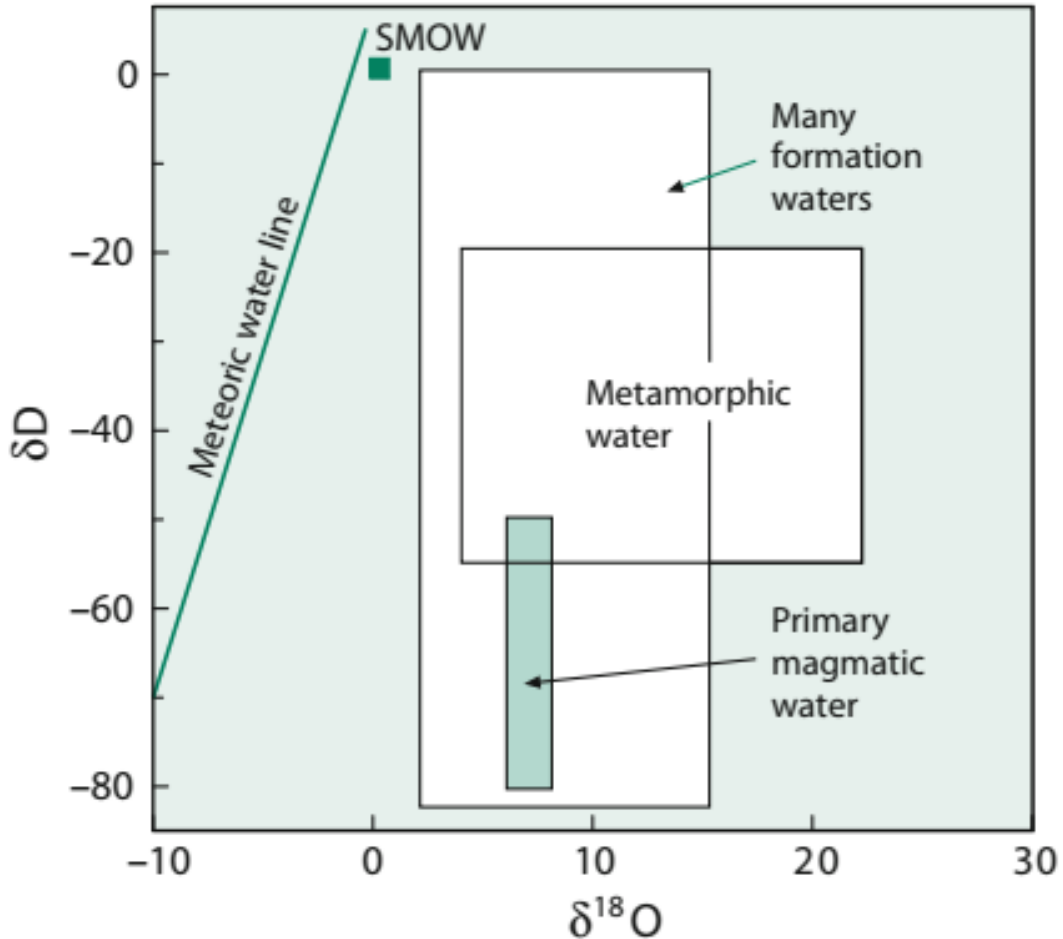
Масс-независимое фракционирование установлено для ртути – при фотохимическом разложении метилртути обнаружено фракционирование четных изотопов относительно нечетных (**ядерно-спиновый эффект**).

MIF привлекает большое внимание специалистов в изотопной геохимии, однако применения для решения прикладных вопросов пока не нашло.

# Геологические задачи, решаемые методами геохимии стабильных изотопов

1. Установление источника вещества.
2. Определение палеотемператур.
3. Выявление специфических процессов.

# Изотопия водорода и кислорода и источник ВОДЫ



**Диаграмма Тейлора** для основных типов природных вод

Основные части гидросферы – океан, атмосферные осадки, подземные воды, а также – вулканические газы различаются по изотопным составам H и O. Это позволяет установить источник воды, участвующей в геологических процессах.

