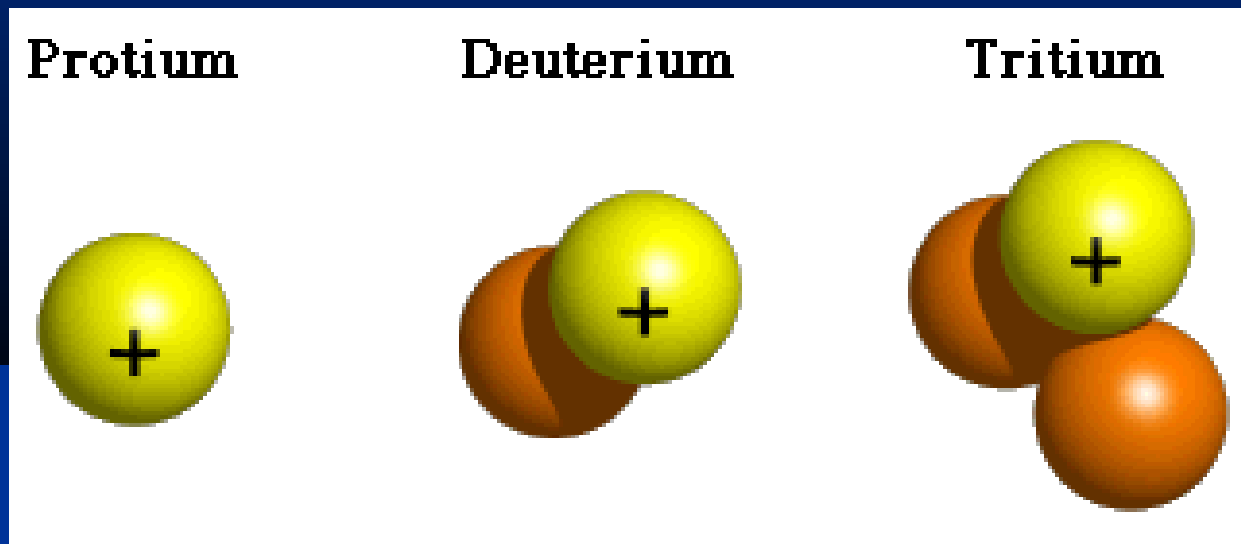


STABILNI IZOTOPI

Stabilni izotopi - kateri in zakaj

- Izotopi so prvine z istim številom protonov in različnim številom nevtronov v jedru.
- Radioaktivni izotopi so večinoma izotopi težkih prvin (Sr, Nd, Hf, Os, Pd), ki običajno tvorijo ionske vezi, se pojavljajo le v enem oksidacijskem stanju, razlika med masami obravnavanih izotopov pa je zanemarljiva. Njihova uporaba v geokemiji temelji na radioaktivnem razpadu jedra.
- Pri stabilnih izotopih je verjetnost takega razpada jedra zanemarljiva, zato so stabilni.

- Stabilni izotopi imajo zelo podobne kemijske lastnosti, a različne mase.



- Te malenkostne razlike v masah se odražajo v nekoliko različni moči vezi z drugimi prvinami.
- Razlike v moči vezi so razlog za frakcionacijo izotopov med sobstojne faze, ko potekajo fizikalne ali kemijske reakcije med njimi.
- Frakcionacija je temelj geokemije stabilnih

- Najpomembnejši so stabilni izotopi lahkih prvin - kisik (O), vodik (H), ogljik (C), dušik (N) in žveplo (S), ki sestavljajo lito-, hidro-, atmo- in biosfero.
- Uporabljamo tudi litij (Li), bor (B), silicij (Si) in klor (Cl).
- Z razvojem analitskih tehnik lahko zaznamo tudi majhna odstopanja pri težjih prvinah.

IA		IIA																IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA	VIIIA	
1	1 H																							2 He
2	3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne		
3	11 Na	12 Mg	III B	IV B	VB	VIB	VII B	VIII B		IB	IIB	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar							
4	19 K	20 Ca	Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr						
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe						
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn						
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt															
Lanthanides			57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu							
Actinides			89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr							

Običajna uporaba
 Omejena uporaba

- Skupne značilnosti stabilnih izotopov so:
 - Nizka atomska masa.
 - Razlike med masami izotopov neke prvine so relativno velike.
 - Tvorijo vezi z bolj kovalentnim značajem.
 - Prvine obstajajo v več kot enem valenčnem stanju (C, N, S), tvorijo veliko različnih spojin (O) in so pomembna sestavina naravnih trdnih in tekočih snovi.
 - Obilnost redkega izotopa je dovolj visoka (najmanj 1/10%), da jo je možno izmeriti z razpoložljivimi analitskimi metodami.

- Zaradi majhne atomske mase, je že absolutno majhna razlika med masami posameznih izotopov relativno dovolj velika, da vpliva na nekoliko različno obnašanje posameznega izotopa.
- Razlike v masi in obilnosti izotopov:

Prvina	Št. izotopov	$\Delta m/m$	Obilnost(%)
H	2	1	99.985, 0.015
Li	2	1/6	7.5, 92.5
B	2	1/10	19.9, 80.1
C	2	1/12	98.89, 1.11
N	2	1/14	99.634, 0.366
O	3	2/16	99.762, 0.038, 0.2
Mg	3	2/24	78.99, 10.0, 11.01
Si	3	2/28	92.23, 4.67, 3.10
S	4	4/32	95.02, 0.75, 4.21, 0.02
Cl	2	2/35	75.77, 24.23
Fe	4	4/54	5.85, 91.75, 2.12, 0.28

■ Vodik

- Dva stabilna izotopa ^1H (protij) in ^2H ali D (deuterij) in radioaktivni ^3H (tritij), z razplovno dobo 12,26 let.

■ Ogljik

- Dva stabilna izotopa ^{12}C in ^{13}C ter radioaktivni ^{14}C .

■ Kisik

- Trije stabilni izotopi za atomskimi masami 16, 17 in 18. ^{17}O je tako malo, da obravnavamo le ^{16}O in ^{18}O .

■ Žveplo

- Štirje stabilni izotopi z masami 32, 33, 34 in 36, a zaradi majhne obilnosti preostalih dveh, obravnavamo le ^{32}S in ^{34}S .

- Uporaba stabilnih izotopov
 - Geotermometrija – paleoklimatologija
 - Prepoznavanje procesov
 - Sledila
 - Mehanizmi reakcij

Izotopska frakcionacija

- Frakcionacija je delna ločitev dveh izotopov iste prvine, ki vodi do različnega razmerja teh izotopov – do izotopskih anomalij.
- Pojavi se pri:
 1. Reakcijah izotopske izmenjave, kjer se izotopi razporedijo med različne molekule, ki vsebujejo to prvino.
 2. Enosmernih ali nepopolnih reakcijah.
 3. Fizikalnih procesih kot so izhlapevanje/kondenzacija, taljenje/kristalizacija, adsorpcija/desorpcija, difuzija.

■ Reakcije izotopske izmenjave, kjer se izotopi razporedijo med različne molekule, ki vsebujejo to prvino.

- CO₂, ki je vseboval 1e ¹⁶O se je mešal z vodo, ki je vsebovala 1e ¹⁸O, dokler ni bilo doseženo ravnotežje med vsemi štirimi vrstami.



V ravnotežju bo razmerje ¹⁸O/¹⁶O v vodi in plinu skoraj enako, a ne popolnoma zaradi različne moči vezi v spojinah.

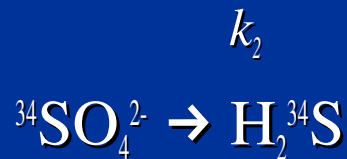
- Izmenjava med nizko-¹⁸O hidrotermalno raztopino in glinencem v ohlajajočem se granitnem plutonu.



¹⁸O-glinenec

¹⁶O-glinenec

- Enosmerne ali nepopolne reakcije so tiste, kjer zaradi nizke hitrosti reakcije (zlasti pri nizkih temperaturah) ravnotežna izotopska frakcionacija ni dosežena.
 - Pri bakterijski redukciji sulfatnega železa hitreje nastajajo sulfidi (S^{2-} , HS^- , H_2S) z lažjim izotopom, tako da je ^{32}S različno obogaten v posameznih vrstah sulfidov, ^{34}S pa v rezidualnem SO_4^{2-} .



- Fizikalni procesi.

- Ob izparevanju se lahki izotopi 1H in ^{16}O kopičijo v

Kako na frakcionacijo vpliva....?

- Difuzija
 - Lahki izotop bo obogaten v smeri transporta.
- Destilacija
 - Lahki izotop bo obogaten v plinski fazi.
- Kemizem glavnih prvin
 - Majhen vpliv, a težji izotopi bodo pogosteje povezani s prvinami z visokim ionskim potencialom.
- Kristalna kemija
 - Velik vpliv pri diamant–grafit, majhen pri kalcit–aragonit.
- Kristalografska kontrola
 - Kalcit.

Delta označba

- Razmerja med stabilnimi izotopi vedno navajamo tako, da je težji izotop v števcu, lažji v imenovalcu, v promilih (‰) in kot odstopanje (δ) od nekega standarda.

$$\delta^{18}\text{O} = \left[\frac{\left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{vzorec}} - \left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{standard}}}{\left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{standard}}} \right] \times 10^3$$

- Pozitivna vrenost pomeni obogatitev s težjim izotopom glede na standard.

- Za kisik je običajni standard SMOW (Standard Mean Ocean Water), le v primeru karbonatov PDB (Pee Dee Belemnite).
- Standarda sta povezana z enačbo:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 1,03086 \delta^{18}\text{O}_{\text{SMOW}} + 30,86$$

- Vodikove izotope δD podajamo glede na SMOW,
- ogljikove $\delta^{13}\text{C}$ glede na PDB,
- dušikove $\delta^{15}\text{N}$ atmosferski dušik (ATM) in
- Žveplo glede na troilit iz železovega meteorita iz Canyon Diabla (CDT).

Table 9.1. ISOTOPE RATIOS OF STABLE ISOTOPES

Element	Notation	Ratio	Standard	Absolute Ratio
Hydrogen	δD	D/H ($^2\text{H}/^1\text{H}$)	SMOW	1.557×10^{-4}
Lithium	$\delta^6\text{Li}$	$^6\text{Li}/^7\text{Li}$	NBS L-SVEC	0.08306
Boron	$\delta^{11}\text{B}$	$^{11}\text{B}/^{10}\text{B}$	NBS 951	4.044
Carbon	$\delta^{13}\text{C}$	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	PDB	1.122×10^{-2}
Nitrogen	$\delta^{15}\text{N}$	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	atmosphere	3.613×10^{-3}
Oxygen	$\delta^{18}\text{O}$	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW, PDB	2.0052×10^{-3}
	$\delta^{17}\text{O}$	$^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	SMOW	3.76×10^{-4}
Sulfur	$\delta^{34}\text{S}$	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT	4.43×10^{-2}

Frakcionacijski faktor

- Frakcionacijski faktor α je razmerje izotopskih razmerij (R) v dveh fazah (npr. karbonat in voda):

$$\alpha_{A-B} \equiv \frac{R_A}{R_B}$$

$$\alpha_{\text{kremen-magnetit}} = \frac{\left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{kremen}}}{\left(\frac{{}^{18}\text{O}}{{}^{16}\text{O}} \right)_{\text{magnetit}}}$$

- α je blizu 1, ker se razmerji ločita v promilih.
- α se približuje 1, ko temperatura narašča.
- Frakcionacijo izotopov med dve fazi pogosto izrazimo kot razliko:

$$\Delta_{A-B} = \delta_A + \delta_B$$

- Odnos med α in Δ je:

$$\Delta \approx (\alpha - 1) 10^3 \quad \text{oz.} \quad \Delta \approx 10^3 \ln \alpha$$

- V ravnotežju velja

$$\alpha_{A-B} = (K/K_{\infty})^{1/n} \quad \text{oz.} \quad \alpha = K^{1/n}$$

n število izmenjanih atomov

K_{∞} ravnotežna konstanta pri neskončni temperaturi

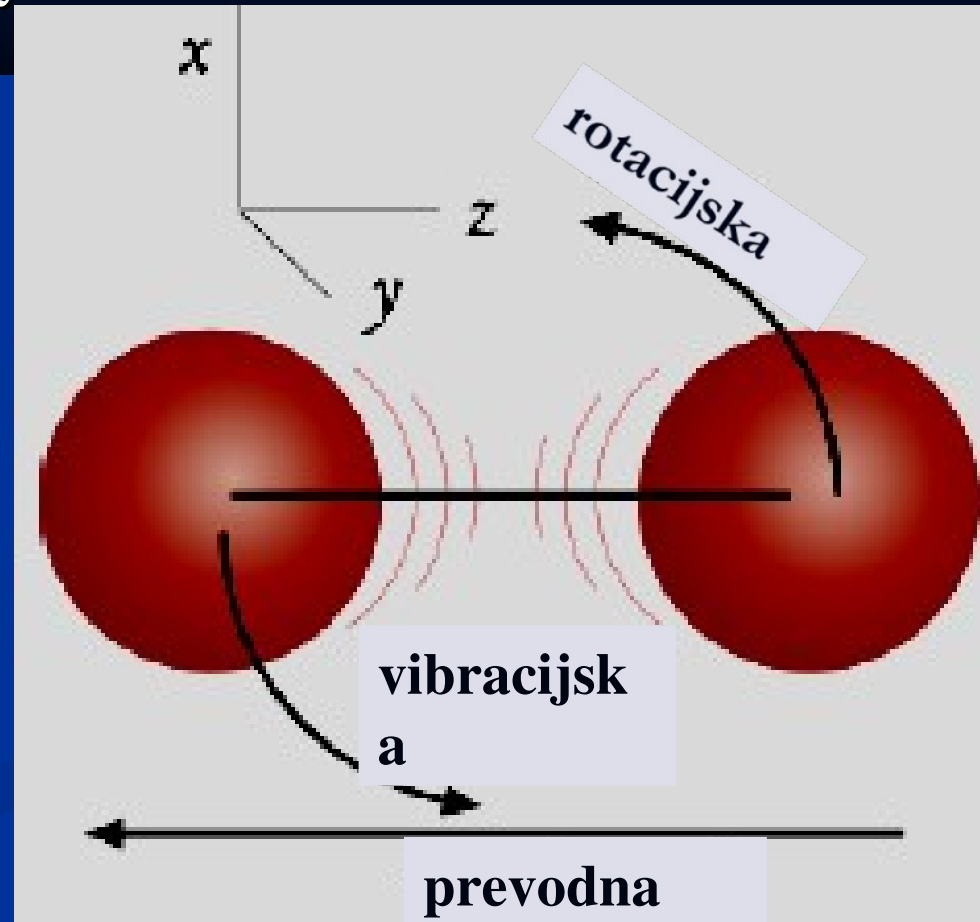
Razlogi za frakcionacijo

- Masno odvisna frakcionacija:
 - Ravnotežna izotopska frakcionacija
 - Razlika v vezni energiji izotopov v spojini
 - Kinetična izotopska frakcionacija
 - Razlike v povprečni hitrosti reakcij različnih izotopov
 - Obe bosta diferencirali $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ približno dvakrat toliko kot $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$.
- Masno neodvisna frakcionacija:
 - Odvisna od kvantno mehanskega izraza simetrije.
 - Pojavi se v molekulah kot so O_3 in SO_2 in odraža le identiteto (in ne mase) atomov, zato enako frakcionira ^{17}O and ^{18}O .
 - Odvisna od valovnih dolžin foto-disociacijskih reakcij, ki so značilne za posamezen izotop.
 - Verjetno je bila pomembna v solarni meglici.

Ravnotežna izotopska frakcionacija

- Kontrolira raporeditev izotopov, kadar je sistem blizu termodinamičnemu ravnotežju.
 - Magmatske in (do neke mere) metamorfne kamnine
 - Nekateri procesi v meteoritih
 - Hidrotermalni procesi
- Najbolj ustrezna pri visokotemperaturnih problemih.
- Manj pomembna pri procesih, ki vključujejo plinske faze, biološke reakcije ali prenos.
- Največja je med stanji določene prvine, v zelo različnih okoljih kemijske vezi.
 - Različna oksidacijska stanja: N^0 vs. N^{-3} vs. N^{+5} ...
 - Različni partnerji vezave: H_2 vs. H_2O vs. CH_4 ...

