


Изотопная геохимия



A decorative background in the top-left corner featuring a stack of yellow and pink sticky notes, a white pen, and a blue folder. The sticky notes have handwritten text in French, including "J'ai", "Messages", and "Monsieur et Mme".

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.

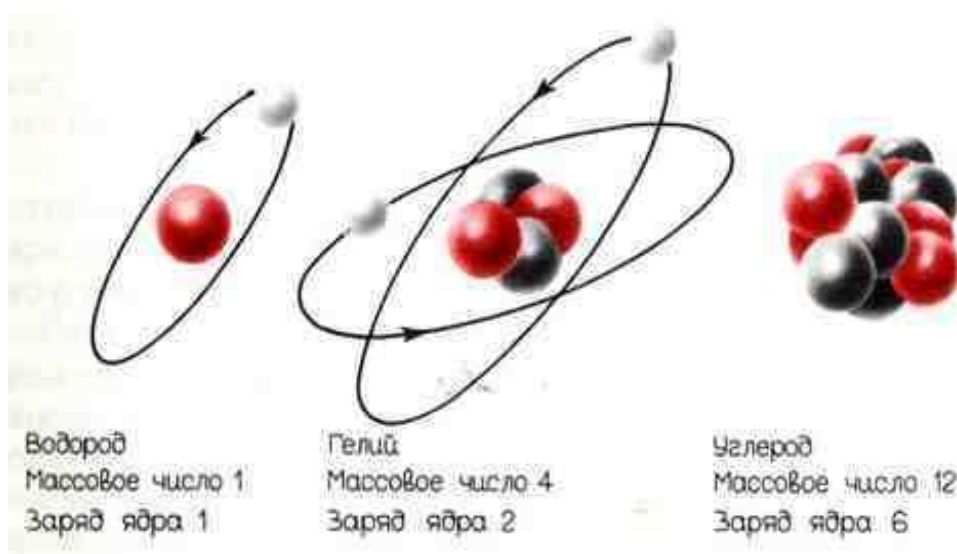
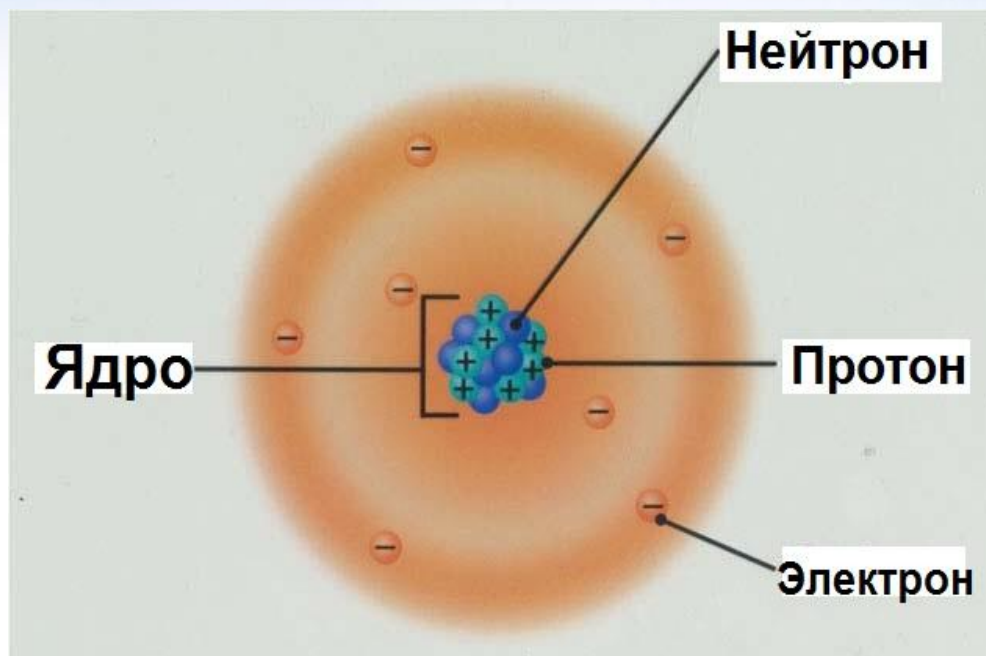
2) N имеет массу близкую к массе P, но не имеет заряда.