# Изотопия водорода и кислорода и источник ВОДЫ

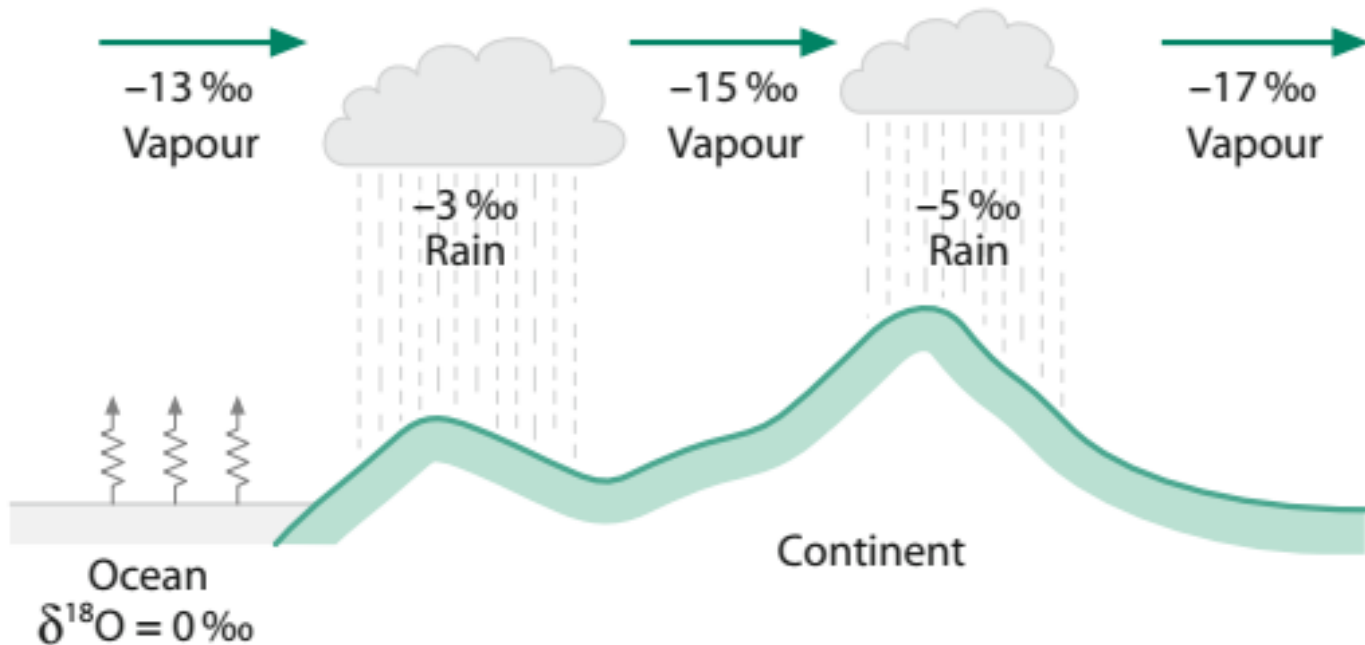
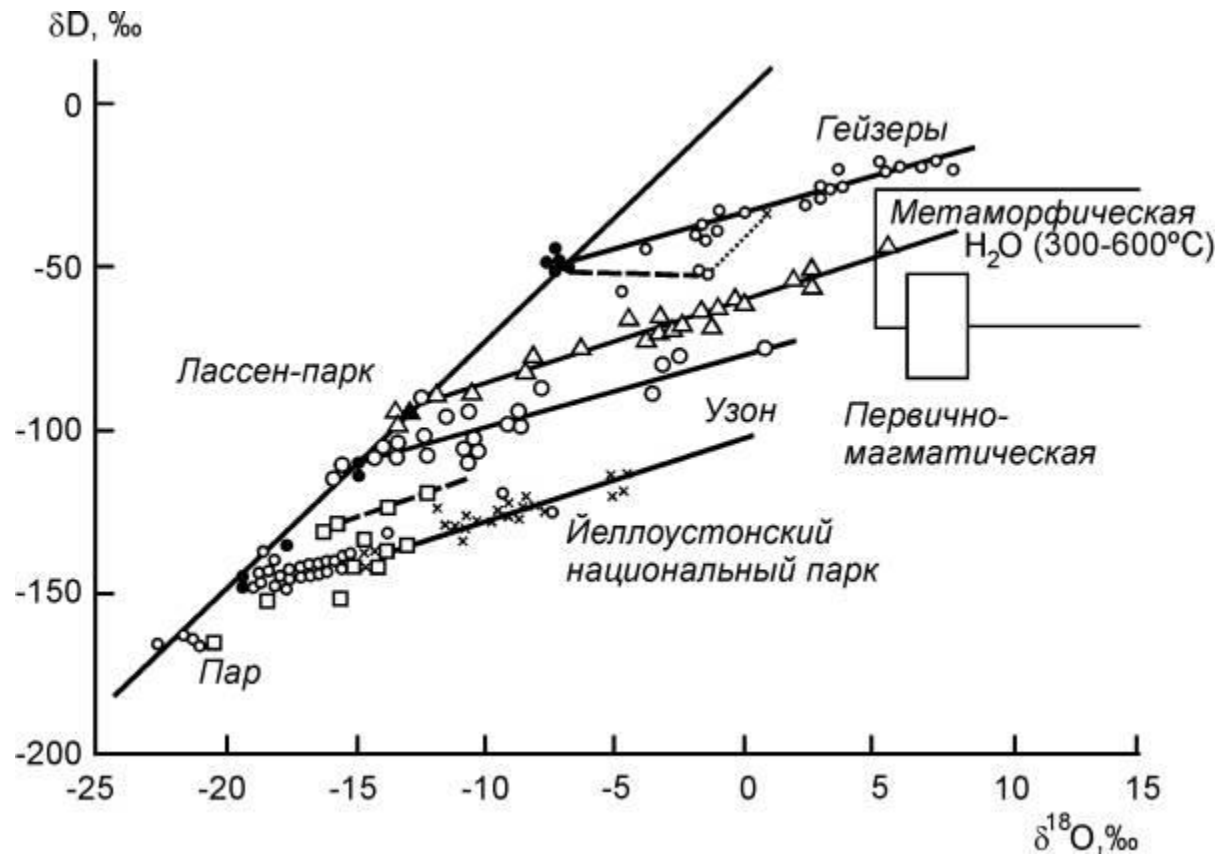


Схема изменения изотопного состава воды в гидрологическом цикле (величины приведены для умеренной гумидной климатической зоны).

Причина отличия изотопного состава атмосферной влаги от воды океана – во фракционировании изотопов при испарении воды, а затем ее конденсации, происходящих при разных температурах.

На это фракционирование накладывается эффект Рэлеявского истощения.

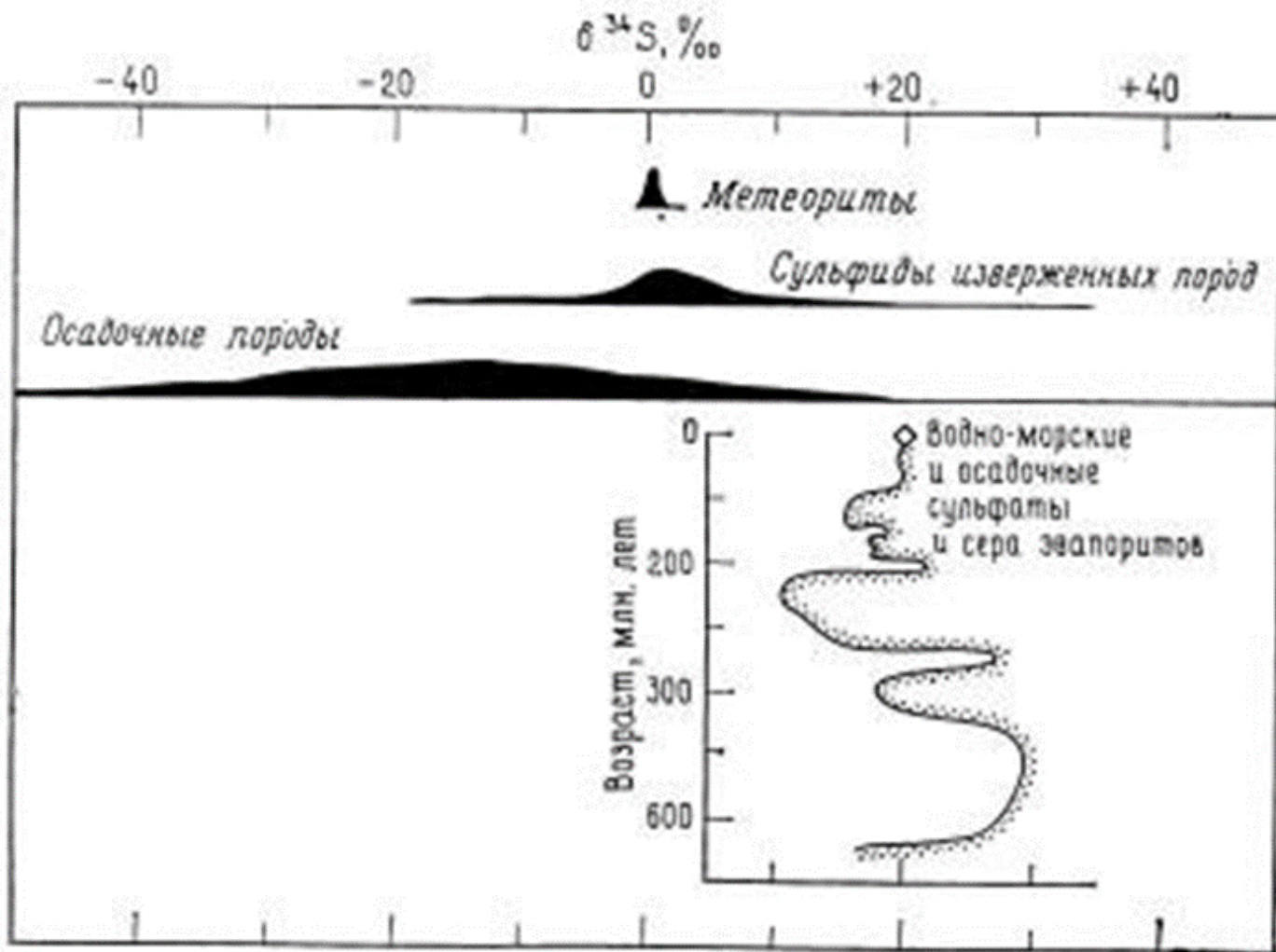
# Изотопия водорода и кислорода и источник ВОДЫ