- Nastane zaradi prevodnega (translational), krožnega (rotacijskega) in vibracijskega gibanja:
 - Molekul v plinih in tekočinah
 - Atomov v kristalnih mrežah (samo vibracijsko!)
- Rotacija je možna okrog obeh - y in x osi.
- Okrog z osi obstaja radialna simetrija, zato okrog nje, po kvantni mehaniki, rotacija ni mogoča.
- Prevodno gibanje je možno v vseh treh smereh.
- V večatomskih molekulah so možni načini rotacijskega in vibracijskega gibanja kompleksnejši.



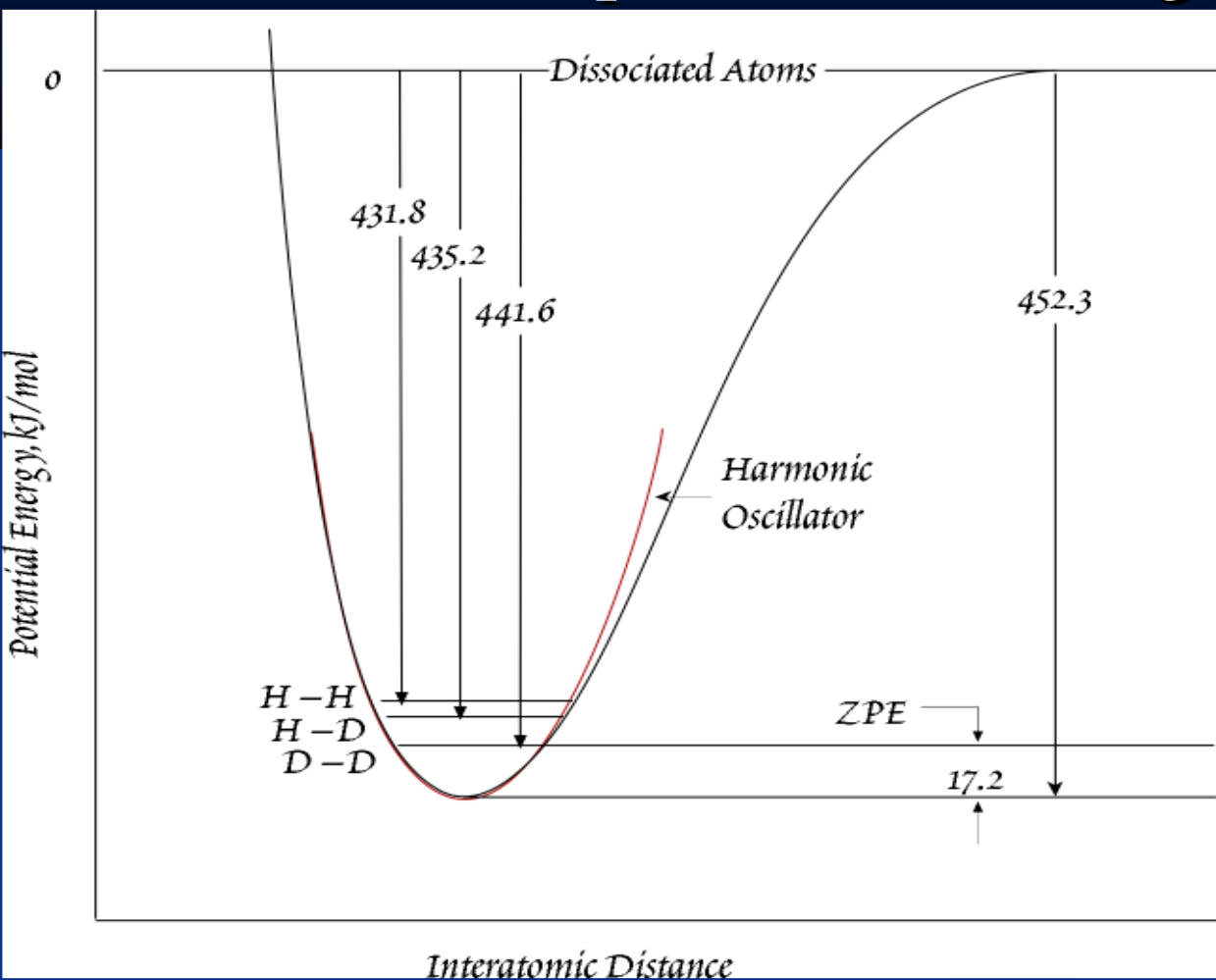
- Atomi lažjega izotopa vibrirajo z višjimi frekvencami, zato so z drugimi atomi vezani šibkeje, kot težji izotopi.
- Sistem se bo premikal proti konfiguraciji z najnižjo energijo – izotopi se bodo porazdelili tako, da bodo vse tri vrste gibanja najmanjše možne.
- Ta je običajno najvišja za kovalentne in najnižja za ionske vezi.



$$\alpha_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{O}} = \frac{R_{\text{CO}_2}}{R_{\text{H}_2\text{O}}} = 1,0233$$

- Pri 25°C je v ravnotežju $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ višje v CO_2 kot v H_2O .

- Molekula s težjim izotopom (D-D) je na nižjem nivoju ničelne točke energije (ZPE) kot ista molekula z lažjim izotopom (H-H).
- Vezi z visoko potencialno energijo lažje razpadejo.

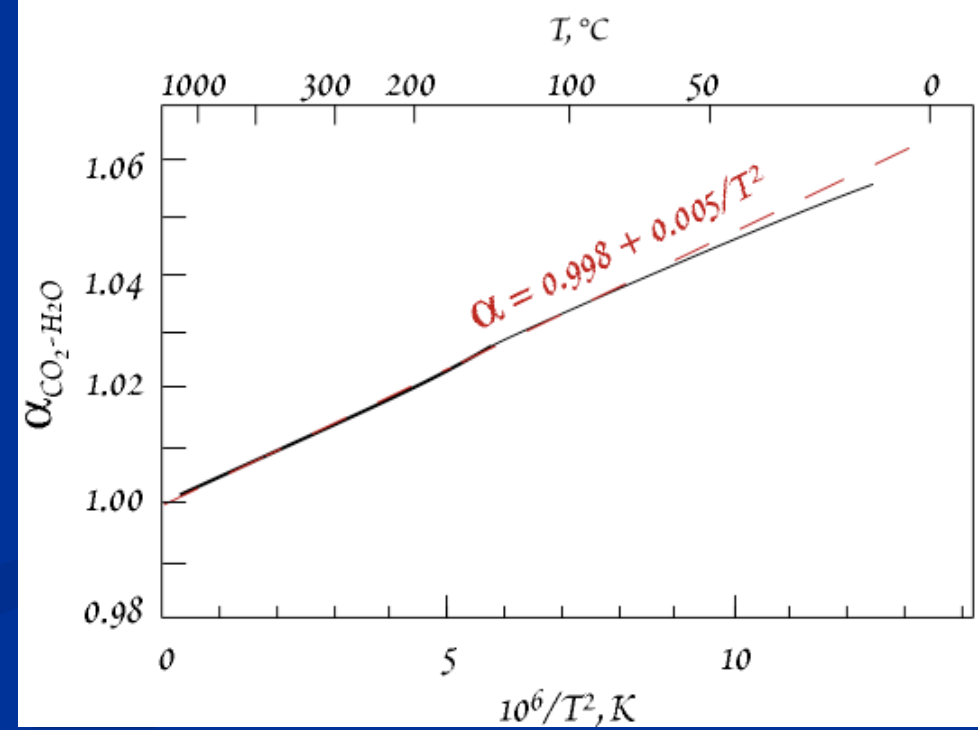
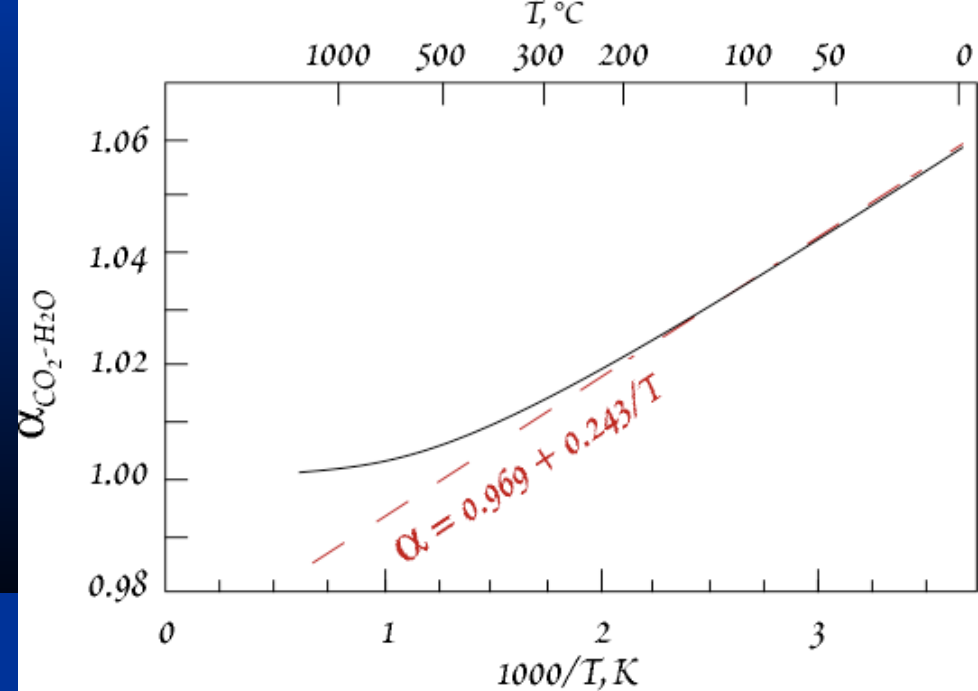


- Moč vezi je različna za lahki in težki izotop.
- Katera vez bo najlažje razpadla?

Ravnotezna frakcionacija in temperatura

- Razlika med ničelnima točkama energije med lahkim in težkim izotopom se z višanjem temperature povečuje.
- Pri višji temperaturi si postajata moči vezi podobni, zato se frakcionacijski faktor približuje 1.
- α je obratno sorazmeren s T.
- $T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$ $\alpha = 1 + \frac{1}{T}$
- $T > 200 \text{ }^\circ\text{C}$ $\alpha = 1 + \frac{1}{T^2}$
- Pri nižji temperaturi bosta izotopa bolj

- Izračunane vrednosti $\alpha^{18}\text{O}$ v sistemu $\text{CO}_2\text{--H}_2\text{O}$ za $1/T$ in $1/T^2$.



Ravnotežna frakcionacija in sestava

- Težjega izotopa bo več v fazi, v kateri je najmočnejše vezan (oz. bo v najnižjem energijskem stanju).
 - Trdno > tekoče > plinasto
 - ^{18}O bo močno obogaten v karbonatu, ker je tam trdno vezan z majhnim, visoko nabitim C^{4+} , v primerjavi s šibkejšim H^+ .
 - $\Delta^{18}\text{O}_{\text{cc-voda}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{cc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{voda}} = 30\text{‰}$
 - Kovalentno > ionsko
 - Kremen s kovalentno vezjo je z ^{18}O najbogatejši mineral.
- Struktura kristala (ar – cc) je manj pomembna.
 - $(\Delta^{18}\text{O}_{\text{arag-cal}} = 0,5\text{‰})$.
- Majhen vpliv izomorfne nadomeščanja (Ba – Ca).
 - $\Delta^{18}\text{O}_{\text{Ba-cc-voda}} = 25\text{‰}$ in 30‰ za Ca-cc-voda.

Kinetična izotopska frakcionacija

- Hitre, enosmerne in nepopolne reakcije.
 - Biološko povzročene reakcije.
- Razlogi:
 - Različna hitrost plinskih molekul.
 - Preferenčna reaktivnost lažjih izotopov.

Različna hitrost plinskih molekul

- Kinetične energije molekul idealnih plinov so enake.
- Razliko v masi (težki/lahki izotop) mora torej nadomestiti (kompenzirati) hitrost.

$$E_k = \frac{1}{2} m v^2$$

E_k

kinetična energija

m

masa

v

hitrost

- Primerjajmo dve molekuli CO₂:
 - ¹²C¹⁶O₂ (masa = 12 + 2*16 = 44)

- Če gre za idealen plin:
 - in sta njuni energiji enaki velja:

$$\frac{1}{2} m_A v_A^2 = \frac{1}{2} m_B v_B^2$$

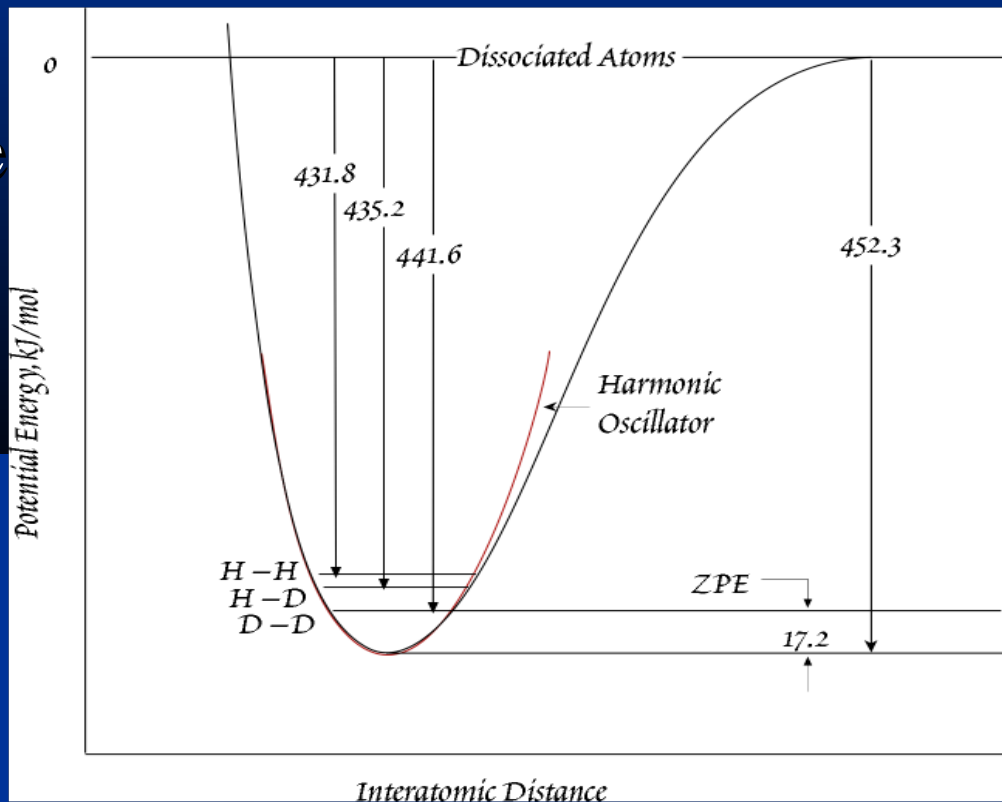
- Razmerje njunih hitrosti je:

$$\frac{v_A}{v_B} = \left(\frac{m_B}{m_A} \right)^{1/2} = \left(\frac{45}{44} \right)^{1/2} = 1.011$$

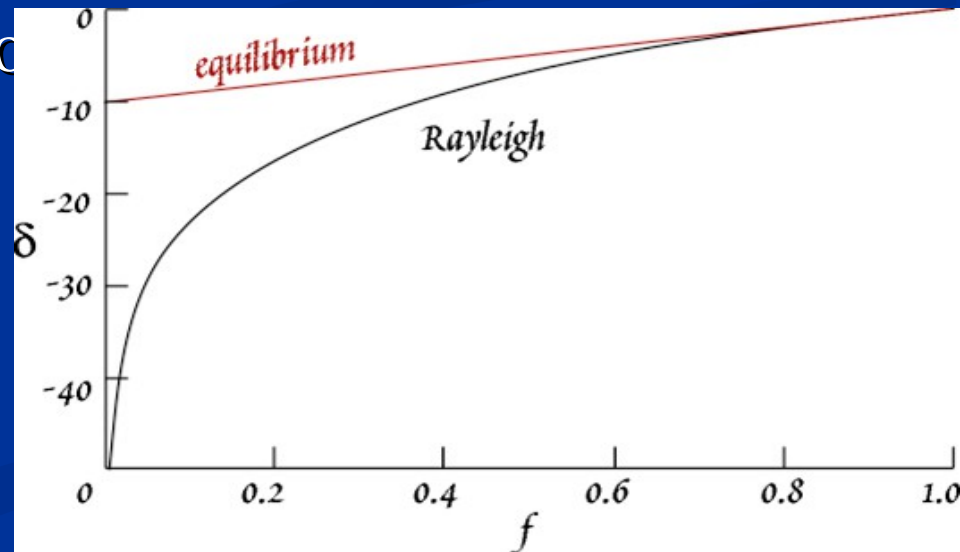
- V istem času se $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ razprši (difundira) 1,1 % dlje kot $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$.
- V naravi plini niso idealni . Hitrost je manjša zaradi trkov – zato je manjša tudi frakcionacija.

