

Radioanalitika természetes  
radioaktív izotópok segítségével

# Geokronológia

- Ásványokból és kőzetekből végzett kormeghatározás: az az idő, ami az utolsó, szilárd fázisban történő kiválás, kikristályosodás, vagy egy bizonyos hőmérsékleti küszöbérték alá hűlés óta eltelt.
- Záródási hőmérséklet: csökkenő hőmérséklet során lejátszódó folyamatnál (pl. olvadékból történő kristályosodásnál) az a hőmérséklet, amely alatt a diffúzió, azaz a reakció megszakad. Ez az a hőmérséklet, ami alatt már nincs lehetőség arra, hogy a keletkezett leányelemek eltávozzanak a rendszerből.
- Ugyanazon a mintán különböző kormeghatározási módszerek eredményei eltérhetnek, mivel a záródási hőmérséklet a különböző módszerek során meghatározott izotópokra különböző.
- A magmás és metamorf kőzetekre és ásványaikra alkalmazhatók.

# Természetes radioaktív izotópok

- Természetes radioaktív bomlási sor ( $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  és  $^{232}\text{Th}$  bomlási sorai) hosszabb életű tagjai: a  $^{230}\text{Th}$ , a  $^{226}\text{Ra}$  és leányeleme, a  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Po}$ , valamint a tórium bomlási sor rövid életű tagja, a  $^{220}\text{Rn}$ .

# Természetes radioaktív izotópok

- A nukleogeneziskor keletkezett hosszú életű radioaktív magok, mint pl.  $^{40}\text{K}$ ,  $^{50}\text{V}$ ,  $^{87}\text{Rb}$ ,  $^{113}\text{Cd}$ ,  $^{115}\text{In}$ ,  $^{123}\text{Te}$ ,  $^{138}\text{La}$ ,  $^{144}\text{Nd}$ ,  $^{147,148}\text{Sm}$ ,  $^{152}\text{Gd}$ ,  $^{156}\text{Dy}$ ,  $^{174}\text{Hf}$ ,  $^{176}\text{Lu}$ ,  $^{186}\text{Os}$ ,  $^{187}\text{Re}$ ,  $^{190}\text{Pt}$ .

# Természetes radioaktív izotópok

- A természetben található radioaktív magok, melyek a légkörben a kozmikus sugárzás nem radioaktív magokkal (főleg nitrogénnel, oxigénnel és argonnal) történő kölcsönhatásból keletkeznek. Ilyenek  $^3\text{H}$ ,  $^{7,10}\text{Be}$ ,  $^{14}\text{C}$ ,  $^{22}\text{Na}$ ,  $^{26}\text{Al}$ ,  $^{32,33}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$ ,  $^{36}\text{Cl}$ ,  $^{39}\text{Ar}$ .

# U-238 bomlási sor fontosabb tagjai

<b>U-238</b>		<b>Po-218</b>	
↓ $\alpha$	4,5e9 év	↓ $\alpha$	3,05 min
<b>Th-234</b>		<b>Pb-214</b>	
↓ $\beta$	24,1 nap	↓ $\beta$	26,8 min
<b>Pa-234</b>		<b>Bi-214</b>	
↓ $\beta$	1,2 min	$\alpha \swarrow \searrow \beta$	19,8 min
<b>U-234</b>		<b>Tl-210</b>	<b>Po-214</b>
↓ $\alpha$	2,5e5 év	$\beta \searrow \swarrow \alpha$	
<b>Th-230</b>		1,3 min	1,6e-4 s
↓ $\alpha$	8e4 év	<b>Pb-210</b>	
<b>Ra-226</b>		↓ $\beta$	21,6 év
↓ $\alpha$	1620 év	<b>Bi-210</b>	
<b>Rn-222</b>		↓ $\beta$	5,013 nap
↓ $\alpha$	3,825 nap	<b>Po-210</b>	
		↓ $\alpha$	138,4 nap
		<b>Pb-206</b>	