Изменение «изотопной метки» воды при взаимодействии с породой.

Термальные источники вулканогенных областей.

# Изотопная систематика серы

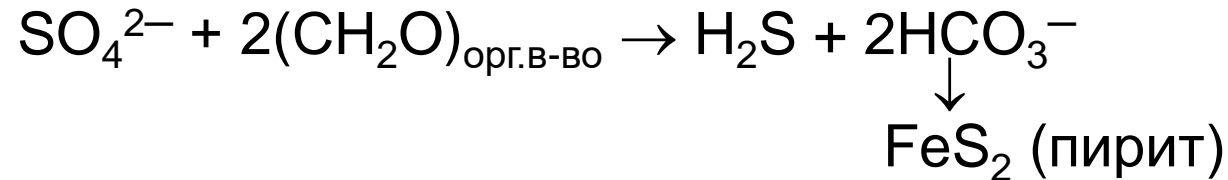


Три главных изотопных резервуара на поверхности Земли:

- сульфиды магматических пород (среднее  $\delta^{34}\text{S} \sim 0$  ‰);
- бактериогенный пирит осадочных пород ( $\delta^{34}\text{S} = -10 \div -20$  ‰);
- сульфат морской воды (сейчас  $\delta^{34}\text{S} = +20$  ‰).

# Изотопная систематика серы

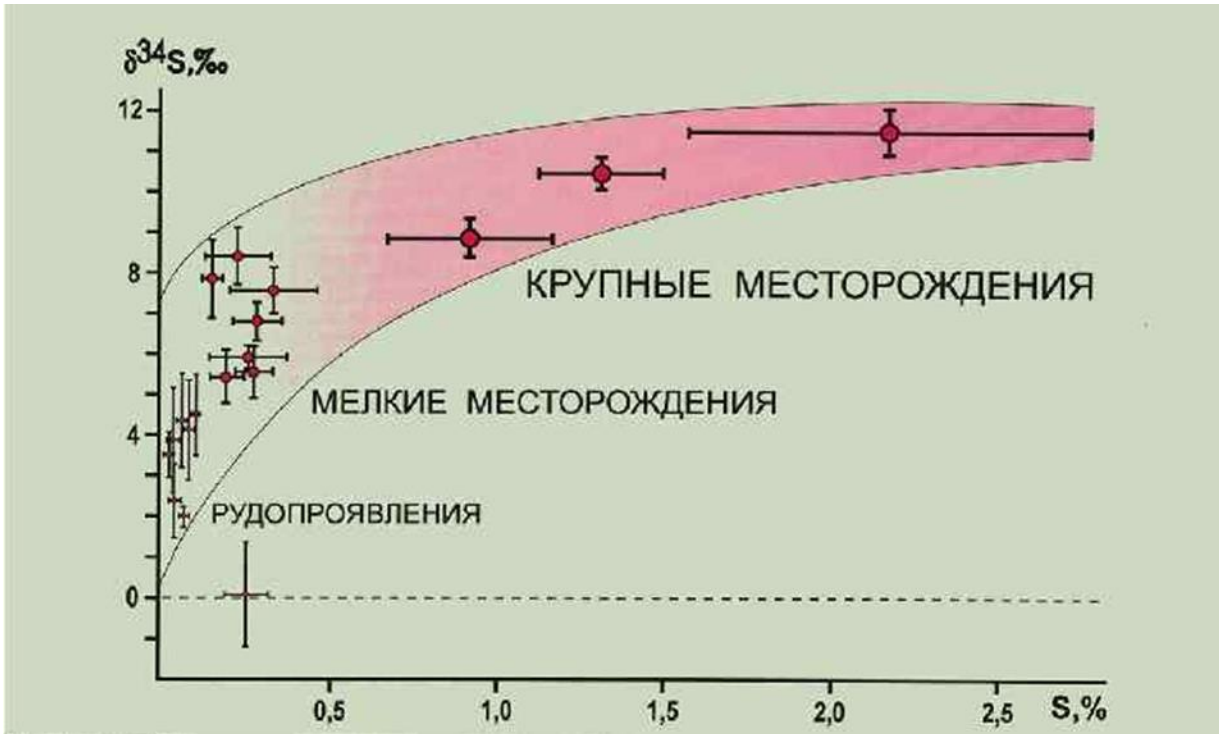
Наиболее масштабный в природе процесс фракционирования изотопов серы – бактериальная сульфат-редукция:



В этой реакции наблюдается очень сильный кинетический эффект: образующийся бактериальный сероводород, и получающийся из него в морских осадках пирит на 25 и более ‰ обеднены изотопом <sup>34</sup>S относительно серы исходного сульфата морской воды.

За время существования биосферы это привело к формированию на Земле из поступающей эндогенной серы ( $\delta^{34}\text{S} \sim 0 \text{ ‰}$ ) двух изотопно-различных резервуаров – сульфатной серы океана ( $\delta^{34}\text{S} = +20 \text{ ‰}$ ) и пиритной серы осадочных пород ( $\delta^{34}\text{S} = -10 \div -20 \text{ ‰}$ ).