Preferenčna reaktivnost lažjih izotopov

- C-H je manj trdna, lažje popusti, kot vez C-D.
- Kadar reakcija ne poteče do ravnotežja, bo v produktih obogaten lažji izotop.
- Velika kinetična frakcionacija je običajna v biološko kataliziranih reakcijah.
 - Fotosinteza (nizek $\delta^{13}\text{C}$).
 - Bakterijska redukcija (nizek $\delta^{34}\text{S}$).

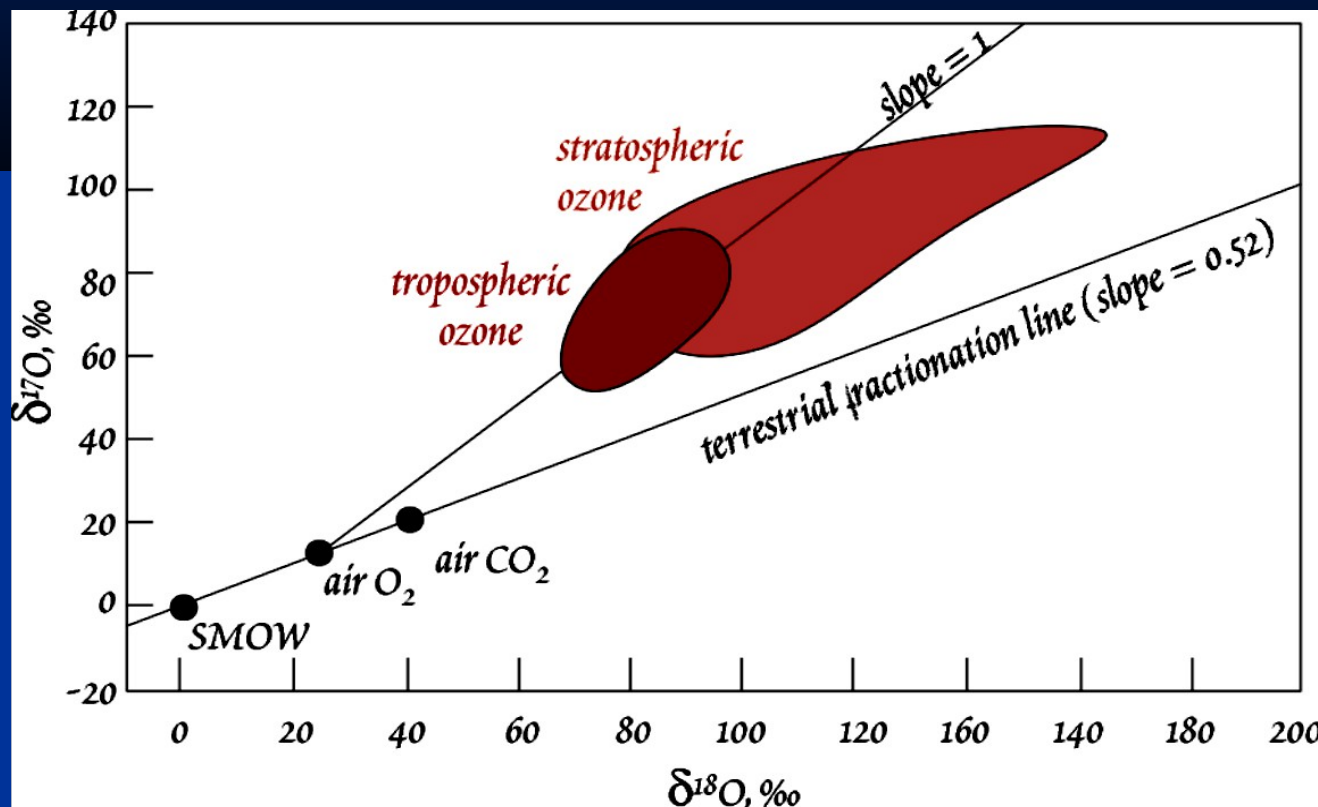


- Kinetična frakcionacija je lahko učinkovitejša od ravnotežne.
 - Ravnotežna frakcionacija je odvisna od neuravnoveženosti konstant hitrosti reakcije v smeri poteka in obratni smeri, kinetični faktor pa le od hitrosti v smeri reakcije.
 - Reakcije z lahkimi izotopi v obe smeri potekata hitreje, tako obratna smer reakcije zmanjšuje stopnjo frakcionacije.
 - V odprtem sistemu sta lahko frakcionirana.
 - Večja prevodna energija lažjih molekul omogoča, da se skozi tekočino hitreje premikajo proti



Masno neodvisna frakcionacija

- Redka. Razmerje frakcionacije $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ proti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ je blizu 1.
- Prvič ugotovljena v meteoritih ter v atmosferskih plinih, zlasti stratosferskem ozonu.



- Izotopi žvepla v arhajskih sedimentih in v recentnih žveplo vsebujočih aerosolih v ledu.

Izotopska geotermometrija

- Faktorji ravnotežne frakcionacije so odvisni od temperature

$$\ln K = \ln \alpha = A + \frac{B}{T}$$

- Konstanti A in B sta počasi se spreminajoči funkciji temperature K teži proti 0 pri absolutni ničli, kar ustreza popolni ločitvi in k 1 pri neskončno visoki temperaturi, ko ni nobenega ločevanja izotopov.
- Meritev izotopske frakcionacije med soobstojnimi fazami, ki sta v ravnotežju, podaja temperaturo uravnoveženja.
- Problem je, da je ravnotežje običajno doseženo pri visokih temperaturah, izotopski termometri pa so

TABLE 9.2. COEFFICIENTS FOR OXYGEN ISOTOPE FRACTIONATION AT LOW TEMPERATURES:

$$\Delta_{Qz-\phi} = A + B \times 10^6/T^2$$

ϕ	A	B
Feldspar	0	0.97 + 1.04b*
Pyroxene	0	2.75
Garnet	0	2.88
Olivine	0	3.91
Muscovite	-0.60	2.2
Amphibole	-0.30	3.15
Biotite	-0.60	3.69
Chlorite	-1.63	5.44
Ilmenite	0	5.29
Magnetite	0	5.27

* *b* is the mole fraction of anorthite in the feldspar. This term therefore accounts for the compositional dependence dis

TABLE 9.4. COEFFICIENTS FOR SULFUR ISOTOPE FRACTIONATION:

$$\Delta_{\phi-H_2S} = A \times 10^6/T^2 + B \times 10^3/T \text{ (T in kelvins)}$$

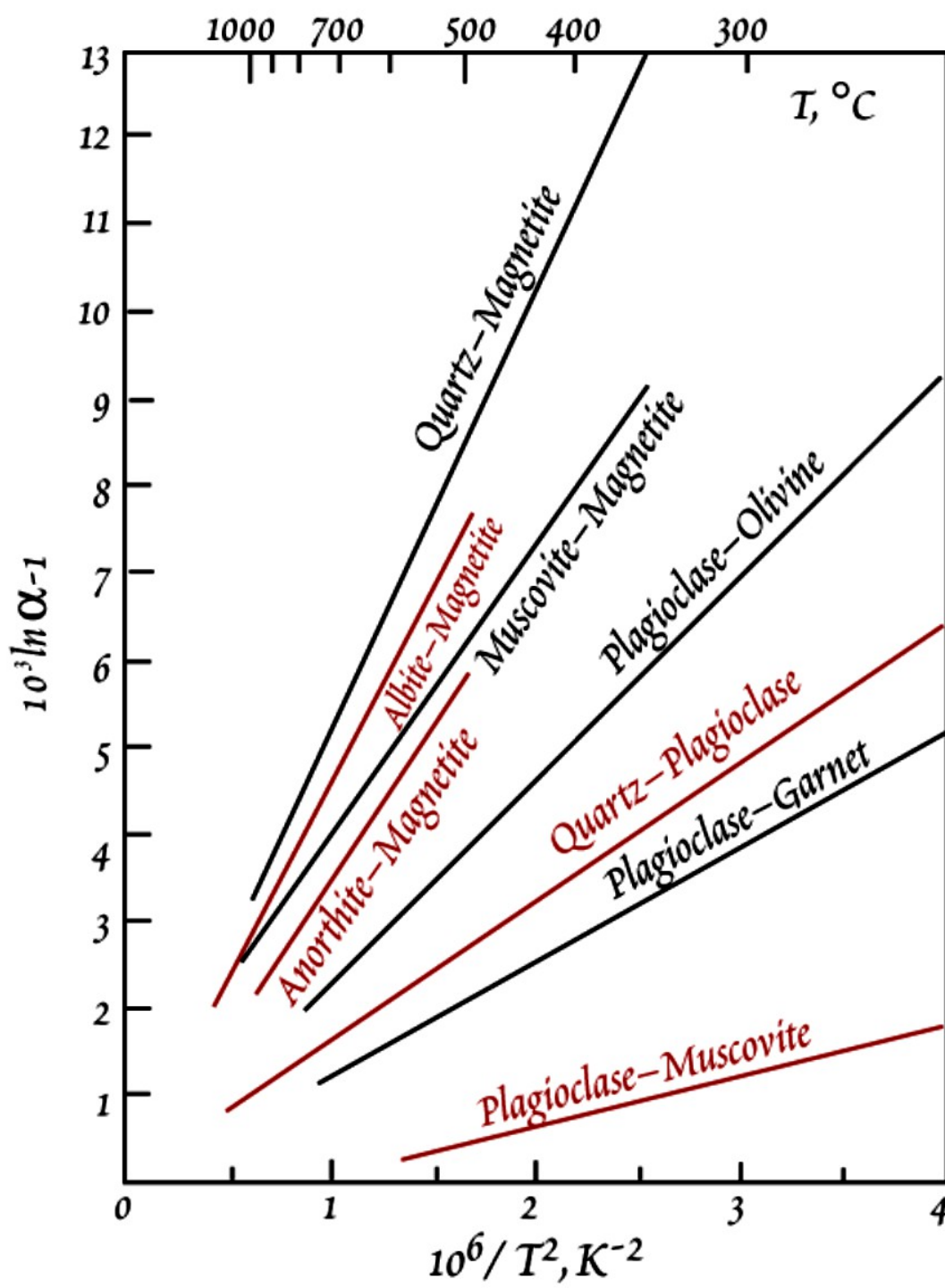
ϕ	B	A	T°C Range
CaSO ₄	6.0±0.5	5.26	200-350
SO ₂	-5±0.5	4.7	350-1050
FeS ₂		0.4±0.08	200-700
ZnS		0.10±0.05	50-705
CuS		-0.4±0.1	
Cu ₂ S		-0.75±0.1	
SnS		-0.45±0.1	
MoS ₂		0.45±0.1	
Ag ₂ S		-0.8±0.1	
PbS		-0.63±0.05	50-700

TABLE 9.3 COEFFICIENTS FOR OXYGEN ISOTOPE FRACTIONATIONS AT ELEVATED TEMPERATURES (600° - 1300°C)

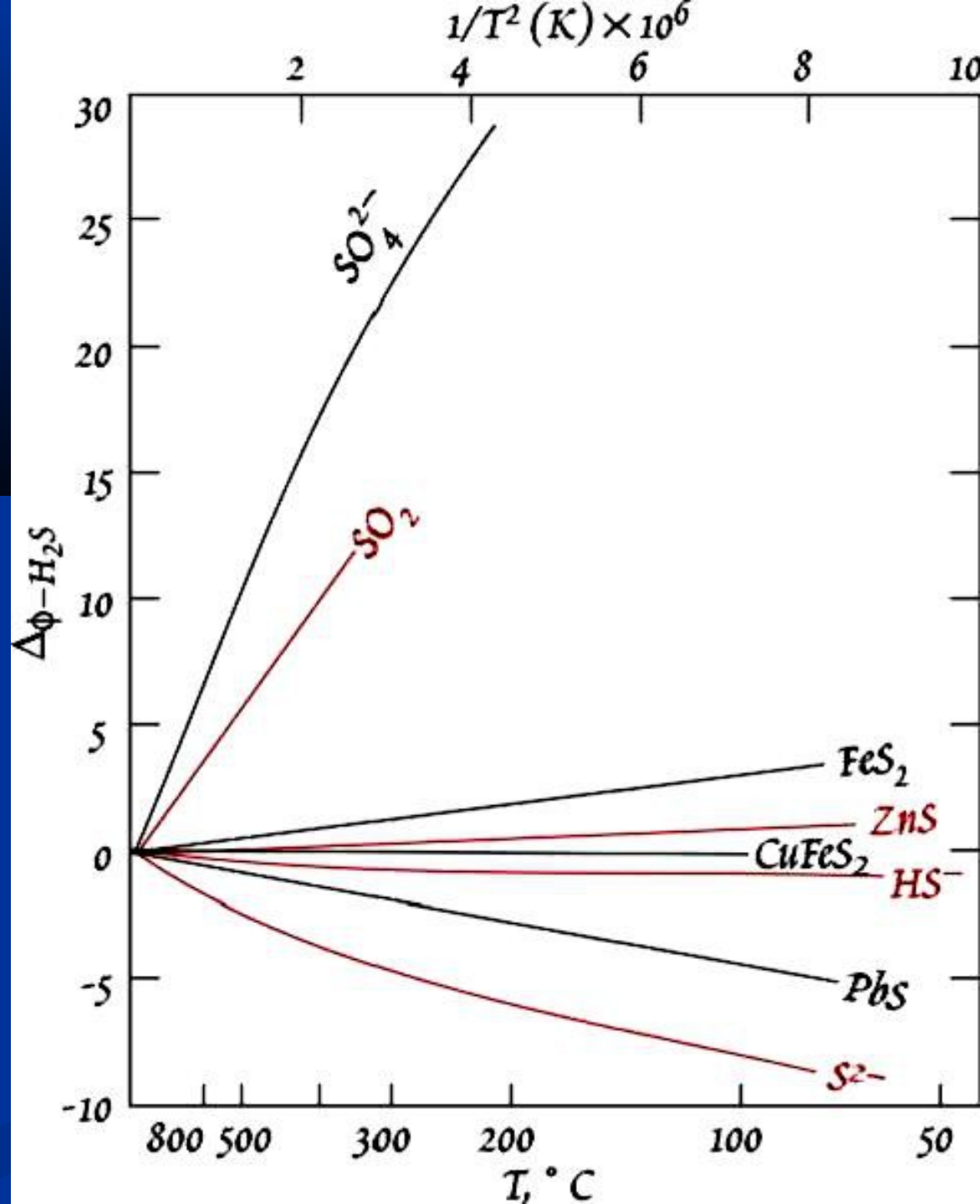
	Cc	Ab	An	Di	Fo	Mt
Qz	0.38	0.94	1.99	2.75	3.67	6.29
Cc		0.56	1.61	2.37	3.29	5.91
Ab			1.05	1.81	2.73	5.35
An				0.76	1.68	4.30
Di					0.92	3.54
Fo						2.62

Coefficients are for mineral pair fractionations expressed as $1000\alpha = B \times 10^6/T^2$ where B is given in the Table. Qz: quartz, Cc: calcite, Ab: albite, An: anorthite, Di: diopside, Fo: forsterite, Mt: magnetite. For example, the fractionation between albite and diopside is $1000\alpha_{An-Di} = 1.81 \times 10^6/T^2$ (T in kelvins). From

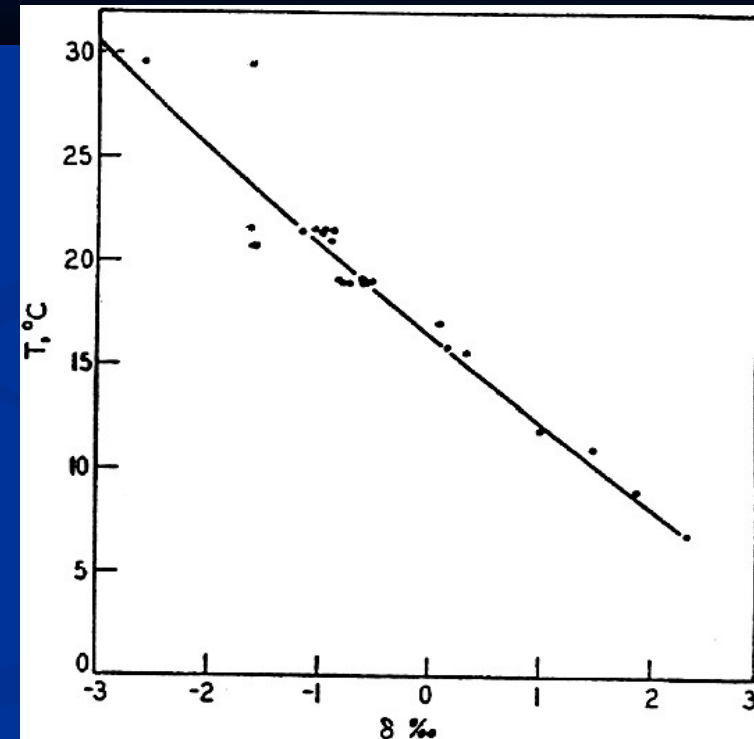
■ Frakcionacija izotopov kisika v odvisnosti od temperature za nekaj običajnih mineralnih parov.



