

Э. В. Соболевич, О. Б. Лысенко, Н. А. Скульский

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ПРОБЛЕМУ АНОМАЛЬНОГО ОБОГАЩЕНИЯ КАРБОНАТОВ ДОКЕМБРИЯ ТЯЖЕЛЫМ ИЗОТОПОМ УГЛЕРОДА*(Рекомендовано акад. НАН Украины П. Ф. Гожиком)*

Запропоновано новий сценарій проблеми аномального збагачення важким ізотопом вуглецю карбонатів при одночасному збагаченні органічного вуглецю легким ізотопом. Цей сценарій ґрунтується на допущенні одночасної роботи двох основних ізотопних ефектів: мас-залежного (класичного кінетичного), який відправляє легкі ізотопи вуглецю в органічну масу, збагачуючи ними продукт реакції; мас-незалежного (магнітного), який, сортує ізотопи згідно з їх магнітними моментами, відповідно залишає магнітний ізотоп ^{13}C у вихідній речовині, тобто в карбонаті. Вперше осадові карбонати розглядаються як кристалічні полімери, аморфними областями яких є мікропростори обмеженого і замкнутого об'єму. Радикали, що знаходяться в таких мікропросторах, вимушені регенерувати у вихідні молекули, багато разів повторюючи каскадний спін-селективний цикл, який у багато разів збільшує вірогідність ізотопної сепарації, залишаючи при цьому ^{13}C у вихідній матриці, тобто в карбонаті. Тому багато спостережуваних випадків аномального (відносно кінетичних побудов) збагачення карбонатів важким ізотопом вуглецю, ймовірно, можуть бути пояснені роботою магнітного ізотопного ефекту.

The new scenario of problem the anomalous enriching the heavy isotope of carbon of carbonates is offered at the simultaneous enriching of organic carbon an easy isotope. This scenario is based on assumption of simultaneous work of two basic isotopic effects: mass-dependent (classic kinetic), which, sends the easy isotopes of carbon in organic mass, the same enriching by them product of reaction and mas-independent (magnetic), which, assorting isotopes in obedience to their magnetic moments, accordingly abandons the magnetic isotope of ^{13}C in an initial matter, i.e. in a carbonate. First sedimentary carbonates are examined as crystalline polymers amorphous areas of which are mikrospace of limited and reserved volume. Radicals, being in such mikrospace, is forced to regenerate in initial molecules, repeatedly repeating a cascade spin-selective cycle, which increases probability of isotopic separation in oftentimes, abandoning here ^{13}C in an initial matrix, i.e. in a carbonate. Therefore many looked after cases of the anomalous (in relation to kinetic constructions) enriching of carbonates the heavy isotope of carbon, probably can be explained work of magnetic isotopic effect.

Введение

Анализируя существующие изотопные данные по углероду, W. S. Broecker в 1970 г. предположил [8], что современное соотношение карбонатного и органического углерода ($C_{\text{карб}}: C_{\text{орг}}$), равное приблизительно 4:1, сложилось очень рано и оставалось постоянным в течение всей геологической истории Земли. Это предположение было поддержано многими другими исследователями изотопных соотношений углерода в природе [10].

В то же время в геологической истории Земли наблюдаются и явления аномального обогащения карбонатов тяжелым изотопом углерода. Однако причины наблюдаемых вариаций во многом неясны и остаются

предметом дискуссии до настоящего времени [5].

Несмотря на обилие работ, посвященных фракционированию изотопов в ходе эволюции и жизнедеятельности биосистем, до сих пор нет однозначных доказательств устоявшейся догме масс-зависимой (кинетической) природе фракционирования стабильных изотопов. Авторы данной работы предлагают свое видение этой проблемы.

Масс-зависимый изотопный эффект

В классической изотопии (масс-зависимой) все постулаты фракционирования приняты, исходя из массы ядер изотопов. Поэтому в ней химически более активны молекулы с легкими ядрами, так как химические связи, образуемые легким изотопом менее прочны. В магнитной изотопии, как правило, более ак-

тивные молекулы с магнитными ядрами. Можно сказать, что в природе существуют два основных изотопных эффекта, индуцированных двумя свойствами ядер: масс-зависимый (кинетический, термодинамический) и масс-независимый (магнитный).

