

Скульский Н.А., Демихов Ю.Н., Лысенко О.Б., Собонович Э.В.
Институт геохимии окружающей среды

ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ТРИАДЫ ИЗОТОПОВ ВОДОРОДА: ТЕОРИЯ, ЭКСПЕРИМЕНТ, ПЕРСПЕКТИВЫ

В статье приведены основные положения фракционирования изотопов и рассмотрены природные изотопные эффекты как зависящие от массы, так и независимые. Выявлены особенности поведения изотопов водорода в экосистемах. Сопоставление особенностей поведения протия, дейтерия и трития в некоторых природных системах позволило установить факт отклонения от линейного масс-зависящего изотопного эффекта в правиле плейд. Обнаружены различия фракционирования стабильных и радиоактивных изотопов различной четности по сравнению с изотопами, имеющими ядра одной четности.

Введение

Особенности в поведении стабильных и радиоактивных изотопов водорода весьма интересны ввиду актуальности проблем, связанных с ежегодно увеличивающимся количеством тритиевых выбросов в окружающую среду, главным образом, за счет антропогенных факторов (АЭС, заводы по переработки ядерного топлива и т.д.).

Авторами статьи длительное время проводятся исследования по изучению вариаций изотопного состава стабильных изотопов Н и С в биосистемах (растительность, млекопитающие, в том числе человек) [1-3]. Исходя из правила плейд, согласно которому увеличение массы изотопа должно было бы привести к двойному увеличению вариаций изотопного состава [4] и надеясь обнаружить увеличение изотопных эффектов для пар «легкий—тяжелый изотоп» триады, по сравнению с изотопным эффектом для пар «легкий—средний изотоп», нами были проведены исследования триад изотопов водорода и углерода, включая радиоактивные компоненты, соответственно трития (Т) и ^{14}C . Однако при систематизации полученных результатов выявились противоречивые особенности поведения стабильных и радиоактивных компонентов этих триад. Получение счетных форм из изучаемых объектов для определения в них изотопного состава водорода и углерода проводилось по ранее разработанным нами методикам [3,5]. Литературных данных об обнаружении различного поведения изотопов Н и С в их триадах при исследовании биосистем нами не было найдено. Большинство исследований ограничиваются изучением либо стабильных, либо радиоактивных составляющих без сопоставления особенностей их поведения. Поэтому, возникла необходимость детально разобраться во фракционировании плейд изотопов. Для того чтобы получить научное объяснение обнаруженным эффектам мы сочли целесообразным проанализировать основные изотопные эффекты, индуцирующие фракционирование изотопов в биологических системах. Цель данной работы состояла в том, чтобы выяснить можно ли при помощи этих эффектов объяснить особенности поведения протия, дейтерия и трития в биосистемах.

Основные положения фракционирования изотопов водорода. Водород имеет три изотопа: протий, дейтерий, тритий с массовыми числами 1,2,3. Протий и дейтерий — стабильные изотопы, тритий — радиоактивный (период полураспада 12,26 лет). В природных соединениях дейтерий и протий содержатся в отношениях 1/6400 (по числу атомов). Тритий находится в природе в ничтожно малых количествах $1,3 \cdot 10^{18}$ Бк.

Из табл. 1 видно, что магнитный момент дейтерия 0,86 мв, а протия — 2,79 мв. Спин протия равен 1/2 а дейтерия — 1 и поэтому энергия сверхтонкого электрон-ядерного взаимодействия с протоном протия в 6,5 раз больше, чем с протоном дейтерия. Из этого вытекает, что спиновая конверсия радикальных протонсодержащих пар значительно превосходит скорость конверсии дейтерированных пар от $6,5^2$ раз для короткоживущих пар, до $6^{1/2}$ раз для долгоживущих пар [7].

Таблица 1. Физические характеристики изотопов водорода [6]

Нуклид	Атомная масса	Распространенность в природе, %	Ядерный спин, I	Магнитный момент, $\mu\text{В}$
Протий (1H)	1,008142	от 99,9849 до 99,9861	1/2	+2,79284
Дейтерий (D)	2,014735	от 0,0139 до 0,0151	1	+0,85743
Тритий (T)	3,016997	10^{-18}	1/2	+2,97896

Такие различия в свойствах ядер могут стать причиной особенностей поведения тех или иных изотопов в химических и биохимических реакциях.

