

Uporaba stabilnih izotopov dušika v geokemiji

(Geokemija za geologe)

asist. Petra Žvab, uni. dipl. ing. geol.

Kaj so izotopi?

- ❖ IZOTOP (grško iso = enak, topos = kraj) – isto mesto v periodnem sistemu
- ❖ So atomi istega kemijskega elementa, ki se **razlikujejo po masi** “A” (masno število), v jedru imajo enako število protonov “Z” (vrstno število) in različno število nevtronov “N”



X = element

A = število nukleonov v jedru, masno število (N+Z)

Z = število protonov v jedru, atomsko / vrstno število

N = število nevtronov

- ❖ Označujemo s simboli elementov, ki jim dodamo masno in atomsto/vrstno številko ali ${}^{15}\text{N}$ ali $\delta^{15}\text{N}$

Kakšne izotope poznamo?

NESTABILNI ali RADIOAKTIVNI izotopi (več kot 1200)

- ❖ razpadejo z enim od jedrskih razpadov
- ❖ razpadejo različno hitro, točno določena hitrost = razpolovni čas (^{222}Rn $\tau_{1/2} = 3,825$ dni)
- ❖ Tritij ($T=^3\text{H}$), helij (^3He), berilij (^{10}Be), radiogeni ogljik (^{14}C), klor (^{36}Cl), kalij/argon ($^{40}\text{K} / ^{40}\text{Ar}$), stroncij/rubidij ($^{87}\text{Sr} / ^{87}\text{Rb}$), uran (^{238}U , ^{235}U), torij (^{232}Th), radon (^{222}Rn), radiogeni svinec (^{206}Pb), cezij (^{142}Cs), neodim (^{144}Nd), samarij (^{147}Sm)
- ❖ Uporaba; določanje absolutne starosti – poznamo hitrost razpada in koncentracijo nekega izotopa (K/Ar metoda)

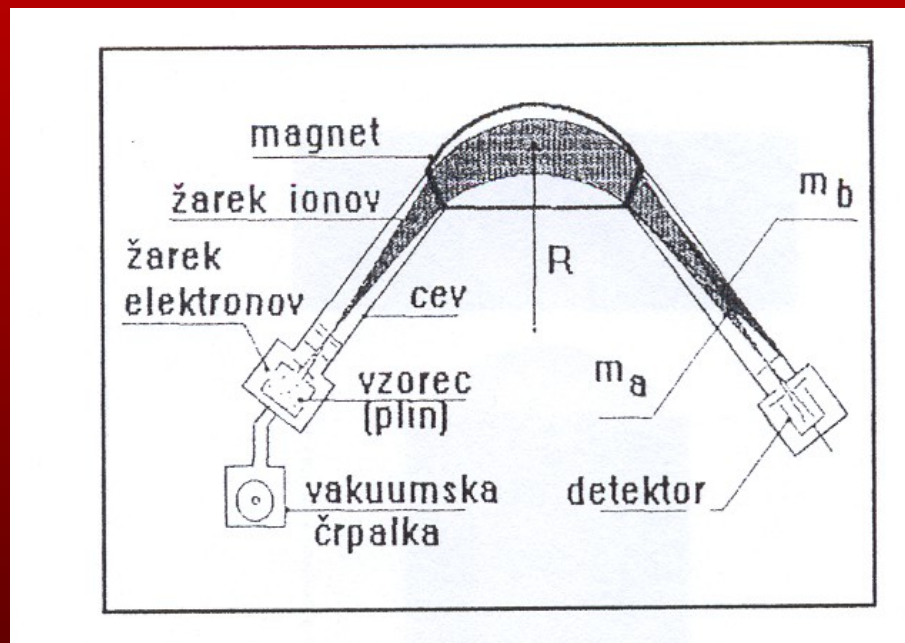
Kakšne izotope poznamo?

STABILNI izotopi (več kot 300)

- ❖ ne razpadejo, izotopska sestava se vseeno spreminja
- ❖ Zaradi razlike v masah imajo različne kemijske in fizikalne lastnosti – izotopski efekti (termodinamski, kinetični, difuzijski, kristalizacija, evaporacijsko-kondenzacijski)
- ❖ Vodik; ^1H , $^2\text{H} = \text{D}$, $^3\text{H} = \text{T}$
- ❖ Ogljik; ^{12}C , ^{13}C , ^{14}C
- ❖ Dušik; ^{14}N , ^{15}N
- ❖ Kisik; ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O
- ❖ Žveplo; ^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S

Izotopska sestava!

- ❖ Izotopsko sestavo (razmerje stabilnih izotopov) merimo z masnim spektrometrom
- ❖ Merimo maso atomov, molekul in ugotavljamo delež posameznega izotopa v kemijski spojini
- ❖ Spojino ioniziramo, pozitivne ione glede na maso ločimo v magnetnem polju
- ❖ Iz velikosti signalov dobimo absolutne vrednosti, absolutno razmerje, natančnost 0,5‰
- ❖ Relativne izotopske meritve proti standardu z natančnostjo 0,1‰
- ❖ + vrednosti = več težjega izotopa, - vrednosti = več lažjega izotopa



Izotopska sestava!