Наиболее весомый масс-зависимый изотопный эффект наблюдается для ядер изотопов водорода. Для ядер более тяжелых он невелик и составляет доли процента. Соединения, имеющие в своем составе тяжелый изотоп, обладают меньшим запасом свободной энергии, чем изотопно-легкие формы того же соединения. Поэтому минимум свободной энергии системы, в общем случае, достигается при разном изотопном составе образующих эту систему соединений. Обусловленные этим различия изотопного состава компонентов многие исследователи называют термодинамическим изотопным эффектом. Классические определения кинетического и термодинамического изотопных эффектов говорят о том, что они оба являются разными сторонами проявления единого масс-зависимого изотопного эффекта, т. е. изотопного эффекта, индуцированного массой.

Для лучшего понимания природы фракционирования изотопов в каждом конкретном случае рассмотрим масс-зависимые и масс-независимые изотопные эффекты на примере плейд изотопов [9]. Правило плейд изотопов заключается в том, что величины их изотопных сдвигов удовлетворяют следующему соотношению:

$$\Delta m_i m_0 / \Delta m_j m_0 \approx m_i - m_0 / m_j - m_0, \quad (1)$$

где $\Delta m_i m_0$ и $\Delta m_j m_0$ — изотопные сдвиги i - и j -го изотопов относительно некоторого реперного, обычно наиболее распространенного; m_i — масса i -го изотопа; m_j — масса j -го изотопа.

Правило плейд работает в случае больших изотопных эффектов, т. е. когда $(a-1)/a \ll 1$ (a — коэффициент разделения изотопов), и при наличии числа изотопов в плейде > 2 .

На примере плейды изотопов углерода (^{12}C , ^{13}C и ^{14}C), выбрав в качестве реперного ^{12}C , мы получим:

$$13 - 12 / 14 - 12 \approx 0,5.$$

Теоретическим обоснованием правила плейд служит разложение величины изотопного сдвига, являющегося функцией $\delta m / m_0$:

$$\Delta m_i m_0 = a_0 + a_1 \delta m_i / m_0 + a_2 (\delta m_i / m_0)^2 + \dots + a_n (\delta m_i / m_0)^n + \dots \quad (2)$$

Из формулы (2) вытекает, что первый член этого разложения соответствует масс-независимому изотопному эффекту, все остальные члены отвечают за масс-зависимый изотопный эффект (линейный и нелинейный). При этом значения каждого члена, начиная с третьего, пренебрежимо малы, они могут учитываться лишь в сложных процессах при больших значениях изотопного сдвига $(a-1) \sim 1$ в силу нелинейной зависимости суммарного изотопного эффекта от изотопного эффекта на каждой элементарной стадии. До настоящего времени не обнаружено нелинейных одностадийных изотопных эффектов.

Очевидно, что для выполнения правила плейд необходимо и достаточно, чтобы все члены в формуле (1) были малы по сравнению с $a_1 \delta m_i / m_0$. Однако с увеличением значения m_0 член $a_1 \delta m_i / m_0$ уменьшается и когда $a_0 > a_1 \delta m_i / m_0$, то наблюдается масс-независимое фракционирование, обусловленное другими свойствами изотопа. Особенно характерно проявление масс-независимого изотопного эффекта для изотопов тяжелых элементов (Hg, U и т. д.).

Открытие масс-независимых изотопных эффектов в химических процессах поставило под сомнение правильность интерпретации изотопно-кислородных аномалий в образцах космического происхождения как результата ядерных превращений.

А. Л. Бучаченко полагает, что наблюдаемые соотношения изотопов законсервированы в молекулах различного происхождения (биохимического, геохимического и космохимического). "Это память о химической эволюции вещества как о совокупности огромного количества химических реакций, которые миллионы лет сортировали изотопные ядра по их магнитным моментам. Не исключено, что именно следствие такой магнитной сортировки дошло до наших дней и их расшифровка может помочь восстановить пути происхождения и преобразования вещества в природе (включая, руды, минералы, нефти и т. д.)" [1].