# Th-232 bomlási sor fontosabb tagjai

**Th-232**

↓  $\alpha$  1,41e10 év

**Ra-228**

↓  $\beta$  5,7 év

**Ac-228**

↓  $\beta$  6,13 óra

**Th-228**

↓  $\alpha$  1,91 év

**Ra-224**

↓  $\alpha$  3,64 nap

**Rn-220**

↓  $\alpha$  55 s

**Po-216**

↓  $\alpha$  1,58e-1 s

**Pb-212**

↓  $\beta$  10,6 óra

**Bi-212**

$\alpha \swarrow \searrow \beta$  0,6 min

**Tl-208**      **Po-212**

$\beta \searrow \swarrow \alpha$

3,1 min      3e-7 s

**Pb-208**

# U-235 bomlási sor fontosabb tagjai

U-235		$\alpha \searrow$	$\swarrow \beta$
$\downarrow \alpha$	7,1e8 év	3,9 s	7,4 min
Th-231			Po-215
$\downarrow \beta$	25,6 óra		$\alpha \swarrow$
Pa-231			$\searrow \beta$
$\downarrow \alpha$	3,3e4 év		1,8e-3 s
Ac-227		Pb-211	At-215
$\beta \swarrow$	$\searrow \alpha$	36 min	1,8e-3 s
22 év			Bi-211
Th-227	Fr-223		$\alpha \searrow$
$\alpha \searrow$	$\swarrow \beta$		$\swarrow \beta$
18,2 nap	22 min		2,11 min
Ra-223	At-219		Tl-207
$\alpha \searrow$	$\swarrow \beta$		Po-211
11,7 nap	0,9 min		$\beta \searrow$
Rn-219	Bi-215		$\swarrow \alpha$
$\alpha \searrow$	$\swarrow \beta$	4,8 min	0,52 s
			Pb-207



# Összetett bomlások: sorozatos bomlás

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_{10} e^{-\lambda_1 t} \left[ 1 - e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t} \right] + N_{20} e^{-\lambda_2 t}$$

$N_2$ : leányelem mennyisége tetszőleges t időpontban

$N_{10}$ : anyaelem mennyisége t=0 időpontban

$N_{20}$ : leányelem mennyisége t=0 időpontban

$\lambda_1$ : anyaelem bomlási állandója

$\lambda_2$ : leányelem bomlási állandója

t: idő

# Radioaktív egyensúlyok

1.  $\lambda_1 < \lambda_2$ , azaz az anyaelem lassabban bomlik, mint a leányelem.
2.  $\lambda_1 \ll \lambda_2$ , azaz az anyaelem sokkal lassabban bomlik, mint a leányelem.
3.  $\lambda_1 > \lambda_2$ , azaz az anyaelem gyorsabban bomlik, mint a leányelem.
4.  $\lambda_1 \approx \lambda_2$ , azaz az anyaelem és a leányelem bomlási sebessége megközelítőleg azonos.

# $\lambda_1 \ll \lambda_2$ : szekuláris egyensúly

t=0-nál  $N_{20}=0$

$\lambda_2$  mellett a  $\lambda_1$  elhanyagolható, t=0-nál  $N_2=0$ :

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_{10} e^{-\lambda_1 t} [1 - e^{-\lambda_2 t}]$$

Mivel az anyaelem bomlása igen lassú  $e^{-\lambda_1 t} \approx 1$

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_{10} [1 - e^{-\lambda_2 t}] \qquad A_2 = A_{10} [1 - e^{-\lambda_2 t}]$$