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):

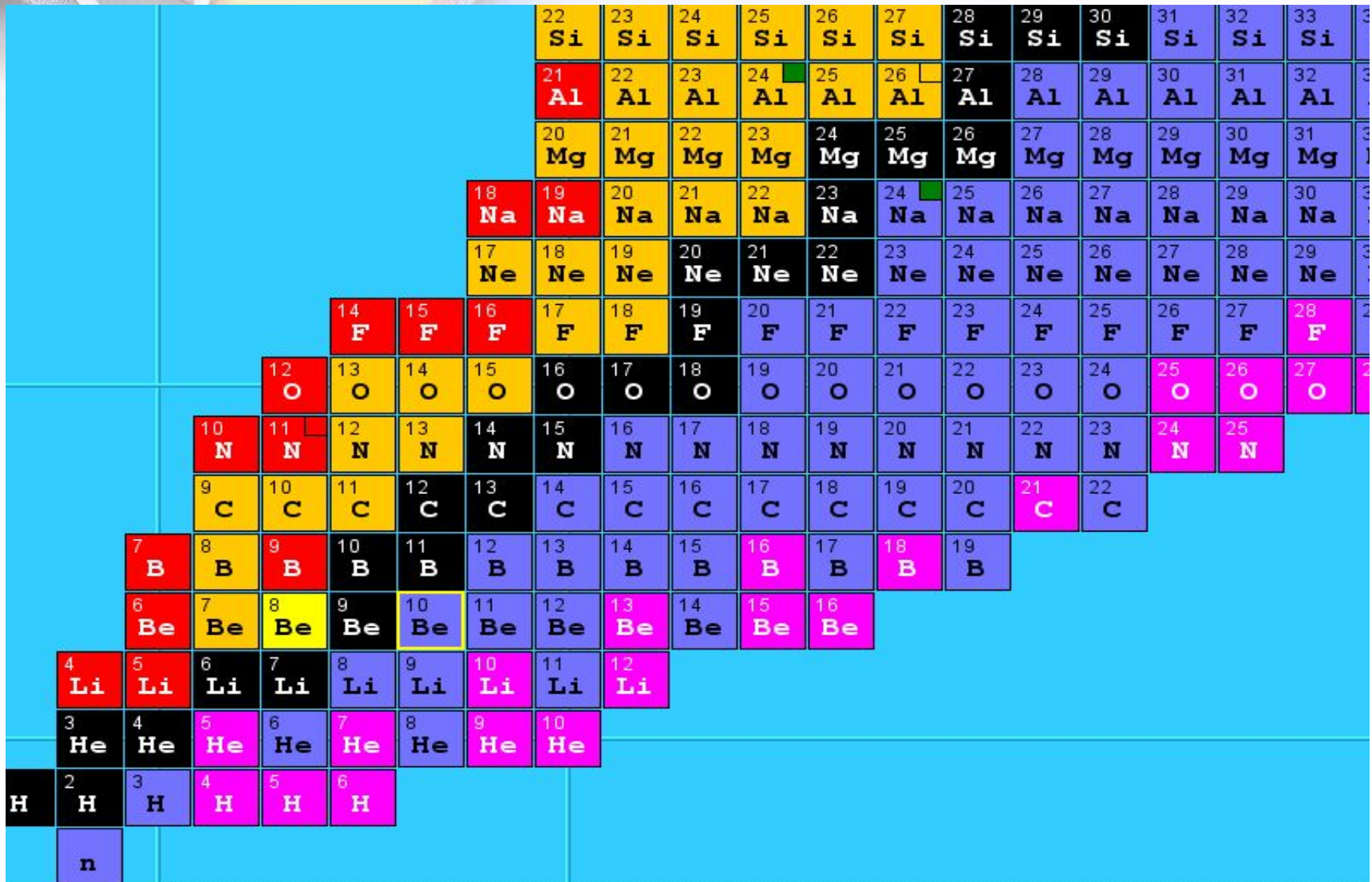
$$A=Z+N$$



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	Число элементов	Слово	Оболочки	Последовательность заполнения оболочек	Ряд	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	2				1	H 1															1
2	8				2	Li 3		Be 4		B 5		C 6		N 7		O 8		F 9		2	
3	8				3	Na 11		Mg 12		Al 13		Si 14		P 15		S 16		Cl 17		3	
4	18				4	K 19		Ca 20		Sc 21		Ti 22		V 23		Cr 24		Mn 25		4	
5	18				5	Rb 37		Sr 38		Y 39		Zr 40		Nb 41		Mo 42		Tc 43		5	
6	32				6	Cs 55		Ba 56		La 57		Hf 72		Ta 73		W 74		Re 75		6	
7	32				7	Fr 87		Ra 88		Ac 89		Rf 104		Db 105		Sg 106		Bh 107		7	

Число протонов	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер	Символ	Атомный номер																																	
54	ЖЕЛЕЗО	26	Fe	59	КОБАЛЬТ	27	Co	60-62	64	Ni	28	НИКЕЛЬ	28	136, 138	Ce	58	ЦЕРИЙ	141	140, 142	Pr	59	ПРАЗЕДИМ	142-146	148	148	Nd	60	НЕОДИМ	147	147	149	149	Pm	61	ПРОМЕТИЙ	151, 153	153	153	Eu	63	ЕВРОПИЙ	154-156	156	156	Gd	64	ГАДОЛИНИЙ								
