


# Изотопная геохимия





# Закономерности изменения и распространения изотопов

- В геологической науке большое значение имеет восстановление картины прошлой жизни горных пород, их генезиса, условий в которых они образовались, времени формирования. Эти вопросы оставались бы загадкой и сейчас, но в 1918 г. Ф. Содди предположил существование изотопов («то же самое место»), с помощью которых они решаются.

# МОДЕЛЬ АТОМА РЕЗЕРФОРДА

По Резерфорду атом имеет планетарное строение.

1) атом состоит из ядра, в котором сосредоточена большая часть его массы и облака электронов (e)

2) основные элементы ядра это протоны (P) и нейтроны (N), определяющие его заряд и массу.

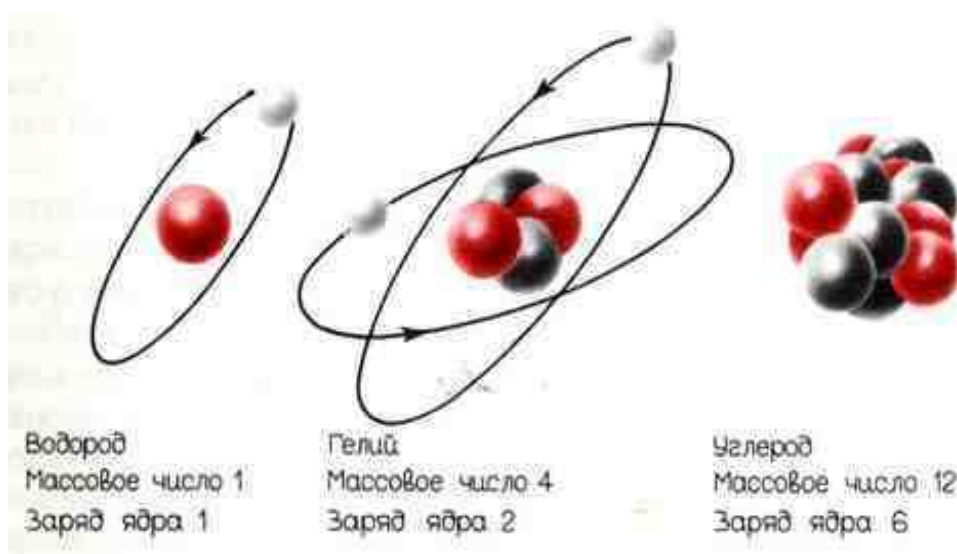
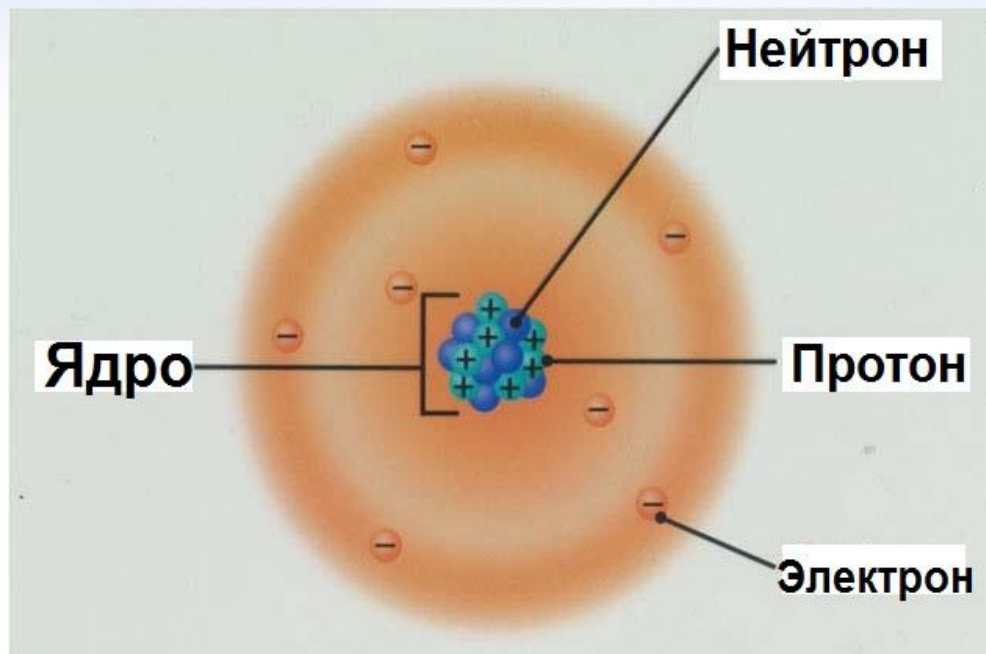
2) N имеет массу близкую к массе P, но не имеет заряда.

3) в нейтральном атоме число орбитальных электронов равно числу P.

Строение атомов удобно описывать числом протонов (Z) и нейтронов (N), составляющих их ядра. Z - называется атомным номером.

