

Kvantitativna i izotopna geokemija (12)

Stabilni izotopni sustavi

Doc. dr. sc. Zorica Petrinec
ak. god. 2020./2021.



Stabilni izotopni sustavi

<i>Element</i>	<i>Isotopes</i>	<i>Isotope ratio used</i>	<i>Standard used</i>	<i>Applications*</i>
Hydrogen	^1H , ^2H (=D)	$^2\text{H}/^1\text{H} = \text{D}/\text{H}$	VSMOW [§]	Hydrothermal water–rock interactions, water provenance (Figs. 10.10a,b), palaeoclimates (Figs. 10.11, 10.12), biochemical processes
Carbon	^{12}C , ^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	VPDB [¶]	Composition of Earth's early atmosphere, detection of early life (Fig. 10.13), mantle heterogeneity and origins of diamonds
Nitrogen	^{14}N , ^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	Atmospheric N_2 gas	Oceanic nitrate utilization, mixing of fresh and marine waters
Oxygen	^{16}O , ^{17}O , ^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	VSMOW [§] VPDB [¶]	Oceanic palaeotemperatures (Figs. 10.11b, 10.12), geothermometry, hydrothermal water–rock interaction, water provenance (Figure. 10.10)
Sulphur	^{32}S , ^{33}S , ^{34}S , ^{36}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	Troilite (FeS) from the Canyon Diablo iron meteorite	Origins of sulfide ores, Earth atmosphere evolution (Fig. 10.14)

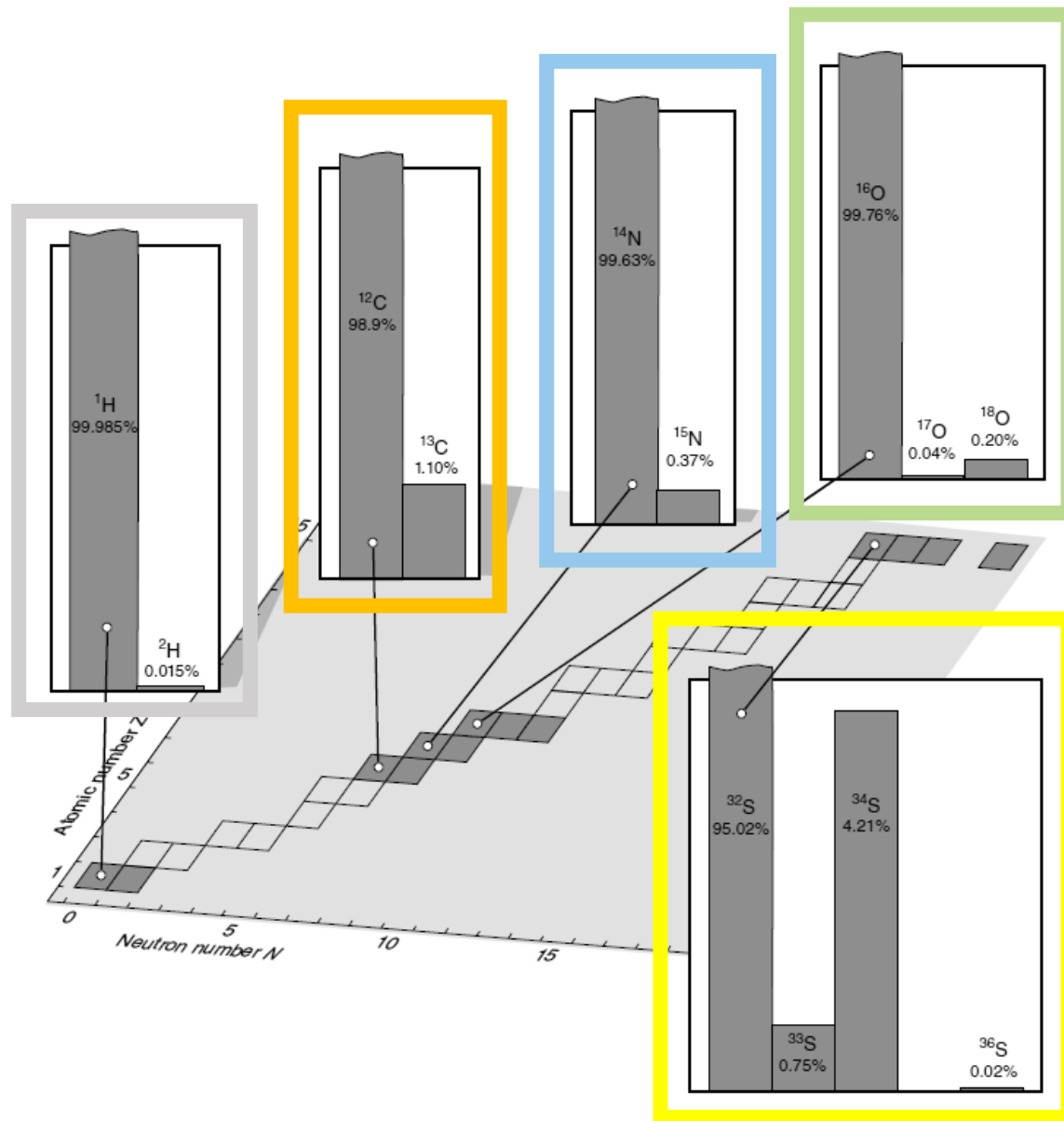
*After Henderson and Henderson (2009).

[§]'Vienna Standard Mean Ocean Water' – despite its name, a pure water sample having specific D/H and $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ abundance ratios, adopted by the International Atomic Energy Agency (IAEA) in Vienna in 1968.

[¶]'Vienna Peedee belemnite' is a similar artificial benchmark for $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ adopted by the IAEA in 1985, based on belemnite fossil carbonate from the Peedee Formation in South Carolina.

Sumarni podaci za osnovne stabilne izotopne sustave koji se primjenjuju u geokemiji s navedenim primjenama i standardima koji se koriste za usporedbu izotopnog sastava. Izvor: Gill, 2015.





Grafički prikaz zastupljenosti pojedinih izotopa u stabilnim izotopnim sustavima koji su interesantni u geokemiji. Položaj je nanesen na isječak dijagrama nuklida. Izvor: Gill, 2015.



