

# Стабильные изотопы в природе

А.Н. Баженов

ФТИ им. А.Ф.Иоффе РАН  
СПбПУ Петра Великого, Физмех

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ПРОФЕССИОНАЛЬНАЯ ПРОГРАММА ПОВЫШЕНИЯ  
КВАЛИФИКАЦИИ  
«Новейшие достижения физики и математического моделирования»

29.10.2024

# Выступления и публикации

- А.Н. Баженов. Интервальная таблица Менделеева элементов и изотопов. Всероссийский веб-семинар по интервальному анализу и его приложениям. 28.11.2022.  
<http://interval.ict.nsc.ru/WebSeminar/ANBazhenov-28.XI.2022.pdf>
- А.Н. Баженов. Интервальные арифметики и прослеживаемость изотопной подписи: учебное пособие. Санкт-Петербург, 2023.  
<https://elib.spbstu.ru/dl/5/tr/2023/tr23-167.pdf/info>
- lavorук, Т., Bazhenov, A. (2024). The Use of Twins in Isotopic Analysis. In: Vlachos, D. (eds) Mathematical Modeling in Physical Sciences. ICMSQUARE 2023. Springer Proceedings in Mathematics & Statistics, vol 446. Springer, Cham.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-031-52965-8\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-031-52965-8_9)
- А.Н. Баженов, А.Ю. Тельнова. Изотопы и таблица Менделеева: учебное пособие. Санкт-Петербург, 2024.  
<https://elib.spbstu.ru/dl/5/tr/2024/tr24-29.pdf/info>

## Стабильные изотопы элементов — уникальные сигнатуры в природных явлениях

В настоящее время следует говорить о таблице Менделеева как способе описания элементов на конкретной планете Солнечной системы Земле с её специфической геологической и биологической историей, с взаимодействием с Космосом в конкретном месте Галактики и в текущее время планетной эволюции.

На других планетах и иных космических объектах, на других этапах их геологического развития и этапах существования специфических форм жизни, наличие и распространённость изотопов различных элементов другие.

# Место изотопов в природе и на Земле

А.Н. Баженов, А.Ю. Тельнова. Изотопы и таблица Менделеева:  
учебное пособие. Санкт-Петербург, 2024.

<https://elib.spbstu.ru/dl/5/tr/2024/tr24-29.pdf/info>

В пособии дана общая картина «изотопного океана» в природе и на Земле.

Элементы таблицы Менделеева обсуждаются с точки зрения наличия у них стабильных изотопов и их количества.

Для радиогенных изотопов аргона и свинца даны пояснения их генезиса и распространённости на Земле.

Приводится большое количество иллюстраций, как заимствованных, так и построенных на основе изотопных данных, находящихся с открытым доступе.

# Место изотопов в природе и на Земле

На качественном уровне приводятся пояснения наличия в природе стабильных изотопов.

Для различных диапазонов масс атомных элементов (легкие, средние и тяжёлые) очерчены характерные свойства свойств изотопов.

Обсуждаются мало освещенные в популярном изложении случаи «отсутствующих на Земле» изотопов элементов технеция и прометия, поясняются случаи существования элементов с одним изотопом и закономерности относительной распространённости элементов с двумя изотопами.

В четвертой главе обсуждаются данные данные IUPAC-2021, относящиеся к «особым элементам» на Земле, аргону и свинцу.

Подавляющая часть изотопов этих элементов не присутствовала на нашей планете в период её формирования, а возникла в ходе ядернофизических процессов в течение жизни нашей планеты.



# ПЛАН

- Периодическая таблица Менделеева
- Изотопы нуклидов во Вселенной и на Земле («изотопный океан»)
- Атомные веса элементов (IUPAC)
- Периодическая таблица элементов и изотопов (IPTEI)
- Примеры изотопных сигнатур в науках о Земле и живой материи
- Обработка данных методами интервального анализа  
(интервальная статистика)

# Периодическая таблица Менделеева, элементы и изотопы

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА МЕНДЕЛЕЕВА, ЭЛЕМЕНТЫ И ИЗОТОПЫ

# Периодическая таблица Менделеева

1869 год. «Соотношение свойств с атомным весом элементов» [1]

## 6) Versuche eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen.

Von

D. Mendeleeff,

Professor an der Universität zu St. Petersburg.

	Ti = 50	Zr = 90	? = 180
	V = 51	Nb = 94	Ta = 182
	Cr = 52	Mo = 96	W = 186
	Mn = 55	Rh = 104,4	Pt = 197,4
	Fe = 56	Ru = 104,4	Ir = 198
	Ni = Co = 59	Pl = 106,6	Os = 199
H = 1	Cu = 63,4	Ag = 108	Hg = 200
	Be = 9,4	Mg = 24	Zn = 65,2
	B = 11	Al = 27,4	Cd = 112
	C = 12	Si = 28	? = 68
	N = 14	P = 31	Ur = 116
	O = 16	S = 32	Sn = 118
	F = 19	Cl = 35,5	Sb = 122
	Li = 7	Na = 23	Te = 128?
	K = 39	Rb = 85,4	Bi = 210?
	Ca = 40	Cs = 133	Tl = 204
	? = 45	Sr = 87,6	Ba = 137
	?Er = 56	Ce = 92	Pb = 207
	?Yt = 60	La = 94	
	?In = 75,6	Di = 95	
		Th = 119?	

Рис.: Периодическая таблица 1869 [2]

# Периодическая таблица Менделеева

<https://www.chemistryworld.com/opinion/is-this-the-worlds-oldest-classroom-periodic-table/3009960.article>

Reihen R <sup>2</sup> O	Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III		Gruppe IV		Gruppe V		Gruppe VI		Gruppe VII		Gruppe VIII	
	RH	RO	R <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	R <sup>2</sup> O <sub>2</sub>	RH <sup>4</sup>	R <sup>2</sup> O <sub>5</sub>	RH <sup>3</sup>	R <sup>2</sup> O <sub>3</sub>	RH <sup>2</sup>	R <sup>2</sup> O <sub>7</sub>	RH	R <sup>2</sup> O <sub>7</sub>	R <sup>2</sup> O <sub>4</sub>			
I	H=I															
2	Li=7	Be=9,4	B=II	C=12	N=14	O=16	F=19									
3	Na=23	Mg=24	Al=27,3	Si=28	P=31	S=32	Cl=35,5									
4	K=39	Ca=40	Sc=44	Ti=48	V=51	Cr=52	Mn=55	Fe=56,20=59								
5	(Cu=63)	Zn=65	Ga=68	--72	As=75	Se=79	Br=80									
6	Rb=85	Sr=87	Yt=88	Zr=90	Nb=94	Mo=96	--100	Ru=104, Rh=104								
7	(Ag=108)	Cd=112	In=113	Sn=118	Sb=122	Te=125	J=127									
8	Cs=133	Ba=137	Ce=137	La=139	-	Di=145?	-									
9	(-)	-	-	-	-	-	-									
10	-	165	-	Er=170	-173	Ta=182	W=184	-							Pt=194, Os=195?	
11	(Au=196)	Hg=200	Tl=204	Pb=206	Bi=210			-							Ir=193, Au=196	

Рис.: Периодическая таблица Менделеева, XIX век

## Историческая справка — литература

- Трифонов Д.Н., Кривомазов А.Н., Лисневский Ю.И. Учение о периодичности и учение о радиоактивности (комментированная хронология важнейших событий). М., Атомиздат, 1974, 248 с.
- E. Scerri. The Periodic Table. Its Story and Its Significance. 2nd edition. New York, NY : Oxford University Press, 2019
- Бекман, И. Н. Атомная и ядерная физика: радиоактивность и ионизирующие излучения : учебник для вузов / И. Н. Бекман. — 2-е изд., испр. и доп. — Москва : Издательство Юрайт, 2022. — 493 с. — (Высшее образование). — ISBN 978-5-534-08692-8.

# Развитие учения о периодичности

Год	Автор	Проблема
1885	Ридберг	Атомные веса не могут рассматриваться в качестве независимой переменной
	Балмер	Формула для спектральных линий водорода
1886	Крукс	Атомные веса не одинаковы для всех атомов элемента, а существует распределение
1888		
1890	Ридберг	Обобщение формулы Бальмера на разные элементы
1895	Рентген	Открытие X-лучей
	Стрэтт, Рамзай	Аргон — новая составляющая часть атмосферы
1896	Беккерель	Радиоактивность урановых соединений и металлического урана
1897	Томсон	Катодные лучи — носитель отрицательного заряда для всех веществ, в 1800 раз легче водорода
	Ридберг	Атомный вес элементов $M = N + D$ , $N$ — целое, $D$ — малая периодическая функция

# Исследования атома и ядра

Год	Автор	Открытие
1913	Дж.Дж.Томсон А.Ван-ден-Брук	Открытие изотопов неона с массой 20 и 22 <b>Порядковый номер элемента в Периодической системе равен заряду ядра его атомов</b>
1914, 1921	Ф.Содди Н.Бор	Понятие изотопа у радиоактивных элементов Свойства элементов периодической системы
1914	Г.Мозли	суть функции зарядов ядер их атомов Зависимость частоты характеристического излучения от порядкового номера элементов
1916	У.Д.Харкинс	<b>Правило большей распространенности элементов с четными порядковыми номерами</b>
1918	А.У.Стюарт	Открытие изобар
1919	Э.Резерфорд	Открытие протона; доказательство наличия в ядрах элементов протонов; первая искусственная ядерная реакция
1921	Ф.Астон	<b>212 природных изотопов различных элементов;</b> <b>Массы изотопов — целые числа</b>

# Накопление данных об изотопах на Земле — до ядерных проектов

## НАКОПЛЕНИЕ ДАННЫХ ОБ ИЗОТОПАХ ЭЛЕМЕНТОВ

# Накопление данных об изотопах на Земле — до ядерных проектов

1919 Астон и Демпстер — создание масс-спектрометра (спектрометра)

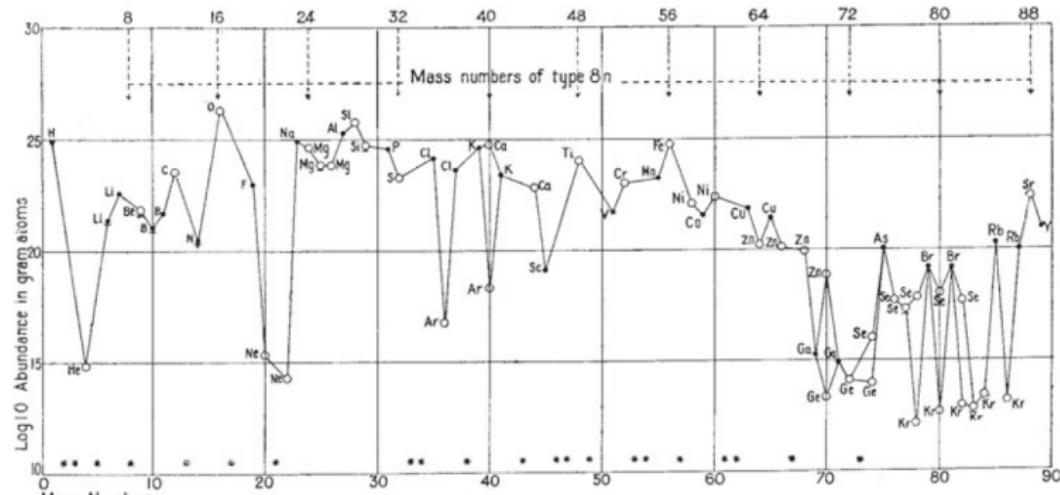
Астон — 212 изотопов

К 1935 году была составлена почти полная таблица изотопных составов всех известных к тому времени химических элементов.

Примерно к 1940 изотопный анализ был осуществлен для всех существующих на Земле элементов.

к 1950 были выявлены и идентифицированы практически все стабильные и долгоживущие радиоактивные изотопы природных элементов.

# Распространенность изотопов. Астон — 1924



Abundances of the nuclides by mass from Aston (1924).

# Таблица элементов и изотопов Астона-Демстера — 1925

Table of Elements and Isotopes \*.

Element.	Atomic number.	Atomic weight.	Minimum number of isotopes.	Mass-numbers of isotopes in order of intensity.	Element.	Atomic number.	Atomic weight.	Minimum number of isotopes.	Mass-numbers of isotopes in order of intensity.
H .....	1	1.008	1	1	Zn .....	30	65.38	4	64, 66, 68, 70
He.....	2	4.00	1	4	Ga.....	31	69.72	2	69, 71
Li .....	3	6.94	2	7, 6	Ge.....	32	72.38	3	74, 72, 70
Be .....	4	9.02	1	9	As .....	33	74.96	1	75
B .....	5	10.82	2	11, 10	Se .....	34	79.2	6	80, 78, 76, 82, 77, 74
C .....	6	12.00	1	12	Br .....	35	79.92	2	79, 81
N .....	7	14.01	1	14	Kr .....	36	82.92	6	84, 86, 82, 83, 80, 78
O .....	8	16.00	1	16	Rb .....	37	85.44	2	85, 87
F .....	9	19.00	1	19	Sr .....	38	87.63	2	88, 86
Ne .....	10	20.20	2	20, 22	Y .....	39	88.9	1	89
Na .....	11	23.00	1	23	Zr .....	40	(91)	3 (4)	90, 94, 92, (96)
Mg .....	12	24.32	3	24, 25, 26	Ag .....	47	107.88	2	107, 109
Al .....	13	26.96	1	27	Cd .....	48	112.41	6	114, 112, 110, 113, 111, 116
Si .....	14	28.06	3	28, 29, 30	In .....	49	114.8	1	115
P .....	15	31.02	1	31	Sn .....	50	118.70	7 (8)	120, 118, 166, 124, 119, 117, 122, (121)
S .....	16	32.06	1	32	Sb .....	51	121.77	2	121, 123
Cl .....	17	35.46	2	35, 37	Te .....	52	127.5	3	128, 130, 126
A .....	18	39.88	2	40, 36	I .....	53	126.92	1	127
K .....	19	39.10	2	39, 41	X .....	54	130.2	7 (9)	129, 132, 131, 134, 136, 128, 130, (126), (124)
Ca .....	20	40.07	2	40, 44	Os .....	55	132.81	1	133
Sc .....	21	45.1	1	45	Ba .....	56	137.37	(1)	138
Ti .....	22	48.1	1	48	La .....	57	138.91	1	139
V .....	23	51.0	1	51	Ce .....	58	140.25	2	140, 142
Cr .....	24	52.0	1	52	Pr .....	59	140.92	1	141
Mn .....	25	54.03	1	55	Nd .....	60	144.27	3 (4)	142, 144, 146, (145)
Fe .....	26	55.84	2	56, 54	Hg .....	80	200.6	(6)	(107), 202, 204, 198, 199, 200
Co .....	27	58.97	1	59	Bi .....	83	209.00	1	209
Ni .....	28	58.68	2	58, 60					
Cu .....	29	63.57	2	63, 65					

\* Including Dempster's results.

Ядерные проекты — изучение деления атомов, ядер и радиоактивных нуклидов

- Количественная теория атомного ядра
- Технологии разделения и производства изотопов
- Детальное изучение свойств ядер, элементарных частиц и реакций на реакторах и ускорителях
- Численные методы расчёта атомов — квантовая химия
- Численные методы расчёта ядерных реакций ( $10^4$  уравнений)

# Вторая половина XX в. — накопление данных об изотопах на Земле и во Вселенной

## На Земле

- Науки о Земле
- Науки о живом

С началом космической эры — изучение изотопов атмосферы Земли и Солнечной системы, космоса

- Солнечная система
- Космос

# ИЗОТОПЫ. ПРОИСХОЖДЕНИЕ и СВОЙСТВА.

ПРОИСХОЖДЕНИЕ и СВОЙСТВА ИЗОТОПОВ.

НЕКОТОРЫЕ СЛЕДСТВИЯ ОСОБЕННОСТИ  
СТРОЕНИЯ АТОМНЫХ ЯДЕР

# Атомное ядро. Взаимодействия нуклонов

## Атомное ядро

- Нуклоны
- Кварки
- Глюоны

## Взаимодействия нуклонов

- Сильные
- Слабые
- Электромагнитные

# Протоны и нейтроны

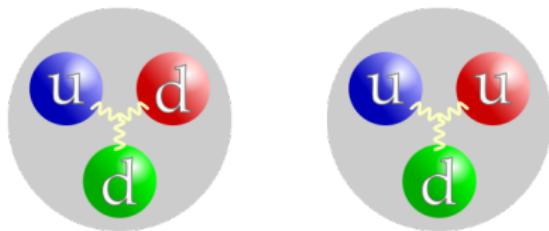


Рис.: Кварковая структура нейтрона и протона

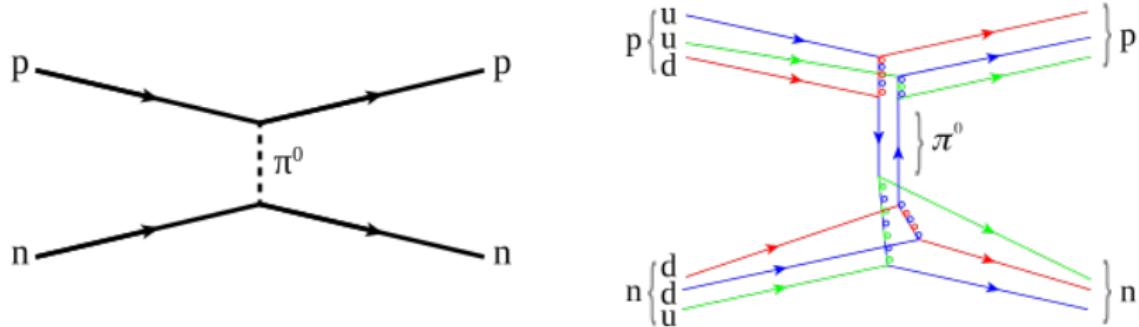


Рис.: Рассеяние нейтрона и протона с обменом  $\pi$ -мезоном

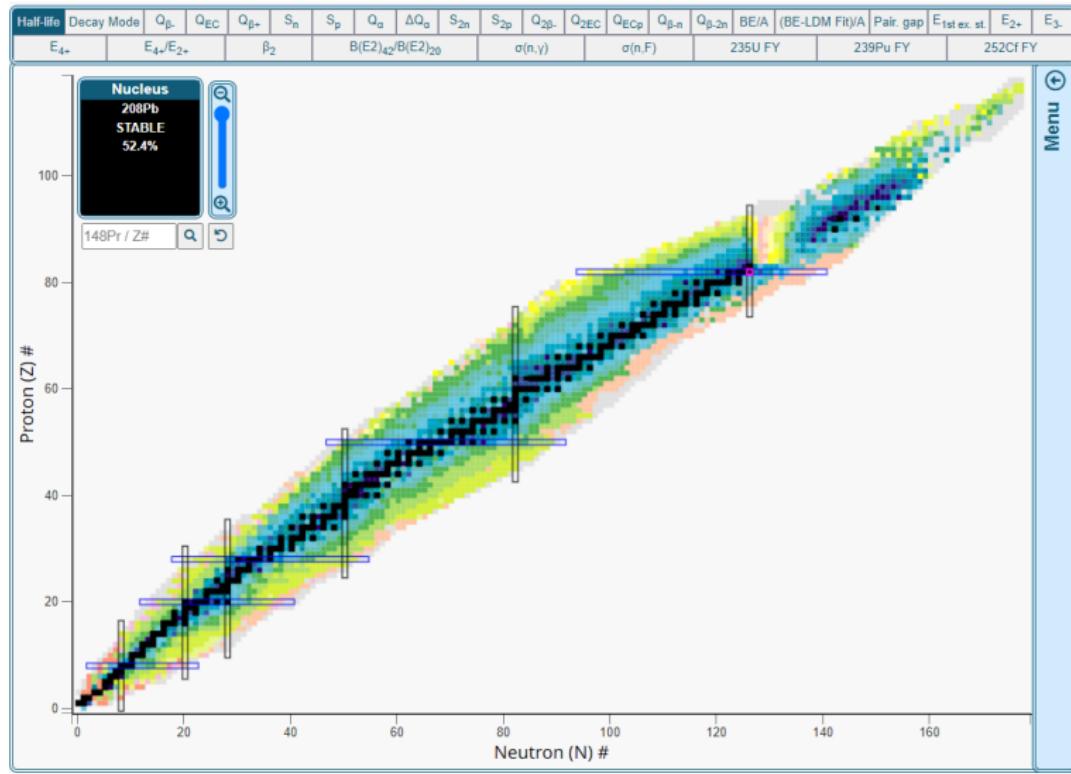
# «Изотопный океан»

Изотопы элементов в природе :