- ❖ Izotopsko sestavo (razmerje med deležem težjega in lažjega izotopa) v spojini izražamo z vrednostjo δ , ki predstavlja relativno razliko izotopske sestave raziskovanega vzorca (vz) glede na izbrani standard (st), izražamo jo v promilih (‰) – odstopanja od standardne vrednosti

$$\delta X = (R_{vz} - R_{st} / R_{st}) \times 1000$$

X = težji izotop elementa (^{15}N)

R = razmerje med težjim in lažjim izotopom v vzorcu in standardu ($^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$)

Mednarodni standardi;

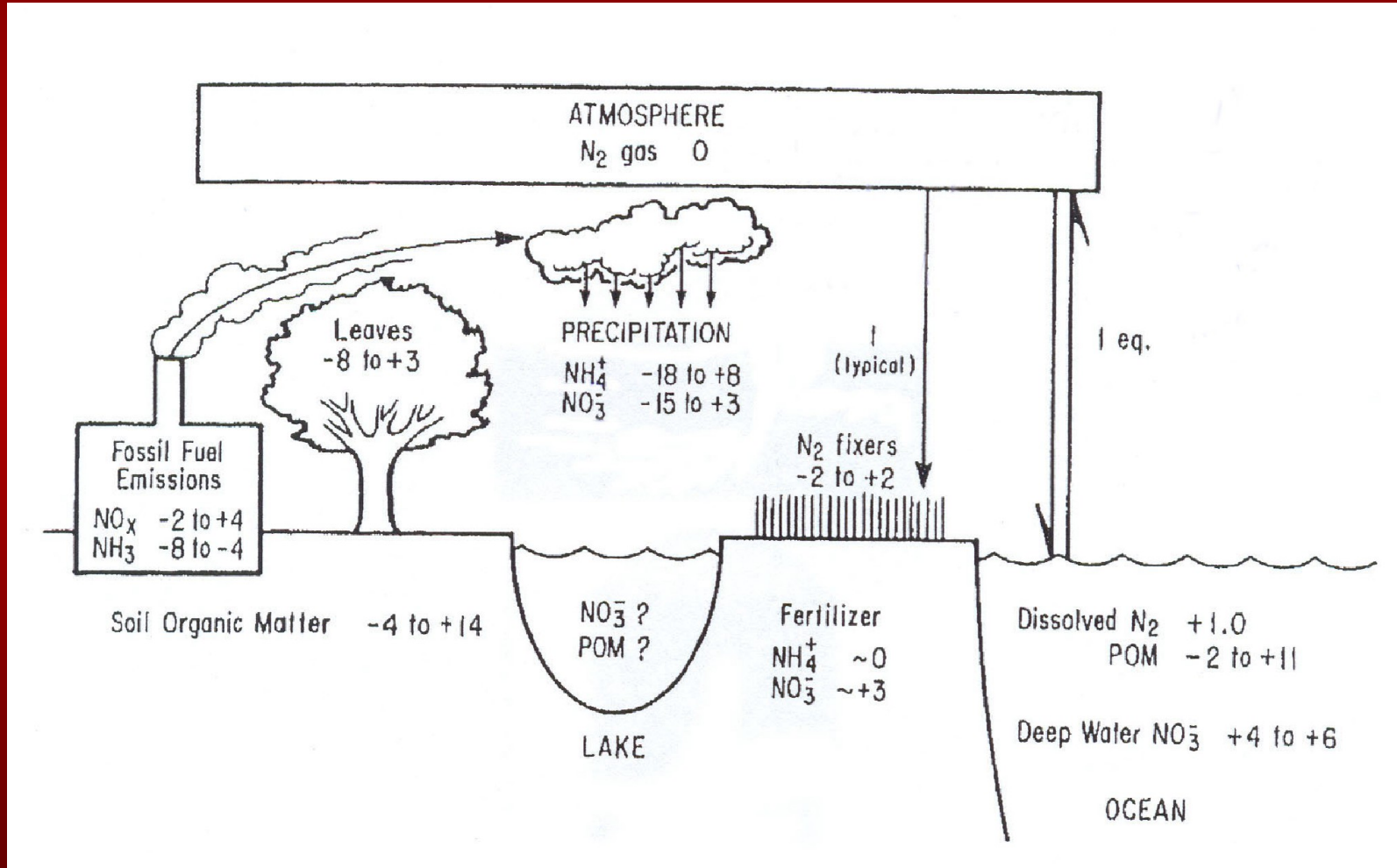
- ❖ Določa Mednarodna agencija za atomsko energijo (IAEA) na Dunaju in Nacionalni inštitut za standarde in tehnologijo (NIST)
- ❖ Izotopska razmerja čimbolj podobna povprečni razširjenosti določenega izotopa v naravi
- ❖ Za dušik privzet zračni dušik (AIR)

Stabilni izotopi dušika!

- ❖ ^{14}N – mineralni oz. anorganski vir (anorganske spojine okoli 0‰)
- ❖ ^{15}N – organski vir (organske spojine -15 do +20‰)
- ❖ Organska snov živalskega izvora bogatejša s težjim izotopom ^{15}N
- ❖ Organska snov v rastlinah osiromašena z ^{15}N
- ❖ Molekula dušika iz dveh atomov, ki jo povezuje močna trojna kovalentna vez (zelo stabilna)
- ❖ Osnovni rezervoar dušika N_2 je atmosfera, kjer ima stalno izotopsko sestavo – mednarodni standard
- ❖ Atmosfera in oceani 99%, ostalo spojine z ogljikom, kisikom, vodikom – organizmi (ena izmed najpomembnejših prvin v tkivih organizmov)

