

Kvantitativna i izotopna geokemija (3)

Što se sve može "pročitati" iz izotopa?

Osnove nuklearne terminologije

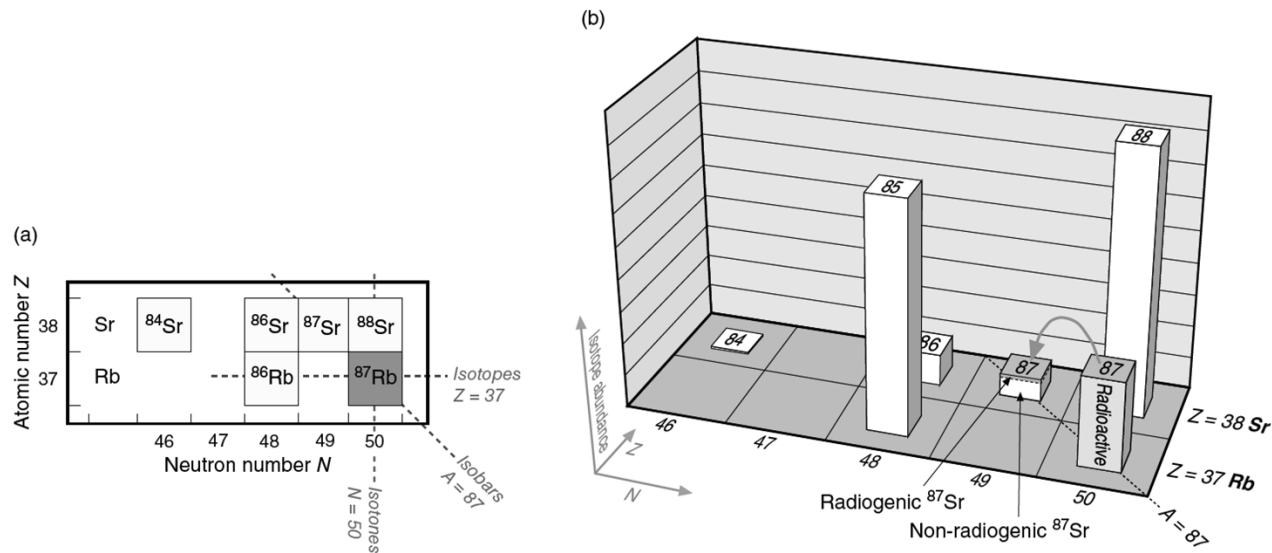
Masa, energija i energija vezanja

Dijagram nuklida i tipovi radioaktivnog raspada

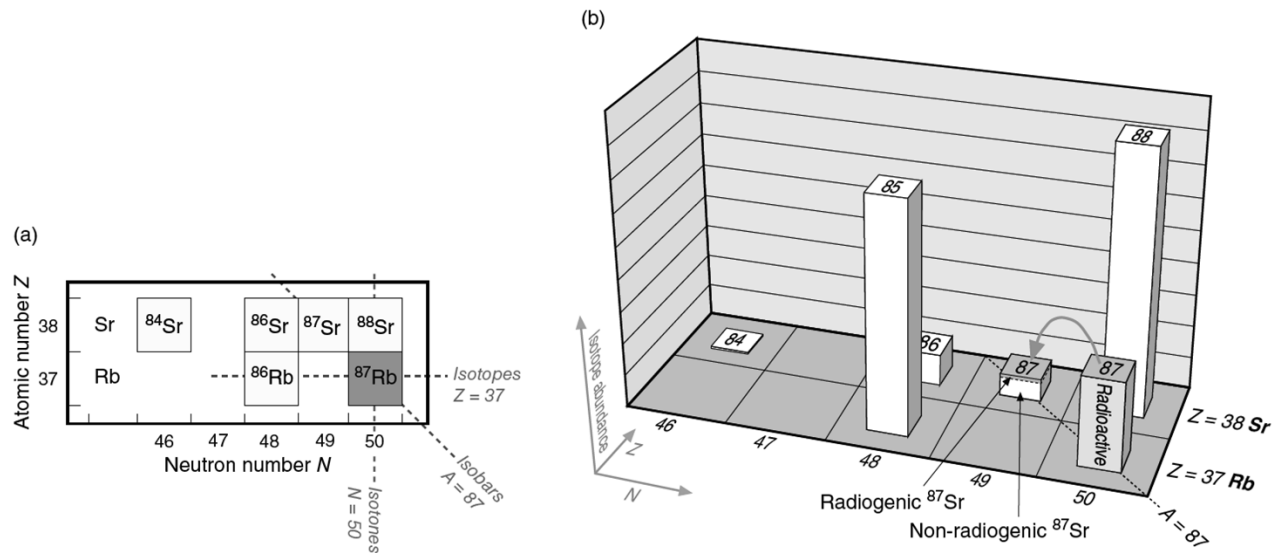
Izotopni sustavi

Uvod

- gotovo svi elementi – sastoje se od više od jednog izotopa
- za točno određeni **atomski broj** koji određuje o kojem se elementu radi (= broj protona u jezgri) postoji u prirodi jezgra s dvije ili više **alternativnih** vrijednosti za **broj neutrona N = izotop**
- ime: od grč. *isos* = isti, *topos* = mjesto = "na istome mjestu" (u periodnom sustavu)
- jedan od dobrih i poznatijih primjera: elementi u tragovima Rb i Sr



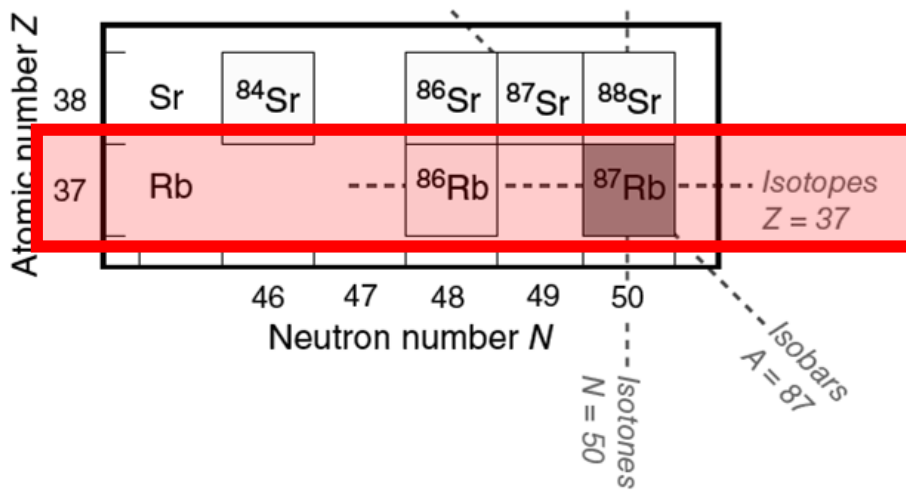
- svaki kvadratić predstavlja jedan prirodni izotop:
- prirodni rubidij – 2 izotopa: stabilni ^{85}Rb ($Z=37$, $N=48$, $A=85$) i radioaktivni ^{87}Rb ($Z=37$, $N=50$, $A=87$)
 - izotop ^{85}Rb – više zastupljen u prirodi od ^{87}Rb
 - ^{87}Rb polako se raspada na ^{87}Sr → vrijeme poluraspada je dugo, tako da je nešto ^{87}Rb još uvijek prisutno na Zemlji, kao zaostatak iz vremena nastanka težih elemenata prije nastanka samog Sunčevog sustava



- prirodni stroncij = 4 izotopa: ^{84}Sr , ^{86}Sr , ^{87}Sr i ^{88}Sr – svi su stabilni; ^{88}Sr – najzastupljeniji
 - iako je ^{87}Sr stabilan izotop, njegova količina se mijenja s vremenom → povećava se jer je on produkt raspada ^{87}Rb
- **svi** izotopi nekog elementa = **ista elektronska konfiguracija** i načelno svi imaju **ista kemijska svojstva** → njihove relativne količine u Z. materijalima variraju malo, ali mjerljivo
- proučavanje tih varijacija daje obilje informacija o okolišima i procesima

