

Содержание

| | | |
|----------|--|----------|
| 1 | Интервальные величины в природе | 1 |
| 1.1 | Атомные веса элементов | 1 |
| 1.2 | Изотопная подпись | 4 |
| 1.3 | Изотопная ниша | 6 |
| 1.4 | Изотопные ландшафты | 8 |

Аннотация

В материале приводятся сведения об интервальном характере атомных весов некоторых элементов и применению знаний об изотопном распределении в природе и человеческом обществе.

Ключевые слова: атомные веса элементов, изотопная подпись, изотопная ниша, изотопный ландшафт.

1 Интервальные величины в природе

1.1 Атомные веса элементов

С 2009 года атомные веса некоторых элементов в периодической системе химических элементов Д.И. Менделеева стали выражаться интервалами [1]. Это событие стало итогом длительного, продолжительностью более полувека, процесса осознания химиками неизбежной и неустранимой изменчивости величины атомных масс элементов в зависимости от того, где и как взята их проба. С середины XX века вместе с развитием измерительной техники и экспериментальных методик постепенно стало ясно, что различие результатов измерений атомных масс в различных пробах веществ носит принципиальный характер.

Дело в том, что почти каждый химический элемент представлен в природе смесью своих изотопов, т. е. разновидностями атомов, сходных по своим химическим свойствам (структуре электронных оболочек), но отличающиеся массой ядер. И относительная доля различных изотопов существенно меняется в зависимости от места и характера взятия пробы. Например, в тканях живых организмов преобладают более лёгкие изотопы химических элементов, нежели в неживой природе. Отличаются друг от друга относительные доли изотопов элементов на суше и в морях и т. п.

В периодической таблице Менделеева, поддерживаемой Международным союзом теоретической и прикладной химии IUPAC приводятся интервальные границы стабильных изотопов химических элементов. Например, для кислорода, имеющего 3 изотопа с атомными массами 16, 17 и 18 на стр. 1858 статьи [1] приводятся данные, часть которых представлена в Табл. 1.1.

Таблица 1.1: Стабильные изотопы кислорода.

| Стабильный изотоп | Молярная доля |
|-------------------|------------------------|
| ^{16}O | [0.997 38, 0.997 76] |
| ^{17}O | [0.000 367, 0.000 400] |
| ^{18}O | [0.001 87, 0.002 22] |

Компактное представление кислорода в таблице Менделеева выглядит следующим образом.

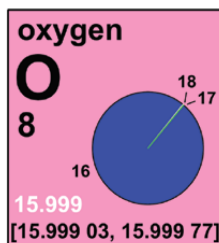


Рис. 1.1: Представление кислорода в таблице Менделеева.

На рисунке 1.1 дано наглядное представление о распространенности изотопов кислорода в природе в форме полярной диаграммы. В нижней строчке приведён интервал атомной массы.

Для каждого стабильного изотопа приведены границы, в пределах которых данный изотоп встречается в различных породах, атмосфере, водной среде в различных местах Земли. Подробные сведения приводятся на рисунках 4.8.1-4.8.3 из работы [1].

Первоначально в 2009 году интервалы атомных весов были назначены для 10 химических элементов, но далее в 2013 и 2016 годах работа по “интервализации” продолжилась, и теперь в периодической таблице Д.И. Менделеева имеется 13 элементов, атомные веса которых выражаются интервалами. Среди них — такие широко распространённые и важные элементы как водород, углерод, азот, кислород, кремний, сера и др. Интервалы дают двусторонние границы значений атомного веса для любой пробы “нормального материала” включающего эти элементы. При этом особо подчёркивается [1], что внутри заданных интервалов не предполагается наличия какого-либо вероятностного распределения.