98-102	РУТЕНИЙ	44	Ru	103	РЕНИЙ	45	Rh	104-106	108	108	Pd	46	ПАДАДИЙ	159	159	Tb	65	ТЕРБИЙ	160-164	164	164	Dy	66	ДИСПРОЗИЙ	165	165	165	Ho	67	ГОЛЬМИЙ	166-168	170	170	170	Er	68	ЕРБИЙ	171-174	174	174	Yb	70	ИТТЕРБИЙ	175	175	175	Lu	71	ЛУТЕЦИЙ						
186-190, 192	ОСМИЙ	76	Os	191, 193	ИРИДИЙ	77	Ir	194, 195, 196	196	196	Pt	78	ПЛАТИНА	224	224	Th	90	ТОРИЙ	226-230	230	230	230	Pa	91	ПРОТАКТИНИЙ	232-235, 236	238	238	U	92	УРАН	237	237	237	Np	93	НЕПУТИНИЙ	238-240, 242	242	242	Pu	94	ПУТОЛИНИЙ	241, 243	243	243	Am	95	АМЕРИЦИЙ	244-246	246	246	Cm	96	КЮРИЙ
278-280	ЭКАОСМИЙ	108	E-Os	281	ЭКАИРИДИЙ	109	E-Ir	282-286	288	288	E-Pt	110	ЭКАПЛАТИНА	247	247	Bk	97	БЕРКЕЛИЙ	248-252	254	254	254	Cf	98	КАЛИФОРНИЙ	253	253	253	Es	99	ЭЙНШТЕЙНИЙ	254, 255*	255	255	Fm	100	ФЕРМИЙ	254(254), 256(256)	256	256	Md	101	МЕНДЕЛЕВИЙ	254(254), 256(256)	256	256	(No)	102	НОБЕЛИЙ	254(254), 256(256), 258(258)	258	258	(Lw)	103	ЛУВЕРСИЙ

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



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.

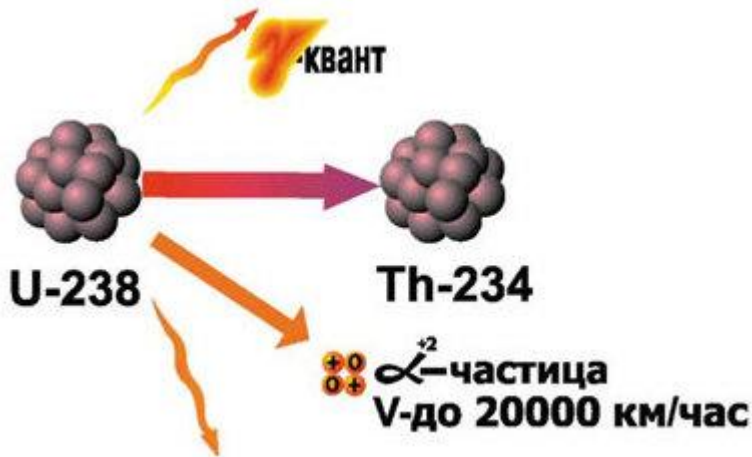
ВИДЫ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ



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

Виды радиоактивности

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



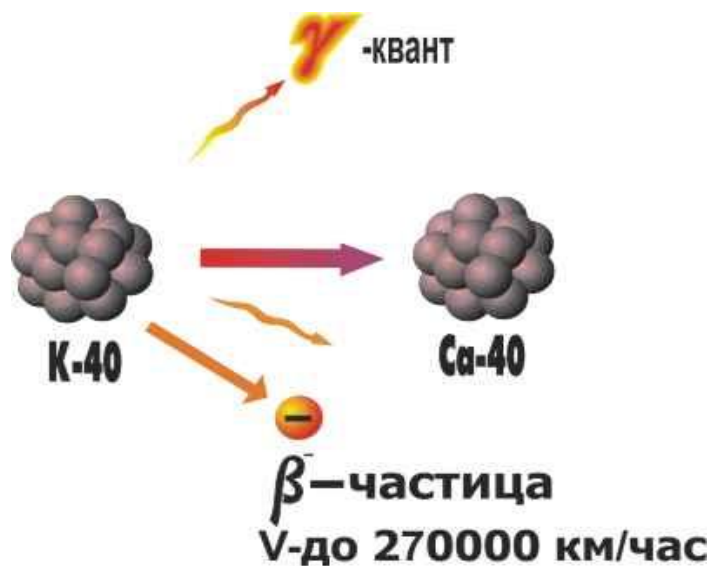
84 86-88	89 Y 88,905	90-92 Zr 91,22	93 Nb 92,906	94 Mo 95,94
48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60
80 Hg 200,59	81 Tl 204,37	82 Pb 207,19	83 Bi 208,980	84 Po 209

58 Ce 140	59 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm 145	62 Sm 150
65 Tb 158,925	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	69 Tm 168,934
90 Th 232,038	91 Pa 231,036	92 U 238,03	93 Np 237,048	94 Pu 244

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

β -распад - имеет три вида : обычный β -распад, позитронный β -распад и электронный захват.

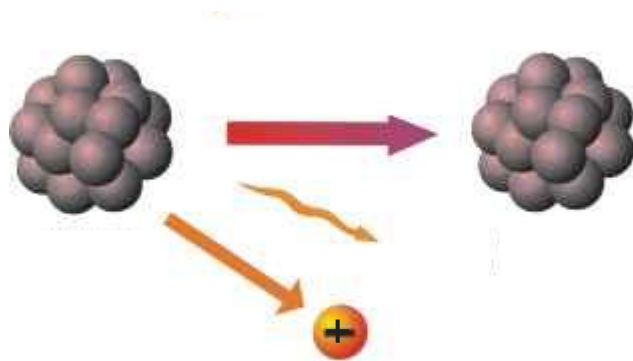
- Обычный β -распад - можно рассматривать как процесс превращения нейтрона в протон и электрон. β -частица выбрасывается из ядра, часто сопровождается эмиссией энергии в форме γ -излучения. Дочерний нуклид является изобаром родительского, но его заряд больше.



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	8, 9	5	10, 11
3	11	11	19	24-26	13	27
4	19	19	20	40	45	21
5	29	29	30	40	31	69, 71
6	37	37	38	84	89	39
7	47	47	48	82	49	113

Позитронный β -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.

