

---

# МЕТОДИЧНІ РОЗРОБКИ

---

---

УДК 631.41:550.461:543.51

А. К. Балалаев

## ОПЫТ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ ИЗОТОПОВ НА ПРИМЕРЕ ЩЕЛОЧНЫХ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ПРИ БИОГЕОЦЕНОЛОГИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ ПОЧВЕННОЙ СРЕДЫ

О. К. Балалаев

*Дніпропетровський національний університет*

ДОСВІД МАСС-СПЕКТРОМЕТРІЇ ІЗОТОПІВ НА ПРИКЛАДІ ЛУЖНИХ  
ТА ЛУЖНОЗЕМЕЛЬНИХ МЕТАЛІВ ПРИ БІОГЕОЦЕНОЛОГІЧНИХ ДОСЛІДЖЕННЯХ  
ГРУНТОВОГО СЕРЕДОВИЩА

Викладено природні фактори і процеси, що призводять до ізотопного фракціонування. Наведено теоретичні основи і практичні рекомендації щодо застосування методу поверхневої термоіонізації. Наведено результати вимірювань ізотопів декількох хімічних елементів в одній пробі (вода з озера) за допомогою твердофазного мас-спектрометра. Показано гарну збіжність експериментальних і еталонних даних.

*Ключові слова: ізотопи, фракціонування, мас-спектрометрія, термоіонізація, літій, кальцій, стронцій, барій.*

O. K. Balalayev

*Dnipropetrovsk National University*

APPLICATION OF THE ISOTOPE MASS-SPECTROMETRY METHOD BY THE EXAMPLE  
OF ALKALINE AND EARTH METALS

Natural factors and processes are expounded resulting in the isotopic fractionating. Theoretical bases and practical recommendations are given on application of method of superficial thermoionization. The results of measurements of isotopes of a few chemical elements are resulted in one sample (water from a lake) by solid-phase mass-spectrometer. Good convergence of experimental and standard data is rotined.

*Keywords: isotopes, fractionating, mass-spectrometry, thermoionization, lithium, potassium, calcium, strontium, barium.*

Как известно, все элементы периодической таблицы Д. И. Менделеева имеют по несколько изотопов, в их ядрах содержится одинаковое число протонов и различное количество нейтронов. Большинство изотопов – около 2000 – нестабильны и превращается в другие изотопы посредством того или иного вида радиоактивного распада, меньшая часть изотопов (около 270) стабильна. Элементы с зарядом ядра  $Z \leq 83$  состоят из смеси стабильных и радиоактивных изотопов, все изотопы элементов с зарядом ядра  $Z > 83$  – нестабильны.

Физико-химические свойства элементов определяются количеством электронов, соответствующим заряду ядра, который одинаков у всех изотопов данного элемента, поэтому химические свойства изотопов одного элемента различаются незначительно. Из-за разницы в массах изотопов в их распределении наблюдаются тонкие, но очень

важные различия. В природных и техногенных условиях происходит разделение или фракционирование в некоторых процессах. Наибольшему фракционированию подвержены изотопы легких элементов, у которых массы различаются на 5 % и более. Кроме того, различия в физико-химических свойствах сказываются на их поведении. Изотопный состав тяжелых элементов более стабильный, чаще отражает геологическую историю элемента и отличается не так сильно от исходного, сформировавшегося изначально при зарождении планетарного состава Земли.

В табл. 1 приведены соотношения изотопов семи наиболее изученных легких элементов. К легким элементам, изотопы которых можно изучать напрямую, без применения особых методических приемов, в твердофазном ионизационном масс-спектрометре относятся *Li*, *B*, *Si* (выделены жирным шрифтом), у всех них относительные изменения изотопных отношений не превышают единиц процентов, отсюда вытекают высокие требования к точности измерительной аппаратуры. Кроме того, в таблицу не вошли такие распространенные в природе легкие элементы, как *Mg*, *K*, *Ca*.

Таблица 1

**Изменения концентраций стабильных изотопов некоторых элементов в природных объектах (Ларионов, 1963)**

Элемент	Отношение изотопов	Относительная разница масс	Абсолютные изменения	Относительные изменения
H	D/H	100%	0,000079– 0,000195	147
<b>Li</b>	<b><sup>6</sup>Li/<sup>7</sup>Li</b>	<b>14,3%</b>	<b>0,079–0,084</b>	<b>6</b>
<b>B</b>	<b><sup>10</sup>B/<sup>11</sup>B</b>	<b>9%</b>	<b>0,226–0,234</b>	<b>3,5</b>
C	<sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C	8,3%	0,01079–0,01225	13
O	<sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O	12,5%	0,001887– 0,002083	10
<b>Si</b>	<b><sup>30</sup>Si/<sup>28</sup>Si</b>	<b>7,1%</b>	<b>0,0332–0,0342</b>	<b>0,5</b>
S	<sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S	6,25%	0,0427–0,0491	15

Важным преимуществом масс-спектрометра в сравнении с  $\alpha$ -  $\beta$ - или  $\gamma$ -спектрометрами является то, что в масс-спектре измеряемого элемента присутствуют как радиоактивные, так и стабильные изотопы.

