



УДК 550.42

Член-корреспондент НАН України Р. Я. Белевцев

## О термодинамическом анализе изотопного обмена в воде гидросферы и земной коры

*Для оценки физико-химических условий геохимических процессов в гидросфере и земной коре предложен термодинамический анализ изотопного обмена в воде, благодаря которому по константе распределения изотопных растворов, свободной энергии и энтропии можно определять температуру и давление при метеорных и гидротермальных процессах. По энтропии смешения изотопных растворов рассчитан состав устойчивых молекул тяжелой воды и объяснена позитивная корреляция между содержанием дейтерия (D) и  $^{18}\text{O}$  в метеорной воде. Подземные воды и гидротермальный рудоносный флюид также имеют метеорное происхождение. Содержание D в воде увеличивается в ряду: газ — жидкость — лед с повышением температуры и давления в реакциях окисления и ошелачивания, а уменьшается при биогеохимических процессах, взаимодействии с водородом, метаном и органическими веществами (в живых организмах, торфе, угле, нефти и горючем газе).*

Для оценки физико-химических условий геохимических процессов в окружающей среде большую и новую информацию может дать термодинамический анализ широко распространенных изотопных систем. Прежде всего это касается веществ с изотопами легких элементов — водорода, кислорода, углерода, серы и других элементов от лития до свинца и урана с учетом характера, условий и эволюции таких геохимических процессов во внешних геосферах — атмосфере, гидросфере, земной коре, как формирование геохимических ландшафтов, водообмен в поверхностных и подземных водах, техногенез, выветривание, осадкообразование, рудообразование, а также процессов в биогеохимии, метеорологии. Самым распространенным и активным компонентом в этих взаимодействиях является вода, имеющая метеорное происхождение [1]. По этой причине изотопному обмену в воде гидросферы и земной коры будет уделено основное внимание в настоящем сообщении.

**Изотопные системы как растворы.** Разные изотопы можно рассматривать и как разные элементы, поскольку содержащие их вещества отличаются по физическим и химическим свойствам [2]. Поэтому большинство веществ можно считать многокомпонентными изотопными идеальными растворами, в которых тяжелые изотопы составляют доли процентов, редко первые проценты. Например, жидкая вода (ж) и водный пар (газ (г)) являются четырехкомпонентным многовариантным идеальным раствором преобладающего

---

© Р. Я. Белевцев, 2013

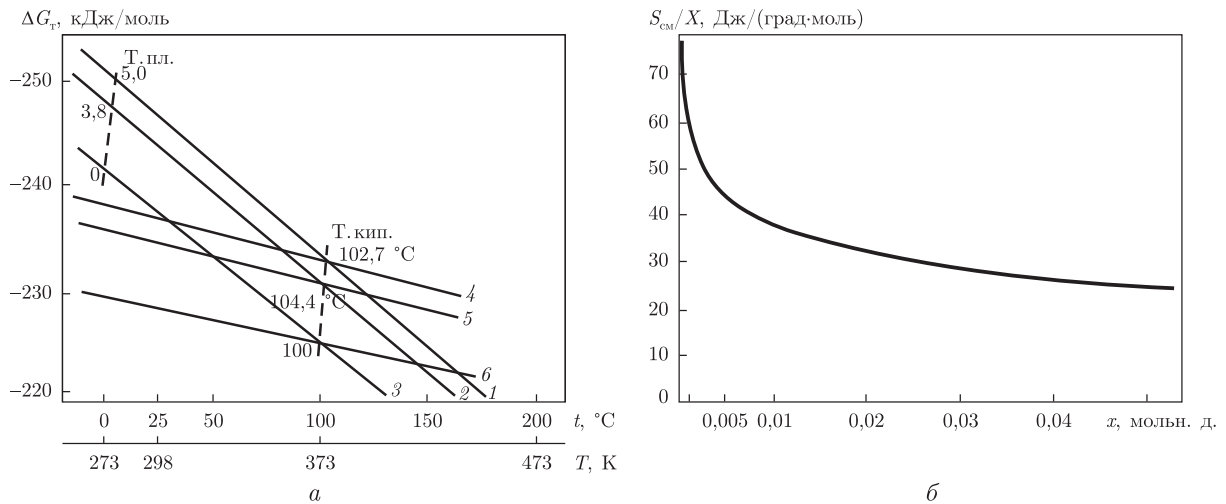


Рис. 1. Термодинамические параметры воды (свободная энергия, энтропия):  
 а — зависимость свободной энергии образования воды с разными изотопами от температуры [5]: 1 —  $T_2O$  ж, 2 —  $D_2O$  ж, 3 —  $H_2O$  ж, 4 —  $T_2O$  г, 5 —  $D_2O$  г, 6 —  $H_2O$  г;  
 б — зависимость энтропии смешения ( $S_{см}$ ) изотопного раствора от мольной доли компонента ( $X$ ): чем  $X$  меньше, тем больший ее вклад в энтропию и тем устойчивее раствор по формуле (1) [6]