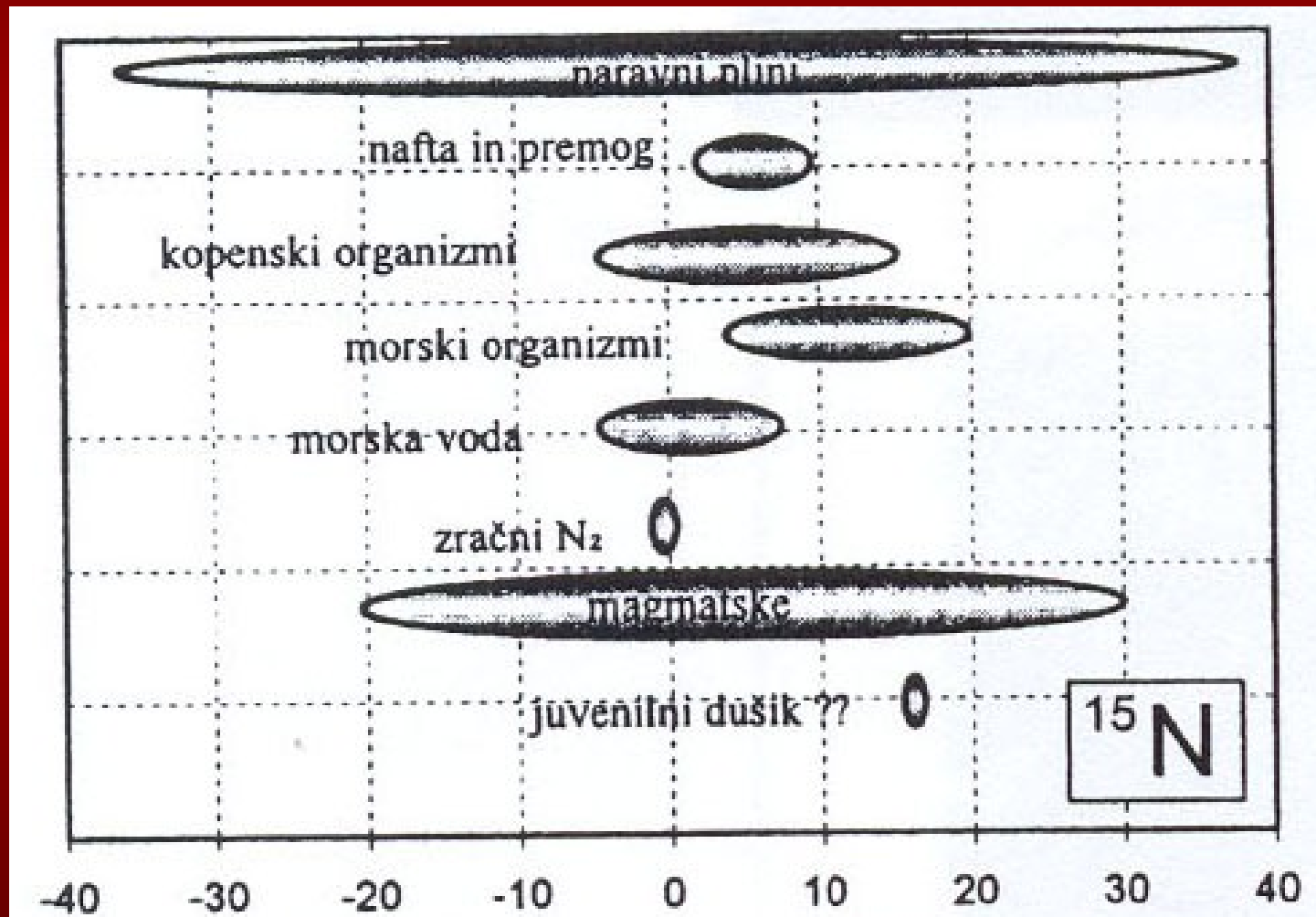
Stabilni izotopi dušika!

- ❖ Dušikov cikel; Izotopska sestava v različnih ekosistemih (Peterson & Fry, 1987). Hidrosfera, atmosfera (> 75%), litosfera.



Stabilni izotopi dušika!

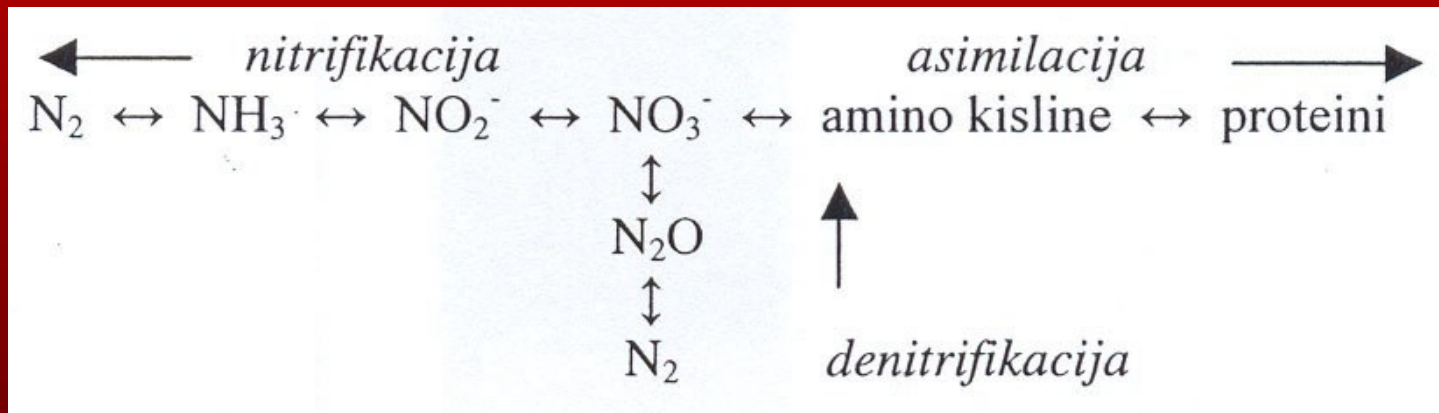
- ❖ Pomembnejši rezervoarji dušika (Hoefs, 1987, 1997)



Stabilni izotopi dušika!