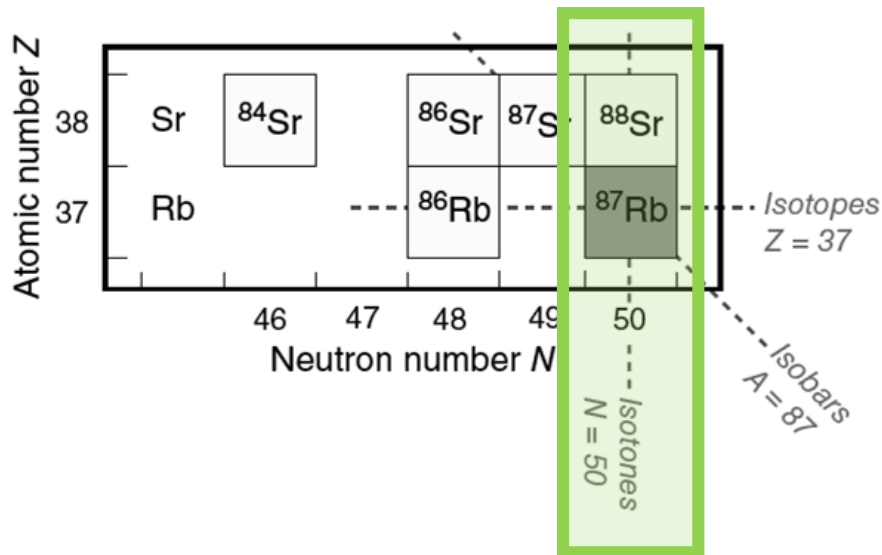
Osnove nuklearne terminologije

- **nuklid** = tvar koja se sastoji od atoma s točno određenim vrijednostima Z i N
 - npr. specifični izotop specifičnog elementa
- tri termina se koriste za opisivanje **skupina nuklida** koji imaju **zajednička** svojstva:



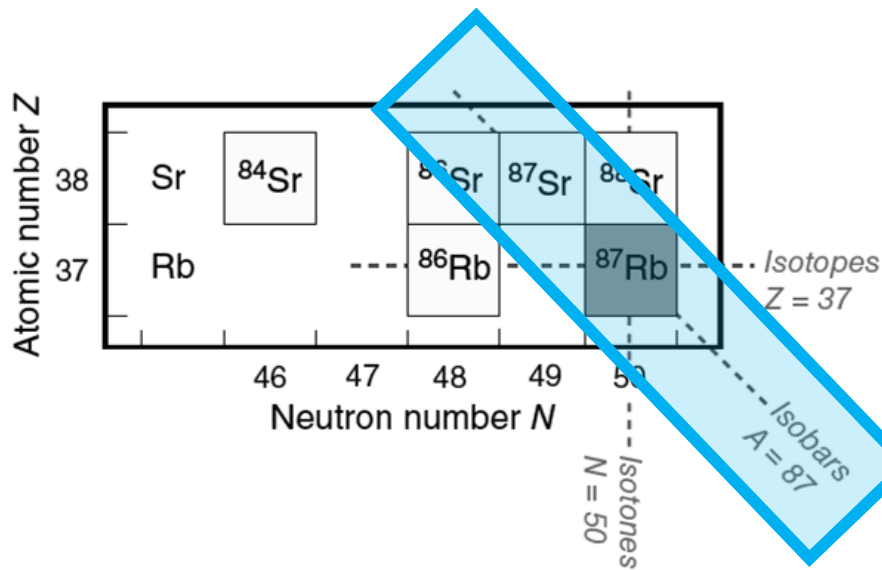
- **izotopi** = nuklidi koji imaju isti Z tj. isti broj **protona** u jezgri
 - u dijagramu nuklida formiraju **horizontalni redak**

- nuklid = tvar koja se sastoji od atoma s točno određenim vrijednostima Z i N
 - npr. specifični izotop specifičnog elementa
- tri termina se koriste za opisivanje skupina nuklida koji imaju zajednička svojstva:



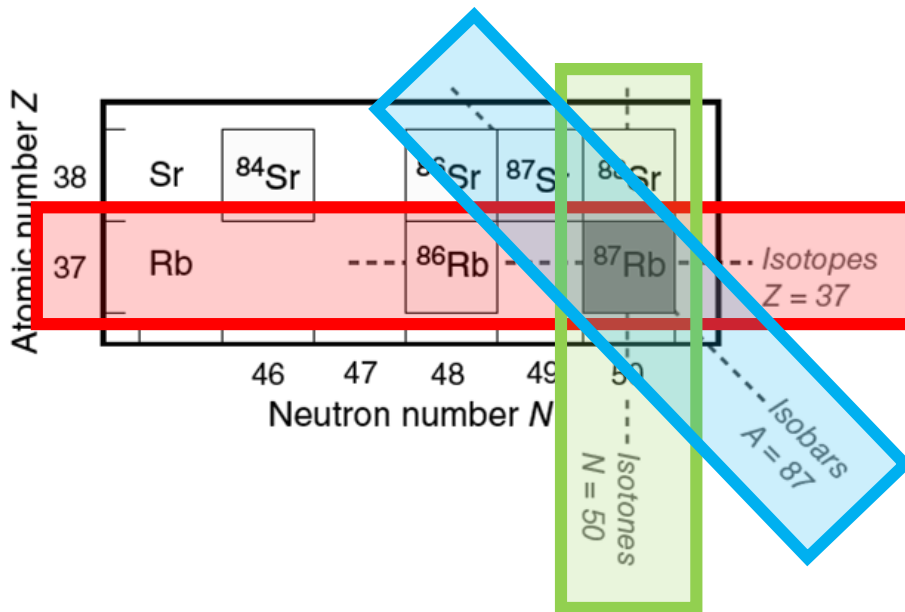
- izotopi
- **izotoni** = nuklidi koji imaju isti N odnosno isti broj **neutrons**
 - u dijagramu nuklida tvore **vertikalne stupce**
 - radi se o **različitim elementima!**

- nuklid = tvar koja se sastoji od atoma s točno određenim vrijednostima Z i N
 - npr. specifični izotop specifičnog elementa
- tri termina se koriste za opisivanje skupina nuklida koji imaju zajednička svojstva:



- izotopi
- izotoni
- **izobari** – nuklidi s istim vrijednostima **A** ili masenog broja
 - u dijagramu nuklida čine **dijagonale**
 - radi se o nuklidima **različitih elemenata s istim masenim brojem**

- nuklid = tvar koja se sastoji od atoma s točno određenim vrijednostima Z i N
 - npr. specifični izotop specifičnog elementa
- tri termina se koriste za opisivanje skupina nuklida koji imaju zajednička svojstva:



- **izotopi**, **izotoni**, **izobari**
- zaključak:
- sve se svodi na **varijaciju broja protona i neutrona** odnosno na jezgru
- stabilnost jezgri → nuklearna fizika → **energija!**

Masa, energija i energija vezanja

- atomske jezgre – prilično malene, ali čine gotovo ukupnu masu atoma
- izražavanje mase: najčešće kao (unificirana) **atomska jedinica mase**
 - oznake: **amu** (engl. literatura), u (uobičajeno kod nas)
 - definicija: 1/12 mase izotopa ugljika ^{12}C ; **1 amu (1 u) = 1.66053×10^{-24} g**
- masa atoma izražena u unificiranim atomskim jedinicama mase = približno jednaka vrijednosti A za taj element
- spektrometrija masa – precizno mjerenje mase izotopa $M(A, Z)$

- mase **nukleona** (protona i neutrona) i elektrona:
 - $M_p = 1.007\ 282\ 6$ amu
 - $M_n = 1.008\ 671\ 3$ amu
 - $M_e = 0.000\ 548\ 58$ amu
 - masa svakog nukleona je za oko 2×10^3 veća od mase elektrona!

- **!! mase izotopa** redovito su **manje** od **sume** masa čestica od kojih se sastoji svaki pojedini nuklid!!
- matematički: $M(A, Z) < [Z \times M_p + (A-Z) \times M_n + Z \times M_e]$

$$[Z \times M_p + (A-Z) \times M_n + Z \times M_e] - M(A, Z) = \Delta M$$

- napomena: izmjerena masa izotopa uključuje masu elektrona, tako da ju je potrebno uključiti u izračun teorijske sume masa pojedinih subatomske čestice (može se dogoditi da je navedena i samo masa jezgre – tada se u izračunu koriste samo mase nukleona)
- slijedi da je ΔM = razlika u masi jezgre!
- **ΔM = defekt mase!!**
- objašnjenje defekta mase = dio mase nukleona pretvoren je u **energiju vezanja** koja jezgru drži na okupu!