# Определение источника серы Норильских медно-никелевых месторождений



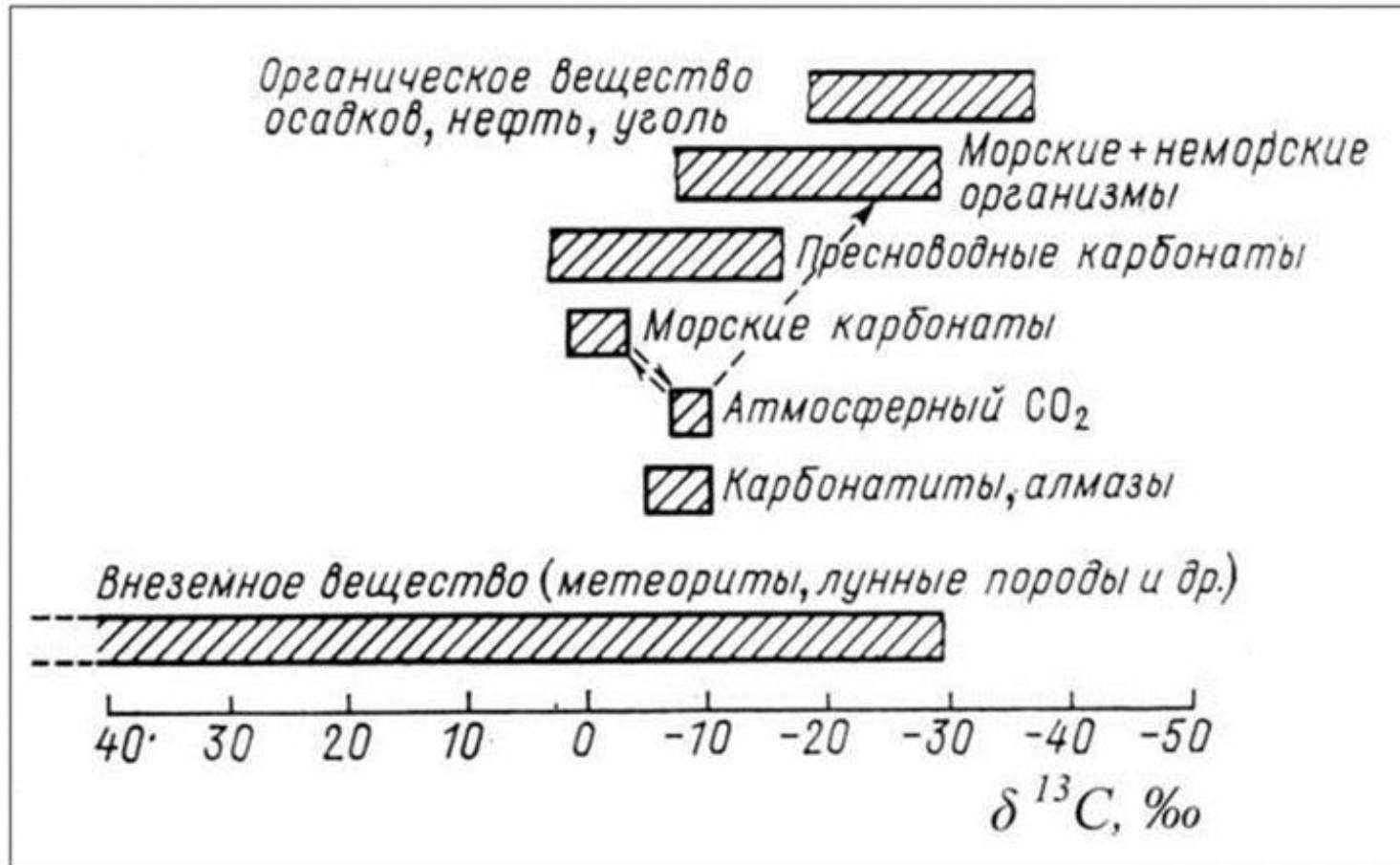
Корреляция изотопного состава сульфидной серы с ее содержанием в Талнахском интрузиве [По Л.Н.Гриненко, 1987].

Утяжеление изотопного состава серы – результат ассимиляции магматическими расплавами изотопно-тяжелого сульфата подстилающих ранне-палеозойских эвапоритов.

Увеличение содержания серы в магматических расплавах привело к ликвации и отделению рудных компонентов в виде линз массивных сульфидных руд.



