

„Radioanalitika” stabil izotópok  
segítségével

# Izotópeffektusok

$H_2$ , HD, HT,  $D_2$ , DT,  $T_2$

$^{16}O_2$ ,  $^{16}O^{17}O$ ,  $^{16}O^{18}O$ ,  $^{17}O_2$ ,  $^{17}O^{18}O$ ,  $^{18}O_2$

Vegyületek: 18-féle vízmolekula

**Izotóparány:** A természetben előforduló elemek az izotópjaik keverékeiből állnak. Az izotóparány az egyes izotópok százalékos megoszlását fejezi ki.

Minél nagyobb a különbség van egy elem izotópjainak tömegében, annál nagyobb eltérés mutatkozik fizikai sajátosságaikban. Erre szuperponálódik az izotópmolekulák közti különbség.

# Termodinamikai állapotösszeg

Transzlációs – független a tömegtől

Rotációs

Vibrációs

Elektron energiák

Az utóbbi három hatás miatt kialakuló izotópeffektus miatt az izotópok frakcionálódhatnak, ez a jelenség a természetben is végbemegy.

# Fizikai izotópeffektusok

- Gázok termikus energiája független az anyagi minőségtől, ezért

$$E_{kin} = \frac{3}{2} RT = \frac{1}{2} m_H v_H^2 = \frac{1}{2} m_D v_D^2 = \frac{1}{2} m_T v_T^2$$

$$v_H : v_D : v_T = 1 : 1/2^{1/2} : 1/3^{1/2}$$

- Barometrikus formula: gázoszlopban

$$P_h = P_0 e^{-\frac{Mgh}{RT}} \quad \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_{20}}{P_{10}} e^{-\frac{(M_2 - M_1)gh}{RT}}$$

- Centrifugálás

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{P_{20}}{P_{10}} e^{-\frac{(M_2 - M_1)(\omega r)^2}{RT}}$$

- *Eltérülés elektromos és mágneses térben*

$$X = k \frac{E}{v^2} \frac{e}{m} \quad Y = K_m \frac{H}{v} \frac{e}{m}$$

*X ill. Y az eltérülés mértéke, k és  $K_m$  állandó, E és H az elektromos ill. mágneses térerő, v a töltött részecske sebessége, e a töltése, m pedig a tömege. Természetben a térerő kicsisége miatt nem mutatható ki, de ez a tömegspektrometria alapja.*

# Fázisegyensúlyi izotópeffektusok

- Csak olyan fázisokat, anyagokat stb. hasonlíthatunk össze vele, melyek genetikája kapcsolatban áll egymással.
- Gáz/folyadék:

$$\frac{p' - p}{p} = \frac{p'}{p} - 1 \approx \ln \frac{p'}{p} = \varepsilon$$

$p$  a nehezebb,  $p'$  a könnyebb izotópot tartalmazó molekula gőznyomása. Általában  $\varepsilon \ll 1$ .

- Szilárd/folyadék: víz és nehézvíz fagyáspontja eltér, a jeges tengerek vize deutériumban gazdagabb.
- Adszorpció: alacsonyabb nyomáson és hőmérsékleten nagyobb izotópeffektusok lépnek fel.
- Oldékonysági eltérések

	Természetes víz	$^1\text{H}_2^{18}\text{O}$
<b>Fagyáspont</b>	0 °C	3,81 °C
<b>Forráspont</b>	100 °C	101,42 °C

# Kémiai egyensúlyi izotópeffektusok



$$K = \frac{[AY][BX]}{[AX][BY]}$$



$$K' = \frac{[AY][BX']}{[AX'][BY]}$$

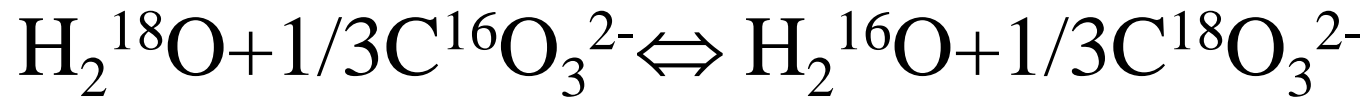
$$\frac{K}{K'} = K = \frac{[BX][AX']}{[BX'][AX]}$$



Az ásványok izotópos összetételében meghatározó szerepű, a nehezebb izotóp, ami azokban az ásványokban dúsul, amelyben a kötések kovalensebb karakterűek, azaz amelyben nagy ionpotenciálú ionok gyakoribbak.

