

Geochemie exogenních procesů

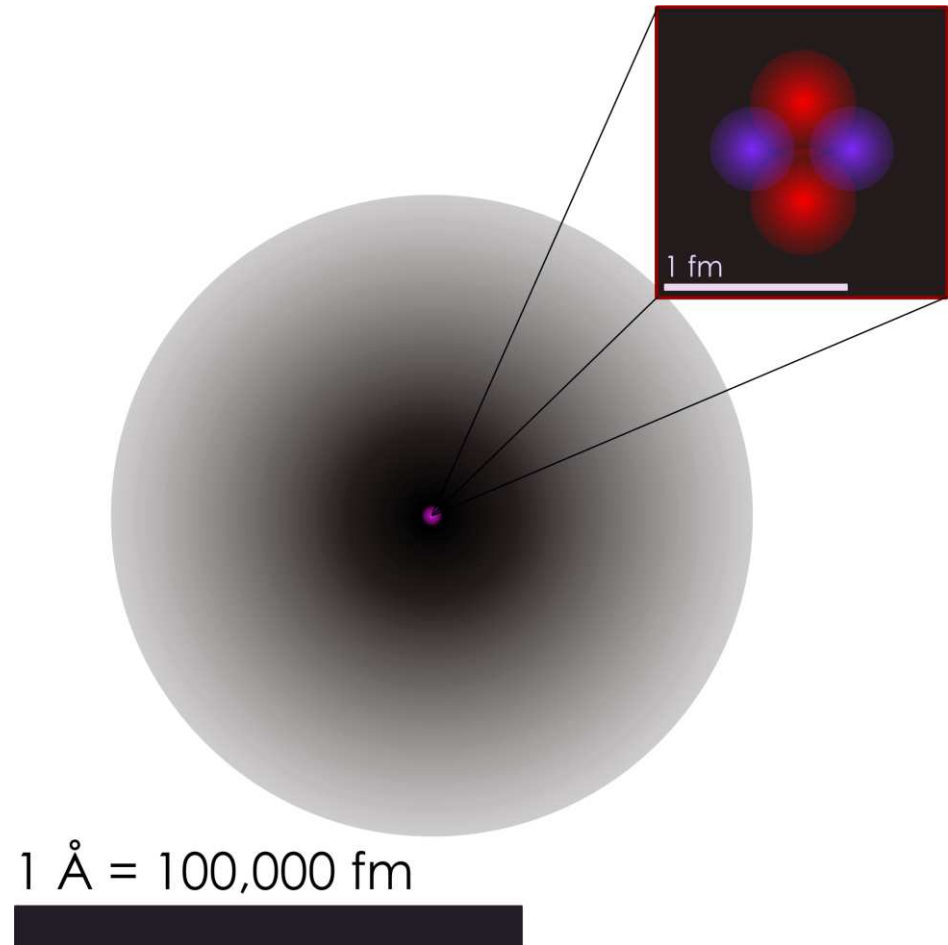
6b. Stabilní izotopy

Atom

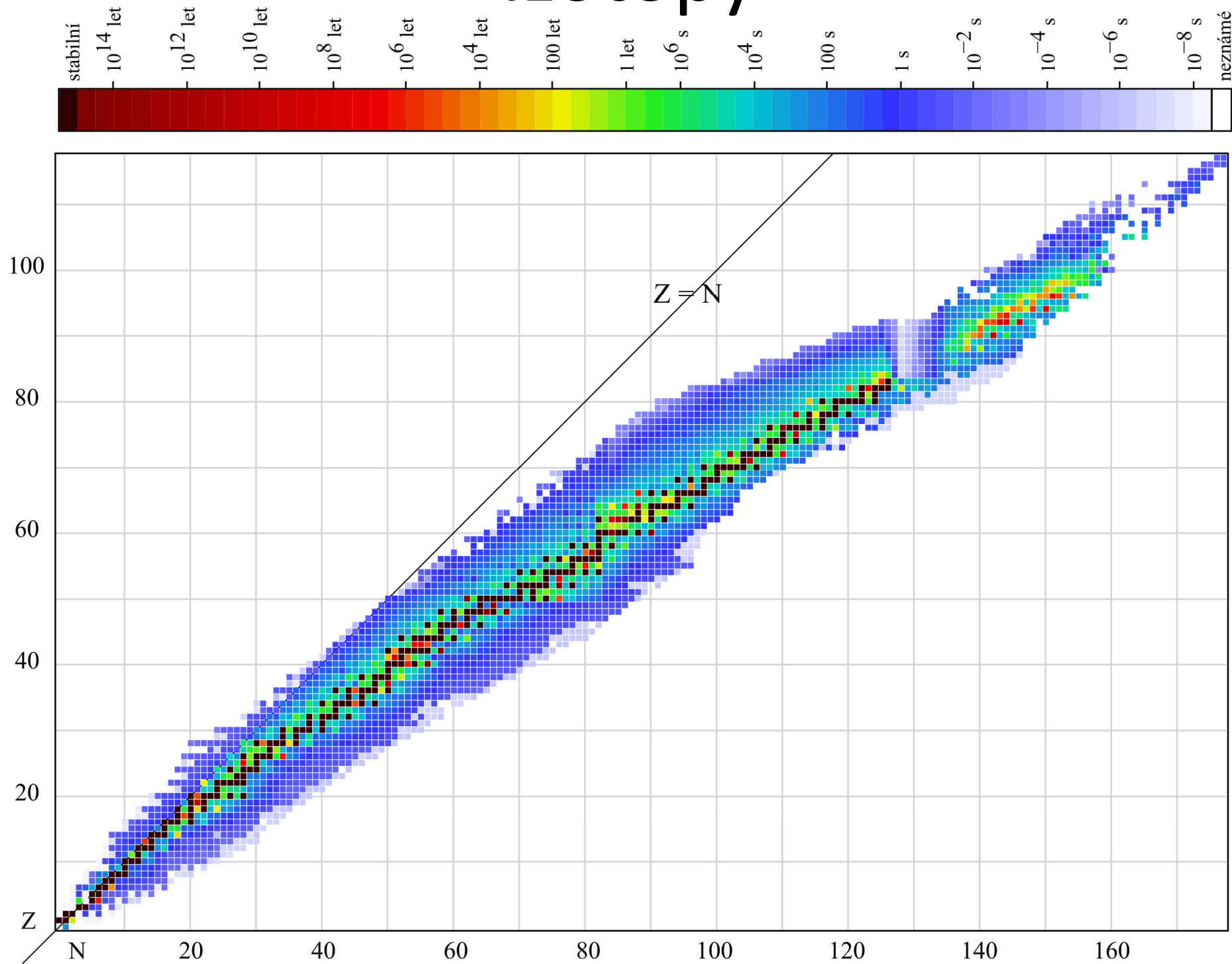
- Vlastnosti atomu jsou určeny počtem protonů v jádře.
- Počet protonů udává protonové číslo **Z**.
- Protonové číslo také identifikuje prvek, kterému atom náleží a určuje jeho chemické vlastnosti.
- Počet neutronů udává neutronové číslo **N**.
- Celkový počet nukleonů (částic v jádře) udává nukleonové (hmotnostní) číslo **A**, které určuje o jaký izotop se jedná:

$$A = Z + N$$

- Prvek pak popíšeme obecně



Izotopy

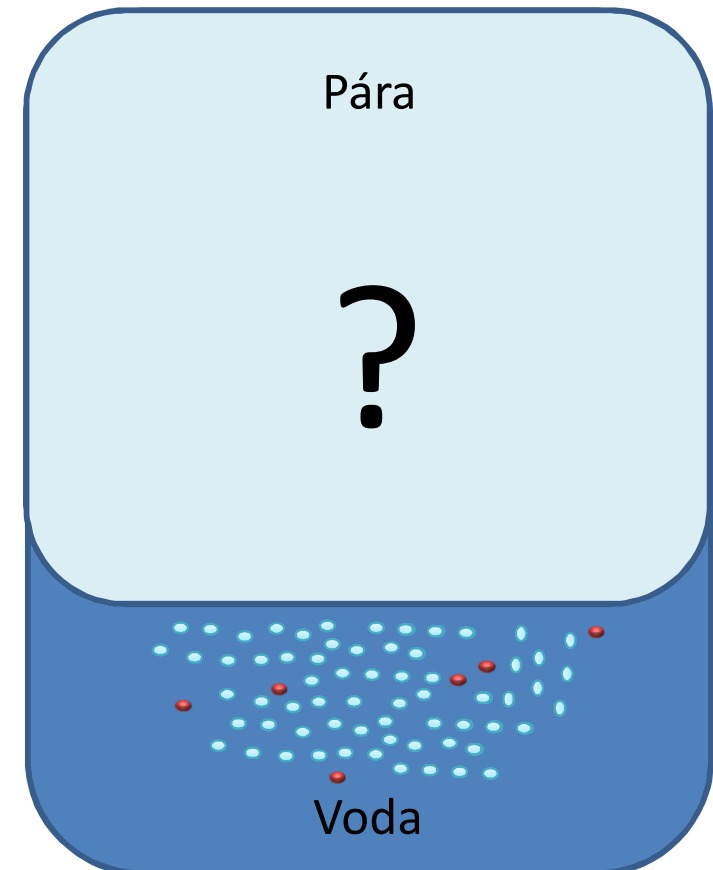
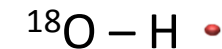
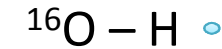


PRINCIPY FRAKCIONACE

Úvodní otázka

- V nádobě jsou kapalná voda a pára v termodynamické rovnováze.
- Většina molekul vody obsahuje izotop kyslíku ^{16}O . Některé obsahují izotop ^{18}O . Poměr mezi množstvím ^{16}O a ^{18}O ve vodě známe.
- Jaký bude izotopický poměr mezi ^{16}O a ^{18}O v páře?
 - a. Poměr izotopů v páře bude stejný jako v kapalině.
 - b. V porovnání s kapalinou bude v páře víc kyslíku ^{16}O .
 - c. V porovnání s kapalinou bude v páře víc kyslíku ^{18}O .

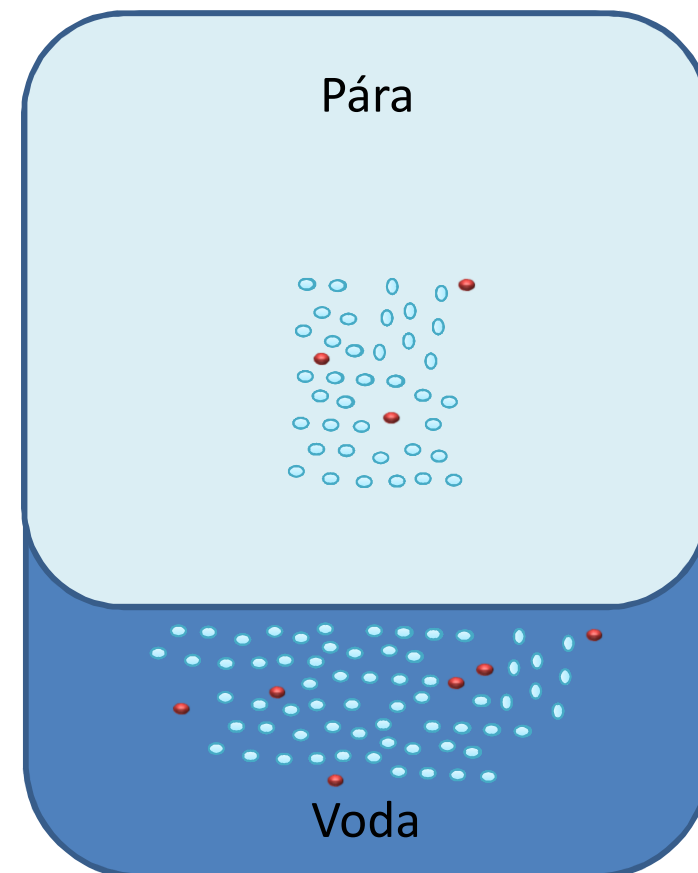
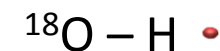
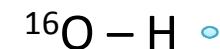
Kapalná voda v uzavřené nádobě



Úvodní otázka

- V nádobě jsou kapalná voda a pára v termodynamické rovnováze.
- Většina molekul vody obsahuje izotop kyslíku ^{16}O . Některé obsahují izotop ^{18}O . Poměr mezi množstvím ^{16}O a ^{18}O ve vodě známe.
- Jaký bude izotopický poměr mezi ^{16}O a ^{18}O v páře?
 - a. Poměr izotopů v páře bude stejný jako v kapalině.
 - b. V porovnání s kapalinou bude v páře víc kyslíku ^{16}O .**
 - c. V porovnání s kapalinou bude v páře víc kyslíku ^{18}O .