Исторически так сложилось, что изотопные исследования были востребованы в геологии раньше других научных дисциплин, они разделяются на два крупных направления – геохронологию и изотопную геохимию. Если основная задача геохронологии – изотопное датирование горных пород, то изотопная геохимия решает задачу их происхождения (О'Нейл, 1984; Фор, 1989; *Hoefs*, 2004). Однако геологи сталкиваются с изотопными задачами глобального (планетарного, континентального) масштаба, между тем подобные задачи, но только локального масштаба – уровня биогеоценоза – стоят перед фундаментальной экологией и почвоведением (Возможности ..., 2000). В экосистеме процессы, приводящие к фракционированию изотопов, играют не менее важную роль.

Сущность процесса фракционирования изотопов заключается, главным образом, в том, что характер движения молекул и энергия вещества зависят от масс составляющих его атомов. Разница в массах влияет на колебательную, поступательную и вращательную компоненты движения молекул и, как следствие, на разделение изотопов (Ферронский, 1983). Колебательная компонента фракционирования зависит от температуры. Этот факт позволяет использовать стабильные изотопы в геотермометрии. Поскольку в твердых телах вклад поступательного и вращательного движения пренебрежимо мал, изотопное распределение в минералах определяется колебательной компонентой.

Основные природные процессы, приводящие к фракционированию изотопов (Хандерсон, 1985):

а) реакции изотопного обмена;

б) кинетические процессы, в которых скорость реакции зависит от изотопного состава исходных и конечных веществ;

в) физико-химические процессы – испарение, конденсация, плавление, кристаллизация, диффузия и диссоциация.

Необходимо также учитывать, что химические связи, образуемые тяжелым изотопом, прочнее, чем те же связи с легким изотопом. В целом все изотопные эффекты можно разделить на два типа. Кинетические – основанные на разных скоростях процессов и обусловленные тем, что в совокупности взаимодействующих молекул частицы меньшей массой обладают большей скоростью. Термодинамические – отражающие разное энергетическое состояние системы. Соединения с тяжелыми изотопами обладают меньшим запасом свободной энергии, чем изотопно-легкая форма (Галимов, 1981; Моргун, 2004), т. е. тяжелые изотопы имеют более прочные связи с кристаллической решёткой.

Предпосылками для ожидаемого сильного фракционирования изотопов в природе являются: малые массы элементов, большая относительная разница масс, высокая степень ковалентности химических связей, переменные состояния окисления, изменяющееся фазовое состояние. Последние исследования в физической химии показывают значимое влияние на фракционирование магнитного изотопного эффекта (Бучаченко, 2007). Наличие магнитного ядра влияет на скорость синглет-триплетной эволюции радикальной пары и на направление химического превращения. Если часть молекул содержит ядра с неравным нулю спином, а часть молекул состоит из немагнитных ядер, то в результате сверхтонкого взаимодействия скорость триплет-синглетной эволюции молекул, содержащих магнитные ядра, и немагнитных молекул будет различной. Указанный эффект имеет квантовую природу, и вычисление его возможно точными методами квантовой механики, также как и расчет  $\beta$ -фактора молекулы в реакции изотопного обмена (Бочкарев, 2003).

### ТЕОРИЯ ТЕРМОИОНИЗАЦИИ

Основная физическая идея, заложенная во все масс-спектрометры, состоит в разделении в пространстве или во времени заряженных частиц (атомов, молекул или их осколков) по соотношению массы ионов к их заряду. В зависимости от объектов измерения существует большое количество приборов с различными техническими решениями, которые отличаются разными способами введения образцов, ионизации частиц их разделения и регистрации спектра. Прибор, функционирующий в Днепропетровском национальном университете, построен на принципах термоионизации вещества в твердой фазе.

В первом приближении термоионизацию исследуемого вещества в вакууме на однородной металлической поверхности можно обосновать с помощью теории поверхностной ионизации. В данной статье этому вопросу уделяется внимание, так как от понимания физических процессов, происходящих в источнике ионов масс-спектрометра, зависят стабильность и точность измерения, кроме того, способ ионизации определяет аналитические возможности прибора.

Возбуждение атомов исследуемого вещества происходит благодаря термической десорбции положительных или отрицательных ионов с поверхности металлического (вольфрам, тантал, рений) катода. Для соблюдения условий стационарности эмиссии ионов скорость испарения с поверхности соответствующих ионам атомов, молекул или радикалов должна равняться суммарной скорости десорбции ионов и нейтральных частиц (Зандерберг, 1969; Herbert, 2002).