Изотопный состав углерода в любых геологических объектах до сих пор рассматривается как результат работы кинетического (масс-зависимого) эффекта, связан-

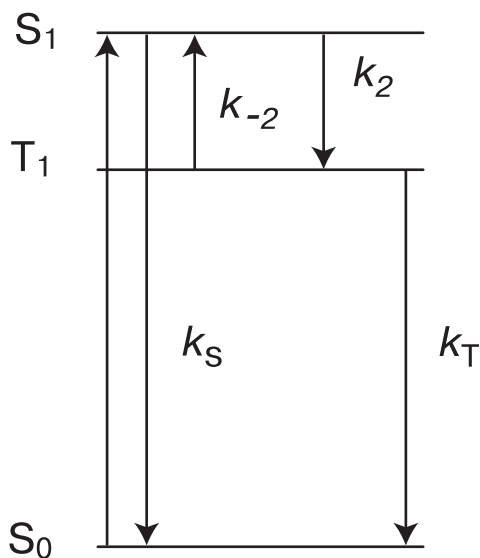
ного с различием масс изотопных молекул, температуры, разницей энергии активации изотопных форм. Для различных реакций требуется знание строения и частот соответствующего переходного комплекса, но эти данные не всегда доступны. Частоты колебаний молекул могут быть получены экспериментальным путем, однако изотопные смещения для элементов тяжелее водорода настолько невелики, что их трудно измерять с достаточной точностью. Поэтому изотопные колебательные частоты молекул вычисляются в основном теоретически. Однако этот изотопный эффект существует во всех реакциях, независимо от их механизма, причем проявляется он в энергетически "дорогих" реакциях (разрыв связей и др.), в то время как магнитный изотопный эффект (МИЭ), наоборот, появляется в реакциях энергетически "дешевых", но запрещенных по спину. Его проявление говорит о том, что молекула рождается в спин-селективной реакции [2].

Экспериментально доказано [2], что фракционирование изотопов за счет МИЭ — это каскадный процесс, где каждый цикл спин-селективного каскада увеличивает содержание нечетного (магнитного) изотопа в выживающих молекулах. Наиболее действенный способ стимулировать этот каскад — запретить спин-селективную реакцию в микропространстве ограниченного и замкнутого объема (как, например, в полостях цеолитов, в аморфных областях кристаллических полимеров и т. д.). Действенность этого механизма обуславливается тем, что радикальные пары, плененные в таких ловушках, вынуждены регенерировать исходные молекулы, многократно повторяя каскадный спин-селективный цикл, в результате чего во много раз увеличивается вероятность регенерации молекул и изотопной селекции, что приводит к обогащению карбонатов магнитным изотопом.

Магнитные свойства нечетных ядер

Уже более 40 лет известно о существовании спина ядра и его магнитного момента и свыше 30 лет о ядерно-спиновых эффектах в химических реакциях (для радикальных, или ион-радикальных). Такие эффекты изу-

чали преимущественно с помощью внешнего источника магнитного поля высокой напряженности. Магнитное взаимодействие в химии очень незначительно, однако оно способно управлять электронным спином, а стало быть, и самой химической реакцией. Магнитное поле переключает реакцию со спин-запрещенных каналов на спин-разрешенные и, наоборот, за счет спиновой конверсии (перехода) неспаренных электронов радикальной пары из синглетного состояния в триплетное. Такие переходы происходят без значительных затрат энергии, поскольку возбужденное триплетное состояние (T_1) оказывается более энергетически выгодным, чем возбужденное синглетное (S_1) (см. рисунок). Необходимо сразу разъяснить, что для большинства молекул основным состоянием является синглетное (S_0). При образовании радикальной пары молекула из основного синглетного состояния переходит в возбужденное синглетное состояние, при этом общая мультиплетность молекулы не изменяется (если речь не идет о радиохимическом или фотохимическом способе генерации радикальных пар). Отсутствие какого-либо внешнего влияния на радикальную пару (на спины неспаренных электронов) приводит к ее рекомбинации, т. е. к образованию исходной молекулы.