Сумма протонов и нейтронов называется массовым числом (A):

$$A=Z+N$$

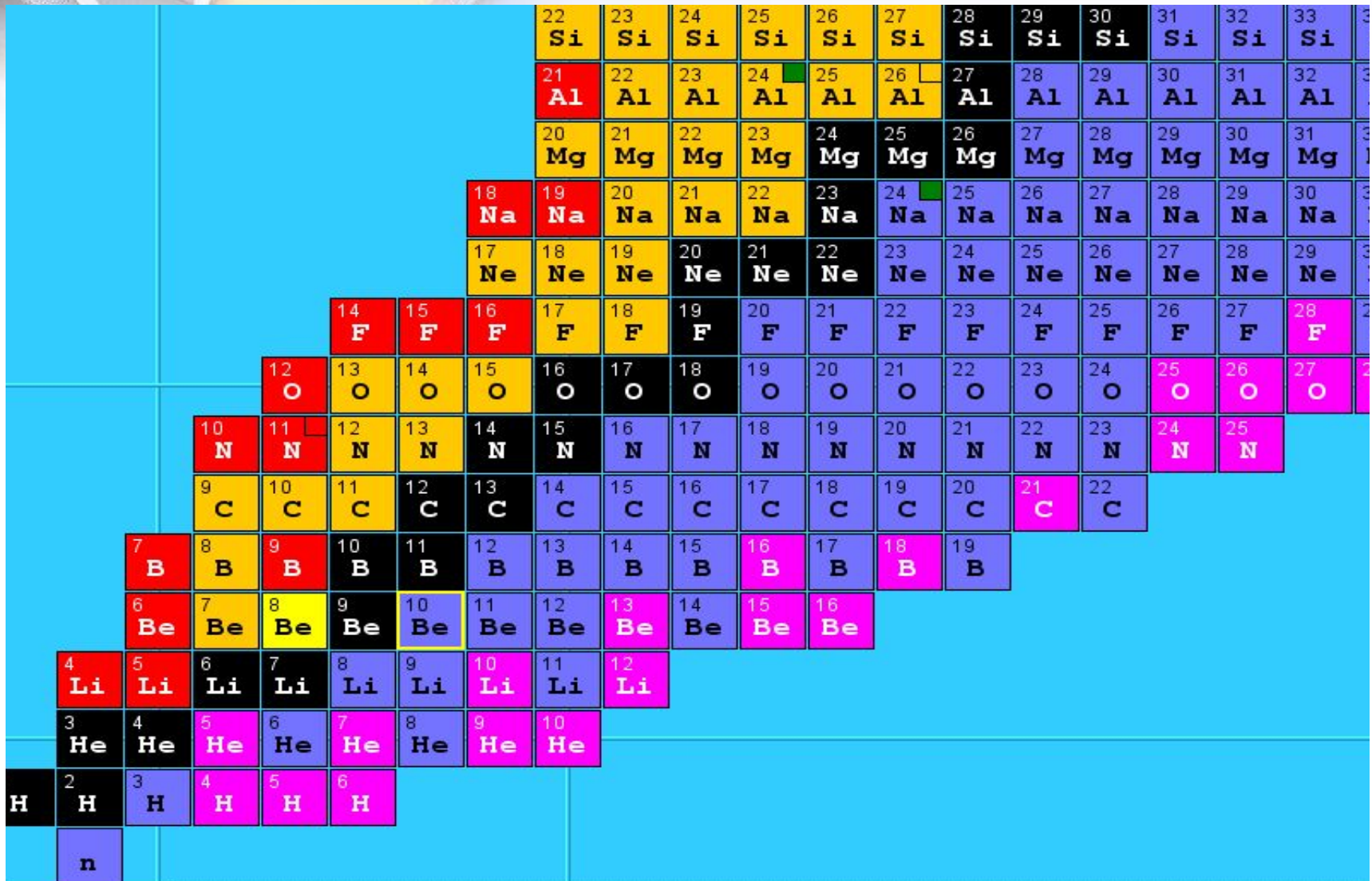


## В зависимости от числа нейтронов и протонов химических элементов выделяются:

- Изотопы - атомы одного элемента (имеющие равные  $Z$ ), но разное число нейтронов  $N$ . Они обладают практически одинаковыми химическими свойствами и различаются только по массе.  ${}^{16}_8\text{O}$  и  ${}^{18}_8\text{O}$
- Изотоны - атомы разных элементов, имеющие разные  $Z$ , но одинаковые  $N$  ( $N=N, Z\neq Z$ ). Это атомы различных элементов.  ${}^{15}_7\text{N}$  и  ${}^{14}_6\text{C}$
- Изобары - атомы разных элементов, у которых равные массовые числа ( $A=A$ ), но разные  $Z$  и  $N$ . Они располагаются в диагональных рядах и представляют различные элементы.  ${}^{40}_{18}\text{Ar}, {}^{40}_{19}\text{K}, {}^{40}_{20}\text{Ca}$



## Диаграмма нуклидов



На диаграмме нуклидов стабильные изотопы, представленные затемненными квадратами, образуют полосу, окруженную нестабильными нуклидами.

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ  
Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

| Период | Группа | Символ | Оболочки | Последовательность заполнения оболочек | P <sub>зд</sub> | I   |     | II  |     | III |     | IV  |     | V   |     | VI  |     | VII |     | VIII |     |
|--------|--------|--------|----------|--|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
|        |        |        |          |  |                 | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а    | б   |
| 1      | 1      | H      |          |  | 1               | 1   | 1   |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |     |      | He  |
| 2      | 2      | Li     |          |  | 2               | 3   | 2   | 4   | 5   | 6   | 7   | 8   | 9   | 10  | 11  | 12  | 13  | 14  | 15  | 16   | Ne  |
| 3      | 3      | Na     |          |  | 3               | 11  | 18  | 19  | 20  | 21  | 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  | 29  | 30  | 31   | Ar  |
| 4      | 4      | K      |          |  | 4               | 19  | 36  | 37  | 38  | 39  | 40  | 41  | 42  | 43  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49   | 50  |
| 5      | 5      | Rb     |          |  | 5               | 37  | 54  | 55  | 56  | 57  | 58  | 59  | 60  | 61  | 62  | 63  | 64  | 65  | 66  | 67   | 68  |
| 6      | 6      | Cs     |          |  | 6               | 55  | 80  | 81  | 82  | 83  | 84  | 85  | 86  | 87  | 88  | 89  | 90  | 91  | 92  | 93   | 94  |
| 7      | 7      | Fr     |          |  | 7               | 87  | 118 | 119 | 120 | 121 | 122 | 123 | 124 | 125 | 126 | 127 | 128 | 129 | 130 | 131  | 132 |
| 8      | 8      | Os     |          |  | 8               | 108 | 178 | 179 | 180 | 181 | 182 | 183 | 184 | 185 | 186 | 187 | 188 | 189 | 190 | 191  | 192 |