Dušikov cikel

- ❖ Prosti dušik v atmosferi reagira zelo počasi in večini živih organizmov ni dostopen. Ti vgrajujejo dušik preko dušikovih gnojil in mikroorganizmov.
- ❖ Pretrganje močne trojne kovalentne vezi (950 kJ mol^{-1})
- ❖ Dušikov cikel preko mikroorganizmov
- ❖ Nitrifikacija (aerobno okolje, amoniak, bakterije, oksidacija)
- ❖ Denitrifikacija (anaerobno okolje, nitrat, anaerobne bakterije, redukcija)

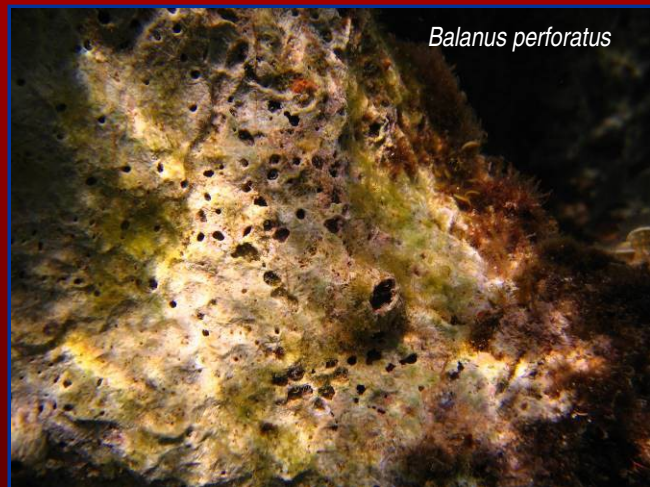


Uporaba – morska okolja!

- ❖ Sledenje komunalnih in industrijskih odpadkov, odpadnim vodam, živalskim fekalijam – razlika med naravnim in antropogenim virom nitrata, vir organske snovi
- ❖ Nizke vrednosti posledica onesnaževanja z dušikom iz mineralnih gnojil (knojenje kmetijskih površin)
- ❖ Visoke vrednosti posledica netretiranih komunalnih in fekalnih odpadkov
- ❖ Ugotavljanje onesnaženja marikulturnih dejavnosti (hrana, fekalije), vpliv na okoljni ekosistem
- ❖ Glavni viri hrane v prehranjevalni verigi sladkovodnih in morskih ekosistemov

