


Изотопная геохимия



Feuilles de Brochet
au vin de Lumière
—
Mette d'Ignace
de
de Jouvages
—
Hommes et Casis

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.

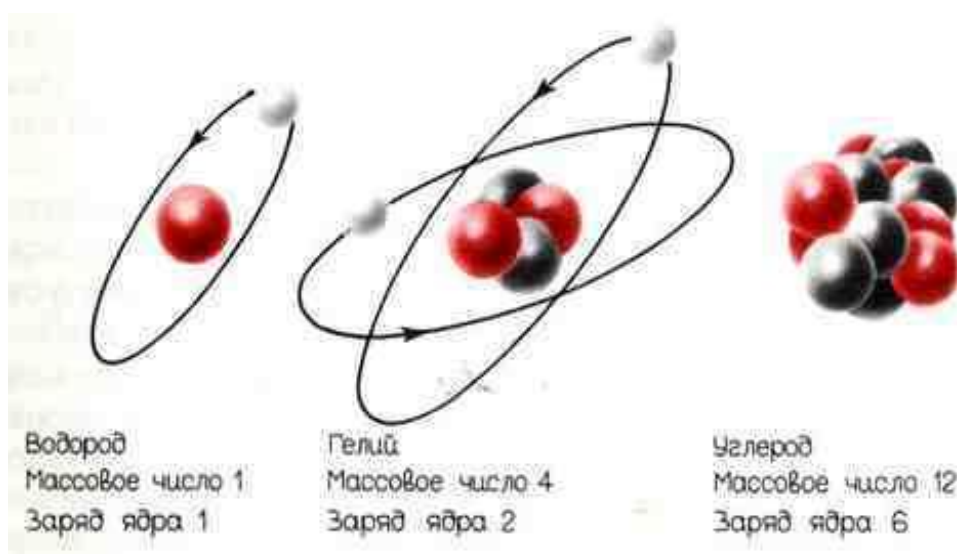
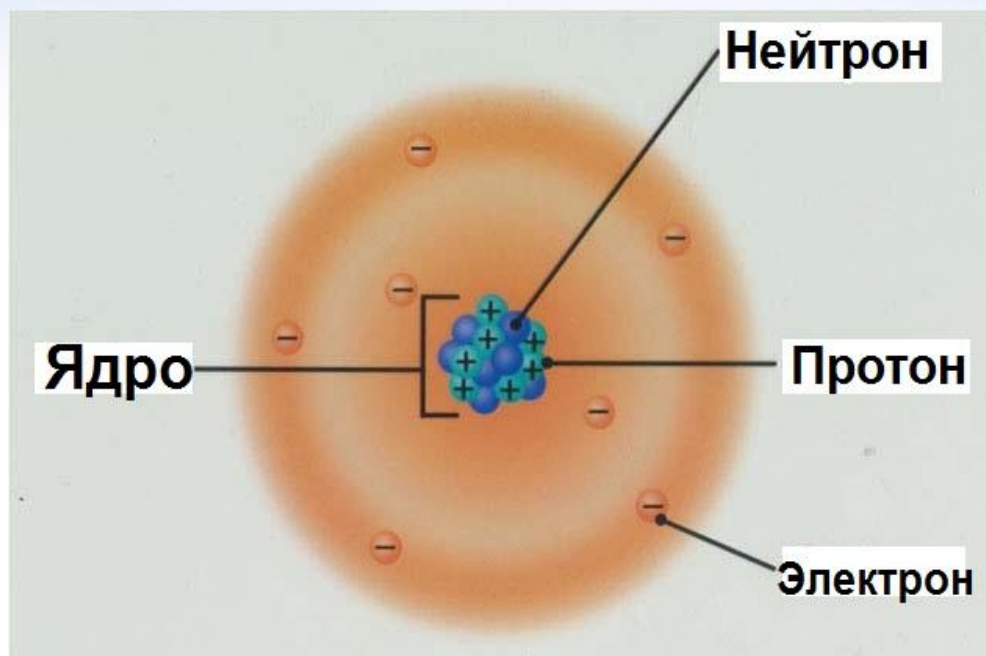
2) N имеет массу близкую к массе P, но не имеет заряда.