Kapalná voda v uzavřené nádobě



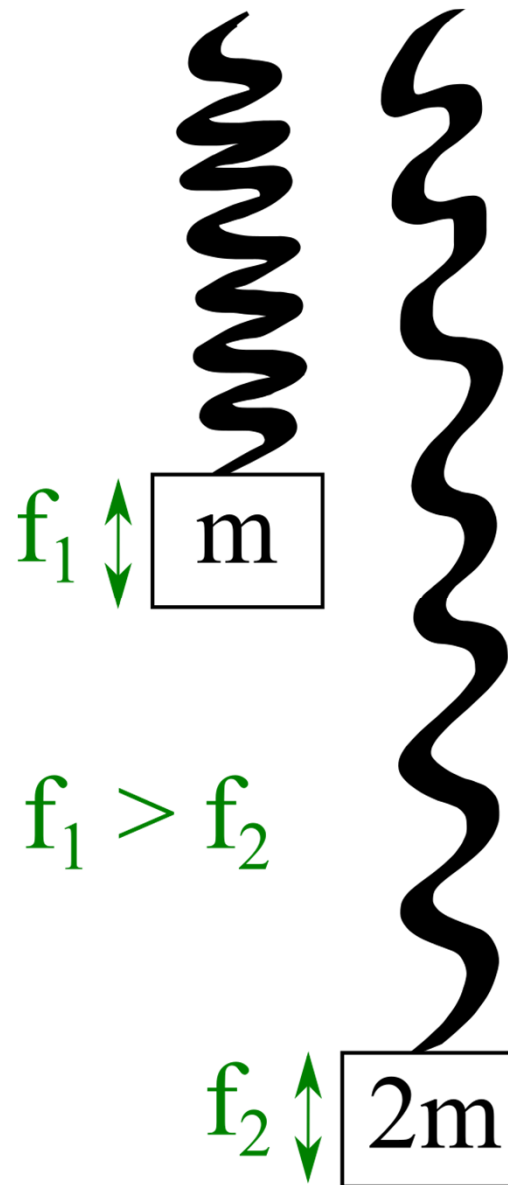
Frakcionace

- Nabohacení jedné fáze daným izotopem ve srovnání s jinou fází.
- Výsledkem je různé izotopické složení mořské a dešťové vody, zkamenělých schránek v různých částech souvrství, případně přírůstků v jeskynních sintrech.
- Několik typů mechanismů hmotnostní frakcionace.
 - Frakcionace při fyzikálních rovnováhách
 - Frakcionace při chemických rovnováhách
 - Kinetická frakcionace (systémy mimo rovnováhu)

Fyzikální vlastnosti důležité pro frakcionaci

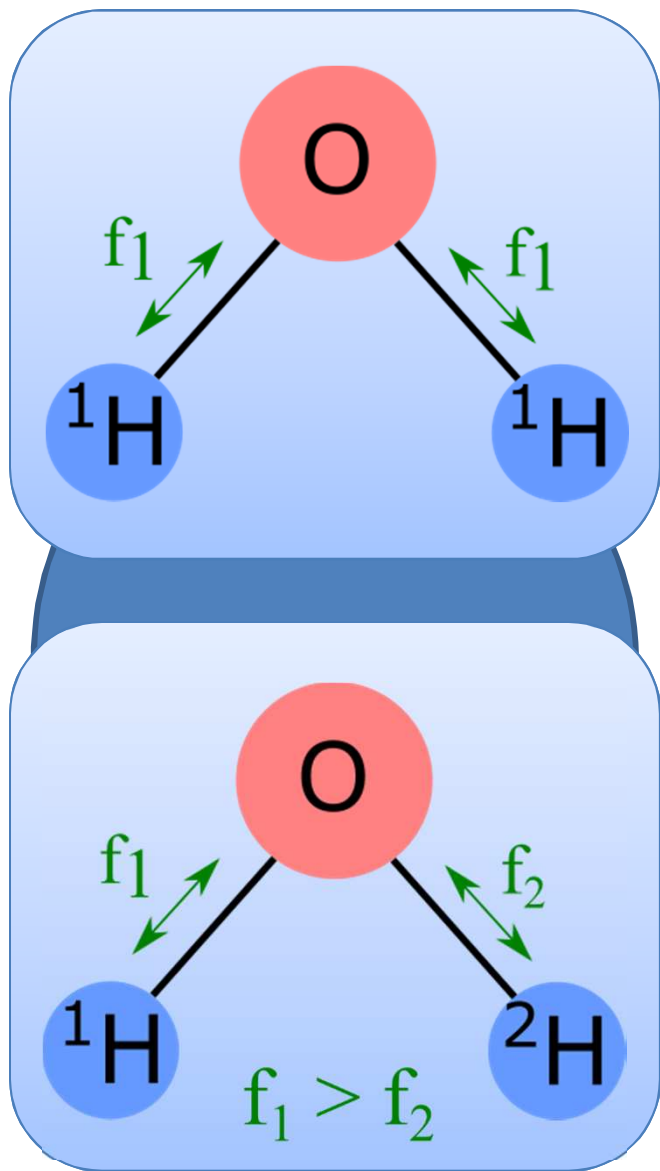
- Nízká hmotnost izotopů a relativně velký rozdíl hmotnosti mezi izotopy
 - Rozdíl mezi ^{87}Sr a ^{86}Sr je 1 %
 - Rozdíl mezi ^{18}O a ^{16}O je 12 %
- Vysoký stupeň kovalentní vazby – velký vliv snížení energie.
- Více oxidačních stavů.
- Relativně vysoká koncentrace méně zastoupeného izotopu (nejméně desetiny %).

Princip frakcionace



- Pokud zavěsím na pružinu lehčí závaží, bude kmitat s větší frekvencí než těžší závaží.

Princip frakcionace



- Při nahrazení lehčího atomu těžším klesne frekvence (**f**) vibrační vazby.
- Klesne celková energie vazby podle

$$E = h \cdot f$$

- Výsledkem bude nižší vnitřní energie (U).
- Změní se termodynamické a kinetické vlastnosti molekuly.

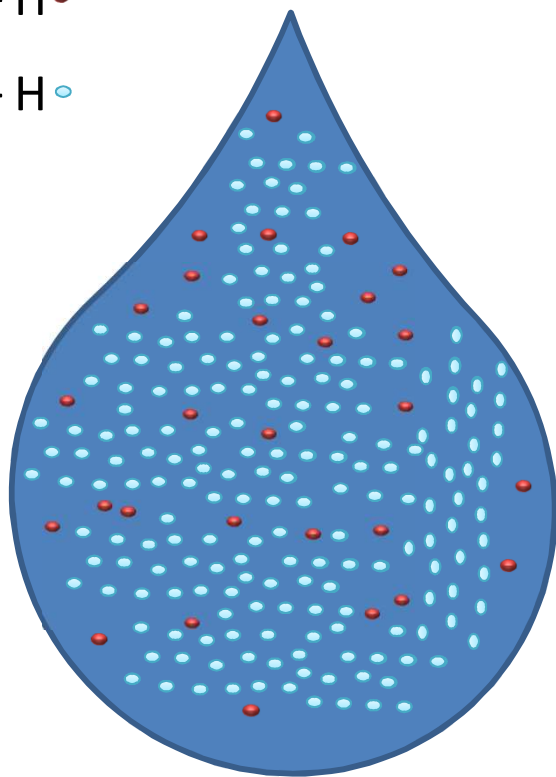
Fyzikální rovnováha

- Všechny molekuly ideální látky mají stejnou kinetickou energii (E_K).