Правило плейд. На сегодня постулируется, что однозначным критерием масс-зависящих изотопных эффектов является соотношение изотопов в их плейдах. Правило плейд согласно [4], заключается в том, что в случае небольших изотопных эффектов, т.е. $\frac{\alpha-1}{\alpha} \ll 1$, при наличии плейды изотопов, когда число изотопов данного элемента $n > 2$, величины их изотопных сдвигов удовлетворяют соотношению:

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

где $\Delta m_i m_0$ ~ изотопный сдвиг i -го изотопа относительно некоторого реперного, обычно наиболее распространенного (индекса 0); m_i — масса i -го изотопа; α — коэффициент разделения изотопов.

Так, в случае трех изотопов кислорода ^{16}O , ^{17}O и ^{18}O в качестве репера был выбран ^{16}O . В этом случае $\Delta_{17,16} / \Delta_{18,16} \approx 0,5$.

Значения Δ представляют собой разницу величин δ , для которых $\frac{\alpha-1}{\alpha} \ll 1$, приблизительно выполняются следующие соотношения [8]:

$$\delta_{\text{обр.}} - \delta_{\text{ст.}} \approx \Delta_{\text{обр.-ст.}} \approx 10^3 \ln \alpha_{\text{обр.-ст.}}$$

Как известно, аналитическая функция $f(x)$ может быть представлена в виде степенного ряда по аргументу x . Результат такого разложения величины изотопного сдвига, являющейся функцией $\delta m_i / m_0$, служат теоретическим обоснованием правила плейд:

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

где $a_n \approx (1/n!) (\partial^n \Delta m_i m_0 / \partial (\delta m_i / m_0)^n)$

Очевидно, что для выполнения правила плейд необходимо, чтобы все члены в (2) были малы по сравнению с $a_1 \cdot (\delta m_i / m_0)$. Это возможно только для достаточно тяжелых элементов, когда $\delta m_i \ll m_0$. На практике это условие для таких элементов, как углерод и кислород, можно считать выполненным. Когда квадратичными и (или) членами более высокого порядка пренебречь нельзя, то зависимость изотопного сдвига от $\delta m_i / m_0$ становится нелинейной и такие эффекты называют нелинейными.

К несколько иным результатам приводит присутствие в разложении члена a_0 . Если предположить, что все другие члены в (2) равны нулю, то имеет место масс-независимое фракционирование, обусловленное различиями в других свойствах изотопов. В настоящее время обнаружен ряд таких изотопных эффектов в химических процессах, когда разделение изотопов вызвано различием в спинах ядер, изменением симметрии, при изотопном замещении и т.п. Изотопные эффекты, определяемые присутствием в (2) члена a_0 , называют масс-независимыми изотопными эффектами.

Нелинейная зависимость от величины $\delta m_i/m_0$ может возникать в сложных процессах при больших значениях изотопного сдвига $(\alpha-1) \sim 1$ вследствие нелинейной зависимости суммарного изотопного эффекта от изотопного эффекта на каждой элементарной стадии. При этом каждый одностадийный изотопный эффект подчиняется правилу плейд. К таким процессам относятся рэлеевская дистилляция, разделение изотопов в различного рода колонках — перегонных, диффузионных и т.д. [4].

Природные изотопные эффекты. При определении изотопного состава всегда важно иметь представление о свойствах и различиях не только отдельных изотопов, но и о соединениях одинакового химического состава, но разного изотопного состава. Это крайне необходимо для анализа химических реакций, особенно при изучении сложных биологических процессов. «Вследствие различия в физико-химических свойствах изотопных молекул их химические и физические превращения обычно сопровождаются фракционированием изотопов, т.е. распределением их между двумя фракциями вещества с разными изотопными отношениями» [9]. Или другими словами, фракционирование изотопов состоит в том, что относительное содержание одного из изотопов в данном соединении увеличивается за счет снижения его содержания в другом, т.е. фракционирование изотопов является следствием их физико-химической неравноценности, которое может сказываться на скоростях процессов, на энергетическом состоянии и на ядерном магнетизме системы [7, 9].