Описание того, как получаются там эти интервалы, представлено на Рис. 1.1. На

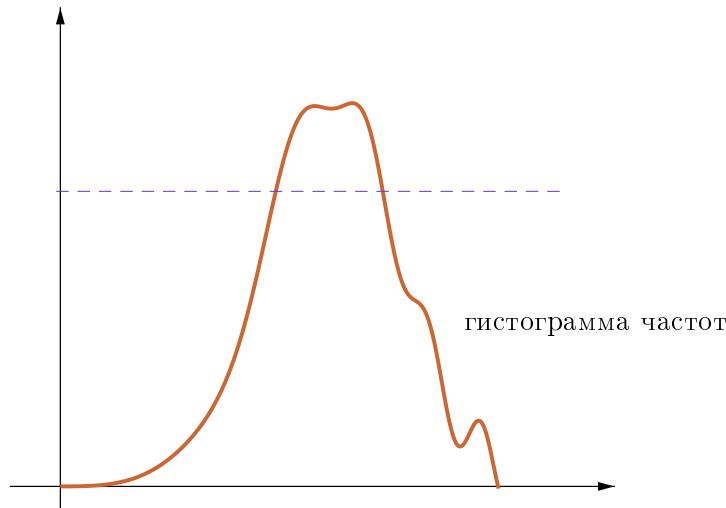


Рис. 1.2: Как образуется интервал атомных весов элемента.

Рис. 1.1 по оси абсцисс отложены массы изотопов, по оси ординат — их распространённость в природе.

Например, в случае ртути, известны изотопы с массовыми числами от 170 до 216 (количество протонов 80, нейтронов от 90 до 136). Природная ртуть состоит из смеси 7 стабильных изотопов:

Приведённые в таблице 1.2 величины распространённости служат исходными данными для построения гистограммы частот, схематично представленной на Рис. 1.1. Конкретно

Таблица 1.2: Стабильные изотопы ртути.

| Изотоп | Распространённость |
|-------------------|--------------------|
| ^{196}Hg | 0,155 % |
| ^{198}Hg | 10,04 % |
| ^{199}Hg | 16,94 % |
| ^{200}Hg | 23,14 % |
| ^{201}Hg | 13,17 % |
| ^{202}Hg | 29,74 % |
| ^{204}Hg | 6,82 % |

для атомов ртути этот рисунок показан на Рис. 1.3.

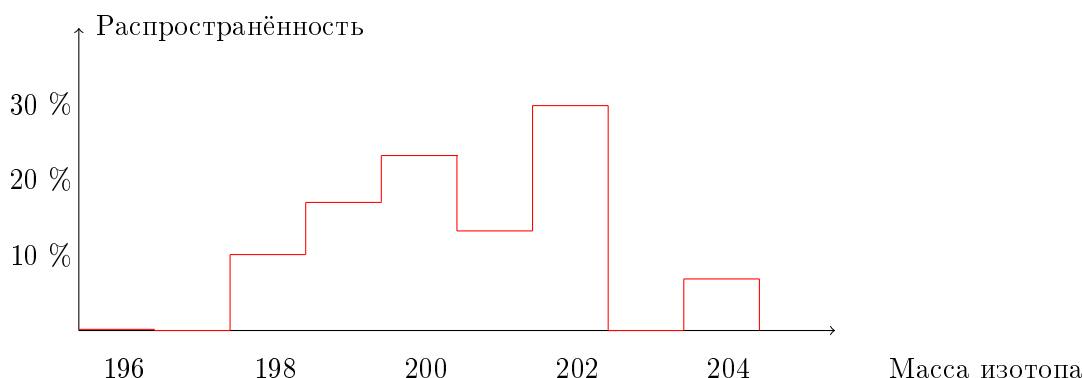


Рис. 1.3: Распространённость изотопов ртути на Земле.

Относительно характера графика, представленного на Рис. 1.3, следует заметить следующее. Согласно современным представлениям, атомное ядро составляют протоны и нейтроны (нуклоны). Характер сил, действующих между ними, таков, что для лёгких ядер количества протонов и нейтронов примерно равны, с небольшим преобладанием последних. Число стабильных изотопов при этом невелико. В ядрах тяжёлых элементов нейтронов существенно больше, чем протонов, и количество изотопов может достигать десятков, из которых стабильна небольшая часть. При этом количество стабильных изотопов с чётным количеством нуклонов заметно превышает количество стабильных изотопов с нечётным количеством нуклонов. Для энергетически выгодной конфигурации количества нуклонов существуют и другие закономерности, подобные заполнению электронных оболочек атомов. В целом график распределения стабильных изотопов для данного химического элемента имеет неправильную форму с возможными «пробелами» внутри графика, что в случае ртути имеет место для изотопов с массами 197 и 203.

В публикации [1] предложена расширенная версия периодической системы химических элементов. Авторы пишут: «Периодическая таблица элементов и изотопов (Periodic Table of the Elements and Isotopes — IPTEI) IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии) была создана для ознакомления студентов, преподавателей и непрофессионалов с существованием и важностью изотопов химических элементов.» Они также предлагают использовать её в качестве наглядного пособия, подобно таблице периодических элементов.