| Период | Группа | Символ | Оболочки | Последовательность заполнения оболочек | P <sub>зд</sub> | I   |     | II  |     | III |     | IV  |     | V   |     | VI  |     | VII |     | VIII |     |
|--------|--------|--------|----------|--|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|-----|
|        |        |        |          |  |                 | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а   | б   | а    | б   |
| 9      | 9      | Fe     |          |  | 9               | 26  | 44  | 45  | 46  | 47  | 48  | 49  | 50  | 51  | 52  | 53  | 54  | 55  | 56  | 57   | 58  |
| 10     | 10     | Ru     |          |  | 10              | 44  | 60  | 61  | 62  | 63  | 64  | 65  | 66  | 67  | 68  | 69  | 70  | 71  | 72  | 73   | 74  |
| 11     | 11     | O      |          |  | 11              | 8   | 16  | 17  | 18  | 19  | 20  | 21  | 22  | 23  | 24  | 25  | 26  | 27  | 28  | 29   | 30  |
| 12     | 12     | Os     |          |  | 12              | 108 | 146 | 147 | 148 | 149 | 150 | 151 | 152 | 153 | 154 | 155 | 156 | 157 | 158 | 159  | 160 |
| 13     | 13     | E-Os   |          |  | 13              | 118 | 156 | 157 | 158 | 159 | 160 | 161 | 162 | 163 | 164 | 165 | 166 | 167 | 168 | 169  | 170 |

| A        | Z        | N        | число стабильных нуклидов | пример           |
|----------|----------|----------|---------------------------|------------------|
| четное   | четное   | четное   | 157                       | 8O <sub>16</sub> |
| нечетное | четное   | нечетное | 53                        | 4Be <sub>9</sub> |
| нечетное | нечетное | четное   | 50                        | 3Li <sub>7</sub> |
| четное   | нечетное | нечетное | 4                         | 5B <sub>10</sub> |



## РАДИОАКТИВНОСТЬ И ЕЕ ВИДЫ, ЗАКОН РАДИОАКТИВНОГО РАСПАДА, УРАВНЕНИЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОЗРАСТА

Радиоактивностью называется самопроизвольные превращения ядер неустойчивых атомов (радионуклидов), сопровождающиеся эмиссией частиц и(или) излучением энергии. Это самопроизвольный переход ядер нестабильных атомов в более стабильное состояние.

# ВИДЫ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

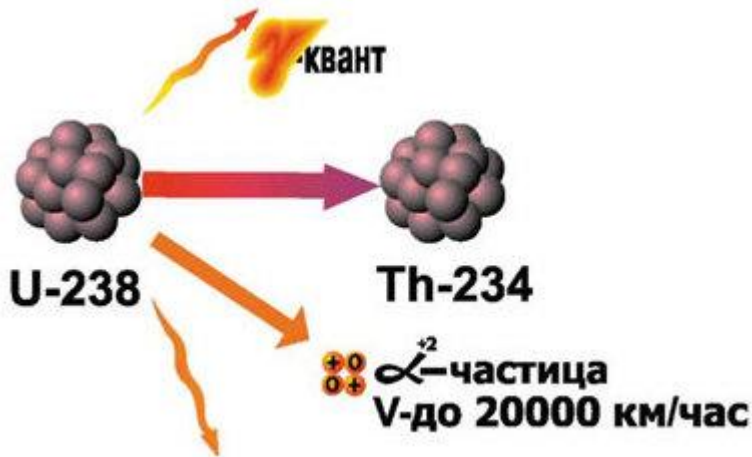


Альфа-излучение состоит из ядер гелия, бета-излучение — из электронов, гамма-излучение — из квантов. Оно родственно световому или рентгеновскому излучению.



# Виды радиоактивности

**$\alpha$ -распад** - распад путем эмиссии  $\alpha$ -частиц, он возможен для нуклидов с  $Z > 58$  (Ce), а также для группы нуклидов с небольшим  $Z$ , включая  ${}^5\text{He}$ ,  ${}^5\text{Li}$ ,  ${}^6\text{Be}$ .  $\alpha$ -частица состоит из 2P и 2N, происходит смещение на 2 позиции по Z. Первоначальный изотоп называется *родительским* или *материнским*, а новообразованный - *дочерним*.