- **energija vezanja (E_B)** – računa se temeljem Einsteinove relacije, primijenjene na ovaj naš slučaj:

$$E_B = \Delta M c^2$$

ΔM - defekt mase

c - brzina svjetlosti ($2.998 \times 10^{10} \text{ cms}^{-1}$)

- da bismo mogli provoditi ovakve izračune, trebamo postaviti odnos između atomske jedinice mase i energije
 - osnovna jedinica energije – erg
 - međutim, količina energije koja se oslobađa nuklearnom reakcijom u koju je uključen samo jedan atom čini maleni dio erga → iz tog razloga se kao jedinica koristi **elektronvolt (eV)**
- eV = kinetička energija jednog elektrona ubrzanog u vakuumu razlikom potencijala (naponom) od 1 V
 - $1 \text{ eV} = 1,60219 \times 10^{-12} \text{ erg} = 1,60219 \times 10^{-19} \text{ J}$
 - $1 \text{ MeV} = 10^6 \text{ eV}$
- slijedi: **1 atomska jedinica mase** – ekvivalentna vrijednosti od **931.6 MeV**

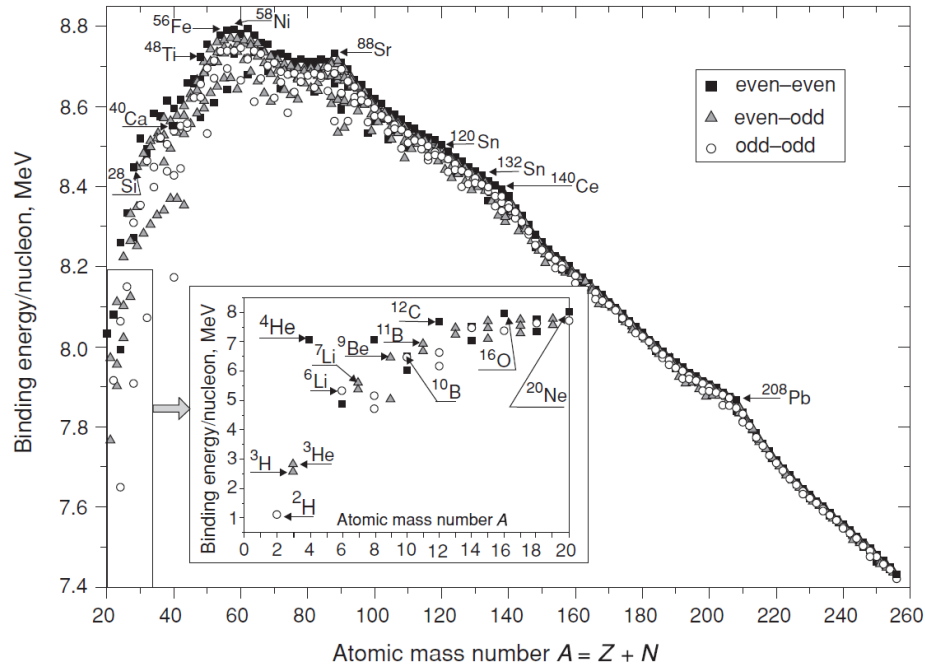
- sada se na temelju defekta mase i poznatog odnosa energije i amu može pojednostavniti formula za izračun **energije vezanja**:

$$E_B = \Delta M \times 931.6 \text{ [MeV]}$$

- **energije vezanja po nukleonu** (neki koriste oznaku ε) - energija vezanja dijeli se masenim brojem izotopa:

$$\varepsilon = E_B/A = (\Delta M \times 931.6)/A \text{ [MeV/nukleon]}$$

Veza između energije vezanja i atomske mase



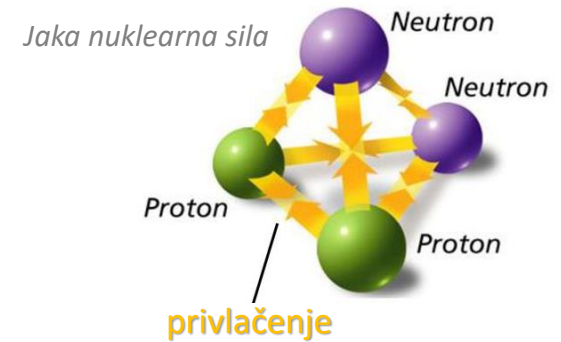
Prikaz ovisnosti energije vezivanja po nukleonu i masenog broja atoma, ključnih karakteristika jezgre koje kontroliraju njihov nastanak, zastupljenost i stabilnost.

- energija vezanja po nukleonu – strmi porast s atomskom masom kod malih masenih brojeva
- za elemente oko Fe ($A \sim 50-60$) približava se vrijednosti $\approx 8.8 \text{ MeV/nukleon}$ zatim slijedi blagi pad do 7.4 MeV/nukleon za teže jezgre, do $A=209$
- $A=209$ - najteži stabilni izotop, ${}^{209}\text{Bi}$

- uzrok ovakvog trenda: međudjelovanje sila u jezgri
- privlačne sile vs. odbojne sile

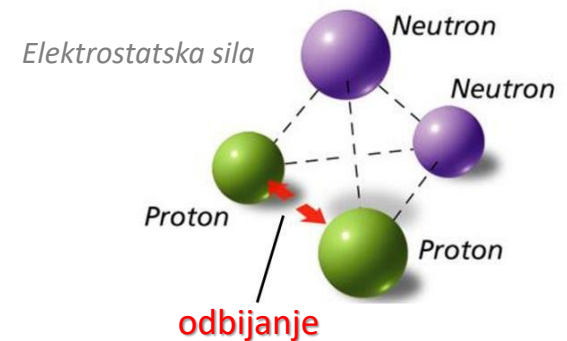
- **jaka nuklearna sila**

- drži jezgru na okupu, djeluje na vrlo **kratkim** udaljenostima
- ne dolazi do interakcije jednog nukleona s ostalim nukleonima unutar jezgre, posebno kada A postane relativno velik, oko 60



- **elektrostatska sila**

- **odbojne** sile između protona - tzv. Coulombovo odbijanje
- djeluju na **većim** udaljenostima i njihova vrijednost se povećava sa povećanjem ukupnog naboja jezgre



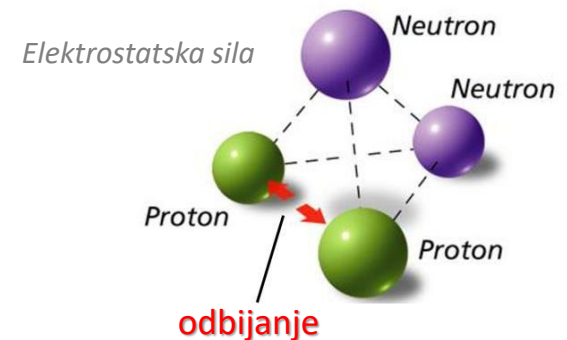
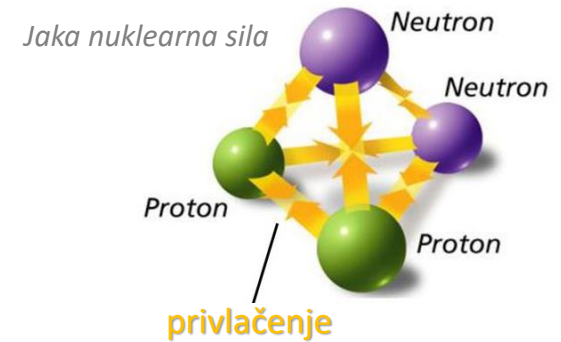
- da bi jezgra bila **stabilna** → Coulombovo odbijanje između protona mora biti manje od privlačne sile među nukleonima

- primjeri:

- ${}^4\text{He}$ jezgra – Coulombovo odbijanje = 1 MeV, energija vezanja po nukleonu = 7 MeV/nukleon
- ${}^{200}\text{Hg}$ jezgra – Coulombovo odbijanje = 5 MeV, energija vezanja po nukleonu = isto oko 5 MeV

- podsjetnik:

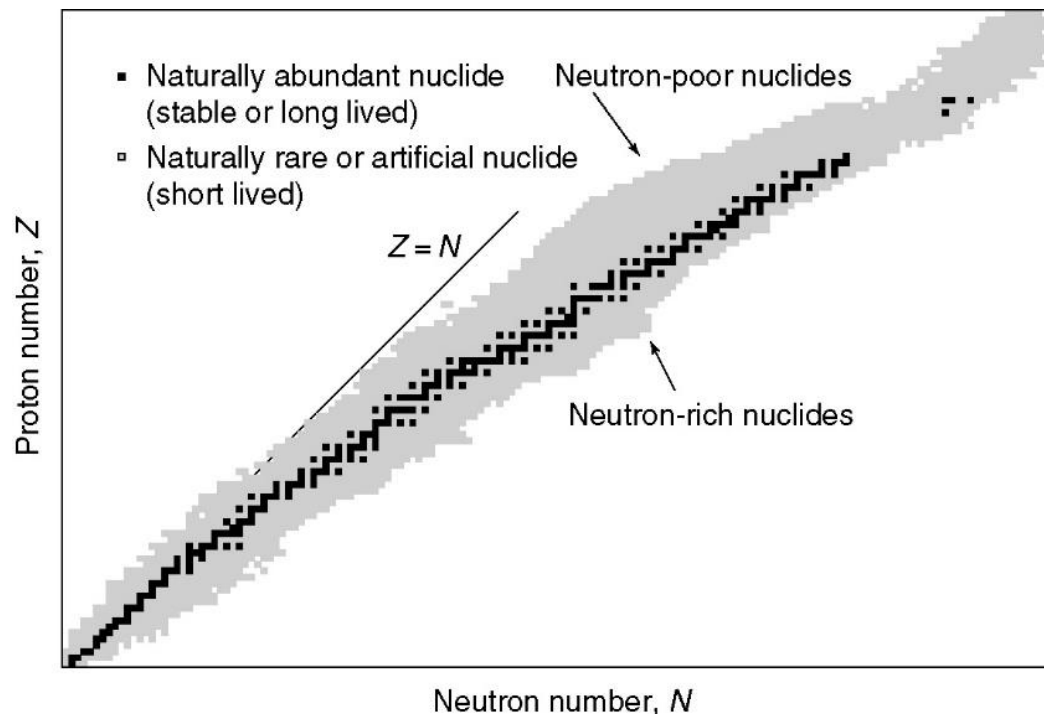
- kod nukleosinteze smo spominjali da prilikom nastanka jezgara s $A \sim 60$ (elementi oko Fe) dolazi do oslobađanja energije, dok kod nastanka jezgri s $A > 60$ treba uložiti dodatnu energiju!