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):

$$A=Z+N$$

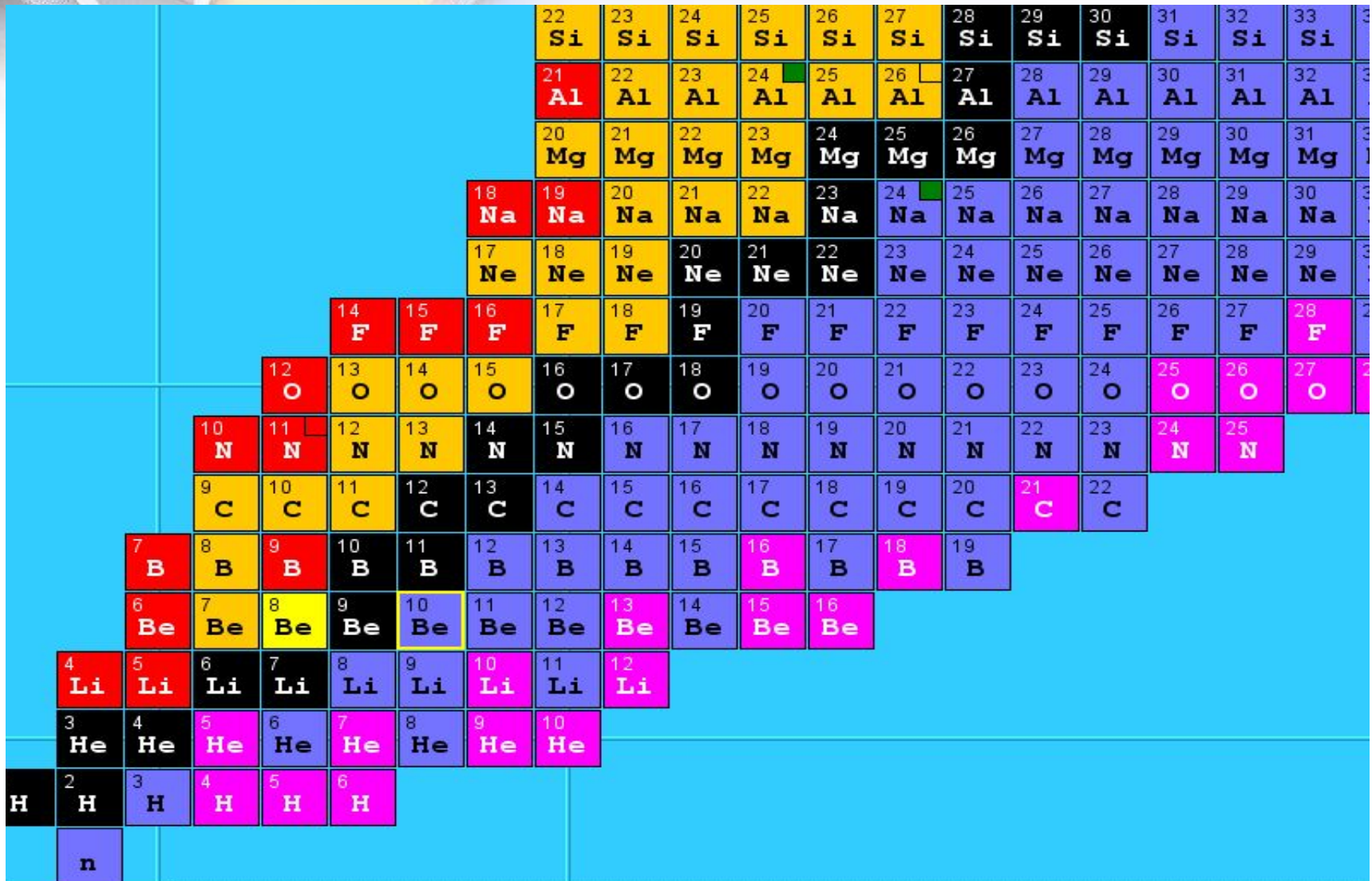


В зависимости от числа нейтронов и протонов химических элементов выделяются:

- 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	
						a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
1	2				1	1	2													2	3, 4
2	8				2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
3	8				3	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26
4	18				4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34
5	18				5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52
6	32				6	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70
7	32				7	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102
					8	111	112	113	114	115	116	117	118	119	120	121	122	123	124	125	126

Период	Число элементов	Слово	Оболочки	Последовательность заполнения оболочек	Ряд	I		II		III		IV		V		VI		VII		VIII	
						a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b
8	50				8	119	120	121	122	123	124	125	126	127	128	129	130	131	132	133	134
9	50				9	137	138	139	140	141	142	143	144	145	146	147	148	149	150	151	152
10	50				10	173	174	175	176	177	178	179	180	181	182	183	184	185	186	187	188
11	50				11	211	212	213	214	215	216	217	218	219	220	221	222	223	224	225	226
12	50				12	251	252	253	254	255	256	257	258	259	260	261	262	263	264	265	266

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.