10 najčešćih/najrasprostranjenijih izotopa u S.s.:

H >> ^4He >> ^{16}O > ^{12}C >> ^{20}Ne > ^{14}N > ^{24}Mg > ^{28}Si > ^{56}Fe > ^{32}S

- najvažniji **stabilni** izotopni sustavi: tzv. **HCNOS elementi**
- uz njih značajni i: Li, B, Si i Cl
- zajedničke karakteristike:
 - male atomske mase
 - velika relativna razlika među pojedinim izotopima istog elementa
 - stvaraju kemijske veze s visokim stupnjem kovalentnog karaktera
 - elementi postoje u više od jednog oksidacijskog stanja (C, N i S), tvore velik broj tvari (O) ili su važni konstituenti prirodnih krutina i fluida
 - zastupljenost rijetkog izotopa pojedinog elementa još je uvijek dovoljno visoka (obično bar nekoliko desetina %), što olakšava analitičke postupke



Element	Izotop	Atomska težina	Relativna zastupljenost (%)	Relativna azlika u masi među izotopima elementa	Relativna razlika u masi u molekulama	Raspon terestričkih vrijednosti		Tehnička preciznost	
						δ ‰	ppm	‰	ppm
vodik (deuterij)	${}^1_1\text{H}^1$	1.0078	99.984	D/H 100%	${}^1\text{HD} / {}^1\text{H}^1\text{H}$ (3/2) 50%	700	109	0.25	0.17
	${}^1_1\text{H}^2$ (D)	2.0141	0.0156						
ugljik	${}^6_6\text{C}^{12}$	12.0000	98.892		${}^{16}\text{O}$	100	1123	0.05	0.56
	${}^6_6\text{C}^{13}$	13.0034	1.108						
dušik	${}^7_7\text{N}^{14}$	14.0031	99.635	${}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}$ 7.1%	${}^{15}\text{N} {}^{14}\text{N} / {}^{14}\text{N} {}^{14}\text{N}$ (29/28) 3.6%	50	181	0.1	0.72
	${}^7_7\text{N}^{15}$	15.0001	0.365						
kisik	${}^8_8\text{O}^{16}$	15.9949	99.759	${}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}$ 12.5%	${}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{18}\text{O} / {}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}$ (46/44) 4.5%	100	200	0.1	0.20
	${}^8_8\text{O}^{17}$	16.9991	0.037						
	${}^8_8\text{O}^{18}$	17.9992	0.204						
sumpor	${}^{16}_{16}\text{S}^{32}$	31.9721	95.02	${}^{34}\text{S} / {}^{32}\text{S}$ 6.3%	${}^{34}\text{S} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O} / {}^{32}\text{S} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}$ (66/64) 3.1%	100	4580	0.2	9.16
	${}^{16}_{16}\text{S}^{33}$	32.9714	0.76						
	${}^{16}_{16}\text{S}^{34}$	33.9679	4.22						
	${}^{16}_{16}\text{S}^{36}$	35.9671	0.014						

**TEŽI IZOTOPI SU
MANJE ZASTUPLJENI!**



Element	Izotop	Atomska težina	Relativna zastupljenost (%)	Relativna azlika u masi među izotopima elementa	Relativna razlika u masi u molekulama	Raspon terestričkih vrijednosti		Tehnička preciznost	
						δ ‰	ppm	‰	ppm
vodik (deuterij)	${}^1_1\text{H}^1$	1.0078	99.984	D/H 100%	${}^1\text{HD} / {}^1\text{H}^1\text{H}$ (3/2) 50%	700	109	0.25	0.17
	${}^1_1\text{H}^2$ (D)	2.0141	0.0156						
ugljik	${}^6_6\text{C}^{12}$	12.000013.0	98.892	${}^{13}\text{C} / {}^{12}\text{C}$ 8.3%			123	0.05	0.56
	${}^6_6\text{C}^{13}$	034	1.108						
dušik	${}^7_7\text{N}^{14}$	14.0031	99.635	${}^{15}\text{N} / {}^{14}\text{N}$ 7.1%	${}^{15}\text{N} {}^{14}\text{N} / {}^{14}\text{N} {}^{14}\text{N}$ (29/28) 3.6%	50	181	0.1	0.72
	${}^7_7\text{N}^{15}$	15.0001	0.365						
kisik	${}^8_8\text{O}^{16}$	15.9949	99.759	${}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}$ 12.5%	${}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{18}\text{O} / {}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}$ ${}^{16}\text{O}$ (46/44) 4.5%	100	200	0.1	0.20
	${}^8_8\text{O}^{17}$	16.9991	0.037						
	${}^8_8\text{O}^{18}$	17.9992	0.204						
sumpor	${}^{16}_{16}\text{S}^{32}$	31.9721	95.02	${}^{34}\text{S} / {}^{32}\text{S}$ 6.3%	${}^{34}\text{S} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O} / {}^{32}\text{S} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}$ (66/64) 3.1%	100	4580	0.2	9.16
	${}^{16}_{16}\text{S}^{33}$	32.9714	0.76						
	${}^{16}_{16}\text{S}^{34}$	33.9679	4.22						
	${}^{16}_{16}\text{S}^{36}$	35.9671	0.014						

VODIK IMA NAJVEĆU RAZLIKU U MASI IZMEĐU IZOTOPA!