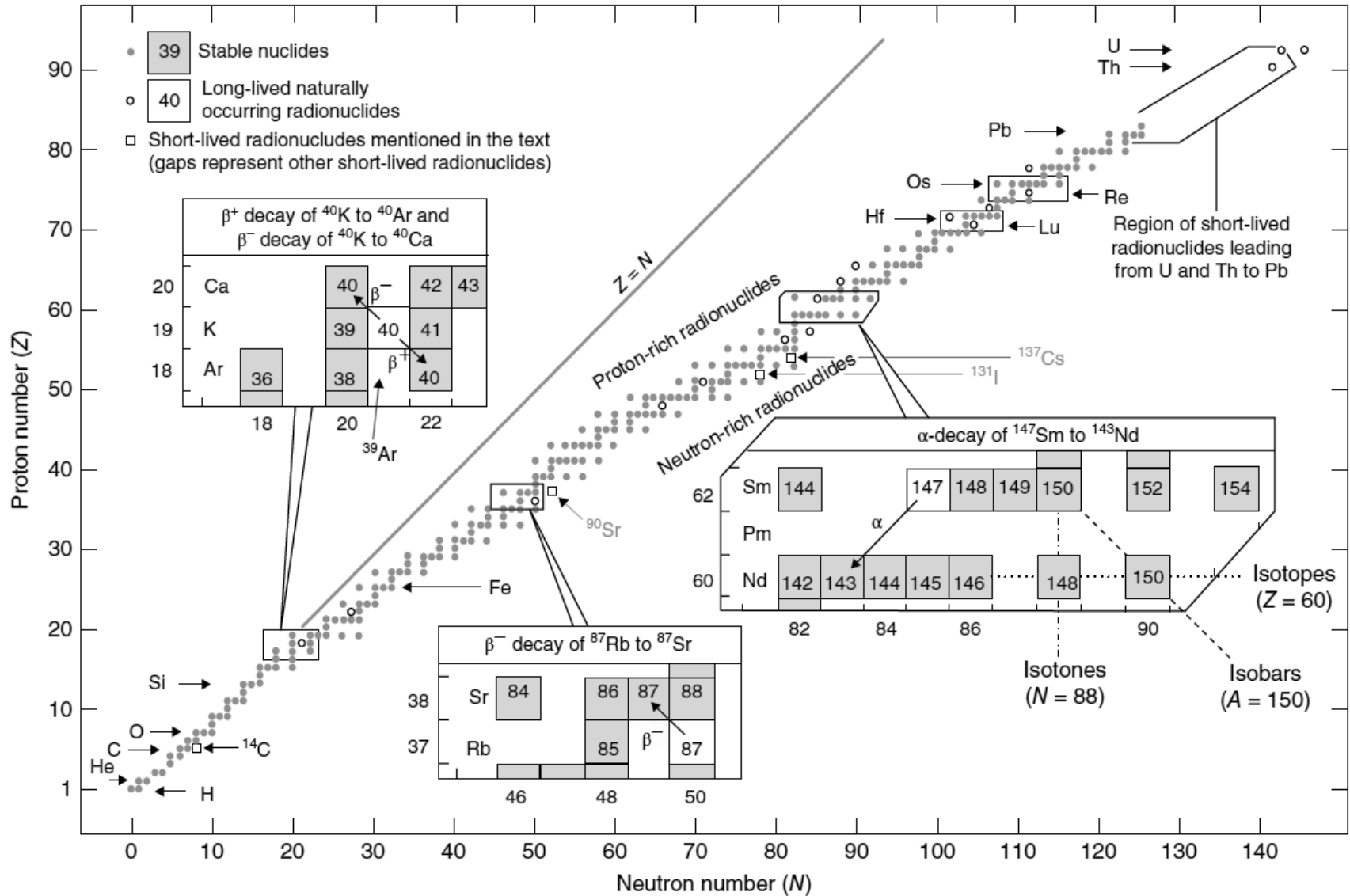
- kod **težih** elemenata **stabilnost** jezgre se upravo iz ovog razloga postiže **povećanjem broja neutrona** u odnosu na broj protona → tako se povećava međusobna udaljenost među protonima, što smanjuje destruktivan utjecaj koji ima Coulombovo djelovanje
- zato kod težih elemenata **omjer nukleona N/P postaje > 1**

Dijagram nuklida i tipovi radioaktivnog raspada

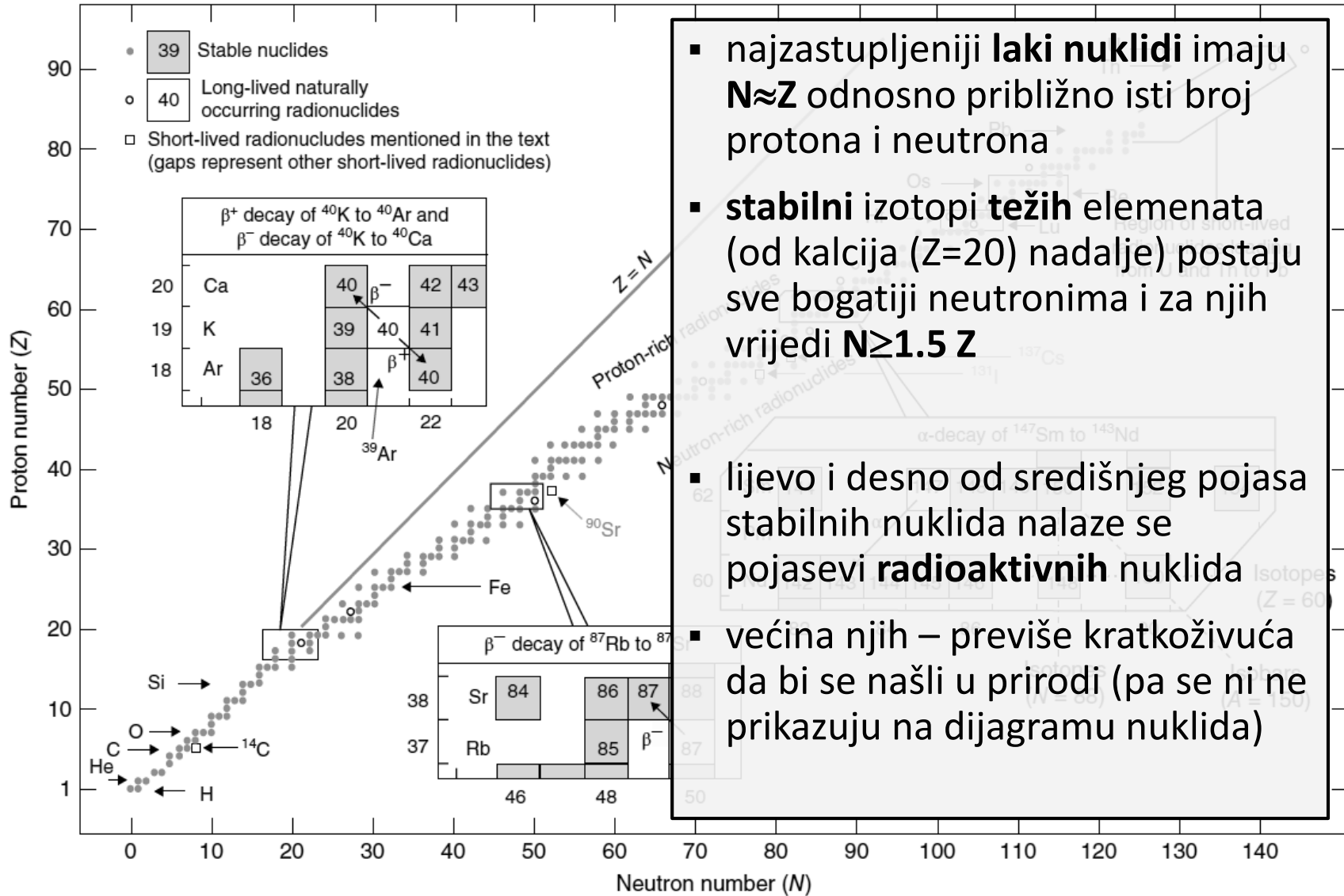
- čest naziv: nuklearna karta
- najjasniji način prikaza stabilnih i radioaktivnih nuklida
- dijagram broja neutrona N (na x osi) nasuprot broju protona Z (na y osi)



- izvori relevantnih podataka o svim nuklidima temeljem laboratorijskih istraživanja diljem svijeta:
 - International Atomic Energy Agency <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>
 - Chart of the nuclides 2014 - Japan <https://www.ndc.jaea.go.jp/CN14/sp/>
 - Karlsruhe Nuclid Chart - Joint Research Centre's Institute for Transuranium Elements (JRC-ITU) https://www.nucleonica.com/wiki/index.php?title=Karlsruhe_Nuclide_Chart,_8th_Edition



Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječci prikazuju reakcije raspada ^{40}K , ^{87}Rb i ^{147}Sm .



Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječci prikazuju reakcije raspada ^{40}K , ^{87}Rb i ^{147}Sm .

The Karlsruhe Nuclide Chart

A nuclide chart is a two dimensional representation of the nuclear and radioactive properties of all known atoms. A nuclide is the generic name for atoms characterized by the constituent protons and neutrons. The nuclide chart arranges nuclides according to the number of protons (vertical axis) and neutrons (horizontal axis) in the nucleus. Each nuclide in the chart is represented by a box containing the element symbol and mass number, half-life, decay types and decay energies, etc.

“Magic” numbers

In nuclear physics, a magic number is a number of protons or neutrons (e.g. 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126) which give rise to a complete shell in the atomic nucleus. Lead 208 for example, which consists of 82 protons and 126 neutrons, is called “doubly magic” since both the proton and neutron numbers are “magic”.

Number of protons (Z)
 Number of neutrons (N)

Lead Z=82
 N=126

N=28
 Z=20 Calcium

Examples of the nuclide box structure

Th 232 100 1.40·10 ¹⁰ a α 4.012, 3.947... γ (64...), e ⁻ , sf σ 7.37, σ 3E-6	Ac 226 29.37 h β ⁻ 0.9, 1.1 α 5.40 γ 230, 158, 254 186...
Ra 225 14.9 d β ⁻ 0.3, 0.4 γ 40, e ⁻	Bi 207 31.55 a α, β ⁺ ... γ 570, 1064 1770...
Cs 135 53 m 2.3·10 ⁶ a IT 846 γ 787 β ⁻ 0.3 no γ g σ 8.3	Rn 219 3.96 s α 6.819, 6.553 6.425... γ 271, 402...

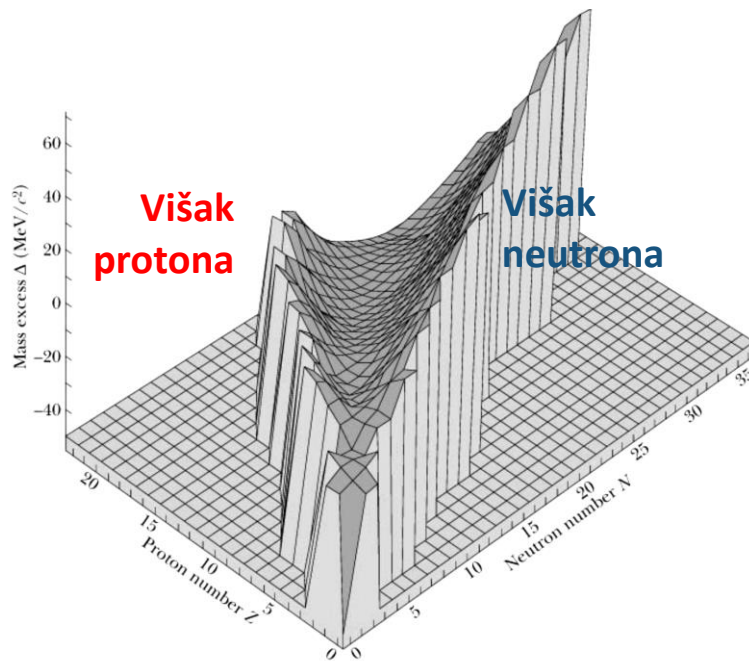
Black squares represent stable atoms. Other colours indicate the modes of radioactive decay, e.g. by emission of alpha particles (α), beta particles (β), neutrons (n), etc.

stable	p	α	ε β ⁺	IT	β ⁻	sf	CE	n
--------	---	---	---------------------	----	----------------	----	----	---

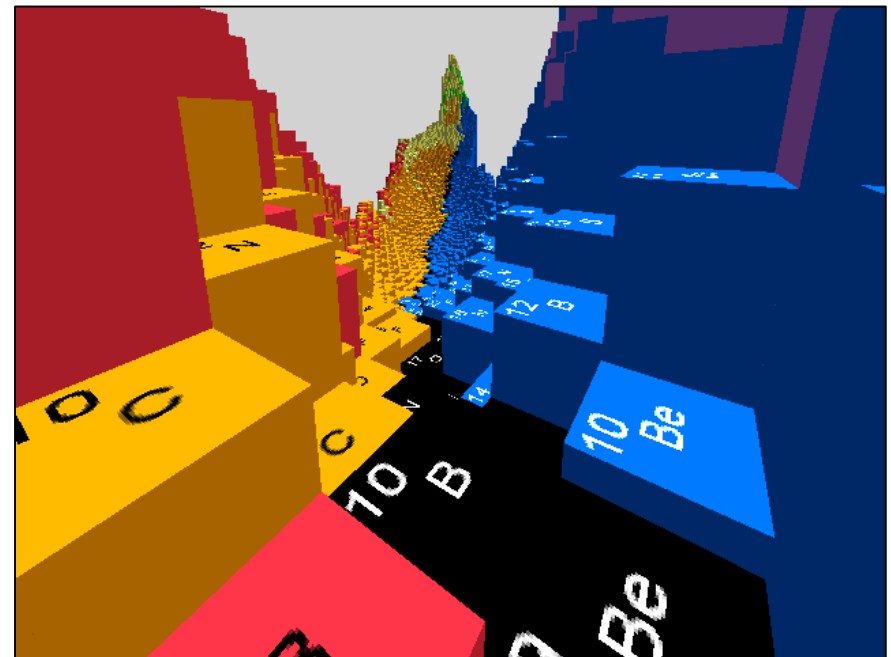
Fig. 1. Schematic diagram of the Karlsruhe Nuclide Chart showing the main features.

▪ nuklearni maseni reljef

- trodimenzionalni prikaz dijagrama nuklida, na treću (vertikalnu os) se nanosi **energija** (najčešće nanosi defekt mase izražen u MeV)