# Izotópcseré

A rendszerben kémiai folyamat nem játszódik le, csak az izotópok cserélődnek ki:



Kőzetek képződési hőmérsékletének meghatározása:

$$\ln \bar{K} = -\frac{\Delta H}{RT} + konst.$$



# Izotópcseré-folyamatok egyensúlyi állandója

Cserereakció	Hőmérséklet, K	Egyensúlyi állandó	
		Kísérleti	Elméleti
$0,5\text{C}^{16}\text{O}_2 + \text{H}_2^{18}\text{O}_{\text{aq}} \Leftrightarrow 0,5\text{C}^{18}\text{O}_2 + \text{H}_2^{16}\text{O}_{\text{aq}}$	273	1,044	1,044
$^{15}\text{NH}_3 + ^{14}\text{NH}_{3\text{aq}} \Leftrightarrow ^{15}\text{NH}_{3\text{aq}} + ^{14}\text{NH}_3$	298	1,026	
$\text{H}^{12}\text{CN} + ^{13}\text{CN}^-_{\text{aq}} \Leftrightarrow \text{H}^{13}\text{CN} + ^{12}\text{CN}^-_{\text{aq}}$	295	1,026	1,030
$\text{HC}^{14}\text{N} + \text{C}^{15}\text{N}^-_{\text{aq}} \Leftrightarrow \text{HC}^{15}\text{N} + \text{C}^{14}\text{N}^-_{\text{aq}}$	295	1	1,002
$^{12}\text{CO}_3^{2-} + ^{13}\text{CO}_2 \Leftrightarrow ^{13}\text{CO}_3^{2-} + ^{12}\text{CO}_2$	273	1,017	1,016
$\text{H}^{12}\text{CO}_3^- + ^{13}\text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{H}^{13}\text{CO}_3^- + ^{12}\text{CO}_2$	298	1,014	
$^{34}\text{SO}_2 + \text{H}^{32}\text{SO}_3^- \Leftrightarrow ^{32}\text{SO}_2 + \text{H}^{34}\text{SO}_3^-$	298	1,019	
$^{36}\text{SO}_2 + \text{H}^{32}\text{SO}_3^- \Leftrightarrow ^{32}\text{SO}_2 + \text{H}^{36}\text{SO}_3^-$	298	1,043	
$^7\text{Li}(\text{Hg}) + ^6\text{LiCl} \Leftrightarrow ^6\text{Li}(\text{Hg}) + ^7\text{LiCl}$	295	1,025	
$\text{H}_2^{18}\text{O} + 1/3\text{C}^{16}\text{O}_3^{2-} \Leftrightarrow \text{H}_2^{16}\text{O} + 1/3\text{C}^{18}\text{O}_3^{2-}$	273	1,022	
	298	1,0176	
$\text{H}_2^{18}\text{O} + 1/4\text{Si}^{16}\text{O}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{H}_2^{16}\text{O} + 1/4\text{Si}^{18}\text{O}_4^{2-}$	273	1,0204	
	298	1,0157	
$\text{H}_2^{18}\text{O} + 1/4\text{S}^{16}\text{O}_4^{2-} \Leftrightarrow \text{H}_2^{16}\text{O} + 1/4\text{S}^{18}\text{O}_4^{2-}$	288	1,03	
	413	1,014	
$\text{H}_2^{18}\text{O} + 1/4\text{P}^{16}\text{O}_4^{3-} \Leftrightarrow \text{H}_2^{16}\text{O} + 1/4\text{P}^{18}\text{O}_4^{3-}$	273	1,0104	
	298	1,0037	

# H, C, N, O, S

- Ki atomtömegük miatt az izotópeffektusok viszonylag nagyok
- Jellemzően kovalens kötések képeznek, ami gátolja a körfolyamatok kiegyenlítő hatását
- Sokféle vegyületben előfordulnak
- A nehezebb izotópjuk előfordulása viszonylag nagy
- Izotóparányuk ugyanazzal a módszerrel mérhető
  - tömegspektrométer:  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  és  $\text{SO}_2$  gázokat mérnek
  - infravörös spektroszkópia, ion mikroszonda, dióda lézer spektroszkópia, üregkatód spektroszkópia, stb.