В целом таблица Менделеева выглядит следующим образом — Рис. 1.1 [1]. Легенда цветового поля каждого элемента следующая.

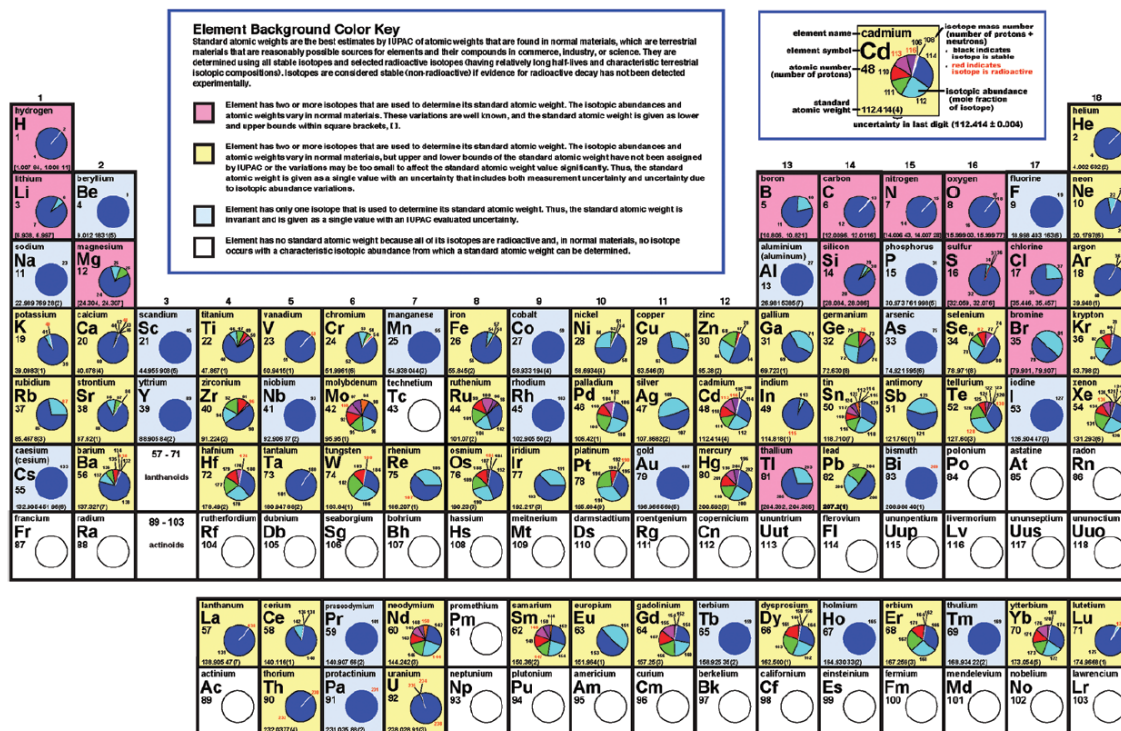


Рис. 1.4: Таблица Менделеева [1].

| Цвет фона | Пояснение |
|-----------|--|
| красный | элемент имеет два или более стабильных изотопов. Соотношения изотопов различны в различных распространённых материалах. Эти вариации надёжно определены, атомный вес указывается в виде интервала, []; |
| жёлтый | элемент имеет два или более стабильных изотопов. Соотношения изотопов различны в различных распространённых материалах. При этом невозможно дать надёжные оценки нижних и верхних границ изменений. Атомный вес даётся с неопределённостью, которая включает ошибку измерений и неопределённость вариации изотопных отношений; |
| голубой | элемент имеет один стабильный изотоп. Атомный вес даётся с неопределённостью, которая включает ошибку измерений. |
| белый | элемент не имеет стабильных изотопов. в распространённых материалах не содержится в таких количествах, по которым можно дать оценку изотопных отношений. |

1.2 Изотопная подпись

Представленный выше материал является основой для понимания ряда новых методик исследования неживой и живой природы. В последние несколько десятилетий в науку прочно вошёл новый термин «изотопная подпись».