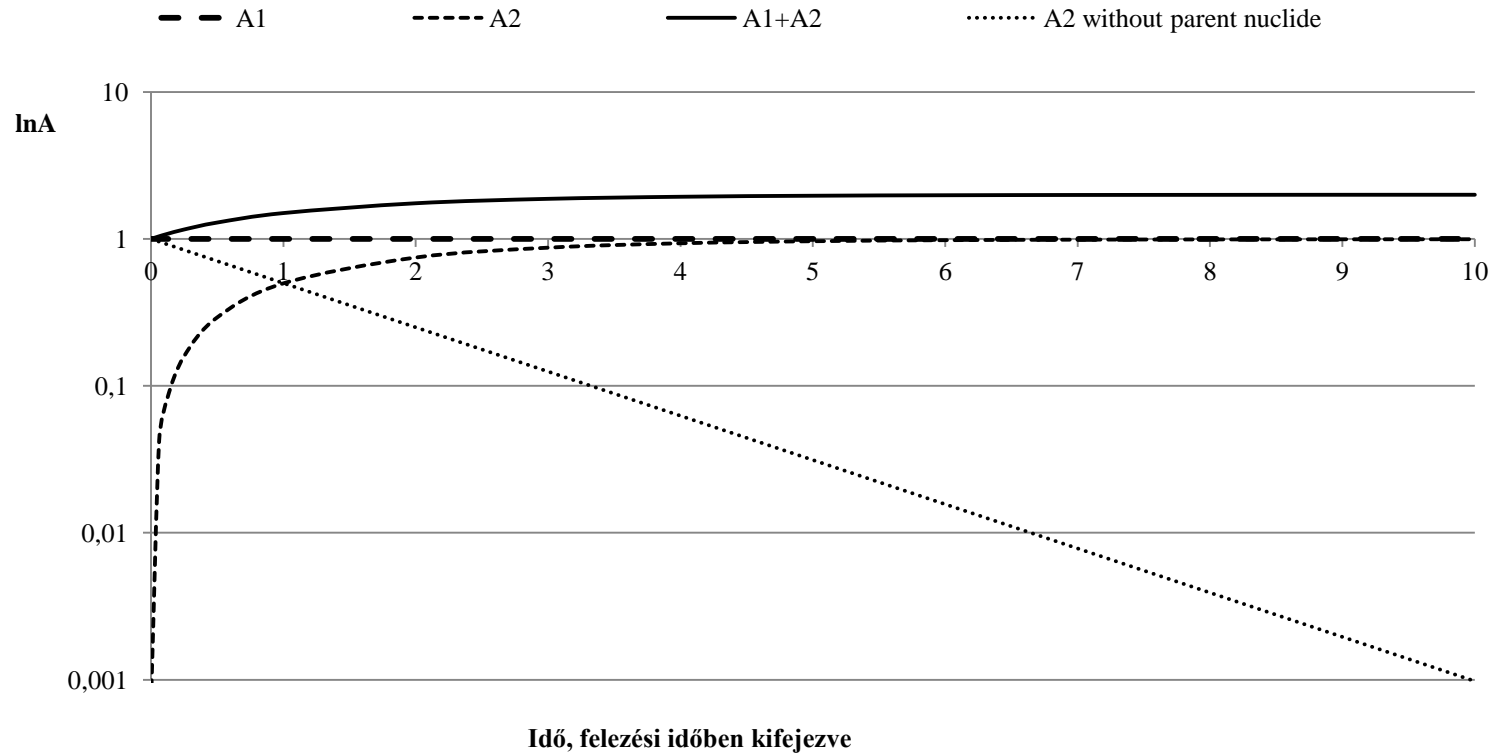
Kb. tíz felezési idő után  $e^{-\lambda_2 t} \approx 0$

$$N_2 = \frac{\lambda_1}{\lambda_2} N_{10} \qquad \longrightarrow \qquad N_2 \lambda_2 = N_{10} \lambda_1$$

Több tagra:

$$N_1 \lambda_1 = N_2 \lambda_2 = \dots = N_n \lambda_n = A_1 = A_2 = \dots = A_n$$

# Szekuláris egyensúly



# Kormeghatározás: ólomizotópok aránya alapján

U-238 bomlási sorának végterméke a Pb-206:

$${}^{238}\text{N} = {}^{238}\text{N}_0 e^{-\lambda_{238}t} \quad {}^{206}\text{N} = {}^{238}\text{N}_0 - {}^{238}\text{N} = {}^{238}\text{N}_0 (1 - e^{-\lambda_{238}t})$$
$$\frac{{}^{206}\text{N}}{{}^{238}\text{N}} = \frac{{}^{238}\text{N}_0 (1 - e^{-\lambda_{238}t})}{{}^{238}\text{N}_0 e^{-\lambda_{238}t}} = \frac{1 - e^{-\lambda_{238}t}}{e^{-\lambda_{238}t}} = e^{\lambda_{238}t} - 1$$