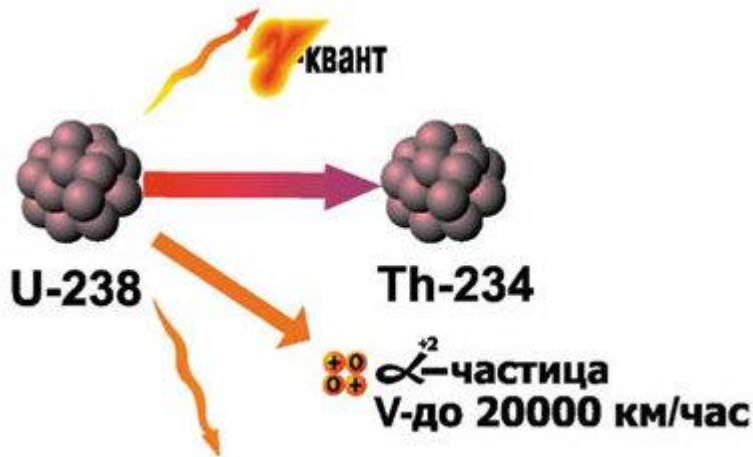
ВИДЫ РАДИОАКТИВНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ



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 ^5He , ^5Li , ^6Be . α -частица состоит из 2P и 2N, происходит смещение на 2 позиции по Z. Первоначальный изотоп называется *родительским* или *материнским*, а новообразованный - *дочерним*.



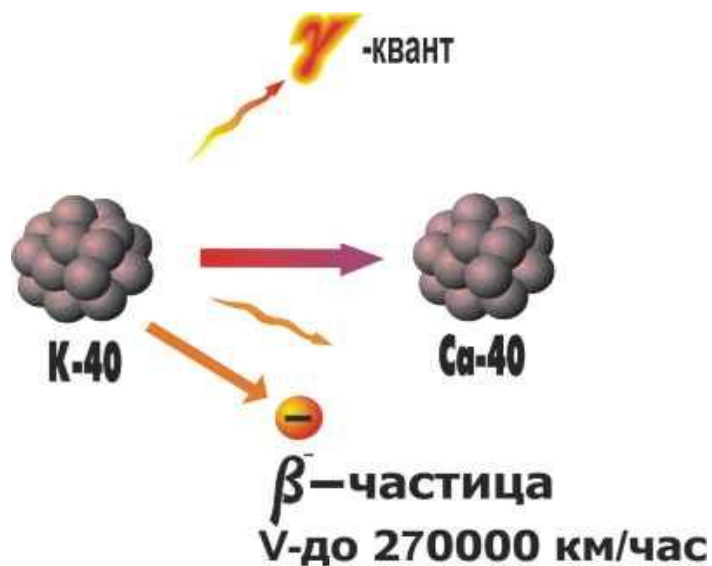
84 86-88	89 Y 88,905	90-92 Zr 91,22	93 Nb 92,906	94 Mo 95,94
48 Cd 112,40	49 In 114,82	50 Sn 118,69	51 Sb 121,75	52 Te 127,60
130-132 La 138,91	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,948	74 W 183,85
80 Hg 200,59	81 Tl 203,205	82 Pb 207,19	83 Bi 208,980	84 Po 209
226-224 Ac 227,028	89 Ac 227,028	104 E-Hf 272	105 E-Ta 271, 273	106 E-W 272-276
112 E-Hg 200,59	113 E-Tl 203,205	114 E-Pb 207,19	115 E-Bi 208,980	116 E-Po 209

136, 138 Ce 140	58 Ce 140	141 Pr 140,907	60 Nd 144,24	61 Pm 145	144 146 Sm 152 154
159 Tb 158,925	65 Tb 158,925	66 Dy 162,50	67 Ho 164,930	68 Er 167,26	169 Tm 168,934
226-230 Th 232,038	90 Th 232,038	91 Pa 231,036	92 U 238,03	93 Np 237,048	94 Pu 244
97 Bk 247,07	98 Cf 251	99 Es 254,085	100 Fm 254,085	101 Md 258	102 No 259

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.