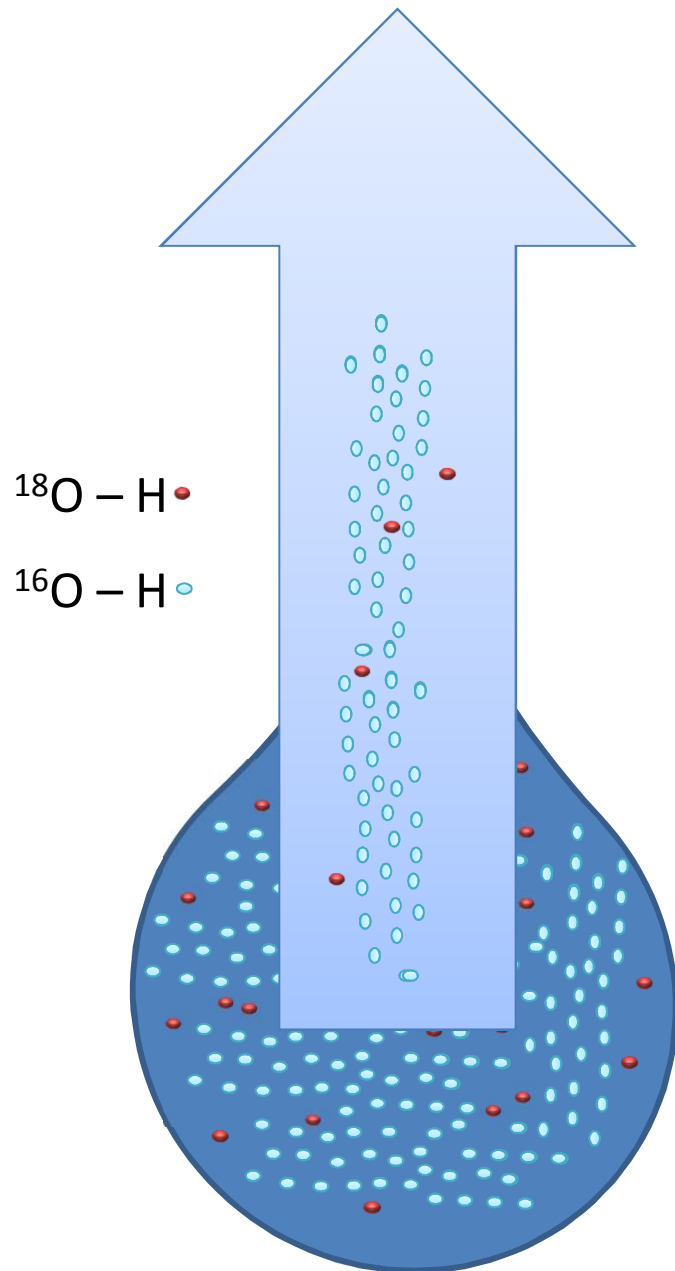
$$E_K = \frac{1}{2} m v^2$$

$^{18}\text{O} - \text{H}$ ●

$^{16}\text{O} - \text{H}$ ○



Fyzikální rovnováha

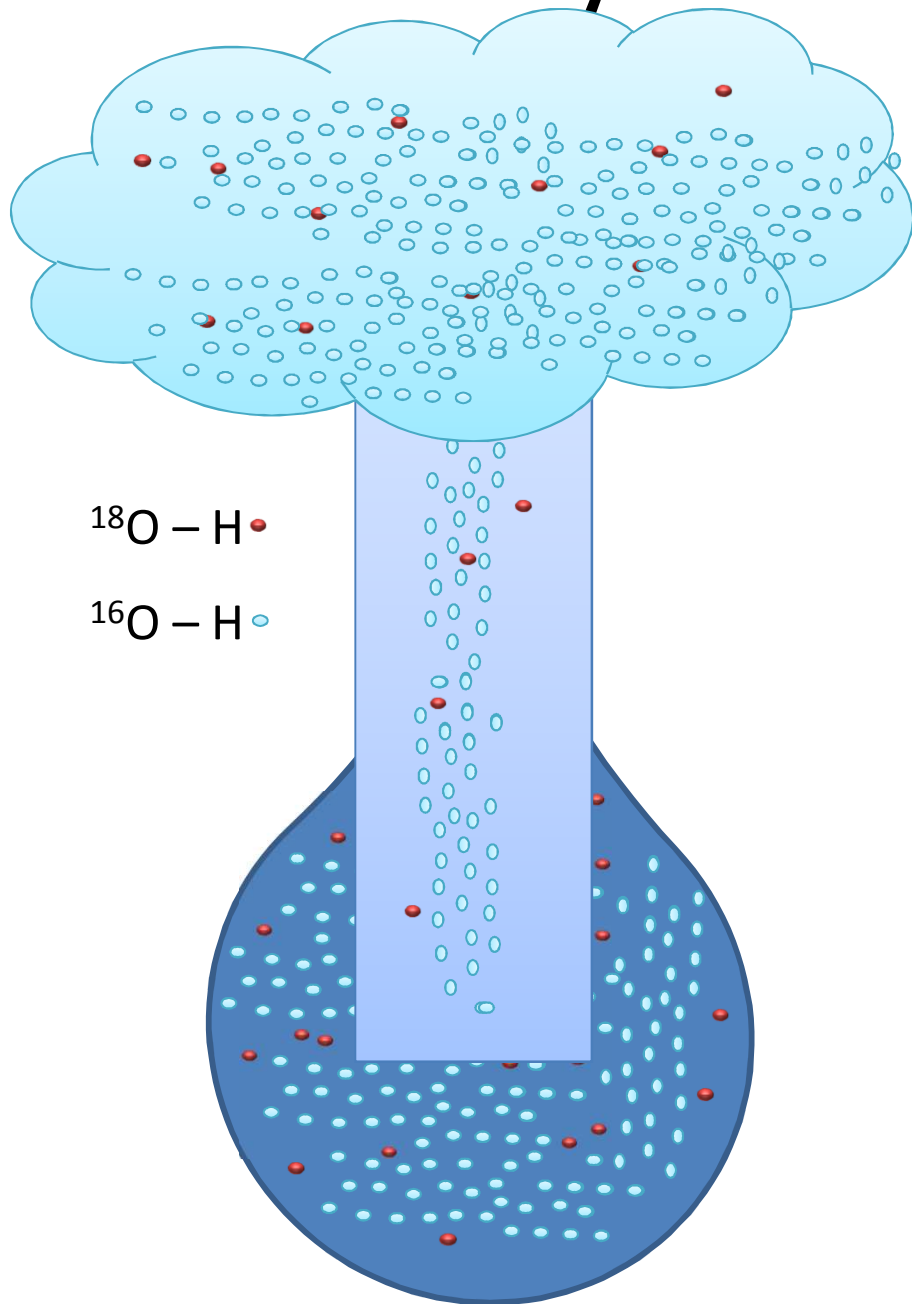


- Všechny molekuly ideální látky mají stejnou kinetickou energii (E_K).

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

- Těžší molekuly vody mají nižší rychlost, hůře se uvolňují do páry (a naopak, lehčí molekuly snadněji unikají z kapaliny).