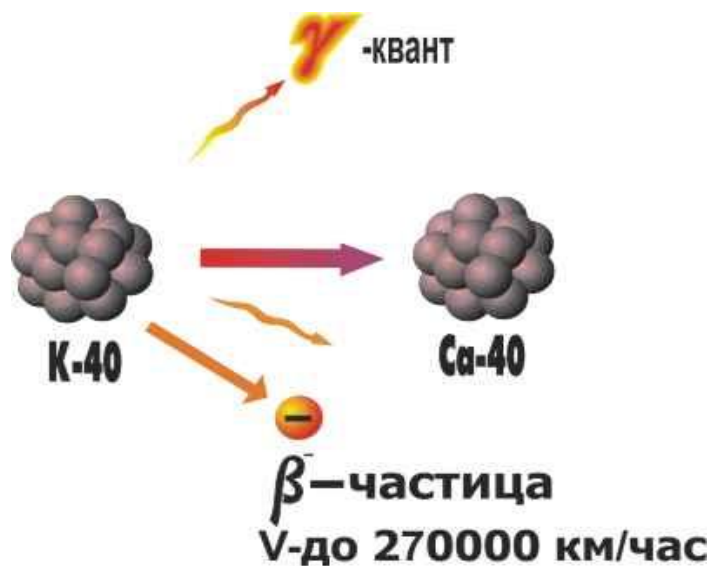
|                    |                     |                               |                        |                            |
|--------------------|---------------------|-------------------------------|------------------------|----------------------------|
| 84<br>86-88        | 89<br>Y<br>88,905   | 90-92<br>94 96<br>Zr<br>91,22 | 93<br>Nb<br>92,906     | 92<br>94-96<br>Mo<br>95,94 |
| 48<br>112,40<br>Cd | 49<br>114,82<br>In  | 50<br>118,69<br>Sn            | 51<br>121,75<br>Sb     | 52<br>127,60<br>Te         |
| 130 132<br>134-138 | 57<br>138,91<br>La  | 72<br>176-180<br>Hf           | 73<br>181<br>Ta        | 74<br>180<br>W<br>183,85   |
| 80<br>200,59<br>Hg | 81<br>204,37<br>Tl  | 82<br>207,19<br>Pb            | 83<br>208,980<br>Bi    | 84<br>208,982<br>Po        |
| 226-224<br>228     | 89<br>227,028<br>Ac | 90<br>266-270<br>E-Th         | 91<br>271, 273<br>E-Ta | 92<br>272-276<br>E-W       |
| 112<br>232<br>E-Hg | 113<br>233<br>E-Tl  | 114<br>294-298<br>E-Pb        | 115<br>299<br>E-Bi     | 116<br>300-304<br>E-Po     |

|                        |                     |                     |                      |                      |                          |
|------------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|--------------------------|
| 136, 138<br>140<br>142 | 58<br>141<br>Ce     | 59<br>142-146<br>Pr | 60<br>144,24<br>Nd   | 61<br>145, 147<br>Pm | 62<br>147-150<br>Sm      |
| 159<br>162<br>Tb       | 65<br>160-164<br>Dy | 66<br>162,50<br>Ho  | 67<br>164,930<br>Er  | 68<br>167,26<br>Tm   | 69<br>168-170<br>Yb      |
| 226-230<br>232         | 90<br>232,038<br>Th | 91<br>231,036<br>Pa | 92<br>238,03<br>U    | 93<br>237,048<br>Np  | 94<br>238-240, 242<br>Pu |
| 97<br>247,07<br>Bk     | 98<br>251<br>Cf     | 99<br>254,088<br>Es | 100<br>254,088<br>Fm | 101<br>254,088<br>Md | 102<br>254,088<br>No     |

|              |     |     |               |
|--------------|-----|-----|---------------|
| Родительский | Z   | N   | A=Z+N         |
| Дочерний     | Z-2 | N-2 | A=Z-2+N-2=A-4 |

**$\beta$ -распад - имеет три вида : обычный  $\beta$  -распад, позитронный  $\beta$  -распад и электронный захват.**

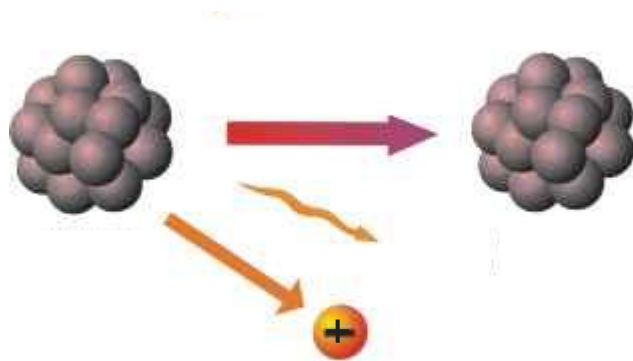
- Обычный  $\beta$  -распад - можно рассматривать как процесс превращения нейтрона в протон и электрон.  $\beta$  -частица выбрасывается из ядра, часто сопровождается эмиссией энергии в форме  $\gamma$ -излучения. Дочерний нуклид является изобаром родительского, но его заряд больше.



|              |     |     |             |
|--------------|-----|-----|-------------|
| Родительский | Z   | N   | A=Z+N       |
| Дочерний     | Z+1 | N-1 | A=Z+1+N-1=A |

| 1 | ВОДОРОД |    | II |    | III |    |
|---|---------|----|----|----|-----|----|
|   | a       | b  | a  | b  | a   | b  |
| 1 | 1       | 1  |    |    |     |    |
| 2 | 3       | 3  | 4  | 4  | 5   | 5  |
| 3 | 11      | 11 | 19 | 19 | 13  | 13 |
| 4 | 19      | 19 | 20 | 20 |     |    |
| 5 |         |    |    |    |     |    |
| 6 | 37      | 37 | 38 | 38 |     |    |
| 7 |         |    |    |    |     |    |

Позитронный  $\beta$  -распад - эмиссия из ядра положительной частицы позитрона  $\beta^+$ , по теории Ферми его образование можно рассматривать как превращение ядерного протона в нейтрон, позитрон и нейтрино. Дочерний нуклид является изобаром, но имеет меньший заряд.