Количественными характеристиками этого процесса служат: 1) степень поверхностной ионизации  $\alpha = v_i/v_0$ , где  $v_i$  и  $v_0$  – потоки одновременно десорбируемых одинаковых по химическому составу ионов и нейтральных частиц; 2) коэффициент ионизации  $\beta = v_i/v$ , где  $v$  – поток нейтральных частиц на 1 см<sup>2</sup> поверхности за 1 секунду. В стационарном случае  $v = v_i + v_0$ ,  $\beta = \alpha/(1 + \alpha)$ .  $v_i = g_i N \exp(-l_i/kT)$ , а  $v_0 = g_0 N \exp(-l_0/kT)$ , где  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – абсолютная температура поверхности;  $l_i$  и  $l_0$  – теплота десорбции в ионном и нейтральном состояниях;  $N$  – концентрация частиц дан-

ного сорта на поверхности;  $g_i$  и  $g_0$  – статистический вес ионного и нейтрального состояний. Следовательно,

$$\alpha = \frac{g_i}{g_0} e^{\frac{(l_0 - l_i)}{kT}}$$

Взаимодействие частиц с поверхностью представляют обычно в форме потенциальных кривых системы «поверхность твердого тела (металла) – частица», отражающих зависимость энергии связи частицы с поверхностью  $V$  от расстояния  $x$  между ними (рис. 1). Переход с кривой для нейтральных частиц  $A$  на кривую для положительных ионов  $A_i$  на расстоянии  $x \rightarrow \infty$  от поверхности соответствует ионизации частицы с переводом освобожденного электрона в твердое тело. Требуемая для этого энергия равна  $e(U_i - \varphi)$ ;  $U_i$  – потенциал ионизации частицы;  $\varphi$  – работа выхода тела;  $e$  – заряд электрона. Для положительной поверхностной ионизации разность теплот десорбции в ионном и нейтральном состоянии  $(l_{i+} - l_0) = e(U_i - \varphi)$ , а для отрицательной ионизации  $(l_i - l_0) = e(\varphi - S)$ , где  $eS$  – энергия сродства к электрону частицы. Выражение  $\alpha$  через эти величины приводит к уравнению Ленгмюра – Саха для положительных ионов:

$$\alpha = \frac{g_i}{g_0} e^{\frac{(e\varphi - U_i)}{kT}}$$

Наиболее эффективно ионизация происходит для частиц с  $l_i < l_0$  и  $\varphi > U_i$  или  $S > \varphi$ ;  $\beta$  для них уменьшается с ростом  $T$ . При обратных неравенствах поверхностная ионизация усиливается с возрастанием  $T$  (рис. 2).  $l_i$  и  $l_0$  зависят от  $N$  – как правило,  $l_i$  растет, а  $l_0$  падает с увеличением  $N$ . Если при  $T > T_0$  соблюдается условие эффективной ионизации ( $l_i < l_0$  и  $v_i \gg v_0$ ), то при  $T = T_0$  знак  $(l_0 - l_i)$  меняется, а  $\beta$  начинает скачкообразно падать до малых значений.  $T_0$  называется температурным порогом поверхностной ионизации. Внешнее электрическое поле  $E$ , ускоряющее ионы с поверхности, снижает величину  $l_i$ . Соответственно растет  $\beta$ . Если  $l_i < l_0$  и  $v_i > v_0$ ,  $E$  при стационарной поверхностной ионизации уменьшает  $N$  и  $T_0$ .

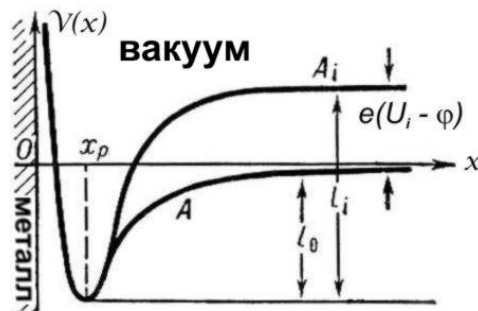


Рис. 1

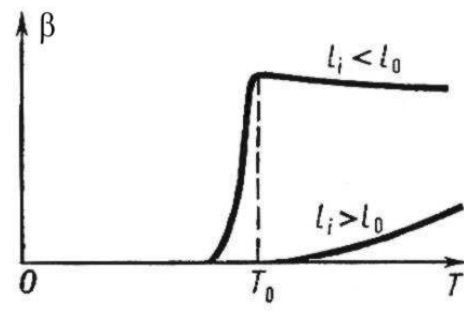


Рис. 2

Параллельно с процессом ионизации всегда идет обратный процесс рекомбинации ионов в нейтральные частицы, оба процесса носят вероятностный характер. Поэтому для высококачественного анализа необходимо достичь таких условий устойчивой ионизации, при которой число вновь образованных ионов значительно превышает количество рекомбинированных частиц.