Element	Izotop	Atomska težina	Relativna zastupljenost (%)	Relativna azlika u masi među izotopima elementa	Relativna razlika u masi u molekulama	Raspon terestričkih vrijednosti		Tehnička preciznost	
						δ ‰	ppm	‰	ppm
vodik (deuterij)	${}^1_1\text{H}^1$	1.0078	99.984	D/H 100%	${}^1\text{HD} / {}^1\text{H}^1\text{H}$ (3/2) 50%	700	109	0.25	0.17
	${}^1_1\text{H}^2$ (D)	2.0141	0.0156						
ugljik	${}^6_6\text{C}^{12}$	12.0038	98.906		${}^{13}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O} / {}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}$ (45/44) 2.3%	100	1123	0.05	0.56
	${}^6_6\text{C}^{13}$	13.0034	1.094						
dušik	${}^7_7\text{N}^{14}$	14.0031	99.632		${}^{15}\text{N} {}^{14}\text{N} / {}^{14}\text{N} {}^{14}\text{N}$ (29/28) 3.6%	50	181	0.1	0.72
	${}^7_7\text{N}^{15}$	15.0001	0.365						
kisik	${}^8_8\text{O}^{16}$	15.9949	99.759	${}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}$ 12.5%	${}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{18}\text{O} / {}^{12}\text{C} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}$ (46/44) 4.5%	100	200	0.1	0.20
	${}^8_8\text{O}^{17}$	16.9991	0.037						
	${}^8_8\text{O}^{18}$	17.9992	0.204						
sumpor	${}^{16}_{16}\text{S}^{32}$	31.9721	95.02	${}^{34}\text{S} / {}^{32}\text{S}$ 6.3%	${}^{34}\text{S} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O} / {}^{32}\text{S} {}^{16}\text{O} {}^{16}\text{O}$ (66/64) 3.1%	100	4580	0.2	9.16
	${}^{16}_{16}\text{S}^{33}$	32.9714	0.76						
	${}^{16}_{16}\text{S}^{34}$	33.9679	4.22						
	${}^{16}_{16}\text{S}^{36}$	35.9671	0.014						

Analiziraju se plinovi koji sadrže izotope koji nas interesiraju (CO_2, SO_2)!



Element	Izotop	Atomska težina	Relativna zastupljenost (%)	Relativna azlika u masi među izotopima elementa	Relativna razlika u masi u molekulama	Raspon terestričkih vrijednosti		Tehnička preciznost	
						δ ‰	ppm	‰	ppm
vodik (deuterij)	${}^1_1\text{H}^1$	1.0078	99.984	D/H 100%	${}^1\text{HD} / {}^1\text{H}^1\text{H}$ (2/2)	700	109	0.25	0.17
	${}^1_1\text{H}^2$ (D)	2.0141	0.0156						
ugljik	${}^6_6\text{C}^{12}$	12.0000	98.9%	8.3%	${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} / {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (45/44)	100	1123	0.05	0.56
	${}^6_6\text{C}^{13}$	12.0034	1.1%						
dušik	${}^7_7\text{N}^{14}$	14.0031	99.6%	3.6%		50	181	0.1	0.72
	${}^7_7\text{N}^{15}$	15.0001	0.4%						
kisik	${}^8_8\text{O}^{16}$	15.9949	99.759	${}^{18}\text{O} / {}^{16}\text{O}$ 12.5%	${}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O} / {}^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (46/44) 4.5%	100	200	0.1	0.20
	${}^8_8\text{O}^{17}$	16.9991	0.037						
	${}^8_8\text{O}^{18}$	17.9992	0.204						
sumpor	${}^{16}_{16}\text{S}^{32}$	31.9721	95.02	${}^{34}\text{S} / {}^{32}\text{S}$ 6.3%	${}^{34}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O} / {}^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$ (66/64) 3.1%	100	4580	0.2	9.16
	${}^{16}_{16}\text{S}^{33}$	32.9714	0.76						
	${}^{16}_{16}\text{S}^{34}$	33.9679	4.22						
	${}^{16}_{16}\text{S}^{36}$	35.9671	0.014						

Vodik ima veliki raspon vrijednosti na Zemlji, ali relativno malu analitičku preciznost.

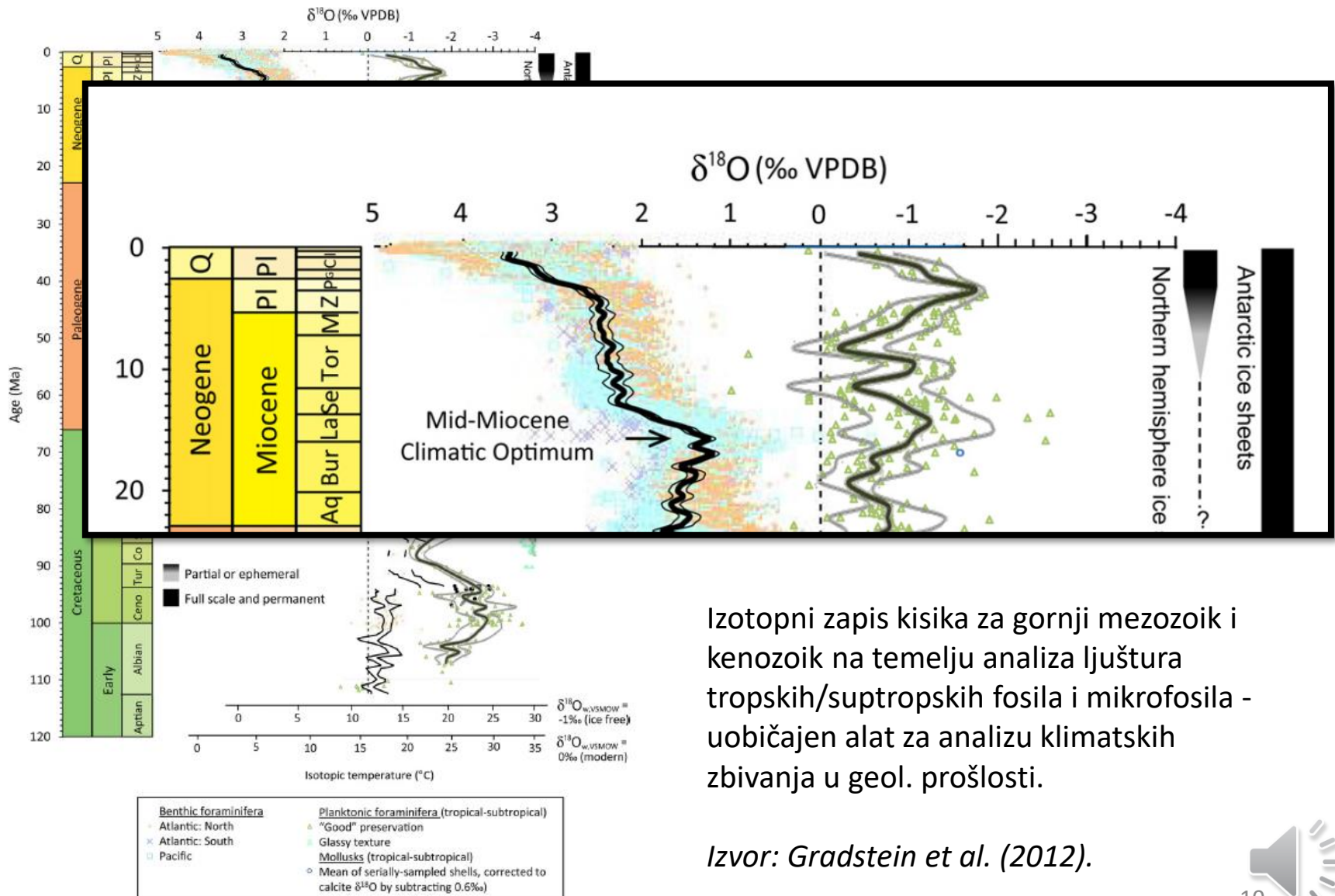
Dušik ima manji raspon vrijednosti na Zemlji, ali bolju analitičku preciznost.