противя (H) и подчиненного дейтерия (D) (0,015% по массе и менее), а также преобладающего  $^{16}O$  и подчиненного  $^{18}O$  (0,2% по массе и менее). Этот раствор имеет позитивную энтропию смешения — около 0,02 Дж/(град·моль) (рис. 1) и, естественно, более устойчив, нежели каждый изотопный компонент воды отдельно. В то же время между тяжелыми изотопами — D и  $^{18}O$  в метеорной воде существует устойчивая корреляция [1], что нуждается в объяснении (рис. 2). Кроме того, рудоносный раствор гидротермальных месторождений, в том числе таких, как золотые и урановые, по изотопному составу близок к метеорным водам [1, 3, 4].

**О методике физико-химического анализа изотопных систем.** Термодинамический анализ веществ с изотопными растворами затруднен в связи с тем, что в современной изотопной геохимии используются не классические физико-химические термины, а некие новые физические параметры. В частности, как коэффициент фракционирования изотопа между двумя веществами ( $\alpha$ ), который равен константе обменной реакции изотопов и зависит от температуры. Однако при этом содержание изотопа определяется через величину  $\delta$ , ‰, характеризующую отношение массы тяжелого изотопа к их сумме в образце и стандарте, по [2]. Это удобно для аналитики и при сравнении незначительного содержания тяжелого изотопа в веществе, но в физической химии и химической термодинамике используются другие параметры: мольная или атомная доля в химической формуле вещества, константа распределения, свободная энергия, энтальпия, энтропия реакции и другие параметры для оценки физико-химических условий геохимических процессов [5] (см. рис. 1–3).

Следует объяснить известную четкую положительную корреляцию содержания D и  $^{18}O$  в метеорной воде (см. рис. 2). Для этого необходимо проанализировать некоторые термодинамические параметры разных изотопных молекул в изотопном растворе метеорной воды, такие как энтропия, вероятность и свободная энергия смешения в следующих возможных изотопных молекулах:  $H_2$   $^{16}O$ , DH  $^{16}O$ ,  $H_2$   $^{18}O$ , DH  $^{18}O$ ,  $D_2$   $^{18}O$ .