Модельные представления о синглет-триплетных переходах в возбужденных молекулах

k_S , k_T — константы скорости переходов $S_1 \rightarrow S_0$ и $T_1 \rightarrow S_0$
 k_2 , k_{-2} — константы скорости внутримолекулярной конверсии

Когда же есть источник магнитного поля, то возможно взаимодействие магнитного поля и неспаренных электронов радикальной пары, при котором синглетное состояние изменяется на триплетное, а, как известно, в триплетном состоянии рекомбинация радикальных пар запрещена по спине [3].

Подобный же эффект достигается и без внешнего магнитного поля, но с магнитными ядрами атомов, которые в этом случае сами являются источниками магнитного поля. В ходе реакции разделяются магнитные и немагнитные ядра, в результате чего происходит фракционирование изотопов между исходными реагентами и продуктами реакции. Существование магнитного изотопного эффекта уже было доказано и показано в лабораторных условиях для нечетных изотопов таких элементов, как H, C, O, Mg, Si, S, Ge, Sn, Hg [2].

В работах А. Л. Бучаченко было экспериментально доказано [2], что энергия и спин — независимые свойства; следовательно, МИЭ и фракционирование изотопов не зависят от энергии, вложенной в реагирующую молекулу. Тем не менее масс-зависимый и масс-независимый изотопные эффекты надежно разделяются, но при этом они могут сосуществовать; причем могут быть либо соизмеримы (для пары H/D), либо же (для ядер начиная с углерода) на 1—2, а иногда и на 3 порядка МИЭ превышает КИЭ. Так, на примере кремнийорганического соединения (бензилселикетона), для которого величина $\alpha(^{29}\text{Si})$ при сенсibilизированном фотолизе равна 1,023 и радикальный канал в реакции составляет $\approx 1/3$, было показано, что α для этого маршрута реакции составляет 1,07. Учитывая, что $\alpha(^{30}\text{Si})$ для классического изотопного эффекта равно 1,005, а для $\alpha(^{29}\text{Si})$ должно быть 1,002, получаем, что отношение величин $(\alpha - 1)$, характеризующее изотопное фракционирование, составляет $0,07/0,002 = 35$. Отсюда вытекает, что МИЭ для данной реакции в 35 раз эффективнее фракционирует ядра, чем кинетический изотопный эффект — КИЭ. Поэтому мы полагаем, что при рассмотрении вопроса об изотопном составе тех или иных природных объектов в разные геологические периоды нельзя не учитывать возможность наличия процессов фракционирования изотопов, индуцированного МИЭ [2].

Изотопы углерода в карбонатах

Большая часть карбонатов кристаллизуется в тригонометрических и ромбических сингониях. Широко распространено также явление полиморфизма, т. е. способность карбоната давать в различных термодинамических условиях две или несколько модификаций, сохраняя одинаковый валовый химический состав, но с различными физико-химическими свойствами, в том числе и с различной кристаллической структурой. Исходя из этого, можно предположить, что аморфные области кристаллических полимеров карбоната могут служить такими же микроповерхностями ограниченного и замкнутого объема, используемыми для генерации радикальных пар, как и аморфные области других кристаллических полимеров. Не исключена возможность изотопной неоднородности первичных карбонатов на микроуровне, но подобных работ в литературе авторы не нашли.

Как известно, периоды аномального обогащения карбоната тяжелым углеродом совпадают со временем активного тектогенеза, которое было связано с повышенной активностью вулканов, магнитных аномалий в зонах разломов, геомагнитных полей, изменением амплитуды магнитных колебаний и других геофизических факторов. Поэтому авторы предполагают, что эти процессы могли влиять на процессы изотопного фракционирования, т. е. в природе в течение этого периода могла происходить параллельная изотопная селекция углерода как по массам, так и по магнитным моментам, причем с возможным преобладанием последней.

Длительная дискуссия по интерпретации явления аномального обогащения тяжелым изотопом углерода карбонатов докембрия, основанная на механизме КИЭ, привела к формированию нескольких сценариев.