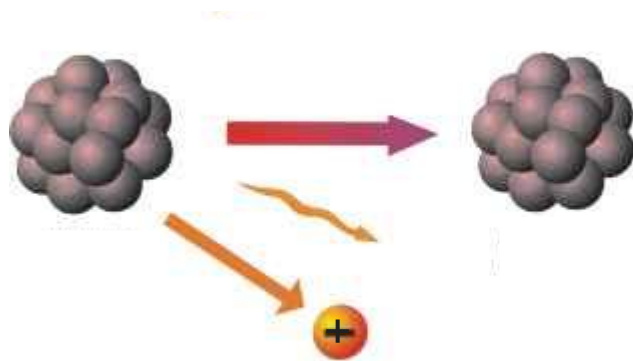
- Обычный β -распад - можно рассматривать как процесс превращения нейтрона в протон и электрон. β -частица выбрасывается из ядра, часто сопровождается эмиссией энергии в форме γ -излучения. Дочерний нуклид является изобаром родительского, но его заряд больше.



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_1 H	2				
2	3^6_2 Li	7	4	8, 9	5	10, 11
3	11^23_{11} Na		12	13	14	15
4	19^39_{19} K	40, 41	20	21	22	23
5	29^63_{29} Cu	64, 65	30	31	32	33
6	37^85_{37} Rb	86, 87	38	39	40	41
7	47^107_{47} Ag	108, 109	48	49	50	51

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.

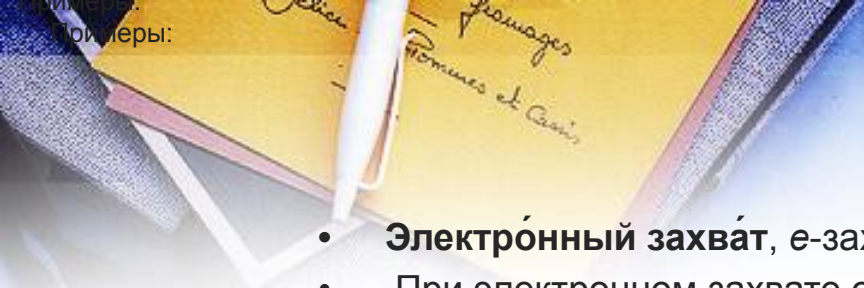


Родительский	Z	N	A=Z+N
Дочерний	Z-1	N+1	A=Z-1+N+1=A

$\beta +$
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	КЮРИЙ 96 $s^2d^1f^7$ Cm 247,248 250*		
258 ^{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		



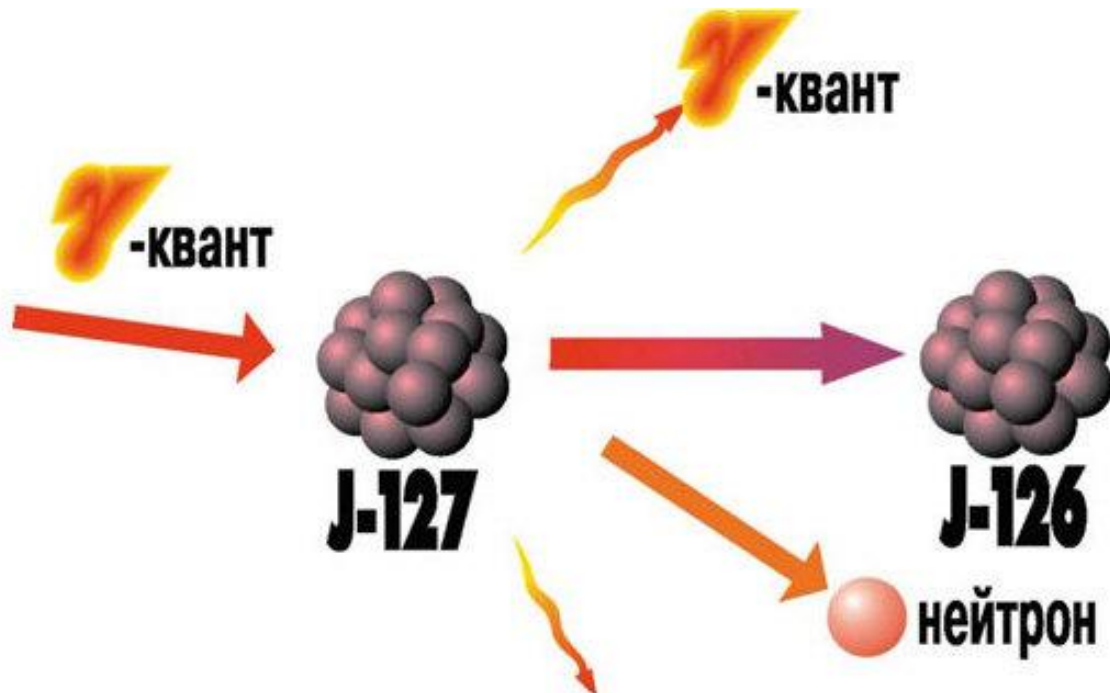
- **Электронный захват, e-захват.**
- При электронном захвате один из протонов ядра захватывает орбитальный электрон и превращается в нейтрон, испуская электронное нейтрино. Заряд ядра при этом уменьшается на единицу. Массовое число ядра, как и во всех других видах бета-распада, не изменяется. Этот процесс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