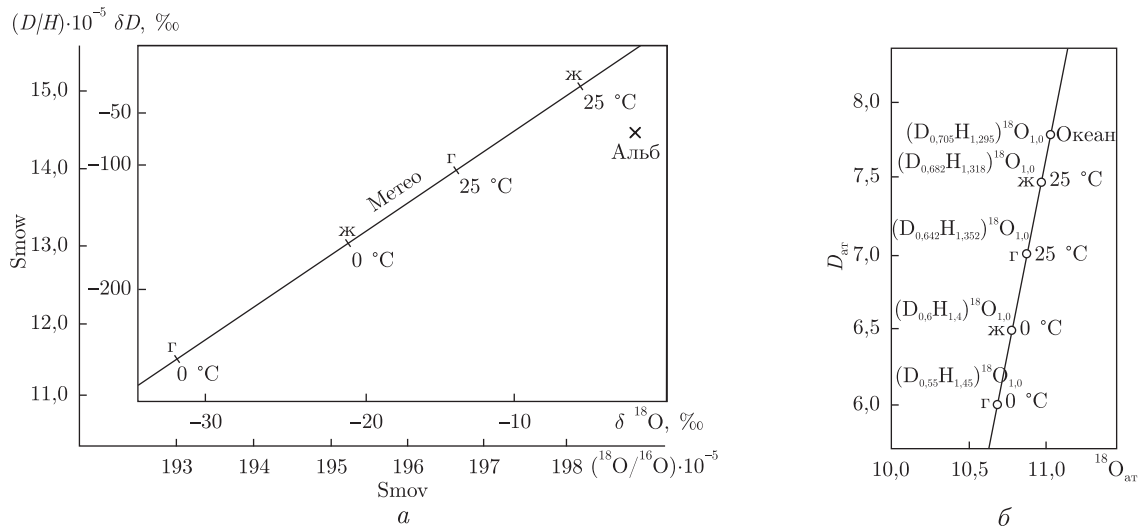


Рис. 2. Состав тяжелых изотопных растворов в метеорных водах:  
 а — положительная линейная корреляция между содержанием (в массовой доле  $X \cdot 10^{-5}$  и в виде  $\delta$ ) D и  $^{18}\text{O}$  в метеорных водах [1, 2];  
 б — атомные количества D и  $^{18}\text{O}$  в метеорной воде и химические формулы молекул тяжелой воды (газа и жидкости) в метеорных водах при разных температурах: в океане (при критической температуре воды  $374\text{ }^\circ\text{C}$ ), а также при  $25$  и  $0\text{ }^\circ\text{C}$ , рассчитаны на  $1\text{ ат}$   $^{18}\text{O}$ .  
 Крестиком обозначен состав воды во флюидных включениях в рудных альбититах месторождений урана докембрия Украинского щита [4]

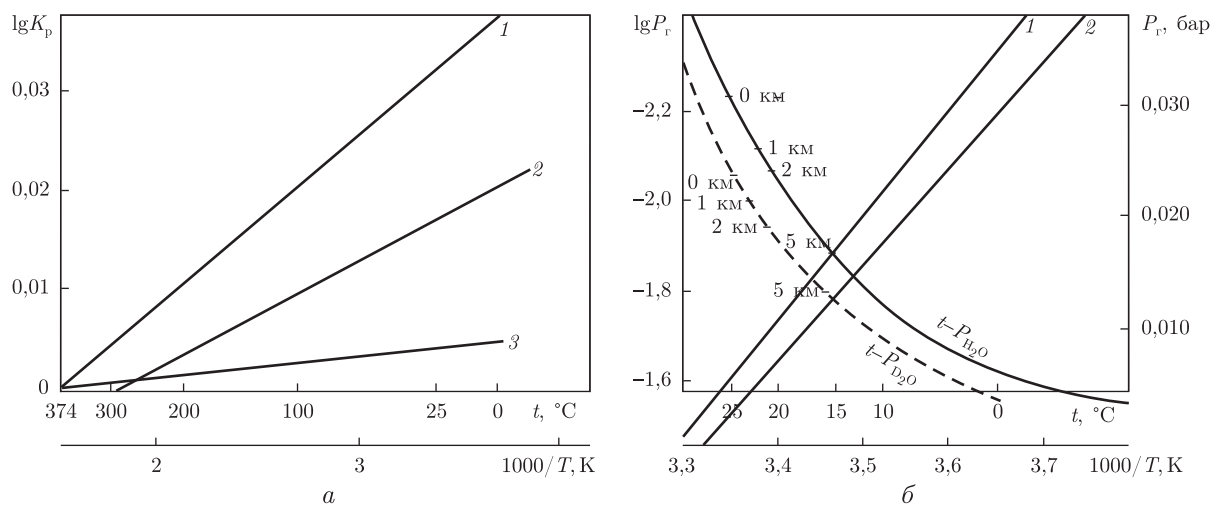


Рис. 3. Зависимость коэффициента распределения изотопов ( $\lg K_p$ ) и  $\lg K_p$  парциального давления водного пара ( $P_r$ ) от температуры по различным реакциям:  
 а —  $\lg K_p$  D по реакции 1 —  $\text{H}_2\text{O г} + \text{D}_2\text{O ж} = \text{H}_2\text{O ж} + \text{D}_2\text{O г}$  (1);  $\lg K_p$   $^{18}\text{O}$  по реакции 2 в воде между  $\text{H}_2\text{O ж}$  и  $\text{H}_2\text{O г}$  (2)  $\lg K_p$   $^{18}\text{O}$  по реакции 3 между водой и углекислым газом —  $\text{H}_2\text{O ж} - \text{CO}_2$  (3) [2]. При увеличении температуры графики  $\lg K_p$  сходятся у критической температуры воды, которая, видимо, отвечает температуре формирования воды океана.  
 б — зависимость парциального давления протиевого водного пара ( $P_r$ ) по реакции:  $\text{H}_2\text{O ж} = \text{H}_2\text{O г}$  (1) и тяжелого дейтериевого водного пара ( $P_{D_2O г}$ ) по реакции:  $\text{D}_2\text{O ж} = \text{D}_2\text{O г}$  (2) от температуры, а также от температуры и атмосферного давления на разных высотах