Fyzikální rovnováha

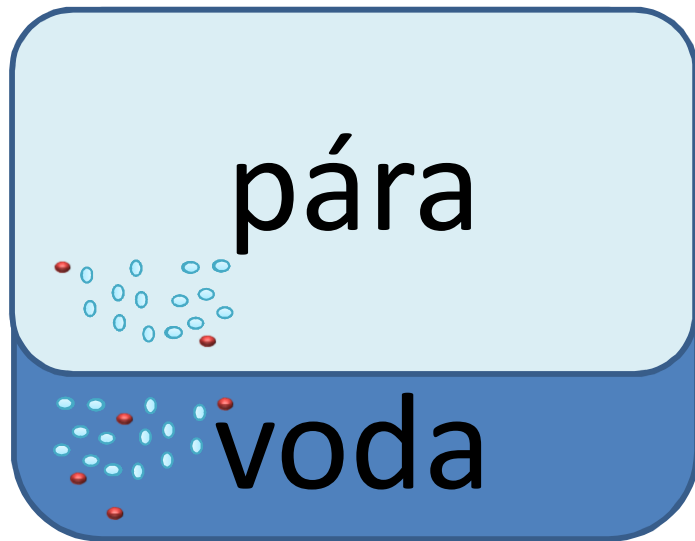


- Všechny molekuly ideální látky mají stejnou kinetickou energii (E_K).

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

- Těžší molekuly vody mají nižší rychlost, hůře se uvolňují do páry (a naopak, lehčí molekuly snadněji unikají z kapaliny).
- Dojde k mírné frakcionaci – poměr izotopů v páře a ve vodě bude jiný.

Koeficient frakcionace



—

- R_a ... poměr těžkého izotopu k lehkému izotopu ve fázi a
- R_b ... poměr těžkého izotopu k lehkému izotopu ve fázi b

$$\frac{(\quad)}{(\quad)}$$

- Specifický typ rovnovážné konstanty

Frakcionace vzhledem ke standardu



- Vzhledem k nesmírně malým odchylkám v malých koncentracích izotopů, využíváme srovnání s obecně dostupnými standardy.
- Zjistíme, jak moc se vzorek odlišuje od standardu
 - < 0 ... vzorek je ochuzený o těžší izotop
 - > 0 ... vzorek je nabohacený o těžší izotop

Standardy

prvek	značení	poměr	standard	abs. poměr
H	δD	$^2H/^1H$	SMOW	$1,557 \times 10^{-4}$
Li	$\delta ^6Li$	$^6Li/^7Li$	NBS L-SVEC	0,08306
B	$\delta ^{11}B$	$^{11}B/^10B$	NBS 951	4,044
C	$\delta ^{13}C$	$^{13}C/^12C$	PDB	$1,122 \times 10^{-2}$
N	$\delta ^{15}N$	$^{15}N/^14N$	ATM	$3,613 \times 10^{-3}$
O	$\delta ^{18}O$	$^{18}O/^16O$	SMOW, PDB	$2,0052 \times 10^{-3}$
	$\delta ^{17}O$	$^{17}O/^16O$	SMOW	$3,76 \times 10^{-4}$
S	$\delta ^{34}S$	$^{34}S/^32S$	CDT	$4,43 \times 10^{-2}$

SMOW - Standard Mean of Ocean Water (někdy také VSMOW – Vienna Standard Mean Ocean Water)

PDB - Pee Dee Belemnite (C a O v karbonátech)

ATM - ATMospheric nitrogen

CDT - Canyon Diablo troilite (z meteoritu)

NBS - National Bureau of Standards (USA)

Příklad

- Jakou hodnotu má $\delta^{18}\text{O}$ pro vodní páru nad hladinou oceánu (25 °C)?

$$\alpha_{pára}^{voda} = 1,0092 \text{ (při 25 °C)}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{oceán} = 0\text{‰} \quad \text{Oceán je standard!}$$

pára

voda

$$\delta^{18}\text{O}_{pára} = \left(\frac{(\text{18O/16O})_{pára} - (\text{18O/16O})_{oceán}}{(\text{18O/16O})_{oceán}} \right) \times 1000 \text{ ‰}$$

$$\alpha_{pára}^{oceán} = \frac{(\text{18O/16O})_{oceán}}{(\text{18O/16O})_{pára}}$$

$$\alpha_{pára}^{oceán} = \frac{\delta^{18}\text{O}_{oceán} + 1000}{\delta^{18}\text{O}_{pára} + 1000}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{pára} = \frac{\delta^{18}\text{O}_{oceán} + 1000}{\alpha_{pára}^{oceán}} - 1000 \text{ ‰}$$

$$\delta^{18}\text{O}_{pára} = -9,1 \text{ ‰}$$

Chemické rovnováhy

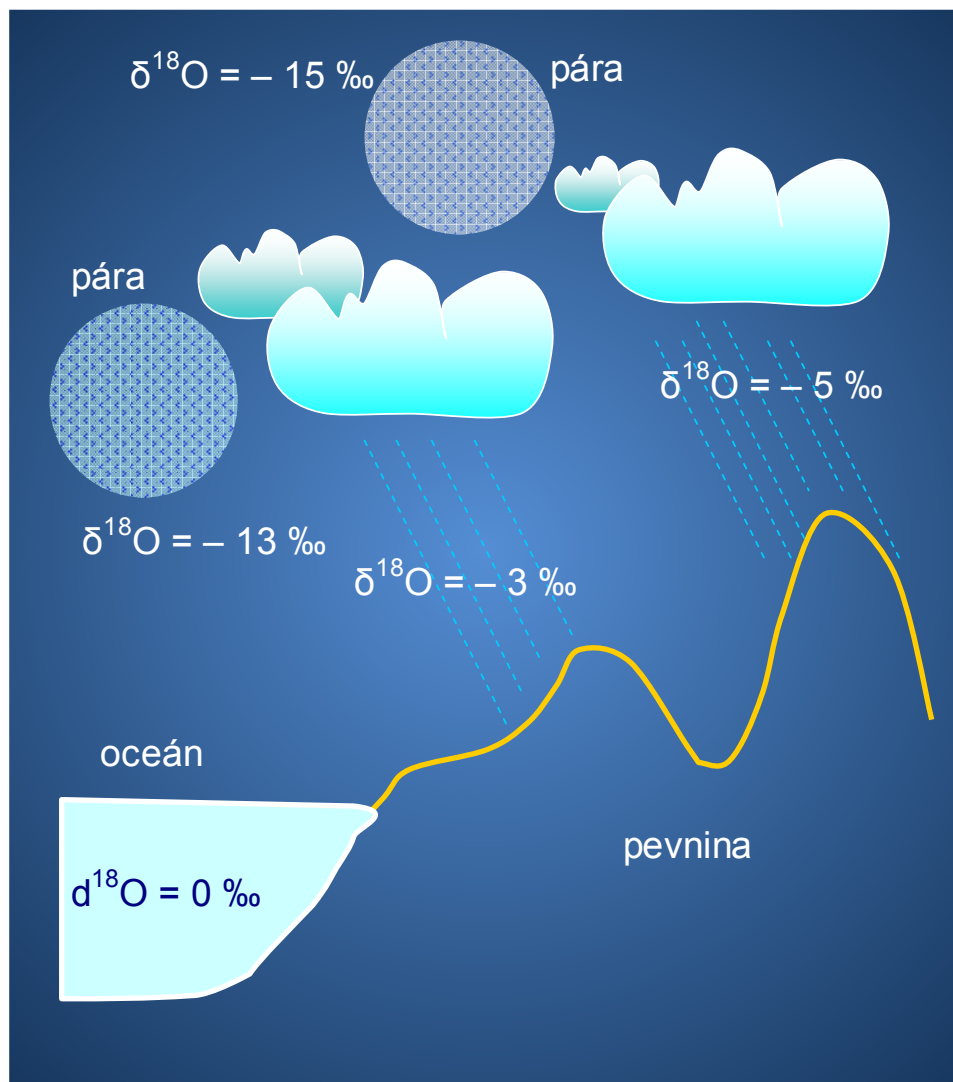
- Rovnice analogické fyzikálním rovnováhám.
- Silnější kovalentní vazba těžších atomů vede k tomu, že přednostně vstupují do sloučenin, kde jsou silněji vázány.
- S rostoucí teplotou klesají hodnoty rovnovážné konstanty, protože klesá význam rozdílu v síle vazeb.
- Rozdíl v síle vazby ovlivňuje i kinetiku reakcí, ve kterých vazby vystupují.
 - Slabší vazby vedou k rychlejší reakci lehčího izotopu.
 - V chemické rovnováze po čase nastane i izotopická rovnováha.