Процессы фракционирования изотопов, то есть их разделение между двумя фракциями неживого вещества, до настоящего времени, можно считать достаточно хорошо изученными. Приведем классификацию процессов, ответственных за разделение изотопов (табл. 2), где показано проявление изотопных эффектов в природных системах, в т.ч. и биосистемах.

Как видно из таблицы 2, из изотопных эффектов I рода (или масс-зависящих эффектов) согласно правила плейд в биосистемах проявляют свое влияние фазовый и химический (кинетический и термодинамический) изотопные эффекты.

Изотопные эффекты II рода или масс-независимые эффекты, согласно правила плейд, были обнаружены в радикальных и ион-радикальных химических реакциях. Поскольку некоторые биохимические процессы в живых организмах протекают также по ион-радикальному механизму, то здесь можно ожидать проявление изотопных эффектов II рода.

Фазовый изотопный эффект. Основной вклад в формирование изотопного состава атмосферных осадков, а следовательно и поверхностных вод континентов, вносит фракционирование изотопов при конденсации водяного пара, фракционирование при испарении вносит меньший вклад [11]. Следует отметить, что для атмосферных осадков и поверхностных вод континентов обычно наблюдается корреляционная зависимость между δD и $\delta^{18}O$: $\delta D = a\delta^{18}O + b \text{ ‰}$, при $a = 8$, $b = 10$ зависимость называется прямой Крейга.

При замерзании воды также происходит разделение изотопов водорода и кислорода. Процесс протекает в условиях близких к равновесным и приводит к обогащению льда D и ^{18}O в воде поверхностного слоя, примерно на 20 ‰ и 2 ‰, соответственно [11].

В живых организмы можно было бы ожидать наличие фазового эффекта в системе «выдыхаемый воздух — кровь» на границе «пар — жидкость» в легких. Такой прогноз был нами подтвержден в результате проведения серии экспериментов по исследованию изотопного состава водорода: выдыхаемой человеком влаги, атмосферной влаги, биологических жидкостей, тканей и продуктов метаболизма человека [3, 12].

Таблица 2. Систематика изотопных эффектов при изотопном разделении в природных системах

Физические свойства, различие в которых обуславливает изотопный эффект (И.э.)	Изотопный эффект		
	Тип	Разновидность	Проявление в биосистемах
Масса, И. э. I рода, по классификации [10]	Инерциальный (корпускулярный)	Гравитационный	Не обнаружен
		Диффузионный	Обнаружен у фотосинтезирующих растений.
		Электромагнитный (разделение изотопных ионов в электрическом и магнитном поле)	Наличие эффекта требует дальнейших исследований
	Корпускулярно-химический	Фазовый	Установлен авторами в системе «выдыхаемый воздух-кровь»
		Адсорбционный	Пока нет сведений.
	Химический	Термодинамический	Обнаружен внутри-молекулярный изотопный эффект. Наличие межмолекулярного изотопного эффекта является предметом дискуссии.
		Кинетический	Хорошо изучен для фотосинтезирующих растений.
		Фотохимический	Нет сведений.
		Туннельный	Нет сведений.
	Спин, магнитный момент И.э. II рода, по классификации [10].	Ядерно-химический	Ядерно-спиновый

Электромагнитный изотопный эффект. Дипольные моменты молекул H_2O , НТО и НДО могут отличаться, поэтому при диффузии ионов через клеточные мембраны, при участии электростатических сил можно ожидать фракционирования этих молекул, наличие которого и его величина требуют изучения.

Химический изотопный эффект (состоит из термодинамического и кинетического). **Термодинамический изотопный эффект** основан на стремлении системы изотопных молекул к минимуму энергии. Действительно, квантово-статистические расчеты термодинамических состояний системы, из двух атомных, показывают, что энергия такой системы изменяется при перераспределении изотопов в ней и срамится к минимуму.