Hasonlóan az U-235 – Pb-207 és a Th-232 – Pb-208 esetén:

$$\frac{{}^{208}\text{N}}{{}^{232}\text{N}} = e^{\lambda_{232}t} - 1 \quad \frac{{}^{207}\text{N}}{{}^{235}\text{N}} = e^{\lambda_{235}t} - 1$$

Természetes izotóparány:  ${}^{238}\text{N} = 139 {}^{235}\text{N}$

$$\frac{{}^{207}\text{N}}{{}^{206}\text{N}} = \frac{1}{139} \frac{e^{\lambda_{235}t} - 1}{e^{\lambda_{238}t} - 1}$$

# Kormeghatározás héliumkoncentráció alapján

- $^{238}\text{U}$ -izotóp bomlási sora: 8 alfa-bomlás
- $^{235}\text{U}$ -izotóp bomlási sora: 7 alfa-bomlás
- $^{232}\text{Th}$ -izotóp bomlási sora: 6 alfa-bomlás
- Hélium gáz mennyiségéből következtetni tudunk a kőzet keletkezése óta eltelt időre, ha a kőzet az eltelt idő alatt végig megtartotta a hélium gázt.
- Keletkezett He mennyisége:
  - 1 g uránból 1 év alatt  $1,195 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$ ,
  - 1 g tóriumból 1 év alatt  $2,9 \cdot 10^{-5} \text{ mm}^3$ .

# Kis mennyiségű He gáz meghatározása

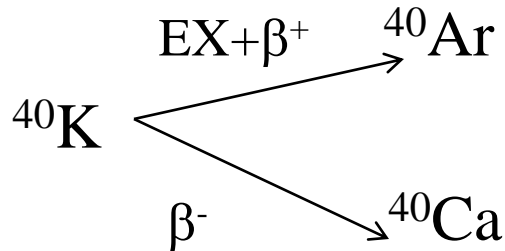
- A kőzetet oldása
  - $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  elegyben
  - vagy  $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$ -t tartalmazó savas oxidáló oldatban.
- A képződő hidrogén palládiumos, a nitrogént pedig báriumos kemencében égetik el.
- A nemesgázokat cseppfolyós nitrogénnel hűtött, aktív szenet tartalmazó kromatográfiás rendszerben választják el egymástól.
- Kimutatási képesség:  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^3$  héliumot sikerült meghatározni.

## Kormeghatározás: urán hasadása alapján

- Spontán hasadás:  $^{129}, ^{131}, ^{132}, ^{133}, ^{136}\text{Xe}$ -izotópok
- Kozmikus neutronokkal kiváltott hasadás: a hasadványok roncsolják a szilikátokat, ez HF-dal előhívható (a közet mint szilárdtest nyomdetektor működik).



# Kormeghatározás: argon-koncentráció alapján



$$N_{\text{Ar-40}} = N_{\text{K-40}} \frac{\lambda_{\text{EX}+\beta^+}}{\lambda_{\text{EX}+\beta^+} + \lambda_{\beta^-}} \left( e^{-\left(\lambda_{\text{EX}+\beta^+} + \lambda_{\beta^-}\right)t} - 1 \right)$$

Általában 3-5 millió évnél idősebb minták kormeghatározására, speciális technikákkal lényegesen fiatalabb korok mérésére.

Egyaránt alkalmazható magmás, metamorf és üledékes, K tartalmú ásványok és teljes kőzetek kormeghatározására.

Pontosság:  $\pm 10\%$ .

# Kormeghatározás: $^{87}\text{Rb}$ - $^{87}\text{Sr}$ anya-leányelem pár alapján

- $^{87}\text{Rb} \xrightarrow{\beta^-} ^{87}\text{Sr}$ , felezési idő:  $4.88 \cdot 10^{10}$  év
- A  $^{87}\text{Sr}$  nemcsak a  $^{87}\text{Rb}$ -ből keletkezik, ezért a kőzet kezdeti ( $t = 0$ )  $^{87}\text{Sr}$ -koncentrációját figyelembe kell venni .

$$^{87}\text{Sr}_{\text{összes}} = ^{87}\text{Sr}_{t=0} + ^{87}\text{Sr}_{\text{bomlásból}} = ^{87}\text{Sr}_{t=0} + ^{87}\text{Rb}(\exp(\lambda_{\text{Rb-87}}t) - 1)$$