| Родительский | Z   | N   | A=Z+N       |
|--------------|-----|-----|-------------|
| Дочерний     | Z-1 | N+1 | A=Z-1+N+1=A |

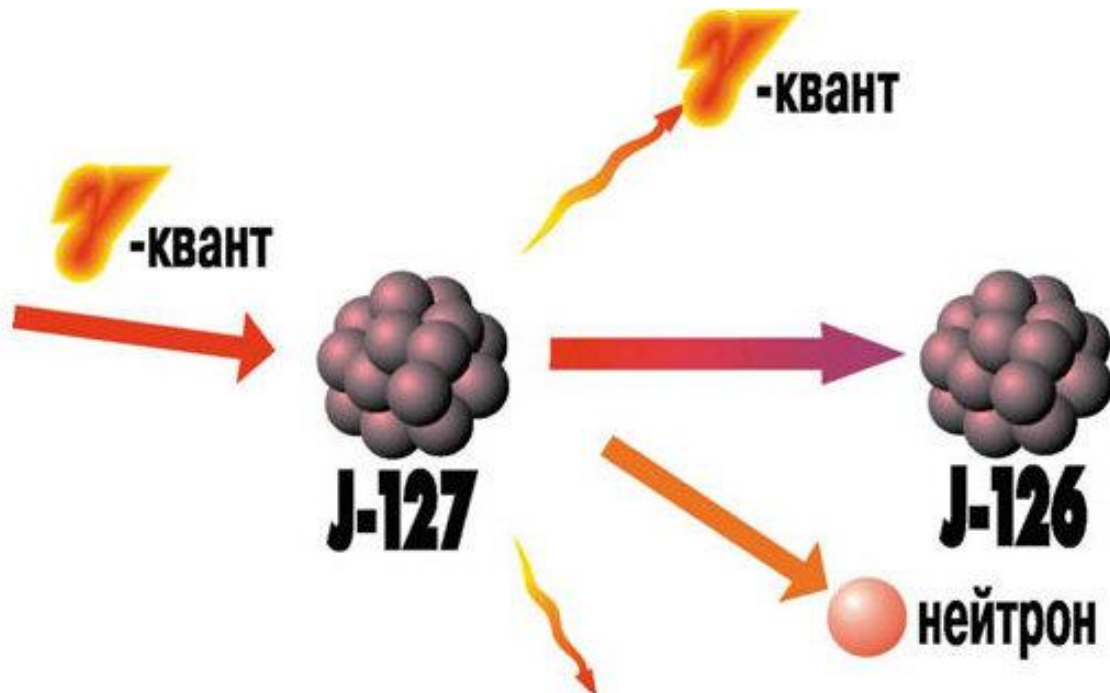
$\beta^+$   
Положительная частица

при  $\beta^+$ -распаде радиоактивный изотоп магния  $Mg^{23}$  превращается в стабильный изотоп  $Na^{23}$ , а радиоактивный изотоп европия  $Eu^{150}$  превращается в стабильный изотоп самария -  $Sm^{150}$ .

| Po                  | 300-304                                       | $s^2p^5$ | E-At                  | 305   | $s^2p^6$ | E-Em                                | 306-310                         |
|---------------------|---|----------|-----------------------|---|----------|-------------------------------------|---------------------------------|
| 144-146             | САМАРИЙ 62<br>$Sm$<br>147, 148-150<br>152-154 |          | 151, 153              | ЕВРОПИЙ 63<br>$Eu$<br>151, 152<br>154-158     |          | 150-152<br>160                      | ГАДОЛИНИЙ 64<br>$Gd$<br>157, 25 |
| 169                 | ТУЛИЙ 69<br>$Tu$<br>168, 934                  |          | 168<br>170-174<br>176 | ИТТЕРБИЙ 70<br>$Yb$<br>173, 04                |          | 175<br>176                          | ЛЮТЕЦИЙ 71<br>$Lu$<br>174, 97   |
| 236                 | ПЛУТОНИЙ 94<br>$Pu$<br>238-240, 242<br>244    |          | 241, 243              | АМЕРИЦИЙ 95<br>$Am$<br>243, 061*              |          | 240-242<br>244-246<br>247, 248 250* | КЮРИЙ 96<br>$Cm$<br>247, 96     |
| 258 <sup>α, β</sup> | МЕНДЕЛЕВИЙ 101<br>$Md$<br>(259)               |          | 254(α), α, 256(β), α  | (НОБЕЛИЙ) 102<br>$(No)$<br>(260-264)<br>(266) |          | 257(α), α                           | ЛОУРЕНСИЙ 103<br>$Lw$<br>(265)  |