# Stabil izotópok arányából kapható információk

- A Földkéreg összetételének változásai
- Éghajlat (paleoklimatológia)
- Főbb kihalási események
- Kapcsolódó tudományterületek
  - Régészet
  - Kriminológia
  - Környezettudomány, stb.
- Információk más bolygókról: pl. a Marsról és meteoritkőzetekről. A D/H arány sokkal nagyobb lehet, mint a Földön (eléri 4000 ‰-et). Ez azt mutatja, hogy a könnyebb izotóp, a  $^1\text{H}$ , jelentős része elszökött a Marsról.

# Frakcionálódási tényező

$$\alpha = \frac{R_A}{R_B}$$

ahol  $R_A$  és  $R_B$  az izotópok móltörtje az A és B fázisban.

Az izotópok természetben előforduló arányát csak stabil izotópoknál határozza meg a frakcionálódás, a radioaktív izotópoknál a frakcionálódás mellett a radioaktív bomlás is meghatározó tényező. A stabil izotópok mérése során nem abszolút mennyiségüket, hanem egy standardhoz viszonyított **relatív arányukat** mérik, ami egy nagyságrenddel pontosabban mérhető. A relatív arányt az ún.  $\delta$  értékkel adják meg és ezrelékben (‰) fejezik ki.

$$\delta = \frac{R_A - R_{st}}{R_{st}} * 1000$$

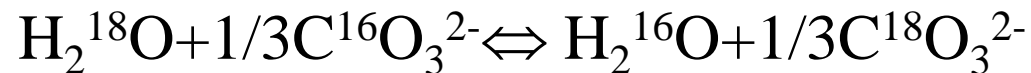
ahol  $R_A$  az izotóparány a mérendő mintában, a  $R_{st}$  pedig a standard izotóparány. Két összehasonlításakor a  $\delta$  értékek különbségét szokás megadni.

# A legáltalánosabban használt standardok

Izotópok	Név	Rövidítés
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	Standard Mean Ocean Water	SMOW
D/ $^1\text{H}$	Standard Mean Ocean Water	SMOW
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	Peedee belemnite (karbonát)	PDB
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Canon Diablo meteorit troilitje	CD
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Levegő	

# Földtani képződmények képződési hőmérsékletének meghatározása

- Üledékes kőzetek felszínének (10 mikrométeren belül) heterogén izotópcseréje:



Egyensúlyi állandó hőmérséklet függvényből

Hasonlóan: szulfátok, foszfátok, szilikátok esetén

Hátrány: a képződéskori víz oxigénaránya nem ismert, azt általában a tengeri üledékek pórusvizének oxigénarányából becsülik

# Karbonátok képződési hőmérsékletének meghatározása

$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  és  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  izotóparányok egyidejű mérése. A karbonát 20 féle izotópmolekulát (izotopológ) alkot, melyek egyensúlyban vannak. Legfontosabb:



Mérni kell a  $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{16}\text{O}_2^{2-}$  mennyiségét, a hőmérséklet ebből számítható.

# Kőzetek korának meghatározása

- Feltétel: a kénizotópok aránya a Föld keletkezésekor ugyanolyan volt.
- A biológiai folyamatok megváltoztatják a kén izotóparányát: a  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  arány nő a tengervízben, ezzel arányosan csökken a kőzetekben.
- A biológiai aktivitás kezdete: kb. 7-800 millió éve volt, a földtani minták kora ettől az időtől kezdve becsülhető a  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  izotóparányból.



# Hidrogeológiai vizsgálatok a hidrogén és oxigén izotóparányaiból

Kovalens kötés: az arányuk együtt változik

A felszín alatti vizek egy része az esővízből származik, a felszín alatti vizek felhalmozódásának sebessége határozható meg az izotóparányokból.

A Nemzetközi Atomenergia Ügynökség több mint 10 éve havonta méri az esővíz izotóparányát. A D/H és  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  arányok mutatják a földrajzi változásokat és az izotóparányt befolyásoló tényezőket.

Általában több tényező is hat egyszerre, pl. a parciális nyomás mindig szerepet játszik a párolgási folyamatoknál.