«Изотопный океан» и

дорожка стабильности

# $N-Z$ диаграмма, период полураспада



# Модели ядра

## Модели ядра

- Капельная
- Оболочечная
- Обобщенная

# Капельная модель

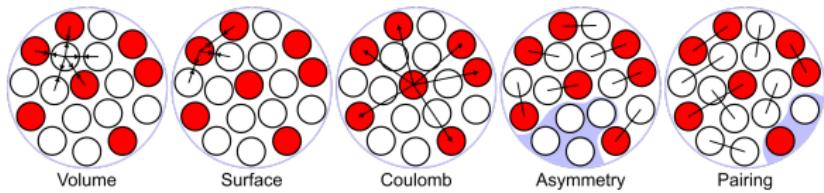
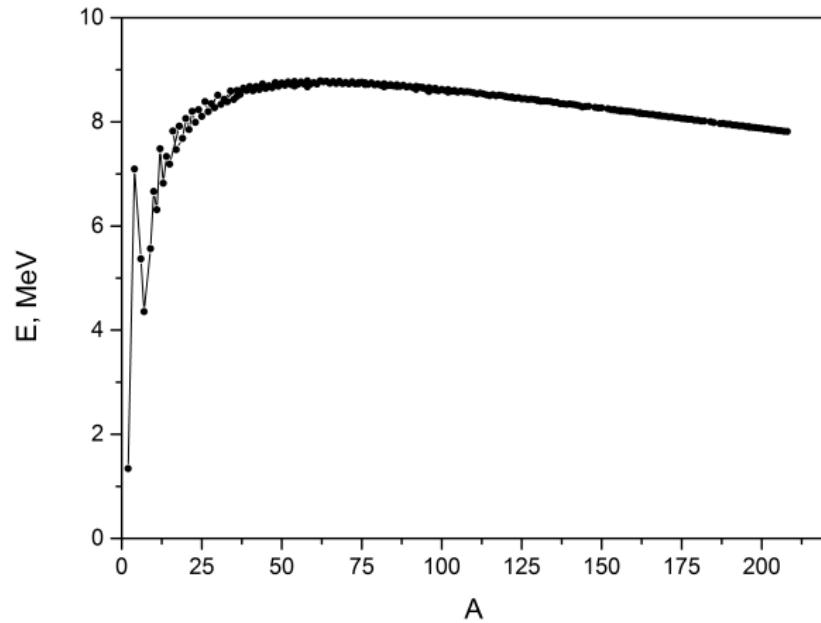


Рис.: Рисунок, иллюстрирующий ядро как каплю несжимаемой жидкости

# Удельная энергия связи

Удельная энергия связи ядра, рассчитанная по формуле Вейцзеккера



# Оболочечная модель

Число нуклонов на ядерных оболочках равно соответственно

$$2 = 2, \quad (1)$$

$$8 = 2 + 6, \quad (2)$$

$$20 = 2 + 6 + 12, \quad (3)$$

$$28 = 2 + 6 + 12 + 8, \quad (4)$$

$$50 = 2 + 6 + 12 + 8 + 22 \quad (5)$$

$$82 = 2 + 6 + 12 + 8 + 22 + 32, \quad (6)$$

$$126 = 2 + 6 + 12 + 8 + 22 + 32 + 44, \quad (7)$$

$$184 = 2 + 6 + 12 + 8 + 22 + 32 + 44 + 58. \quad (8)$$

# Оболочечная модель

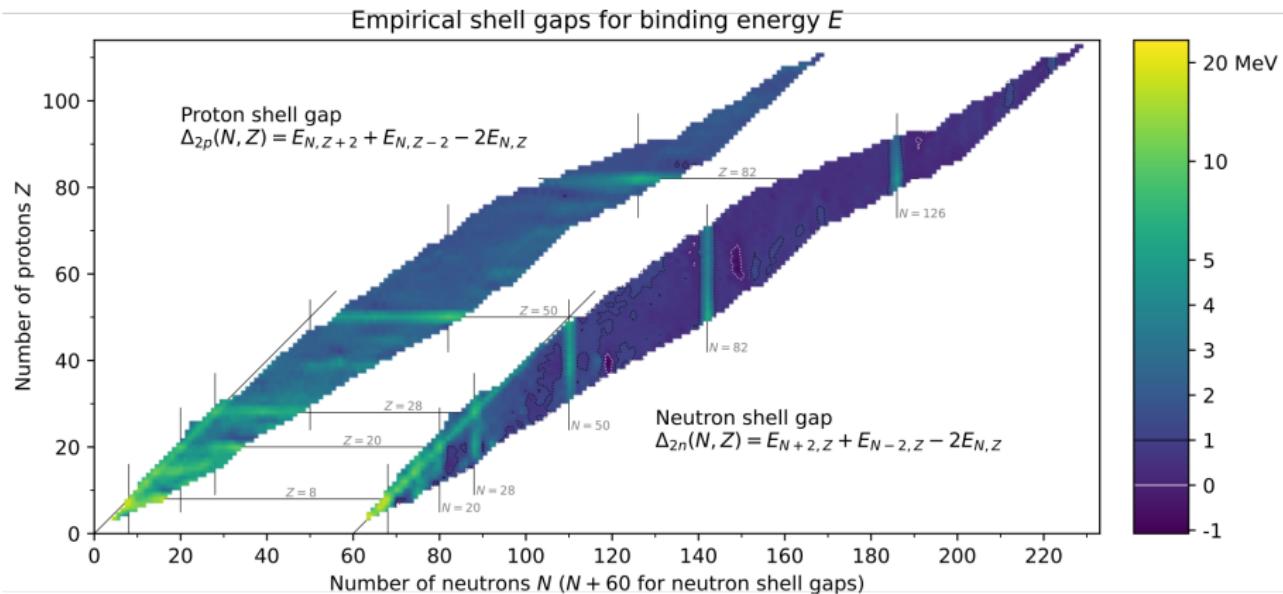


Рис.: Эмпирические протонные и нейтронные уровни оболочек, полученные из наблюдаемых энергий связи

# Изобары, изотопы

Атомные ядра, содержащие одинаковое число протонов и различное число нейтронов (то есть отличаются по массе, но не по заряду) называют *изотопы*. Существуют как устойчивые (стабильные), так и радиоактивные изотопы.

Ядра с различным числом протонов и нейтронов, но с одинаковым суммарным числом нуклонов называют *изобарами*.

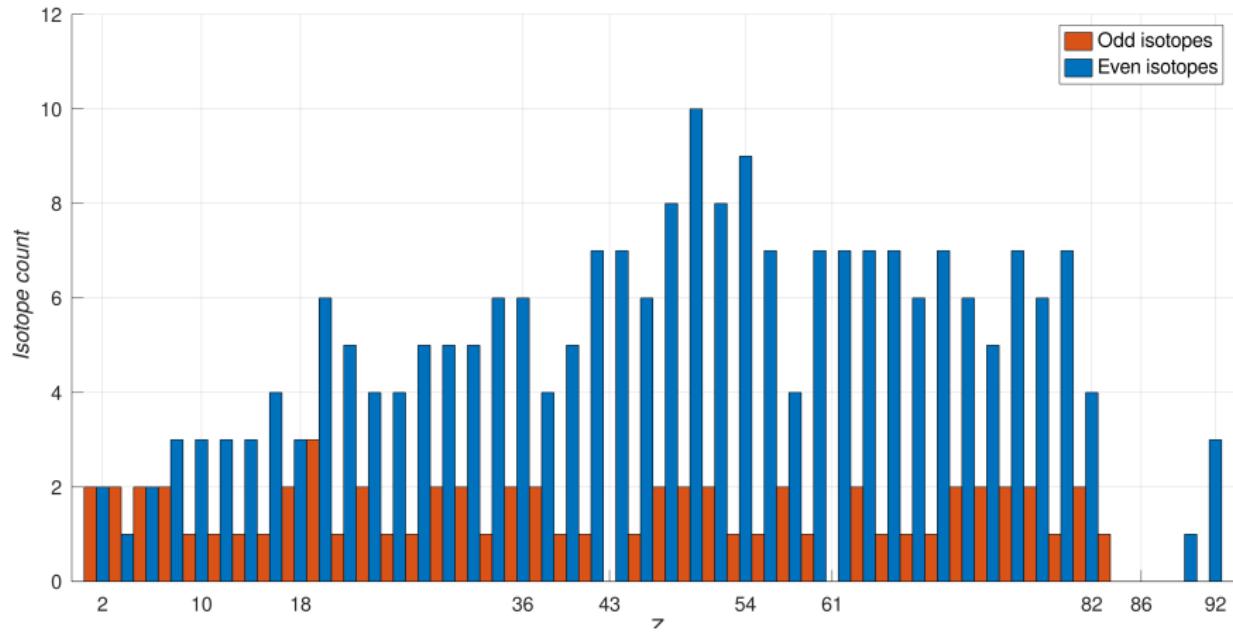
Также, в ядерной физике применяется понятие *изотоны* для обозначения ядер с одинаковым числом нейтронов и разным числом протонов.

# Распределение естественных изотопов по чётности

Число изотопов	N	Z	Примеры Табл. ??
166	чётное	чётное	
55	чётное	нечётное	1 изотоп — $_9F^{19} \dots _{83}Bi^{109}$
47	нечётное	чётное	2 изотопа — $_1H^{1,2} \dots _{81}Tl^{203,205}$
5	нечётное	нечётное	$_1H^2, _3Li^6, _5B^{10}, _7N^{14}, _{47}Ag^{109}$

# Число изотопов для химических элементов

H Li B N F Na Al P Cl K Sc V Mn Co Cu Ga As Br Rb Y Nb Ic Rh Ag In Sb I Cs La Pr Pm Eu Tb Ho Tm Lu Ta Re Ir Au Ti Bi At Fr Ac Pa Np He Be C O Ne Mg Si S Ar Ca Ti Cr Fe Ni Zn Ge Se Kr Sr Zr Mo Ru Pd Cd Sn Te Xe Ba Ce Nd Sm Gd Dy Er Yb Hf W Os Pt Hg Pb Po Rn Ra Th U



# Распады ядер

Распады ядер = Превращения

- Электронный (бета-минус) распад (превращение нейтрона в протон)
- Позитронный (бета-плюс) распад (превращение протона в нейтрон)
- Электронный захват
- Альфа-распад
- Протонный и нейтронный распады

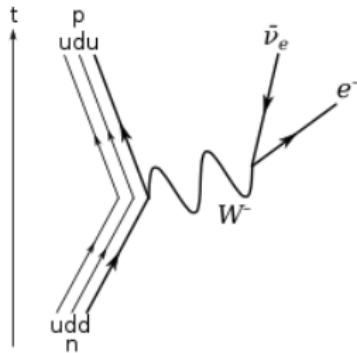
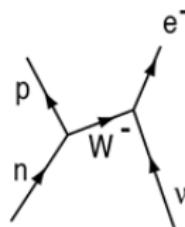
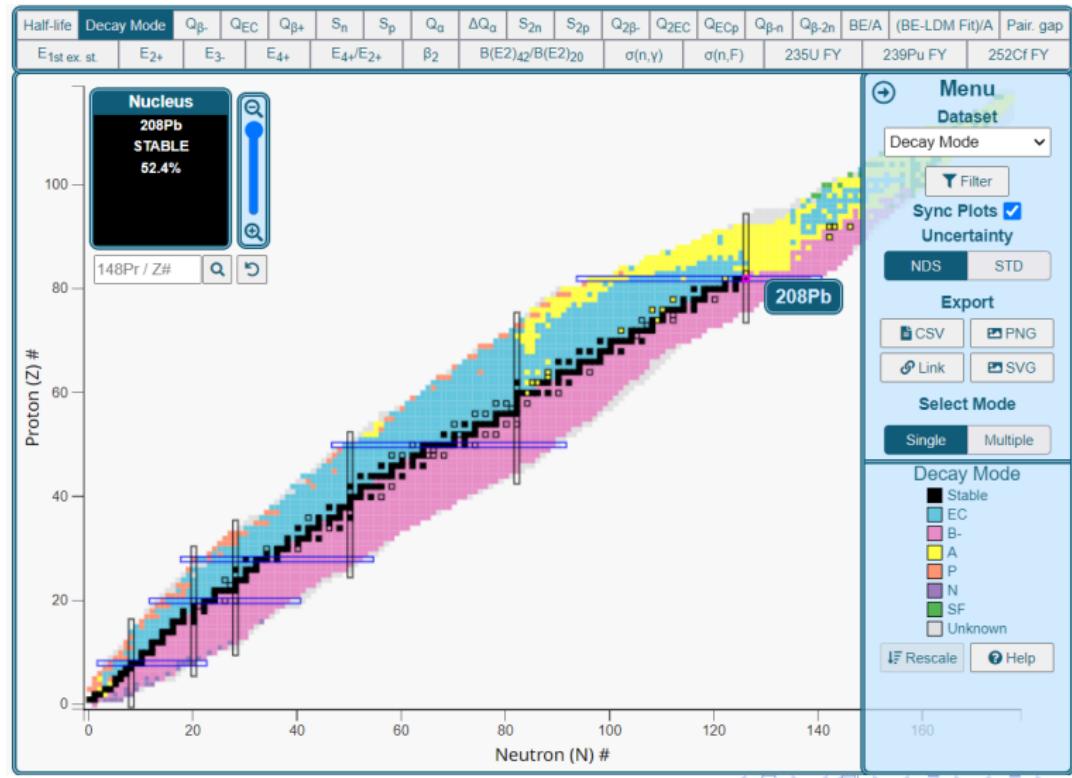