- primjene stabilnih izotopa:
- **geotermometrija**
 - posljedica karakteristika frakcioniranja - varira obrnuto proporcionalno od temperature = frakcioniranje je naglašenije pri nižim temperaturama i maleno pri visokim temp.
- **identificiranje procesa**
 - npr. frakcioniranje ugljika u hranidbenom lancu - omogućava donošenje zaključaka o prehrani fosilnih sisavaca na temelju proučavanja omjera stabilnih izotopa u njihovim kostima
- **obilježivači (traseri)** - istog smisla kao i radiogeni izotopi
 - npr. izotopni omjeri kisika u magmatskim stijenama mogu dati informacije o asimilaciji materijala kore



Kako izraziti podatke o stabilnim izotopima?



Izotopni zapis kisika za gornji mezozoik i kenozoik na temelju analiza ljuštura tropskih/suptropskih fosila i mikrofosila - uobičajen alat za analizu klimatskih zbivanja u geol. prošlosti.

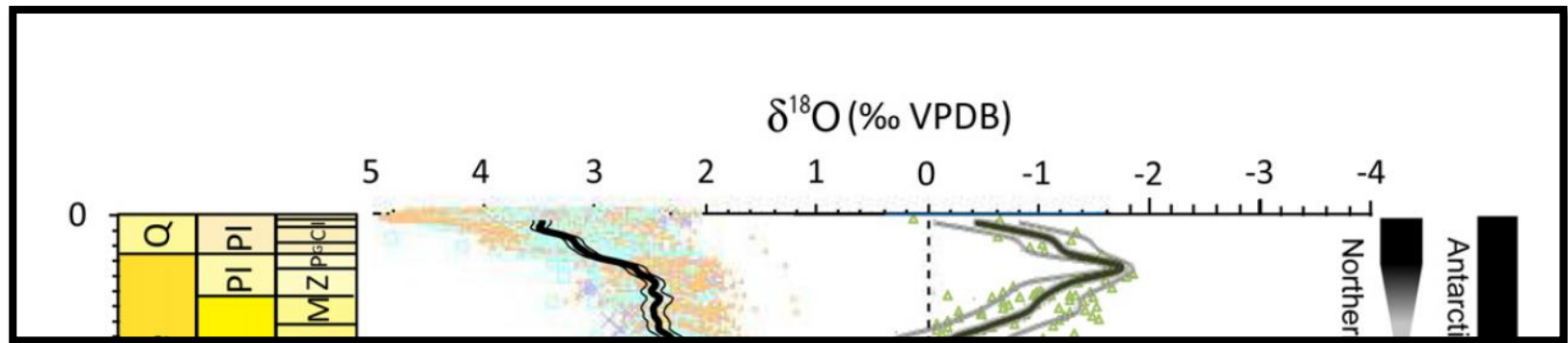
Izvor: Gradstein et al. (2012).



Kako izraziti podatke o stabilnim izotopima?

- tri različita načina notacije (označavanja) kako bi se matematički izrazilo stupanj izotopne frakcionacije stabilnih izotopa:

(a) delta notacija: $\delta = [(R_{\text{uzorak}} - R_{\text{standard}})/R_{\text{standard}}] \times 1000$



(b) faktor frakcioniranja: $\alpha_{A-B} = R_A/R_B$

(c) korištenje Δ vrijednosti: Δ_{A-B}



Delta (δ) notacija

- najčešći način prikaza podataka o stabilnim izotopima
- razlozi:
 - nije praktično koristiti apsolutne omjere izotopa (R_A/R_B)
 - sama vrijednost navedenog omjera obično se razlikuje tek na trećem ili četvrtom decimalnom mjestu
- izotopni omjer u uzorku uspoređuje se s istim omjerom izotopa u standardu

$$\delta = [(R_{\text{uzorak}} - R_{\text{standard}})/R_{\text{standard}}] \times 1000$$

odnosno

$$\delta = [(R_{\text{uzorak}}/R_{\text{standard}}) - 1] \times 1000$$



R = omjer (*ratio*) je izmjereni
omjer TEŠKOG/LAKOG izotopa
 - pr: D/H, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$,
 $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$

Delta ustvari uspoređuje **omjer teškog/lakog izotopa u uzorku s omjerom teškog i lakog izotopa u standardu!**
 Izražava se u **promilima (‰, dio od 1000)**, zato što se radi o jako malenom broju!