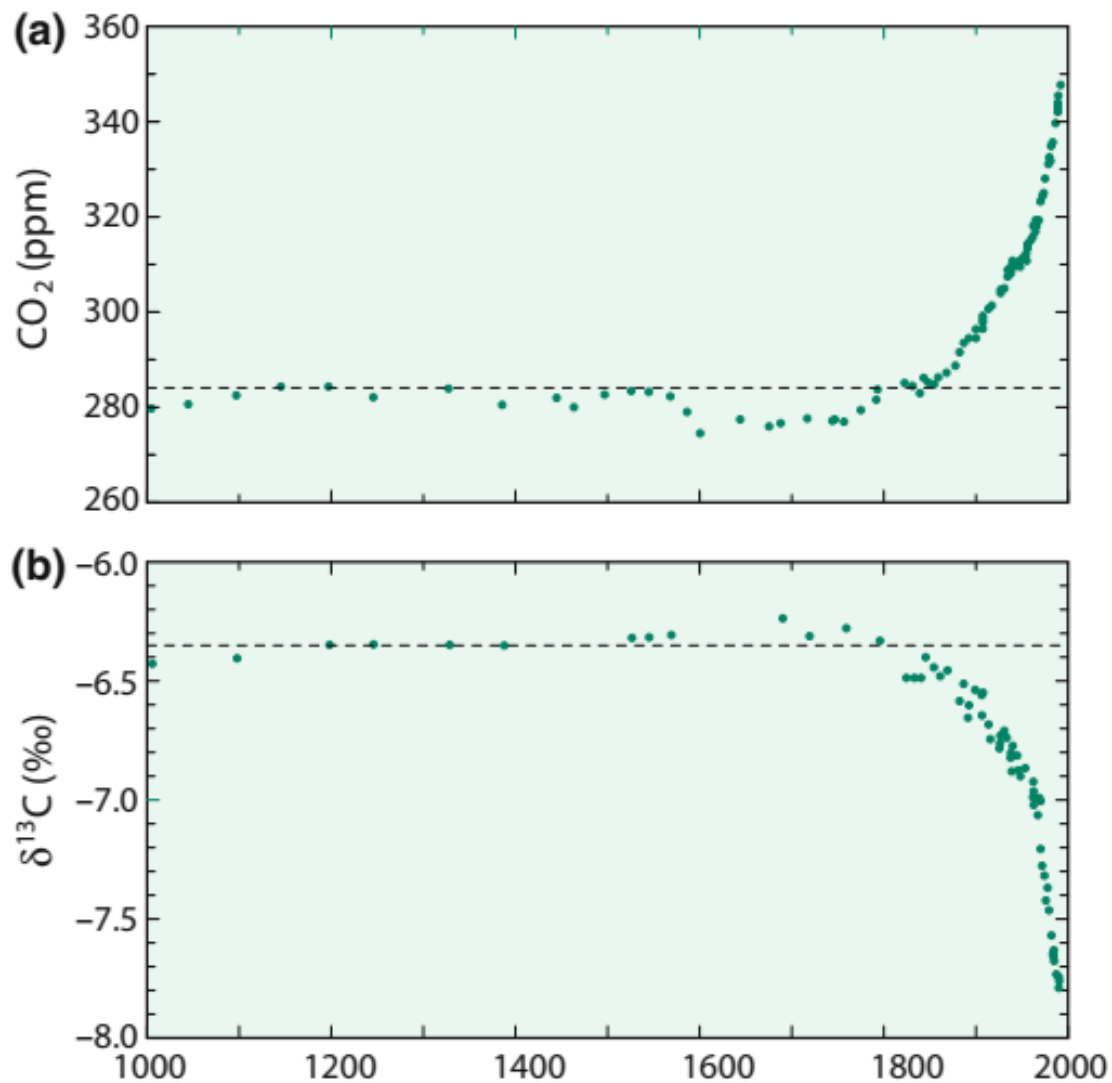
# Изотопная систематика углерода



Главные изотопные резервуары углерода в Земной коре и на поверхности Земли:

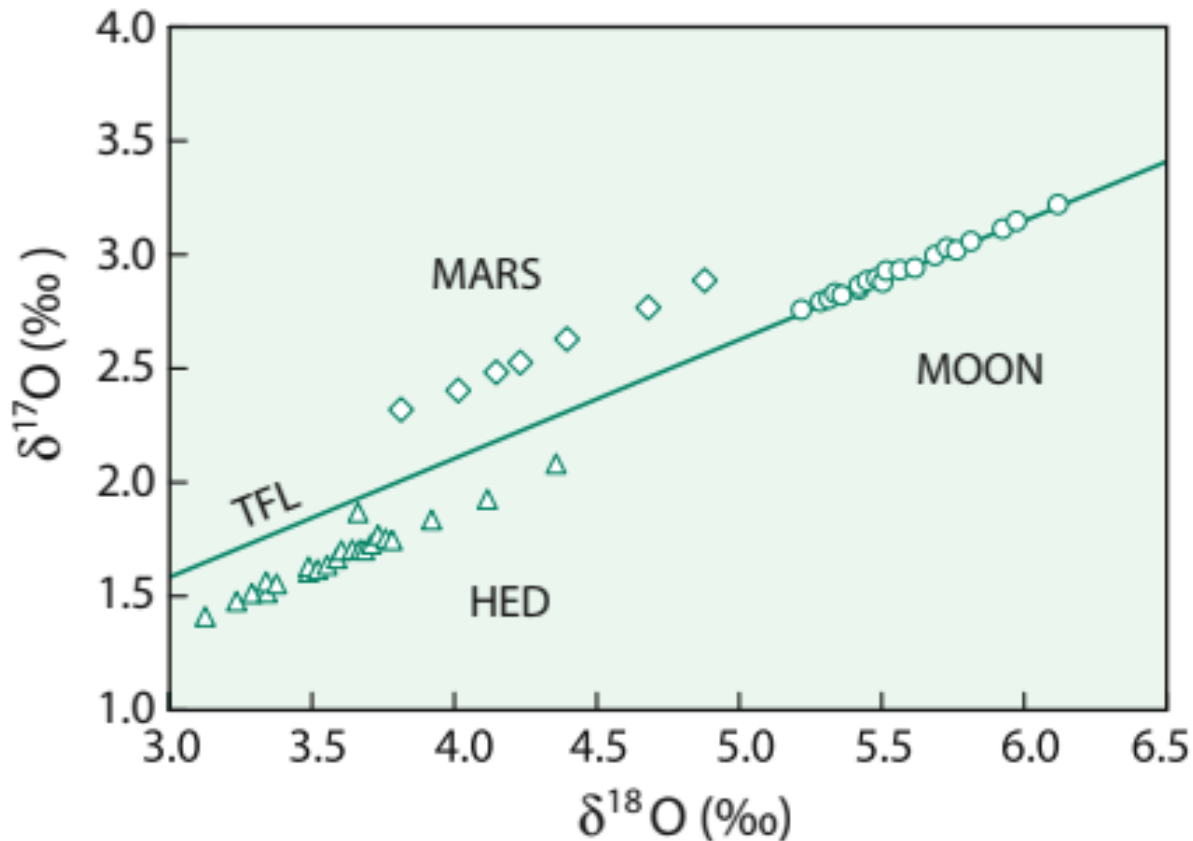
- рассеянный углерод магматических пород (среднее  $\delta^{13}\text{C} \sim -6 \text{‰}$ );
- биогенные карбонаты морских осадков ( $\delta^{13}\text{C} \sim 0 \text{‰}$ );
- органическое вещество осадков, нефть, уголь ( $\delta^{13}\text{C} = -20 \div -30 \text{‰}$ ).

# Изотопия углерода и источник CO<sub>2</sub> в атмосфере



Содержание CO<sub>2</sub> и изотопный состав углерода в антарктическом льде, как отражение сжигания ископаемого топлива человеком за последние 1000 лет.