Рис. Диаграмма Фейнмана для бета-минус распада нейтрона

# $N-Z$ диаграмма, моды распадов

<https://www.nndc.bnl.gov/nudat3/>, моды распадов



# Стабильность атомных ядер в целом

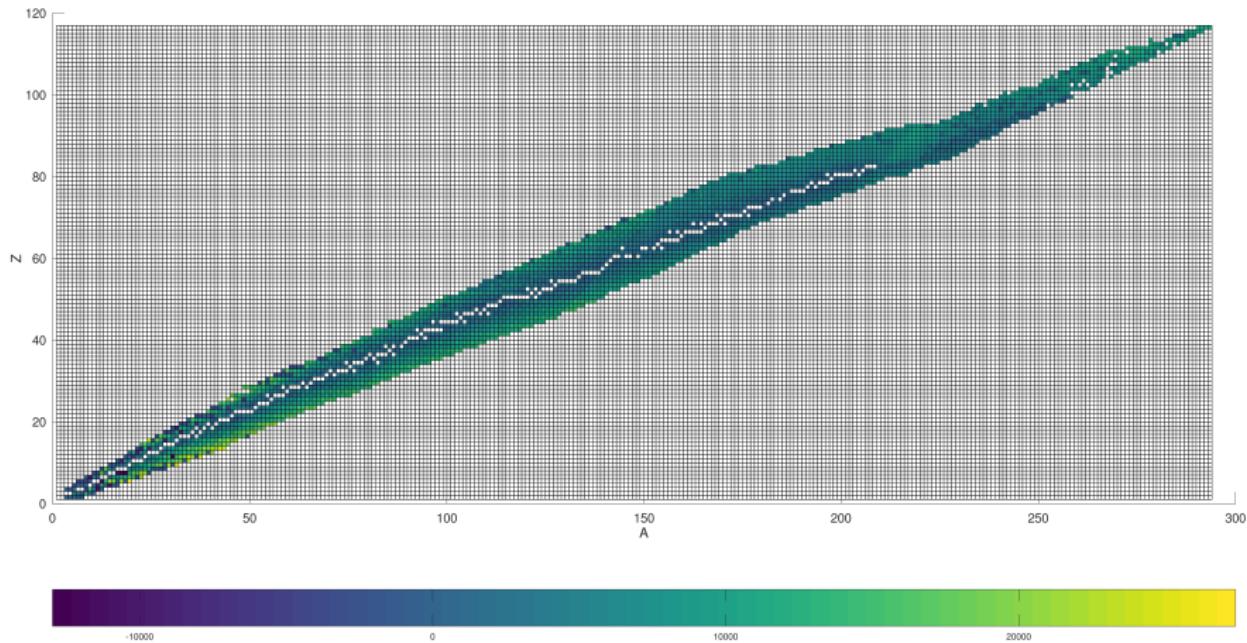


Рис.: График энергии всех видов распада

# протонные и нейтронные распады

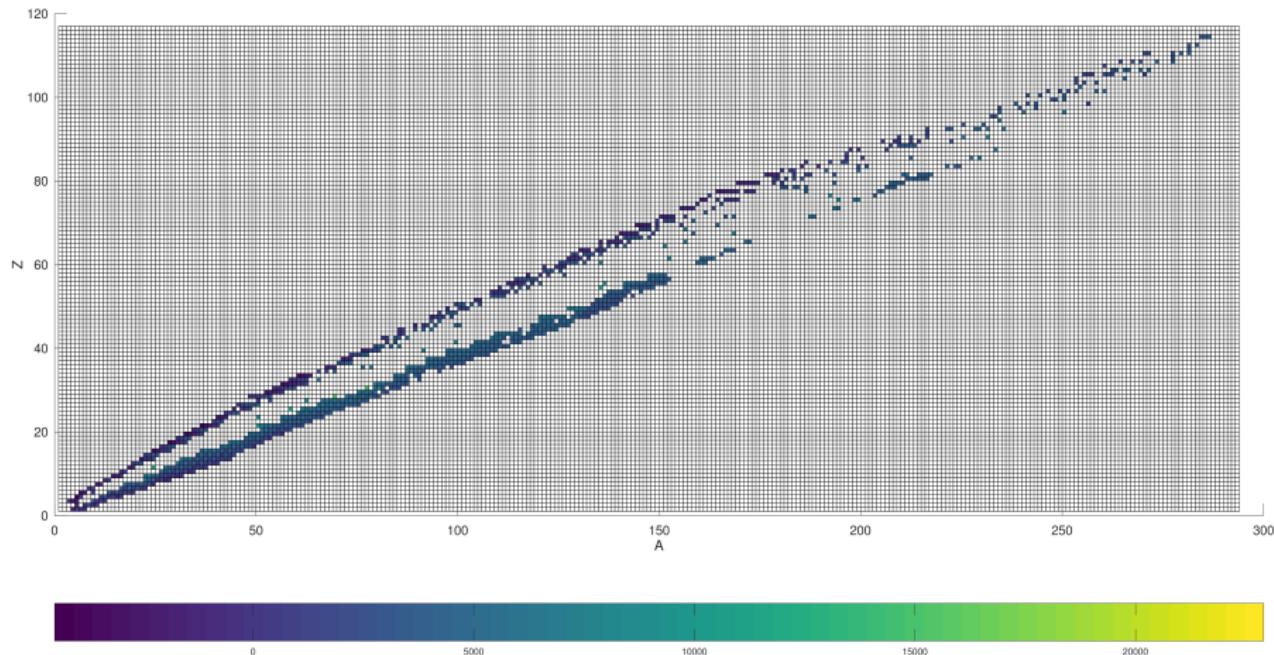


Рис.: График энергии протонных и нейтронных распадов

# Альфа-распад

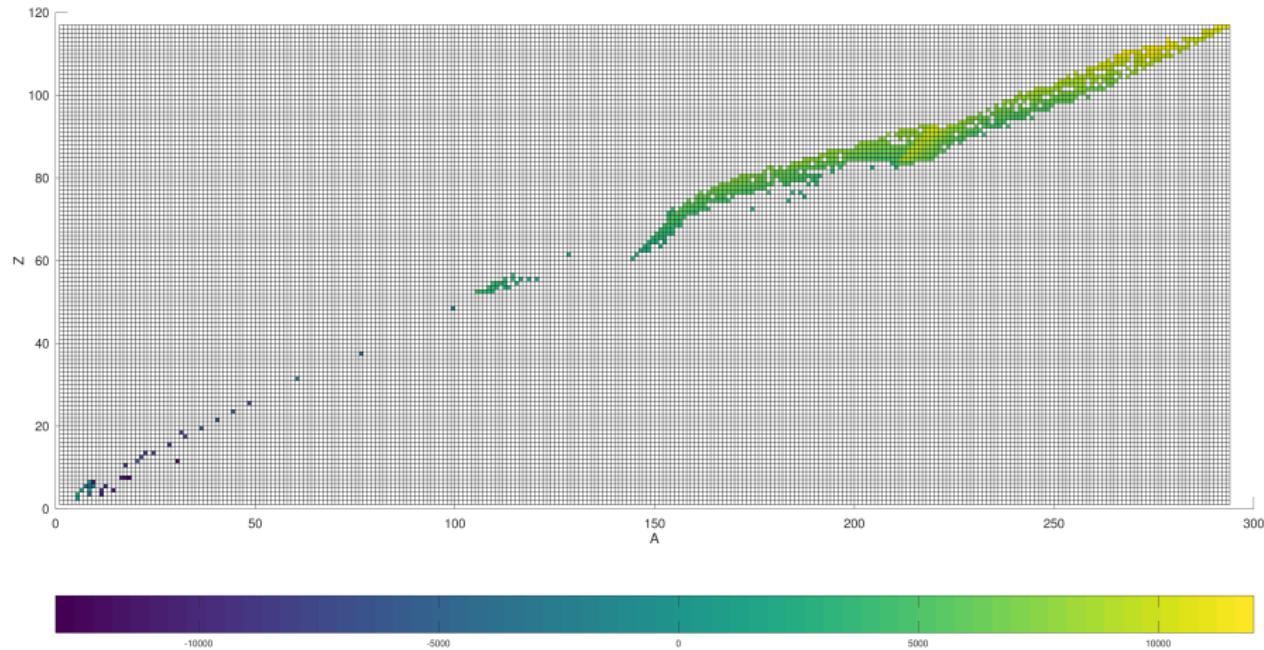


Рис.: График энергии альфа-распада

# Бета-распад и электронная конверсия

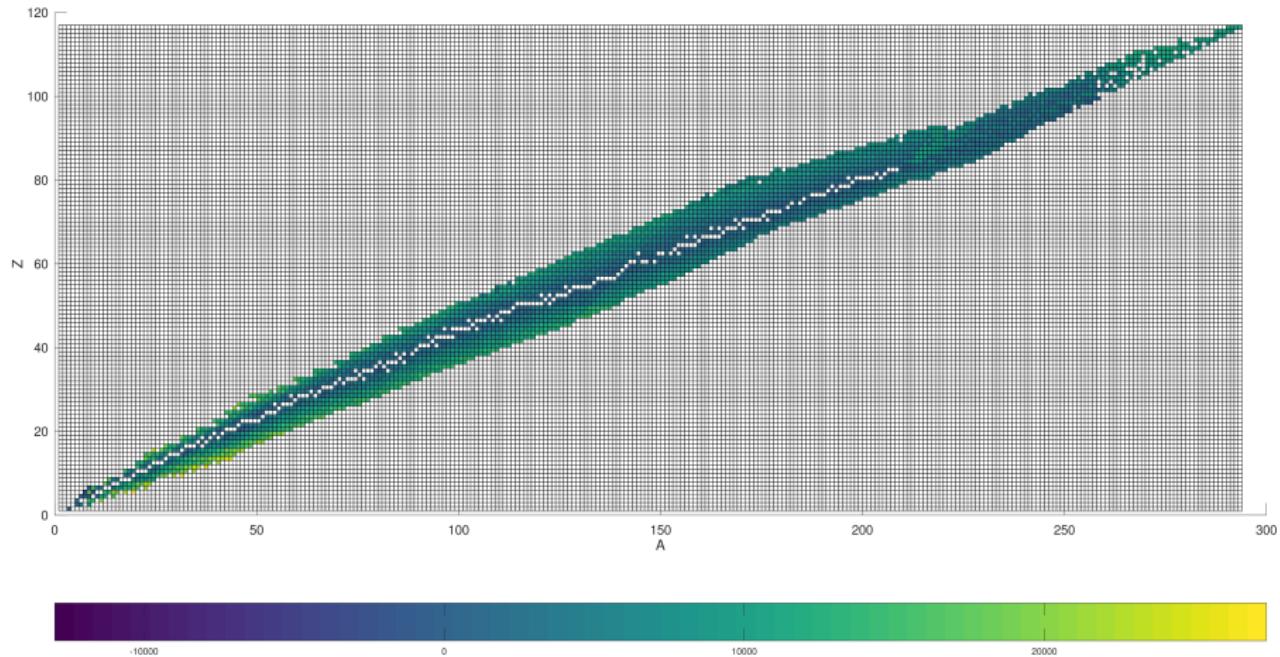


Рис.: График энергии бета-распада и электронной конверсии

# ИЗОТОПЫ. ПРОИСХОЖДЕНИЕ.

## ЯДЕРНЫЙ НУКЛЕОСИНТЕЗ

### Литература

- В.П. Чечев, А.В. Иванчик, Д.А. Варшалович «Синтез элементов во Вселенной: От Большого взрыва до наших дней». 2020. 304 с.  
ISBN 978-5-9710-7626-1.
- Б.С. Ишханов, И.М. Капитонов, И.А. Тутынь. Нуклеосинтез во вселенной. М., Изд-во Московского университета. 1998.  
<http://nuclphys.sinp.msu.ru/nuclsynt/index.html>
- Бедняков В. А. О происхождении химических элементов. Э. Ч. А. Я., Том 33 (2002), Часть 4 стр.914-963.

# Происхождение элементов



Рис.: Происхождение элементов

<https://en.wikipedia.org/wiki/Нуклеосинтез>

# Реакции, важные для нуклеосинтеза

Michael S. Smith. Nuclear data resources and initiatives for nuclear astrophysics November 2023 Frontiers in Astronomy and Space Sciences 10  
DOI: 10.3389/fspas.2023.1243615

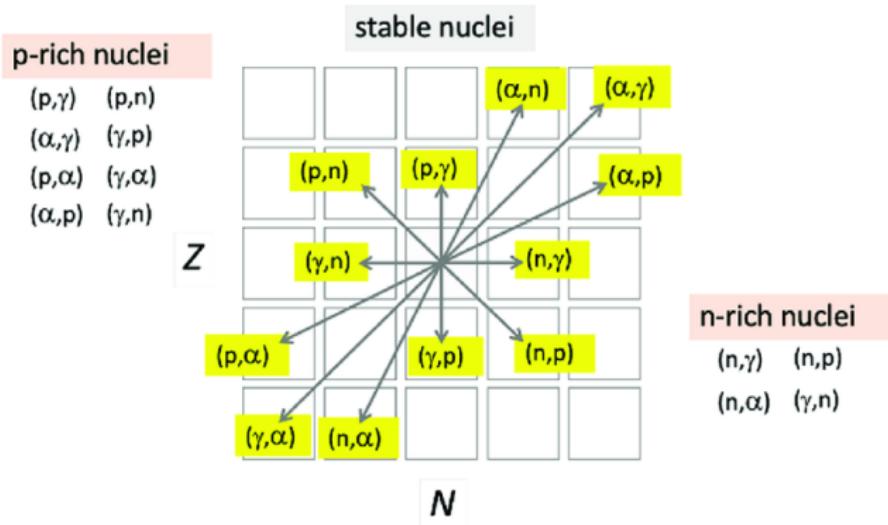
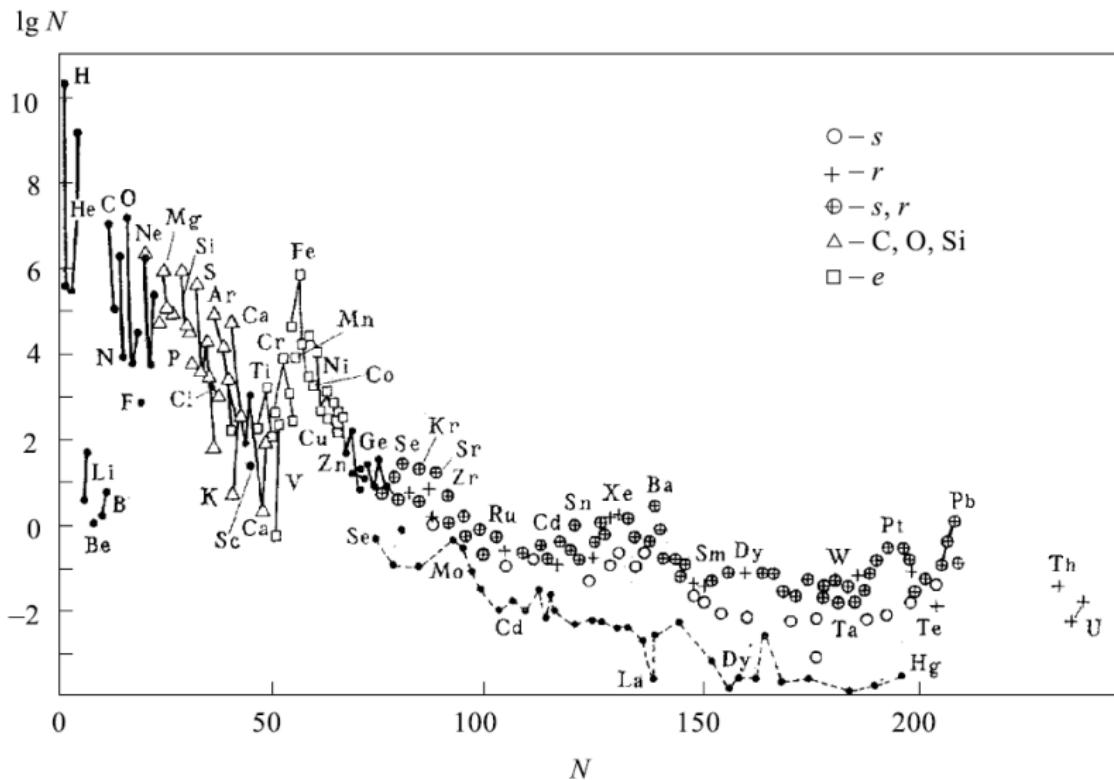


Рис.: Реакции, важные для нуклеосинтеза

# Относительная распространенность нуклидов

Бедняков В. А. О происхождении химических элементов . . .



# Схематическое изображение распространенности

Бедняков В. А. О происхождении химических элементов . . .

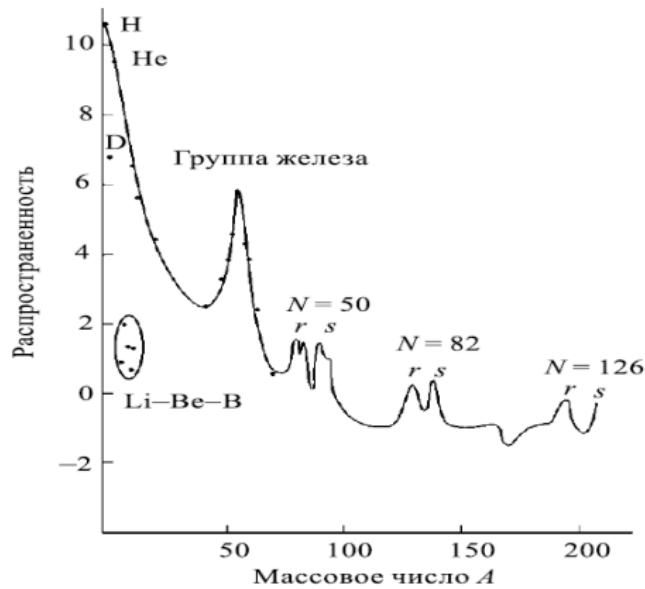
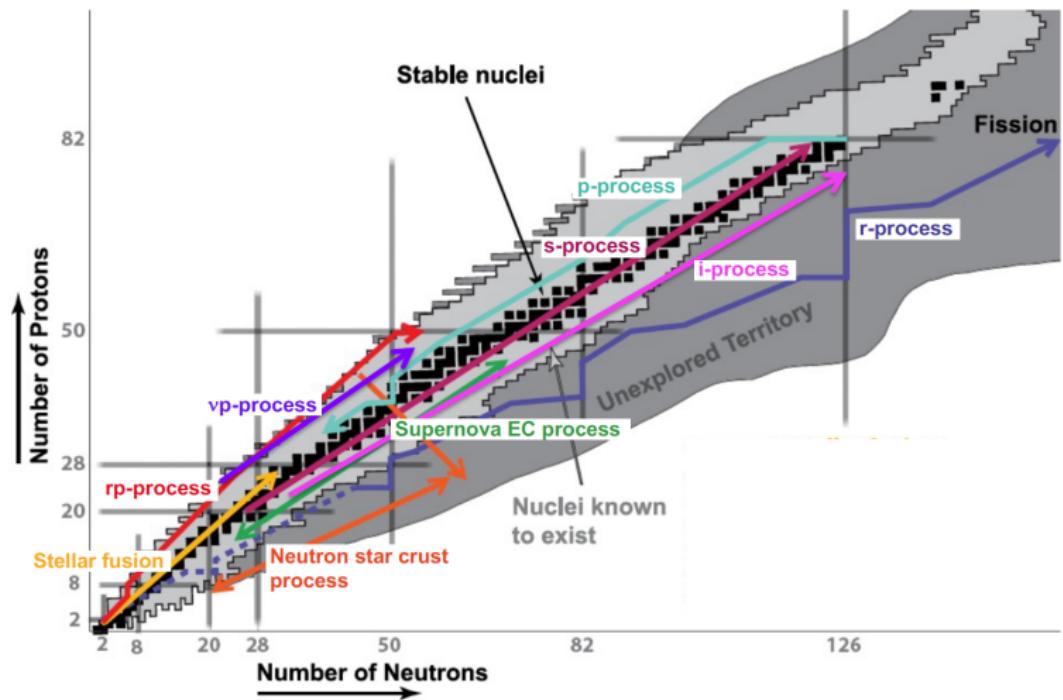


Рис.: Схематическое изображение распространенности нуклидов

# Иллюстрация хода нуклеосинтеза

H. Schatz, A.D.B. Reyes, A Best et al. Horizons: nuclear astrophysics in the 2020s and beyond. . . Vol 49, No 11, November 2022 pp.1-78. DOI:10.1088/1361-6471/ac8890



# Области $(n, \gamma)$ , $\beta^-$ , EC

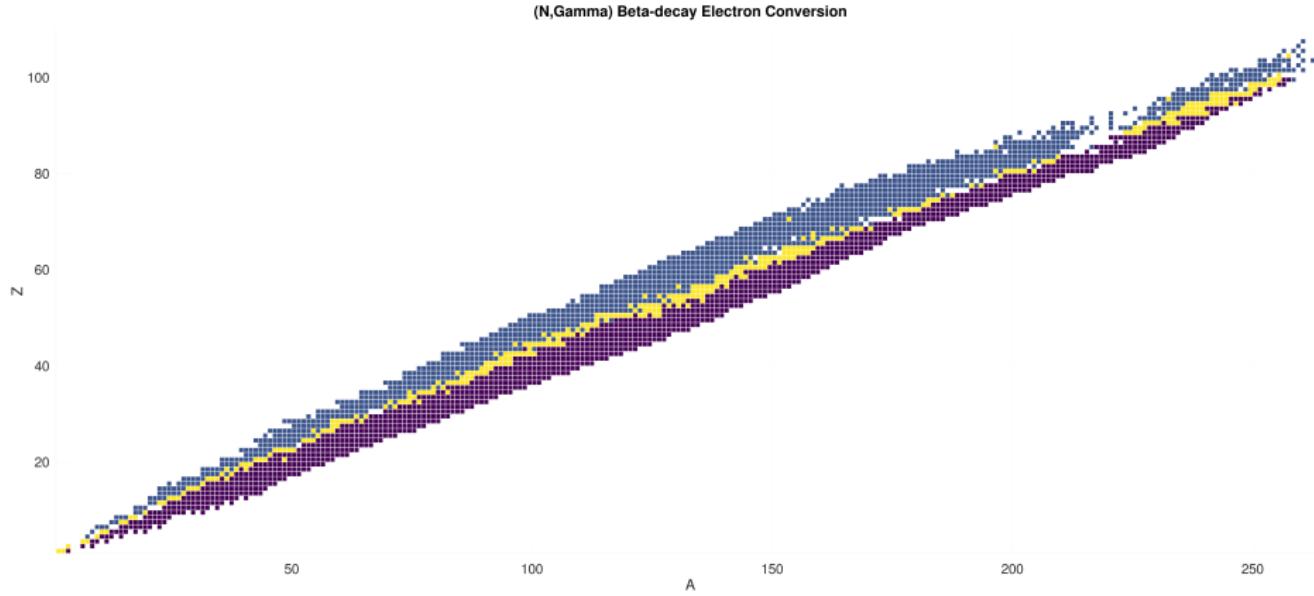


Рис.: Области  $(n, \gamma)$ ,  $\beta^-$ , EC

# Иллюстрация хода *s*- и *r*-процессов

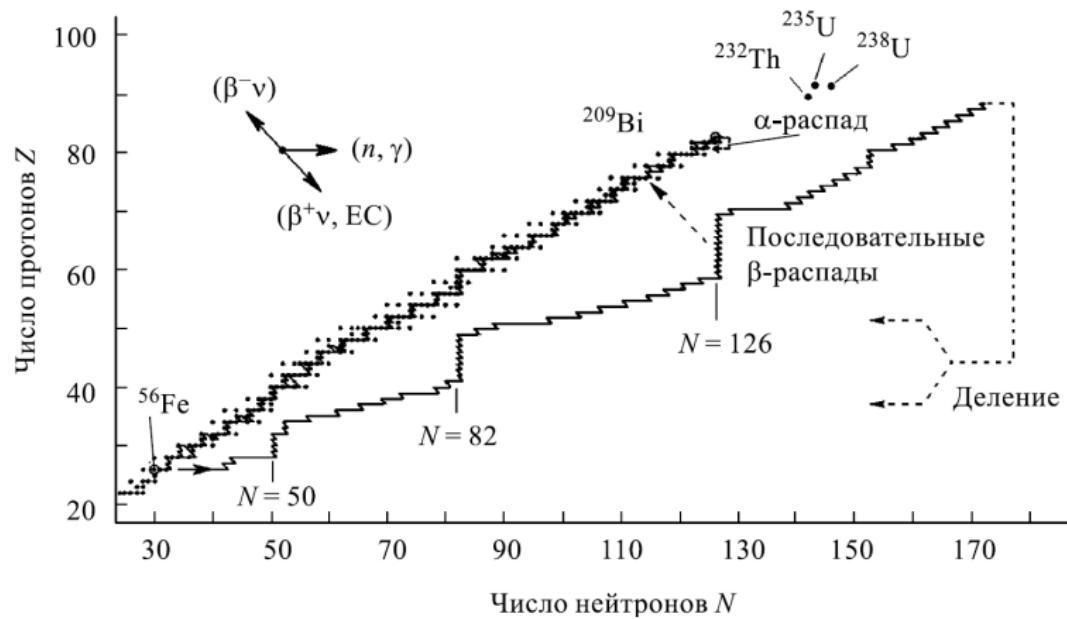


Рис.: Иллюстрация хода *s*- и *r*-процессов

# Сечения захвата тепловых нейтронов

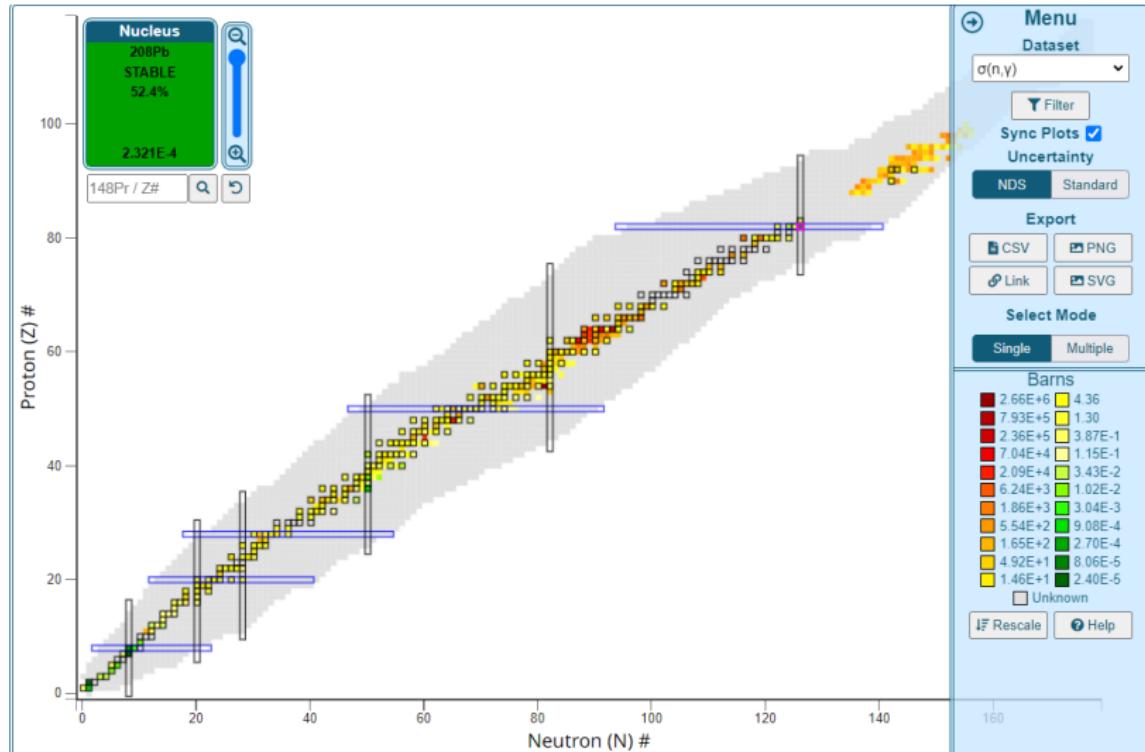
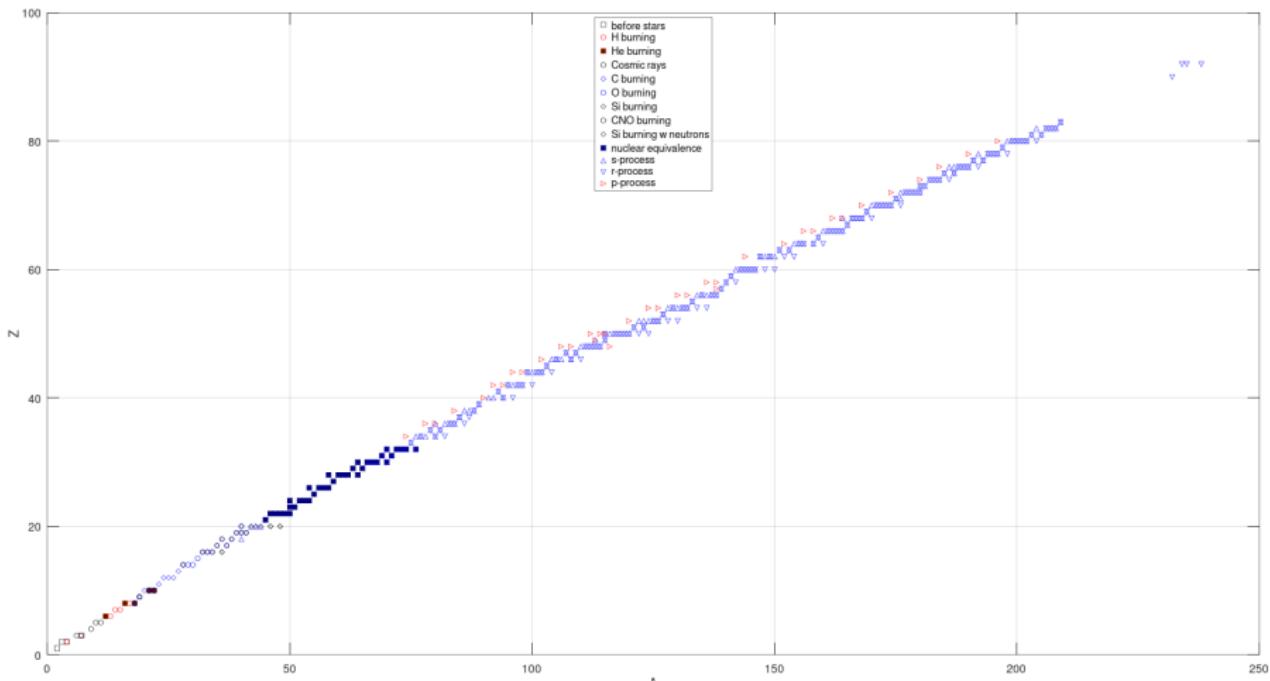