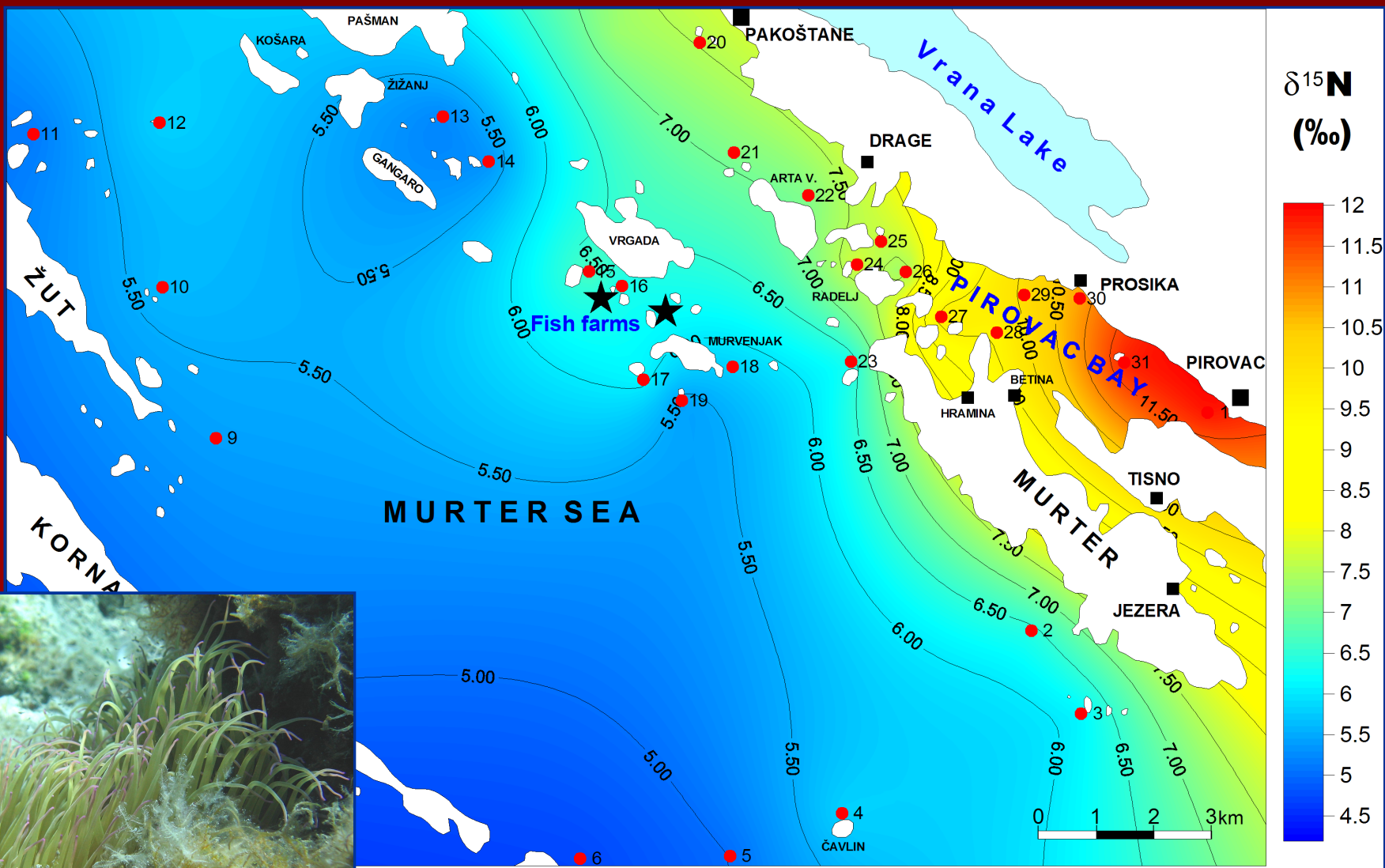
Uporaba

- ❖ Da bi ugotovili najprimernejše organizme za sledenje antropogenih onesnaževalcev (ribje farme, komunalne in industrijske odplake) vzorčujemo in izotopsko analiziramo različne morske organizme (planktonske združbe, meiofavna, bentoški organizmi) ter druge izpostavljene segmente okolja (sediment, partikularna snov, voda)



Uporaba

❖ Geokemične karte



Uporaba!

- ❖ S stabilnimi izotopi lahko ugotavljamo način in vire prehranjevanja v morskih ekosistemih
- ❖ Izotopska sestava dušika v živalih odraža izotopsko sestavo dušika v njihovi prehrani (navadno bolj pozitivna kot hrana)
- ❖ S pomočjo stabilnega izotopa dušika ($\delta^{15}\text{N}$) poiščemo povezave med posameznimi organizmi in njihovimi prehranjevalnimi navadami pozicijo v prehranjevalni verigi

- ❖ Različne vrste, ki konzumirajo enako hrano, imajo navadno različne $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti
- ❖ !!! $\delta^{15}\text{N}$ vrednosti lahko tudi posledica neobičajnih virov prehranjevanja in antropogenih vplivov na morske ekosisteme (komunalne, industrijske odplake, marikultura)