Согласно Э. М. Галимову [4], вулканогенный материал, являясь источником элементов нутриентов, прежде всего фосфора, в связи с увеличением его потоков в морские бассейны приводит к глобальному росту биопродуктивности, что обуславливает возрастающий поток органического углерода на дно морских бассейнов. Возникающая при этом кислороддефицитная обстановка

влечет за собой ряд последствий, среди которых такие:

— происходит накопление и захоронение значительных масс органического вещества, что предопределяет сдвиг соотношения карбонатного и органического углерода в пользу последнего;

— в аноксидной обстановке происходит подавление донной фауны, что исключает важный источник карбонатного материала, так как отсутствие бентосных карбонатов, которые всегда изотопно легче планктонных, способствует смещению изотопного состава карбонатного материала, в целом, в сторону более высоких значений $\delta^{13}\text{C}$;

— истощение углеродного резервуара легким изотопом вследствие связывания его органическим веществом.

Это положение противоречит мнению В. И. Вернадского о постоянстве объема биосферы за время ее существования, однако не исключает региональные особенности распределения биомассы.

С точки зрения М. Shidlowski и др. [11], существует связь между аномальным обогащением тяжелым углеродом карбонатов докембрия и изоляцией бассейна. В эвапоритовом или застойном бассейне преобладающее извлечение обогащенного легким изотопом органического углерода могло привести к осаждению изотопно-тяжелых карбонатов. Однако при этом и органический углерод также должен был бы содержать больше тяжелого изотопа, что не наблюдается. Кроме того, еще в конце XX в. явление изотопно-тяжелого карбоната докембрия М. Шидловский определил как геохимически важное и не до конца понятное явление [11].

Авторы предлагают посмотреть на эту проблему с точки зрения совместного участия в процессе фракционирования КИЭ и МИЭ. При этом мы опираемся на положение А. Л. Бучаченко о том, что, начиная с ядер углерода, спин-селективная селекция изотопов может идти на несколько порядков выше, чем при КИЭ [2].

В пользу существования в данной системе МИЭ можно привести как некоторые теоретические допущения, так и определенные экспериментальные данные.

Во-первых, наше предположение о наличии в кристаллических областях карбона-

тов микрообъемов, в которых происходит сортировка изотопов по их магнитным моментам в пользу накопления тяжелого изотопа углерода.

Во-вторых, наличие влияния магнитного поля (или магнитных ядер изотопов) на скорости химических преобразований, вызывающих сортировку на магнитные и немагнитные ядра, в результате чего происходит фракционирование изотопов между исходными реагентами и продуктами реакции. Это положение получило подтверждение в экспериментах С. А. Садыкова с соавторами [7], в которых было выявлено влияние магнитного поля на фракционирование изотопов углерода при образовании кальцита. Две пластинки с гидроксидом кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) помещались в магнитное поле, а третья (контрольная) — вне его. Магнитное поле создавалось постоянным магнитом или катушкой с током. В результате проведенной серии экспериментов было показано, что образующийся в ходе эксперимента кальцит имеет разное содержание $\delta^{13}\text{C}$: пластинки, находящиеся под влиянием магнитного поля, создаваемого катушкой ($I = 1\text{A}$), имели аномально различающиеся значения $\delta^{13}\text{C}$ по их площади.

Наиболее утяжеленные $\delta^{13}\text{C}$ были обнаружены в районе центра пластинок ($\delta^{13}\text{C} = -21,33\text{‰}$), в то время как на ее краях наблюдалось изотопное облегчение ($\delta^{13}\text{C} = -29,17\text{‰}$). В воздухе изотопный состав углерода меняется от -7 до -10‰ PDB. Максимальные различия $\delta^{13}\text{C}$ между отдельными участками образца были достигнуты в экспериментах с химически чистым кальцитом, где разница местами достигала еще больших величин и составляла 14‰ .

Таким образом, в ходе эксперимента было показано, что МИЭ наблюдается в процессе образования кальцита в системе гидроксид кальция — атмосферное CO_2 . Было предположено, что отклонения от магнитного поля Земли, соизмеримые со значениями магнитных аномалий в зонах разломов, должны вызывать МИЭ, по крайней мере, для данной системы [6].