Рис.: Сечения захвата тепловых нейтронов

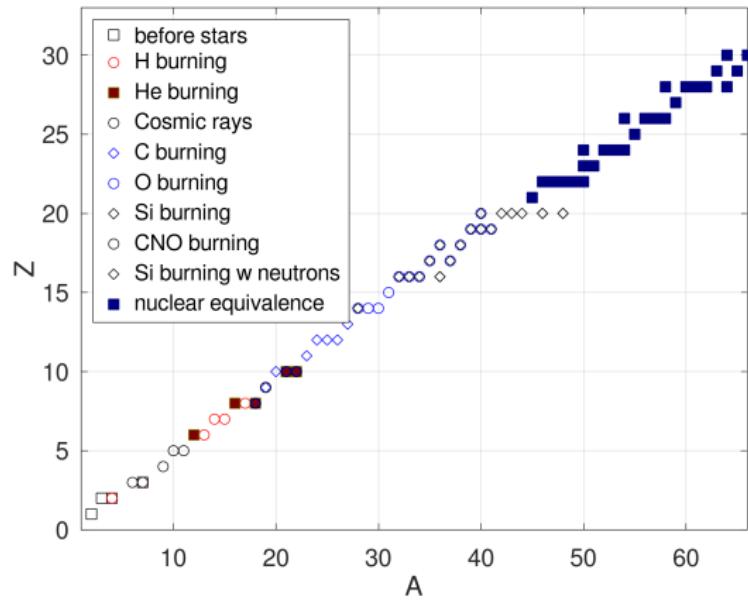
# Обозначения процессов нуклеосинтеза

U	—	космологический синтез до образования звёзд
H	—	горение водорода
CNO	—	горение водорода при высоких температурах (CNO-цикл)
He	—	взрывное горение гелия
C	—	взрывное горение углерода
O	—	взрывное горение кислорода
Si	—	взрывное горение кремния
NSi	—	обогащённое нейтронами горение кремния
E	—	статическое ядерное равновесие
s	—	s-процесс. Продукты медленного захвата нейтронов
r	—	r-процесс. Продукты быстрого захвата нейтронов
p	—	p-процесс. Процессы на обеднённой нейтронами стороне долины $\beta$ -стабильности
X	—	Дробление космическими лучами

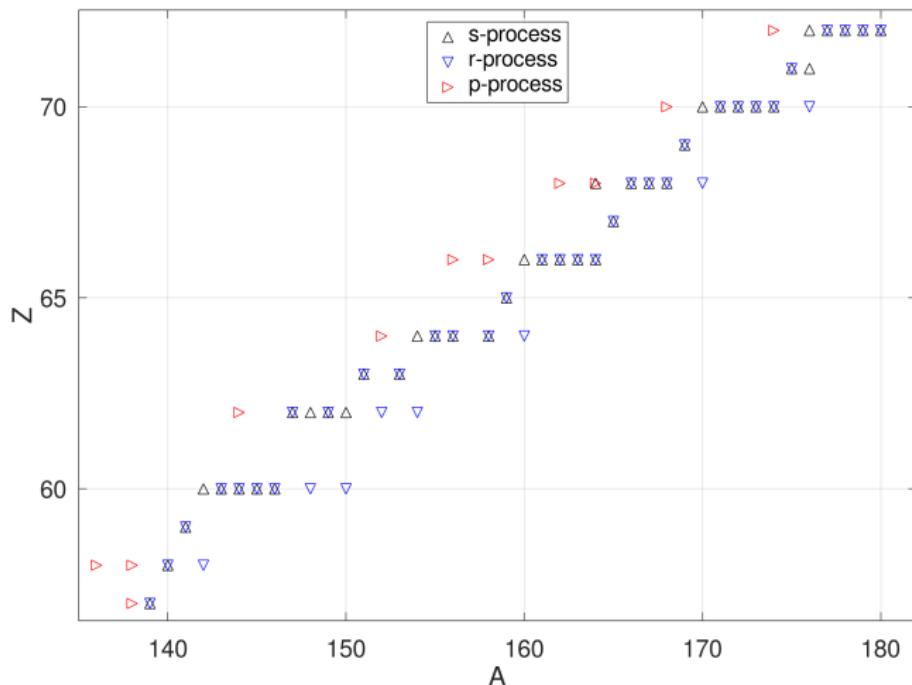
# Графики данных по нуклеосинтезу



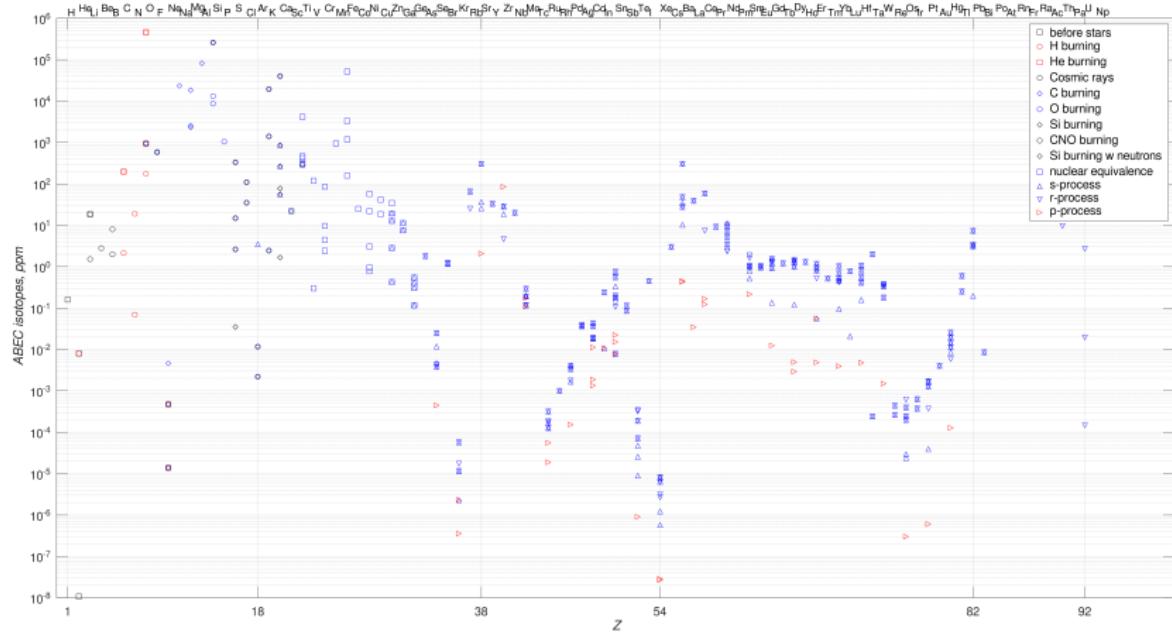
# Легкие элементы и группа стабильности



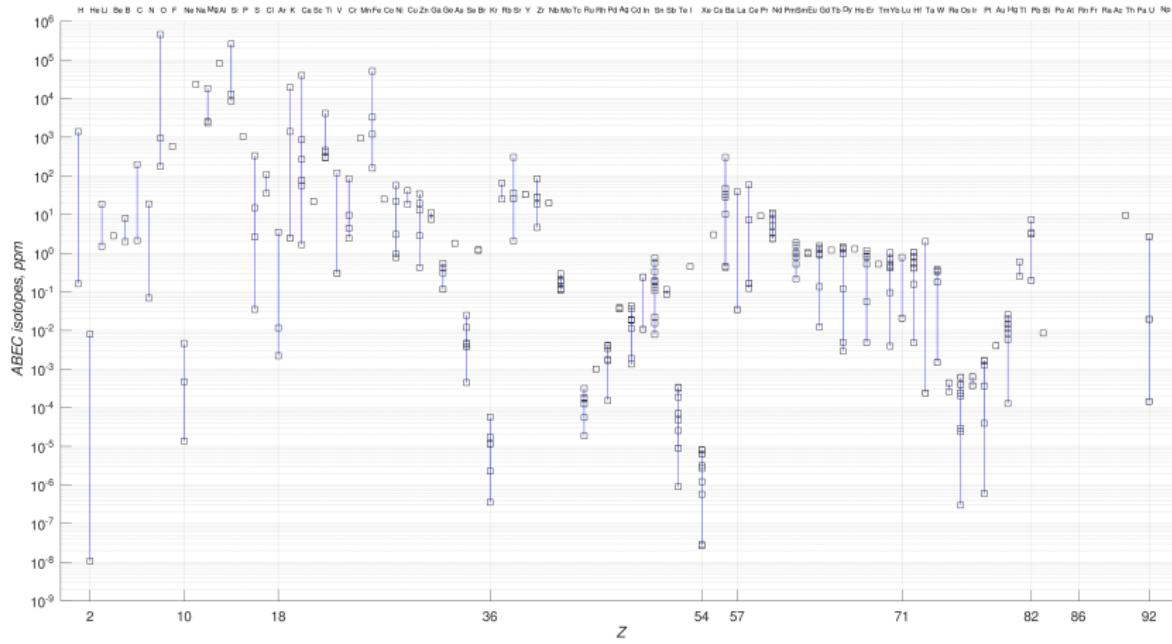
# Редкоземельные элементы



# Распространённость изотопов химических элементов в коре Земли — происхождение



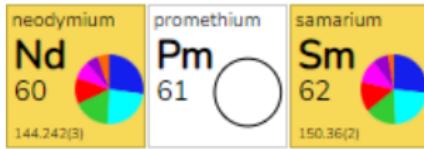
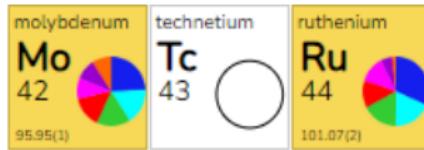
# Распространённость изотопов химических элементов в коре Земли — изотопы



# «Отсутствующие» элементы

В первой половине XX в. предложено эмпирическое правило Щукарева—Маттауха о невозможности одновременного существования стабильных изобар, заряды ядер которых отличаются на единицу.

На Земле очень мало технеция и прометия



# Случай технеция

По правилу Щукарева-Маттауха, так как молибден и рутений имеют стабильные изотопы с массовыми числами 92, 94, 95, 96, 97, 98, 100 и 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104, стабильный технеций (и его изотопы), не могут существовать.

97Ru 2.83 d $\varepsilon = 100.00\%$	98Ru STABLE 1.87%  $\varepsilon = 100.00\%$	99Ru STABLE 12.76%	100Ru STABLE 12.60%	101Ru STABLE 17.06%	102Ru STABLE 31.55%
96Tc 4.28 d $\varepsilon = 100.00\%$	97Tc 4.21E+6 y $\varepsilon = 100.00\%$	98Tc 4.2E+6 y $\beta^- = 100.00\%$	99Tc 2.111E+5 y $\beta^- = 100.00\%$	100Tc 15.46 s $\beta^- = 100.00\%$ $\varepsilon = 2.6E-3\%$	101Tc 14.02 min $\beta^- = 100.00\%$
95Mo STABLE 15.84%	96Mo STABLE 16.67%	97Mo STABLE 9.60%	98Mo STABLE 24.39%  $\beta^- = 100.00\%$	99Mo 65.976 h $\beta^- = 100.00\%$	100Mo 7.3E+18 y 9.82% $2\beta^- = 100.00\%$

# Случай прометия

Для всех изотопов технеция положительны энергии как  $Q_\beta$  бета-распада, так и электронной конверсии  $Q_{EC}$ . В то же время у неодима и самария есть стабильные изотопы в диапазоне  $A$  от 142 до 150.

<b>144Sm STABLE 3.07%</b>	145Sm 340 d $\epsilon = 100.00\%$	<b>146Sm 10.3E+7 y <math>\alpha = 100.00\%</math></b>	<b>147Sm 1.060E11 y 14.99% <math>\alpha = 100.00\%</math></b>	<b>148Sm 7E+15 y 11.24% <math>\alpha = 100.00\%</math></b>	<b>149Sm STABLE 13.82%</b>	<b>150Sm STABLE 7.38%</b>	<b>151Sm 90 y <math>\beta^- = 100.00\%</math></b>	<b>152Sm STABLE 26.75%</b>
143Pm 265 d $\epsilon = 100.00\%$	144Pm 363 d $\epsilon = 100.00\%$	145Pm 17.7 y $\epsilon = 100.00\%$ $\alpha 2.8E-7\%$	146Pm 5.53 y $\epsilon = 65.70\%$ $\beta^- = 34.30\%$	147Pm 2.6234 y $\beta^- = 100.00\%$	148Pm 5.368 d $\beta^- = 100.00\%$	149Pm 53.08 h $\beta^- = 100.00\%$	150Pm 2.698 h $\beta^- = 100.00\%$	151Pm 28.40 h $\beta^- = 100.00\%$
<b>142Nd STABLE 27.152%</b>	<b>143Nd STABLE 12.174%</b>	<b>144Nd 2.29E+15 y 23.798% <math>\alpha = 100.00\%</math></b>	<b>145Nd STABLE 8.293%</b>	<b>146Nd STABLE 17.189%</b>	<b>147Nd 10.98 d <math>\beta^- = 100.00\%</math></b>	<b>148Nd STABLE 5.756%</b>	<b>149Nd 1.728 h <math>\beta^- = 100.00\%</math></b>	<b>150Nd 0.91E19 y 5.638% <math>2\beta^-?</math></b>

# Случай хлора

Ещё в XIX веке было известно, что атомная масса хлора заметно отличается от целочисленной. В частности, в аннотации пионерской публикации Д.И. Менделеева 1869 г. «Система химических элементов согласно их атомным весам и химическим свойствам» был указан атомный вес, равный 35.5, что никак нельзя объяснить неточностью измерений.



# Случай хлора

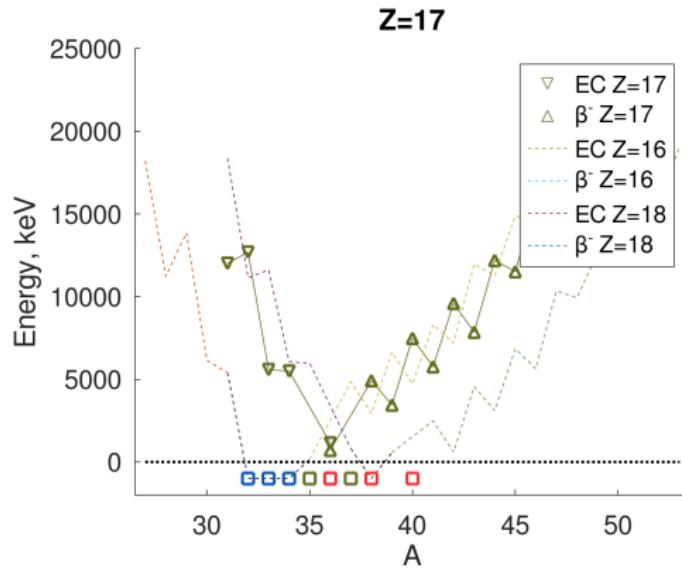


Рис.: Графики энергий бета-распада и электронной конверсии для изотопов Cl, S и Ar

Таким образом, изотоп  $Cl^{36}$  переходит путём бета-распада в изотоп  $Ar^{36}$  или путём электронного захвата в изотоп  $S^{36}$ .

# Случай олова

Три и более изотопа имеют почти все изотопы с чётным числом нуклонов.

Особенно большое количество изотопов имеют элементы Pd, Cd, Sn, Te, Xe, Ba с электрическим зарядом 46, 48, 50, 52, 54, 56: от 6 до 10.

Олово — абсолютный рекордсмен по числу стабильных изотопов. Их всего 10!

113Sb	114Sb	115Sb	116Sb	117Sb	118Sb	119Sb	120Sb	<b>121Sb</b>	122Sb	123Sb	124Sb	125Sb
<b>112Sn</b>	113Sn	114Sn	115Sn	116Sn	117Sn	118Sn	119Sn	<b>120Sn</b>	121Sn	<b>122Sn</b>	123Sn	124Sn
111In	112In	<b>113In</b>	114In	<b>115In</b>	116In	117In	118In	119In	120In	121In	122In	123In

# Случай олова

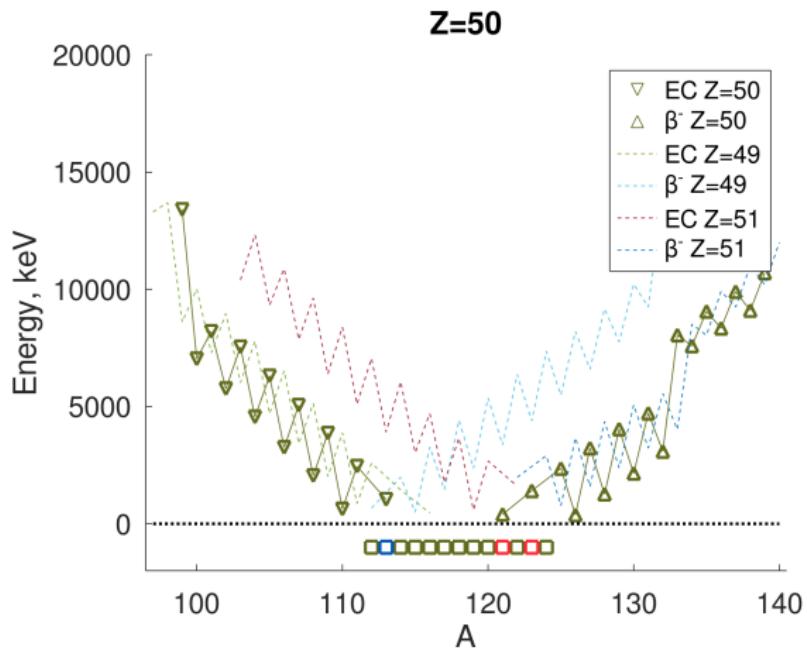


Рис.: Графики энергий бета-распада и электронной конверсии для изотопов Sn, In и Sb

# Примеры нуклеосинтеза, отличного от солнечной системы

- Карбоновые (углеродные) звёзды
- Технециевые звёзды

# Различие между Солнцем и планетами

на Земле присутствуют элементы-потомки весьма разных предков, так что элементный состав Земли, во-первых богаче, чем продукция нуклеосинтеза Солнца, поскольку Солнечная система — результат взрыва *сверхновой звезды*. Во-вторых, между планетами и другими объектами Солнечной системы могут быть различия в распространённости элементов и их изотопном составе.