Википедия определяет изотопную подпись следующим образом [4]. «Изотопная подпись (или изотопная сигнатура) — специфическое соотношение нерадиоактивных «стабильных изотопов» или относительно стабильных радиоактивных изотопов или неустойчивых радиоактивных изотопов определённых химических элементов в исследуемом материале. Соотношения изотопов в образце исследуют при помощи изотопной масс-

спектрометрии.»

Вхождение нового термина в научное обращение стало одним из результатов длительной работы представителей различных специальностей: биологов, географов, геологов, палеонтологов. Список можно расширить.

Результатом стала не просто фиксация различных изотопных соотношений в зависимости от происхождения исследуемого материала, а использования этих соотношений как инструмента исследования.

Например, для кислорода в документе [3] приводятся следующие данные.

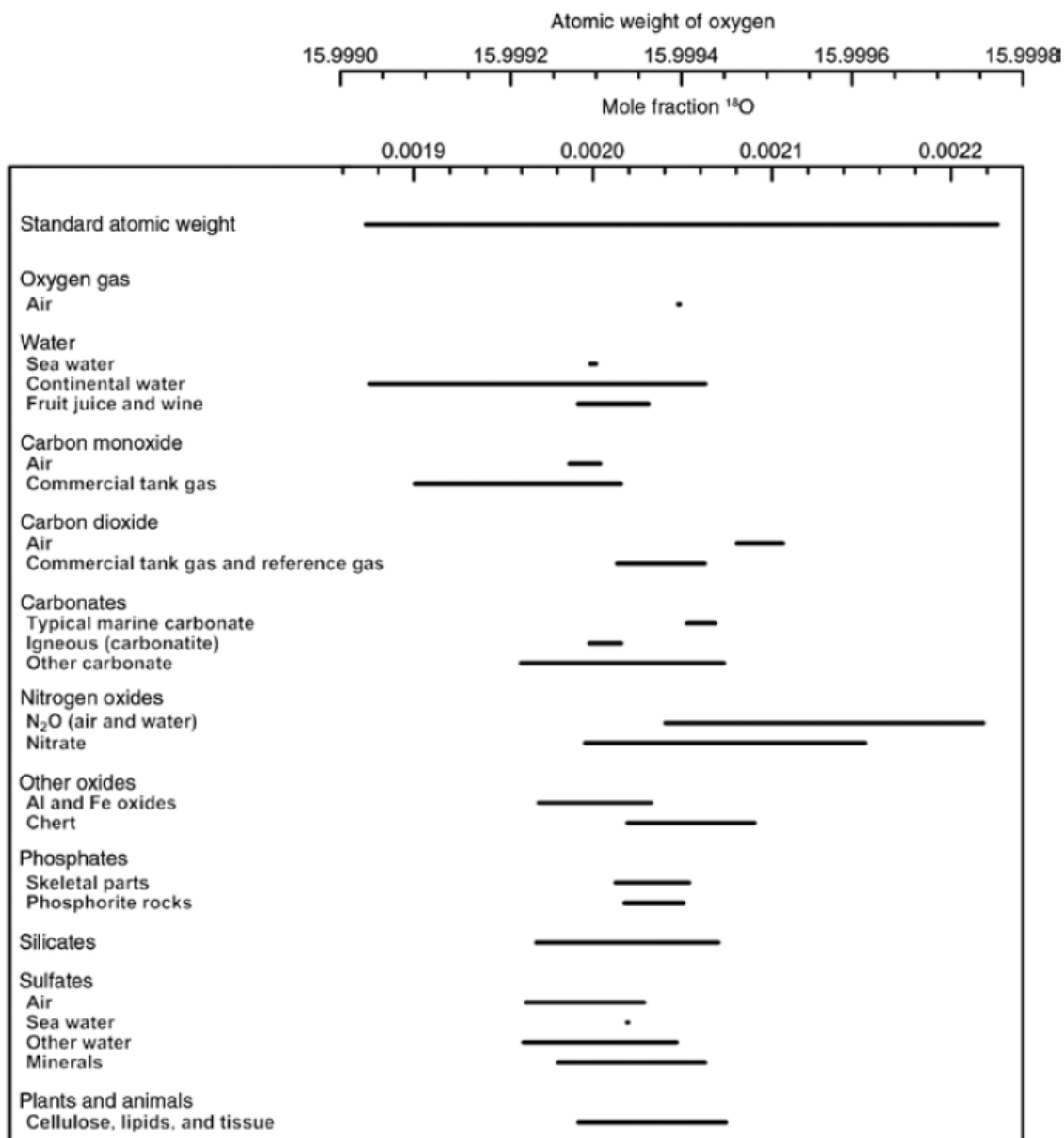


Рис. 1.5: Вариации атомного веса и изотопного состава ряда материалов, содержащих кислород [3] на Земле.