# Hidrogeológiai vizsgálatok a hidrogén és oxigén izotóparányaiból)

- **Magasság hatás:** a hegyek szélirányba eső felén a  $^{18}\text{O}$  és D tartalom csökken a magassággal. Ez 100 méterenként  $-0,12 - 0,5$  ‰  $\delta^{18}\text{O}$  és  $-1,5 - 4$  ‰  $\delta\text{D}$  változást jelent (barometrikus hatás)
- **Szélességi kör hatása:** a szélességi kör növekedésével a  $\delta^{18}\text{O}$  és  $\delta\text{D}$  csökken (centrifugálás).
- **Kontinentális hatás:** a partvidéktől a kontinens belseje felé haladva csökken a  $^{18}\text{O}$  és D (diffúziósebesség).
- **Hőmérsékleti hatás:** minden  $1$  °C hőmérséklet növekedés hatására a  $\delta^{18}\text{O}$   $0,5$  ‰-kel növekszik (tenzió).
  - **Évszakos változások hatása:** a téli csapadékban csökken a  $^{18}\text{O}$  és D tartalom, a nyári értékekhez viszonyítva, ami az O esetben elérheti a  $10$  ‰ különbséget is (tenziókülönbség).
  - A csapadék eredete: Közép-Európában a meleg mediterrán esők nagyobb mennyiségű nehezebb izotópot tartalmaznak, mint az északi esők.
- **Mennyiségi hatás:** minél nagyobb a lehulló csapadék mennyisége, annál kisebb a  $\delta^{18}\text{O}$  és  $\delta\text{D}$  tartama (tenziókülönbség).

- Lineáris kapcsolat van a  $\delta^{18}\text{O}$  és  $\delta\text{D}$ : Global Meteoric Water Line – GMWL:

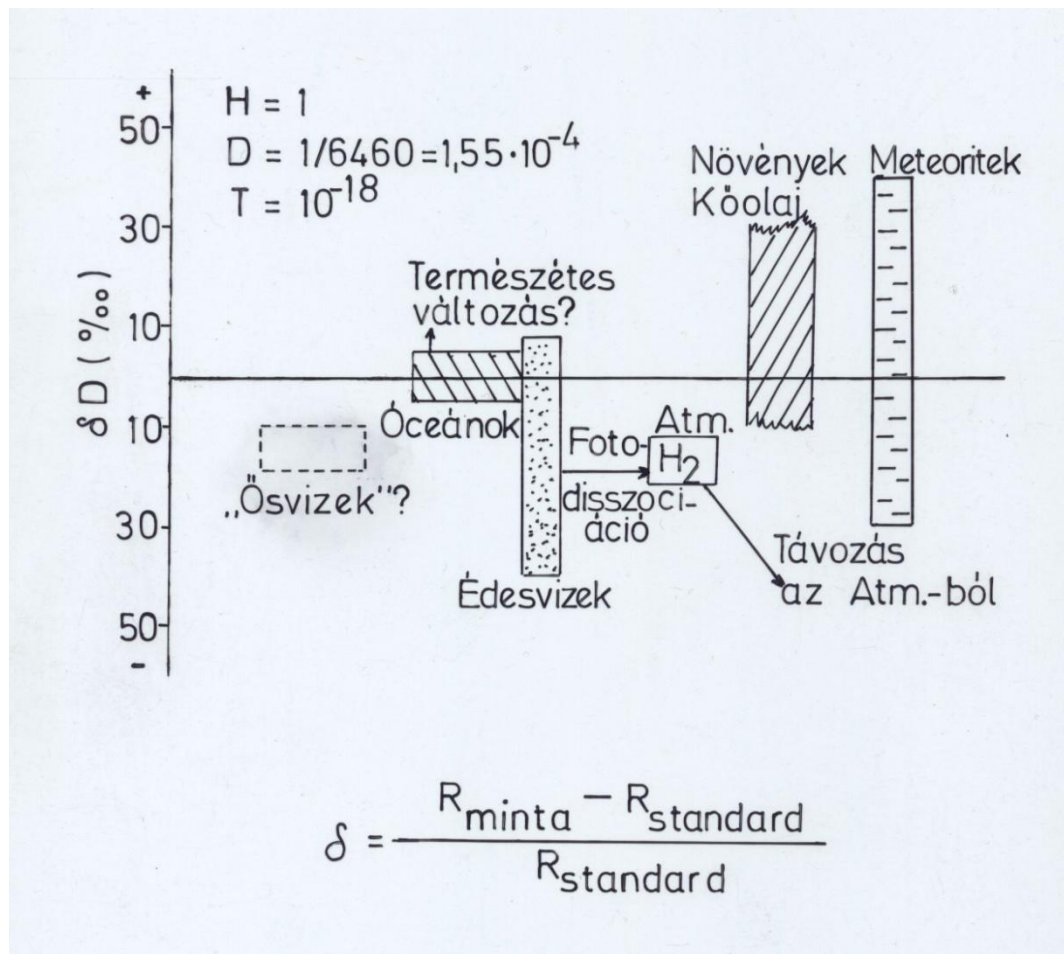
$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10$$