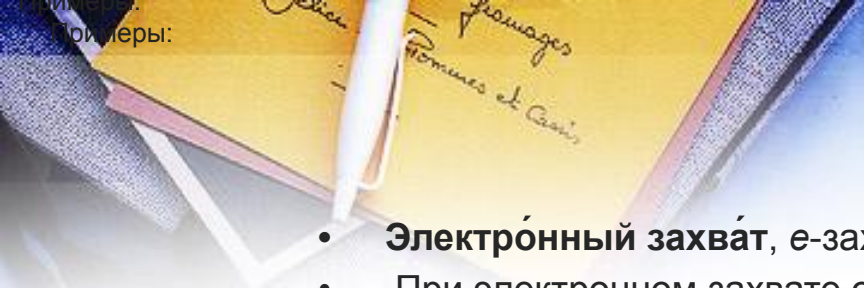


Родительский	Z	N	A=Z+N
Дочерний	Z-1	N+1	A=Z-1+N+1=A

$\beta +$
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 s^2f^9 Sm 150,35	151, 153	ЕВРОПИЙ 63 s^2f^7 Eu 151,96	150-152 154-158 160	ГАДОЛИНИЙ 64 $s^2d^1f^7$ Gd 157,25		
169	ТУЛИЙ 69 s^2f^{10} Tu 168,934	168 170-174 176	ИТТЕРБИЙ 70 s^2f^{14} Yb 173,04	175 176-177	ЛЮТЕЦИЙ 71 $s^2d^1f^{14}$ Lu 174,97		
236	ПЛУТОНИЙ 94 s^2f^{10} Pu 244*	241, 243	АМЕРИЦИЙ 95 s^2f^{14} Am 243,061*	240-242 244-246 247, 248 250*	КЮРИЙ 96 $s^2d^1f^7$ Cm		
256 ^{α, β} (259)	МЕНДЕЛЕВИЙ 101 (s^2f^{13}) Md	254 ^{(α), α, 256^{(β), α}} (260-264) (266)	(НОБЕЛИЙ) 102 (s^2f^{14}) (No)	257 ^{(α), α} (265)	ЛОУРЕНСИЙ 103 $(s^2d^1f^{14})$ Lw		



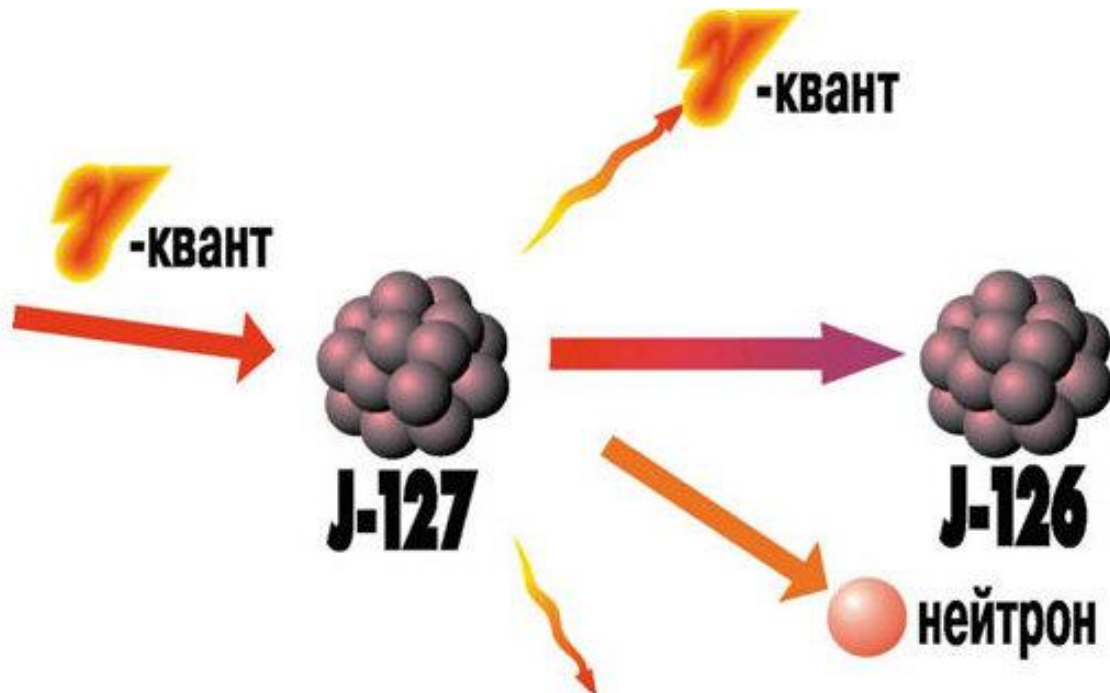
- **Электронный захват, e-захват.**
- При электронном захвате один из протонов ядра захватывает орбитальный электрон и превращается в нейтрон, испуская электронное нейтрино. Заряд ядра при этом уменьшается на единицу. Массовое число ядра, как и во всех других видах бета-распада, не изменяется. Этот процесс характерен для протоноизбыточных ядер