Kinetická frakcionace

- Rovnováhy narušují např.
 - Chemické reakce
 - Transport látek
 - Vliv teploty
 - Biologické procesy
 - A další...
- Pokud není dosaženo rovnováhy v procesu, produkty procesu (chem. látky) jsou nabohaceny lehčím izotopem více, než odpovídá rovnovážnému koeficientu frakcionace.
- Každý proces po dostatečné době dojde do izotopické rovnováhy.
- Otázka zní, jak rychle se dostane systém do izotopické rovnováhy.
- Izotopická výměna je dána:
 - Teplotou.
 - Probíhá rychleji v kapalinách a plynech (slabá difuze v pevných látkách).
 - Pozicí daného izotopu ve strukturách sloučenin.

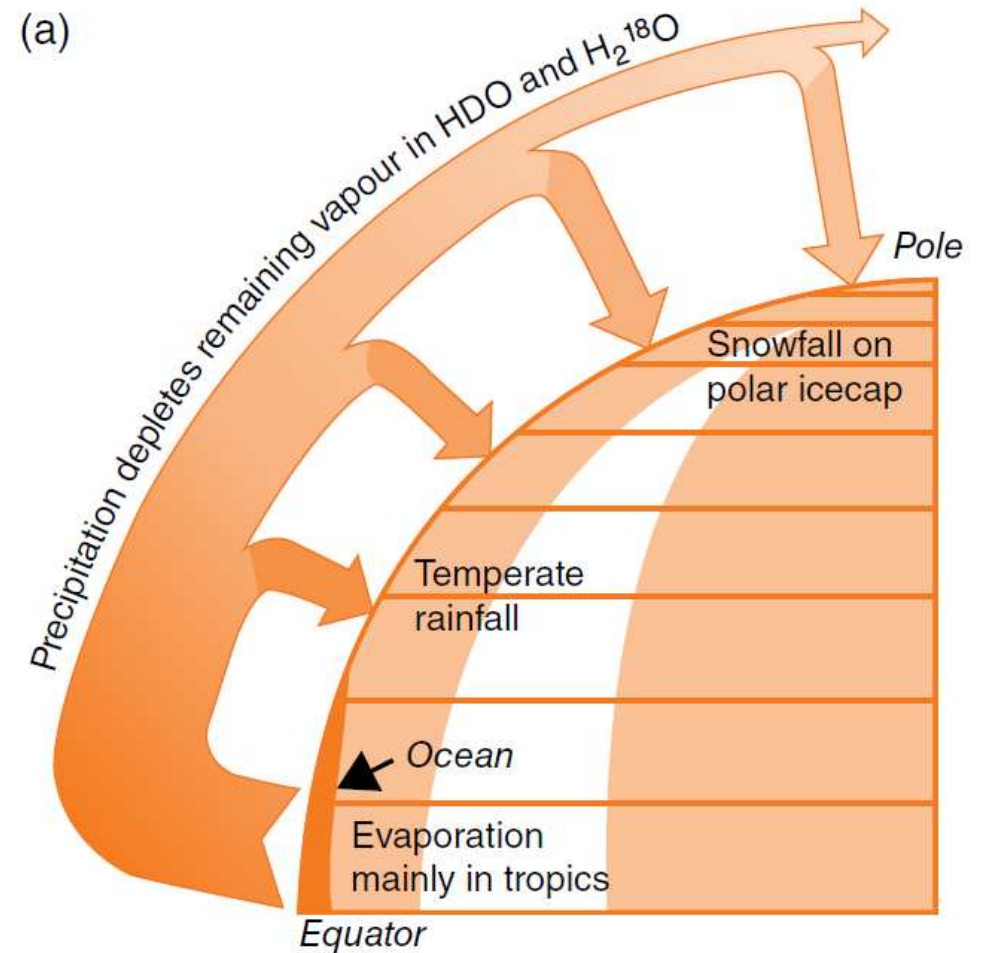
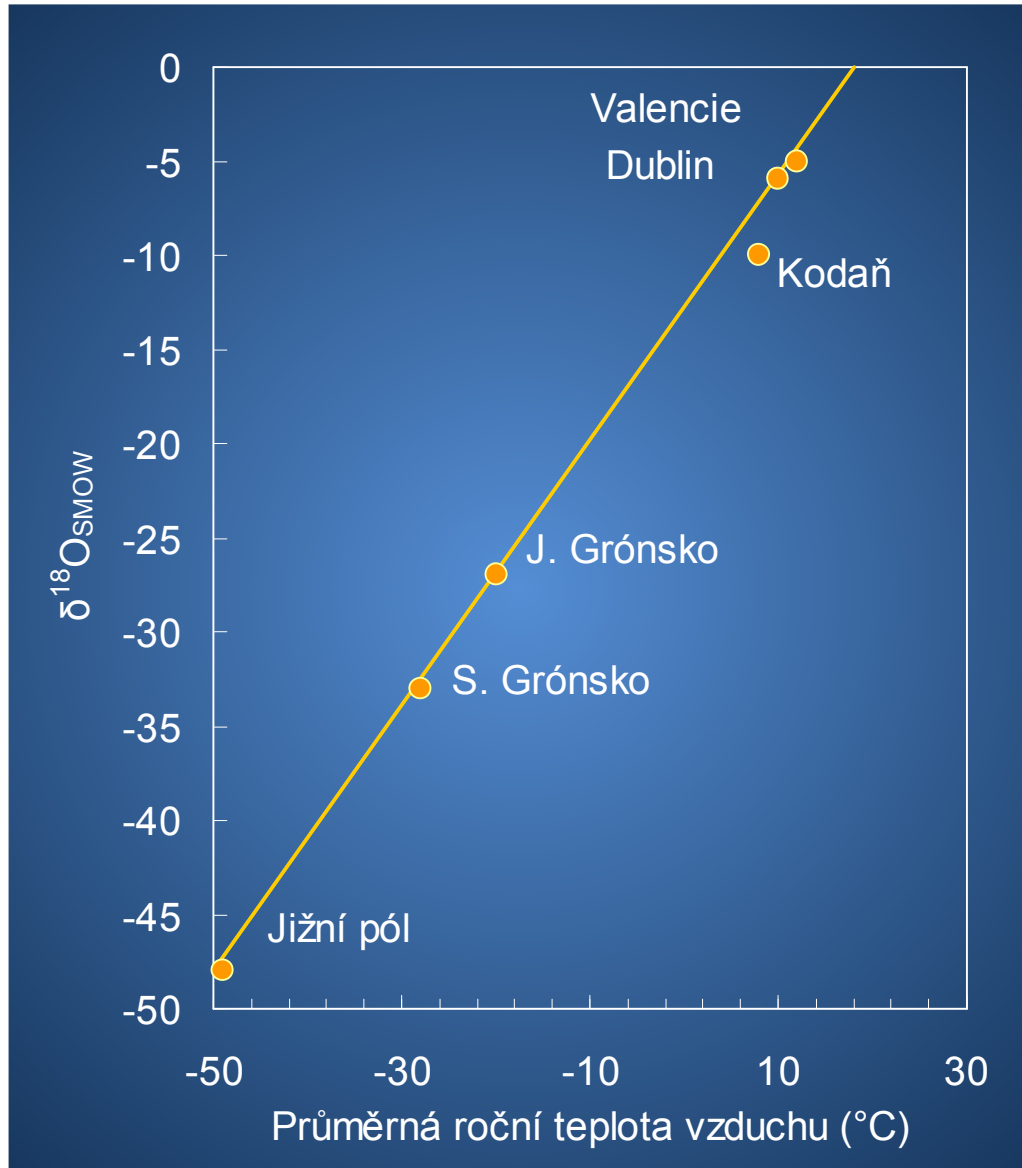
APLIKACE