Для расчета константы равновесия требуются экспериментальные данные о частотах колебательных спектров, массах и числах симметрии молекул, участвующих в изотопно-обменной реакции [13]. Для плеяд изотопов с ростом массы изотопа наблюдается и увеличение частот колебаний, и, следовательно, увеличение энергии связи в молекуле, т.е. к накоплению тяжелых изотопов в молекулах с большей энергией связи. Основные частоты колебаний: $H_2 - 4405,3 \text{ см}^{-1}$, $D_2 - 3118,8 \text{ см}^{-1}$, $T_2 - 2546,5 \text{ см}^{-1}$ [14].

Таким образом, для изотопов водорода не следует ожидать изменения направления изотопных эффектов на обратное при переходе от дейтерия к тритию.

Кинетический изотопный эффект основан на различии абсолютных скоростей реакций изотопных молекул. В ряде физико-химических процессов, протекающих в неравновесных условиях, разделение изотопов может происходить за счет кинетических

факторов. В соответствии с теорией абсолютных скоростей химических реакций, в реакциях участвуют не все молекулы, а только те из них, которые достигли энергии активации. При распределении молекул по скоростям согласно закону Максвелла (рисунок) количество молекул dN имеющих скорость в диапазоне от V до $V + \Delta V$ определяется выражением [15]:

$$dN \sim (m/2KT)^{2/3} \cdot e^{-mV^2/2KT},$$

где: dN — число молекул, скорости которых лежат в интервале скоростей ΔV ; V — нижняя граница интервала скоростей ΔV ; m — масса молекулы; K — газовая, постоянная; T — температура.

Из рисунка видно, что доля тяжелых молекул со скоростью V меньше доли легких молекул, поэтому, большая часть легких молекул примет участие в реакции. Таким образом, химический кинетический эффект не может привести к нарушению закономерности фракционирования в триадах изотопов.

Для легких изотопов (третия, дейтерия и протия) различие в скоростях протекания реакций, в которых участвуют изотопические молекулы, обусловлено как разницей масс молекул, так и изменением энергии активации. Если же обе молекулы тяжелые, то изотопия мало влияет на их массы. В этом случае различие в кинетике практически целиком будет связано изменением энергии активации образования активированного комплекса. Но учет скорости протекания реакций, обусловленный разницей масс молекул принципиально результата не изменит.

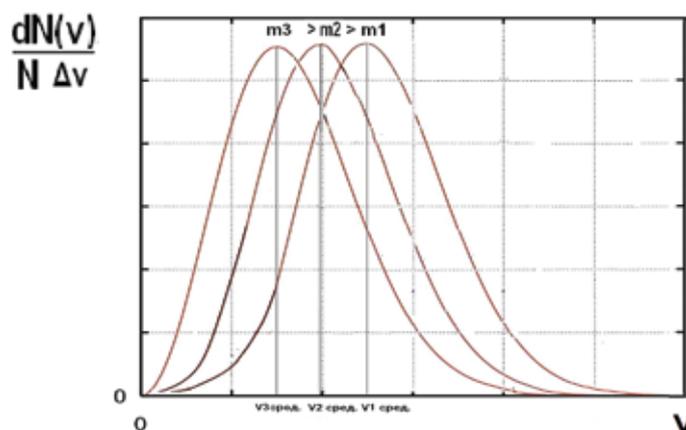


Рисунок Максвелловское распределение молекул по скоростям

Следовательно, при химических изотопных эффектах изотопы водорода должны вести себя синхронно и проявлением химических изотопных эффектов нельзя объяснить принципиальное различие в поведении протия, дейтерия и третия в биосистемах.

Диффузионный изотопный эффект. В случае фотосинтезирующей фиксации углерода высшими растениями, морскими водорослями и автотрофными бактериями, одним из процессов, ответственным за фракционирование углерода является диффузия CO_2 в и из тканей растений. Фракционирование углерода на этом этапе у высших растений характеризуется величиной порядка -4% [16], что вносит существенный вклад в суммарное фракционирование изотопов углерода в растениях C4 (среднее значение $\delta^{13}C$ около -13% , относительно стандарта PDB), в то время как эта стадия оказывает малый вклад на пути фиксации углерода растениями C3 (среднее значение $\delta^{13}C$ около $-28 \pm 30\%$, относительно стандарта PDB). Медленная диффузия CO_2 в воде, вносит существенный вклад в процесс формирования $\delta^{13}C$ морских и пресноводных водорослей [16].