- Meredekség: 8, tengelymetszet közepes értéke  $\delta=10$
- $\delta^{18}\text{O}=0$  jelenti a Standard Mean Ocean Water-t, amelyben a hidrogénizotópok R értéke 10-szer kisebb, mint az oxigénizotópoké.
- A közepes érték (10) jelentős eltéréseket mutat: Észak-Amerikában +6 ‰, a Földközi-tenger környezetében +22 ‰ (parciális nyomások különbsége).
- A meredekség állandó, kivéve, ha a párolgás jelentős – hőmérsékleti hatás

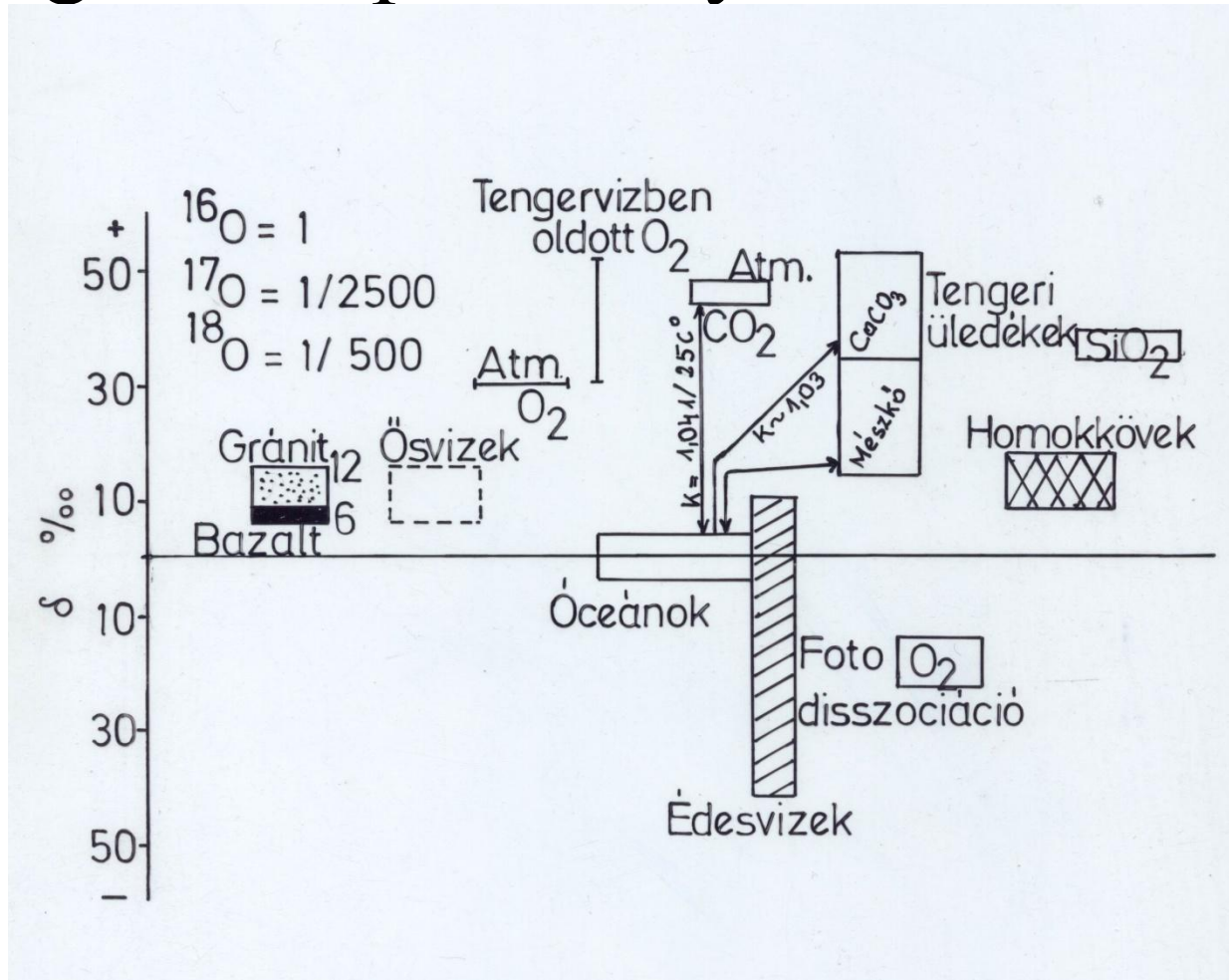
- **Magas hőmérsékleten a kőzet és a víz között oxigéncsere mehet végbe (kémiai izotópeffektus).** A víz  $^{18}\text{O}$ -tartalma növekszik, a kőzeté csökken. Mivel a kőzetekben hidrogén izotópcseré nem következik be, a diagramon egy a  $\delta^{18}\text{O}$  tengellyel párhuzamos egyenest kapunk.
- **A szilikátok hidrolízise** a kőzetben megnöveli a  $^{18}\text{O}$  arányát. Ugyanakkor a vízben a  $^{18}\text{O}$  arány csökken (hígulás), a D arány növekszik (a szilikátban eredetileg nem nagyon van hidrogén).