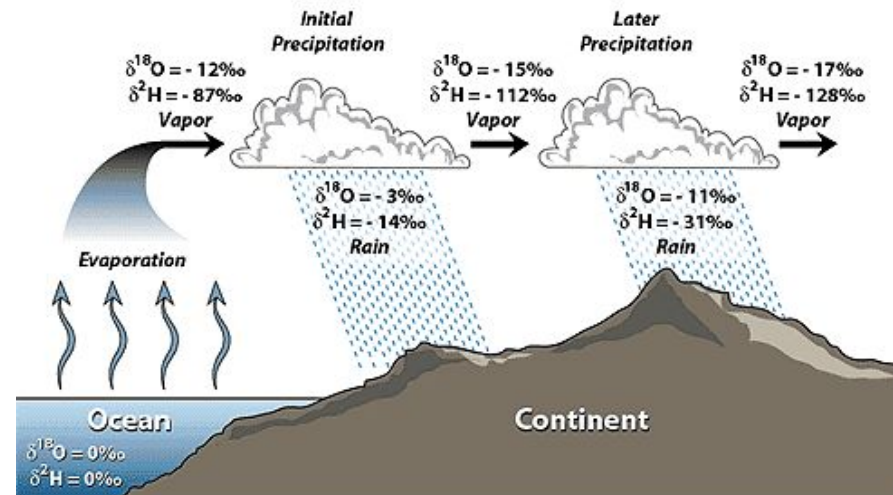
1	2	1	1	1, 2	II	III
1	2	3	4	5	a	b
1,00797		ЛИТИЙ	БЕРИЛЛИЙ	БОР	s^2	$s^2 d^1$
2	8	3	4	5	$s^2 p^{10}$	$s^2 p^1$
		ЛИТИЙ	БЕРИЛЛИЙ	БОР		
6,939		6, Z	8, 9	10, 811		
3	8	11	12	13		
		НАТРИЙ	МАГНИЙ	АЛЮМИНИЙ		
22,9898		23	24-26	27		
3	8	11	12	13		
		НАТРИЙ	МАГНИЙ	АЛЮМИНИЙ		
22,9898		23	24-26	27		
4	18	19	20	21		
		КАЛИЙ	КАЛЬЦИЙ	СКАНДИЙ		
39,102		39, 41	40	42-44		45
4	18	19	20	21		
		КАЛИЙ	КАЛЬЦИЙ	СКАНДИЙ		
39,102		39, 41	40	42-44		45
5	18	29	30	31		
		МЕДЬ	ЦИНК	ГАЛЛИЙ		
63, 65		29	30	31		
		МЕДЬ	ЦИНК	ГАЛЛИЙ		
63, 65		29	30	31		
5	18	37	38	39		
		РУБИДИЙ	СТРОНЦИЙ	ИТРИЙ		
85, 47		85	86-88	89		39
5	18	37	38	39		
		РУБИДИЙ	СТРОНЦИЙ	ИТРИЙ		
85, 47		85	86-88	89		39
6	18	47	48	49		
		СЕРЕБРО	КАДМИЙ	ИНДИЙ		
107, 109		47	48	49		
		СЕРЕБРО	КАДМИЙ	ИНДИЙ		
107, 109		47	48	49		