Uporaba



POM



plankton



školjke



spužve



ježki



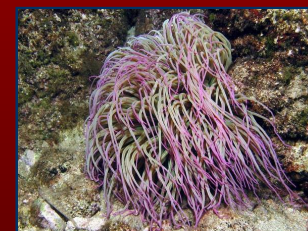
ribe



raki



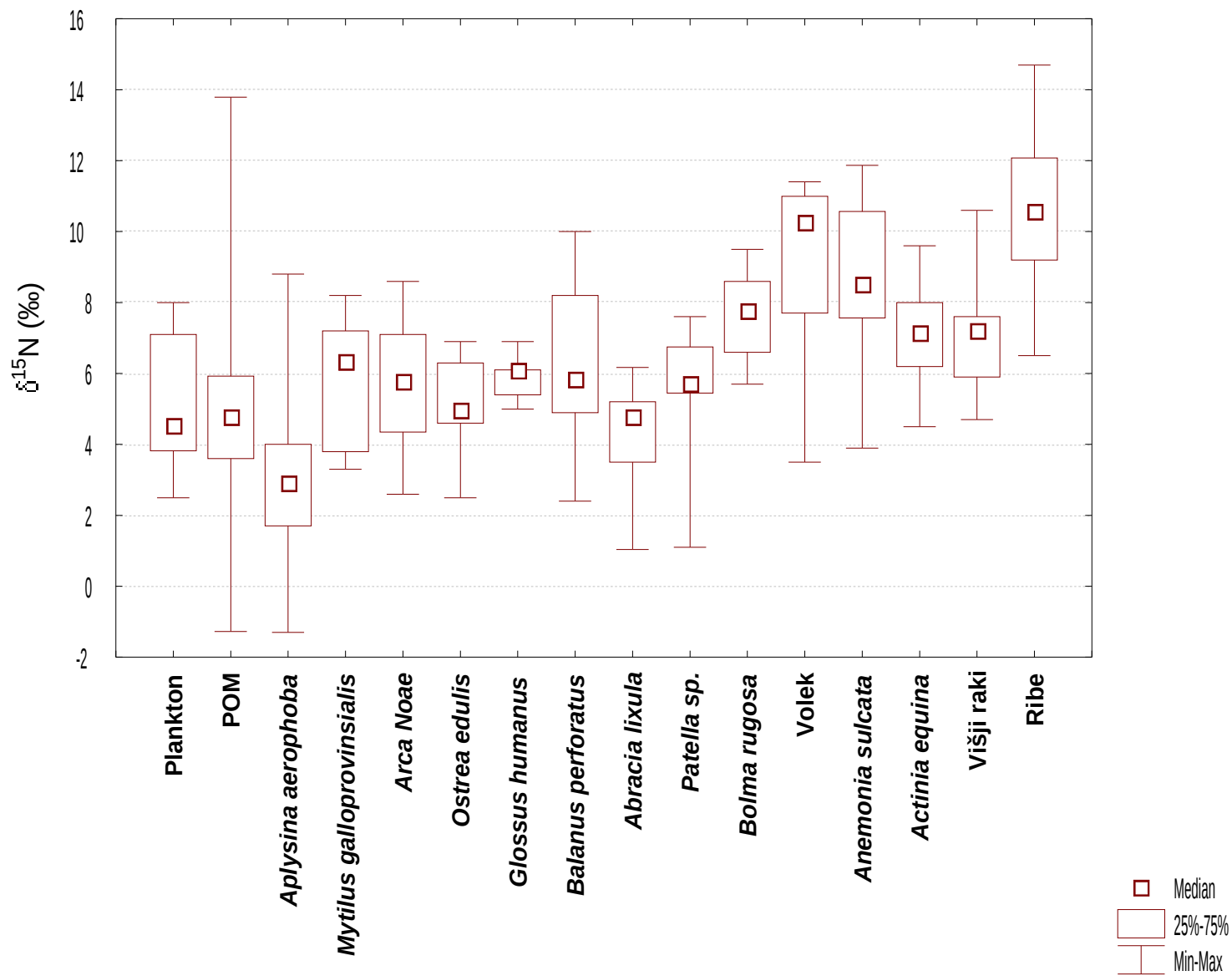
morske