- Mivel az eredeti  $^{87}\text{Sr}$ -koncentráció nem ismert, a kormeghatározáshoz ezt is meg kell határozni. Ehhez a  $^{86}\text{Sr}$  mennyiségét használjuk fel. Ez stabil izotóp, mennyisége nem változik. Az előző egyenletet ezzel a mennyiséggel elosztva:

$$\frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{N}} = \frac{^{87}\text{Sr}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{N}_{t=0}} + \frac{^{87}\text{Rb}}{^{86}\text{Sr}}_{\text{N}} \left( e^{\lambda_{\text{Rb-87}}t} - 1 \right)$$

- Meg kell határozni a Sr-86, Sr-87 és a Rb-87 mennyiségét azonos genetikájú különböző kőzetekben és ásványokban.
- $\text{Sr-87N}/\text{Sr-86N}$  mennyiségét ábrázoljuk a  $\text{Rb-87N}/\text{Sr-86N}$  függvényében, ami egyenest ad: izokron (azonos kor).

Meredekség:  $\left( e^{\lambda_{\text{Rb-87}}t} - 1 \right)$

Tengelymetszet:  $\text{Sr-87N}_{t=0}/\text{Sr-86N}$

- A különböző t időkre vonatkozó növekedési vonalak párhuzamosan futnak. Amikor izokron alapján határozzuk meg egy kőzet korát, legalább négy egymástól a lehető legkülönbözőbb Rb/Sr hányadossal rendelkező kőzetalkotó ásvány mérése szükséges az egyenes megrajzolásához.
- A 10 millió évnél idősebb minták kormeghatározására alkalmas. Alkalmas vulkáni, metamorf és üledékes kőzetek esetén is. A meteoritok és holdkőzetek kormeghatározásának alapvető módszere.

# Geológiai és történelmi kor meghatározása radiokarbon módszerrel

Szerves anyagok, másodlagos karbonátok, talaj, tőzeg, üledék, jég és víz kormeghatározására szolgáló módszer.



Felezési időre 5570 évet használnak (a valódi, később pontosabban meghatározott felezési idő 5736 év). A  $^{14}\text{C}$ -minták aktivitása a természetes körforgásban résztvevő mintákban 16,5 dpm/g szén (1850-ben, a fosszilis tüzelőanyagok használata előtt).

Pontosság:  $\pm 10\%$

# Felszín alatti vizek korának meghatározására radiokarbon módszerrel

- Felszín alatti vizek korán azt az időt értjük, amit a víz a légkörtől elzárva a felszín alatt töltött. A mért  $^{14}\text{C}$ -aktivitást nem hozhatjuk kapcsolatba a korrallal, mivel az a különböző korú vizek keveredésével kapott átlagértéket jelenti. Két esetben van konkrét, értelmezhető jelentése.
  - Amikor a felszín alatti vizek jól kevertek, ekkor a meghatározott kor az átlagos tartózkodási időt jelenti.
  - Amikor a víz úgy mozog, hogy maga előtt tolja az ott lévő vizet és nem keveredik vele, azaz jelentéktelen a hidrodinamikai diszperzió. Ekkor a radiokarbon kort valódi vízkornak tekintjük.
- Homogén víztartó rétegben két, a víz folyásirányába eső pontban mért kor különbsége megadja a víz mozgásának sebességét.