На практике изложенные теоретические предпосылки создания оптимальных условий для поверхностной термоионизации реализуются путем плавного изменения температуры в источнике ионов, регулируя силу тока в ионизаторе и/или испарителе. Необходимо учитывать, что нагревательная система обладает определенной инерционностью, поэтому процесс настройки занимает достаточно много времени. Для создания узконаправленного сфокусированного пучка ионов в масс-спектрометре имеется возможность механически управлять геометрическим положением ленточки с пробой относительно входной щели камеры анализатора вращением барабана. Кроме того, эф-

фективным методом точной подстройки ионного луча является регулировка параметров ионно-оптической системы – вытягивающего и фокусирующих напряжений. Конечной целью всех описанных манипуляций с прибором является получение устойчивого во времени сигнала с максимальной амплитудой и симметричной формой пика.

### МЕТОДИКА И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Изотопный твердофазный масс-спектрометр МИ1201АТ-01 производства Сумского ОАО «Selmi», Украина, 2007 года выпуска (<http://www.selmi.sumy.ua>) (рис. 3) построен по классической схеме А. Нира со статическим магнитным анализатором, создающим однородное магнитное поле. В источник ионов можно помещать до 11 проб для работы в двух- или одноленточном режиме. Возбуждение исследуемых образцов происходит за счет термической поверхностной ионизации TIMS (Herbert, 2002). Приемник ионов позволяет проводить измерения восьми коллекторами (многолучевым методом), вакуумным электронным множителем или счетчиком ионов. Масс-спектрометр можно настроить на работу как с положительными, так и с отрицательными ионами. Диапазон регистрируемых масс – от 1 до 300. Прибор снабжен компьютером с предустановленной операционной системой *Windows XP* и гибким программным обеспечением (Перегудов, 2004), которые управляют основными электронными блоками и устройствами через USB порт посредством CAN шины. Вакуумная система аппарата, состоящая из форнасоса, турбомолекулярного и двух магниторазрядных насосов, позволяет получить рабочий вакуум  $5 \times 10^{-6}$  Па. Несмотря на то что масс-спектрометр классифицируется как прибор для производственного контроля, он может приносить пользу в научных лабораторных исследованиях и в целях обучения.

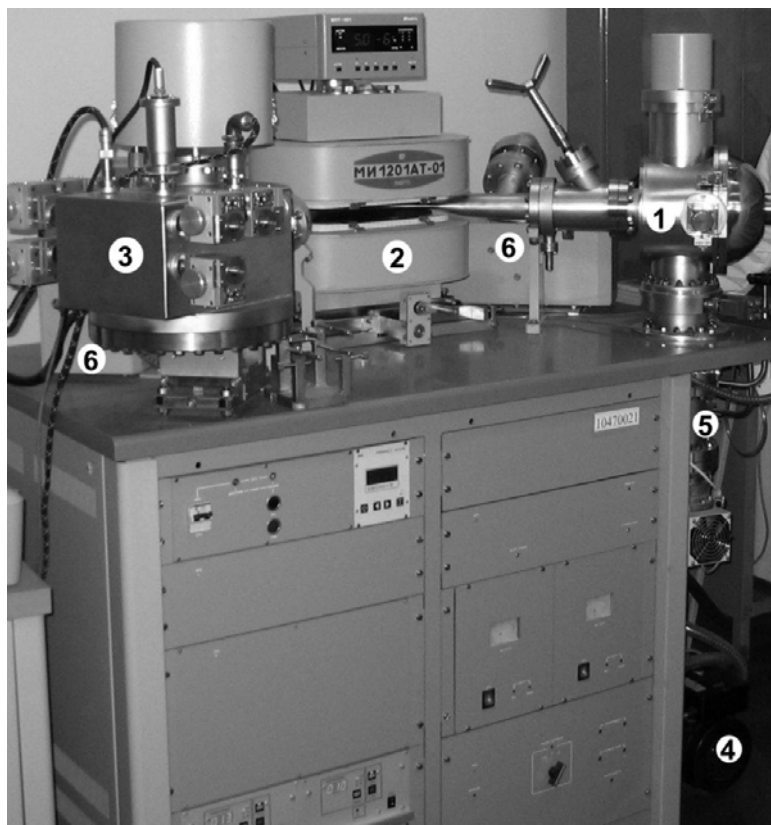


Рис. 3. Внешний вид масс-спектрометра МИ1201АТ-01:

1 – источник ионов; 2 – электромагнит-анализатор; 3 – восьмиколлекторный приемник ионов;  
4 – форнасос; 5 – турбомолекулярный насос; 6 – магниторазрядные насосы

В связи с отсутствием в указанном масс-спектрометре пирометрического оборудования для точного измерения температуры в источнике ионов реальную температуру ионизации можно косвенно оценить грубо – по яркости свечения ленточек и более точно – по значениям токов ионизатора и испарителя.

В двухленточном режиме проба наносится на испаритель – одну из двух абсолютно идентичных, симметрично расположенных металлических ленточек (рис. 4). Вторая ленточка ионизирует нейтральные частицы исследуемого вещества. В данной работе все измерения проведены в двухленточном режиме с применением рениевых ленточек. Ток испарителя для разных элементов варьировал от 0 до 200 мА, что на порядок меньше тока ионизатора (табл. 2).