На рисунке 1.2 приведены вариации атомного веса и изотопного состава ряда материалов, содержащих кислород приведены для атмосферного воздуха, воде, углекислом газе, карбонатах, оксиде азота, других химических соединениях, растениях и животных на Земле.

Подобные данные есть и для других биогенных материалов: водорода, углерода, азота, фосфора. По представленному материалу видно, что изотопные соотношения для биогенных материалов и различные комбинации изотопных соотношений можно использовать для определения происхождения неизвестного вещества, определять среду в которой он формировался, определять, был ли это живой организм или минерал, и многое другое.

Образцы принято характеризовать в виде отношения концентраций стабильных изотопов. Например, для углерода

$$\delta^{13}C_{\text{sample}} = \left(\frac{\delta^{13}C/\delta^{12}C_{\text{sample}}}{\delta^{13}C/\delta^{12}C_{\text{standard}}} - 1 \right) \cdot 1000\text{‰}. \quad (1.1)$$

Здесь ‰ обозначает одну тысячную долю.

В доступном для не специалиста изложении многочисленные примеры использования изотопных подписей приводятся в книге палеонтолога А.Ю. Журавлёва «Сотворение Земли. Как живые организмы создали наш мир.» [5].

1.3 Изотопная ниша

В последние годы в практику вошёл новый термин, «изотопная ниша», относящийся к применению изотопов в биологии. Он конкретизирует широко используемый термин экологическая ниша.

Изотопная ниша — это пространство, занимаемое видом в многомерном пространстве признаков, которые в этом случае являются значениями индексов δ^{13} , $\delta^{15}N$, $\delta^{18}O$ и δ^2H .

В популярной статье [6] приводятся результаты исследований музейных экспонатов 254 особей 12 видов птиц, оригинальная публикация [7]. Группа водяных печников распространена в Южной Америке, где разные виды населяют диапазон высот от 0 до 5000 м над уровнем моря.



Рис. 1.6: Слева — ареалы 12 видов водяных печников (*Cinclodes*). [7].

Фракционирование углерода происходит в природе разными путями. В частности, при фотосинтезе возможны 3 основных варианта:

Таблица 1.3: Отношение $\delta^{13}C$ для разных механизмов фотосинтеза.

| Тип фотосинтеза | $\delta^{13}C$ | Пример |
|-----------------|----------------|---------|
| C_4 | [-16, -10] | зерно |
| CAM | [-20, -10] | фрукты |
| C_3 | [-33, 24] | бобовые |

Было определено соотношение тяжелых и легких изотопов углерода, азота, кислорода и водорода в перьях птиц. Птицы меняют перья во время линьки, обычно приуроченной к определенному периоду года и длящейся 1–2 месяца. Поэтому изотопный состав перьев может рассказать о том, чем птица в это время питалась.

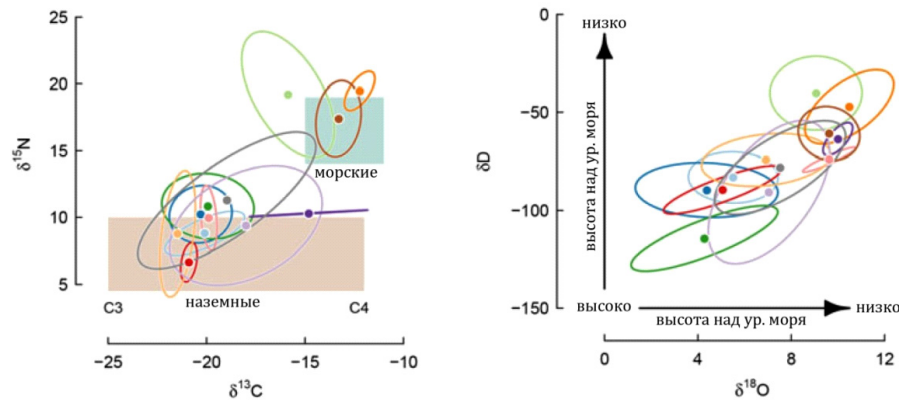


Рис. 1.7: Изотопные ниши различных видов птиц по углероду и азоту (слева) и по кислороду и водороду (справа) [7].