Hydrosféra a atmosféra

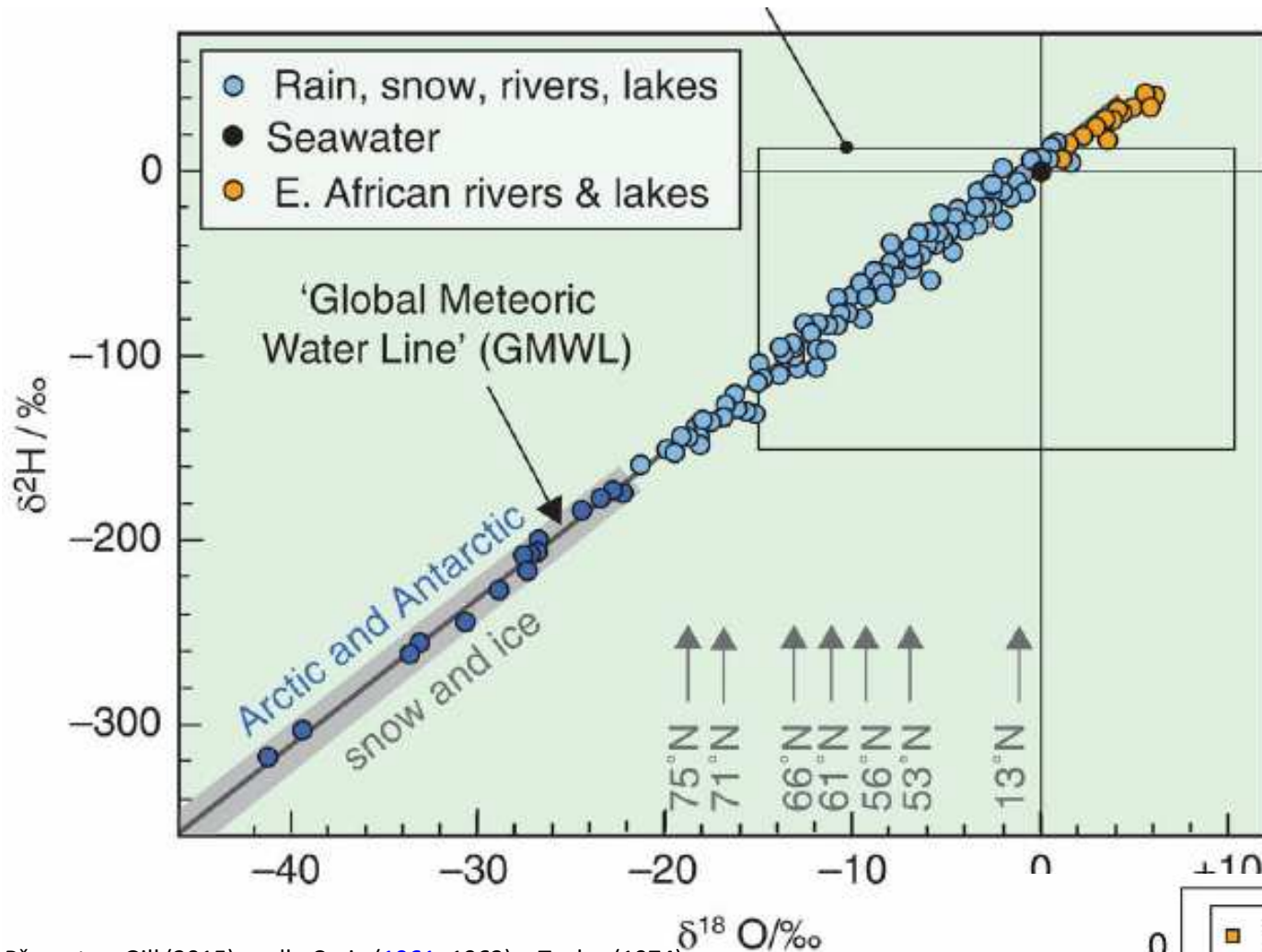


- Těžší molekuly vody se méně odpařují (T_v o $0,14 \text{ °C}$ vyšší) – páva v rovnováze s vodou je nabohacena o lehčí ^{16}O .
- Srážky ještě zvyšují frakcionaci.
- Frakcionace je ovlivněna také teplotně a zemskou šířkou (násl. slide).

Hydrosféra a atmosféra



Převzato z Gill (2015)