- **delta (δ) notacija** = brojčana vrijednost koja pokazuje koliko je odstupanje vrijednosti **R našeg uzorka od standarda** izraženo u **dijelovima od tisuću (promili; ‰)**
- ako je izotopni omjer R u našem uzorku **isti** kao u standardu, tada vrijedi:

$$R_{\text{uzorak}}/R_{\text{standard}} = 1 \text{ odnosno } \delta = 0 \text{ ‰}$$

- primjer: vrijednost $\delta^{18}\text{O}$ od **+10.0** znači da je uzorak **obogaćen teškim** izotopom odnosno izotopom ^{18}O u odnosu na standard za 10 dijelova od 1000, dok vrijednost **-10.0** da je osiromašen teškim izotopom za istu vrijednost
- za uzorke s **pozitivnom** delta notacijom kaže se da su **izotopno teži** (obogaćeni teškim izotopom u odnosu na standard), a oni s **negativnom** vrijednošću da su **izotopno lakši od standarda**



- standardi - **dogovor** među laboratorijima:
 - vodik i kisik - Standard Mean Ocean Water (SMOW); noviji: V-SMOW
 - kredni marinski belemnit iz Peedee formacije (PDB) u Južnoj Karolini (SAD) - nekada i $\delta^{18}\text{O}$, danas još za $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$
 - u praksi svaki laboratorij razvija vlastite standarde, koji se zatim kalibriraju u odnosu na univerzalne

Izotop	Omjer koji se mjeri	Standard	Omjer R za referentni standard
^2H (D)	$^2\text{H}/^1\text{H}$ (D/H)	V-SMOW: "Vienna-Standard Mean Ocean Water"	1.5575×10^{-4}
^{13}C	$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	V-PDB: Vienna-PeeDee Belemnit	1.1237×10^{-2}
^{15}N	$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	N_2 -atm: atmosferski plin	3.677×10^{-3}
^{18}O	$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$	V-SMOW V-PDB	2.0052×10^{-3} 2.0672×10^{-3}
^{34}S	$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	CDT: troilit (FeS) iz Canyon Diablo meteorita	4.5005×10^{-2}

Mala digresija: koji su uzroci varijacije udjela stabilnih izotopa?

- *Ureyev aksiom: "Teški izotopi koncentriraju se u tvarima u kojima dolazi do najčvršćeg vezivanja elementa."*
- Ako je Urey u pravu, to znači da bi stavke poput:
 - jačine veze
 - mase elementa, izotopa ili atoma
 - brzina kemijskih reakcija (kemijsko ponašanje)
 - svojstva sustava (zatvoreni vs. otvoreni)
 - itd...

trebale imati utjecaj i na raspodjelu stabilnih izotopa u materijalima u kojima ih mjerimo te bi se njima morala moći objasniti varijacija sastava stabilnih izotopa (npr. varijacija parametra δ).

Da vidimo...



Kemijska svojstva za sve elemente su uglavnom određena brojem i konfiguracijom elektrona...

- pazi: znamo da izotopi imaju ISTE brojeve i konfiguracije elektrona...
- vrijedi i za stabilne izotope = **svi stabilni izotopi** nekog elementa imat će **ista kemijska svojstva**
- u prijevodu: $^{13}\text{CO}_2$ je kemijski identičan spoju $^{12}\text{CO}_2$

No, po definiciji, izotopi se **razlikuju** po **broju neutrona (N)** koje posjeduju odnosno **po svojoj masi!**

- PITANJE: **Kakav je utjecaj mase na varijaciju zastupljenosti izotopa?**
- ODGOVOR: **Razlike u masi** izravno utječu na **kemijsko PONAŠANJE** u reakcijama ili unutar smjesa.



Utjecaji mase na ponašanje stabilnih izotopa

(1) utjecaj na **brzine** pri kojima se odvijaju reakcije

- lakši izotopi = brže reagiraju
- ako su u kemijsku reakciju uključeni različiti izotopi, postojati će razlike u odvijanju reakcije u različitim fazama

(2) utjecaj na **fizičko-kemijska svojstva molekula** sastavljenih od različitih izotopa

- izotopni sastav molekula utječe na svojstva kao što su tlak pare, temperatura vrelišta, temperatura smrzavanja i taljenja...
- primjer: voda - velike, mjerljive i značajne razlike između molekula vode sastavljenih od različitih izotopa



Karakteristična fizička svojstva molekula H_2^{16}O , D_2^{16}O , H_2^{18}O

(iz Hoefs 1973, 1997)

SVOJSTVO	H_2^{16}O	D_2^{16}O	H_2^{18}O
Gustoća (20°C, u g cm ⁻²)	0.997	1.1051	1.1106
Temperatura najveće gustoće (°C)	3.98	11.24	4.30
Talište (@760 Torr, u °C)	0.00	3.81	.028
Vrelište (@760 Torr, u °C)	100.00	101.42	100.14
Tlak pare (@100°C, u Torr)	760.00	721.60	758.07
Viskozitet (@20°C, u centipoise-ima)	1.002	1.247	1.056
Molarni volumen (@20°C, u cm ³ /mol)	18.049	18.124	18.079



Ukratko...

- **snaga veza** **proporcionalna** je **masi** izotopa, tako da će izotop s većom biti **čvršće** vezan u molekuli
- molekule s **težim** izotopima biti će **stabilnije** nego one s lakšim izotopima, ali će imati **manju brzinu difuzije** (sporije će difundirati)
- **slijedi da će djelomičnim isparavanjem nekog volumena tekućine dolaziti do povišenja koncentracije lakšeg izotopa u plinovitoj fazi**
- **razlike u masi** - utječu i na **brzine** reagiranja izotopa
- lakši izotopi = brže reakcije → dovodi do težih (viših) δ vrijednosti u preostalom materijalu (reaktantu) u odnosu na produkt reakcije