Изотопная ниша по углероду и азоту в какой-то степени является нишей трофической, так как характеризует питание. А ниша по кислороду и водороду — пространственная, так как зависит от местообитания (ведь изотопный состав воды — поставщика этих элементов — различается в разных местах). Чем шире изотопная ниша по углероду и азоту (то есть больше площадь соответствующего эллипса), тем больший спектр кормов потребляет данное животное, тем шире его трофическая ниша.

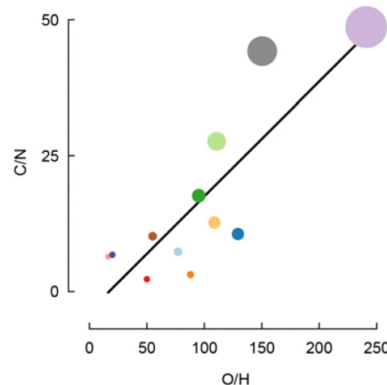


Рис. 1.8: Взаимосвязь ширины изотопной ниши по углероду и азоту (C/N) и по кислороду и водороду (O/H) для 12 видов водяных печников. Ширина ниши данного вида — это площадь соответствующего эллипса на рис. 1.7 [7].

Аналогично, чем больше площадь эллипса по кислороду и водороду, тем в более широком спектре местообитаний можно найти особей этого вида. Оказалось, что ширина ниши (то есть площадь эллипса) по углероду и азоту, с одной стороны, и по кислороду и водороду, с другой, положительно связаны между собой.

1.4 Изотопные ландшафты

Изотопные ландшафты (Isoscapes) — это географические карты, в легенду которых входит содержание тех или иных изотопов. На карту могут быть нанесены результаты измерений или моделирования.

Приведём примеры из публикации [9]. Для изотопа $\delta^{15}N$ в растениях

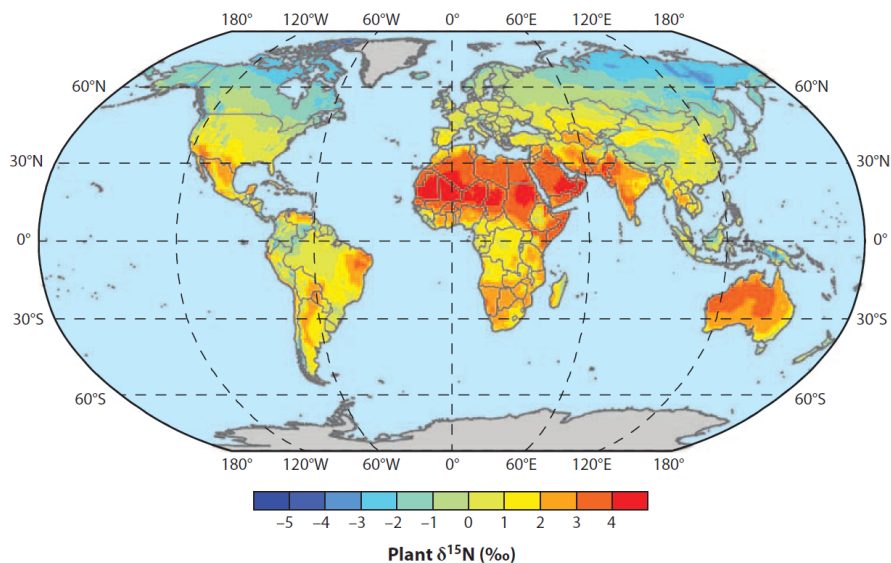


Рис. 1.9: Изотопное отношение для $\delta^{15}N$ в растениях [9].