По аналогии с фотосинтезирующей фиксацией углерода, можно ожидать влияния диффузии на изотопный состав легких элементов и в меж- и внутриклеточных процессах,

в том числе и у гетеротрофных организмов. Этот эффект носит кинетический характер и не должен изменить направленность процессов для дейтерия и трития.

Одинаковое содержание дейтерия в воде различных физиологических жидкостей человека указывает на отсутствие заметного фракционирования дейтерия при прохождении через клеточные мембраны [3,12], что отображено в табл.3. Относительно трития данных нет.

Таблица 3. Изотопный состав водорода биологических жидкостей и тканей человека

Объекты исследования	Изотопный состав водорода относительно SMOW, в ‰
Вода Киевского водопровода	-74
Влага выдоха человека	-83
Слюна человека (вода)	-49
Кровь человека (вода)	-48
Пот человека (вода)	-45
Моча человека (среднее значение)	-44
Волосы человека	-78
Ногти человека	-82
Мясо свиньи	-79
Ушная сера человека	-161

Ядерно-спиновый (магнитный) изотопный эффект. Некоторые химические реакции, прежде всего радикальные и ион-радикальные, связаны с изменением суммарного электронного спина реагирующей системы или, как говорят, изменением спиновой мультиплетности, например переходом ее из триплетного состояния в синглетное. Энергия, характеризующая этот переход, зависит от взаимодействия спинов электронов и ядер. Вследствие этого вероятность химических реакций оказывается зависящей от наличия ядерного спина и величины его взаимодействия с электронным спином – так называемого сверхтонкого взаимодействия. Поскольку в общем случае изотопы одного элемента могут различаться величиной ядерного спина, скорость реакции для изотопных соединений может оказаться неодинаковой, что и предполагает наличие изотопного эффекта.

Этот механизм может реализоваться в химических радикальных реакциях. Как известно, в молекулах электроны спаренные и спины электронов скомпенсированы, т.е. суммарный электронный спин равен нулю. Такое состояние называется синглетным (S). При распаде молекулы на радикалы происходит распаривание электронов, последующая рекомбинация радикалов может быть затруднена необходимостью компенсации спинов. Поэтому ядерно-спиновый (магнитный) изотопный эффект и изотопное фракционирование сильно зависят от магнитной, электрон-ядерной энергии, от величины внешнего магнитного поля, от вращательной и трансляционной диффузии партнеров, от вязкости и замкнутости объема, от времени жизни радикалов.

Для пары H/D могут сосуществовать и масс-зависящий и ядерно-спиновый (магнитный) изотопный эффекты, причем они даже соизмеримы. Однако для более тяжелых ядер, начиная с углерода, ядерно-спиновый изотопный эффект на порядок превышает масс-зависящий изотопный эффект [7].

Фракционирование изотопов водорода в неживой природе. В настоящее время процессы фракционирования дейтерия в неживой природе изучены достаточно подробно. Однако изучение природных вариаций D/H, могут представлять для нас интерес в плане исследования отношений T/H. Как отмечается некоторыми исследователями [17], формирование изотопного состава водорода (D,H) глинистых минералов происходит на стадии их образования. Последующий изотопный обмен

с водой практически отсутствует. Изотопный состав водорода (D,H) глинистых минералов находится в равновесии с окружающей средой, но при этом значения D/H минерала всегда меньше по сравнению с окружающей средой. Литературные данные, касающиеся изотопного обмена водорода (H/T) в системе «минерал-вода» показывают противоположную тенденцию. Авторами работ [18] утверждается, что связывание T глинистыми породами обусловлено именно обменными процессами, главным образом в гидроксильных группах минералов. Интересно, что содержание T в гидроксильных группах имеет большие значения по сравнению с поровой водой.

Содержание T в природных минералах значительно ниже, чем в загрязненной тритием воде. Поэтому, эти содержания будут выравниваться, стремясь к равновесию. При этом, концентрация T в минерале будет расти, а в воде падать, (т.е. техногенная вода при движении через глинистые породы будет обедняться T, за счет увеличения его содержания в глинистых минералах при условии, что для T справедливы зависимости установленные для D).