■ Odnos med izotopsko frakcionacijo S med H_2S in ostalimi S-spojiniami ter temperaturo.



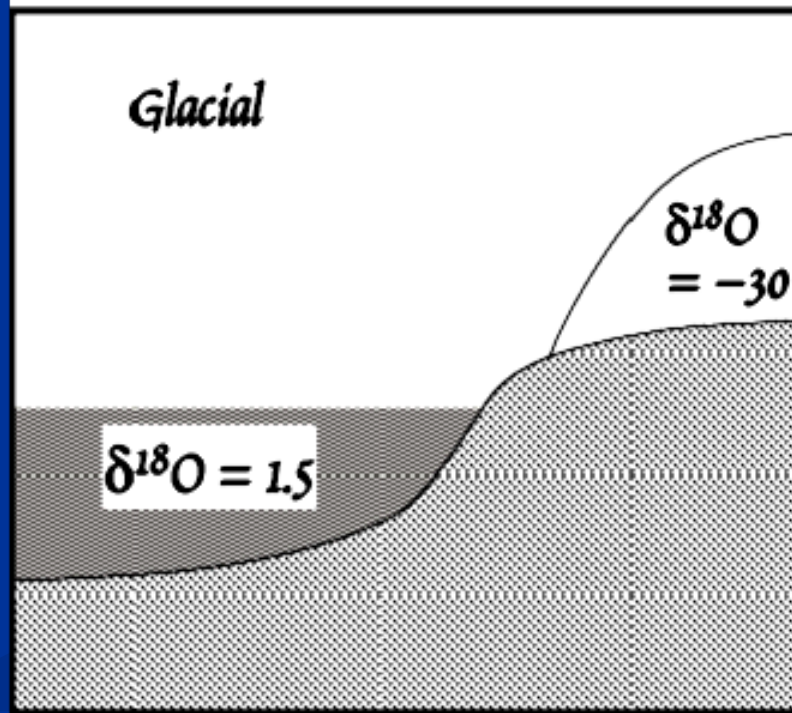
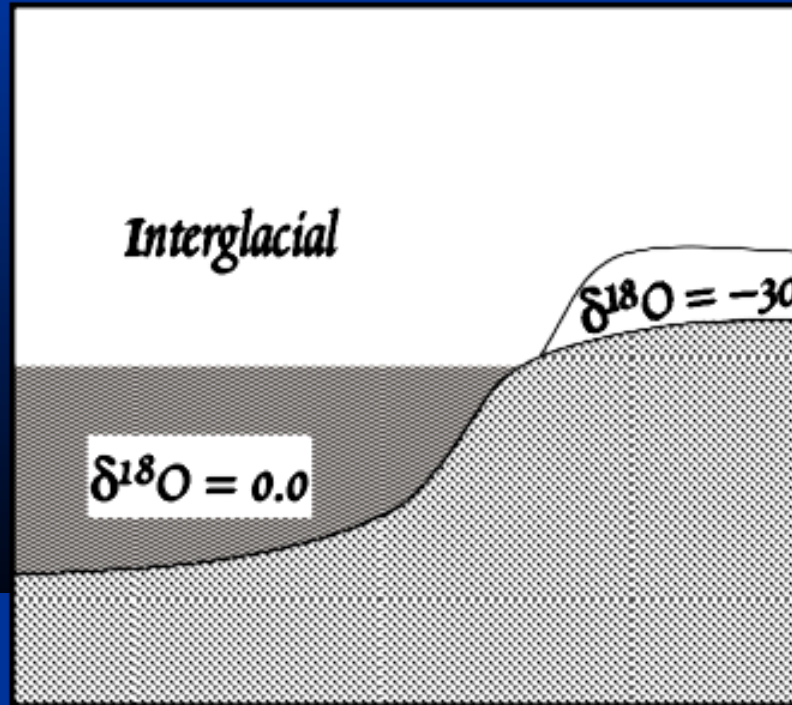
- Izmenjave med minerali in vodno fazo so običajnejše kot med minerali.
- Frakcionacijske faktorje je zato najlažje umeriti glede na vodo ter predpostaviti, da je v naravnih okoljih doseženo ravnotežje med vodo in mineralom.
- Epstein et al (1953) je s prvo kalibracijo za biogeni kalcit in vodo začetnik izotopske paleotermometrije.



$$T(^{\circ}\text{C}) = 16.9 - 4.2\Delta_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}} + 0.13\Delta_{\text{CaCO}_3-\text{H}_2\text{O}}^2$$

- Izotopska sestava organizmov ni odvisna le od temperature, temveč tudi od
 - izotopske sestave vode, v kateri organizem živi,
 - učinka organizma (vital effect) – različne vrste različno frakcionirajo kisikove izotope
 - izotopske izmenjave s porno vodo po sedimentaciji.
- Slednja dva, za mlade (Tc/Q) sedimente nista zelo pomembna, sestava vode pa!
- Na spremembo $\delta^{18}\text{O}$ morske vode vpliva rast in umikanje ledenikov.
- Diferenciacija led-morska voda odraža frakcionacijo kisika in vodika v hidrološkem krogu.

- V času ledene dobe je izotopsko lažja voda “shranjena” v ledu in oceanska zato obogatena s težjim izotopom.
- Drugi razlog je učinek temperature na izotopsko frakcionacijo.



Izotopska frakcionacija v hidrološkem sistemu

- Evaporacija in precipitacija vodne pare, dežja in snega so blizu Rayleighovemu modelu in zato na frakcionacijo vpliva zlasti kinetika.
- Parni tlak izotopsko lažje vode je višji, zato je višje tudi njeno vrelišče.
- Frakcionacijski faktor za razporeditev kisika med paro in vode je razmerje parcialnih tlakov v standardnem stanju:

$$\alpha_{para/voda} = \frac{p_{H_2^{18}O}^0}{p_{H_2^{16}O}^0}$$

- Odvisnost temperature od parcialnega tlaka izrazimo:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

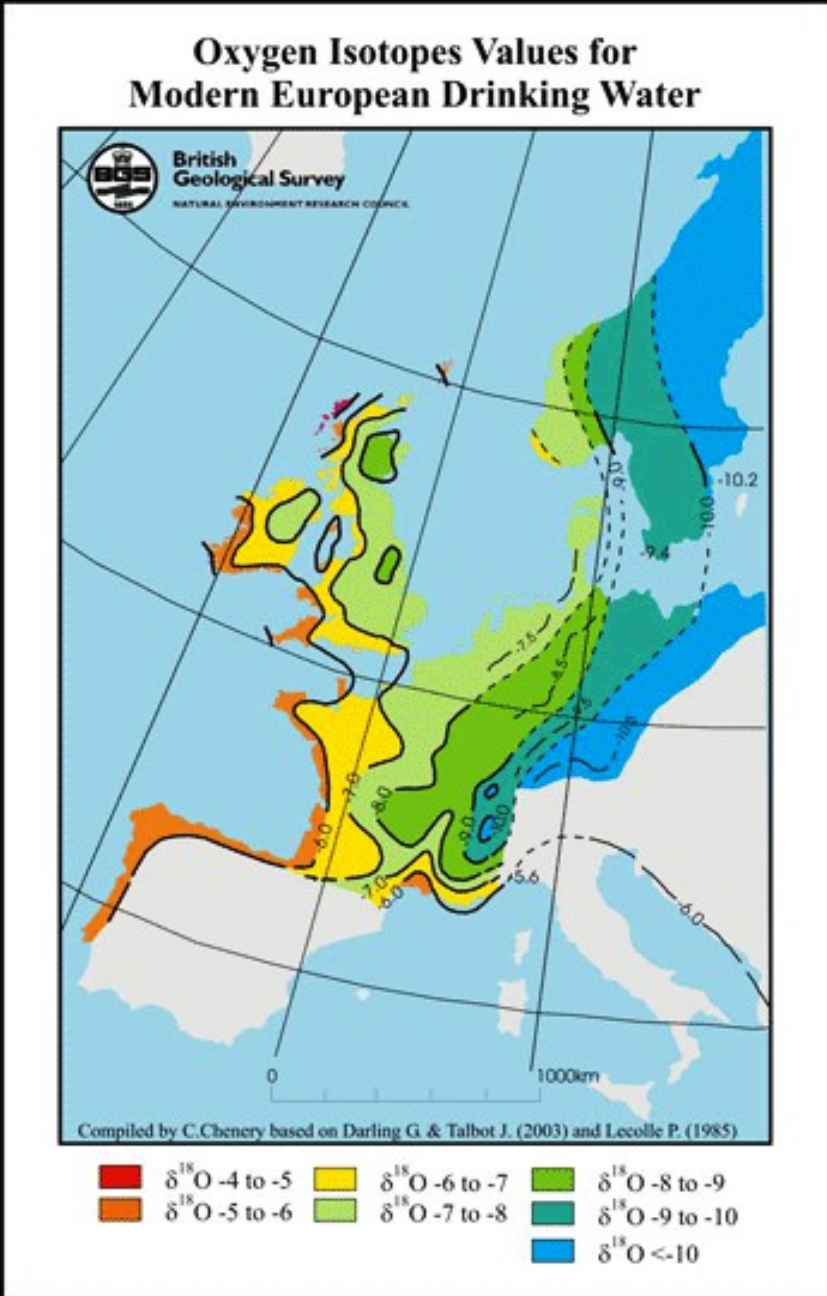
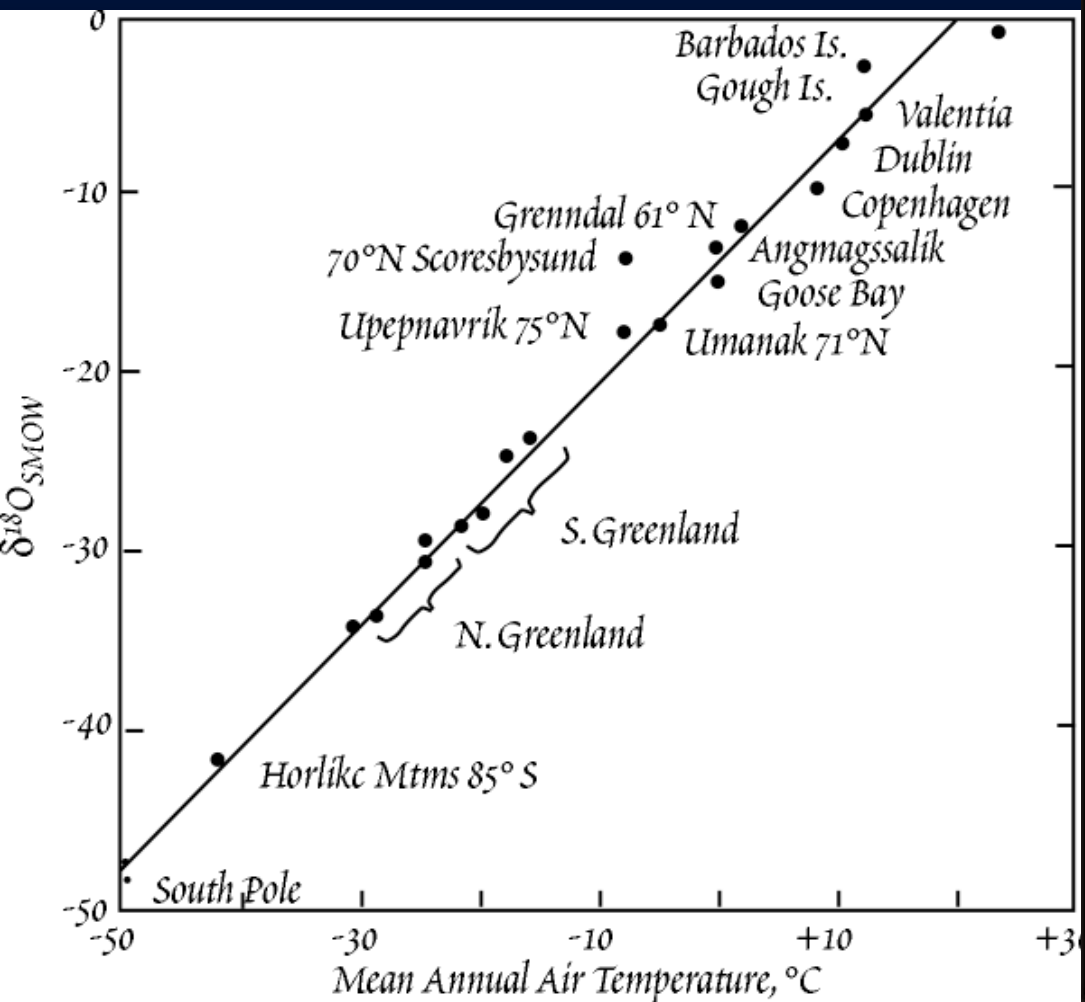
- V dovolj majhnem temperaturnem obsegu je entalpija (latentna toplota) izparevanja neodvisna od T in enačbo preuredimo v:

$$\alpha = ae^{\frac{B}{RT}} = e^A e^{\frac{B}{RT}}$$

- V večjem temperaturnem razponu ta predpostavka ne drži in velja:

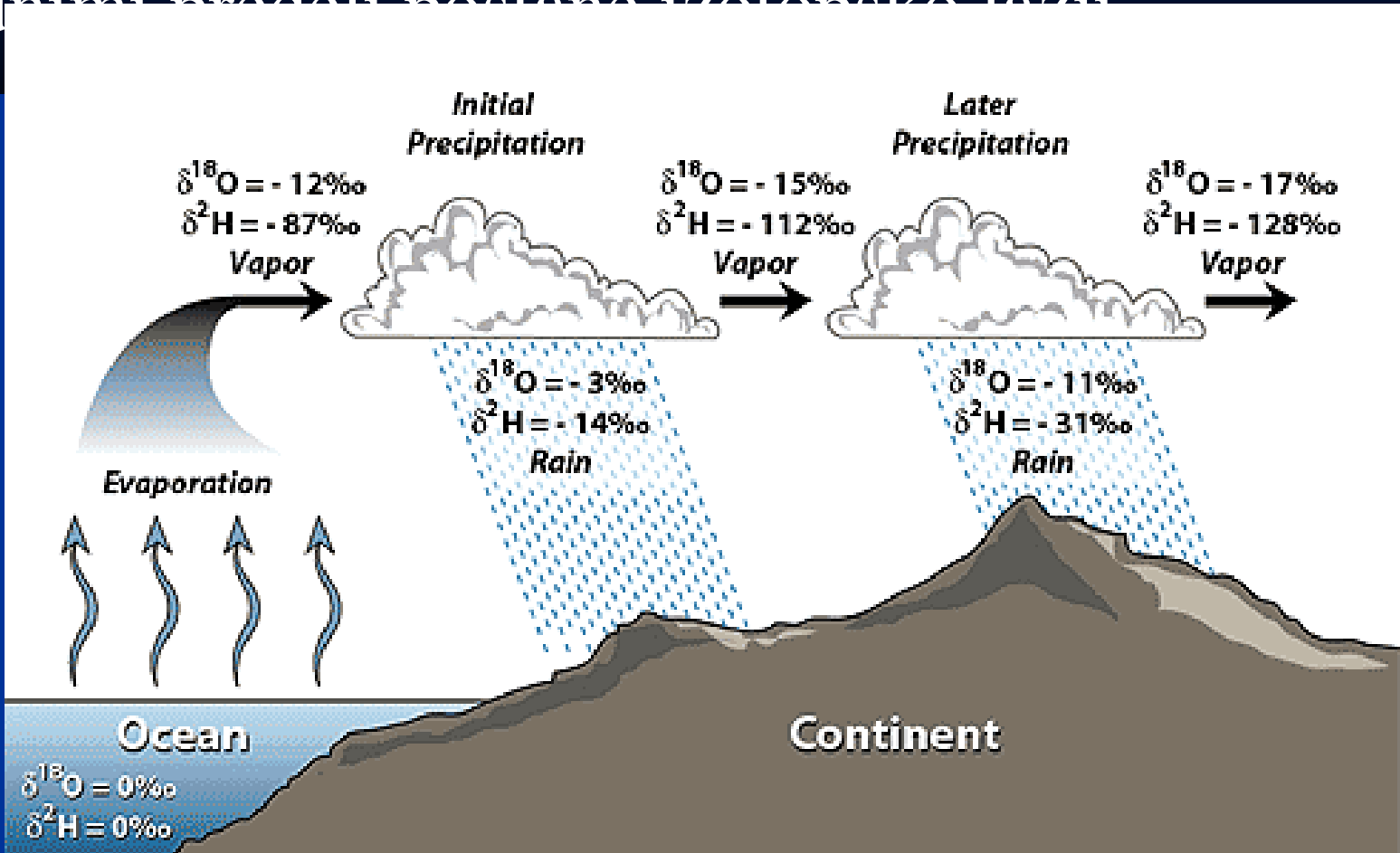
$$\ln \alpha = a - \frac{B}{T^2}$$

■ Spremenljivost $\delta^{18}\text{O}$ v padavinah s temperaturo.

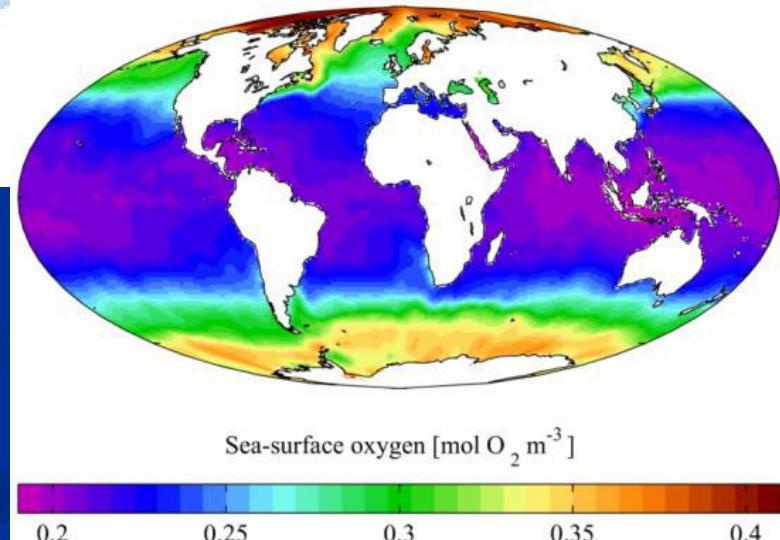
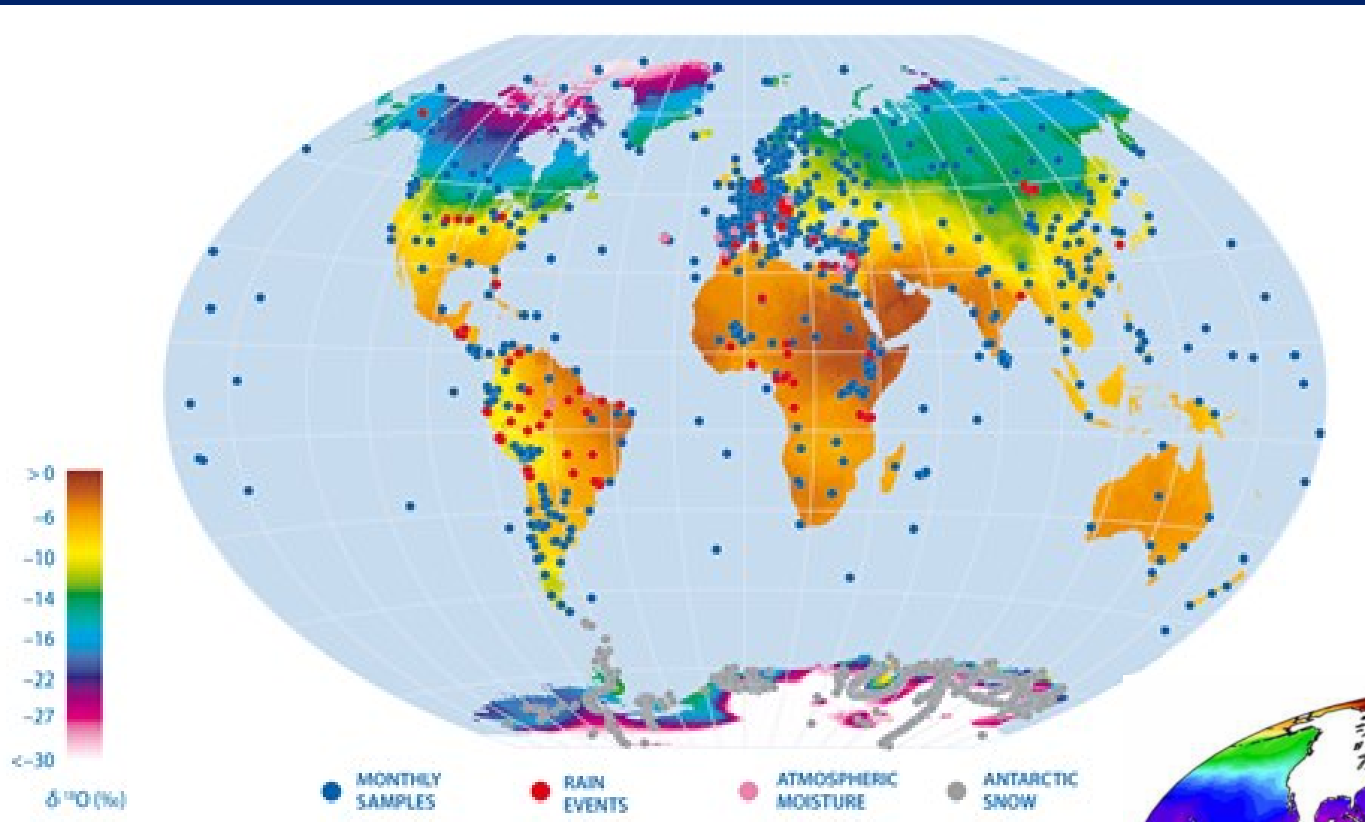


- Izotopska sestava padavin je odvisna tudi od količine (frakcije – f) vodne pare, ki ostane v zraku.
- Bolj kot se zrak oddaljuje od področja izhlapevanja, več vode se bo kondenziralo in padlo kot dež.
- Frakcionacija zato narašča z oddaljenostjo od tropskih in zmernih oceanov.
- Pomembna je tudi topografija, ker se ob gorah zrak dviga in ohlaja, vodna para se kondenzira in f se zniža.
 - Padavine za gorsko verigo bodo izotopsko lažje od onih na oceanski strani.

- Več dežja kot pade iz oblaka, lažji postanejo izotopi v oblaku in naslednje padavine so zato izotopsko lažje.
- Nizke temperature nižajo topnost, zato zrak nad hladnimi predeli postane izotopsko lažji



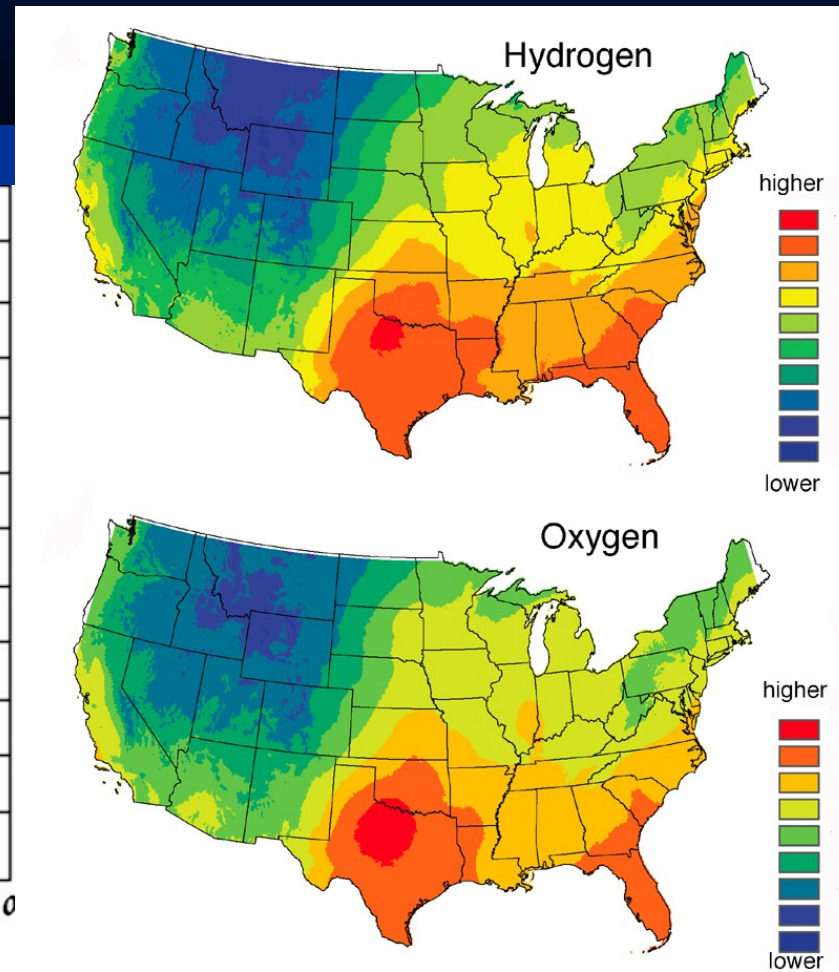
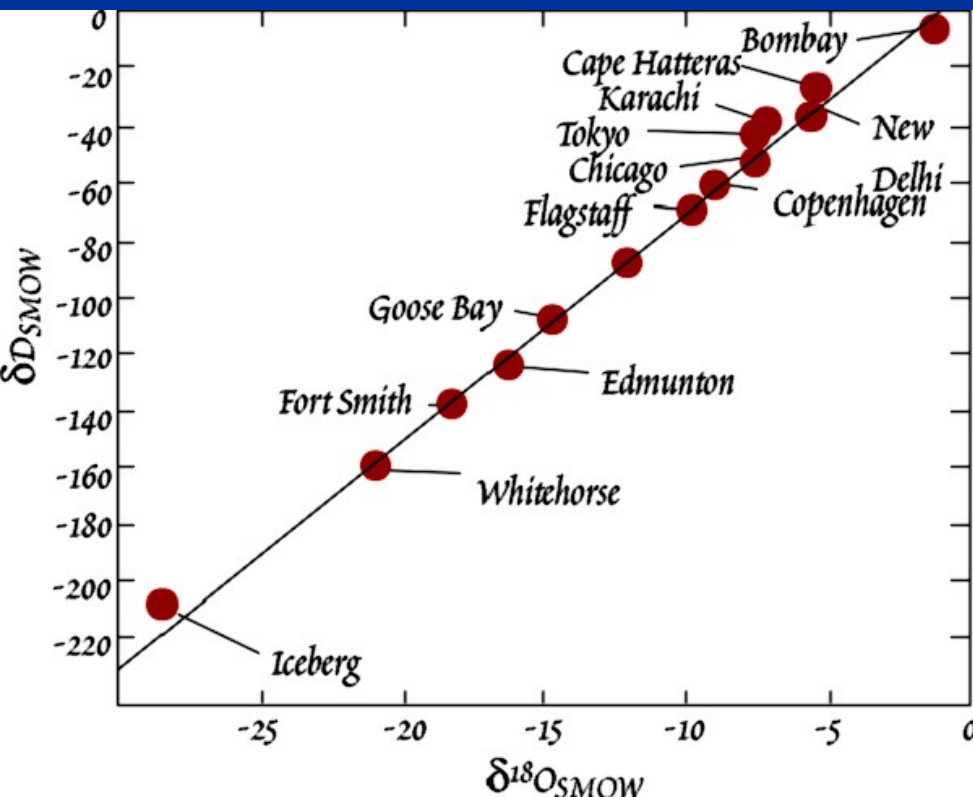
■ Celinski učinek je močnejši od učinka zemljepisne širine.



- V hidrološkem ciklu se frakcionira tudi vodik, in sicer še izraziteje od kisika, zaradi relativno večje masne razlike.

- $\delta^{18}\text{O}$ in δD sta zato dobro korelirana:

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



Izotopska frakcionacija v bioloških sistemih

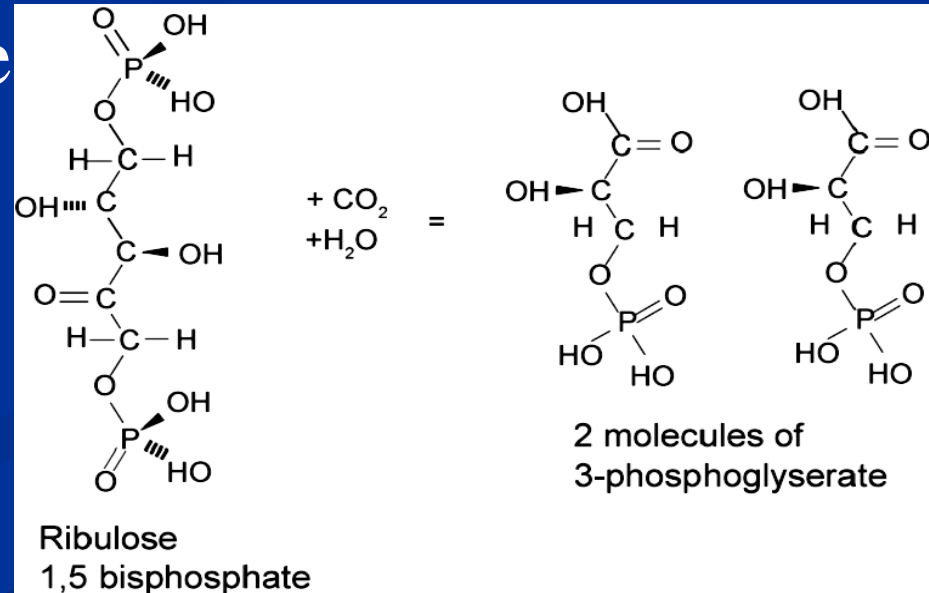
- Biološki procesi so najpomembnejši za frakcionacijo C, N in S.
- Največji delež frakcionacije med primarno produkcijo avtotrofnih organizmov – rastlin in bakterij.
 - Fotosinteza
 - Kemosinteza
- Dodatna, a manj obsežna, frakcionacija, v prehranski verigi, ko se heterotrofi prehranjujejo z avtotrofi.