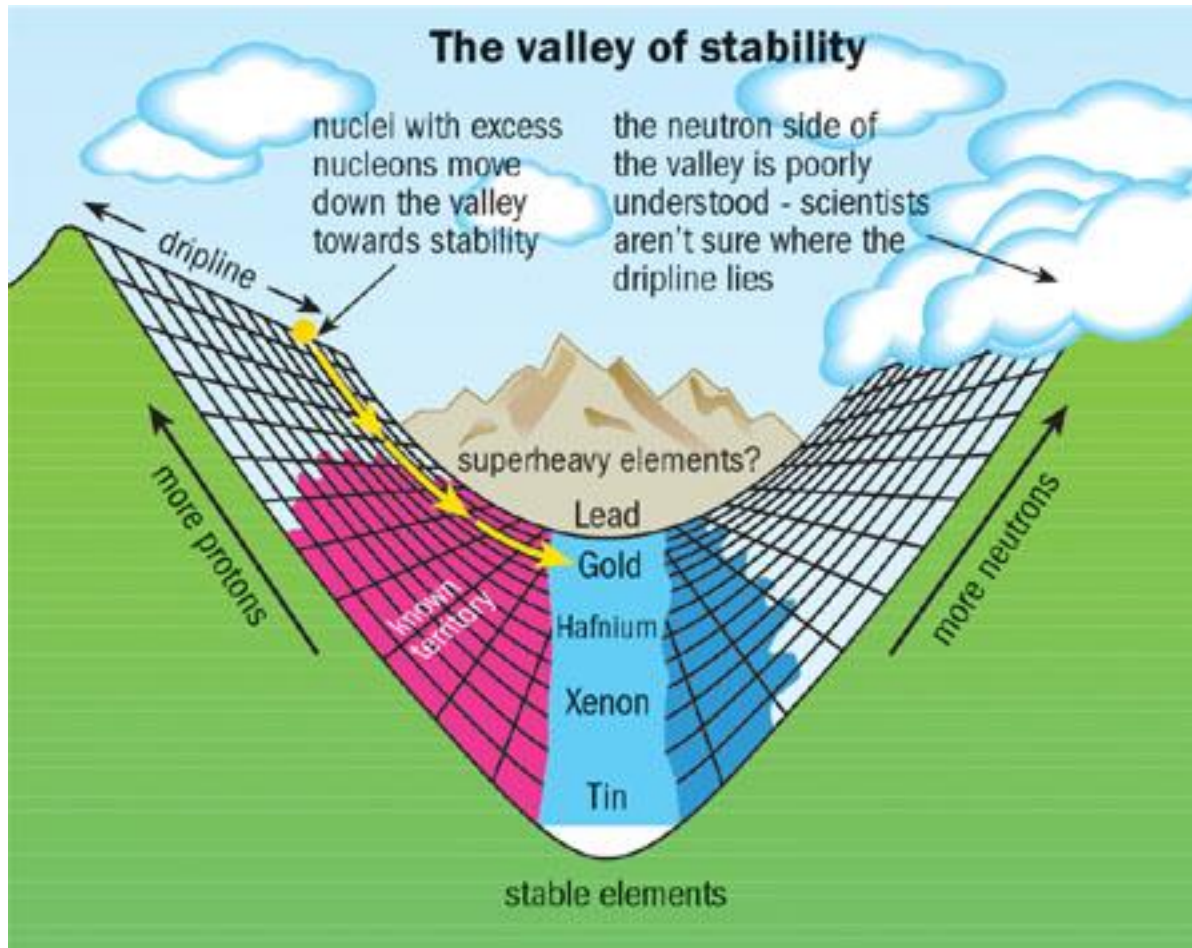


Nuklearni maseni reljef za cijeli dijagram nuklida.



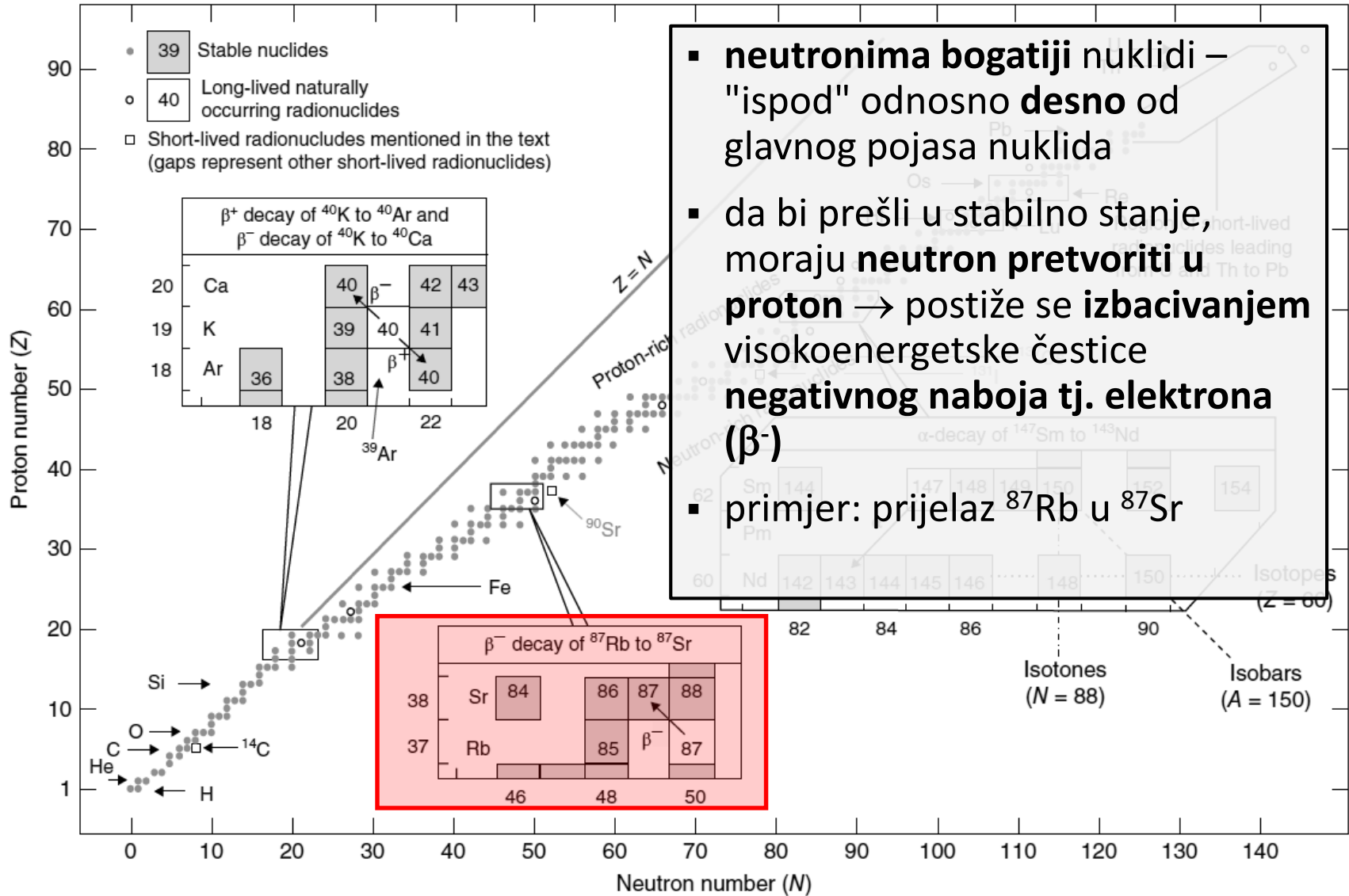
Pogled "niz" dolinu stabilnosti nuklida (crni kvadratići) od lakših prema težim izotopima. Lijevo (crveno) se nalaze oni s viškom protona, a desno (plavo) oni s viškom neutrona.

Višak protona - rješava se izbacivanjem suvišnog pozitivnog naboja



Višak neutrona - rješava se izbacivanjem negativnog naboja

Pojednostavljena usporedba nuklearnog masenog reljefa sa "stvarnim reljefom". Ponašanje nuklida i prelazak u niskoenergetsko stanje može se usporediti sa ponašanjem materijala na padinama ove "riječne doline".



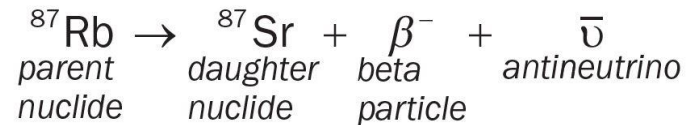
- **neutronima bogatiji** nuklidi – "ispod" odnosno **desno** od glavnog pojasa nuklida
- da bi prešli u stabilno stanje, moraju **neutron pretvoriti u proton** → postiže se **izbacivanjem visokoenergetske čestice negativnog naboja tj. elektrona (β^-)**
- primjer: prijelaz ^{87}Rb u ^{87}Sr

Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječki prikazuju reakcije raspada ^{40}K , ^{87}Rb i ^{147}Sm .

Tipovi radioaktivnog raspada (1): **beta negatronski raspad (β^-)**

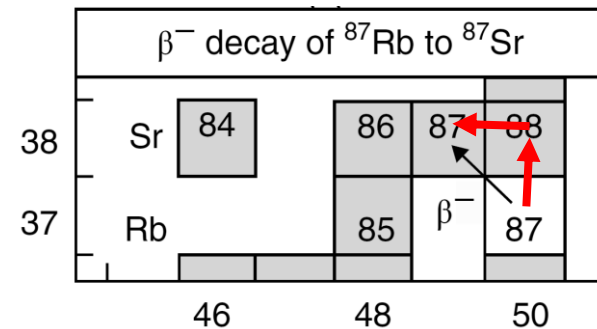
- na taj način dolazi do porasta Z na uštrb broja N \rightarrow Z+1, N-1
- opća reakcija: ?