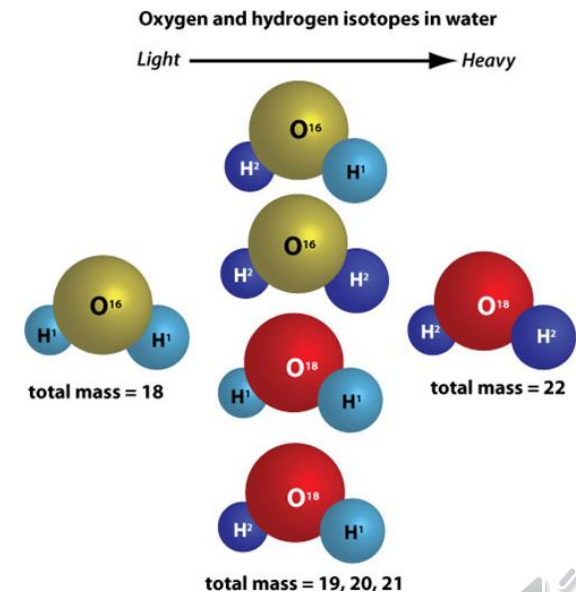
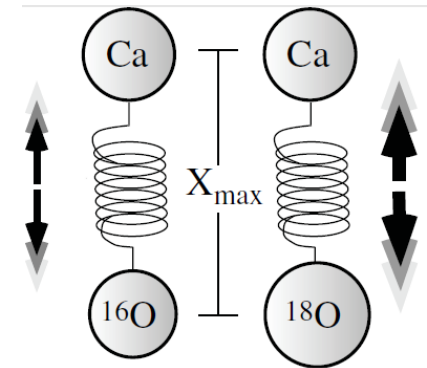
ZAKLJUČNO:

razlika u masi izotopa utječe na brzine odvijanja reakcija i dovodi do **IZOTOPNE FRAKCIONACIJE** odnosno **preraspodjele izotopa**



Frakcioniranje stabilnih izotopa

- frakcioniranje koje je ovisno o masi, a ne o kemijskim svojstvima
- slikovito objašnjenje: mehanički princip opruge
- frekvencija titranja ovisi o masi samoga tijela: tijelo teže = oscilacije sporije
- isti princip = ponašanje atoma u molekulama → kemijske veze ponašaju se poput opruga
- primjer: molekula H_2O
 - teži izotop vežemo u molekulu → usporavanje termalnih vibracija O-H veze i njezina istezanja → smanjenje unutarnje energije cijele molekule
 - prisutnost težeg izotopa (svejedno: ^2H u $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$ ili ^{18}O u $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$) malo mijenja termodinamička i kinetička svojstva molekule vode
 - posljedica: preraspodjela "različitih" molekula vode između koegzistirajućih faza (npr. tekuće i plinovite) što dovodi do blage frakcionacije izotopnih omjera između tih koegzistirajućih faza
- *Dodatno - zgodan filmić o frakcionaciji:*



- **praćenje fizičkih procesa u prirodi** koji dovode do frakcioniranja stabilnih izotopa = glavna svrha njihova proučavanja
- tri različita načina na koje se u prirodi odvija frakcioniranje izotopa:
 - (1) kroz reakcije izotopne izmjene (pr. razmjena kisika između kvarca i magnetita)
 - frakcioniranje je kontrolirano jačinom veze i slijedi opće pravilo da lakši izotopi čine slabije veze nego teži
 - (2) kroz kinetičke procese - odražava se kroz reaktivnosti izotopa
 - (3) fizičko-kemijskim procesima
 - primjeri: evaporacija i kondenzacija, taljenje, kristalizacija i difuzija



Kvantificiranje izotopne frakcionacije

- tri različita načina notacije (označavanja) kako bi se **matematički izrazilo stupanj izotopne frakcionacije stabilnih izotopa**:

(a) delta notacija: $\delta = [(R_{\text{uzorak}} - R_{\text{standard}})/R_{\text{standard}}] \times 1000$

→ ovo smo već opisali!

Ostaju nam:

(b) faktor frakcioniranja: $\alpha_{A-B} = R_A/R_B$

(c) korištenje Δ vrijednosti: Δ_{A-B}



Faktor frakcioniranja, α_{A-B}

- opisuje se distribucija stabilnih izotopa između koegzistirajućih faza A i B

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B$$

R - omjer teškog vs. lakog izotopa u fazi koja je navedena u indeksu

- primjer: frakcionacija izotopa kisika ^{18}O i ^{16}O između kvarca i magnetita

$$\alpha_{\text{qz-mt}} = (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{qz}} / (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{mt}}$$

- pri izračunu faktora frakcioniranja koriste se koncentracije
- raspon vrijednosti za α_{A-B} obično iznosi od 1.0000 do 1.0040 za anorganske procese, nešto je viši kod bioloških procesa frakcionacije
- moguće vrijednosti α_{A-B} :
 - $\alpha_{A-B} = 1$ → NEMA frakcioniranja
 - $\alpha_{A-B} > 1$ → u preostalom materijalu (reaktantu, supstratu) je veća količina **teškog** izotopa nego prije početka reakcije
 - $\alpha_{A-B} < 1$ → u preostalom materijalu (reaktantu, supstratu) je veća količina **lakog** izotopa nego prije početka reakcije



Veza između α_{A-B} i delta (δ) notacije

- već smo spomenuli razloge: nije praktično koristiti apsolutne omjere izotopa (R_A/R_B) + sama vrijednost α_{A-B} obično se razlikuje tek na trećem ili četvrtom decimalnom mjestu

- bitni matematički odnosi:

$$\alpha_{AB} = R_A/R_B$$

$$\alpha_{AB} = (1000 + \delta_A) / (1000 + \delta_B)$$

$$\delta_A = ((R_A/R_S) - 1) \times 1000$$

Slijedi izvod:

$$\alpha_{A-B} = \frac{[((R_A/R_S) - 1) \times 1000] + 1000}{[((R_B/R_S) - 1) \times 1000] + 1000}$$

$$= \frac{(1000 \times R_A / 1000 \times R_S)}{(1000 \times R_B / 1000 \times R_S)}$$

$$= R_A / R_B = (1000 + \delta_A) / (1000 + \delta_B)$$

**Dobili smo dva
alternativna načina
izračuna parametra alfa!**

Treća opcija izražavanja frakcionacije: korištenje simbola Δ za usporedbu vrijednosti δ za koegzistirajuće supstance

- može se izvesti iz bilo kojeg od prethodno navedenih sustava notacije
- cijeli niz veza i izvoda
- bitno zapamtiti:
- izraz koji pokazuje vezu između faktora frakcioniranja za koegzistirajuće minerale, njihovih δ vrijednosti izraženih u odnosu na standard i parametra Δ :

$$1000 \ln \alpha_{A-B} \approx \delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B}$$