Проведенный авторами анализ и систематизация имеющихся результатов по поведению дейтерия и трития в системе «минерал вода», показал, что увеличение содержания T в минерале, по сравнению с поровой водой, может быть вызвано: ядерно-спиновым эффектом, несоответствием составов поровой воды и воды, равновесной с минералом.

Химический механизм, лежащий в основе ядерно-спиновых изотопных эффектов, реализуется преимущественно в жидкофазных реакциях или реакциях, протекающих на поверхности твердой фазы [7], т.е. в условиях, характерных для системы «минерал-вода». Магнитный момент ядра в 2000 раз меньше, чем у электрона, поэтому изменение энергии электронного возбуждения за счет ядерно-спинового взаимодействия очень мало. Селективного изменения энергии, характерного для биологических систем или фотохимических реакций, в случае взаимодействия воды с горными породами, ожидать трудно.

Несоответствие составов поровой воды и воды, равновесной с минералом может возникнуть за счет различия скоростей реакций при различных условиях. Следует различать равновесные условия и условия, сильно отличающиеся от равновесия, учитывая изменения изотопного состава воды, обусловленные сезонными колебаниями ее поступления. Например, такой механизм легче реализуется в случае связывания T во вновь образованном каолините, развивающемся по неизменным алюмосиликатам (полевому шпату), а не за счет обменных реакций в системе вода-глина. Действительно, концентрация T во вновь образованном каолините будет стремиться к максимальной концентрации. А при поступлении разбавленных вод, учитывая низкую скорость изотопного обмена при низких температурах, не будет заметно уменьшаться. Поровая же вода будет характеризоваться средними концентрациями T. Поскольку скорость реакции зависит от концентрации, то скорость обменных реакций вначале (резко неравновесные условия) будет значительно больше, чем при приближении к равновесию. Поэтому, несоответствие составов поровой и равновесной воды может быть принципиально реализовано и в случае обменных реакций.

Особенности поведения изотопов водорода в живых организмах. Изотопы водорода входят в состав различных природных соединений в форме OH⁻, (CH), (SH) и (NH). Относительная разница масс изотопов водорода максимальна, что предопределило большой интерес к изучению изотопных эффектов водорода в живых организмах, в т.ч. и в человеке

Известно, что изотопы водорода поступают в человеческий организм с питьевой водой, пищей, ингаляцией и сорбцией через кожный покров. Попадая в организм, вода и пища становятся участниками разнообразных биохимических процессов, в результате чего их атомы могут становиться структурными единицами различных соединений, синтезируемых организмом.

Ранее было показано [3], что δD тканей, биологических жидкостей и продуктов метаболизма человека близок к равновесию с внешней средой и отсутствует концентрирование D в трофических цепочках. Существует баланс распределения изотопов водорода в

организме, утяжеление воды биологических жидкостей компенсируется облегчением липидов. Исследования поведения трития (Т) обнаруживают противоположную тенденцию к его накоплению в трофических цепях, более того отмечается наибольшее накопление Т в липидной фракции растений [19].

Для выявления различий в поведении триады изотопов Н–D–Т нами были проведены исследования по измерению их содержания в водопроводной воде, моче и влаге выдыхаемого воздуха человека (возраст 23 года), результаты которых приведены в табл. 4.

Дальнейшие исследования позволили показать, что выдыхаемая влага находится в изотопном равновесии с водой крови [12]. Из данных таблицы 4 видно, что δD влаги выдоха человека облегчен более чем на 40‰ по сравнению с влагой вдыхаемого воздуха и потребляемой воды. Такое облегчение влаги выдоха компенсируется утяжелением мочи человека. Активность потребляемой воды и влаги вдыхаемого воздуха существенно выше, нежели активность продуктов метаболизма человека, что свидетельствует о накоплении трития в трофических цепочках и о различном поведении D и Т в организме человека. Погрешность измерения изотопного сдвига составляет: $\delta D - \pm 4\text{‰}$; $\delta^{13}\text{C} - \pm 0,5\text{‰}$; погрешность измерения активности: Т – 5%, $^{14}\text{C} - 0,6\%$. По-видимому, тритий, в отличие от дейтерия, концентрируется в молекулярных структурах организма, что и приводит к его накоплению в трофических цепях.