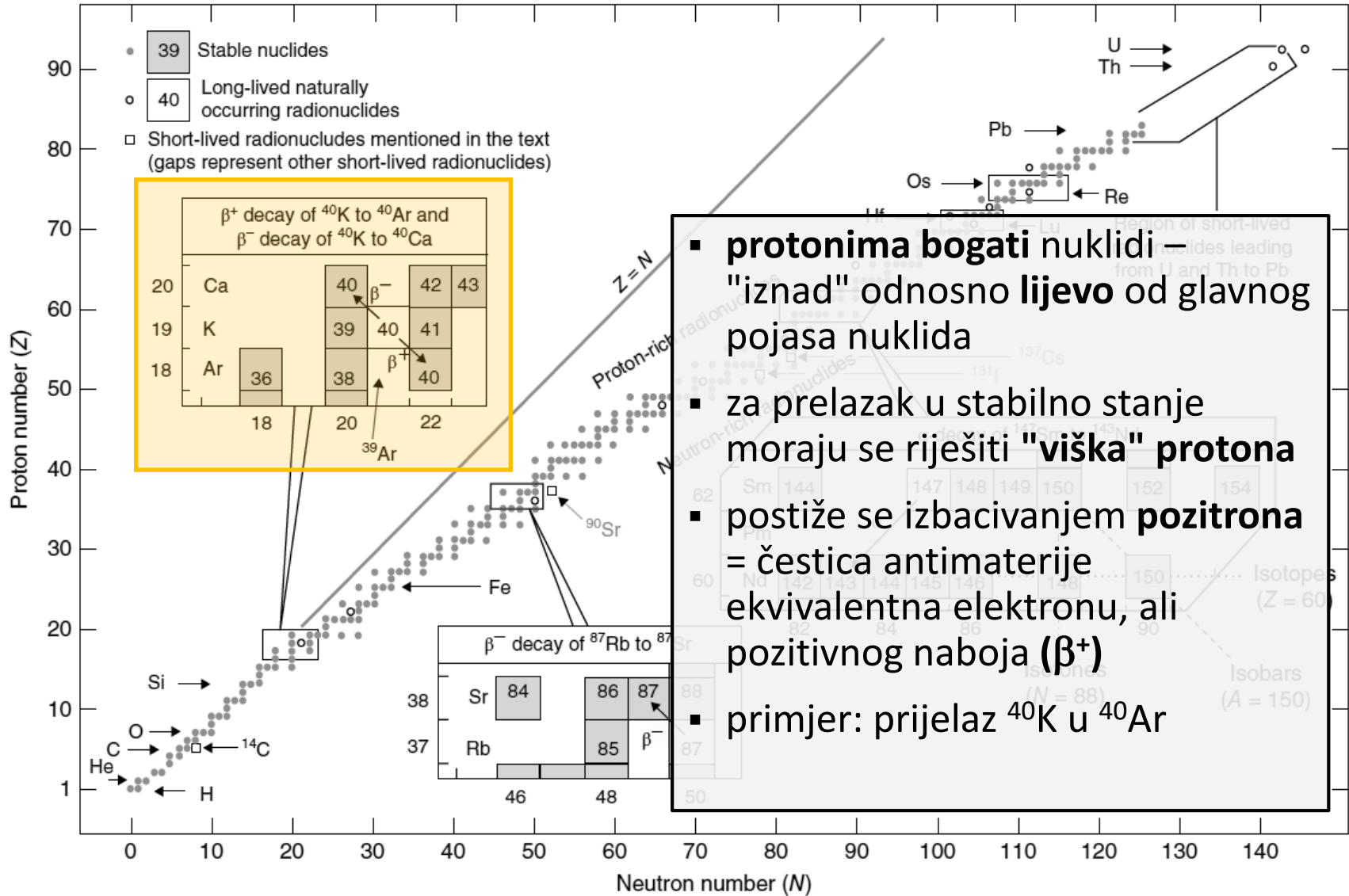
- primjer:



- gledano po položaju u dijagramu nuklida u odnosu na roditeljski nuklid, ovaj je raspad karakteriziran pomakom "gore ulijevo"

- takav pomak po dijagonali = **izobarni** raspad

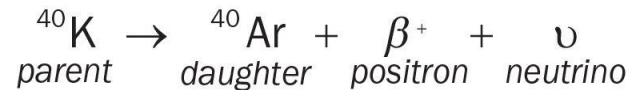




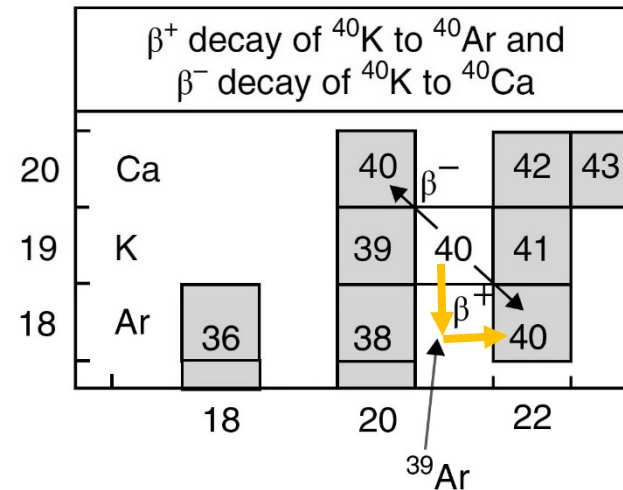
Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječci prikazuju reakcije raspada ^{40}K , ^{87}Rb i ^{147}Sm .

Tipovi radioaktivnog raspada (2): **beta pozitronski raspad (β^+)**

- događa se transformacija protona u neutron: Z-1, N+1
- opća reakcija: ?
- primjer:



- pomak: "dolje udesno"

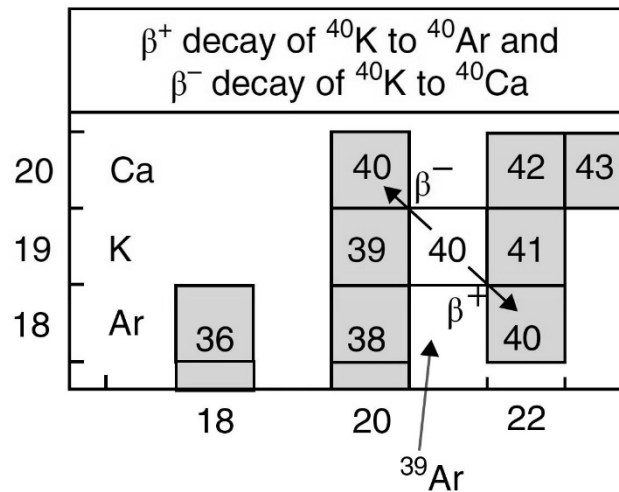


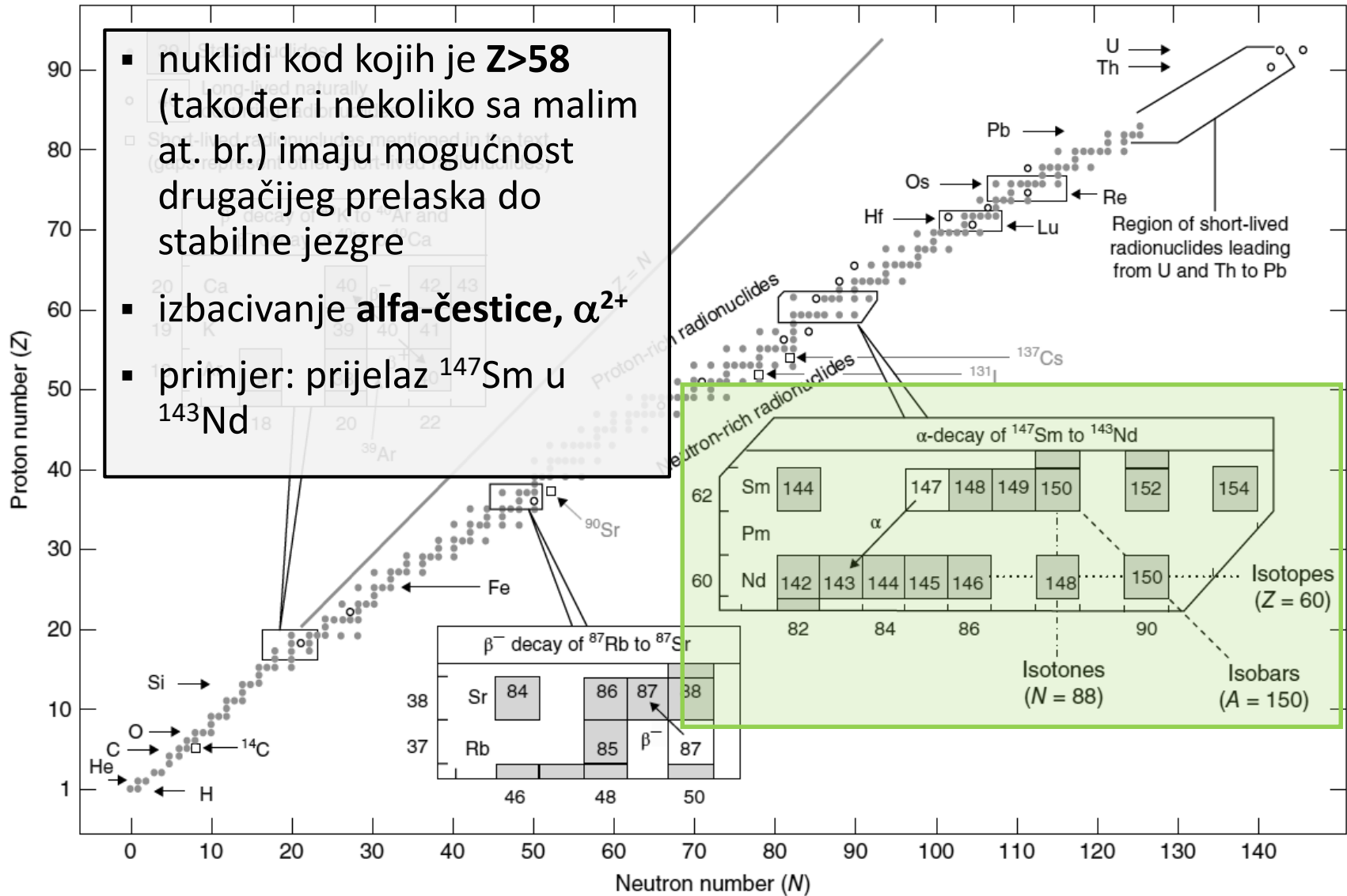
- poseban primjer: razgranati raspad kalija (β^+ i β^-)
→ oba β -raspada su **izobarna**