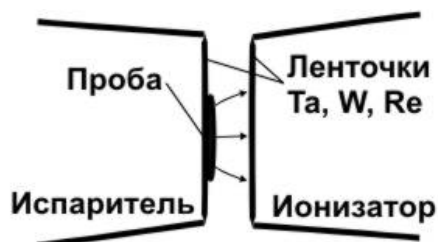


Рис. 4. Схема двухленточного термоионизационного твердофазного источника ионов

В качестве пробного объекта исследования была выбрана вода одного из озер Самарского бора. Природные воды являются очень информативным предметом изучения, так как они несут в себе изотопную информацию об омываемых ими почвах, горных породах и минералах экосистемы.

При химической подготовке проб применялся метод осаждения труднорастворимых оксалатов кальция и стронция (Анализ ..., 1956). Аналогичный подход можно применять и для водных вытяжек из почв. Традиционная пробоподготовка для изотопной масс-спектрометрии предполагает применение более сложных методов выделения чистого элемента, однако одной из задач данного исследования была проверка возможности измерения изотопов нескольких элементов на одной пробе, разнесенных по массам и потенциалам ионизации. В указанном смысле оксалаты являются удобным объектом для исследования. Здесь кроме *Ca* и *Sr* присутствуют *Li*, *Na*, *K*, *Ba* и остаточный *Rb*.

В табл. 2 представлены справочные данные и предварительные результаты эксперимента. Предварительные, поскольку в дальнейших исследованиях еще предстоит накопить репрезентативную статистику, чтобы получить окончательные достоверные выводы. Полученные экспериментальные изотопные соотношения для *K* ( $\delta^{41}K = -16,62\text{‰}$ ), *Ca* ( $\delta^{44}Ca = -23,25\text{‰}$ ), *Sr* ( $\delta^{87}Sr = -1,127\text{‰}$ ) хорошо согласуются с эталонными значениями (имеют небольшие отклонения в промиллях). Как и следовало ожидать, исходя из литературных данных, наибольшее изотопное смещение наблюдается у самого легкого элемента – лития ( $\delta^6Li = 74,07\text{‰}$ ) за счет сокращения тяжелого изотопа  ${}^7Li$  и увеличения легкого изотопа  ${}^6Li$ .

В полном соответствии с уравнением Ленгмюра-Саха эксперименты показали, что атомы с низким потенциалом ионизации ионизируются при более низких температурах (табл. 2), в то же время высокий потенциал ионизации атома требует для получения стабильного пучка ионов больших токов ионизатора, т. е. больших температур.

С целью проверки фракционирования изотопов внутри источника в процессе термоионизации проводилось по два измерения для каждого атома: вначале на минимально возможных токах и в конце при максимально допустимых токах для данного атома. Сколько-нибудь значительных отклонений в показаниях прибора для изучаемых проб обнаружено не было, что отражает относительную устойчивость изотопного состава щелочных и щелочноземельных металлов.

На графиках приведены масс-спектры (рис. 5–9) изотопов измеренных элементов, где ось абсцисс – отношение массы (*m*) к заряду (*z=1*), логарифмическая ось ординат – интенсивность заряда (вольты).

Таблица 2

**Результаты и условия измерений распространенности изотопов и изотопных отношений для некоторых щелочных и щелочноземельных металлов озера в пойме р. Самары**

Элемент	Потенциал ионизации, эВ	Изотопы	Распространенность, %		Отношения изотопов		Ток ионизатора, мА
			Эталон	Измерение	Эталон	Измерение	
Li	5,39	<sup>6</sup> Li	7,5	8,02	<sup>6</sup> Li/ <sup>7</sup> Li 0,081	<sup>6</sup> Li/ <sup>7</sup> Li 0,087	2200-2400
		<sup>7</sup> Li	92,5	91,98			
K	4,34	<sup>39</sup> K	93,2581	93,31	<sup>41</sup> K/ <sup>39</sup> K 0,072	<sup>41</sup> K/ <sup>39</sup> K 0,071	1800-2000
		<sup>40</sup> K	0,0117	–			
		<sup>41</sup> K	6,7302	6,69			
Ca	6,11	<sup>40</sup> Ca	96,941	96,95	<sup>44</sup> Ca/ <sup>40</sup> Ca 0,022	<sup>44</sup> Ca/ <sup>40</sup> Ca 0,021	2700-2900
		<sup>42</sup> Ca	0,647	0,649			
		<sup>43</sup> Ca	0,135	0,14			
		<sup>44</sup> Ca	2,086	2,07			
		<sup>46</sup> Ca	0,004	–			
		<sup>48</sup> Ca	0,187	0,187			
Sr	5,69	<sup>84</sup> Sr	0,56	0,58	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr 0,709	<sup>87</sup> Sr/ <sup>86</sup> Sr 0,709	2600-2800
		<sup>86</sup> Sr	9,86	9,96			
		<sup>87</sup> Sr	7	7,06			
		<sup>88</sup> Sr	82,58	82,4			
Ba	5,21	<sup>130</sup> Ba	0,106	0,12	<sup>135</sup> Ba/ <sup>138</sup> Ba 0,0919	<sup>135</sup> Ba/ <sup>138</sup> Ba 0,0935	2100-2300
		<sup>132</sup> Ba	0,101	0,12			
		<sup>134</sup> Ba	2,417	2,47			
		<sup>135</sup> Ba	6,592	6,68			
		<sup>136</sup> Ba	7,854	7,92			
		<sup>137</sup> Ba	11,23	11,22			
		<sup>138</sup> Ba	71,7	71,46			

**Примечание.** В таблице приведены первый потенциал ионизации (Гурвич и др., 1974) и рекомендованные IUPAC эталонные распространенности (Bievre, Taylor, 1993).