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

при электронном захвате нестабильный изотоп магния Al^{26}_{13} притягивает электрон e и превращается в изотоп Mg^{26}_{12}

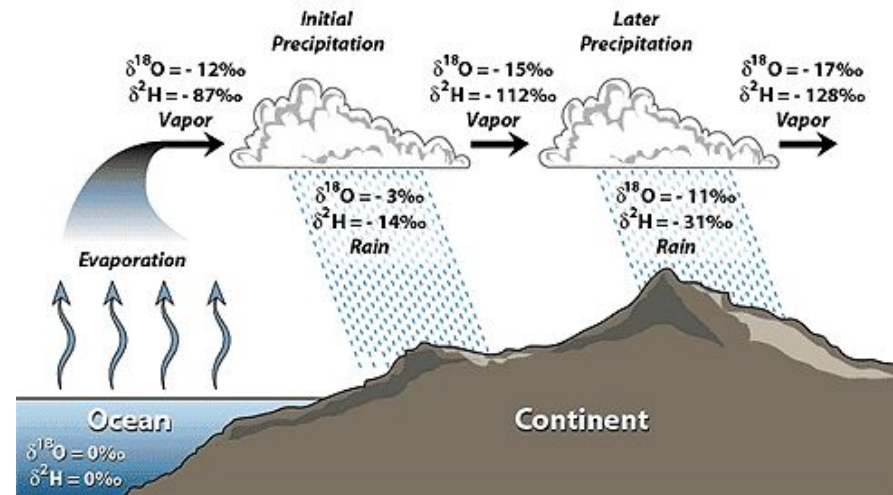
1	2				1	1	H	1, 2		II	III			
						1,00797				a	b			
										$s^2 p^{10}$	$s^2 d^1$			
2	8	K 1 s^2		$2s^2 2p^6$	2	3	ЛИТИЙ Li	6, 7	4	БЕРИЛЛИЙ Be	8, 9	5	БОР B	II
						6,939			9,012				10,811	
3	8	K 1 s^2		$3s^2 3p^6$	3	11	НАТРИЙ Na	23	12	МАГНИЙ Mg	24-26	13	АЛЮМИНИЙ Al	27
						22,9898			24,312				26,9815	
4	18	K 1 s^2		$3d^{10} 4s^2 4p^6$	4	19	КАЛИЙ K	39, 41	20	КАЛЬЦИЙ Ca	40	45	СКАНДИЙ Sc	21
						39,102			40,08		42-44		44,956	
					5	63, 65	МЕДЬ Cu	29	64	ЦИНК Zn	30	31	ГАЛЛИЙ Ga	69, 71
						63,54			66-68		66,72		69,72	
5	18	K 1 s^2		$4d^{10} 5s^2 5p^6$	6	37	РУБИДИЙ Rb	85	38	СТРОНЦИЙ Sr	84	89	ИТРИЙ Y	39
						85,47			87,62		86-88		88,905	
					7	107, 109	СЕРЕБРО Ag	47	106 108	КАДМИЙ Cd	48	49	ИНДИЙ In	113
						107,870			110-112		112,40		114,82	