# Изотопия кислорода ( $^{16}\text{O}$ , $^{17}\text{O}$ , $^{18}\text{O}$ ) и космохимические проблемы



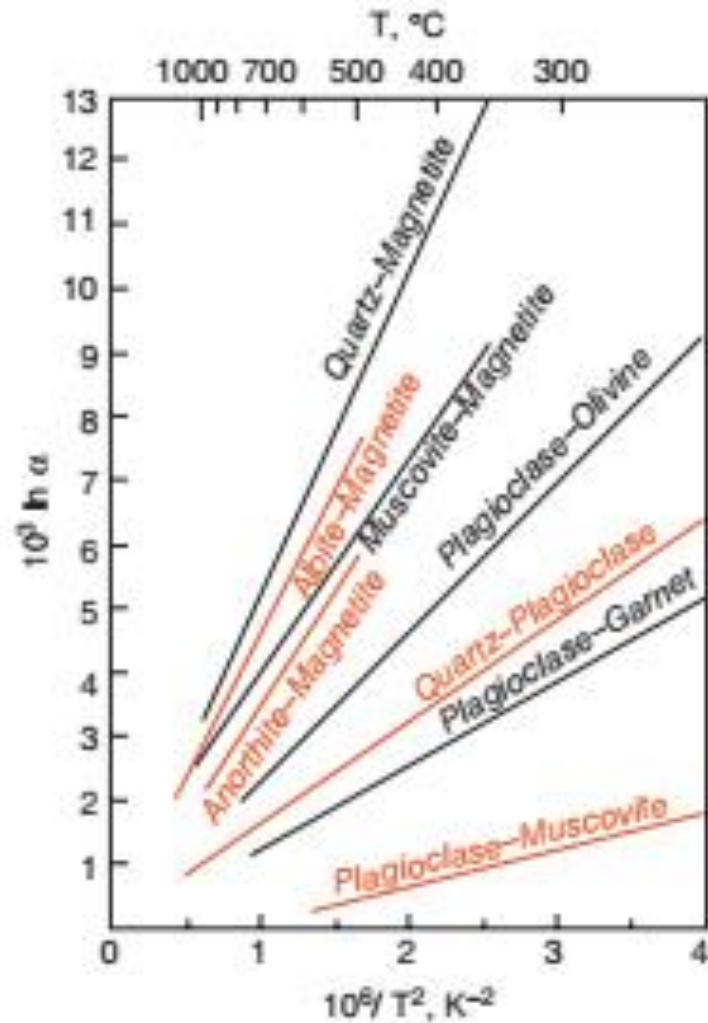
Кислородно-изотопная гетерогенность вещества планет.

TFL – линия фракционирования изотопов кислорода на Земле.

Изотопные данные по Марсу, Луне и метеоритам – ахондритам HED (Веста?)

Эти данные показывают, что Земля и Луна сформировались из изотопно-однородного (по кислороду) вещества, тогда как у Марса и ахондритов HED источники вещества – иные. Происхождение этой изотопной гетерогенности остается предметом дискуссий.

# Определение палеотемператур



Зависимость фракционирования от температуры хорошо аппроксимируется уравнениями вида:

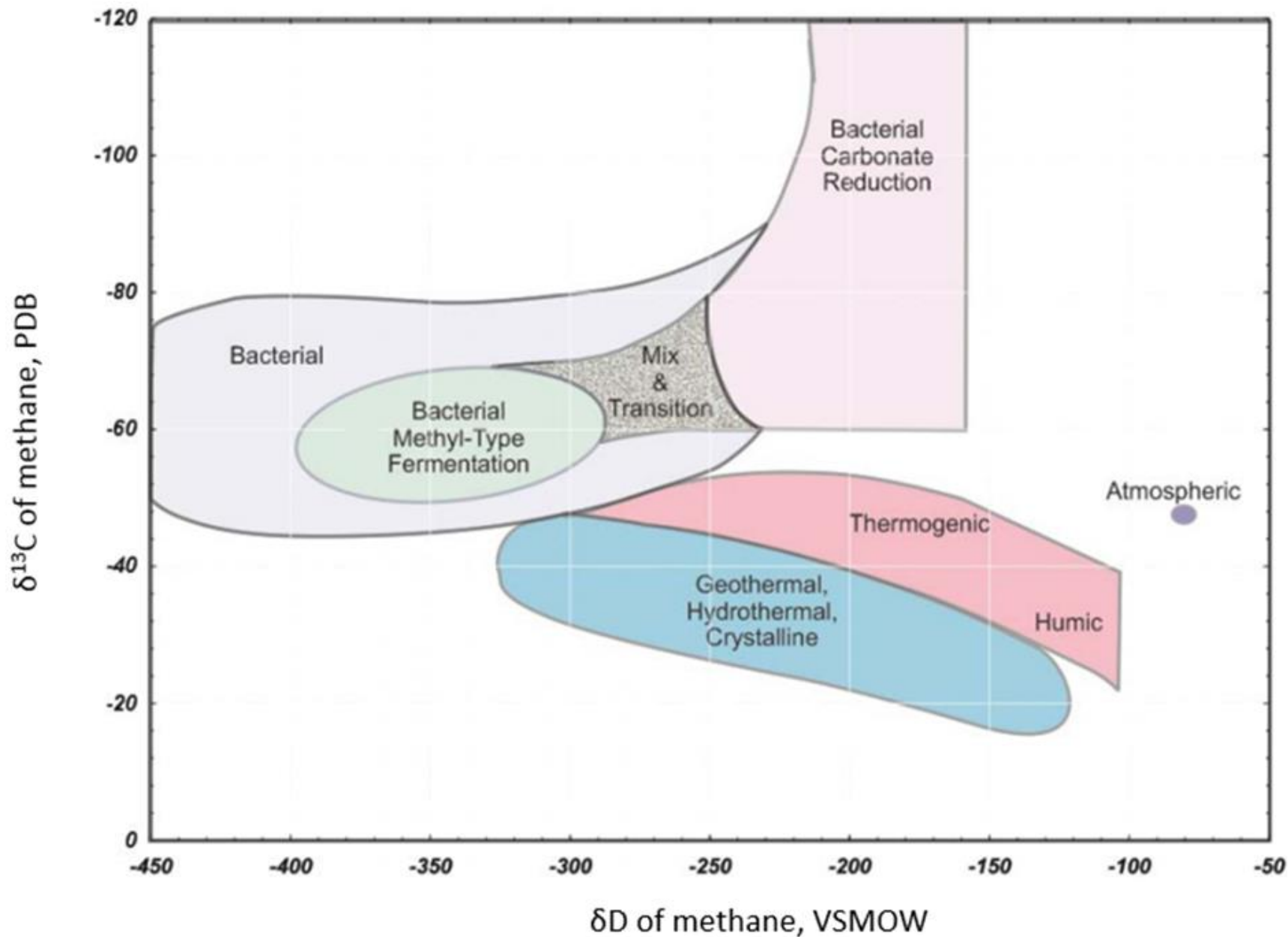
$$1000 \ln \alpha_{M1-M2} = A + B/T^2$$

Изотопные данные по С, О и S широко используются для определения палеотемператур в гидротермальных и осадочных процессах.

Изотопное фракционирование кислорода ( $\delta^{18}\text{O}$ ) для различных пар минералов как функция обратной температуры (White, 2015).