vetrnice



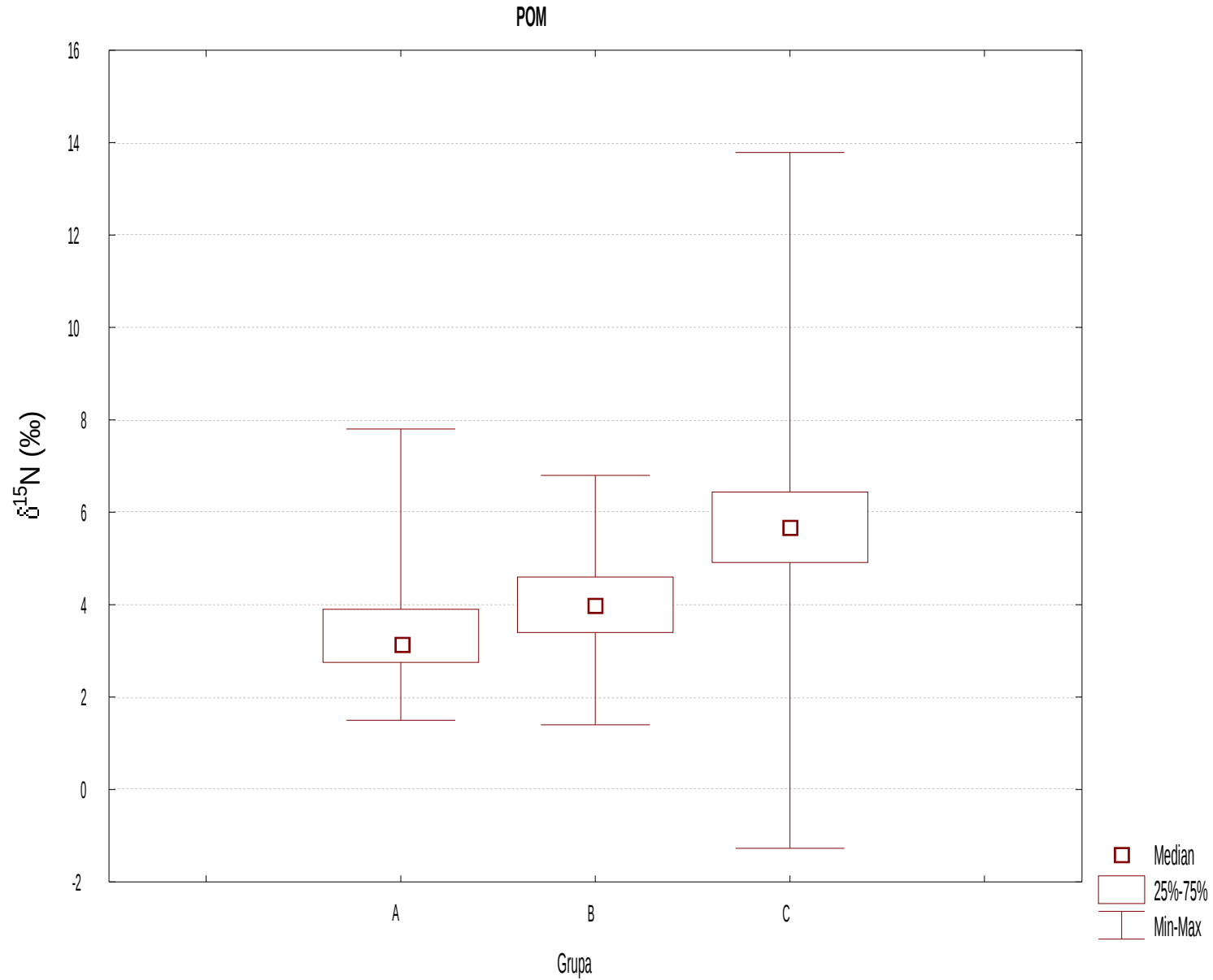
polži



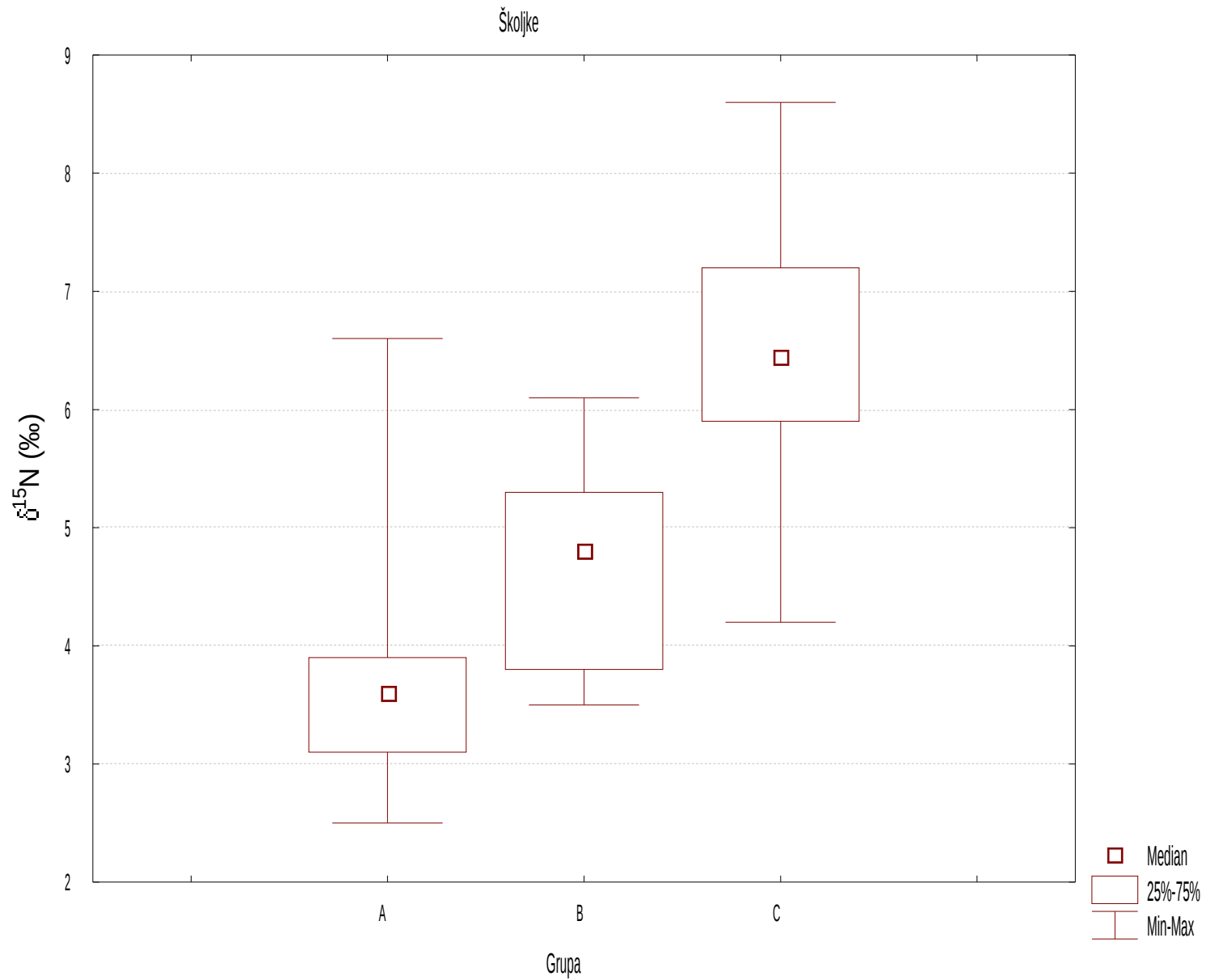
Uporaba!



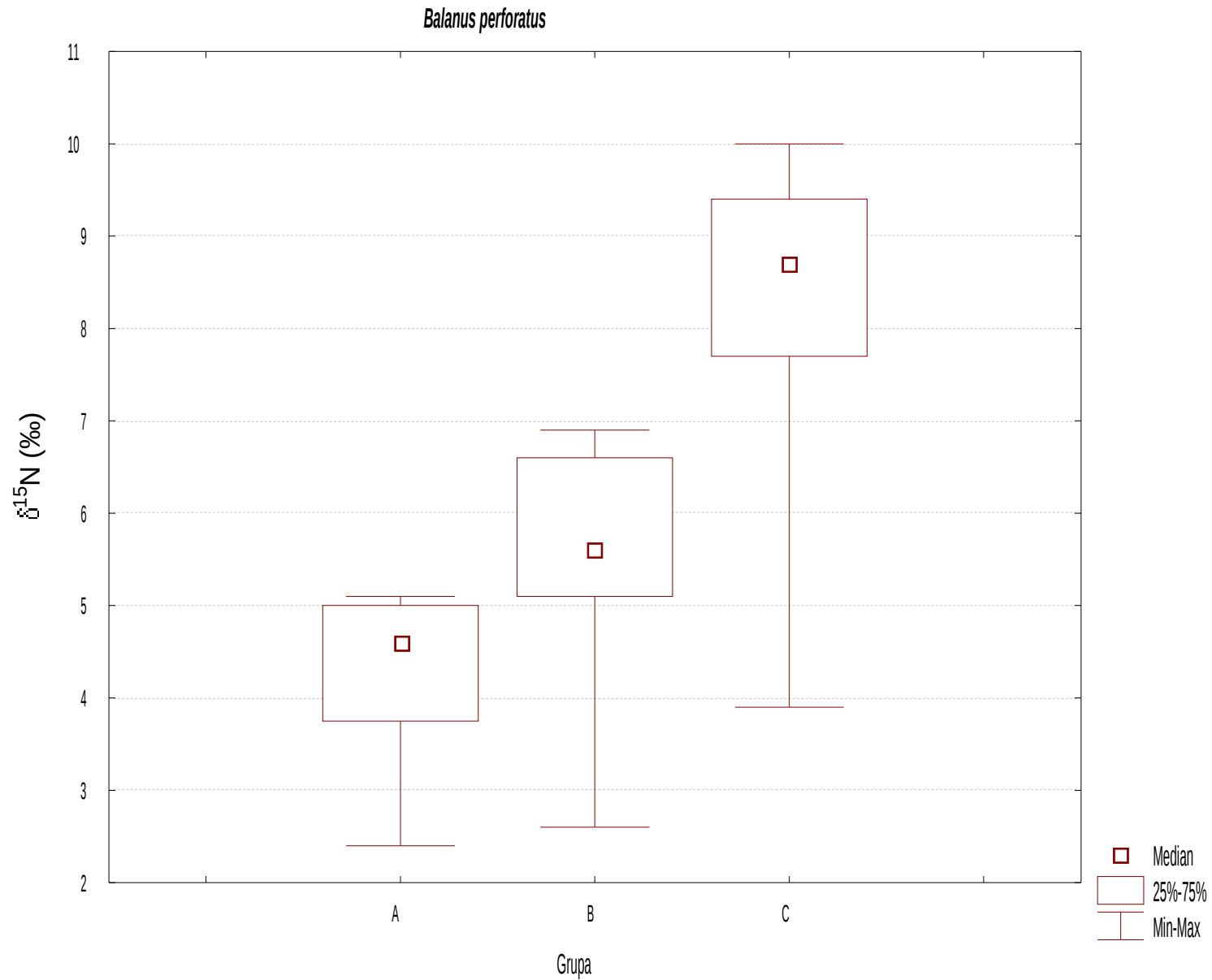
Uporaba!