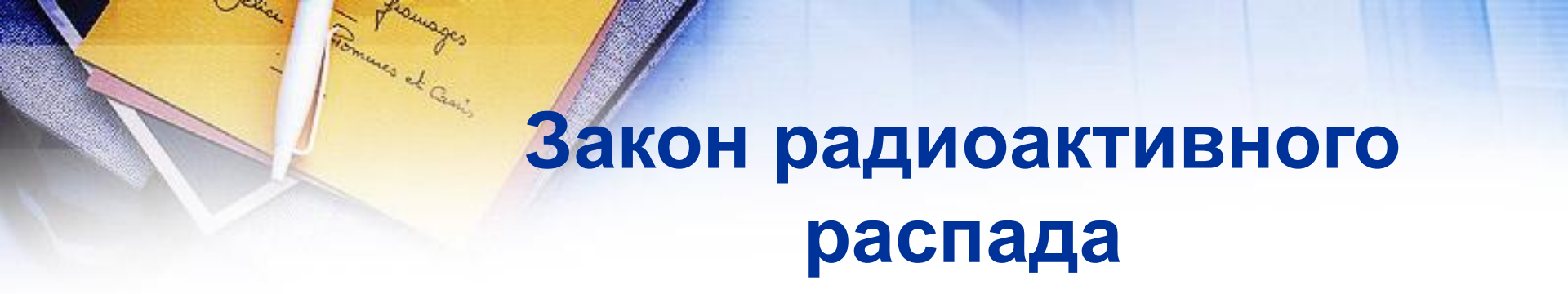
γ -излучение - это поток гамма-квантов, это электромагнитное излучение. При **γ -излучении** Z не изменяются, оно связано с переходом ядер в возбужденное состояние; при возвращении ядра в обычное состояние энергия выделяется в форме **γ -излучения**.



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.

λ -коэффициент пропорциональности, названный постоянной распада.