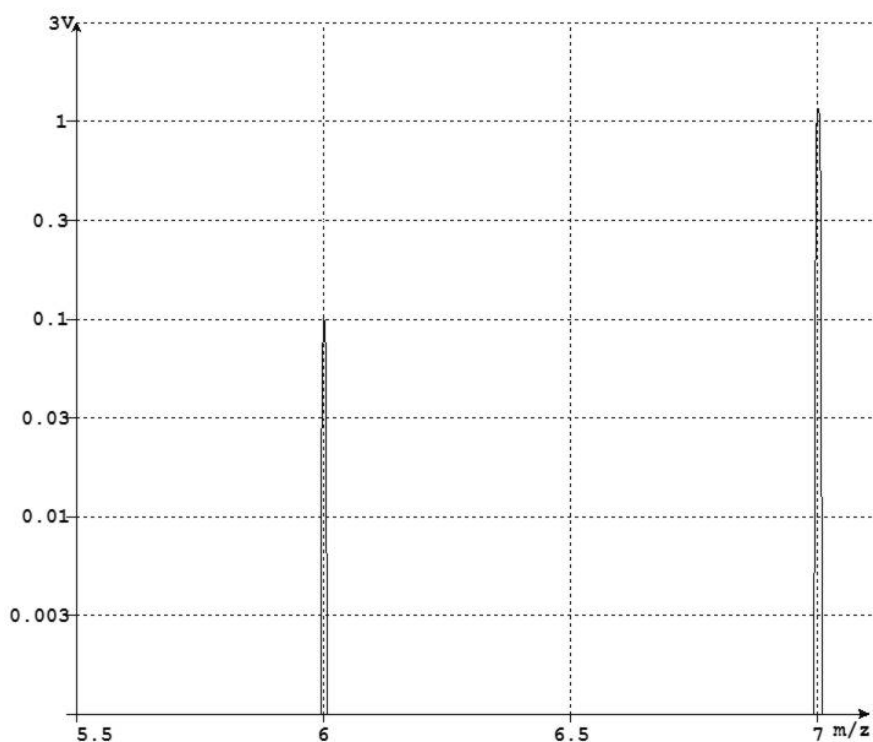


Рис. 5. Масс-спектр лития

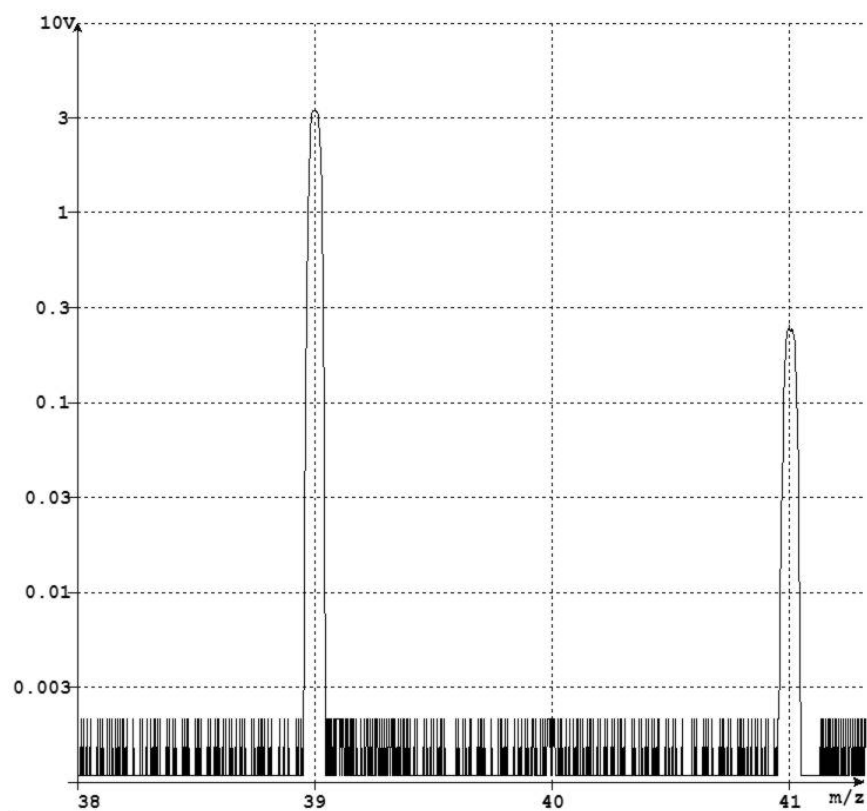


Рис. 6. Масс-спектр калия с шумовой составляющей