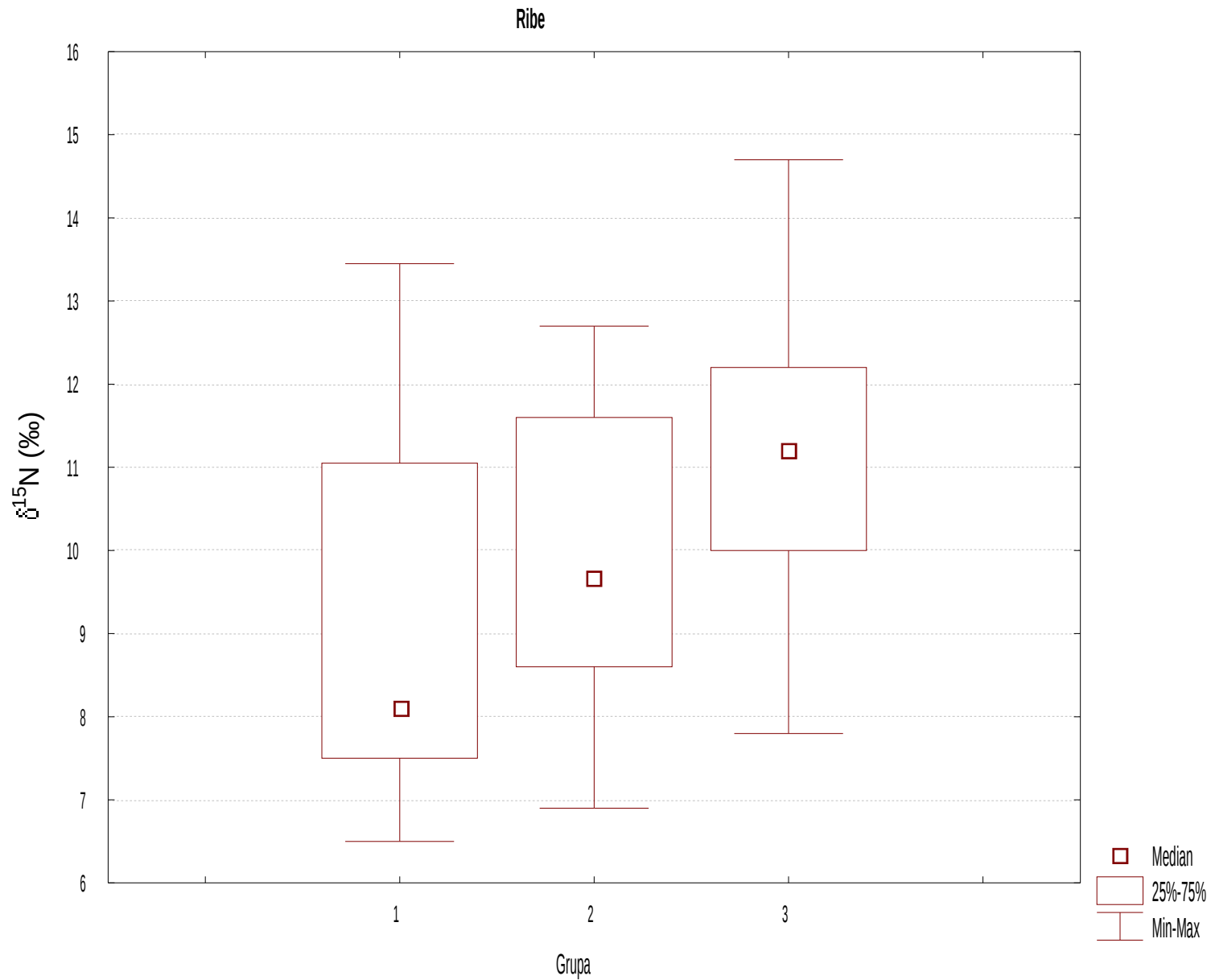
Uporaba!



Uporaba!



Uporaba!



Hvala za pozornost