Frakcionacija C med fotosintezo

- Pri kopenskih rastlinah je prva stopnja difuzija CO_2 na in v listih.
- Morske alge in vodne rastline lahko za fotosintezo uporabljajo tudi v vodi raztopljeni CO_2 .
- Za katalizor različne rastline uporabljajo različne encime.
 - C_3 rastline in Benson-Calvinov cikel.
 - C_4 rastline in Hatch-Slackov cikel.
 - CAM rastline.

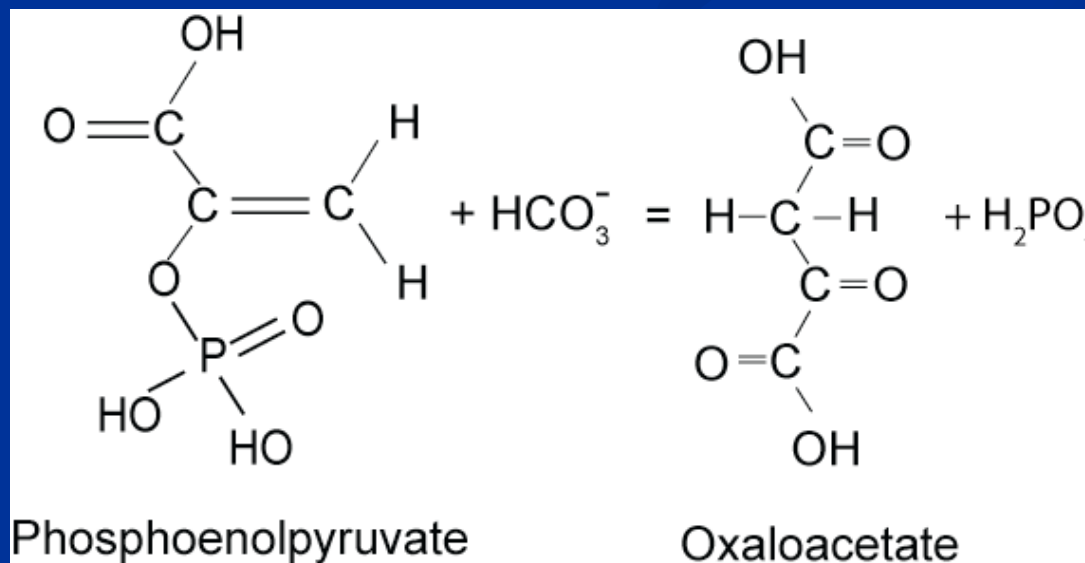
C₃ rastline in Benson-Calvinov cikel

- Takih je 90% današnjih rastlin - alge, autotrofne bakterije, kultivirane rastline – pšenica, riž, oreščki...
- Encim RUBISCO reagira z eno molekuljo CO₂, da nastane dve molekuli 3-fosfoglicerinske kisline = karboksilacija.
- Ogljik se reducira, nastane obnovi.
- Kinetična frakcionacija za kopenske rastline je ~29,4‰, za bakterije

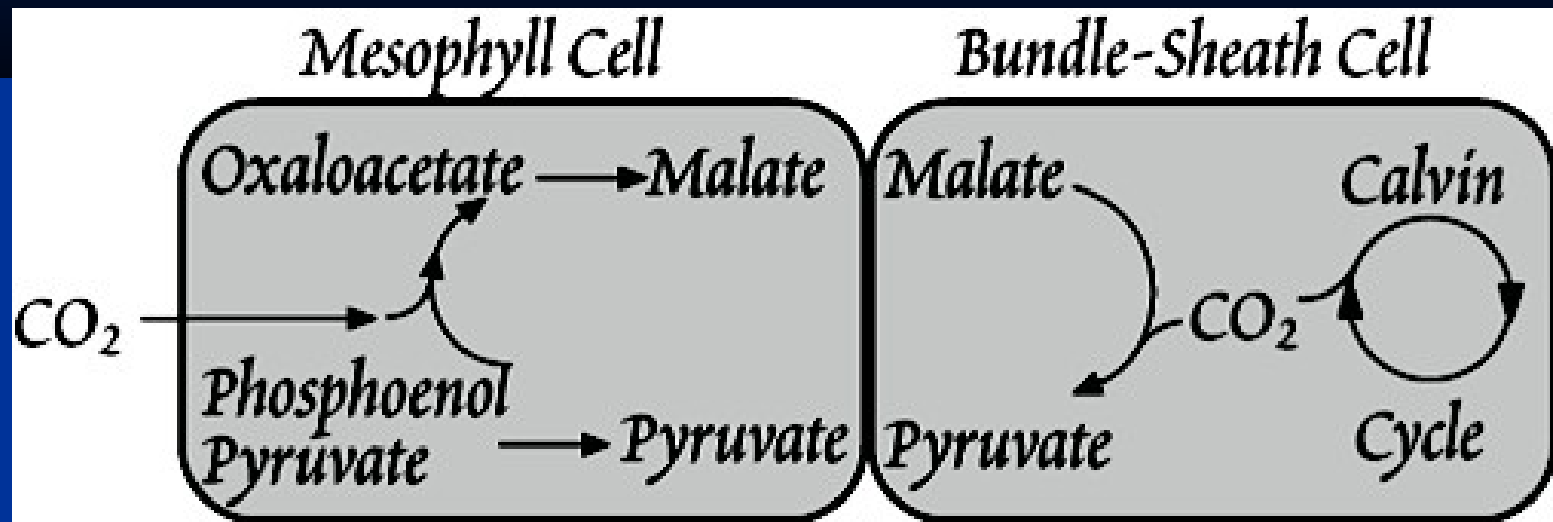


C₄ rastline in Hatch-Slackov cikel

- Rastline za vezavo ogljika v obliki oksaloacetata, ki ima štiri C, uporabijo PEP.
- V to skupino sodijo trave vročih območij ter kultivirane rastline kot so koruza in sladkorni trs.
- Frakcionacije na tej stonji je le 2 – 2,5‰.



- V notranjih celicah se ogljik dekarboksilira in ponovno veže z RuBP. Ker je sistem skoraj zaprt, na tej stopnji skoraj ni frakcionacije.

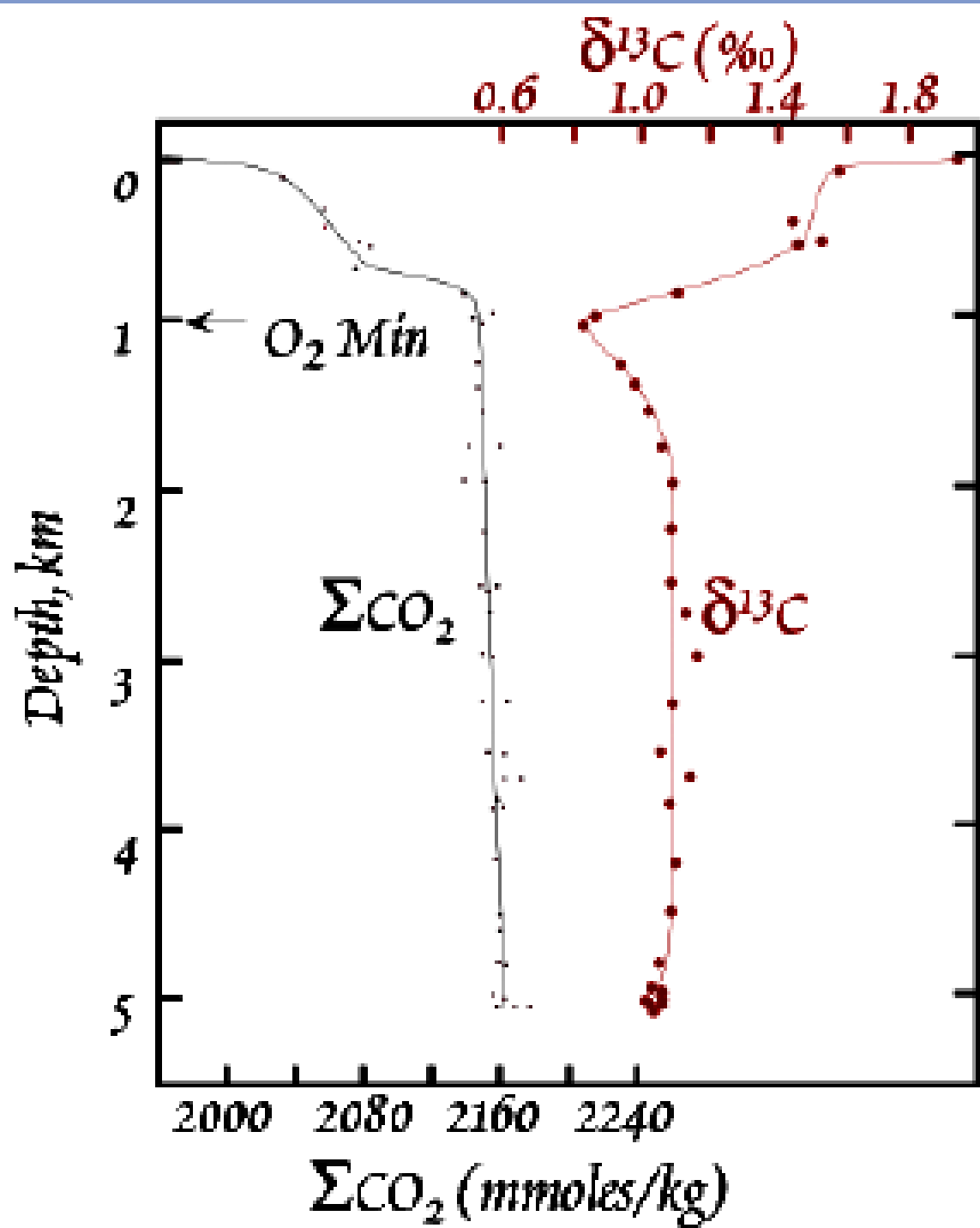


- $\delta^{13}\text{C}$ je $\sim 13\text{‰}$ – mnogo manj kot v C₃ rastlinah.

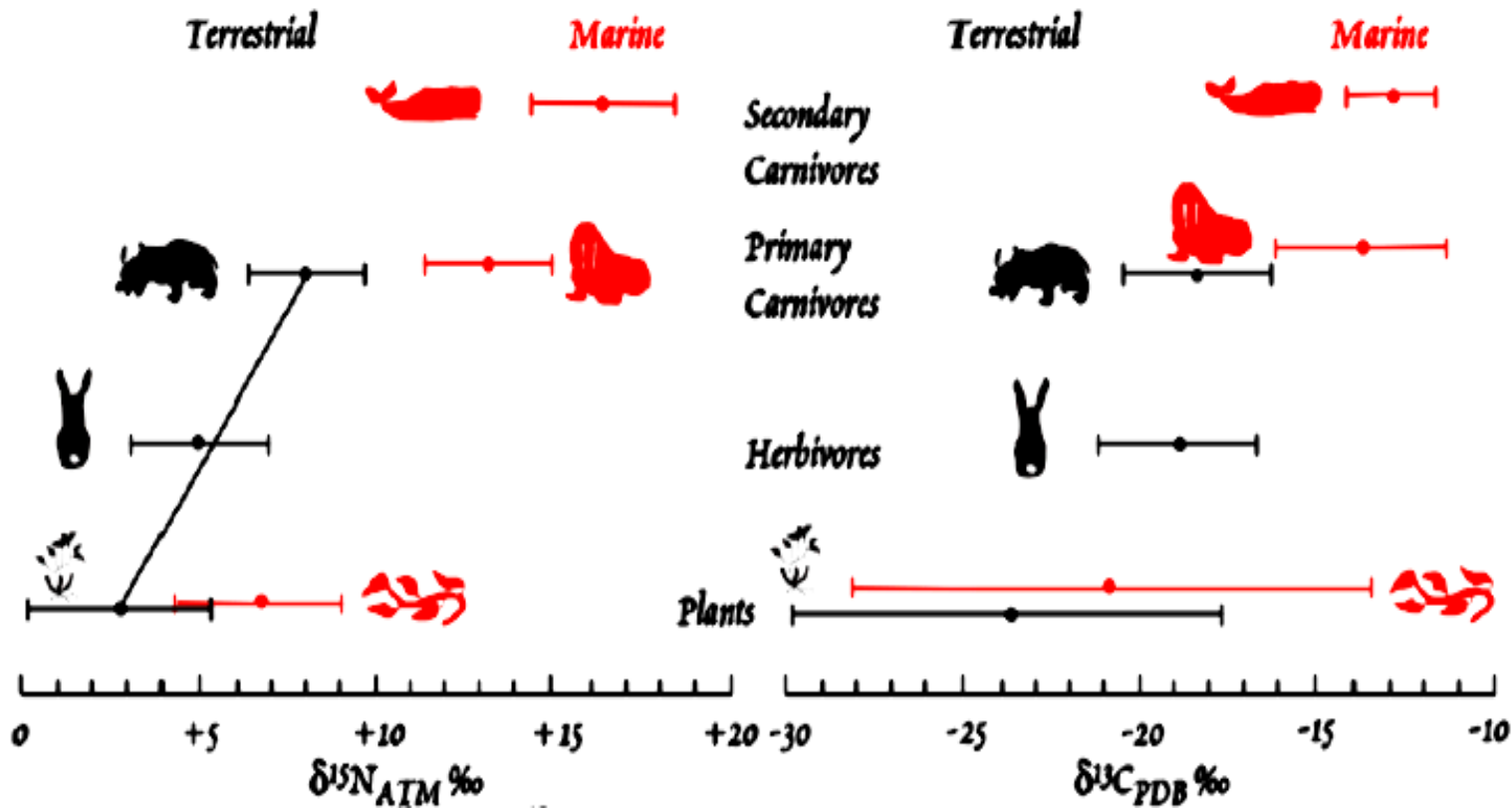
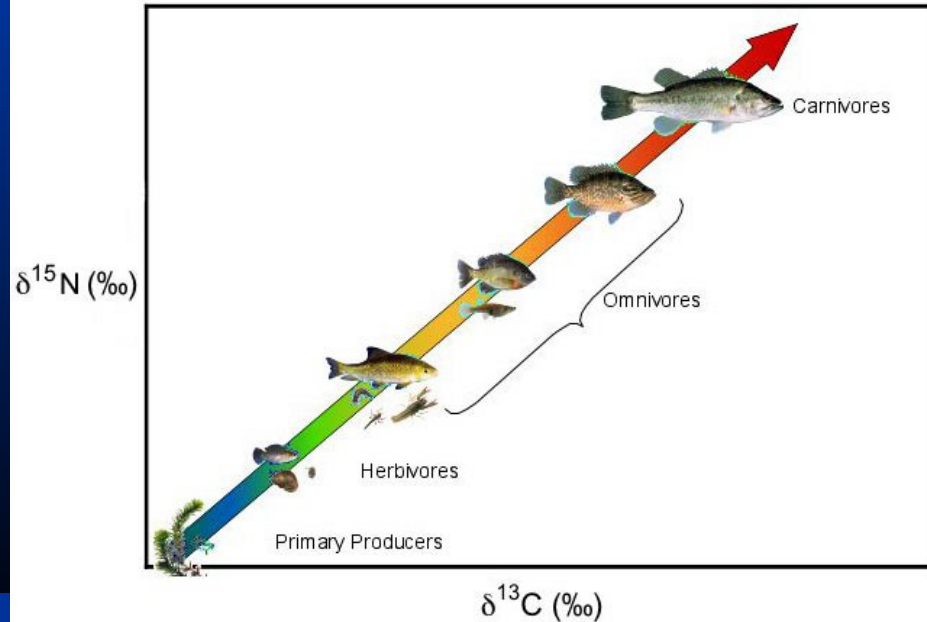
CAM rastline

- Imajo edinstven “Crassulacean Acid Metabolism”.
- Načeloma uporabljajo C_4 pot, v izjemnih okoliščinah pa C_3 .
- Večinoma sukulentne rastline, prilagojene na sušne razmere – ananas, kaktusi...
- $\delta^{13}C$ je med vrednostmi za C_3 in C_4 skupino.