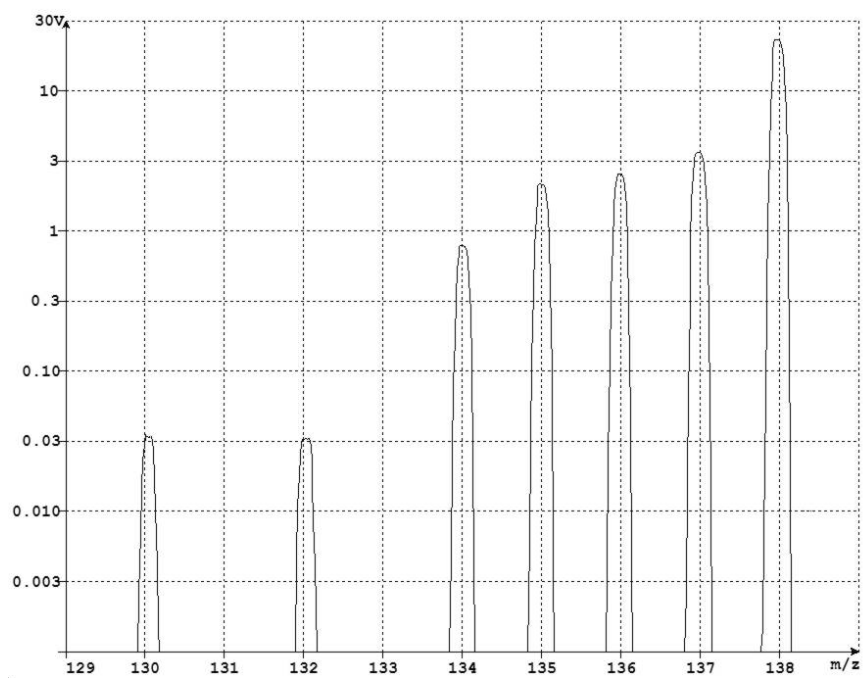


Рис. 7. Масс-спектр бария



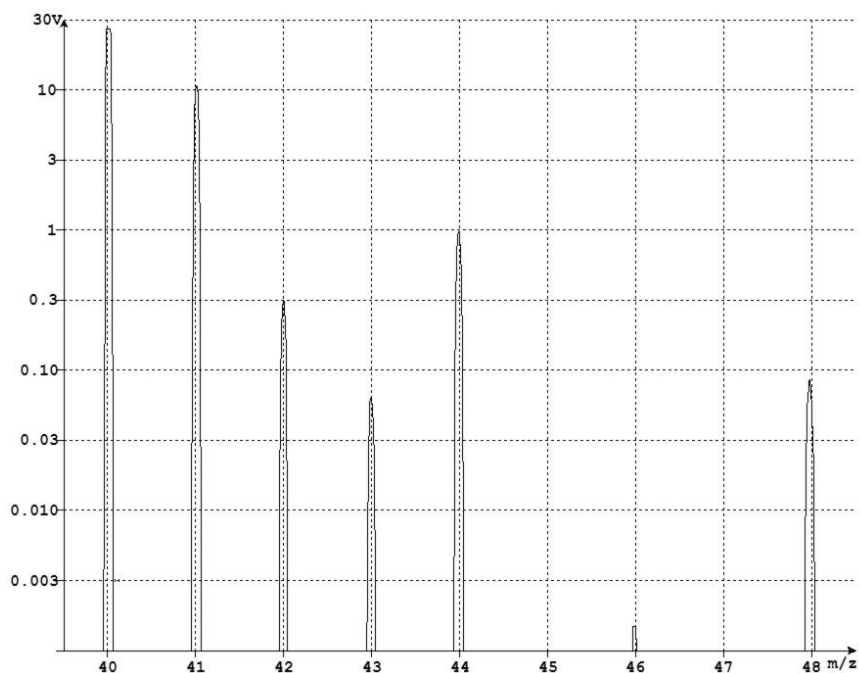


Рис. 8. Масс-спектр кальция (пик на массе 41 принадлежит калию)