Атомные содержания разных изотопов в метеорной жидкой воде при 25 °С следующие: H = 0,9999625, D = 0,000075, <sup>16</sup>O = 0,99989, <sup>18</sup>O = 0,00011. Энтропия смешения ( $S_{см}$ ) изотопного раствора в общем водном растворе определяется, например, для первой молекулы H<sub>2</sub> <sup>16</sup>O (см. б на рис. 1) [6, 7] таким образом:

$$S_{см} = -R(\ln X_1 \cdot X_1 + \ln X_2 \cdot X_2 + \ln X_3 \cdot X_3 + \dots), \quad (1)$$

где  $S_{см} = -R(2 \cdot 0,9999625 \cdot \ln 0,9999625 + 0,99989 \cdot \ln 0,99989) = -R(0,000185)$  (табл. 1, № 1).

Энтропия смешения изотопного водного раствора D<sub>0,682</sub>H<sub>1,318</sub><sup>18</sup>O<sub>1,0</sub>:

$$\begin{aligned} S_7 &= -R(0,000075 \cdot \ln 0,000075 + 0,0000145 \cdot \ln 0,0000145 + 0,00011 \cdot \ln 0,00011) = \\ &= -R(0,000713 + 0,00128 + 0,001003) = -R(0,003) \end{aligned}$$

(см. № 7 в табл. 1).

По энтропии смешения можно оценить состав вероятных устойчивых изотопных молекул в метеорной воде, поскольку вероятность процесса связана с его энтропией положительной корреляцией, согласно соотношению Больцмана [6, 7]:

$$S = R \ln W, \quad (2)$$

где  $W$  — мультиплетность или вероятность молярной системы.

На основании приведенных данных по энтропии смешения изотопов в воде можно сделать вывод о том, что наиболее устойчивыми изотопными молекулами являются растворы с низкой концентрацией изотопов (см. № 5–7 в табл. 1). Этим также объясняется четкая положительная корреляция между содержанием D и <sup>18</sup>O в метеорной воде. Следовательно, добавление в водный раствор малых изотопов водорода или кислорода, имеющих незначительную концентрацию, увеличивает его устойчивость. Это касается не только D, <sup>18</sup>O, но также и <sup>17</sup>O, и трития (Т). Указанные изотопы образуют устойчивые молекулы в водном растворе и Т (в количестве 10<sup>2</sup>–10<sup>4</sup> Бк/дм<sup>3</sup>) будет входить не в молекулу НТО [8], а скорее всего в молекулу тяжелой воды (DHT)<sub>2</sub> <sup>18</sup>O.

Содержание тяжелых изотопов в воде увеличивается в ряду: газ — жидкость — лед с ростом температуры и давления в реакциях окисления и ошелачивания, а уменьшается при биогеохимических процессах взаимодействии с водородом, метаном и в органических веществах (в живых организмах, торфе, угле, нефти, горючем газе).

Таблица 1. Оценка состава, энтропии смешения и вероятность устойчивости изотопных молекул в метеорной воде при нормальной температуре

№ п/п	Молекула	$S_{см}/R$	$S_{см}$ , Дж/(град·моль)	$\Delta G_{298}$ , Дж/моль	$S_{см}$ , %	$W$ , %
1	H <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	0,000185	0,00154	-0,46	2	0,1
2	DH <sup>16</sup> O	0,000860	0,00715	-2,13	7	0,4
3	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0,001100	0,00920	-2,73	9	0,7
4	D <sub>2</sub> <sup>16</sup> O	0,001500	0,01250	-3,72	12	1,7
5	D <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0,002500	0,02100	-6,20	21	16
6	DH <sup>18</sup> O	0,002760	0,02300	-6,84	23	30
7	D <sub>0,7</sub> H <sub>1,3</sub> <sup>18</sup> O	0,003000	0,02500	-7,45	26	51
Сумма	—	—	0,09940	-29,53	100	100

**О метеорной воде во флюиде метасоматоза и рудообразования.** Вода гидросферы имеет постмагматическое происхождение, поскольку выделялась в раннем архее при кристаллизации огромной массы континентальных архейских плагиогранитов [9–11]. В раннем докембрии основная часть воды этой новообразованной гидросферы составила на первом этапе поверхностные воды в виде газовой атмосферы, а затем сплошной океан глубиной около 2000 м, которые подвергались метеорной переработке [9, 10].