Kisik kao predstavnik stabilnih izotopa

- tri stabilna kisikova izotopa: $^{16}\text{O} = 99.763\%$, $^{17}\text{O} = 0.0375\%$ i $^{18}\text{O} = 0.1995\%$ (Rollinson, 1993)
- $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ - omjer koji se uobičajeno utvrđuje u izotopnim istraživanjima
- δ -vrijednost računa se pomoću jednadžbe:

$$\delta^{18}\text{O} \text{ ‰} = \left[\frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{uzorak}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{standard}}} \right] \times 1000$$

- standardi u upotrebi:
 - niskotemperaturna geotermometrijska mjerenja - PDB standard (belemniti iz kredne Peedee formacije (Južna Karolina))
 - ostala mjerenja - u odnosu na koncentracije u standardnoj prosječnoj oceanskoj vodi odnosno *Standard Mean Ocean Water* (SMOW)
 - SMOW - prvotno predstavljao hipotetski uzorak vode s kisikovim i vodikovim izotopnim omjerima sličnima onima u standardnoj oceanskoj vodi
 - danas se distribuira i za istraživanja koristi V-SMOW (Vienna-SMOW) standard Agencije za atomsku energiju u Beču
- V-SMOW i PDB vrijednosti vezane su izrazom (Rollinson, 1993):

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} = 1.03091 \delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} + 30.01$$

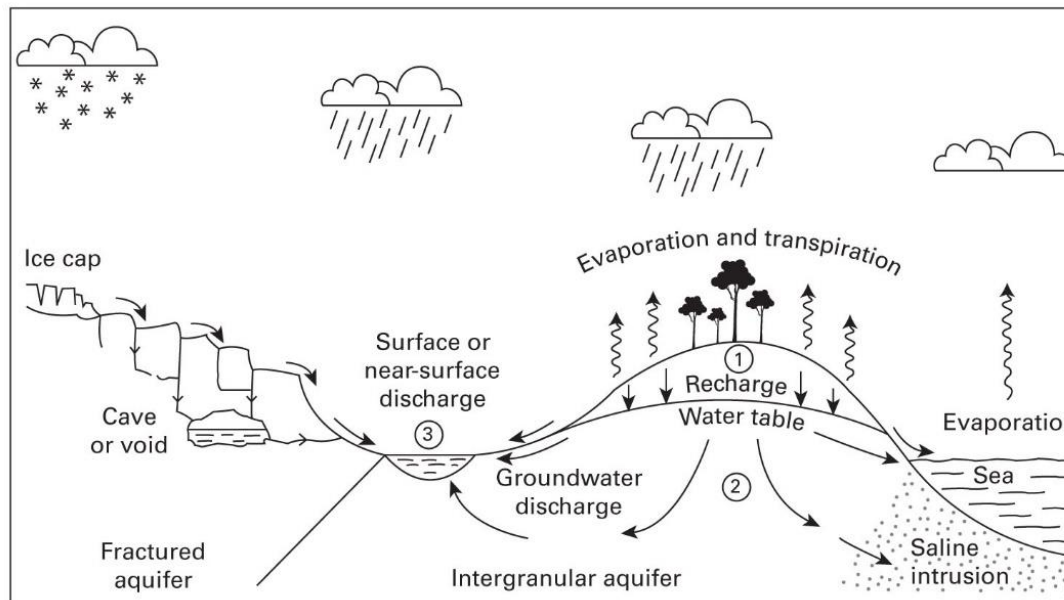
i

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{PDB}} = 0.97002 \delta^{18}\text{O}_{\text{V-SMOW}} - 29.98$$



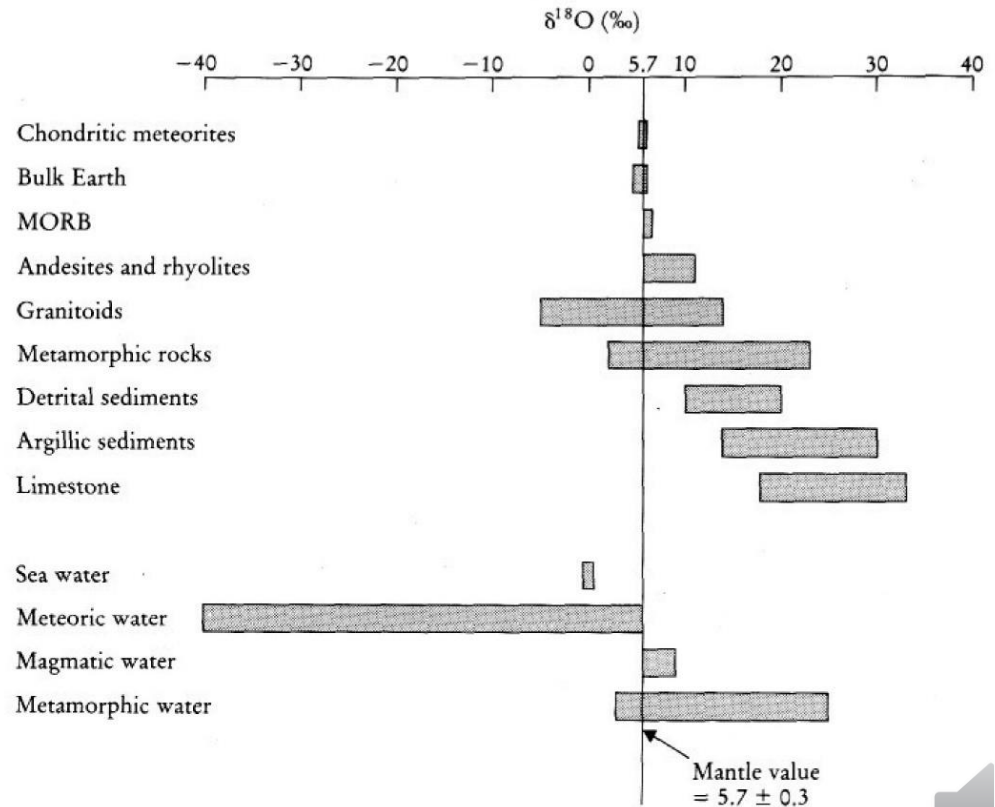
Kružni tok kisika u prirodi

- kružni tok vode - kontrolira dinamiku kisika i njegovih izotopa
- evaporacija i kondenzacija - rezultiraju predvidivim varijacijama u izotopnom sastavu vode
- molekularni plinoviti kisik O_2 - čini oko 21% plinovite Zemljine atmosfere
- dinamika O_2 može se pratiti u metaboličkom kontekstu - fotosinteza = glavni izvor molekularnog O_2 , respiracija = glavni proces konzumacije O_2 → praćenje globalne ravnoteže između ovih dvaju procesa
- kisik - ujedno konstituent molekule CO_2
- kisik u organskoj tvari dijelom je izmjenjiv s onim u vodi iz okoliša