Tipovi radioaktivnog raspada (2a): **uhvat elektrona**

- isti konačni efekt kao kod beta pozitronskog raspada može se postići i u slučaju kada jezgra uhvati (zarobi) elektron iz orbite (orbitalni elektron)
- opća reakcija: ?
- primjer:
$${}^{40}\text{K} \rightarrow {}^{40}\text{Ar} + \beta^+ + \nu$$

parent daughter positron neutrino
- u oba slučaja je raspad u dijagramu vidljiv kao pomak "dolje udesno"



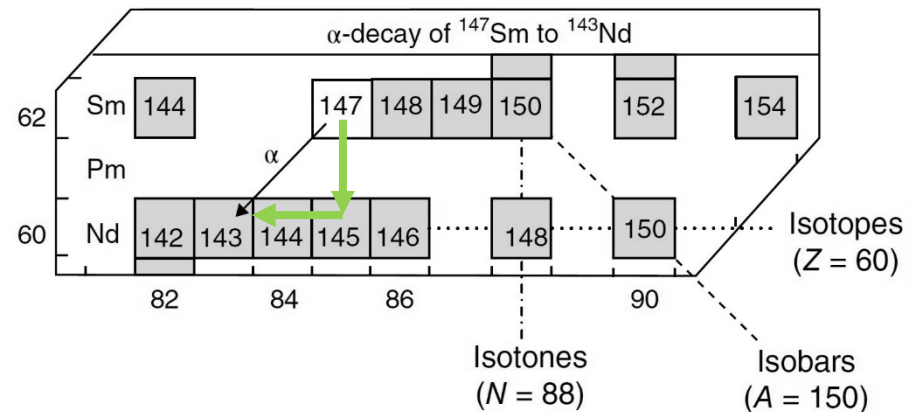


Potpuni dijagram nuklida. Stabilni nuklidi - puni kružići, prirodni dugoživi izotopi ($t_{1/2} > 10^8$ god) - prazni kružići. Uvećani isječci prikazuju reakcije raspada ^{40}K , ^{87}Rb i ^{147}Sm .

Tipovi radioaktivnog raspada (3): alfa raspad (α)

- raspad emisijom teških čestica = ${}^4\text{He}$ jezgra = 2 protona + 2 neutrona
- promjene: $Z-2$, $N-2$, $A-4$
- opća reakcija: ?
- primjer: ${}^{147}\text{Sm} \rightarrow {}^{143}\text{Nd} + \alpha^{2+}$

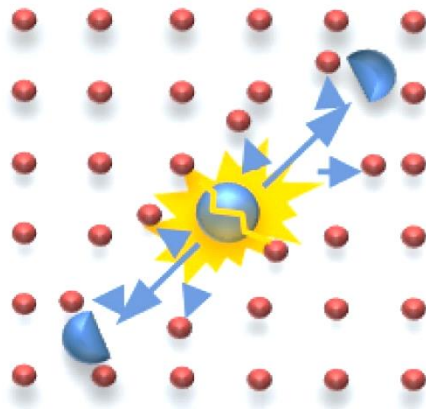
- pomak u dijagramu:
"dolje pa jedan ulijevo"



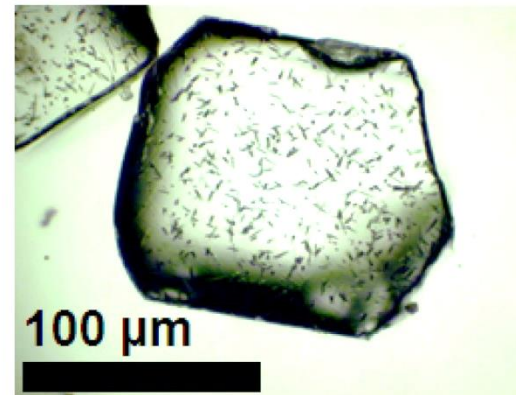
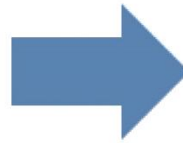
- kompleksni slučajevi:
- raspad uranija (${}^{238}\text{U}$ i ${}^{235}\text{U}$) i torija (${}^{232}\text{Th}$) na različite izotope olova (${}^{206}\text{Pb}$, ${}^{207}\text{Pb}$ i ${}^{208}\text{Pb}$) uključuju više koraka α i β raspada

Tipovi radioaktivnog raspada (4): **spontana fisija**

- neki od izotopa uranija i transuranijski elementi
- jezgra se raspada na dva fragmenta (nuklida) nejednakih masa koji posjeduju višak neutrona i raspadaju se emitiranjem β -čestica i γ -zraka, dok ne nastane stabilni nuklid
- primjer: raspad ^{238}U – osnova metode fizijskih tragova



Spontana fisija ^{238}U



Izgled fizijskih tragova u mineralu

Izotopni sustavi

- mjerenje količine nekog pojedinačnog izotopa (npr. ^{87}Sr) u geološkim materijalima ne daje mnogo informacija o porijeklu uzorka
- korisni podaci (poput starosti) dobivaju se tek kada se količina izotopa promatra u odnosu na ostale relevantne izotope i elemente
 - npr. u Rb-Sr sustavu: starost skupine stijena određuje se ucrtavanjem izotopnih omjera $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (y os) za nekoliko uzoraka nasuprot $^{87}\text{Rb}/^{86}\text{Sr}$ (x os)
- međusobno povezana mjerenja izotopa i konstanti (npr. konstanta raspada) koji omogućavaju izračun starosti ili tumačenje porijekla uzorka čine zajedno jedan **izotopni sustav** (npr. Rb-Sr izotopni sustav)
- tri kategorije izotopnih sustava interesantne geoznanostima:
 - radiogeni izotopni sustavi
 - stabilni izotopni sustavi
 - kozmogeni radioizotopni sustavi

(A) Radiogeni izotopni sustavi

- ^{87}Sr - definira se kao **izotop kćer** ili nuklid kćer koji (bar djelomično) nastaje uslijed **radioaktivnog raspada roditeljskog izotopa ^{87}Rb**
- svaka radioaktivna ^{87}Rb jezgra koja se raspadne nadomještena je radiogenom jezgrom ^{87}Sr
- **oprez: radioaktivan \neq radiogeni!**
- relativni omjeri izotopa roditelja i kćeri progresivno se mijenjaju s prolaskom vremena
 - ^{87}Rb sadržaj geološkom materijala smanjuje se s vremenom u odnosu na stabilni ^{85}Rb , dok se povećava sadržaj ^{87}Sr u odnosu na ostale izotope Sr
- radiogeni izot. sustavi:
 - ključni u **geokronologiji**,
 - ali daju i važne informacije o **porijeklu** magmi, metamorfnih stijena i sedimenata

(B) Stabilni izotopni sustavi

- tri izotopa kisika (^{16}O , ^{17}O i ^{18}O) nisu ni radioaktivni ni radiogeni → dakle, njihovi **relativni omjeri ne mijenjaju se s vremenom**
- postoji razlika u **masenom broju A** između ^{18}O i ^{16}O koja je relativno velika u usporedbi s njihovim prosječnim at. br. (17) → to uzrokuje **male razlike** u kvantitativnim kemijskim parametrima između ta dva izotopa
- omjer $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ se **frakcionira** u mjerljivim razmjerima **djelovanjem geoloških procesa** kao što su kristalizacija i hidrotermalne alteracije
- malene prirodne varijacije koje se mogu primijetiti u njihovom omjeru između minerala i fluida (taljevina) služe kao korisni **traseri** za detektiranje i kvantificiranje **utjecaja** pojedinih procesa
- upravo iz razloga što se omjeri izotopa takvih lakih elemenata ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) **ne mijenjaju** s prolaskom vremena, takvi se izotopni sustavi opisuju kao **stabilni**

(C) Kozmogeni radioizotopni sustavi

- prirodni radioizotopi na koje se oslanjaju radiogeni izotopni sustavi = dugoživući ostaci epizode nastanka teških elemenata koja je prethodila nastanku Sunčeva sustava pred ~4.6 mlrd god. → takvih radionuklida je malo
- danas također nastaju radionuklidi – djelovanjem visokoenergetskih kozmičkih zraka na plinove u atmosferi → kraće živući **kozmogeni radionuklidi**
- pr. ^{14}C – nastaje uglavnom kao posljedica bombardiranja jezgara ^{14}N kozmičkim zrakama u atmosferi
- isto se koristi za datiranje i razumijevanje recentnih geološki procesa