# Специфические процессы

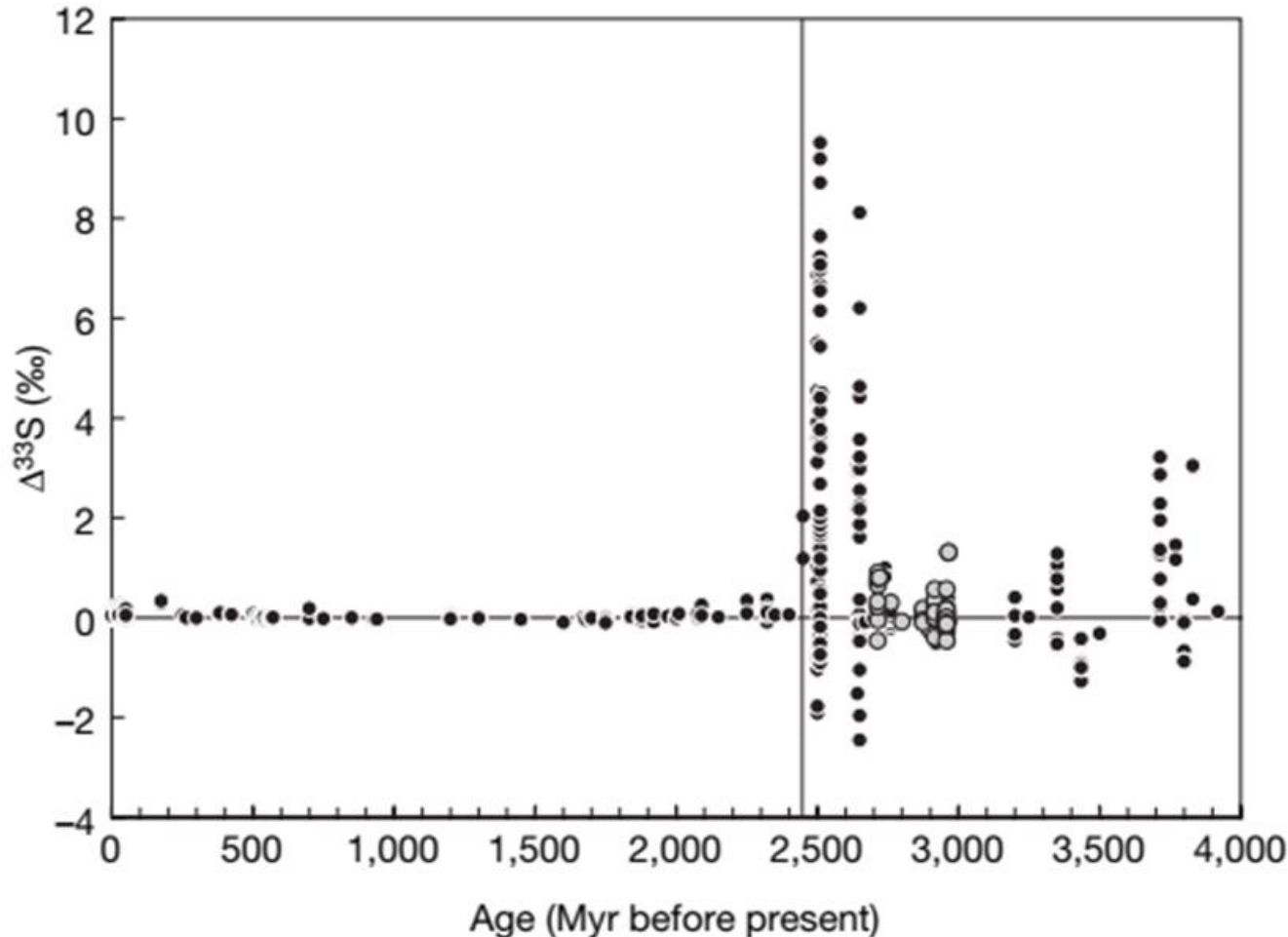
1. Биогенная сульфат-редукция – бактериальный сероводород, и получающийся из него в морских осадках пирит на 25 и более ‰ обеднены изотопом  $^{34}\text{S}$  относительно серы исходного сульфата морской воды.



## 2. Бактериальное образование метана.

Облегчение изотопного состава углерода и водорода в диагенетическом (бактериальном) метане (до  $\delta^{13}\text{C} = -60\text{‰}$  и  $\delta\text{D} = -350\text{‰}$ ) позволяет отличить его от катагенетического (нефтяного).

### 3. Масс-независимое фракционирование (MIF) серы в архейских осадочных породах



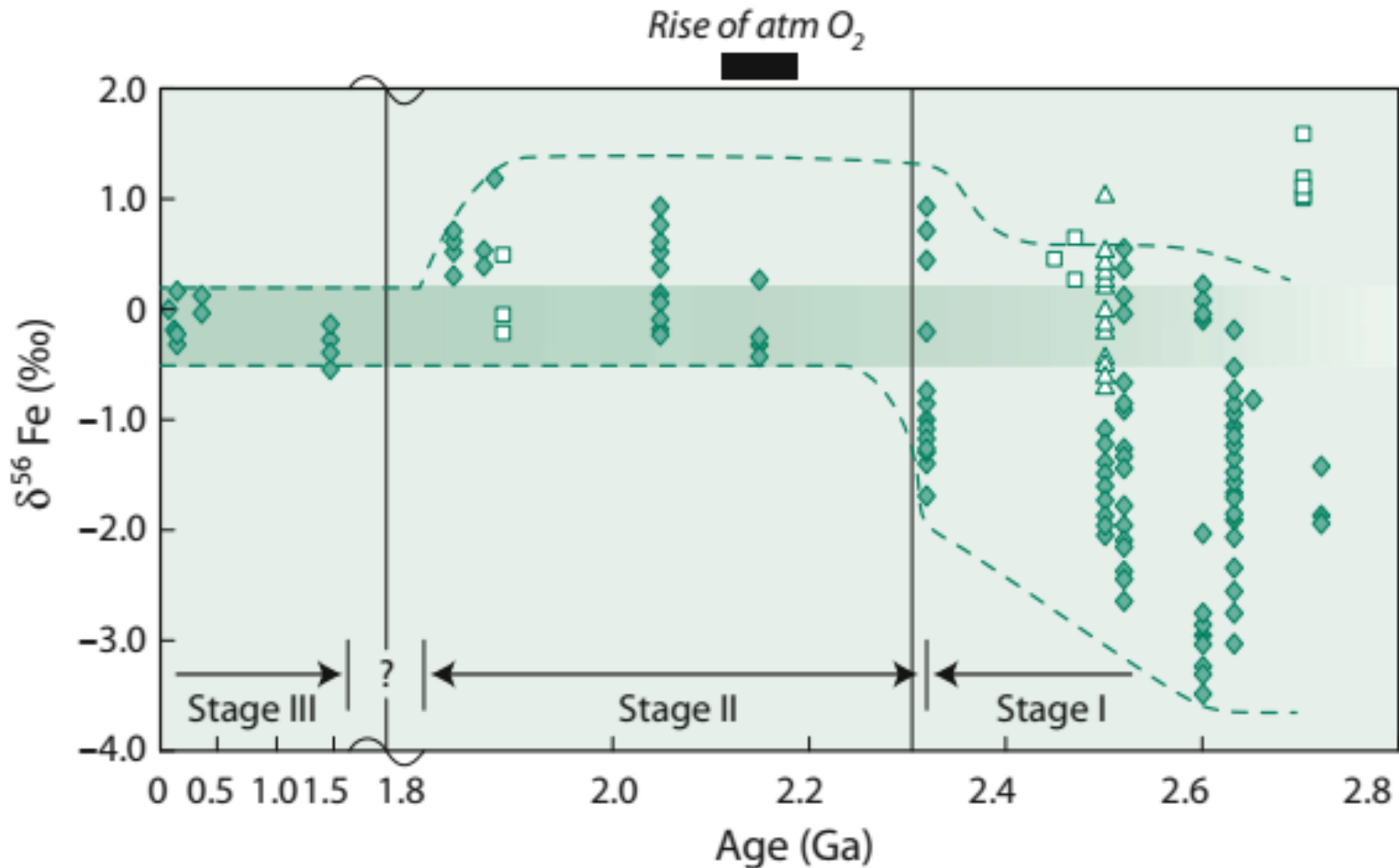
Сводка данных по величинам  $\Delta^{33}\text{S}$  с осадочных сульфатов разного геологического возраста. [По Farquhar et al., 2007]