- A  $\delta^{18}\text{O}$  és a  $\delta\text{D}$  évszakos változása lehetőséget teremt a vízbeszivárgás tényének és sebességének meghatározására. A beszivárgás helyétől a víz folyásirányban mindkét stabil izotóp mennyiségének periódikus változása követhető, ha az évszakos változást nem fedi el a vizek keveredése, és a diffúzió.
- A vízfolyás mentén a nyári félévben a nehezebb izotópok  $^{18}\text{O}$  és D egy nagyon gyenge maximumra növekszenek, majd ismét minimumra csökkennek. A téli félévben fordított a periódus, a nyári minimum a téli maximumnak felel meg. A  $^{18}\text{O}$  és D  $\delta$  értéke egy teljes szinuszgörbét ír le.
- A beszivárgás helyétől és a folyásirány mentén telepített észlelőkutak vizsgálatával meghatározható az a távolság, ami alatt a teljes szinuszgörbe kirajzolódik. Így megkapjuk a víz által egy év alatt megtett utat, ill. a víz folyási sebességét.
- A  $\delta$  értékek additivitása felhasználható különböző problémák megoldására, pl. hogy két egymástól vízzáró réteggel elválasztott vízzáró réteg kommunikál-e egymással. A kémiai vízminőség sokszor nagyon hasonló. Amennyiben a  $\delta^{18}\text{O}$  és  $\delta\text{D}$  érték különböző, a vízzáró réteg hibája, a vizek keveredése kimutatható és a keveredés mértéke kiszámolható.
- A stabil izotópok fontos alkalmazási területe szennyeződések eredetének meghatározása.

# Hidrogénizotópok aránya a természetben



# Oxigénizotópok aránya a természetben



# Nitrogénizotópok izotóparányának változása

- Fő forrás a levegő
- $^{15}\text{N}$ : antropogén tevékenység miatt változik. Az emberi egészségre káros nitrátok eredete vizsgálható. Ha a különböző nitrogénforrások  $\delta^{15}\text{N}$  értéke különbözik egymástól, (nincs kémiai reakció, izotópcseré), akkor következtethetünk a nitrát eredetére.
- Nitrogén források
  - A talaj összes nitrogéntartalma, kémiai formától függetlenül: ( $\delta^{15}\text{N}$  +5 - +9 ‰)
  - A talajok nitrát-tartalma:  $\delta^{15}\text{N}$  +2 - +9 ‰. Ez az érték azt mutatja, hogy a  $^{15}\text{N}$  előfordulása kisebb is lehet a nitrátban, mint az átlagos érték.
  - Friss állati ürülék: +1 - +6 ‰, de elérheti a +8  $\delta^{15}\text{N}$ -t is (pingvin guanó). Öregedés során a könnyebb izotópot ( $^{14}\text{N}$ ) tartalmazó ammónia elpárolog (parciális nyomások eltérése),  $\delta^{15}\text{N}$  +10 - +23 ‰-re is nőhet.
  - Műtrágyák:  $\delta^{15}\text{N}$  = +2 - +7 ‰. Levegőből és ásványokból szintetizálják.