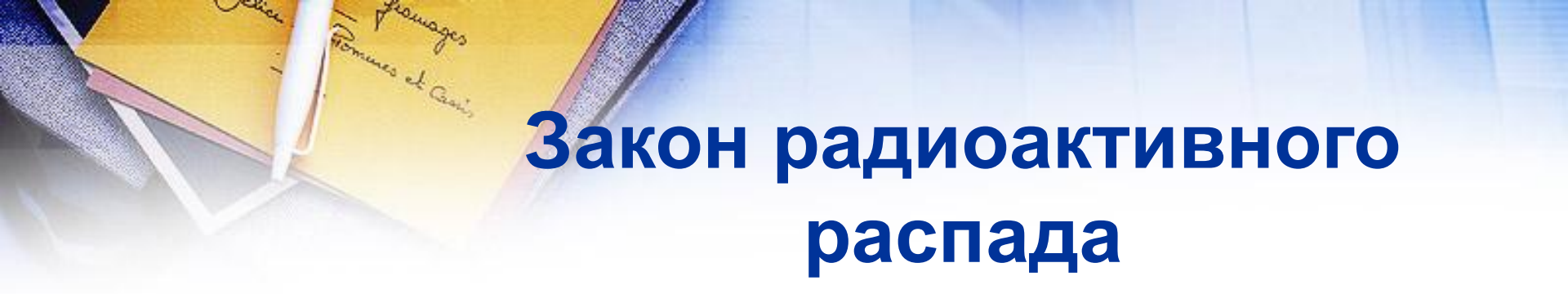
γ -излучение - это поток гамма-квантов, это электромагнитное излучение. При **γ -излучении** Z не изменяются, оно связано с переходом ядер в возбужденное состояние; при возвращении ядра в обычное состояние энергия выделяется в форме **γ -излучения**.



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.