# IUPAC и CIAAW

Накопление данных, поддержка табличных данных по изотопам в природе

## Организации

- Международный союз теоретической и прикладной химии IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry)
- Комиссия по изотопному и атомному весу (Commission on Isotopic Abundances and Atomic Weights, CIAAW)

## Описание изменчивости изотопного состава

**Атомная масса**  $m_a(^i E)$  несвязанного нейтрального атома нуклида  ${}^i E$  элемента  $E$  с массовым числом  $i$  определяется как «масса покоя атома в его основном состоянии».

**Атомный вес** или **относительная атомная масса**,  $A_r(^i E)$ , атома (нейтрального нуклида в свободном состоянии)  ${}^i E$  элемента  $E$  определяется как «отношение массы атома к универсальной атомной единице массы». Атомная массовая постоянная  $m_u$  равна дальтону (Да) или универсальной атомной единице массы и определяется через массу атома углерода-12:

$$m_u = 1u = 1Da = m_a({}^{12}C)/12. \quad (9)$$

Таким образом, атомный вес есть безразмерная величина:

$$A_r(^i E) = m_a(^i E) / [m_a({}^{12}C)/12] \quad (10)$$

## Описание изменчивости изотопного состава

Атомный вес элемента  $E$  в веществе  $P$ ,  $A_r(E, P)$  это средневзвешенное значение атомных весов  $A_r(^i E)$  изотопов (нуклидов)  $^i E$  этого элемента в веществе  $P$ :

$$A_r(E, P) = \sum \chi(^i E, P) A_r(E) \quad (11)$$

Здесь  $\chi(^i E, P)$  — количественная доля изотопа  $^i E$  в веществе  $P$  (также называемая изотопным составом), а суммирование проводится по всем стабильным изотопам и радиоактивным изотопам, имеющим характерные земные изотопные подписи и они перечислены в Таблице изотопных составов элементов.

Атомный вес элемента в данном веществе можно определить, зная атомные массы изотопов и соответствующие количественные доли изотопов этого элемента в этом конкретном веществе.

# Описание изменчивости изотопного состава

**Стандартный атомный вес элемента**,  $A_{r\circ}(E)$ , представляет собой «рекомендуемое значение атомного веса (относительно атомная масса) элемента, пересматриваемого каждые два года комиссией СIAAW и применимого к элементам в любом обычном материале с высоким уровнем достоверности».

Он состоит либо из интервала (в настоящее время используется для 14 элементов), либо из базового значения и неопределенности (стандартная неопределенность атомного веса), которые в настоящее время используются для 71 элемента.

Стандартный атомный вес определяется на основе оценки рецензируемых научных публикаций.

## Измерения величины $\delta$ изотопов.

Обычно измерения изотопной дельты являются основой для определения атомного веса.

Величина  $\delta$  изотопа получается из отношения числа изотопов  $R(^{i/j}E)$  в веществе  $P$ :

$$R(^{i/j}E, P) = \frac{N(^iE, P)}{N(^jE, P)} \quad (12)$$

где  $N(^iE, P)$  и  $N(^jE, P)$  — число атомов каждого изотопа, а  $^iE$  в общем случае обозначает наибольшее (верхний индекс  $i$ ) и  $^jE$  наименьшее (верхний индекс  $j$ ) атомные массовые числа изотопов химического элемента  $E$  в вещество  $P$ .

$^jE$  представляет эталонный изотоп.

## Измерения величины $\delta$ изотопов.

Дельта-значение изотопов (символ  $\delta$ ), также называемое разностью относительных изотопных отношений, представляет собой дифференциальное измерение, полученное из соотношения изотопов вещества  $P$  и шкалы, представленной опорным материалом.

$$\delta_{\text{Ref}}(i/j E, P) = \frac{R(i/j E, P)}{R(i/j E, \text{Ref})} - 1. \quad (13)$$

Дельта-значения изотопов являются небольшими числами и поэтому часто представляются кратными  $10^{-3}$  или промилле (символ ‰).

# Измерения величины $\delta$ изотопов — пример $^{13}C$ .

Чтобы согласовать дельта-шкалу изотопов элемента со шкалой количеств изотопов, необходимо вещество (образец), содержание изотопов и дельта-значения изотопов которых также хорошо известны.

Например, для изотопа углерода  $^{13}C$  шкала содержания согласуется посредством измерения изотопного эталона материала NBS 19 (карбонат кальция).

$\delta_{VPDB}(^{13/12}C)$  посредством измерения изотопного эталона материал NBS 19 (карбонат кальция), которому было присвоено согласованное значение  $\delta_{VPDB}(^{13/12}C, \text{NBS19}) = +1.95\text{‰}$ .

Отношение числа изотопов углерода для NBS 19 составляет  
 $R(^{13/12}C, \text{NBS19}) = 0.011202 \pm 0.000028$ .

# Периодическая таблица элементов и изотопов

## ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ И ИЗОТОПОВ

## Переход от элементов к изотопам

В отчете 1969 г. Комиссия CIAAW впервые признала, что:  
«Открытие того, что большинство химических элементов существует в природе в виде изотопных смесей, которые, как известно, различаются по составу, делает необходимым изменить историческое понятие атомных весов как констант природы. Несмотря на то, что для некоторых элементов (для 21) [стабильные] изотопы не найдены в природе, представляется более логичным считать, что<sup>1</sup>

изотопные смеси представляют собой нормальное, а не исключительное состояние элемента.

... Комиссия будет использовать процедуры определения весов, так чтобы значения были оптимизированы для материалов в мировой науке, химической технологии и торговле, а не представлять расчетное среднее геохимическое значение».

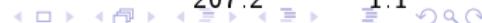
---

<sup>1</sup>выделение автора презентации

# Таблица стандартных атомных весов 2021

## Часть таблицы

Символ	Атомный номер	Вес	Неопред-лённость	Комм-й	Вес	Неопред-лённость
2	3	4	5	6	7	8
H	1	[1.000784, 1.00811]		m	1.0080	0.0002
He	2	4.002602	0.00002	g r	4.0026	0.0001
Li	3	[6.938, 6.997]		m	6.94	0.06
B	5	[10.806, 10.821]		m	10.81	0.02
C	6	[12.0096, 12.0116]			12.011	0.002
N	7	[14.00643 14.00728]		m	14.007	0.001
O	8	[15.99903, 15.99977]		m	15.999	0.001
S	16	[32.059, 32.076]			32.06	0.02
Cl	17	[35.446, 35.457]		m	35.45	0.01
Ar	18	[39.792, 39.963]			39.95	0.16
Br	35	[79.901, 79.907]		g	79.904	0.003
Tl	81	[204.382, 204.385]			204.38	0.01
Pb	82	[206.14, 207.94]			207.2	1.1



# Периодическая таблица элементов и изотопов

<https://applets.kcvs.ca/IPTEI/IPTEI.html>

HOME HELP ABOUT

IUPAC

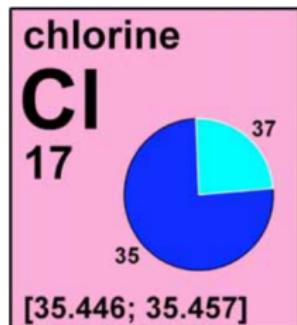
KCVS.ca

## IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes

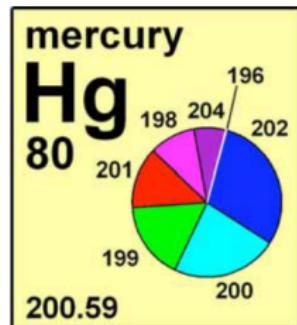


# Периодическая таблица элементов и изотопов

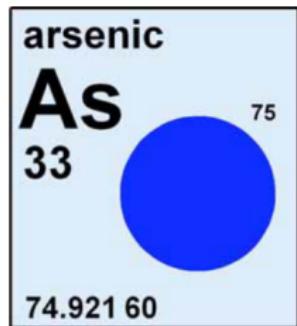
## Цветовая легенда



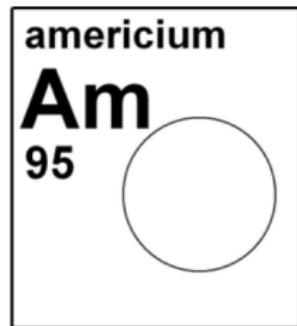
a



b



c



d

# Периодическая таблица элементов и изотопов

## «Розовая» информация

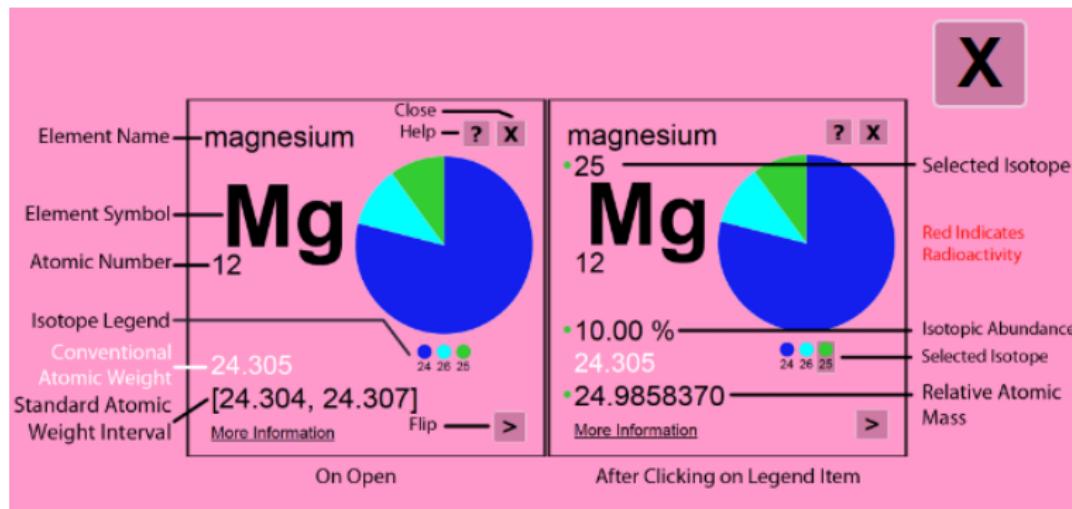


Рис.: Интерактивная таблица Менделеева элементов и изотопов, случай интревального представления

# «НЕЗЕМНЫЕ» ЭЛЕМЕНТЫ

## «НЕЗЕМНЫЕ» ЭЛЕМЕНТЫ

В документах IUPAC-2021 особое место удалено двум элементам, которые имеют огромные по отношению к другим элементам, вариации изотопного состава.

- Аргон
- Свинец

# Аргон — тяжёлая невидимка атмосферы

Аргон является уникальным веществом.

Удивительно, что газ, который составляет около 1% атмосферы по массе, был открыт только в конце XIX в.

Причиной такого «равнодушия» является химическая инертность этого газа. Собственно, это первый *благородный* газ, открытый на Земле.

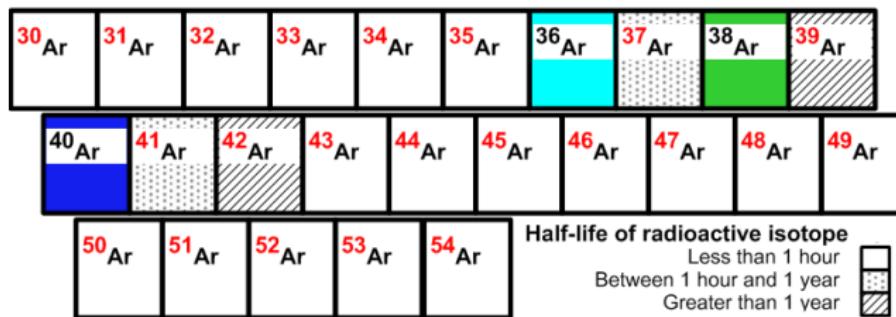


Рис.: Период полураспада изотопов аргона и его стабильные изотопы

# Изотопы аргона и калия

Аргон представлен в земной атмосфере тремя стабильными изотопами:  $^{36}Ar$  (0.337 %),  $^{38}Ar$  (0.063%),  $^{40}Ar$  (99.600 %). При этом в солнечной фотосфере и в атмосферах планет-гигантов изотопное содержание  $^{40}Ar$  составляет лишь  $\approx 0.01\%$ .

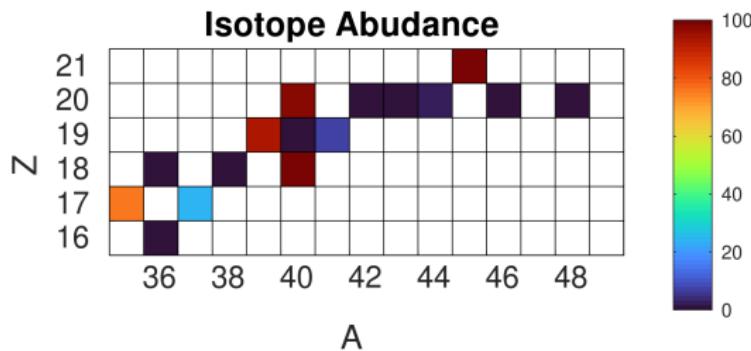
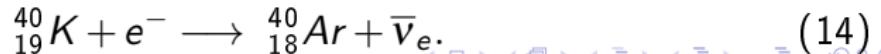


Рис.: Распространённость изотопов калия и аргона на Земле.

Образование аргона  $^{40}Ar$  идёт путём захвата орбитального электрона



# Вариации атомного веса аргона

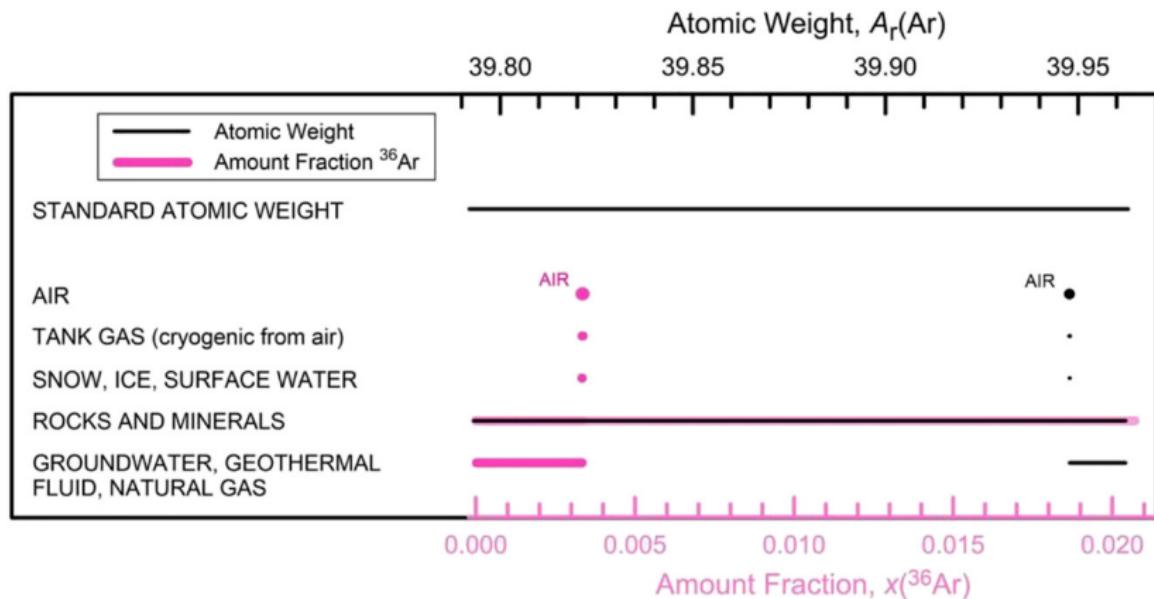


Рис.: Вариации атомного веса (чёрные линии) аргона,  $A_r(Ar)$ , и значения долей (розовые линии) изотопа  $^{36}Ar$ ,  $\chi(36Ar)$ , для некоторых веществ

# Представление аргона в таблице Менделеева



Рис.: Представление аргона в таблице Менделеева

# Свинец — не солнечные изотопы

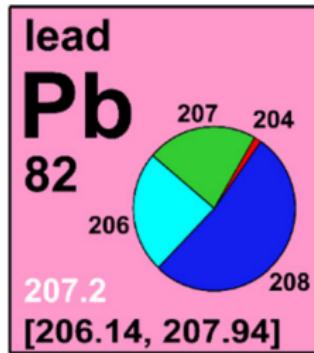
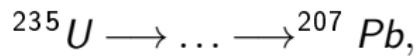
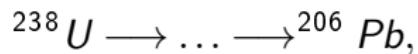


Рис.: Представление свинца в таблице Менделеева

Изотопный портрет свинца весьма богат. При этом плотность свинца в различных материалах имеет рекордную изменчивость. Она настолько велика, что превышает единицу величины атомной массы. Эта разница была обнаружена даже при использовании весьма скромных по точности средств измерения.

# Происхождение изотопов свинца

Изотопный состав и атомный вес свинца в земных материалах различны, поскольку три его самых тяжелых стабильных изотопа являются стабильными конечными продуктами радиоактивного распада различных изотопов урана



и тория



# Ряды тория, радия и актиния

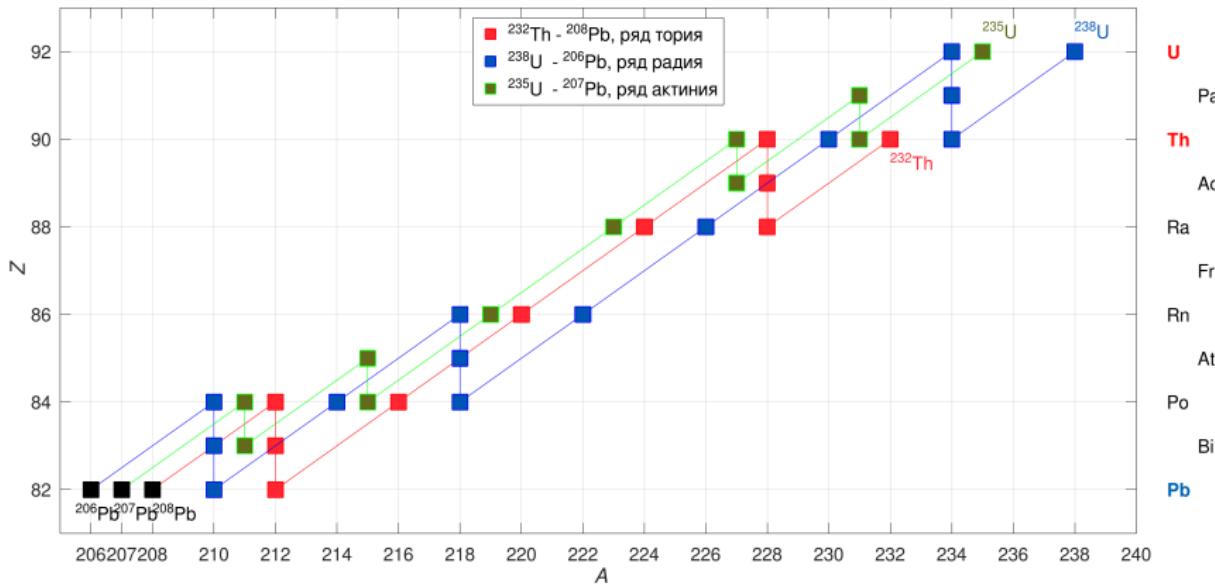
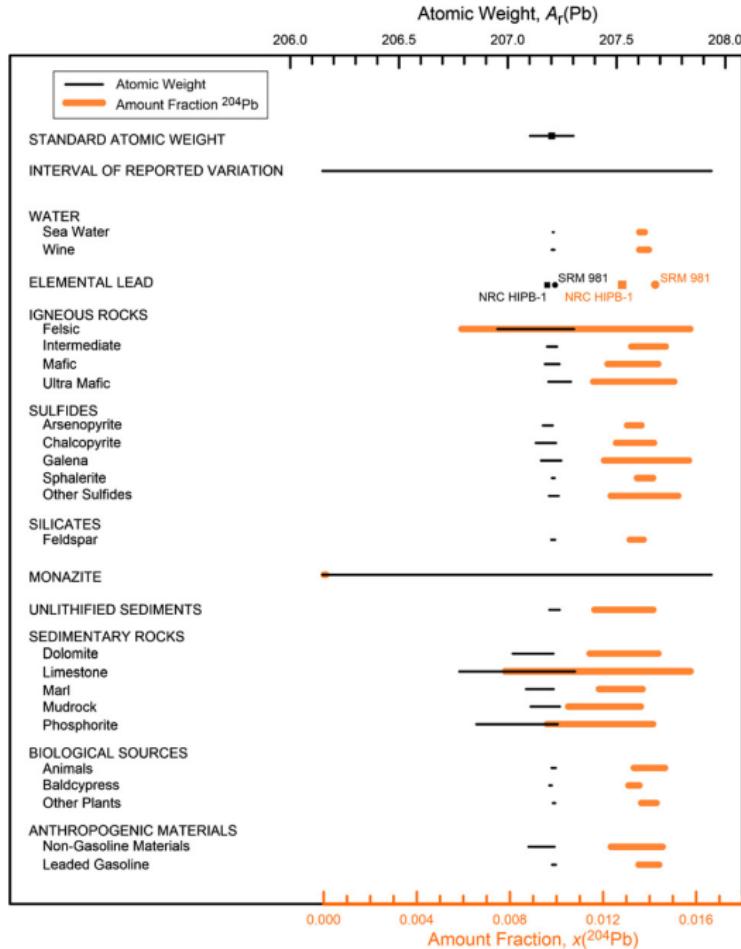


Рис.: Ряды тория, радия и актиния — основные ветви



# Вариации изотопа $^{204}Pb$ в осадочных породах

Категория	Нижняя граница	Верхняя граница
Доломит	0.0115	0.0136
Известняк	0.0078	0.0160
Мергель	0.0118	0.0137
Алевриты	0.0113	0.0131
Фосфориты	0.0096	0.0140

Таблица: Вариации изотопа  $^{204}Pb$  в осадочных породах,  $\chi^{204}Pb$ .