Таблица 4. Содержание изотопов водорода в изучаемых объектах

Проба	$\delta D, \text{‰}$	Активность Т, Бк/л
Вода водопроводная, г. Киев	-74	14,5
Влага вдыхаемого воздуха	-79	12,7
Влага выдоха человека	-121	8,5
Моча человека	-58	10,8

В биосистемах для триады водорода установлены различия в поведении как дейтерия, так и трития. Противоположное поведение компонентов плеяды изотопов водорода в биологических системах, может быть связано, по нашему мнению, как с различием дипольных моментов молекул H_2O , HDO и HTO , так и с различными магнитными свойствами ядер изотопов водорода.

Выводы. Наши исследования, прежде всего, касаются естественных концентраций изотопов в биологических системах, результаты которых могут учитываться при медицинской диагностике. В практике медицинских и биологических исследований широко применяется метод изотопных индикаторов (меченых атомов), в котором используются как стабильные, так и радиоактивные изотопы. Данный метод позволяет проследить механизмы последовательных биохимических процессов в организме путем наблюдения за поведением меченого изотопа в продуктах метаболизма, биологических жидкостях и тканях. Однако введение меченых атомов, без четкого понимания особенностей их поведения в биологических системах, может привести к неправильной интерпретации получаемых результатов.

При изучении триады изотопов водорода в биологических объектах, нами были найдены несоответствия в их поведении. Обнаружено отклонение от линейного масс-зависящего изотопного эффекта, суть которого заключается в пропорциональном изменении поведения всех изотопов одного и того же химического элемента в соответствии с изменением масс изотопов. Такие особенности стабильных и радиоактивных изотопов водорода весьма интересны виду актуальности проблем, связанных с ежегодно увеличивающимся количеством тритиевых выбросов в окружающую среду, главным образом за счет антропогенных факторов (АЭС, заводы по переработки ядерного топлива и т.д.).

Несмотря на довольно большое количество работ, касающихся радиобиологического воздействия трития на живые организмы, остаются во многом неясными причины (механизмы) внутримолекулярного фракционирования изотопов. О недостаточной

изученности этого вопроса свидетельствует разброс предельно допустимых концентраций трития [19].

Установленные различия в поведении стабильных и радиоактивных изотопов, предположительно связанные с четностью их ядер, обуславливают необходимость более строгого подхода к моделированию процессов фракционирования изотопов различной четности одного и того же химического элемента — данные, полученные для изотопов одной четности, могут оказаться не репрезентативны для изотопов другой четности.

Применяя правило плейд в радиоуглеродном методе датирования следует учитывать, что поведение изотопов углерода (^{13}C и ^{14}C) также может различаться из-за разнотетности ядер. Введение поправок на нечетный изотоп (^{13}C) в таком случае может привести к неправильной интерпретации получаемых результатов. Однако этот вопрос требует дальнейших комплексных исследований.