В-третьих, обнаружение в спектре сухого препарата высокомолекулярных гетероатомных соединений, выделенных из вулканического пепла, синглетного сигнала с g -фактором (близкого к g -фактору элект-

рона), который говорит о присутствии свободных радикалов, находящихся в синглетном состоянии [7]. Взаимодействие ядра легкого изотопа ^{12}C (немагнитного) с неспаренным электроном радикала, находящегося в синглетном состоянии, не изменяет реакционную способность протекания реакции рекомбинации радикальных пар, т. е. вероятность образования органических соединений.

При взаимодействии ядра изотопа ^{13}C , индуцирующего магнитное поле, с неспаренным электроном радикала (сверхтонкое электрон-ядерное взаимодействие), находящегося в синглетном состоянии, осуществляется его спиновая конверсия в триплетное состояние. При этом возникает реакционный запрет на взаимодействие между радикалами, находящимися в триплетном состоянии, что затрудняет образование полимерных матриц в вулканическом пепле. Именно такой механизм может лежать в основе обогащения тяжелым изотопом углерода карбонатов по спин-селективному сценарию.

Трудность разделения КИЭ и МИЭ, например, для наиболее изученных углерода и кислорода (многие тысячи анализов различных природных объектов), заключается в том, что в обменном резервуаре — биосфере, кинетическое отставание ^{13}C компенсируется его способностью вступать в химические реакции за счет магнитных свойств. Более того, ^{13}C подвержен влиянию магнитного поля Земли. Да и сама Земля представляет собой некий солениод, который должен сортировать изотопы, а магнитные полюса меняют свое местоположение, вплоть до "переполюсовки". Не исключена возможность того, что наблюдаемый широкий диапазон $\delta^{13}\text{C}$ в биогенных карбонатах можно попытаться объяснить путем включения в рассмотрение, помимо кинетического, также и магнитного механизма обогащения тяжелым изотопом углерода образования этих объектов.

Заключение

Наблюдаемые вариации $\delta^{13}\text{C}$ в карбонатах и органическом углероде зачастую трудно объяснить масс-зависимыми реакциями. Как правило, термодинамические модели,

построенные на базе КИЭ, в сухом остатке показывают превышение по ^{12}C изотопу. С нашей точки зрения, это происходит потому, что "магнитный изотоп" ^{13}C в обменных реакциях остается в исходном веществе, т. е. карбонате. Другими словами, КИЭ обогащает органический углерод легким изотопом, а МИЭ обогащает карбонат тяжелым.

Опираясь на классические понятия кинетического и термодинамического изотопных эффектов, показано, что и тот, и другой изотопный эффект является разными сторонами проявления единого масс-зависимого изотопного эффекта, индуцированного одним и тем же фундаментальным свойством ядер — массой.

Предлагается новый подход к пониманию явления аномального обогащения тяжелым углеродом карбонатов докембрия: совместное участие в процессе фракционирования изотопов углерода как масс-зависимого (кинетического), так и масс-независимого (магнитного) изотопных эффектов.

Наиболее логичным обоснованием аномального обогащения тяжелым изотопом углерода карбонатов в докембрии можно считать преобладание изотопной селекции по магнитным моментам, так как молекулы с магнитными ядрами, с одной стороны, более активны, а с другой — могут принимать участие в каскадных спин-селективных реакциях, что и сказывалось на скорости изотопного фракционирования.

1. Бучаченко А. Л. Магнитная изотопия: новые горизонты // Вестник РАН. — 2010. — Т. 8. — № 2 — С. 110.
2. Бучаченко А. Л. Новая изотопия в химии и биохимии. — М.: Наука, 2007. — 189 с.
3. Бучаченко А. Л., Сагдеев Р. З., Салихов К. М. Магнитные и спиновые эффекты в химических реакциях. — Новосибирск: Наука, 1978. — 296 с.
4. Галимов Э. М. Природа глобальных вариаций изотопного состава углерода в биосфере // Геохимия. — 1999. — № 8. — С. 787—803.
5. Галимов Э. М., Мигдисов А. А., Ронов А. Б. Вариации изотопного состава карбонатного и органического углерода осадочных пород в истории Земли // Там же. — 1975. — № 3. — С. 323—342.
6. Садыков С. А., Осипов А. А. Ядерно-спиновый эффект при образовании кальцита в маг-