# ИЗОТОПЫ В ПРИРОДЕ

## ИЗОТОПЫ В ПРИРОДЕ

Изотопные ниши, ландшафты, подписи:

А.Н. Баженов. Естественнонаучные и технические применения интервального анализа: учебное пособие. Санкт-Петербург, 2022.  
<https://elib.spbstu.ru/dl/5/tr/2021/tr21-169.pdf/info>

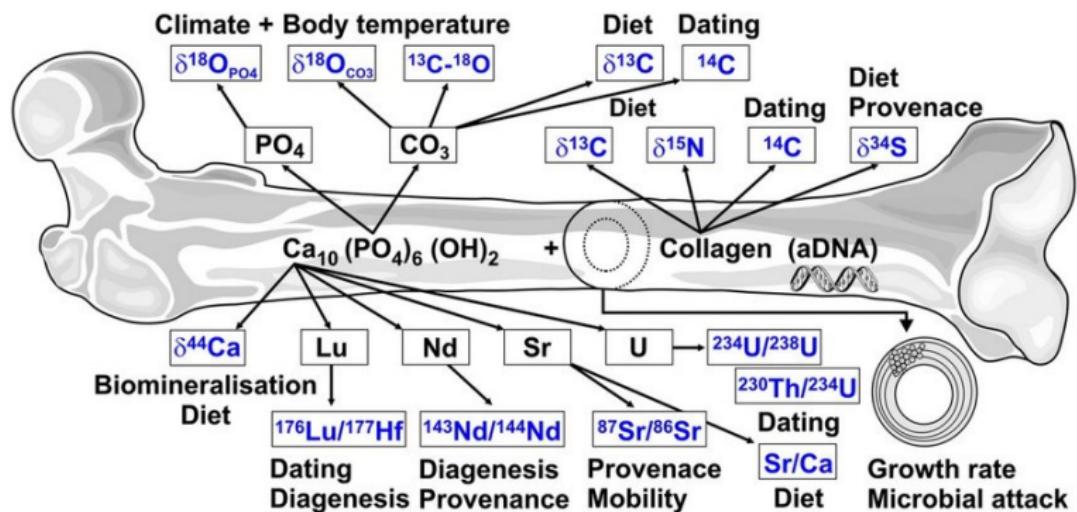
А.Н. Баженов, А.Ю. Тельнова. Изотопы и таблица Менделеева: учебное пособие. Санкт-Петербург, 2024.

<https://elib.spbstu.ru/dl/5/tr/2024/tr24-29.pdf/info>

А.Н. Баженов. Интервальные арифметики и прослеживаемость изотопной подписи: учебное пособие. Санкт-Петербург, 2023.  
<https://elib.spbstu.ru/dl/5/tr/2023/tr23-167.pdf/info>

# Изотопная подпись

Согласно Википедии, «Изотопная подпись (иначе, изотопная сигнатура) — специфическое соотношение нерадиоактивных «стабильных изотопов» или относительно стабильных радиоактивных изотопов или неустойчивых радиоактивных изотопов определённых химических элементов в исследуемом материале».



# Внедрение изотопных методов в контроле пищевой продукции.

Изотопный анализ является эффективным методом осуществления контроля качества и выявления фальсифицированной пищевой продукции.

Традиционно применяемым в области изотопного анализа пищевой продукции и регламентированным в соответствующих нормативных документах методом является метод изотопной масс-спектрометрии с элементным анализатором (далее — EA-IRMS).

В настоящий момент наибольший интерес в рамках изотопного анализа пищевой продукции представляет стремительно развивающийся и обладающий рядом достоинств метод измерений отношения изотопов углерода — метод спектроскопии внутрирезонаторного затухания с модулем сжигания (далее — СМ-CRDS).

# Внедрение изотопных методов в контроле пищевой продукции.

## В публикации

ЧУБЧЕНКО Я.К. Методика измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом СМ–CRDS с расширенной неопределенностью менее 0,1 %. Эталоны. Стандартные образцы. 2023;19(3):129-144.

<https://doi.org/10.20915/2077-1177-2023-19-3-129-144>

продемонстрировано, что «Результаты международных сличений CCQM-K167 подтвердили возможность измерений отношения изотопов углерода в ванилине методом СМ–CRDS по разработанной методике . . . соответствует наилучшим измерениям, выполняемым методом EA-IRMS. Достигнутый результат обладает практической значимостью, потому что подтверждает возможность применения метода СМ–CRDS для осуществления контроля качества и выявления фальсифицированного ванилина.»

# Аттестованные методики измерений

ФР.1.31.2012.13424 Методика измерений отношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  этанола в пиве и пивных напитках методом изотопной масс-спектрометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.  
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/282517>.

ФР.1.31.2013.15529 Методика устанавливает процедуру определения отношения изотопов  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  экзогенной и эндогенной воды в винах и суслах // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт.  
URL: <https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/281364>.

ФР.1.31.2014.17273 Методика измерений отношения изотопов углерода  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  в спиртных напитках виноградного происхождения методом изотопной масс-спектрометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL:  
<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/280000>

ФР.1.31.2016.24753 Методика измерений отношения изотопов кислорода,  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  экзогенной и эндогенной воды в винах и суслах методом изотопной масс-спектрометрии // Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений : официальный сайт. URL:  
<https://fgis.gost.ru/fundmetrology/registry/16/items/298716>



# Изотопная планетология

Изотопные отношения для ряда планет Солнечной системы и марсианского метеорита Allan Hills 84001, умноженные на  $10^3$

Изотоп. отн.	Земля	Марс	Венера	ALH84001
$^{15}N/^{14}N$	$3.66 \pm 0.01$	$5.8 \pm 0.4$	$3.7 \pm 0.7$	3.875
$^{13}C/^{12}C$	$11.23 \pm 0.05$	$11.75 \pm 0.04$	$12 \pm 2$	$11.75 \pm 0.09$

Как видно из данных таблицы, имеются значимые различия в изотопном составе планет и метеоритов.

# Изотопологи

*Изотопологи* — молекулы, различающиеся только по изотопному составу атомов, из которых они состоят. Изотополог имеет в своём составе, по крайней мере, один атом определенного химического элемента, отличающийся по количеству нейтронов от остальных.

# Изотопологи воды

*Изотопологи* — молекулы, различающиеся только по изотопному составу атомов, из которых они состоят. Изотополог имеет в своём составе, по крайней мере, один атом определенного химического элемента, отличающийся по количеству нейтронов от остальных. Комбинации 5 стабильных изотопов водорода и кислорода дают набор 9 молекул-изотопологов воды. Природная вода представляет собой многокомпонентную смесь изотопологов. Содержание самого лёгкого изотополога в ней значительно превосходит концентрацию всех остальных вместе взятых. Содержание тяжёлых изотопов водорода и кислорода в природных водах определяется двумя международными стандартами, введенными Международным агентством по атомной энергии (МАГАТЭ):

- Стандарт VSMOW (Vienna Standard Mean Ocean Water) определяет изотопный состав глубинной воды Мирового океана [?]
- Стандарт SLAP (Standard Light Antarctic Precipitation) определяет изотопный состав природной воды из Антарктики [?]

Стандарт SLAP характеризует самую лёгкую природную воду на

# Изотопологи воды

Рассчитанные весовые количества изотополов в природной воде, соответствующие международным стандартам SMOW (средняя молекулярная масса = 18,01528873) и SLAP (средняя молекулярная масса = 18,01491202)

Изотополог воды	Молекулярная масса	Содержание, г/кг	
		SMOW	SLAP
$^{1\text{H}}\text{H}^{16}\text{O}$	18,01056470	997,032536356	997,317982662
$^{1\text{H}}\text{D}^{16}\text{O}$	19,01684144	0,328000097	0,187668379
$\text{D}^{21}\text{O}$	20,02311819	0,000026900	0,000008804
$^{1\text{H}}\text{H}^{21}\text{O}$	19,01478127	0,411509070	0,388988825
$^{1\text{H}}\text{D}^{17}\text{O}$	20,02105801	0,000134998	0,000072993
$\text{D}^{21}\text{H}^{17}\text{O}$	21,02733476	0,000000011	0,000000003
$^{1\text{H}}\text{H}^{18}\text{O}$	20,01481037	2,227063738	2,104884332
$^{1\text{H}}\text{D}^{18}\text{O}$	21,02108711	0,000728769	0,000393984
$\text{D}^{21}\text{H}^{18}\text{O}$	22,02736386	0,000000059	0,000000018

В природной воде весовая концентрация тяжёлых изотополов может достигать 2.97 г/кг, что является значимой величиной, сопоставимой, например, с содержанием минеральных солей.

## Изотопологи воды

Природная вода, близкая по содержанию изотополога  ${}^1\text{H}2{}^{16}\text{O}$  к стандарту SLAP, а также специально очищенная с существенно увеличенной долей этого изотополога по сравнению со стандартом SLAP, определяется как особо чистая лёгкая вода (менее строгое определение, которое применимо в реальной жизни).

В лёгкой воде доля самого лёгкого изотополога составляет (мол. %):

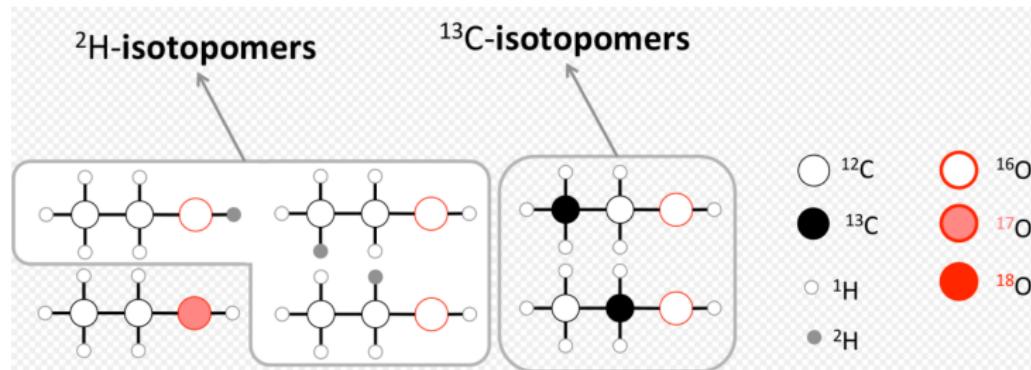
$$99.76 \leq {}^1\text{H}_2{}^{16}\text{O} \leq 100.$$

Если из воды, отвечающей стандарту SMOW, удалить все тяжёлые молекулы, массовое содержание которых составляет 2,97 г/кг и заменить их на  ${}^1\text{H}2{}^{16}\text{O}$ , то масса 1 л такой лёгкой и изотопно чистой воды уменьшится на 250 мг.

Таким образом, параметры лёгкой воды, в первую очередь, её «лёгкость» и изотопный состав поддаются измерению с помощью таких методов, как масс-спектрометрия, гравиметрия, лазерная абсорбционная спектроскопия, ЯМР.

# Изотопомеры

Если молекула содержит не один атом какого-либо вещества, то на её свойства влияет и то место, где расположен изотоп. Молекулы или ионы, отличающиеся расположением изотопов, называют **изотопомеры** — см. ГОСТ 58567.



Например, исследование распределения изотопомеров в аспаргиновой кислоте (одна из 20 протеиногенных аминокислот организма).

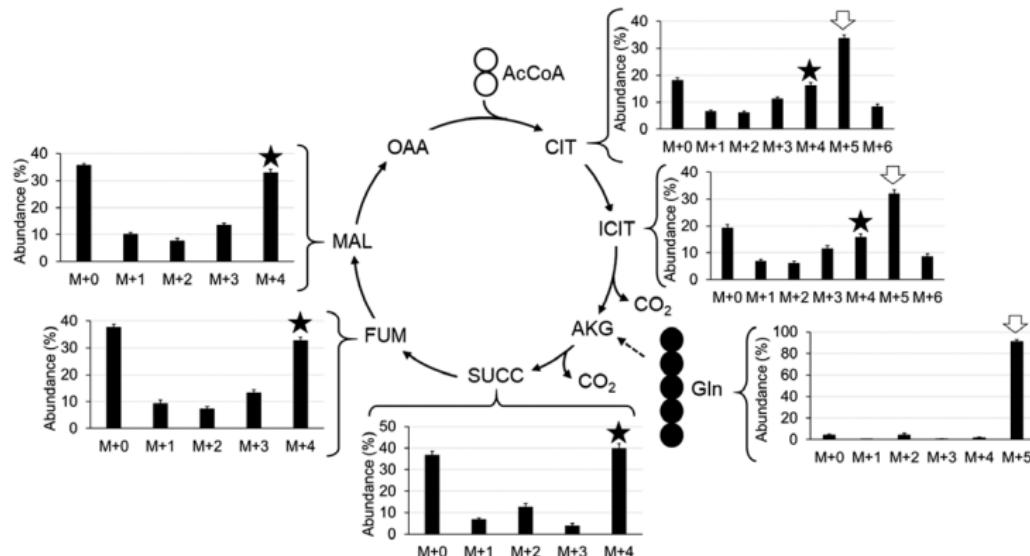
# Изотопомеры

Изотопомеры нашли применение в определении параметров молекулярных взаимодействий. Если молекула обладает высокой пространственной симметрией, часть переходов на различные состояния запрещена, так что по ним невозможно получить информацию.

Если какой-то из атомов замещен изотопом, симметрия уменьшается. Таким образом, анализ спектров высокого разрешения изотопологов молекул является хорошим дополнительным источником информации при определении внутренней динамики молекул.

# Изотопомеры

На Рис. приведён пример распределения масс изотопомеров в органических кислотах



В англоязычной литературе в качестве общего обозначения для изотопологов и изотопомеров иногда используется термин *isotopologue*

# Изотопологи в оптических спектрах

Изотопологи изучают не только в масс-спектрах. Оптическая (в широком смысле) спектроскопия является мощным средством исследования органических соединений. В случае пространственно недоступных объектов, например, внеземных, спектральная информация несёт основную долю информации. Спектроскопия высокого разрешения является динамично развивающейся в теоретическом и экспериментальном аспектах современной физики. Наличие в сложных молекулах различных степеней свободы порождает очень богаты спектры. Даже для относительно простых молекул, таких как этилен, спектры весьма сложны.

На Рис. представлены экспериментально зарегистрированные спектры высокого разрешения в диапазоне нижних фундаментальных полос для молекулы этилена и её изотопологов.

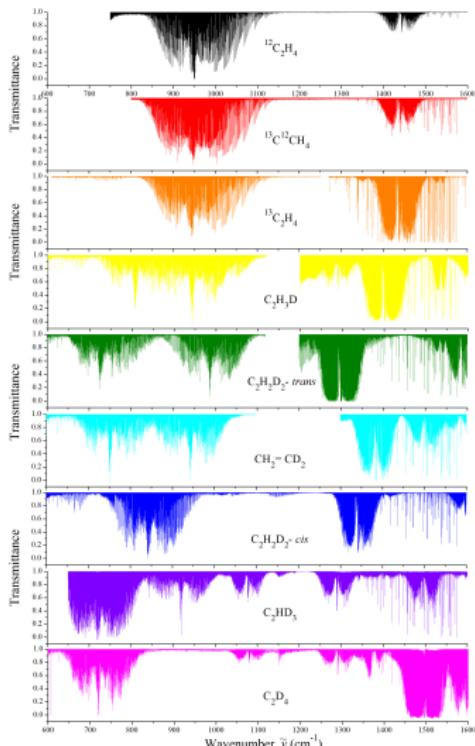
Громова, Ольга Васильевна. Спектроскопия высокого разрешения молекул типа асимметричного волчка: C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, ClO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> и их изотопологи : диссертация в виде научного доклада на соискание ученой степени д.ф.-м.н. . . . — Томск: 2022.

Для различных термов имеются тысячи возможных переходов, а общее количество спектральных линий в сложных молекулах составляет сотни тысяч. В многочисленных публикациях, приводятся результаты расчётов и экспериментальных данных, дающих изотопные «портреты» изотопологов



# Изотопологии в оптических спектрах

Спектры высокого разрешения в диапазоне нижних фундаментальных полос для молекулы этилена и её изотопологов.



# Фракционирование изотопов в природе

Фракционирование изотопов в природе, то есть, по массе, является проявлением очень общих закономерностей процессов, протекающих на планете. Поскольку химические свойства изотопов одного элемента очень близки друг к другу, то это предоставляет уникальную возможность исследования закономерностей эволюции планеты на больших масштабах времени.

Все *биофильные элементы*, участвующие в биосинтезе микробных продуктов и их клеточных компонентов, за исключением фосфора, являются полиизотопными элементами. Стабильные изотопы этих элементов ( $^1H, ^2H$  — водород,  $^{12}C, ^{13}C$  — углерод,  $^{14}N, ^{15}N$  — азот,  $^{16}O, ^{17}O, ^{18}O$  — кислород,  $^{32}S, ^{33}S, ^{34}S$  — сера) имеют близкие химические свойства, но различаются по массам.

# Фракционирование изотопов в природе

The diagram illustrates the periodic table with annotations for isotopic fractionation. A legend on the left defines symbols: a red box for 'isotope used in delta value of stable isotope system or most abundant isotope', a green box for 'number of stable isotopes (including some very long-lived radionuclides)', an orange box for 'RAD: influenced by radiogenic processes', a blue box for 'COS: cosmogenic nuclides produced', and a purple box for 'MIF: mass-independent fractionation observed in nature (bold) or only in the laboratory'.

**Top Left:** Hydrogen (H) is highlighted with a red box. Below it, Lithium (Li), Beryllium (Be), Sodium (Na), and Magnesium (Mg) are shown. Magnesium is labeled 'MIF'.

**Center:** Iron (Fe) is highlighted with a green box. An arrow points from the 'number of stable isotopes' legend to Fe. Below Fe, Cobalt (Co), Nickel (Ni), Copper (Cu), and Zinc (Zn) are listed. Zinc is labeled 'MIF'.

**Bottom Left:** Calcium (Ca), Scandium (Sc), Titanium (Ti), Vanadium (V), Chromium (Cr), Manganese (Mn), and Iron (Fe) are shown. Chromium is labeled 'RAD'. Calcium is labeled 'RAD MIF'.

**Middle Left:** Rubidium (Rb), Strontium (Sr), Yttrium (Y), Zirconium (Zr), Niobium (Nb), Molybdenum (Mo), Technetium (Tc), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Silver (Ag), Cadmium (Cd), and Indium (In) are listed. Molybdenum is labeled 'RAD'. Indium is labeled 'RAD MIF'.

**Bottom Middle:** Cesium (Cs), Barium (Ba), Hafnium (Hf), Tantalum (Ta), Tungsten (W), Rhenium (Re), Osmium (Os), Iridium (Ir), Platinum (Pt), Gold (Au), and Thallium (Tl) are listed. Barium is labeled 'MIF'.

**Bottom Right:** Lanthanum (La), Cerium (Ce), Praseodymium (Pr), Neodymium (Nd), Promethium (Pm), Samarium (Sm), Europium (Eu), Gadolinium (Gd), Terbium (Tb), Dysprosium (Dy), Holmium (Ho), Erbium (Er), Thulium (Tm), Ytterbium (Yb), and Lutetium (Lu) are listed. Neodymium is labeled 'RAD MIF'.