Масс-независимое фракционирование серы при фотохимическом окислении  $\text{SO}_2$  в атмосфере, проявляющееся в появлении изотопного сдвига  $\Delta^{33}\text{S}$  в осадочных сульфатах, было использовано в качестве индикатора эволюции архейской атмосферы (Farquhar et al., 2007).

До появления кислорода и озона в атмосфере ультрафиолетовое излучение солнца достигало тропосферы и вызывало фотохимическое масс-независимое фракционирование серы при окислении вулканического сернистого газа до сульфата.

Появление озонового экрана блокировало такие реакции, и масс-независимое фракционирование пропало.

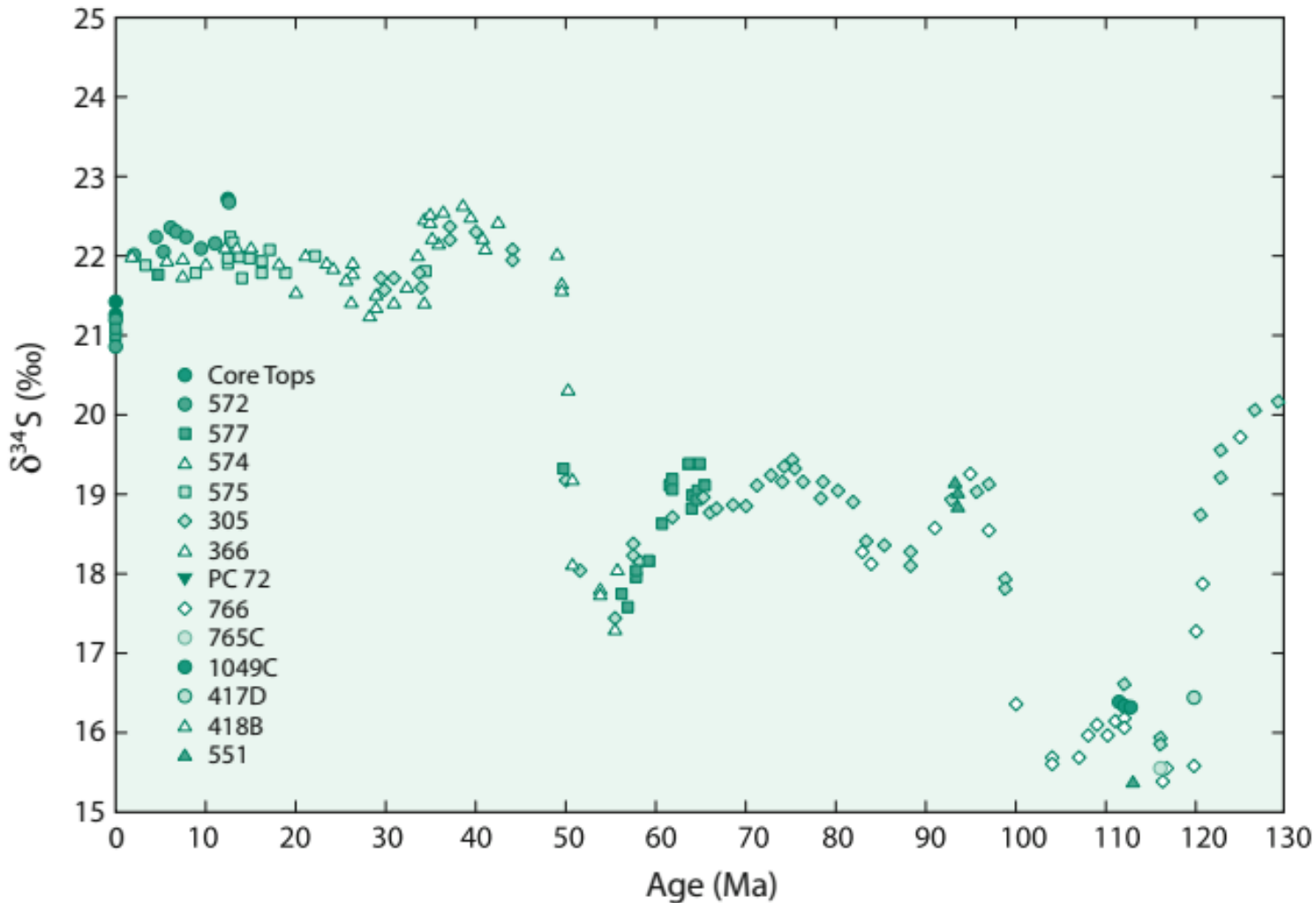
# Некоторые проблемы



Изменение изотопного состава железа в пирите вероятно отражает изменение характера Мирового океана при переходе к кислородной атмосфере. Механизм процесса недостаточно изучен.



# Некоторые проблемы



Изменение изотопного состава серы сульфатов Мирового океана в мезокайнозое – в чем причина?

Возможно, это связано с изменением соотношения резервуаров изотопно-легкой осадочной пиритной серы и изотопно-тяжелой океанской сульфатной серы.

Однако, балансовыми расчетами это до сих пор не подтверждено, и причина подобного изменения цикла серы в биосфере неизвестна.