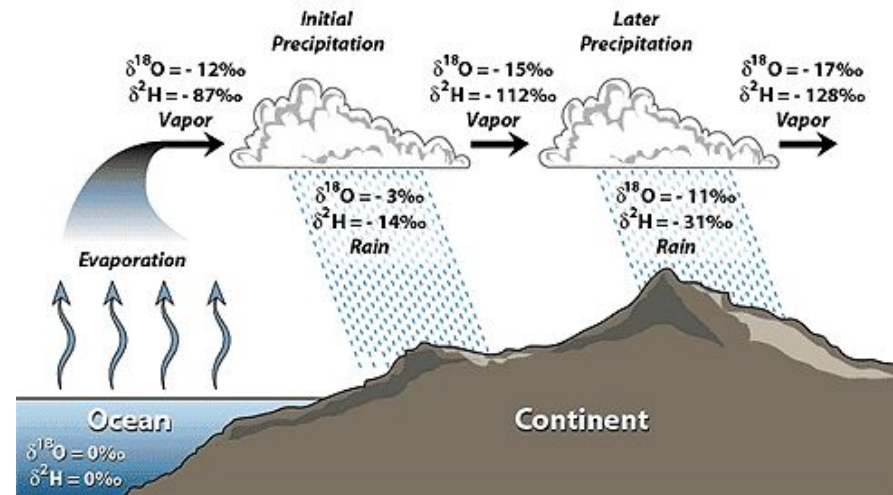


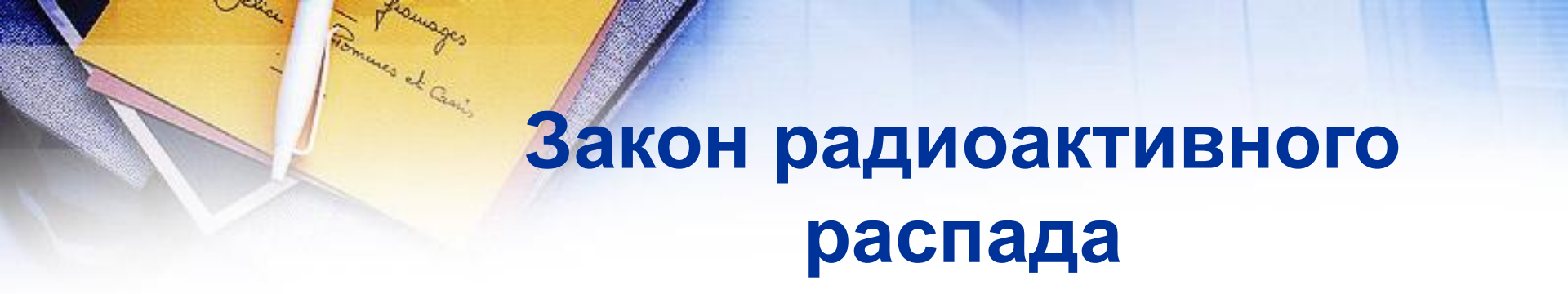
**$\gamma$ -излучение** - это поток гамма-квантов, это электромагнитное излучение. При  **$\gamma$ -излучении**  $Z$  не изменяются, оно связано с переходом ядер в возбужденное состояние; при возвращении ядра в обычное состояние энергия выделяется в форме  **$\gamma$ -излучения**.



# Геохимия некоторых изотопов и их использование в геологии

- Геохронология – определение «абсолютного возраста» минералов и пород. Используют изотопные соотношения:  $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$ ;  $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ ;  $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$ .
- Рудная геология – для определения источников рудного вещества и возраста рудной минерализации.  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ ;  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ;
- Геохимия гипергенных процессов, в качестве генетических индикаторов. Применяют стабильные изотопы O, H, C.
- Изотопный анализ гелия – как индикатор мантийного источника газов;
- Радиоактивный каротаж скважин





# Закон радиоактивного распада

- Скорость распада радиогенного родительского нуклида пропорциональна числу его атомов ( $N$ ).

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

- которое означает, что число распадов –  $dN$ , произошедшее за короткий интервал времени  $dt$ , пропорционально числу атомов  $N$  в образце.

*$\lambda$ -коэффициент пропорциональности, названный постоянной распада.*



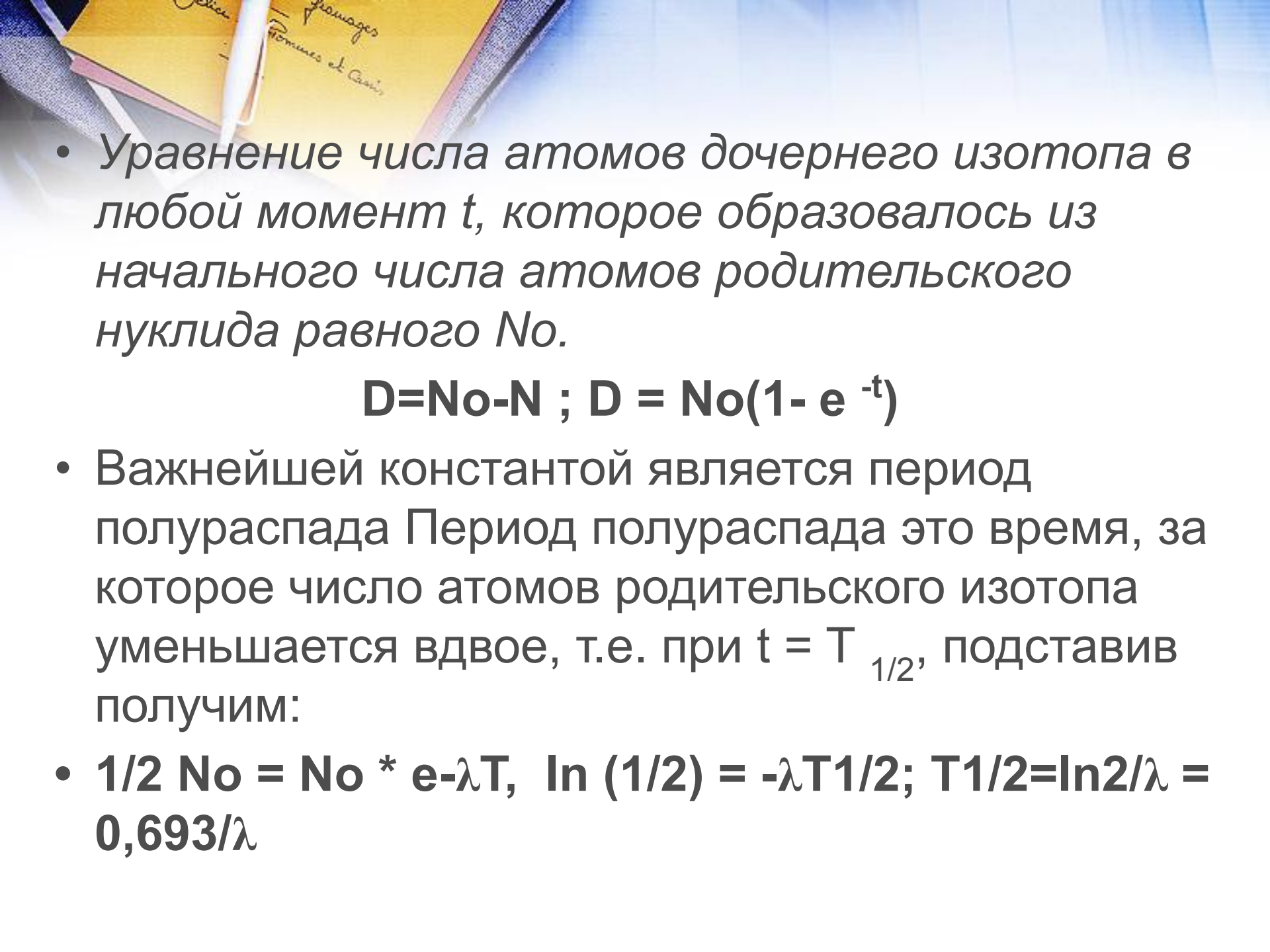
***Основное уравнение, описывающее все виды радиоактивного распада.***