- Kopenske rastline, ki uporabljajo zračni CO_2 , kjer je difuzija hitrejša, bolj frakcionirajo ogljikove izotope kot morske in vodne rastline, ki uporabljajo v vodi raztopljeni CO_2 in HCO_3^- (DIC – Dissolved Organic Carbon).
- Reakcije so odvisne tudi od temperature – več frakcionacije je v hladni kot topli vodi. Učinek je tudi kinetičen, saj je v topli vodi raztopljenega manj CO_2 .
- Stopnja obogatitve je odvisna tudi od bioprodukcije.
- Površinske vode so zato obogatene s ^{13}C , ker se ^{12}C porablja med fotosintezo, globoke pa s ^{12}C .
- Organska snov se na dnu razgradi in demineralizira

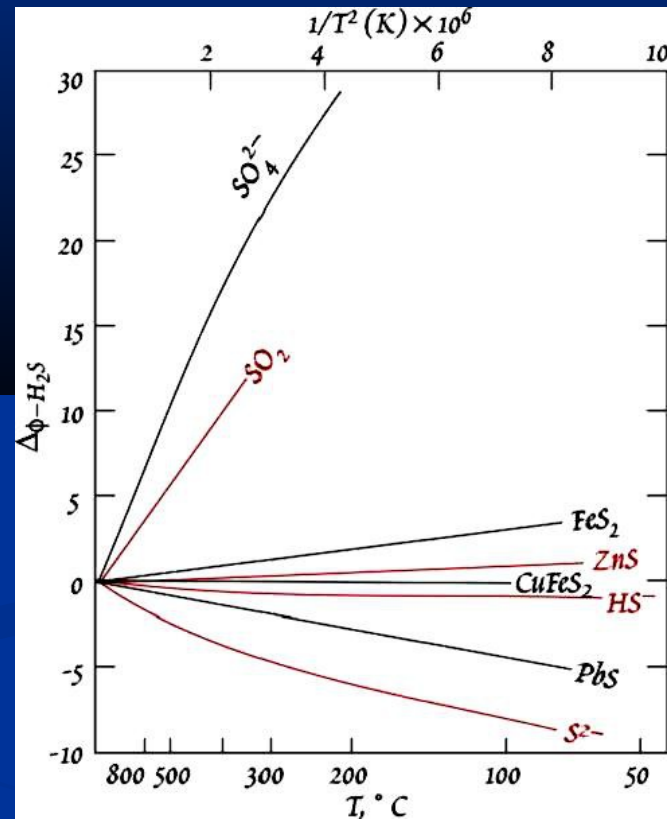


Izotopi in prehrana

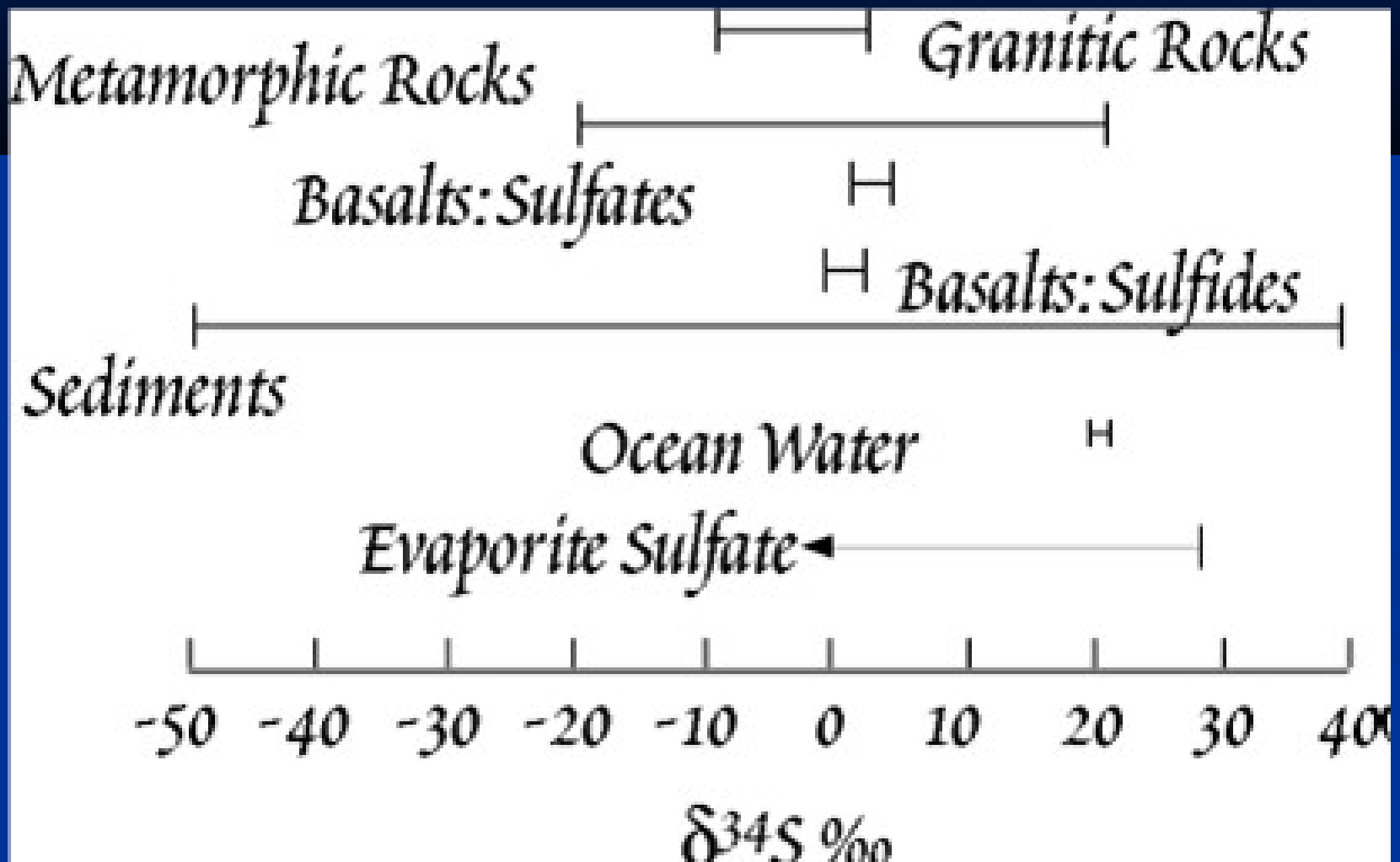


Žveplovski izotopi in nahajališča rud

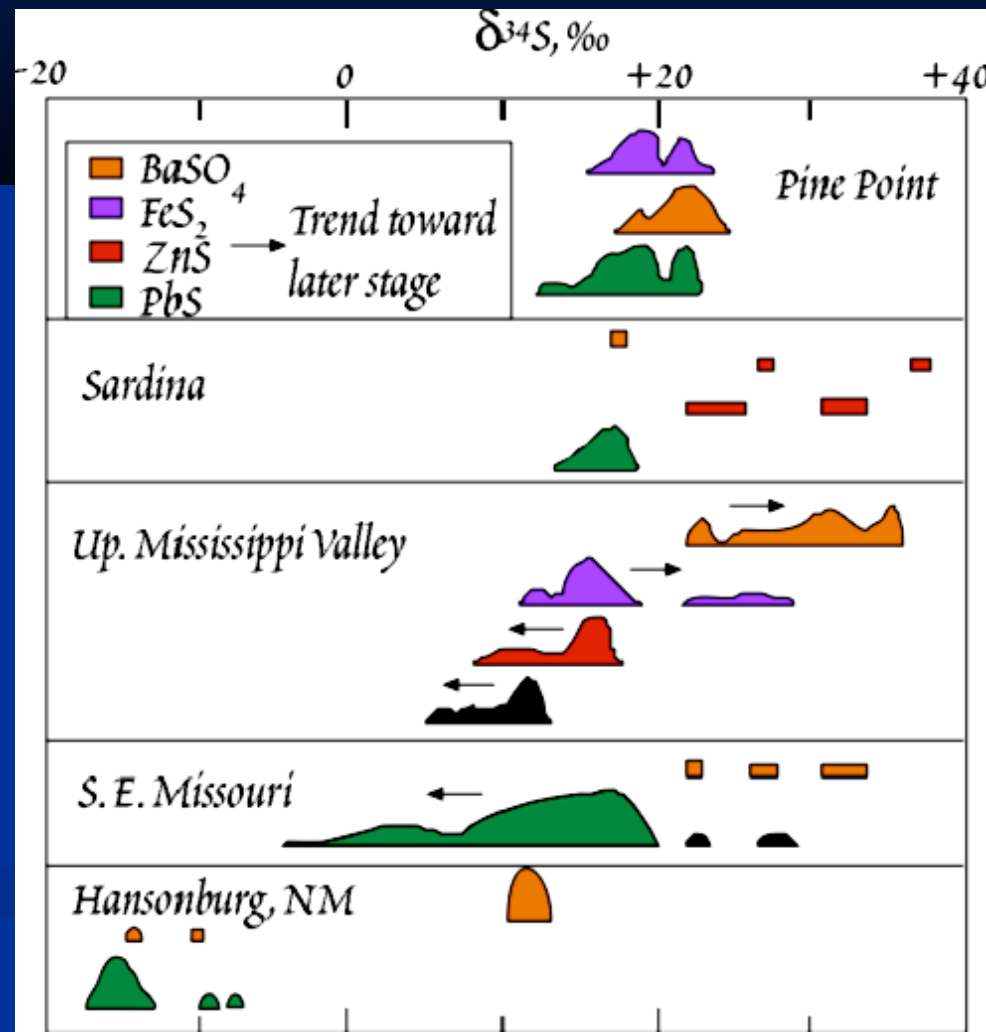
- Ugotavljanje nastanka rudišč.
- Žveplo se na površju Zemlje pojavlja v štirih valenčnih stanjih +6, (BaSO_4), +4 (SO_2), 0 (S), -1 (FeS_2) in -2 (H_2S) med katerimi pride do znatne ravnotežne frakcionacije.
- V vsakem valenčnem stanju je možnih več spojin, med katerimi prav tako pride do frakcionacije.
- Žveplo je pomembnotudi v bioloških procesih, kjer je frakcionacija drugačna kot v nebioloških.



- Dva glavna vira S z enotno izotopski sestavo:
 - Plašč; $\delta^{34}\text{S} \sim 0$, reducirana oblika.
 - Morska voda; $\delta^{34}\text{S} \sim 20$, SO_4^{2-} oblika.

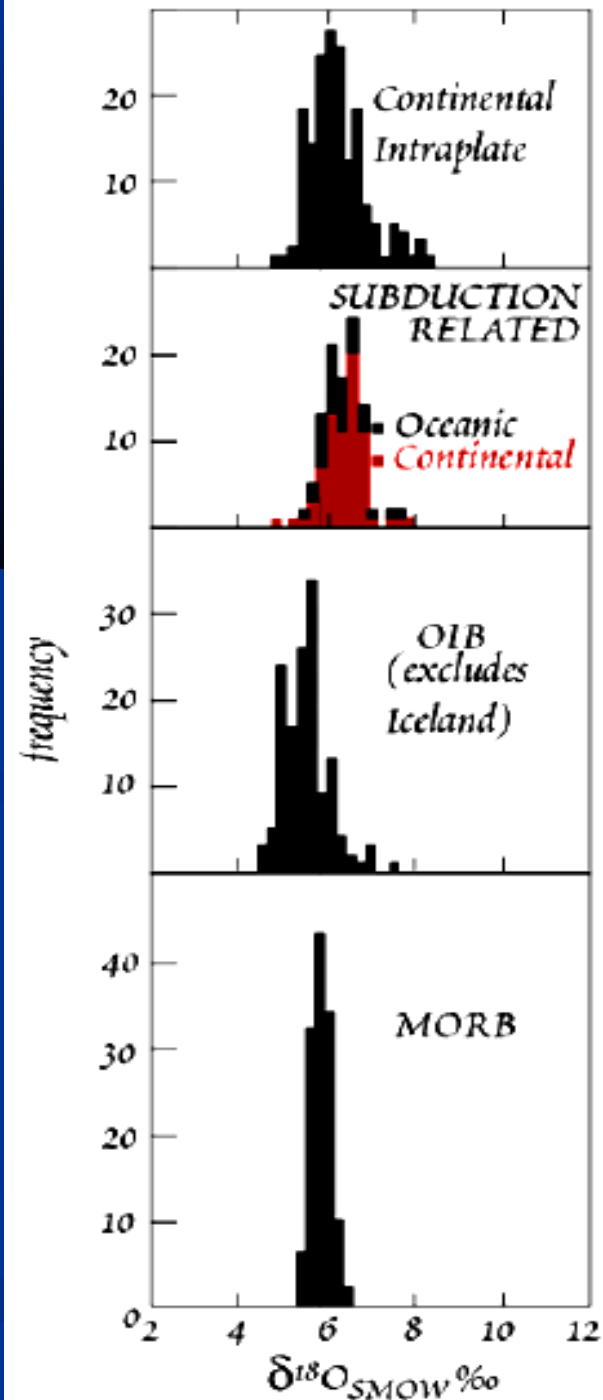


- Pri magmatskih temperaturah reakcije potekajo hitro in večina sistemov je blizu ravnotežja.
- Pod 200 °C je uravnoteženje počasno in prevladujejo kinetični učinki frakcionacije.
- Uravnoteženje je hitrejše med dvema sulfidnima ali dvema sulfatnima fazama, kot med sulfidom in sulfatom.
- Slednje je odvisno tudi od pH.



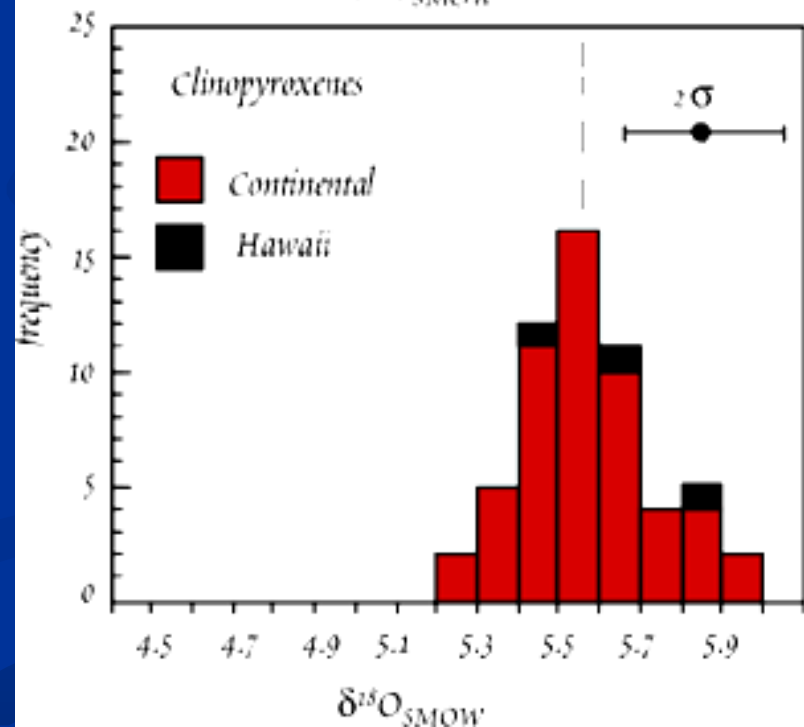
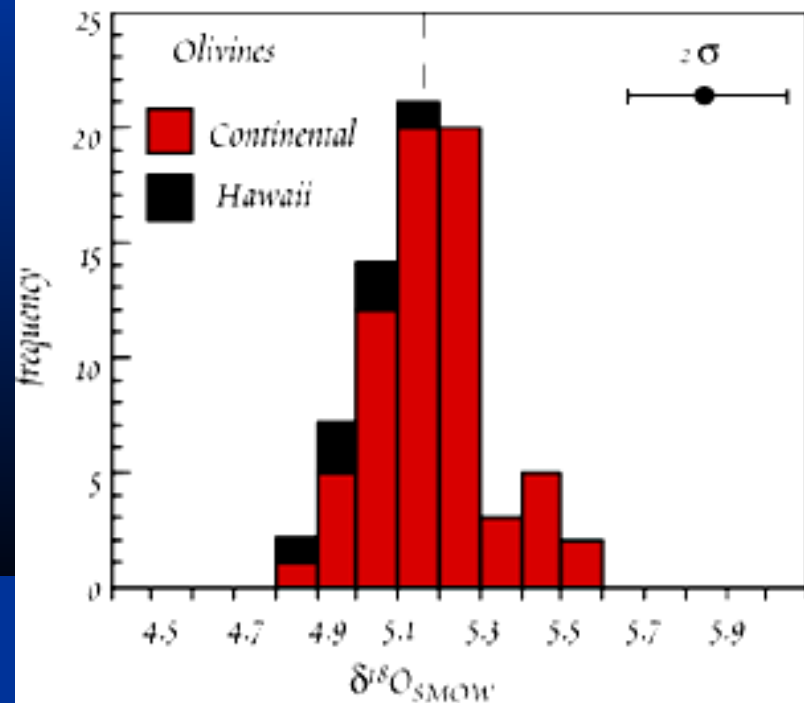
Stabilni izotopi v plašču

- Plašč je največji vir O ter verjetno tudi H, C, N in S.
- Bazalti so približek plašča, ker je med delnim taljenjem plašča le malo izotopske frakcionacije kisika.
- Do sprememb pride zaradi asimilacije in preperevanja.