Породы земной коры в докембрии подвергались значительному гидротермально-метасоматическому преобразованию с привнесом  $H_2O$ , K,  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ , S, Cl и других подвижных компонентов флюида, имеющего сильно кислую реакцию [12]. Для такой переработки нужен очень большой объем гидротермального флюида, значительно превышающий объем метасоматитов, поскольку растворимость во флюиде подвижных рудно-силикатных компонентов не более первых весовых процентов [13]. Естественно предполагать активное участие в этих процессах поверхностных вод гидросферы. Пористость пород земной коры составляет около 1%, увеличивается в разломно-трещинных зонах до 3–5% [9, 11, 14], а объем подземных вод в земной коре равен не более 3–5% поверхностных вод. Масса постмагматического флюида в земной коре, а также интрузивных тел гранитоидов, габброидов или ультрабазитов невелика и со временем резко снижалась. В то же время оказалось, что изотопный состав рудоносного флюида близок к метеорным водам [1, 4]. Отсюда следует логичный вывод о том, что метасоматиты и руды в земной коре преимущественно образовывались при инфильтрации поверхностных океанических метеорных вод по проницаемым зонам разломов и трещиноватости.

В образующихся трещиноватых зонах происходят метасоматические преобразования вмещающих пород и изменение состава жидкого существенно водного рудного флюида с глубиной от кислого до щелочного. В верхних горизонтах метасоматоз выражается в кислотном выщелачивании рудных компонентов из вмещающих пород с образованием вторичных кварцитов, а затем при низкой кислотности и нейтральной обстановке выпадают рудные компоненты в кварцевых жилах и в околожилных метасоматитах, в том числе в карбонатных метасоматитах. На магматические и метасоматические породы накладываются неоднократные процессы регионального метаморфизма от зеленосланцевой до гранулитовой фаций. Процессы метасоматоза и рудообразования также были многофазными, связанными с неоднократным раскрытием проницаемых зон в земной коре.

Такая инфильтрационно-метеорная модель объясняет наличие огромной массы флюида, которая должна участвовать в процессах метасоматоза и рудообразования в земной коре.

**Выводы.** Для оценки физико-химических условий геохимических процессов в окружающей среде большую и новую информацию дает термодинамический анализ широко распространенных изотопных систем. Благодаря низкому содержанию тяжелых изотопов изотопные растворы являются идеальными и устойчивыми, поскольку имеют повышенную энтропию и свободную энергию смешения. Атомное распределение изотопов между равновесными веществами, том числе в воде, и химические формулы веществ с участием изотопов зависят от температуры, давления и могут широко использоваться для геотермометрии, поскольку константа равновесия обменной реакции зависит от температуры, а реакции с участием газов — от величины газового давления.

Вода в гидросфере, атмосфере и земной коре, в частности при многих геохимических процессах (рудообразовании, метаморфизме, биогеохимии, в гидросфере и в атмосфере),

имеет метеорное происхождение. Этим, например, объясняется четкая корреляция между D и  $^{18}\text{O}$  в воде [1, 3, 4].

Определена зависимость термодинамических параметров (свободная энергия, энтропия, константа распределения) обменных реакций: D и  $^{18}\text{O}$  в воде между жидкой водой и паром ( $\text{H}_2\text{O ж} - \text{H}_2\text{O г}$ ), между водой и углекислым газом ( $\text{H}_2\text{O ж} - \text{CO}_2 \text{ г}$ ) от температуры. Приведены химические формулы тяжелой воды в метеорных водах при разных температурах. Показана зависимость энтропии смешения изотопного раствора от мольной доли компонента ( $X$ ): чем  $X$  меньше, тем больший ее вклад в энтропию и тем устойчивее раствор.

Содержание дейтерия в воде увеличивается в ряду: газ — жидкость — лед с ростом температуры и давления в реакциях окисления и ошелачивания, а уменьшается при биогеохимических процессах, в реакциях с водородом, метаном и в органических веществах (в живых организмах, торфе, угле, нефти и горючем газе).