Пронтегрировав от  $t=0$  до  $t$ , и считая что в начальный момент  $t=0$   $N=N_0$ , получим

$$N=N_0 \cdot e^{-t}$$

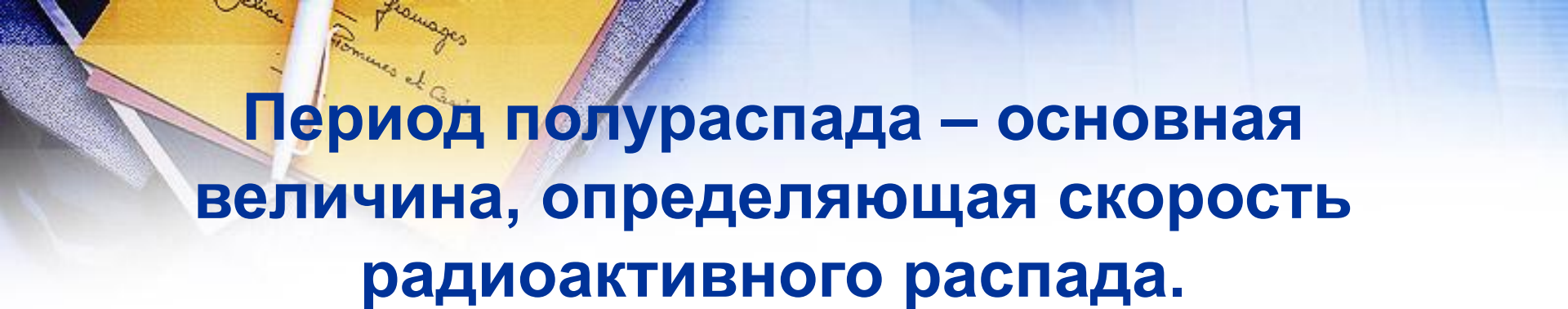
*$N$  - число радиоактивных родительских нуклидов, которое осталось к моменту  $t$  из первоначального их количества  $N_0$  (соответствующее  $t=0$ ).*



- 
- Уравнение числа атомов дочернего изотопа в любой момент  $t$ , которое образовалось из начального числа атомов родительского нуклида равно  $N_0$ .

$$D = N_0 - N ; D = N_0(1 - e^{-\lambda t})$$

- Важнейшей константой является период полураспада Период полураспада это время, за которое число атомов родительского изотопа уменьшается вдвое, т.е. при  $t = T_{1/2}$ , подставив получим:
- $1/2 N_0 = N_0 * e^{-\lambda T}$ ,  $\ln(1/2) = -\lambda T_{1/2}$ ;  $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,693 / \lambda$



**Период полураспада – основная величина, определяющая скорость радиоактивного распада.**

| элемент      | Период полураспада |
|--------------|--------------------|
| уран         | 4,5 млрд. лет      |
| торий        | $10^{10}$ лет      |
| Радий        | 1620 лет           |
| висмут (210) | 5 дней             |
| полоний(218) | 3 минуты           |
| полоний(214) | $10^{-6}$ секунд   |



# ***Геохронологическая шкала***

- *Геохронологическая шкала* - это шкала естественноисторического развития главным образом земной коры, выраженная в числовых единицах времени.