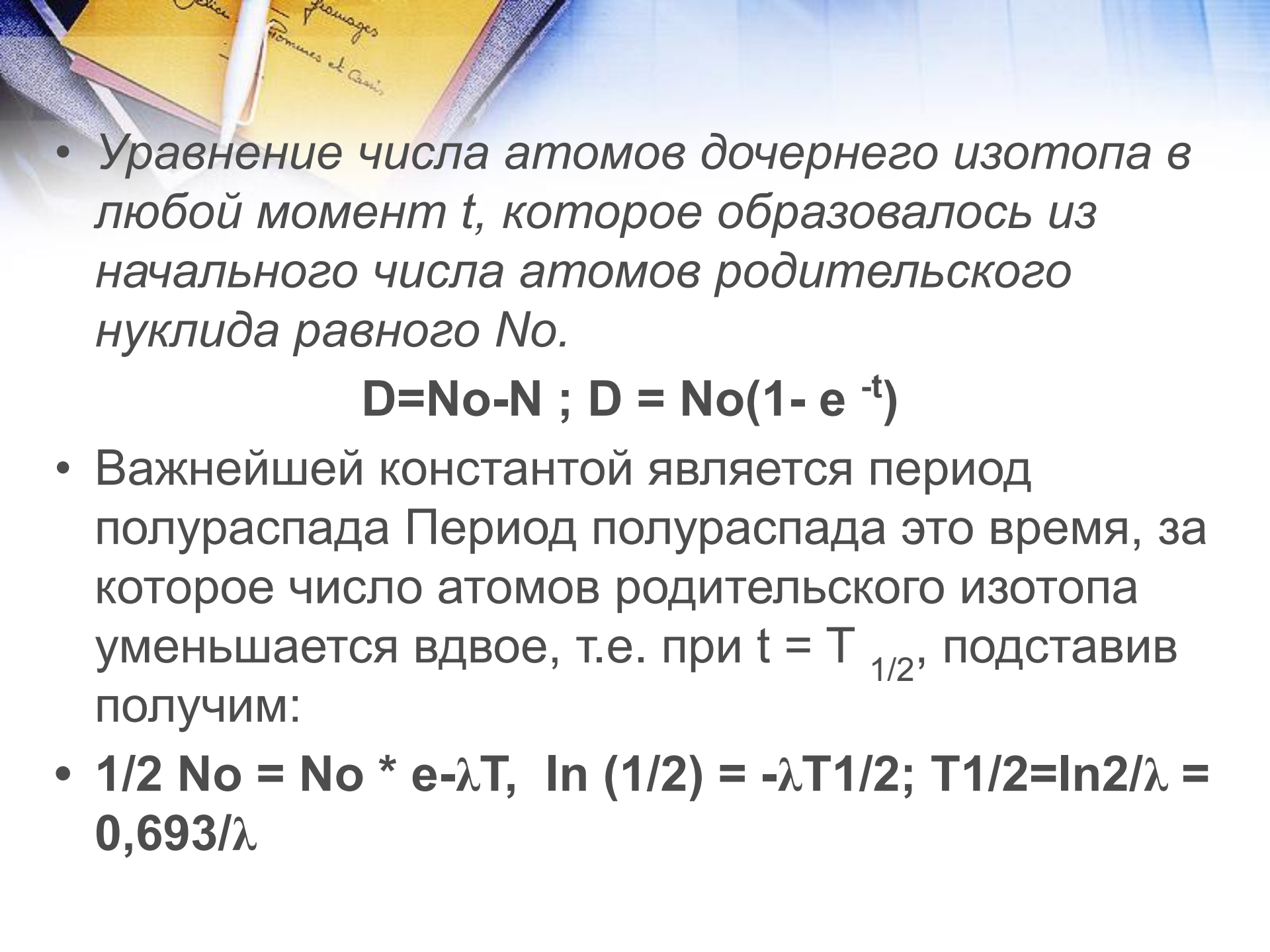


Основное уравнение, описывающее все виды радиоактивного распада.

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

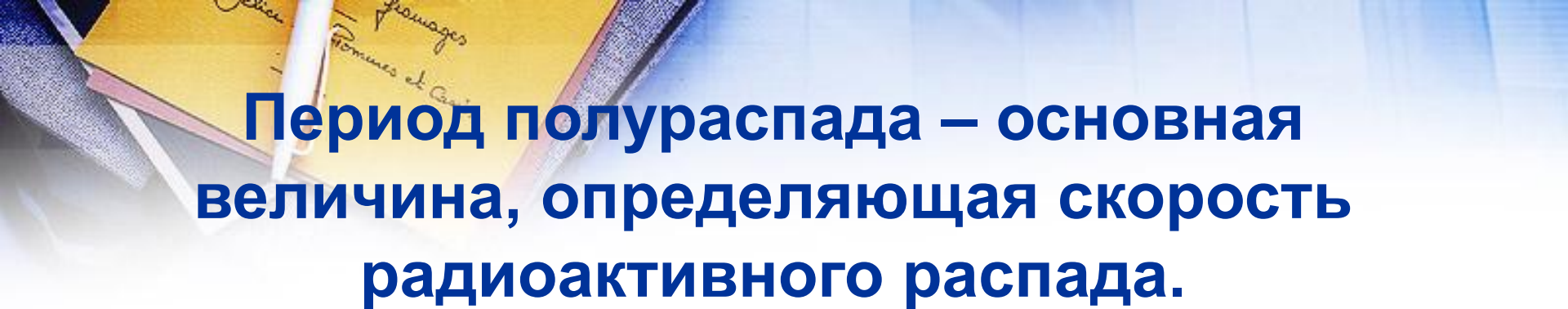
$$N=N_0 \cdot e^{-t}$$

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



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 естественнoисторического 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
$^{238}\text{U}/^{206}\text{Pb}$	$8\alpha+6\beta$	$4,5*10^9$	циркон, монацит,
$^{235}\text{U}/^{207}\text{Pb}$	$7\alpha+4\beta$	$0,71*10^9$	U-содерж. минералы
$^{232}\text{Th}/^{208}\text{Pb}$	$6\alpha+4\beta$	$1,39*10^{10}$	
$^{87}\text{Rb}/^{87}\text{Sr}$	β	$5*10^{10}$	Bi, Mu, Mik, порода
$^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$	электр.захват	$1,25*10^9$	Bi, Mu, Hrb, порода
$^{147}\text{Sm}/^{143}\text{Nd}$	α	$1,06*10^{11}$	Amf, Pх, 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.