**Top Right:** Helium (He) is highlighted with a green box. Below it, Boron (B), Carbon (C), Nitrogen (N), Oxygen (O), Phosphorus (P), Silicon (Si), Sulfur (S), Chlorine (Cl), and Arsenic (As) are shown. Silicon is labeled 'COS MIF'. Sulfur is labeled 'MIF'.

**Bottom Right:** Bromine (Br), Selenium (Se), Antimony (Sb), Tellurium (Te), Iodine (I), Xenon (Xe), and Radon (Rn) are listed. Xenon is labeled 'COS'. Radon is labeled 'RAD'.

**Bottom Center:** Uranium (<sup>238</sup>U) is highlighted with a green box. It is labeled '(2)' and 'RAD MIF'.

Рис.: Периодическая таблица элементов Менделеева

с данными для отслеживания изотопных подписей

# Изотопы углерода в нефтяной тематике

В нефтяной науке изотопы углерода обычно связаны с интерпретирующей информацией, которую несут относительные, естественные распределения двух видов стабильных изотопов углерода,  $^{12}C$  и  $^{13}C$ , в различных органических и неорганических соединениях.

На Рис. представлена схема формирования керогена из биологических отложений.

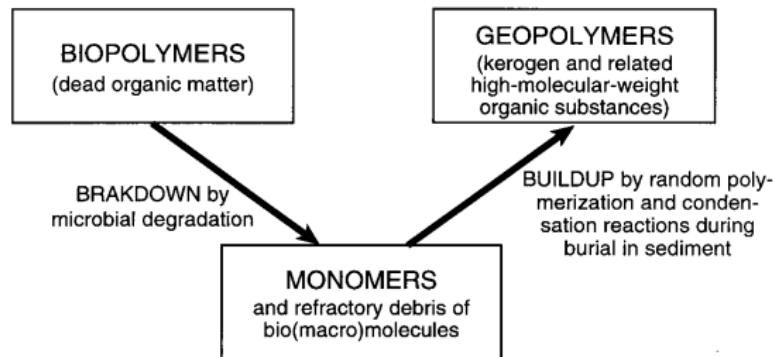


Рис.: Формирование гетерогенных геополимеров (кероген) из исходных биополимеров захороненной органики.

# Изотопы углерода в нефтяной тематике

При переходе углерода между фазами и веществами, например, из керогена в нефть, или  $CO_2$  в  $CH_4$ , трансформации связаны с изотопными эффектами, которые производят систематические и в целом предсказуемые изотопное фракционирование.

Таким образом, изотопы углерода частично разделены таким образом, что одна углеродсодержащая фаза по сравнению с другой в системе может быть относительно обогащена или обеднена  $^{12}C$  или  $^{13}C$ .

# Внутреннее строение Земли. Мантия Земли и изотопные распределения алмазов

Согласно Википедии Мантия — часть Земли (геосфера), расположенная непосредственно под корой и выше ядра. В ней находится большая часть вещества Земли. Мантия есть и на других планетах земной группы. Земная мантия находится в диапазоне от 30 до 2900 км от земной поверхности. Мантия занимает около 80% объёма Земли.

Мантию изучают, в частности, по фрагментам мантийных пород, выносимые на поверхность мантийными же расплавами — кимберлитами, щелочными базальтами и др. Это ксенолиты, ксенокристы и алмазы. Алмазы занимают среди источников информации о мантии особое место. Именно в алмазах установлены самые глубинные минералы, которые, возможно, происходят даже из нижней мантии. В таком случае эти алмазы представляют собой самые глубокие фрагменты Земли, доступные непосредственному изучению.

# Внутреннее строение Земли. Мантия Земли и изотопные распределения алмазов

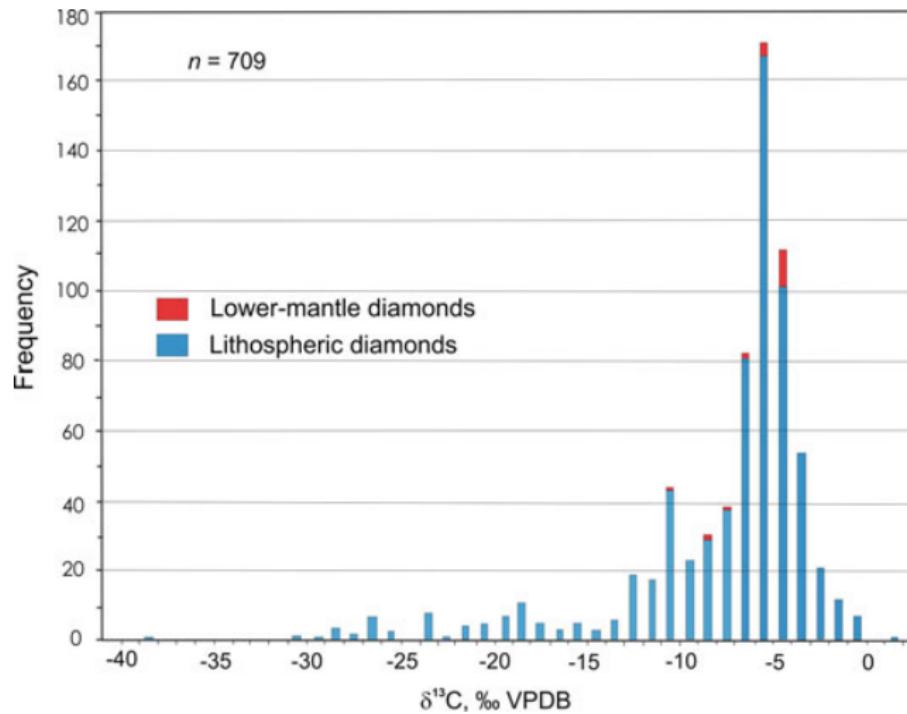


Рис.: Вариация изотопа  $\delta^{13}\text{C}$  в алмазах

# Изотопы углерода как геохимический трассер

Диапазон значений изотопов углерода в обычных неорганических и биологические резервуарах углерода приведён на Рис. 33.

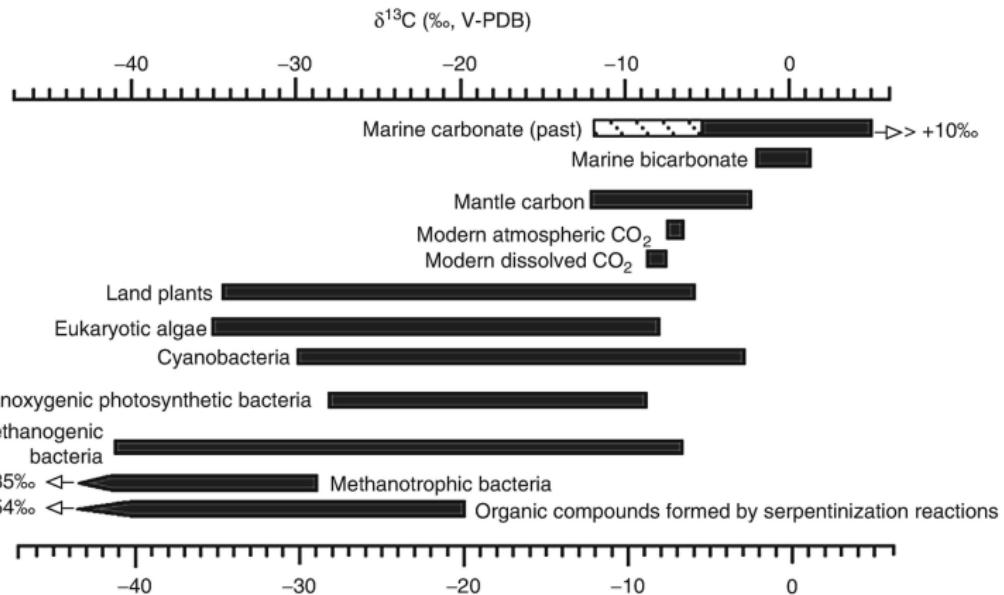


Рис.: Изотопы углерода как геохимический трассер

# Изотопы углерода как геохимический трассер

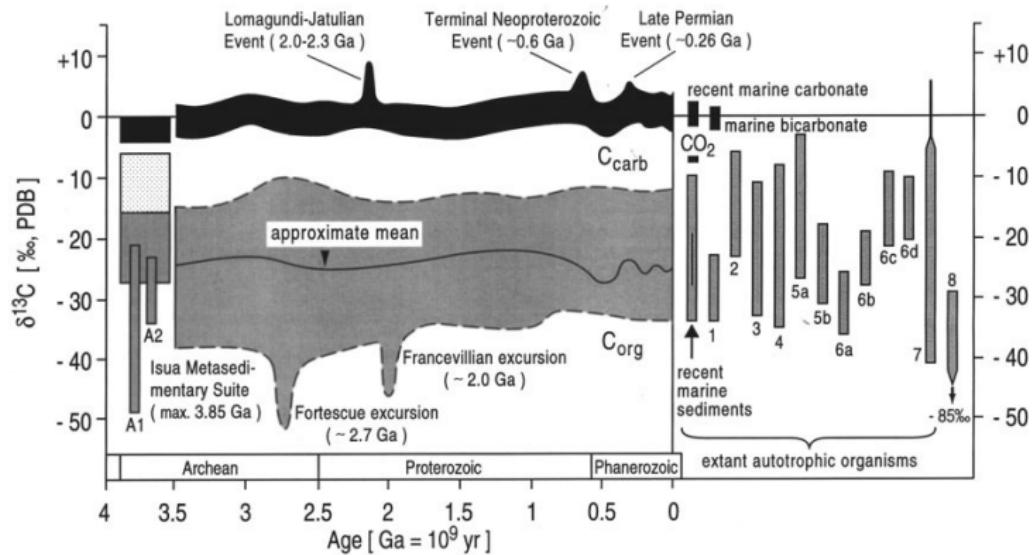


Рис.: Зависимость изотопной подписи значений  $\delta^{13}\text{C}$  от времени для органического углерода ( $\text{C}_{\text{org}}$ ) и углеродных карбонатов ( $\text{C}_{\text{carb}}$ ).

# Изотопы углерода как геохимический трассер

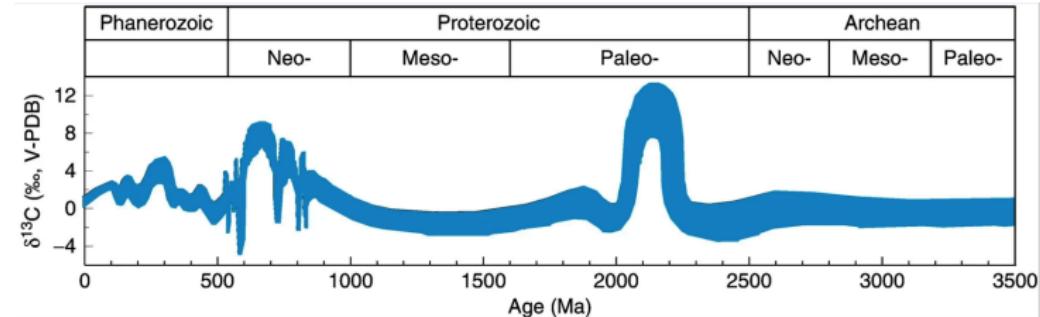


Рис.: Зависимость идеализированной изотопной подписи значений  $\delta^{13}\text{C}$  в морских карбонатах от времени

Как видно из рисунков, на некоторых этапах эволюции биосфера изотопная подпись была весьма изменчива.

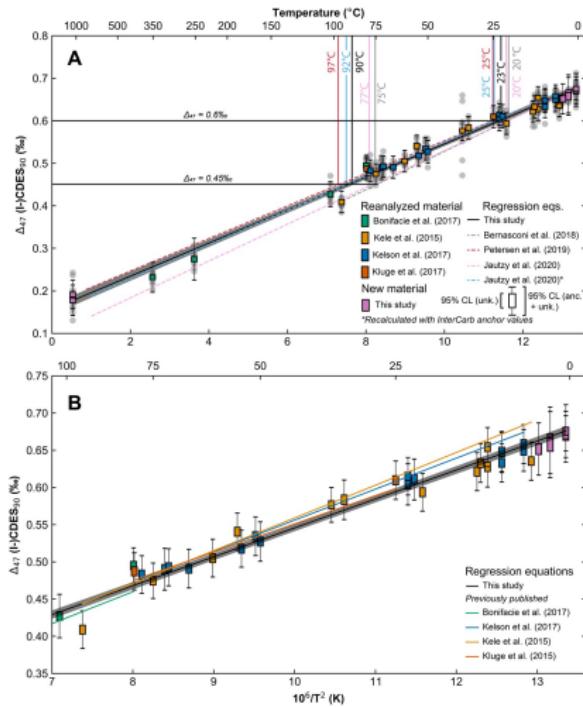
# Изотопологи углекислого газа.

Термометрия изотопов слипшихся карбонатов — геохимический инструмент, используется для определения температуры образования карбонатных минералов. В отличие от других подобных карбонатных термометров, термометрия слипшихся изотопов не требует предположений об изотопном составе жидкость, из которой выпал карбонат.

Путем измерения слипшегося изотопного состава ( $\Delta_{47}$ ) карбонатных минералов с известной температурой образования, можно построить эмпирическую калибровку для термометр слипшихся изотопов, который необходимо преобразовать из значения  $\Delta_{47}$  в температуру пласта.

# Изотопологи углекислого газа.

## «Геотермометр» на основе изотополога углекислого газа

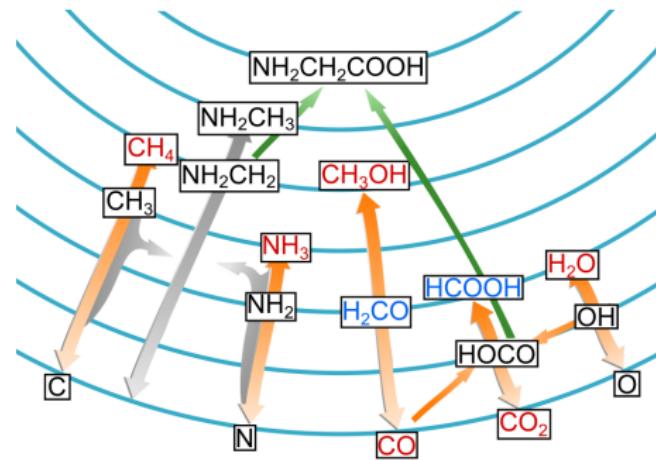


# Происхождение жизни и углеродные соединения.

Важнейшим вопросом естествознания является проблема возникновения жизни. В связи с выходом человечества в Космос, он приобрёл новый импульс и получил основательную приборную базу для исследований. Развились новые дисциплины науки.

Астробиология (экзобиология) — научная дисциплина, рассматривающая возможность появления, эволюции и сохранения жизни на других планетах во Вселенной.

Возможная схема формирования глицина

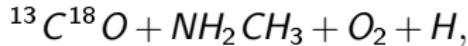


## Возможная схема формирования глицина

Для поиска жизни на других планетах необходимо определить исходные положения. Одним из важнейших предположений является то, что подавляющее большинство форм жизни в нашей Галактике основано на углеродной химии, как и все формы жизни на Земле. В молекулярных облаках найдено огромное количество углеродосодержащих молекул.

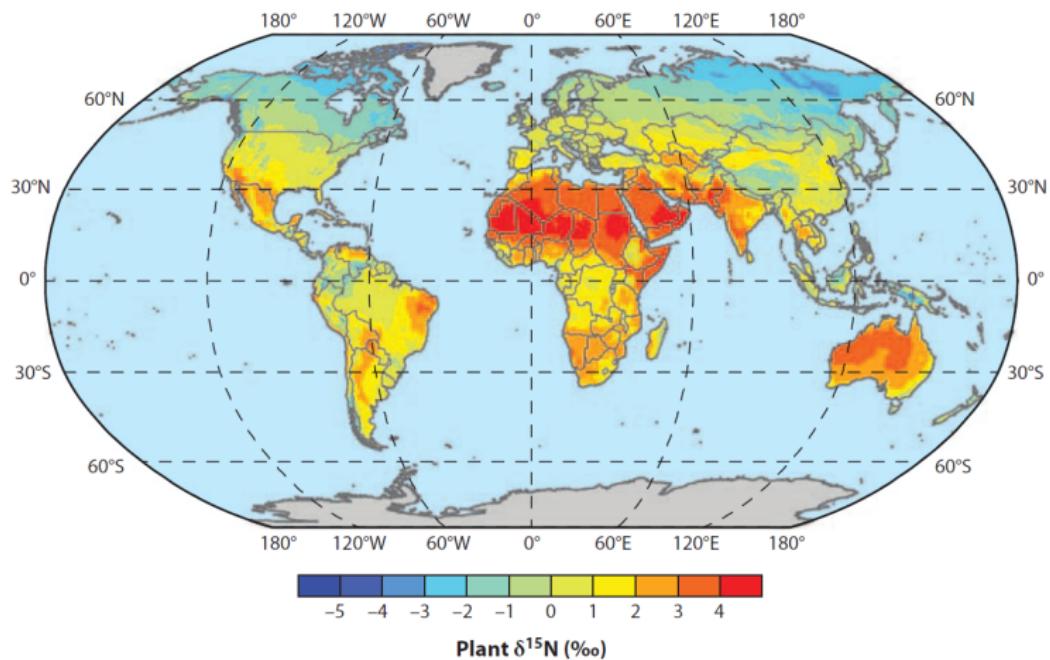
Большое внимание привлекает проблема обнаружения в космосе аминокислот. Наиболее вероятным кандидатом в настоящее время считается глицин,  $NH_2CH_2COOH$ , синтез которого из уже обнаруженных молекул вполне возможен.

На Рис. (выше) представлены возможные варианты формирования глицина из молекул льдов, богатых водой, на ранних стадиях формирования звёзд малой массы. Среди вариантов обсуждаются реакции с изотопами углерода:

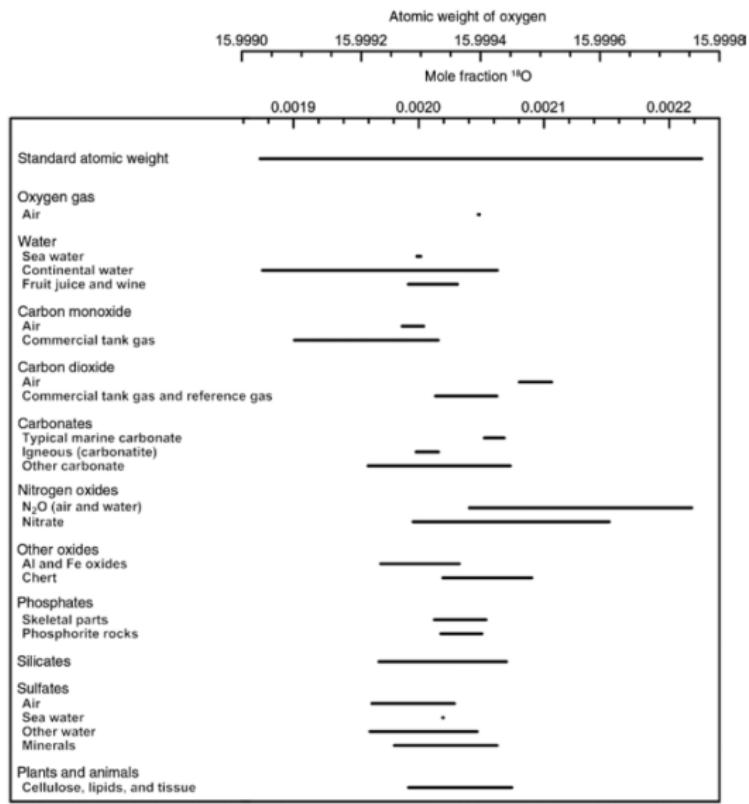


# Изотопные ландшафты — $^{15}\text{N}$ на Земле

Изотопное отношение для  $\delta^{15}\text{N}$  в растениях

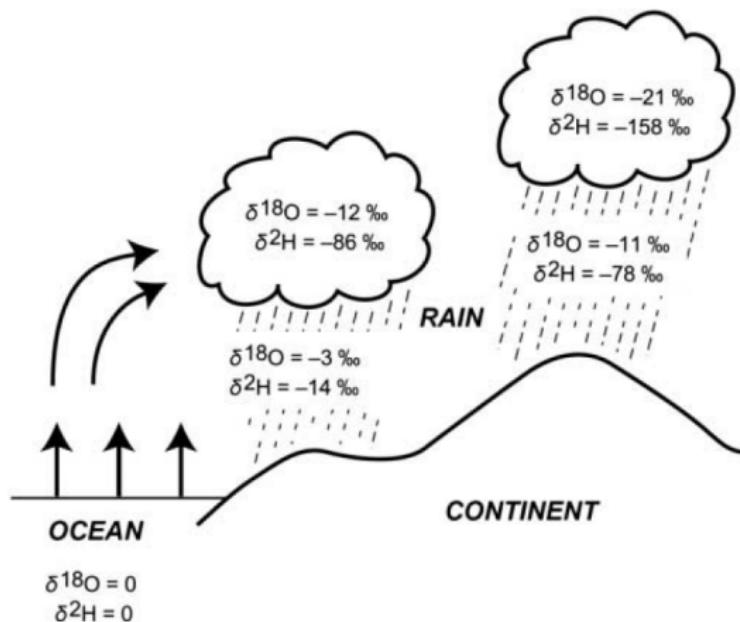


# Изотопная подпись — кислород на Земле



# Пример фракционирования изотопов в природе

Фракционирование изотопов водорода и кислорода при испарении-конденсации

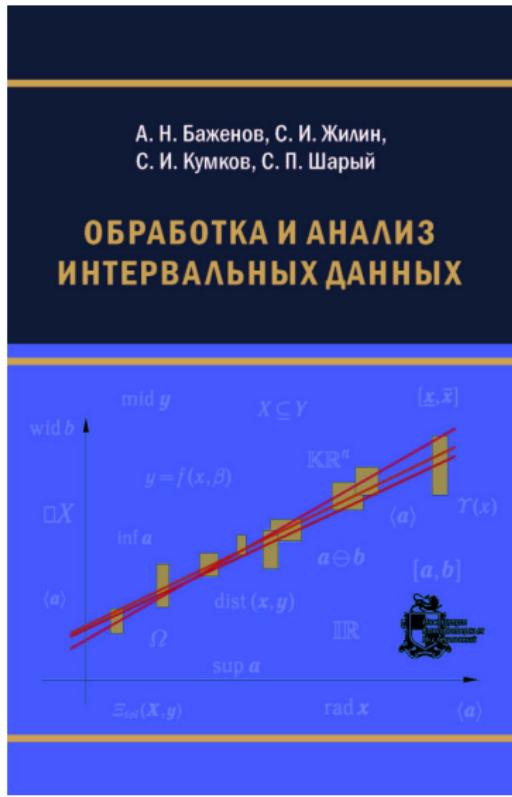


# Изотопная ниша

Ареалы 12 видов водяных печников по изотопному составу перьев



# Манифест интервальной статистики



Всероссийский веб-семинар по интервальному анализу и его приложениям. 28.11.2022.