Методы изотопного датирования, особенности и области применения.  
Основные изотопные системы (пары) для геохронологии.

| Материнский/<br>дочерний изотоп   | Тип распада      | период<br>полураспада | Датируемые объекты                  |
|-----------------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| $^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$  | $8\alpha+6\beta$ | $4,5 \cdot 10^9$      | циркон, монацит,                    |
| $^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$  | $7\alpha+4\beta$ | $0,71 \cdot 10^9$     | U-содерж. минералы                  |
| $^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$ | $6\alpha+4\beta$ | $1,39 \cdot 10^{10}$  |                                     |
| $^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$   | $\beta$          | $5 \cdot 10^{10}$     | Bi, Mu, Mik, порода                 |
| $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$    | электр.захват    | $1,25 \cdot 10^9$     | Bi, Mu, Hrb, порода                 |
| $^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$ | $\alpha$         | $1,06 \cdot 10^{11}$  | Amf, Px, Gar. Порода                |
| $^{14}\text{C}/^{14}\text{N}$     | $\beta$          | 5730                  | Древесный уголь,<br>древесина, торф |



## Rb-Sr метод определения возраста

- Rb - щелочной Me группы IA (также как и K), его ионный радиус 1,48 Å Rb имеет два природных изотопа  $^{85}\text{Rb}$  (72%) и  $^{87}\text{Rb}$  (28%), последний радиоактивен и распадается путем  $\beta$  распада с образованием  $^{87}\text{Sr}$ :



- Sr - щелочноземельный элемент группы IIA (также как и Ca), его ионный радиус 1,13 Å несколько больше, чем у Ca (0,99 Å), который он может замещать во многих минералах.



## ***Sm-Nd метод определения возраста***

- Nd и Sm - это РЗЭ, образуют ионы с зарядом +3, Nd - Sm - легкие РЗЭ, их ионные радиусы 1,08 и 1,04 очень близки. Sm имеет меньшую космическую распространенность, их отношение  $Sm/Nd=0,31$ .
- Sm имеет 7 изотопов, Nd - 7 стабильных ИЗОТОПОВ.
- $^{147}Sm \geq ^{143}Nd + \alpha + Q$   $T_{1/2} = 1,06 \cdot 10^{10}$  лет



## U-Pb и Th-Pb методы определения возраста

- Распад U и Th с образованием стабильных изотопов Pb является основой важных методов датирования.
- Уран имеет три природных изотопа, все они радиоактивны:  $^{238}\text{U}$  (99,3%),  $^{235}\text{U}$  (0,7%),  $^{234}\text{U}$  (0,006%).
- Торий представлен преимущественно одним -  $^{232}\text{Th}$ .
- $^{238}\text{U} = ^{206}\text{Pb} + 8\alpha + 6\beta + \text{Q}$
- $^{235}\text{U} = ^{207}\text{Pb} + 7\alpha + 4\beta + \text{Q}$
- $^{232}\text{Th} = ^{208}\text{Pb} + 6\alpha + 4\beta + \text{Q}$



- Рb имеет 4 изотопа  $^{208}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}$ ,  $^{206}\text{Pb}$  и  $^{204}\text{Pb}$ . Последний является нерадиоактивным и используется в качестве изотопа сравнения.





## Геохимия стабильных изотопов

- Главной задачей изучения геохимии изотопов является установление условий их фракционирования, изменения их отношений при различных физико-химических, биохимических и радиохимических процессах в земной коре.
- Стабильные изотопы, наиболее часто применяемые при геохимических исследованиях: H(водород), O(кислород), C(углерод), S(сера)



## Изотопы водорода

- $^1\text{H}$  – протий (99,98%);  $^2\text{H}(\text{D})$  – дейтерий (0,015%);  $^3\text{H}(\text{T})$  - тритий ( $\text{T}/\text{H}=10^{-18}$ ).
- Значительное различие масс  $^1\text{H}$  и D определяют их фракционирование в био- и гидросфере. Повышение D ведет к замедлению реакции в организме в 13 раз.
- Большое количество D в морской воде, гейзерах и фумаролах;
- Пар обогащается легкими изотопами H, рассолы изотопно тяжелые.



# Изотопы кислорода

- $^{16}\text{O}$  (99,76%);  $^{17}\text{O}$  (0,037%);  $^{18}\text{O}$  (0,203%).
- В воде больше  $^{16}\text{O}$ , а в атмосфере -  $^{18}\text{O}$ ;
- Магматические воды содержат меньше  $^{18}\text{O}$ , чем осадочные;
- Изотопное фракционирование зависит от температуры, что дает возможность определять температуры образования минералов;
- В качестве стандарт принят кислород океанической воды (SMOW)



- Природная вода состоит из 3-х стабильных изотопов кислорода и 2-х стабильных изотопов водорода, что определяет существование 9 изотопных разновидностей воды. Самые распространенные:  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  (99,73%) и  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  (0,03%);
- “тяжелая вода” – изотопные виды  $\text{HD}^{18}\text{O}$ ;  $\text{D}_2^{16}\text{O}$  и  $\text{D}_2^{18}\text{O}$



# Изотопы углерода

- $^{12}\text{C}$  (98,90%);  $^{13}\text{C}$  (1,10%);  $^{14}\text{C}$  (следы, радиоактивен;  $T_{1/2}=5730$  лет)
- $^{14}\text{C}$  образуется при взаимодействии атмосферного N с нейтронами, а при реакции  $\beta$ -распада вновь переходит в азот;
- $^{13}\text{C}$  накапливается в карбонатах;
- $^{12}\text{C}$  накапливается в органических соединениях в процессе фотосинтеза;
- Фракционирование происходит в результате геохимического круговорота.



## Изотопы серы

- $^{32}\text{S}$  (95,02%);  $^{33}\text{S}$  (0,75%);  $^{34}\text{S}$ (4,21%);  $^{36}\text{S}$  (0,02%);
- Изотопный состав серы позволяет определить генезис природных соединений;
- $^{32}\text{S}$  накапливается в сульфидах и биологических структурах;
- $^{34}\text{S}$  накапливается в сульфатах морской воды;
- Сера подвижный химический элемент, фракционирование происходит в разных окислительно-восстановительных условиях.