Varijacije $\delta^{18}\text{O}$ u prirodi

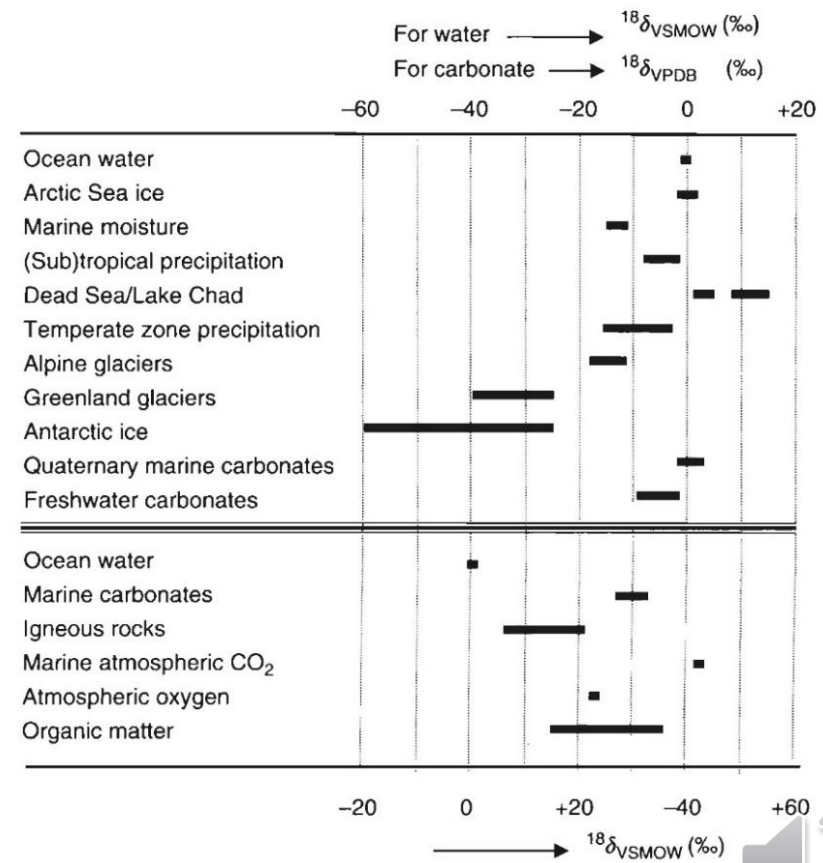
- $\delta^{18}\text{O}$ za Zemljin plašt iznosi $5.7 \pm 0.3\text{‰}$ = konstanta vrijednost kroz Zemljinu prošlost (opažene varijacije koje ukazuju na izotopnu heterogenost plašta)?
- većina granita, metamorfnih stijena i sedimenata - obogaćena $\delta^{18}\text{O}$ u odnosu na vrijednost $\delta^{18}\text{O}$ plašta
- meteorska i morska voda - osiromašene $\delta^{18}\text{O}$
- litosfera + voda = komplementarni $\delta^{18}\text{O}$ rezervoari



Prirodni rezervoari izotopa kisika i varijacije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti (preuzeto iz Rollinson, 1993).

Prirodne varijacije ^{18}O vezane uz hidrološki ciklus

- oceanski - najveći globalni rezervoar vode
- varijacija $\delta^{18}\text{O}$ u površinskom sloju: +0.5 i -0.5‰.
- tropska područja - pozitivnije vrijednosti su uzrokovane snažnom evaporacijom
- polarna područja - negativnije vrijednosti potječu od topljenja izotopno lakšeg snijega i leda
- oceanska vodena para - prosječne $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti oko -12 do -13‰ = dijelom posljedica kinetičke frakcionacije
- globalne varijacije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u oborinama u globalnom mjerilu vrlo velike



Opći pregled $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ varijacija u prirodnim materijalima. Rasponi su indikativni za većinu prikazanih materijala (preuzeto iz Mook, 2006).

Prirodne varijacije ^{18}O vezane uz hidrološki ciklus

- moguće kvantitativno razlikovati nekoliko različitih utjecaja na $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti:
 - 1. utjecaj geografske širine - snižavanje $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti s povećanjem širine
 - 2. kontinentalni utjecaj - $\delta^{18}\text{O}$ postaju sve negativnije kako oborine sve više ulaze nad kopno
 - 3. utjecaj nadmorske visine - smanjenje $\delta^{18}\text{O}$ u oborini s povećanjem nadmorske visine
 - 4. utjecaj izmjene godišnjih doba (u područjima s umjerenom klimom) - vrijednosti $\delta^{18}\text{O}$ postaju negativnije tijekom zime
 - 5. utjecaj količine - negativnije $\delta^{18}\text{O}$ vrijednosti u kiši prilikom jakih oluja
- umjerene klime - varijacija $\delta^{18}\text{O}$ u površinskim vodama ovisi o godišnjim dobima, pokazuje relativno visoke vrijednosti u ljetnom razdoblju
- evaporacija, posebno u tropskim i semi-aridnim područjima, uzrokuje obogaćenje ^{18}O u površinskim vodama



Literaturni i grafički izvori (radni popis):

Gradstein et al. (2012): The Geologic Time Scale 2012. Elsevier. 1176 p.

Gill, R. (2015): Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience. Wiley. 288 p.

Rollinson...

Mook...

Dawson et al. (2006): Isotope Biogeochemistry - course materials
<https://nature.berkeley.edu/classes/espm-c220/>