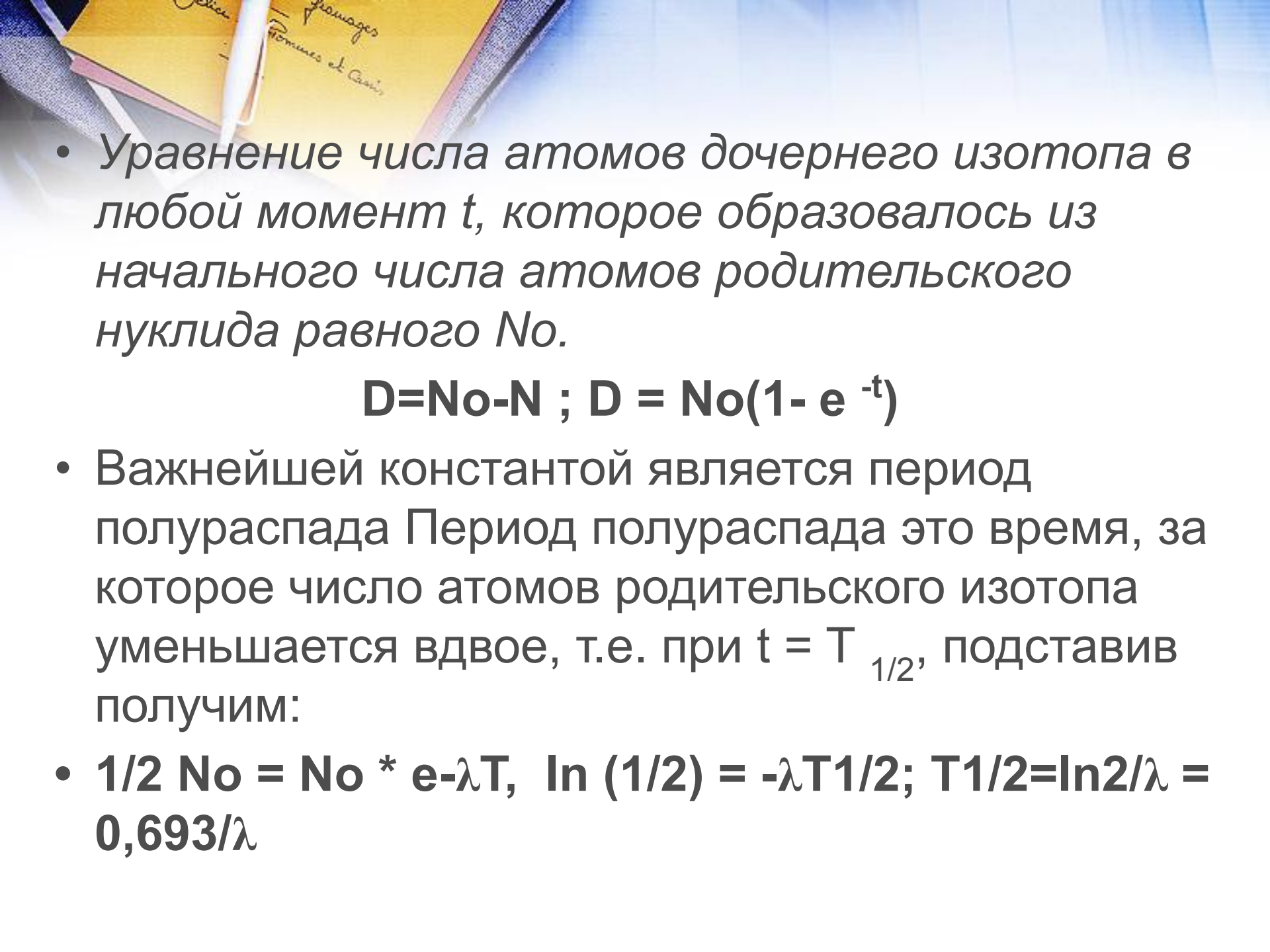


Основное уравнение, описывающее все виды радиоактивного распада.

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

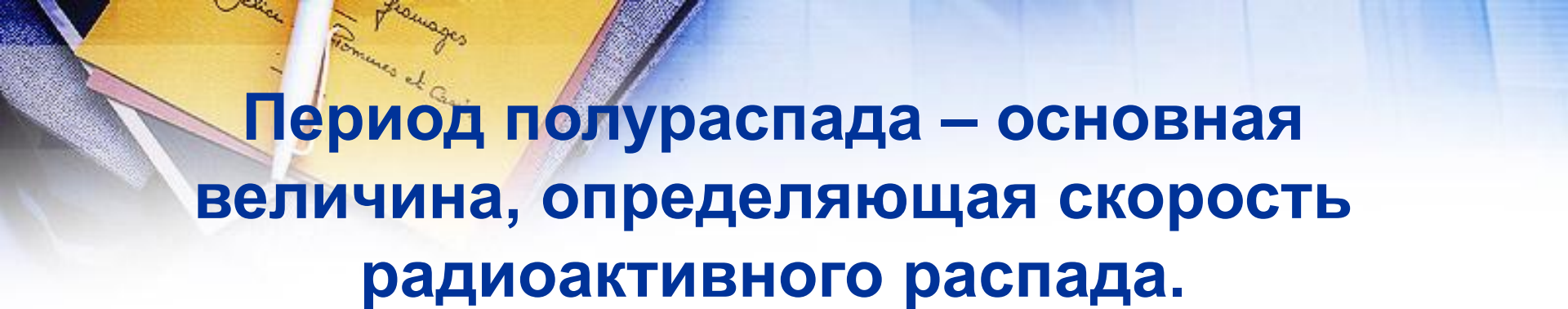
$$N=N_0 \cdot e^{-t}$$

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:
- $\frac{1}{2} N_0 = N_0 * e^{-\lambda T_{1/2}}$, $\ln(1/2) = -\lambda T_{1/2}$; $T_{1/2} = \ln 2 / \lambda = 0,693 / \lambda$



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/ дочерний изотоп	Тип распада	период 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
$^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$	$6\alpha+4\beta$	$1,39 \cdot 10^{10}$	
$^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$	β	$5 \cdot 10^{10}$	Bi, Mu, Mik, порода
$^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$	электр.захват	$1,25 \cdot 10^9$	Bi, Mu, Hrb, порода
$^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$	α	$1,06 \cdot 10^{11}$	Amf, Px, Gar. Порода
$^{14}\text{C}/^{14}\text{N}$	β	5730	Древесный уголь, 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}Rb (72%) и ^{87}Rb (28%), последний радиоактивен и распадается путем β распада с образованием ^{87}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}U (99,3%), ^{235}U (0,7%), ^{234}U (0,006%).
- Торий представлен преимущественно одним - ^{232}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}Pb , ^{207}Pb , ^{206}Pb и ^{204}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

- ^1H – 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 ^1H 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}O (99,76%); ^{17}O (0,037%); ^{18}O (0,203%).
- В воде больше ^{16}O , а в атмосфере - ^{18}O ;
- Магматические воды содержат меньше ^{18}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: H_2^{16}O (99,73%) и D_2^{16}O (0,03%);
- “тяжелая вода” – изотопные виды HD^{18}O ; D_2^{16}O и D_2^{18}O



Изотопы углерода

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



Изотопы серы

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