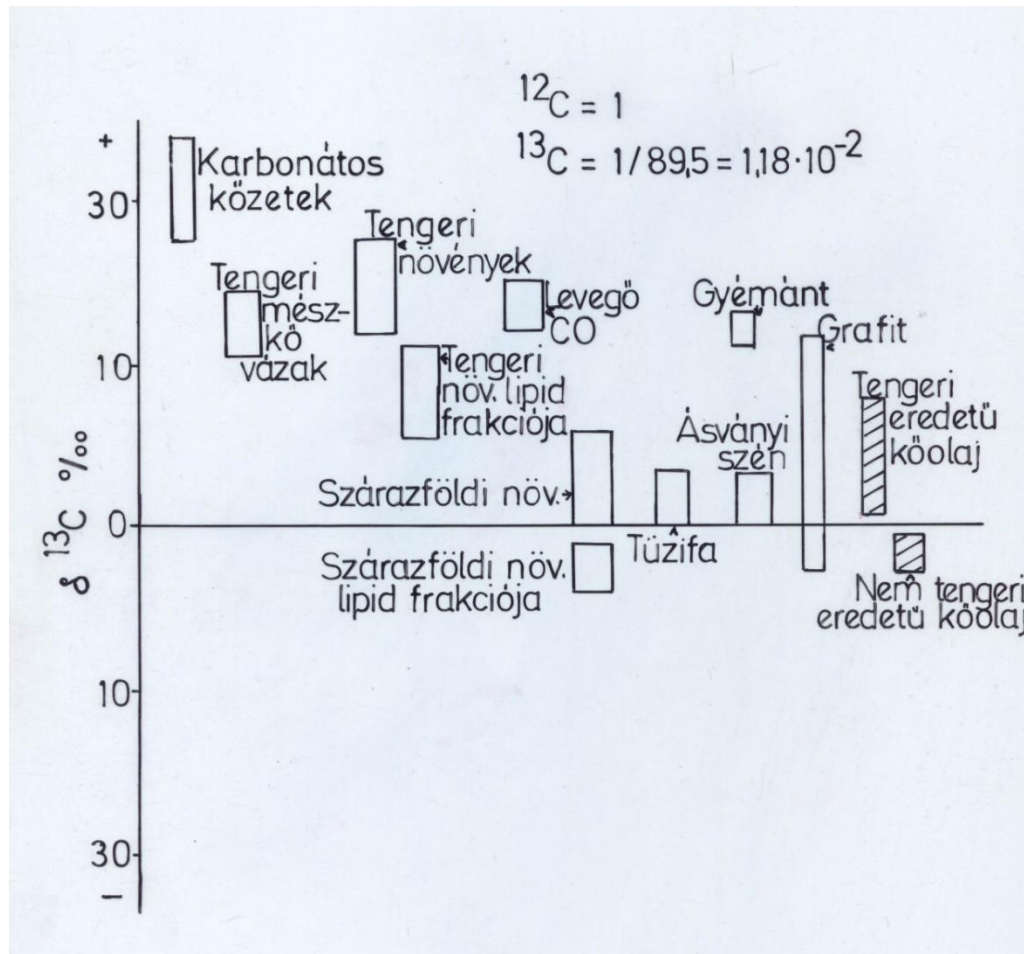
- A nitrát mennyiségének 20 %-os csökkenése a  $\delta^{15}\text{N}$  értékének 5 ‰-es növekedését eredményezi a nitrátban. Mivel a nitrogénizotópok aránya nagyon különbözik a szerves és a műtrágyákban, egy adott  $\delta^{15}\text{N}$  önmagában nem értelmezhető. Pl. homokos talajon  $\delta^{15}\text{N} = +4 - +5$  érték műtrágya, míg agyagos talajokban szerves trágya szennyező forrást jelentene, azonban a homokos talajokban gyorsabb a nitrát bomlása. Az izotópos vizsgálatok eredményei tehát nem ad felvilágosítást a szennyező forrásra.
- A  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  arány alapján megkülönböztethetők és növényevők és a ragadozók, mivel a táplálékláncban való előrehaladás során a  $^{15}\text{N}$  isotóp dúsul, minden lépésben 3-4‰-kel. Az állati szőrök vizsgálata régészeti információt ad az állatok táplálkozásáról.