- A kormeghatározáshoz ismerni kell a  $^{14}\text{C}$ -koncentrációt  $t = 0$  időpontban, a jelenlegi  $^{14}\text{C}$  koncentrációt és mindazokat a reakciókat, amelyek során a frakcionálódás vagy  $^{14}\text{C}$ -mentes ún. „dead” karbon hozzákeveredés történik, mert ezek a reakciók módosítják a tisztán radioaktív bomlás által meghatározott  $^{14}\text{C}$ -koncentrációt. Ilyen reakciók lehetnek:
  - a karbonátok oldódása a víz folyási útja mentén,
  - izotópcseré a karbonátos kőzetekkel,
  - nyitott rendszerben a talajzónában izotópcseré szén-dioxiddal
  - $^{14}\text{C}$  keletkezése felszín alatti folyamatokkal.
- A beszivárgó vízben oldott szerves anyagok szén különböző forrásokból származhat. Az atmoszférából származó és a gyökérlégzés vagy a talaj szerves anyagának bomlása során keletkezett  $\text{CO}_2$   $^{14}\text{C}$ -koncentrációját 100%-nak (pmc), a karbonátokét 0%-nak véve a beszivárgó víz kémiai összetétele alapján kiszámolható a  $^{14}\text{C}$  koncentráció.
- A felszín alatti vízmozgási út mentén lejátszódó kémiai folyamatok, részben a kémiai összetétel változása, részben a  $\delta^{13}\text{C}$  érték alapján követhető. A  $^{14}\text{C}$  a  $^{13}\text{C}$ -hoz hasonlóan izotóp frakcionálódási folyamatokban vesz részt, ezért mennyiségét nemcsak a radioaktív bomlás, hanem kémiai reakciók is befolyásolják. A  $^{14}\text{C}$  frakcionálódása arányos a  $^{13}\text{C}$  frakcionálódásával. A  $\delta^{13}\text{C}$  értéke alapján kiszámolható a  $^{14}\text{C}$ -karbonátok oldódása vagy izotópfractionálódás miatt bekövetkező változása, amivel korrigálni kell a mért  $^{14}\text{C}$ -koncentrációt a kor kiszámításakor.

# Kormeghatározás fogzománcból

- 1943 után születettek korának meghatározása  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  izotóparányból .
- Alapja: a fogzománc jól meghatározott korban képződik és 0,4 % szenet tartalmaz. A képződés után nincs szén-cseréje a levegő szén-dioxidjával. Így az izotóparány a képződés idejét tükrözi.
- 1955 előtt a  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ -arány kb. állandó volt. Ezután a felszín feletti atomrobbantások miatt jelentősen megnőtt, majd az 1963-as A Atomcsend Egyezmény után exponenciálisan csökkent, még nem érte el az 1955 előtti szintet.



# Felszín alatti vizek korának meghatározására trícium-koncentráció alapján



Felezési ideje 12,35 év. Koncentrációját az ún. trícium-hányadosban adják meg, amit TR-rel jelölnek. 1TR az az érték, amikor  $10^{18}$  hidrogénatomra egy tríciumatom jut. A csapadék természetes T-koncentrációja 3-25 TR. 1952-től a hatvanas évek közepéig folytatott légköri nukleáris kísérletek nagy mennyiségű tríciumot juttattak a sztratoszférába, ami az Északi-féltekén, a 30°-os szélességi körtől északra halmozódott fel.

- Mivel a troposzféra és a sztratoszféra között a legintenzívebb légcsere tavasszal van, a tavaszi esők tartalmazzák legnagyobb koncentrációban a tríciumot. A tél elején hulló csapadék a tavaszi értéknek csak mintegy 40%-át tartalmazza.
- A trícium koncentráció emberi tevékenység által előidézett nagymértékű növekedést számos környezeti tanulmányban felhasználták vizek korának és után pótlódási sebességének meghatározására. Az a víz, amelyben trícium nem mutatható ki ( $< \text{TR}$ ) biztosan nem tartalmaz 1952 után beszivárgott vizet. Ha azonban a trícium-tartalom 50TR fölött van, jelentős az 1952 utáni beszivárgás. A trícium mérési eredmények pontos kormeghatározásra nem használhatók, mert a csapadékvíz trícium-koncentrációja nagy szórást mutat.

# Koncentrációmérés radioaktív izotópok segítségével

Olyan elemek, amelyeknek természetes izotópösszetétele állandó és van legalább egy természetes radioaktív izotópja (kálium, rubídium, szamárium, lutécium, rénum, francium, urán).

Pl. lutécium  $10^{-4}$  molja 100 dpm aktivitást ad

Tömegszám	Gyakoriság %	Felezési idő	Felezési idő, min	bomlási állandó 1/min
175	94.71	stabil		
176	2.59	2.40E+10 év	1.26E+16	5.49E-17