1. *Тейлор Х. П.* Применение изотопии кислорода и водорода к проблеме гидротермального изменения вмещающих пород и рудообразования // Стабильные изотопы и проблемы рудообразования. — Москва: Мир, 1977. — С. 213–295.
2. *Соботович Э. В.* Справочник по изотопной геохимии. — Москва: Энергоиздат, 1982. — 240 с.
3. *Белевцев Я. Н., Коваль В. Б., Бакаржиев А. Х. и др.* Генетические типы и закономерности размещения урановых месторождений Украины. — Киев: Наук. думка, 1995. — 396 с.
4. *Фомин Ю. А.* Изотопный состав компонентов флюидных включений в месторождениях золота и урана докембрия Украинского щита // Зб. наук. праць Ін-ту геохім. надзвичайн. ситуацій НАН України. — 2012. — Вип. 20. — С. 11–29.
5. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ.* Т. 2, кн. 2 / Отв. ред. В. П. Глушко. — Москва: Наука, 1978. — 327 с.
6. *Поллинг Л.* Общая химия. — Москва: Мир, 1974. — 846 с.
7. *Белевцев Р. Я., Бойченко С. Г., Спивак С. Д. и др.* Термодинамика газового обмена в окружающей среде. — Киев: Наук. думка, 2007. — 247 с.
8. *Комов И. Л., Шраменко И. Ф., Диденко П. И., Долин В. В. и др.* Методическое пособие по обращению с тритиевыми отходами. — Киев: Ин-т геохим. окружающей среды НАН Украины, 2001. — 118 с.
9. *Белевцев Р. Я., Бухарев С. В., Коломиец Г. Д.* Концепция плутонического формирования континентальной земной коры Украинского щита // Минерал. журн. — 2000. — **22**. — № 2/3. — С. 118–131.
10. *Белевцев Р. Я.* Происхождение и эволюция внешних геосфер: газовой атмосферы, кислого океана, свободного атмосферного кислорода и возникновение жизни // Доп. НАН України. — 2011. — № 12. — С. 83–90.
11. *Курлов Н. С., Белевцев Р. Я., Решетняк В. В., Мечников Ю. П.* Криворожская сверхглубокая скважина: значение для петрогенезиса и геоэкологии // Минерал. журн. — 1997. — **19**, № 5. — С. 85–100.
12. *Белевцев Р. Я., Шестопалов В. М., Спивак С. Д. и др.* Геохимия литогенеза овручских кварцито-песчаников рифея // Пошук. та екол. геохімія. — 2010. — № 1(10). — С. 22–41.
13. *Кларк С. П.* Растворимость // Справочник физических констант горных пород. — Москва: Мир, 1969. — С. 385–404.
14. *Ронов А. Б., Ярошевский А. А., Мигдасов А. А.* Химическое строение земной коры и геохимический баланс главных элементов. — Москва: Наука, 1990. — 182 с.

Член-кореспондент НАН України Р. Я. Белєвцев

## Про термодинамічний аналіз ізотопного обміну у воді гідросфери та земної кори

*Для оцінки фізико-хімічних умов геохімічних процесів у гідросфері та земній корі запропоновано термодинамічний аналіз ізотопного обміну у воді, завдяки якому по константі розподілу ізотопних розчинів, вільної енергії та ентропії можна визначати температуру й тиск при метеорних і гідротермальних процесах. За ентропією змішування ізотопних розчинів розраховано склад стійких молекул важкої води та пояснено позитивну кореляцію між вмістом дейтерію (D) і  $^{18}\text{O}$  у метеорній воді. Підземні води та гідротермальний рудоносний флюїд також мають метеорне походження. Вміст D у воді зростає в ряду: газ – рідина – лід при підвищенні температури й тиску в реакціях окиснення, карбонатації та вилуговування, а зменшується в кислих розчинах при біогеохімічних процесах, взаємодії з воднем, метаном та органічними речовинами (в живих організмах, торфі, вугіллі, нафті та в горючому газі).*

Corresponding Member of the NAS of Ukraine **R. Ya. Belevtsev**

## About thermodynamic analysis of the isotope exchange in water of the hydrosphere and the Earth crust

*For a new estimate of the physico-chemical conditions of geochemical processes in the hydrosphere and the Earth crust, the thermodynamic analysis of the isotope exchange in water is proposed. By the constant of distribution of isotopes, free energy, and entropy, the thermodynamic analysis of isotope solutions allows us to determine the temperature and the pressure of meteoric and hydrothermal processes. By the mixing entropy of isotope solutions, the composition of stable molecules of  $\text{D}_2\text{O}$  is determined, and the positive correlation between contents of isotopes  $^2\text{H}$  and  $^{18}\text{O}$  in meteoric water is explained. Underground water and hydrothermal fluid have also the meteoric genesis. Contents of D in water increase in the row gas–liquid–ice with increase in the temperature and pressure in the reactions of oxidation, carbonation, and alkalination, but contents of D in water decrease by biogeochemical processes, by reactions with hydrogen,  $\text{CH}_4$ , and organic substances (in living organisms, peat, coal, fuel gas).*