# C-izotóparányokból kapható információk

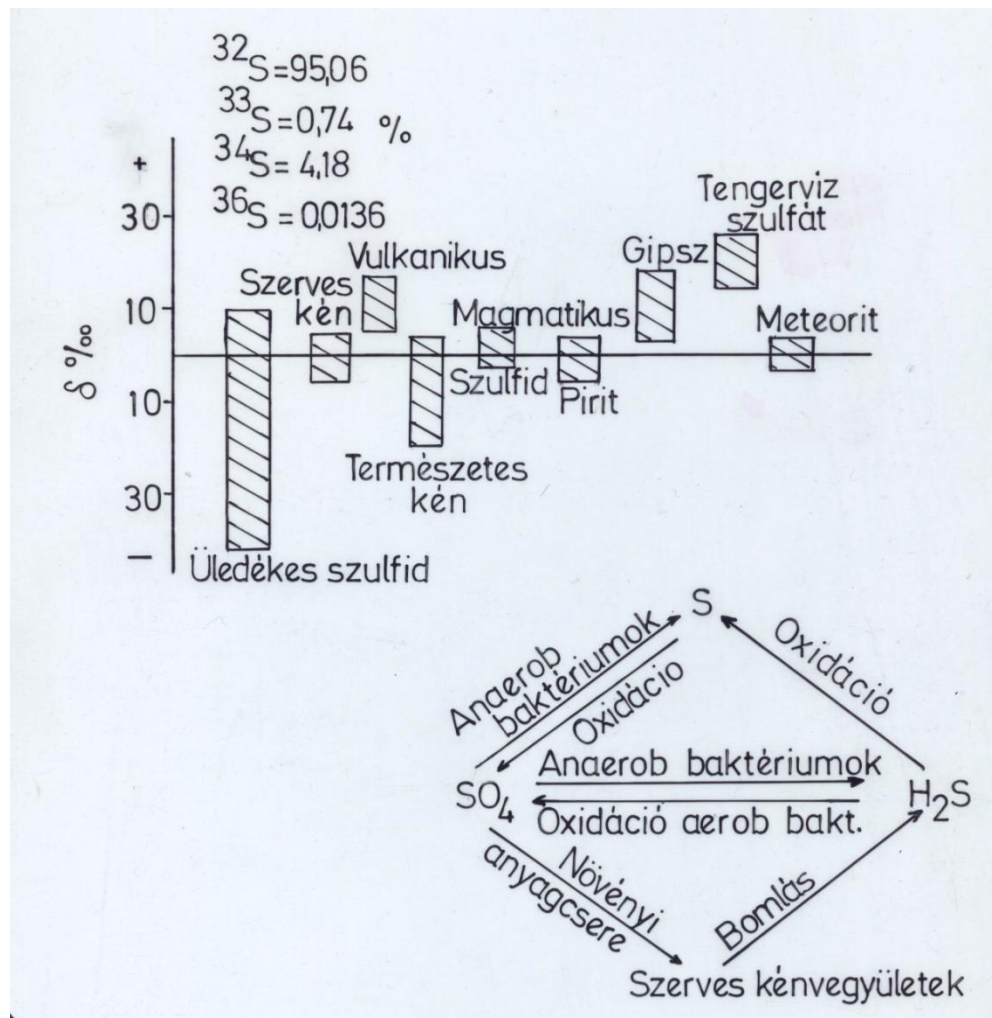
- Szénvegyületek minden szférában jelen vannak – globális szénciklus vizsgálata
- A földkéreg és a hold azonos eredete ( $\delta^{18}\text{O}=5.5 \pm 0.2 \text{ ‰}$ )
- Szénizotópok aránya a Föld belsejében: a magas hőmérséklet miatt egyenletes eloszlást várnánk, mégis jelentős eltérések vannak: a gyémánt és a SiC ásvány több  $^{12}\text{C}$ -t tartalmaz, mint a magmás kőzetek.
- Az átlagos szén izotóparánytól való eltérések nagy kihalási eseményekre utalnak. Mivel a biomassa  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  aránya kisebb, mint az üledékes karbonátos kőzeteké, a kihalások során képződött üledékben is csökken a  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  arány.
- A  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  csökkenhet a mélytengeri üledékekhez kötött metán-hidrát felszabadulása miatt. A globális felmelegedés hatására a metán-hidrátból szén-dioxid keletkezik, növelve az atmoszféra szén-dioxid koncentrációját.

- Az ipari szén-dioxid kibocsátás is csökkenti a  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  arányát, mivel a fosszilis tüzelőanyagok a könnyebb izotópban dúsabb biomasszából keletkeztek (biológiai izotópeffektus).
- Hidrogeológiai jellegű problémák megoldásához járul hozzá a  $\delta^{13}\text{C}$  értékek meghatározása vizekben oldott összes szervetlen szénben, szerves anyagokban ill. karbonát ásványokban.

# Szénizotópok aránya a természetben



# Kénizotópok aránya a természetben



# Budapesti táncosnő (Szépművészeti Múzeum)



- Szén- és oxigén izotóp-összetételek alapján a test feltehetően görög, a fej carrarai márványból készült