Для изотопа $\delta^{18}O$ в морской воде

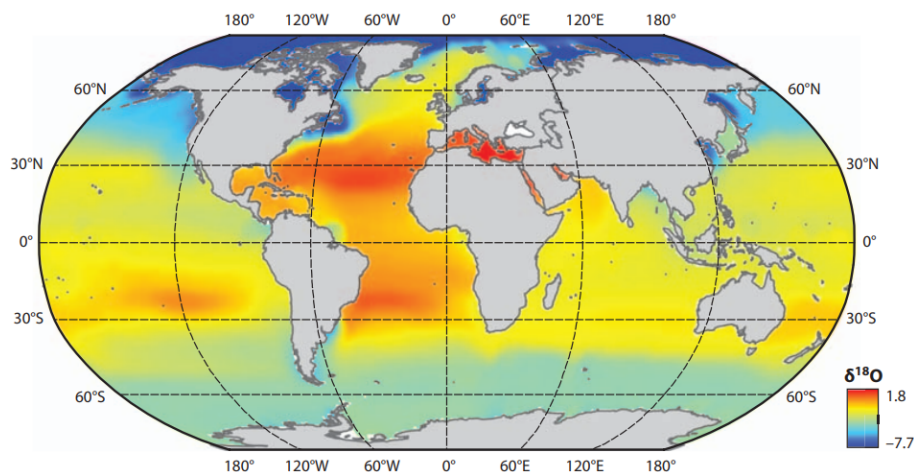


Рис. 1.10: Изотопное отношение для $\delta^{18}O$ в морской воде [9].

Заключение

Развитие изотопного анализа в последние несколько десятилетий обогатило исследователей различными возможностями. Многие науки и отрасли деятельности человека существенно изменились. Появилась возможность получать принципиально новые виды информации, строить новые логические связи между явлениями. Появились новые понятия и концепции. С получением новых данных идёт обогащение идеями, ставятся новые вопросы.

При этом математика помогает описывать данные с интервальной неопределённостью и работать с интервальнозначными величинами. Принципиально новым шагом стало введение IUPAC интервальных границ стабильных изотопов химических элементов в периодической системе. Увеличение числа исследований в естественных науках неизбежно потребует и развития математических методов для эффективной работы с данными.

Список литературы

- [1] **Meija, J., Coplen, T.B., Berglund, M., Brand, W.A., De Bièvre, P., Gröning, M., Holden, N.E., Irrgeher, J., Loss, R.D., Walczyk, T., Prohaska, T.** Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2016. Vol. 88, Issue 3. P. 265–291. DOI: 10.1515/pac-2015-0305
- [2] Standard atomic weights of 14 chemical elements revised // Chemistry International. 2018. Vol. 40, Issue 4. P. 23–24. DOI: 10.1515/ci-2018-0409
- [3] **Norman E. Holden, Tyler B. Coplen, John K. Böhlke, Lauren V. Tarbox, Jacqueline Benefield, John R. de Laetera, Peter G. Mahaffy, Glenda O'Connorb, Etienne Rotha, Dorothy H. Tepper, Thomas Walczyk, Michael E. Wieser and Shigekazu Yoneda.** IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes (IPTEI) for the Education Community (IUPAC Technical Report) Pure Appl. Chem. 2018; 90(12): 1833–2092 <https://doi.org/10.1515/pac-2015-0703> Received August 3, 2015; accepted July 23, 2018
- [4] https://ru.wikipedia.org/wiki/Изотопная_подпись
- [5] **Журавлев А.Ю.** Сотворение Земли. Как живые организмы создали наш мир. М.: Альпина Паблишер. ISBN 978-5-91671-902-4. 514 стр.
- [6] **А. Опаев.** Изотопная подпись. 27.03.2017
https://elementy.ru/problems/1523/Izotopnaya_podpis
- [7] **J.A. Rader, J. A., Newsome, S. D., Sabat, P., Chessner, R. T., Dillon, M. E., and Martínez del Rio, C.** (2017). Isotopic niches support the resource breadth hypothesis. J. Anim. Ecol. 86, 405–413. doi:10.1111/1365-2656.12629
- [8] **И.Яковлев.** Изучение трофической структуры сообществ с помощью анализа стабильных изотопов. Дискуссионные лекции-семинары по эволюционной экологии, 08.11.2013
http://www.eco.nsc.ru/lectures/Iakovlev_Stable_Isotopes.pdf
- [9] **G.J. Bowen** Isoscapes: Spatial Pattern in Isotopic Biogeochemistry. Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 2010. 38:161–187

http://www.iai.int/admin/site/sites/default/files/uploads/2010_Bowen_Isoscapes_Spatial-Pattern-in-Isotopic-Biogeochemistrypdf.pdf

- [10] **S.D. Newsome, C.Martinez del Rio, S. Bearhop, and D.L. Phillips.** A niche for isotopic ecology. *Front Ecol Environ* 2007; 5(8): 429–436, doi:10.1890/060150.01