1. Коркушко О.В., Лисенко О.Б., Скульський Н.А., Соботович Э.В., Шатило В.Б. Естественное внутри-молекулярное фракционирование стабильных изотопов биогенных элементов в организме человека // Журн. АМН України", 2009. — т. 15. — № 4. — С. 1–22.
2. Sobotovich E.V., Florinsky I.V., Lysenko O.B., Grodzinsky D.M. Role of isotopes in the biosphere // Florinsky I.V. (Ed.), Man and the Geosphere. New York: Nova Science Publishers, 2010. — P. 33–68.
3. Демихов Ю. Н. Распределение изотопов водорода в организме человека // Доп. НАН України.— 2005.— №11.— С.165–169.
4. Поляков В.Б., Устинов В.И. Правило плейд в изотопных исследованиях природных объектов. Геохимия. 1993, N 4, с.515-523.
5. Скульський Н.А., Лысенко О.Б., Демихов Ю.Н., Соботович Э.В. Особенности поведения стабильных и радиоактивных изотопов водорода и углерода в биологических системах // Сб. трудов первой международной научно-практической конференции «Высокие технологии, фундаментальные и прикладные исследования в физиологии и медицине», Т.4., 23 – 26 ноября 2010, Санкт-Петербург, Россия / Под ред. А.П. Кудинова, Б.В. Крылова СПб: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. С. 154 – 161
6. Эмсли Дж. Элементы. — М.: Мир, 1993. — 256 с.
7. Бучаченко А.Л. Новая изотопия в химии и биохимии. — М.: Наука, 2007. — 189 с.
8. Хёфс Й. Геохимия стабильных изотопов. — М.: "Мир", 1983. — 198 с.
9. Рогинский С.З., Шноль С.Э. Изотопы в биохимии. — М.: Изд-во АН СССР, 1963. — 379 с.
10. Большая Советская энциклопедия — М.: Советская энциклопедия, 1972. — т.10. — 3 изд
11. Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы — М.: "Наука", 1983. — 278 с.
12. Скульський Н.А., Лысенко О.Б., Демихов Ю.Н., Соботович Э.В. Различия в поведении стабильных и радиоактивных изотопов водорода и углерода в биосистемах // Тез. докл. XIX симпозиум по геохимии изотопов им. акад. Виноградова, 16–18 ноября 2010 Москва — М: Акварель, 2010. — С. 359–360.
13. Бродский А.И. Избранные труды в двух томах. — К.: "Наукова думка", 1974. — т. 2. — 520 с.
14. Химическая энциклопедия. Т. 2., Изотопные эффекты. — М.: Советская энциклопедия, 1990.
15. Кухлинг Х. Справочник по физике. Москва, Мир. 1985, 520 с.
16. Schidlowski M., Matsigkeit U., Krumbein W.E. Superheavy organic carbon from hypersaline microbial mats. — Naturwissenschaften, 1984. — v. 71. — P.303–308.
17. Suzuoki T., Epstein S. Hydrogen isotope fractionation between OH-bearing minerals and water.- Geochim. Et cosmochim. acta.-1976.- 40.-P. 1229-1240.
18. Пушкарева Р.А. Сорбция трития лессовидными породами Среднего Приднепровья // Экотехнологии и ресурсосбережения. — 1997.-№6.-С.32-35
19. Долін В.В., Яковлев Є.О., Дікарев О.О., Ковалюх М.М., Скрипкін В.В., Глеватська О.В. Проблема тритієвих нормативів в Україні // Збірник наукових праць Інституту геохімії навколишнього середовища, Київ, 2007, Вип. 15, С.17-26.

Скульський М.О., Деміхов Ю.М., Лисенко О.Б., Соботович Е.В. ФРАКЦІОНУВАННЯ ТРІАДИ ІЗОТОПІВ ВОДНЮ: ТЕОРІЯ, ЕКСПЕРИМЕНТ, ПЕРСПЕКТИВИ

У статті наведено основні положення фракціонування ізотопів і розглянуто природні ізотопні ефекти як залежні від маси, так і незалежні. Виявлено особливості поведінки ізотопів водню в екосистемах. Зіставлення особливостей поведінки протію, дейтерію і тритію у деяких природних системах дозволило встановити факт відхилення від лінійного мас-залежного ізотопного ефекту в правилі плейд. Виявлено відмінності фракціонування стабільних та радіоактивних ізотопів різної парності в порівнянні з ізотопами, що мають ядра однієї парності.

Skulskyi M.O., Demikhov Yu.M., Lysenko O.B., Sobotovich E.V. FRACTIONATION OF HYDROGEN ISOTOPES TRIAD: THEORY, EXPERIMENT, PROSPECTS

The article deals with the main principles of isotope fractionation and natural isotope effects both depending and non-depending on the mass. Specific features of hydrogen isotopes behaviour in ecosystems have been studied. Comparison of protium, deuterium and tritium behaviour in some natural ecosystems allowed determining the fact of deviation from linear mass-dependant isotope effect in typically galaxies. Variations of fractionation of stable and radioactive isotopes of different twoness as compared with those having nuclei of the same twoness have been detected.