А.Н. Баженов.

Интервальная таблица Менделеева элементов и изотопов.

Всероссийский веб-семинар по интервальному анализу и его приложениям. 28.11.2022.

<http://interval.ict.nsc.ru/WebSeminar/ANBazhenov-28.XI.2022.pdf>

# Трудности в использовании интервальной неопределённости

## ТРУДНОСТИ В ИСПОЛЬЗОВАНИИ ИНТЕРВАЛЬНОЙ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ

# Трудности в использовании интервальной неопределённости

Общая проблема — интерпретация интервала как равномерного распределения

Наиболее актуальный документ по стандартным атомным весам  
T.Prohaska, J.Irregeher, J.Benefield, et al.

Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report)  
Pure Appl. Chem. 2022; 94(5): 573–600

# Интерпретация интервала как равномерного распределения

The interval does not imply any statistical distribution of atomic weight values between the lower and upper bound (e.g. the arithmetic mean of a and b is not necessarily the most likely value). Similarly, the interval does not convey a simple statistical representation of uncertainty. The probability density function may differ case by case, due to varying sources and their proportions may need to be considered.

If no additional information is available or utilized, the probability density function associated with the standard atomic weights can be considered as uniform (rectangular).

Формулировка, провоцирующая ложную интерпретацию:

Если нет дополнительной доступной или уже используемой информации, о функции плотности вероятности, связанной с атомными весами, то она может считаться равномерной (прямоугольной).

# Непонимание интервальной арифметики

Рассмотрим публикацию IUPAC.

A. Possolo, A.M.H. van der Veen, J. Meija and D.B. Hibbert «Interpreting and propagating the uncertainty of the standard atomic weights» (IUPAC Technical Report).

Pure Appl. Chem. 2018; 90(2): 395–424

# Непонимание интервальной арифметики

## Исходные данные

$$A_r(H) = [1.00784, 1.00811],$$

$$A_r(O) = [15.99903, 15.99977],$$

$$\begin{aligned}M_r(H_2O) &= 2 \cdot [1.00784, 1.00811] + [15.99903, 15.99977] \\&= [18.01471, 18.01599]\end{aligned}$$

Расчёт массовой доли кислорода в молекуле воды даёт разные результаты в зависимости от способа расчёта

$$w_{H_2O}(O) = \frac{1}{2A_r(H)/A_r(O) + 1} = [0.888\text{083}, 0.888\text{114}] \quad (15)$$

$$\neq \frac{A_r(O)}{M_r(H_2O)} = [0.888\text{046}, 0.888\text{150}]. \quad (16)$$

Сравним ширины (15) и (16):  $wid(1) = 0.000\text{031} \neq wid(2) = 0.000\text{104}$ .

# Непонимание интервальной арифметики

«Ввиду очевидных практических трудностей, связанных с применением интервальной арифметики, и учитывая желательность количественной оценки и распространения неопределенностей в расчетах, связанных с атомными весами, мы рекомендуем вместо этого вероятностный подход к интерпретации интервалов, который мы считаем полностью последовательным с мотивацией, которая побудила CIAAW принять такое обозначение. В остальной части этого отчета объясняется основа и общие процедуры такого подхода и иллюстрирует их применение на конкретных и содержательных примерах.»

# Непонимание интервальной арифметики

**Table 1:** Classes of sources of boron, and observed intervals of  $\delta_{\text{SRM951}}(^{11}\text{B}/^{10}\text{B})$  as listed by Coplen *et al.* [23, table 8] and Coplen and Shrestha [24, table 3].

J		Class	$\delta_{\text{SRM951},J} (^{11}\text{B}/^{10}\text{B})/\text{\%}$	
			min	max
1	Marine	Seawater	+38.4	+40.4
2	Marine	Evaporated seawater	+36.5	+58.5
3	Marine	Hydrothermal fluids	+30.0	+36.8
4	Marine	Evaporite minerals	+18.2	+31.7
5	Marine	Carbonates	+4.0	+32.2
6	Non-marine	Rain water	+0.8	+35.0
7	Non-marine	Brines, surface ground waters	-21.3	+59.2
8	Non-marine	Hydrothermal fluids	-9.3	+29.1
9	Non-marine	Evaporite minerals	-31.3	+7.3
10	Rocks	Igneous	-17.0	-1.7
11	Rocks	Metamorphic	-34.2	-22.0
12	Rocks	Sediments	-17.0	+26.2
13	Organic	Boron	-12.0	+29.3

Boron isotopic reference material SRM 951 is certified by NIST as comprising 19.827 % of  $^{10}\text{B}$  and 80.173 % of  $^{11}\text{B}$  (amount-of-substance fractions), both with expanded uncertainty (for 95 % coverage) of 0.013 %, hence  $R_{\text{SRM951}}(^{11}\text{B}/^{10}\text{B}) = 4.044$ , with expanded uncertainty (for 95 % coverage) of 0.003.

Рис.: Данные для атомных весов образцов бора

# Непонимание интервальной арифметики

Множественные пики и впадины на синей кривой обусловлены тем, что соответствующее распределение представляет собой смесь 13 различных прямоугольных распределений.

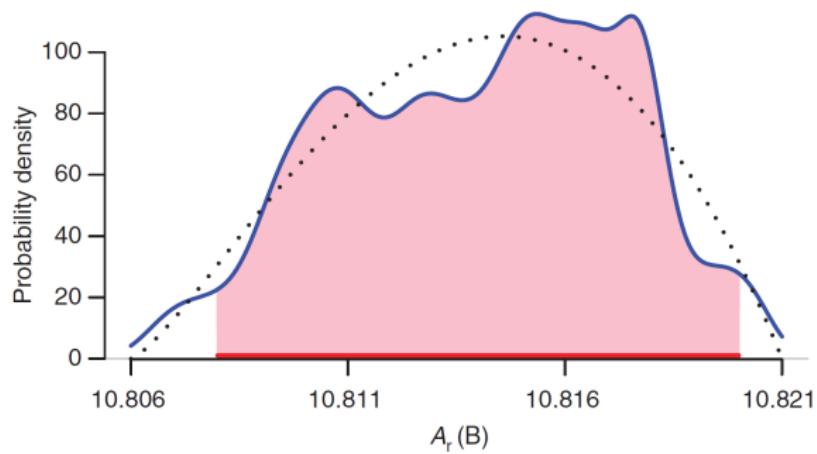


Рис.: «Плотность вероятности» для атомных весов образцов бора и её аналитическая аппроксимация

# Проблемы описания интервальных весов

T.B. Coplen, N.E. Holden, T. Ding, H.A.J. Meijer, J. Vogl, and X. Zhu,  
«The Table of Standard Atomic Weights-An exercise in consensus»,  
Rapid Commun Mass Spectrom. 2022; 36:e8864.

- Элементы с 2 изотопами
- Элементы с асимметричными распределениями изотопов

## Элементы с 2 изотопами

«...введения нового определения значений атомного веса в 1979 г. ...неопределенности в значении атомного веса для элементов с двумя стабильными изотопами стали асимметричными; то есть, неопределенность в верхней части значения атомного веса не была такой же, как и на нижней стороне. Это привело к серьезной проблеме которая сохраняется в течение последних четырех десятилетий. Середина симметричной неопределенности может соответствовать значениям атомного веса, которое не относится ни к одному известному источнику этого элемента, обнаруженному в природе. Естественное решение этой проблемы было бы введением асимметричных неопределенностей. К сожалению, Комиссия последовательно отвергала это решение. В итоге, это привело к введению интервалов атомного веса для выбранных элементов ...»

# Элементы с асимметричными распределениями изотопов

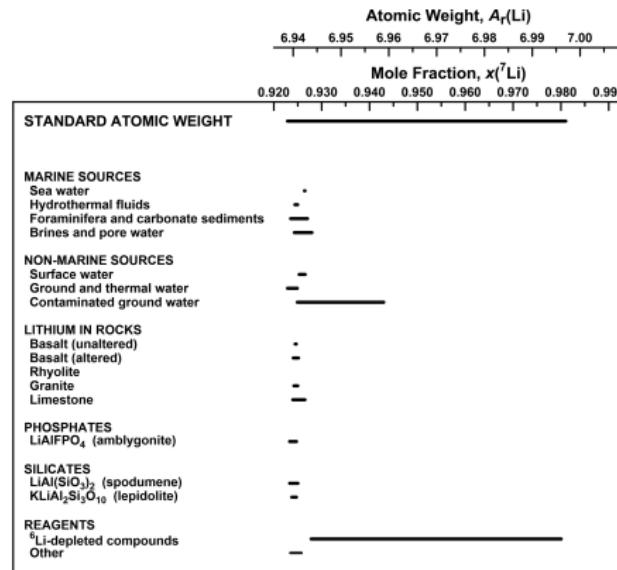


Рис.: Пример распределения атомных масс для стандартного образца карбоната лития

# 3 способа описания неопределённостей

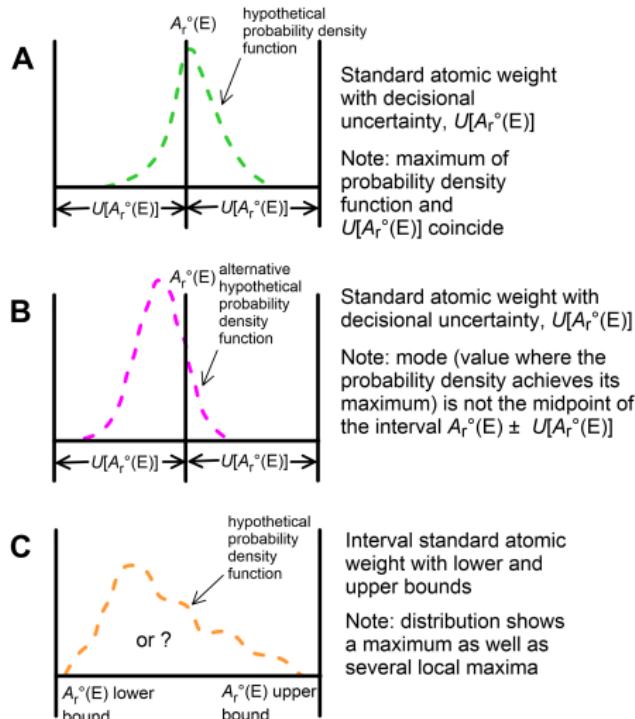


Рис.: Типы представления неопределённостей

## 3 способа описания неопределённостей

A,

пример одного из 21 элемента, имеющего значение  $A_r(E)$ , определяемое одним изотопом, Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, оцененная распределением Гаусса с коэффициентом охвата 6.

B,

пример одного из 49 элементов, имеющих стандартный атомный вес значение и неопределенность, определяемые консенсусом; наибольшее значение вероятности функция плотности не обязательно должно совпадать с  $A_r(E)$

C,

Пример одного из 14 элементов, имеющих согласованные стандартные атомные веса, выраженные как интервалы; функции плотности вероятности неизвестны.

Распределение функции вероятностей также неизвестны для 6 элементов, имеющих метку «r» (гелий, никель, медь, цинк, селен и стронций)

## ОБРАБОТКА ДАННЫХ МЕТОДАМИ ИНТЕРВАЛЬНОГО АНАЛИЗА — примеры

# Обработка данных методами интервального анализа

Обработка данных методами интервального анализа. Теория — книга [3]

- Представление данных (диаграмма рассеяния)
- Интервальные оценки (мода)
- Одновременное вычисление внешних и внутренних оценок (твины)
- Минимумы по включению
- ...

# Вариации углерода в органических объектах

Рассмотрим часть данных, относящихся к углероду природных объектов.

Категория	Нижняя граница	Верхняя граница
Наземные растения (C3 метаболический процесс)	-35	-21
Наземные растения (C4 метаболический процесс)	-16	-9
Наземные растения (CAM метаболический процесс)	-34	-10
Морские организмы	-74.3	-2
Морские отложения и соединения	-130.3	7
Уголь	-30	-19
Сырая нефть	-44	-16.8
Природный этанол	-32	-10.3

Таблица: Вариации углерода в органических объектах

в единицах  $10^3 \cdot \delta^{13} C_{VPDB}$

# Вариации углерода в органических объектах

$$10^3 \cdot \delta^{13}C_{VPDB} = \{ [-35, -21], [-16, -9], [-34, -10], [-74.3, -2], [-130.31, +7], [-30, -19], [-44, -16.8], [-32, -10.3] \} \quad (17)$$

Диаграмма рассеяния

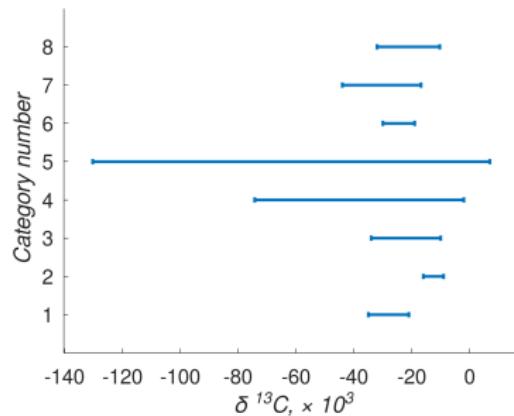


Рис.: Вариации углерода в органических объектах

# Вариации углерода в органических объектах

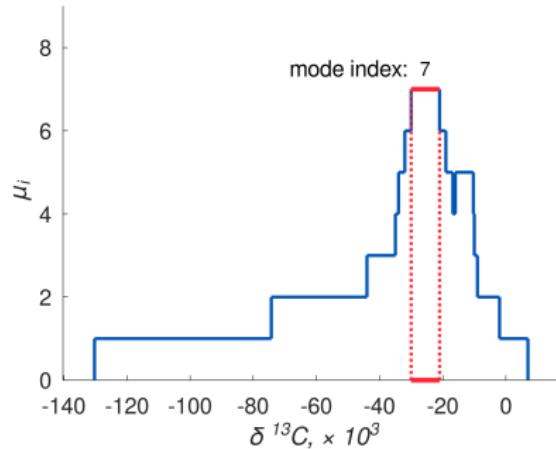


Рис.: Интервальная мода вариаций  $10^3 \cdot \delta^{13}\text{C}_{VPDB}$  в органических объектах

Интервальная мода

$$\text{mode}(10^3 \cdot \delta^{13}\text{C}_{VPDB}) = [-30, -21]. \quad (18)$$

# Расчёт молекулярной массы молекулы метана в виде твина

Рассмотрим массу молекулы метана  $CH_4$ .

Пусть источником водорода и углерода является морская фауна.

Данные об изотопных вариациях берутся с сайта

<https://www.sciencebase.gov/catalog/item/580e719ae4b0f497e794b7d8>.

Представим массы компонент молекулы в виде твинов в форме Нестерова.

$$X_{\subseteq} = [X^{in}, X^{out}]$$

$X^{in}, X^{out}$  — интервалы внутренней и внешней оценки величины.

Внешней оценкой будет служит максимум по включению для атомов молекулы,

внутренней оценкой — мода выборки.

# Расчёт молекулярной массы молекулы метана в виде твина

Твины атомных весов водорода и углерода

$$M(H) = [[1.00013, 1.00015], [1.00012, 1.00017]], \quad (19)$$

$$M(C) = [[12.0102, 12.011], [12.0096, 12.0111]] \quad (20)$$

Твин веса молекулы метана  $CH_4$

$$M(CH_4) = [[16.0109, 16.0115], [16.0101, 16.0118]]. \quad (21)$$

Графическое представление твина веса молекулы метана  $M(CH_4)$



## Мультиинтревалы — пример технеция

Мультиинтревалы стабильных изотопов молибдена и рутения и наиболее долгоживущий изотоп технеция

$$M_{Mo} = [92, [94, \textcolor{red}{98}], 100 ],$$

$$M_{Tc} = \textcolor{red}{[98]},$$

$$M_{Ru} = [96, \textcolor{red}{[98, 102]}], 104 ].$$

Минимум по включению мультиинтревалов стабильных изотопов молибдена и рутения содержит значение наилучшего кандидата для технеция  ${}_{43}Tc^{55}$

$$M_{Mo} \cap M_{Ru} = [96, \textcolor{red}{98}] \supseteq M_{Tc}.$$

# Мультиинтревалы — пример технекия

97Ru 2.83 d $\varepsilon = 100.00\%$	98Ru STABLE 1.87% $\beta^- = 100.00\%$	99Ru STABLE 12.76% $\beta^- = 100.00\%$	100Ru STABLE 12.60% $\beta^- = 100.00\%$	101Ru STABLE 17.06% $\beta^- = 100.00\%$	102Ru STABLE 31.55% $\beta^- = 100.00\%$
96Tc 4.28 d $\varepsilon = 100.00\%$	97Tc 4.21E+6 y $\varepsilon = 100.00\%$ $\beta^- = 100.00\%$	98Tc 4.2E+6 y $\beta^- = 100.00\%$	99Tc 2.111E+5 y $\beta^- = 100.00\%$	100Tc 15.46 s $\beta^- = 100.00\%$ $\varepsilon = 2.6E-3\%$	101Tc 14.02 min $\beta^- = 100.00\%$
95Mo STABLE 15.84%	96Mo STABLE 16.67%	97Mo STABLE 9.60%	98Mo STABLE 24.39% $\beta^- = 100.00\%$	99Mo 65.976 h $\beta^- = 100.00\%$	100Mo 7.3E+18 y 9.82% $2\beta^- = 100.00\%$

# Программное обеспечение для анализа данных с интервальной неопределённостью

С.И.Жилин

Matlab/Octave/Scilab:

<https://github.com/szhilin/octave-interval-examples>

<https://github.com/szhilin/kinterval>

Julia <https://github.com/szhilin/julia-interval-examples>

Python:

базовая библиотека

intvalpy — А.Андросов <https://github.com/AndrosovAS/intvalpy>,

арифметика твинов Нестерова

twin — А.Жаворонкова <https://github.com/Zhavoronkova-Alina/twin>

Вычисления с изотопами

MendeleevTwin — Т.Яворук

<https://github.com/Tatiana655/MendeleevTwin>

# Литература

-  МЕНДЕЛЕЕВ, Д. (1869). "Соотношение свойств с атомным весом элементов". Журнал Русского Химического Общества. 1: 60—77.
-  MENDELEEV, DMITRI (1869). "Versuche eines Systems der Elemente nach ihren Atomgewichten und chemischen Functionen". Journal für Praktische Chemie. 106: 251.
-  А.Н. Баженов, С.И. Жилин, С.И. Кумков, С.П. Шарый. Обработка и анализ данных с интервальной неопределенностью. РХД. Серия «Интервальный анализ и его приложения». Ижевск. 2024. с.356.