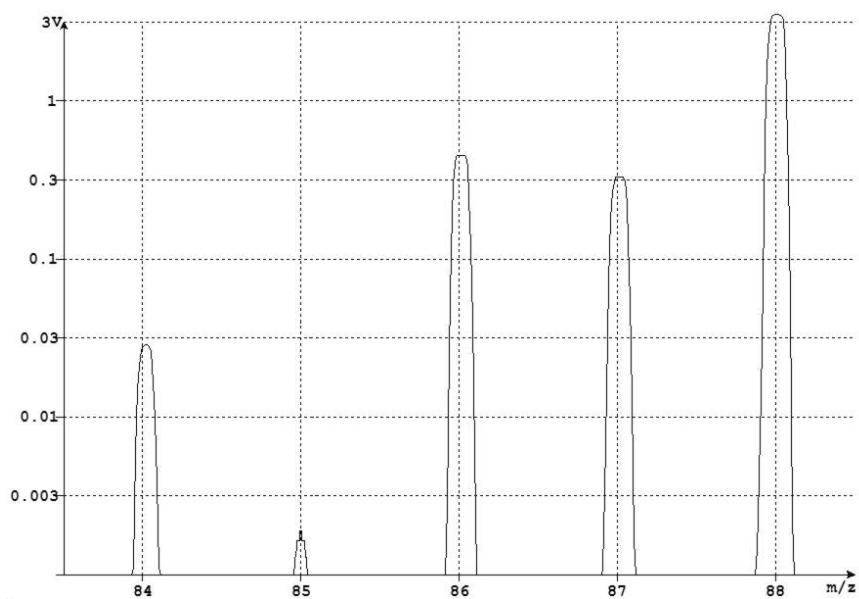


Рис. 9. Масс-спектр стронция (маленький пик на массе 85 – остаточный рубидий)

## ВЫВОДЫ

Информация об изотопном составе химических элементов, слагающих почвенную толщу, представляется весьма ценной. Во многих случаях изотопные смещения позволяют точнее идентифицировать элементы, расшифровать их генезис, обнаружить ничтожно малые количества редких и рассеянных элементов, отследить их миграцию в экосистеме.

Опыт исследования масс-спектра нескольких элементов в одной пробе дал хорошо согласующиеся результаты с эталонными данными, которые получены классическими моноэлементными методами. Для успешного изотопного анализа нескольких элементов необходимо выполнение двух условий:

1) массы изотопов исследуемых элементов не должны накладываться друг на друга в масс-спектре;

2) ионизация разных элементов должна происходить при различных температурах.

Эксплуатация изотопного твердофазного масс-спектрометра МИ1201АТ-01 свидетельствует о высокой надежности, чувствительности и точности прибора, который может успешно использоваться в научных измерениях изотопов широкого спектра химических элементов.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

**Анализ минерального сырья** / Ю. Н. Книпович, Ю. В. Морачевский. – Л.: ГХИ, 1956. – 1055 с.

**Бочкарев А. В.** Разделение изотопов в процессе роста ионных кристаллов из раствора / А. В. Бочкарев, А. Н. Трефилова, М. Ф. Бобров и др. // Журн. физ. химии. – 2003. – Т. 77, № 11. – С. 2075-2080.

**Бучаченко А. Л.** Новая изотопия в химии и биохимии. – М.: Наука, 2007 – 189 с.

**Возможности современных и будущих фундаментальных исследований в почвоведении** / В. О. Таргульян. – М.: ГЕОС, 2000. – 135 с.

**Галимов Э. М.** Природа биологического фракционирования изотопов углерода. – М.: Наука, 1981 – 247 с.

**Гурвич Л. В.** Энергия разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону / Л. В. Гурвич, Г. В. Карачевцев, В. Н. Кондратьев и др. – М.: Наука, 1974. – 351 с.

**Зандерберг Э. Я.** Поверхностная ионизация / Э. Я. Зандерберг, Н. И. Ионов. – М.: Наука, 1969. – 430 с.

**Ларионов В. В.** Ядерная геология и геофизика. – М.: Гостоптехиздат, 1963 – 351 с.

**Моргун Е. Г.** Поведение стабильных изотопов в почвах: У истоков исследования в России, метод и его возможности, некоторые итоги / Е. Г. Моргун, С. А. Олейник, Я. Г. Рысков // Почвы, биогеохимические циклы и биосфера. Развитие идей В. А. Ковды. – М.: О-во науч. изд. КМК, 2004. – С. 160-178.

**О'Нейл Дж.** Геохимия стабильных изотопов в породах и минералах // Изотопная геология. – М.: Недра, 1984. – С. 251-297.

**Перегудов О. Н.** Распределенное программное обеспечение для масс-спектрометрических экспериментов / О. Н. Перегудов, С. Ф. Пронь // Масс-спектрометрия 1(3). – 2004 – С. 231-236.

**Ферронский В. И.** Изотопия гидросферы / В. И. Ферронский, В. А. Поляков. – М.: Наука, 1983. – 280 с.

**Фор Г.** Основы изотопной геологии. – М.: Мир, 1989. – 590 с.

**Хандерсон П.** Неорганическая геохимия. – М.: Мир, 1985. – 339 с.

**Bievre P. De, Taylor P. D. P.,** Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 123, 149 (1993)

**Herbert Ch. G., Johnstone R. A. W.,** Mass Spectrometry Basics. N.-Y. CRC Press, 2002 – 474 p.

**Hoefs J.** Stable Isotope Geochemistry. Springer, 2004 – 243 p.

*Надійшла до редколегії 03.04.08*