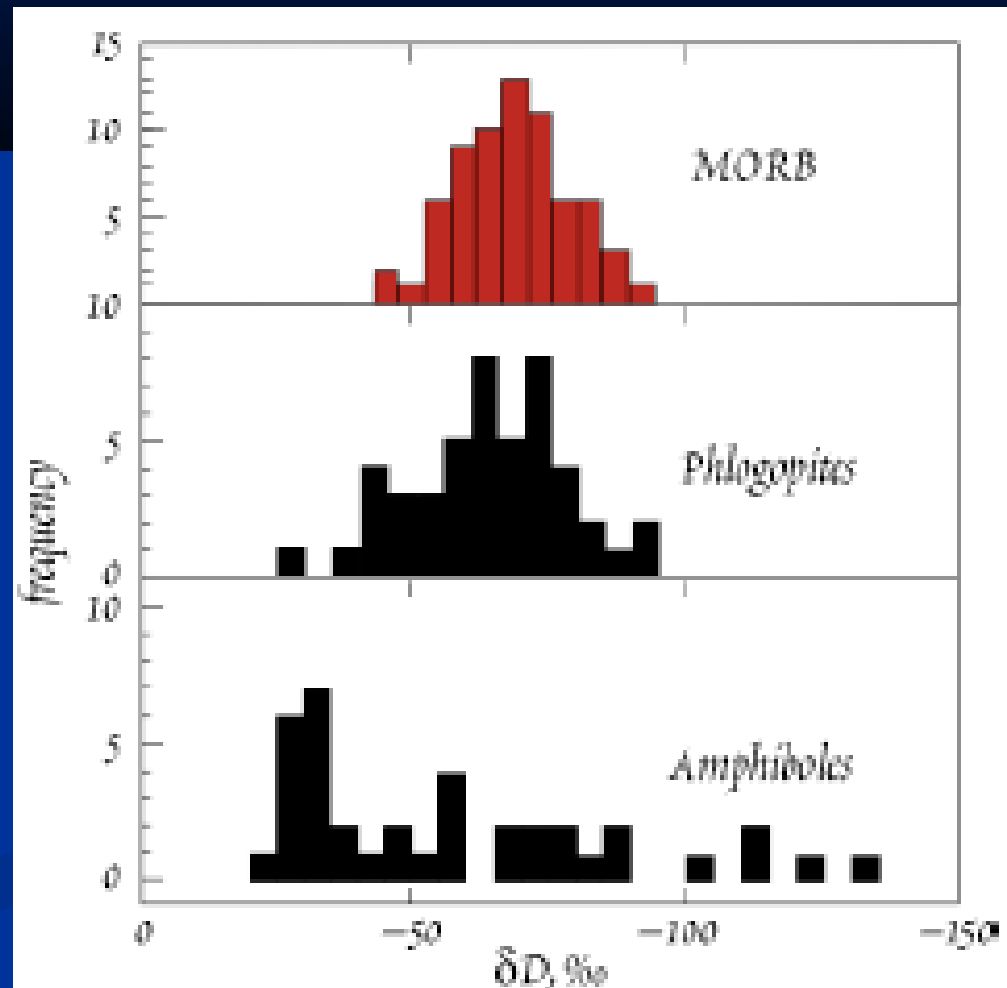
- Ali različne vrednosti različnih vrst bazaltov odražajo heterogenost plašča ali procese taljenja, asimilacije in preperevanja, ni jasno.

- Druga možnost za oceno izotopske sestave plašča so ksenoliti.



- Še težje je oceniti izotopsko sestavo H, C, N in S.
 - V plašču so prisotni v majhnih količinah.
 - Po izbruhu magme pa v celoti preidejo v plinsko fazo ki se razen pri globokomorskih izbruhih, izgubi v atmosfero.
 - Kontaminacija.

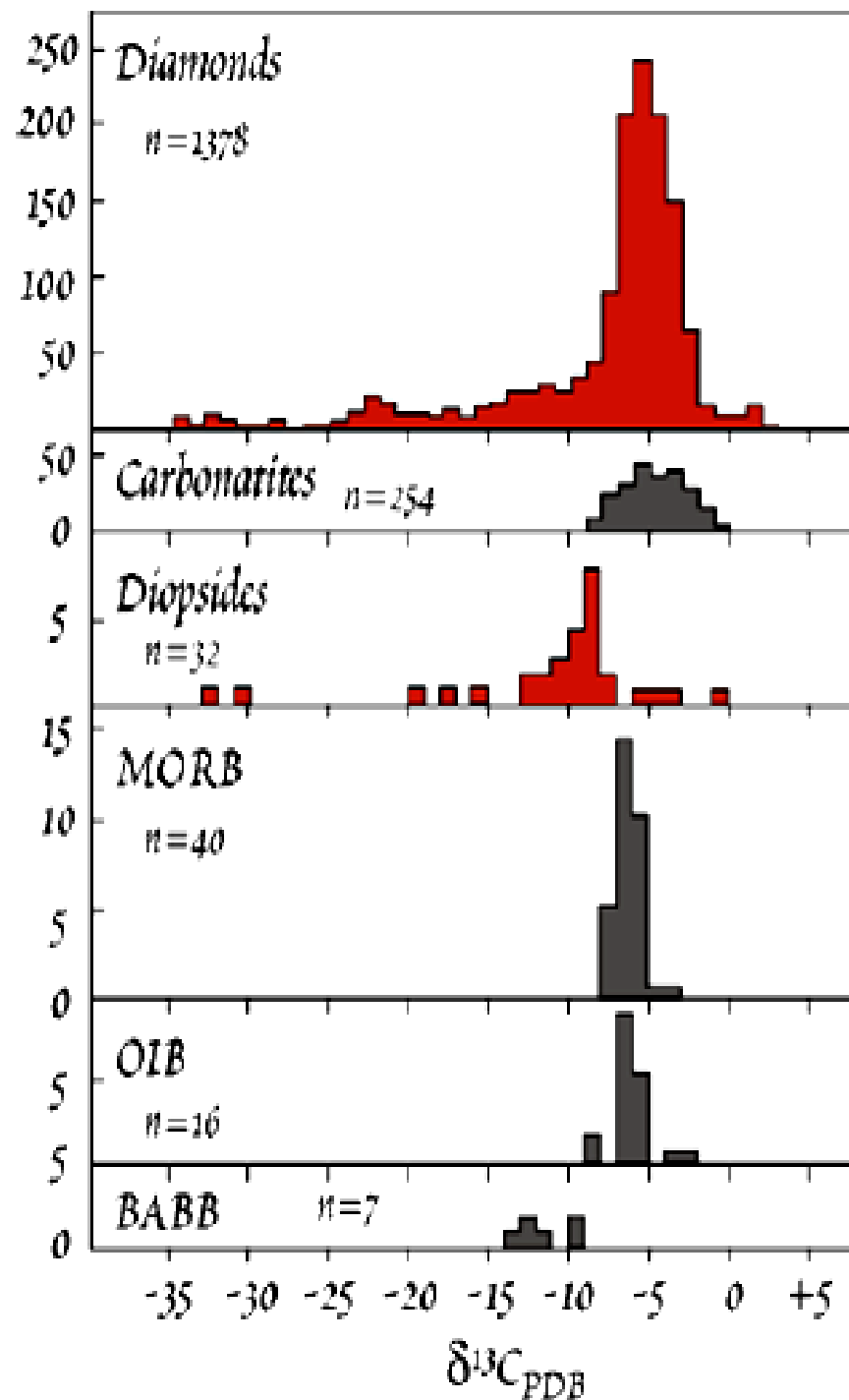
- Večina ogljika je v bazaltih obliki CO_2 , katerega topnost v talini je omejena.
- Pred izbruhom se mora izločiti.



■ Diamanti so lahko dobra ocena izotopske sestave C v plašču.

■ Peridotitski; -5‰.

■ Eklogitski; bolj heterogeni, in z bolj negativnimi vrednostmi $\delta^{13}\text{C}$.



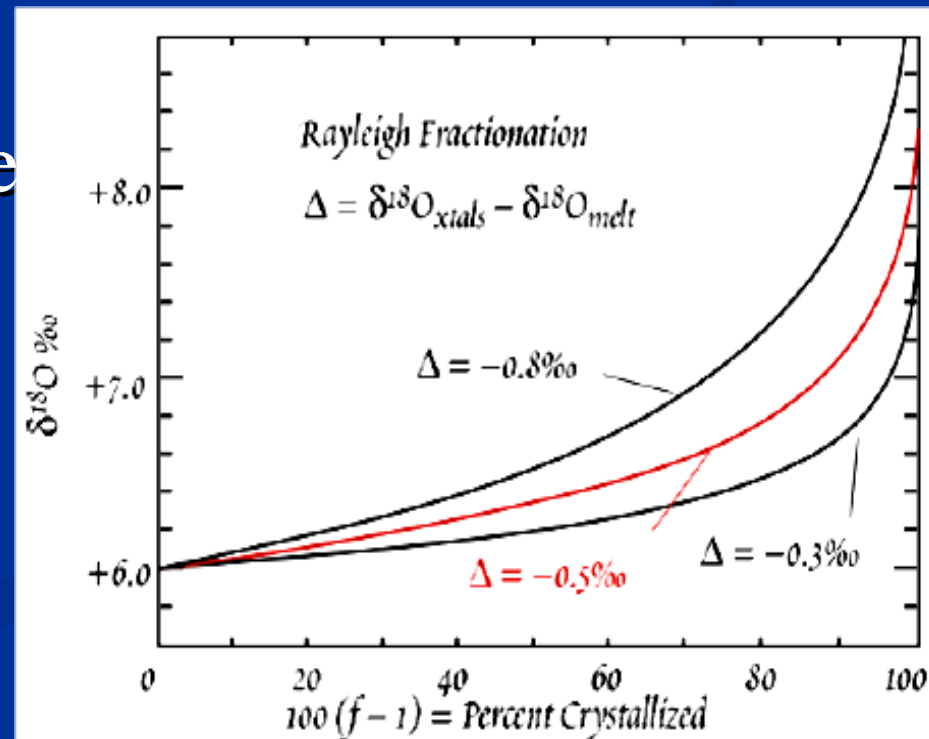
Stabilni izotopi in kristalizacija magme

- Ocena iz malo verjetnega primera ravnotežne kristalizacije, ko izotopsko razmerje ostaja enako kot v prvotni (začetni) magmi.
- Za silikate α verjetno ne bo nižji od 0,998, kar pomeni

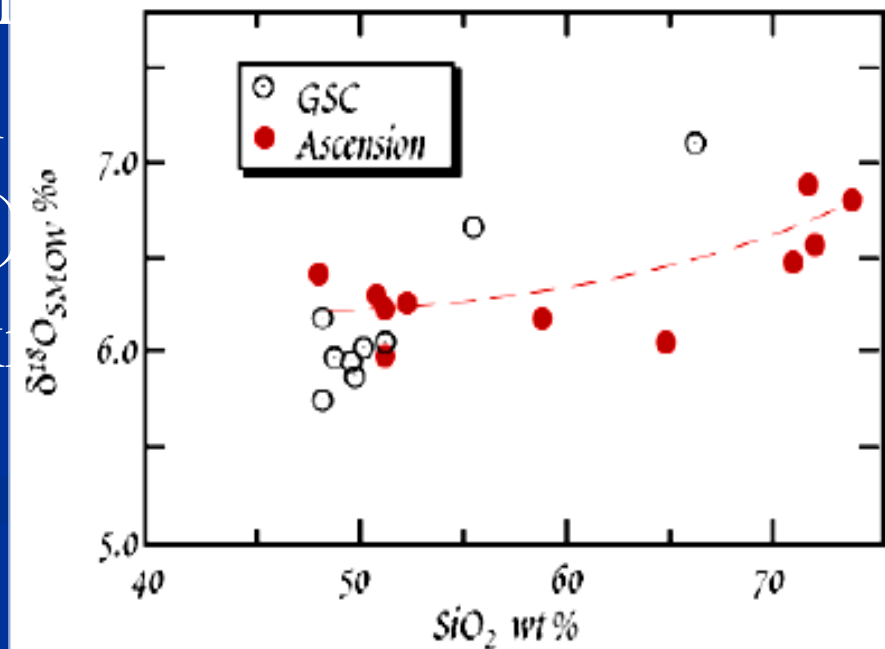
$$\Delta = \delta^{18}\text{O}_{\text{kristali}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{talina}} > -2.$$

- Tudi po 99% kristalizacije se bo izotopsko razmerje v talini spremenilo le za 1 ‰.

$$\Delta = 1000(f^{\alpha-1} - 1)$$



- Dejansko se bo med kristalizacijo Δ bolj spremenil zaradi:
 - Spreminjanja temperature.
 - Spreminjanj mineralov, ki kristalizirajo.
 - Spreminjanja sestave taline.
- Δ bo z napredujočo kristalizacijo zato naraščal.
- Največjo izotopsko frakcionacijo zato pričakujemo pri ne-silikatih (magnetit) in talinah, ki kristalizirajo pri nizkih temperaturah (riolit) najmanjšo pa pri talinah, ki kristalizirajo pri visokih temperaturah (bazalt).



Frakcionirana kristalizacija in asimilacija

- Izotopska razmerja kisika v talin, ki so nastale v plašču je dokaj enotna ($5,6\text{‰} \pm 1\text{‰}$) in načeloma različna od kamnin, ki so se uravnotežile z vodo na Zemljinem površju.
- Kisikovi izotopi so zato primerni za prepoznavnje in proučevanje asimilacije.
- Problem je najmanj tri-komponenten: okolna kamnina – magma – minerali, ki kristalizirajo iz magme.
- Magma ni skoraj nikoli pregreta, zato vsa toplota, potrebna asimilacijo in taljenje okolnih kamnin izvira le iz latentne toplote kristalizacije magme.

- Za segretje kamnine od 150 na 1150 °C potrebujemo 1000 J/g in za nadaljne taljenje še dodatnih 300 J/g.
- Če je latentna kristalizacijska toplota 400 J/g, mora kristalizirati 3,25 g magme, da se stali 1 g prikamnine.
- Spremembo izotopske sestave med AFC podaja

$$\delta_m - \delta_0 = ([\delta_a - \delta_0] - \Delta * R) \{1 - f^{1/(R-1)}\}$$

R razmerje med kristalizirano in asimilirano maso

Δ razlika v izotopskem razmerju med kristali in magmo ($\delta_{\text{kristal}} - \delta_{\text{magma}}$)

f delež preostale taline

δ_m $\delta^{18}\text{O}$ v magmi

δ_0 začetna vrednost $\delta^{18}\text{O}$ v magmi

- Še bolj učinkovito je kombinirati razmerja stabilnih in radioaktivnih izotopov.