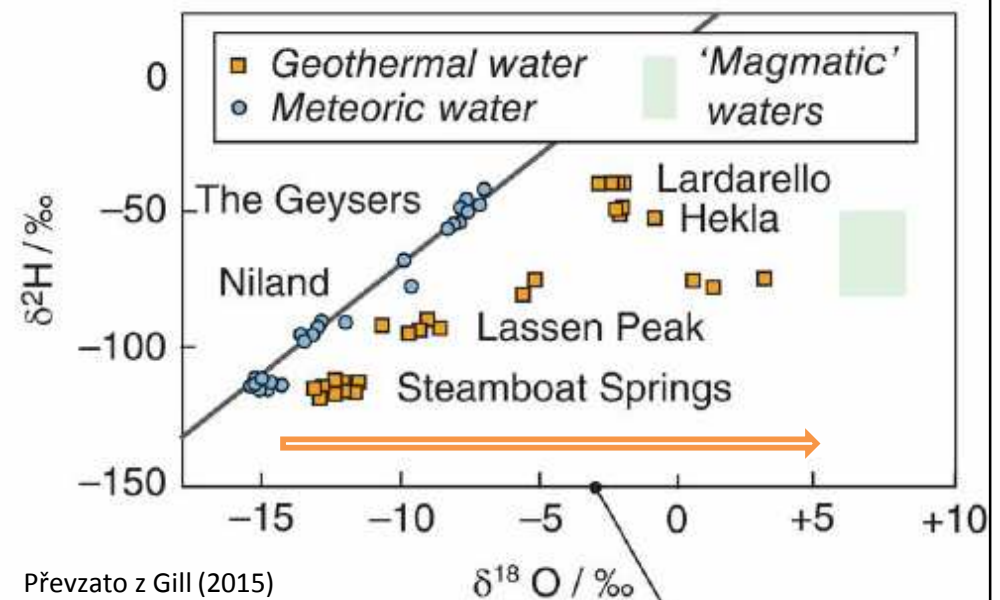
Převzato z Gill (2015) podle Craig (1961, 1963) a Taylor (1974)

Velká množství vody interagující s horninou mohou „vtisknout“ své izotopické složení (tj. prozradit původ fluid v procesech).

Můžeme izotopicky rozlišit tři typy vod:

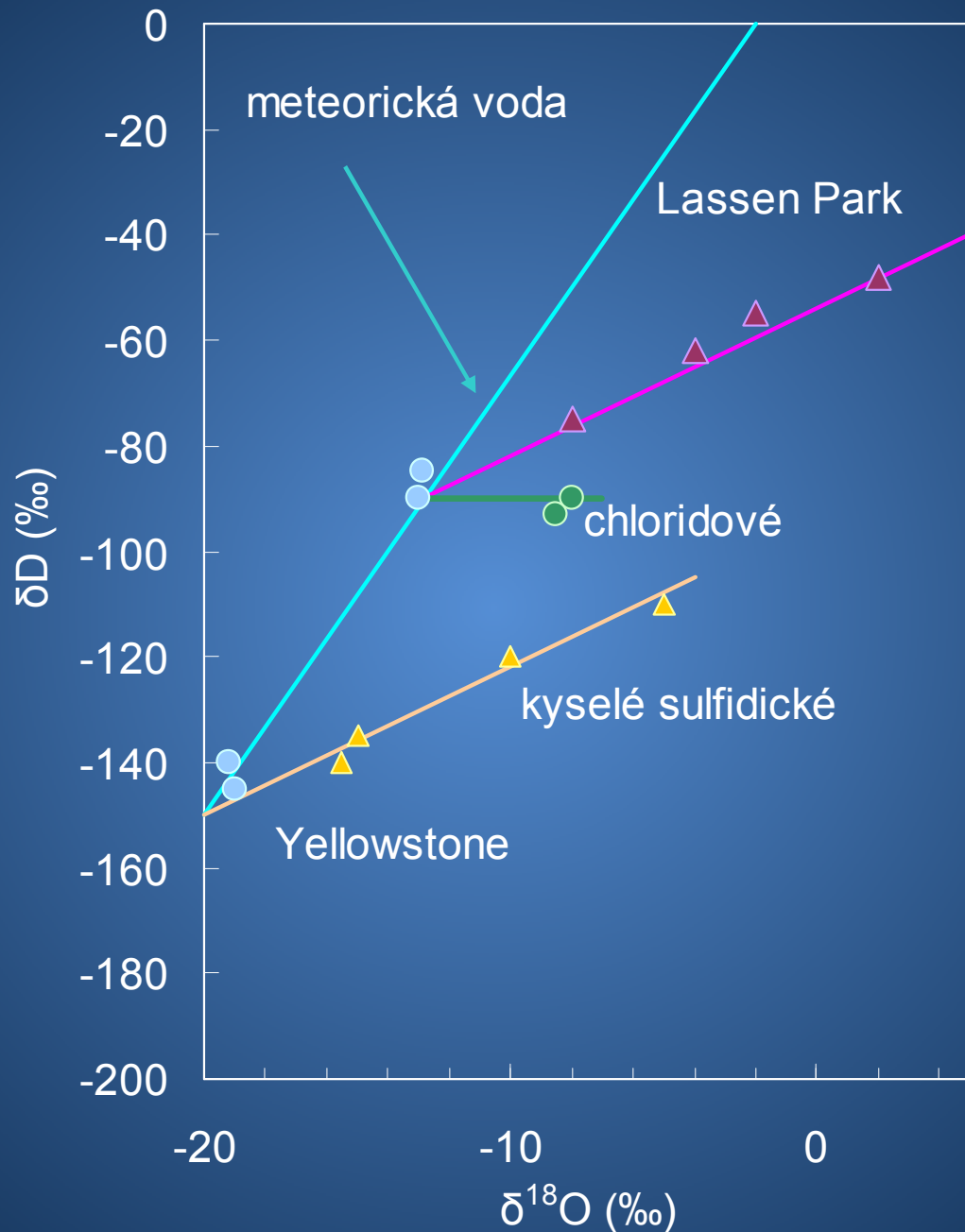
- Mořskou
- Srážkovou
- Geotermální

Geotermální vody sledují srážkové vody vzhledem k $\delta^{2}\text{H}$, ale kontakt se silikátovými horninami zvyšuje $\delta^{18}\text{O}$



Převzato z Gill (2015)

Hydrotermální systémy



Frakcionace δD a $\delta^{18}O$ v meteorických hydrotermálních systémech.

K frakcionaci dochází v důsledku zahřívání, varu a míšení vod.

^{18}O v karbonátech – klíč k paleoklimatu

- Kalcit v rovnováze s mořskou vodou je lehce nabořen o ^{18}O .
- Koeficient frakcionace je silně závislý na teplotě.
- Poměry kyslíku v mořských karbonátech slouží jako indikátory teploty moře při usazení -> paleoklimatické rekonstrukce.

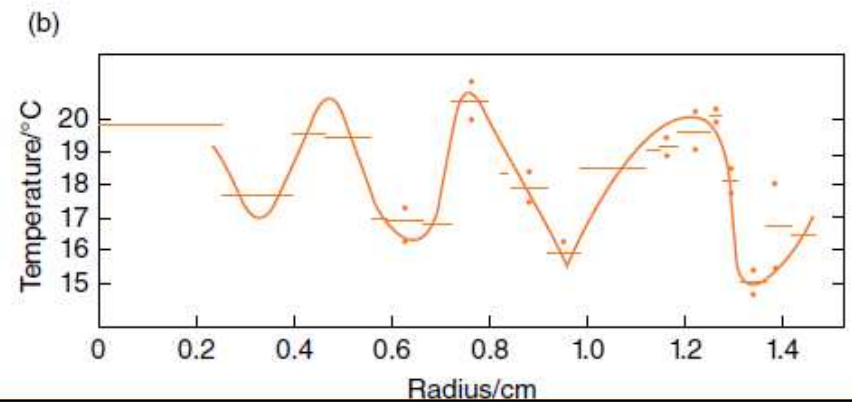
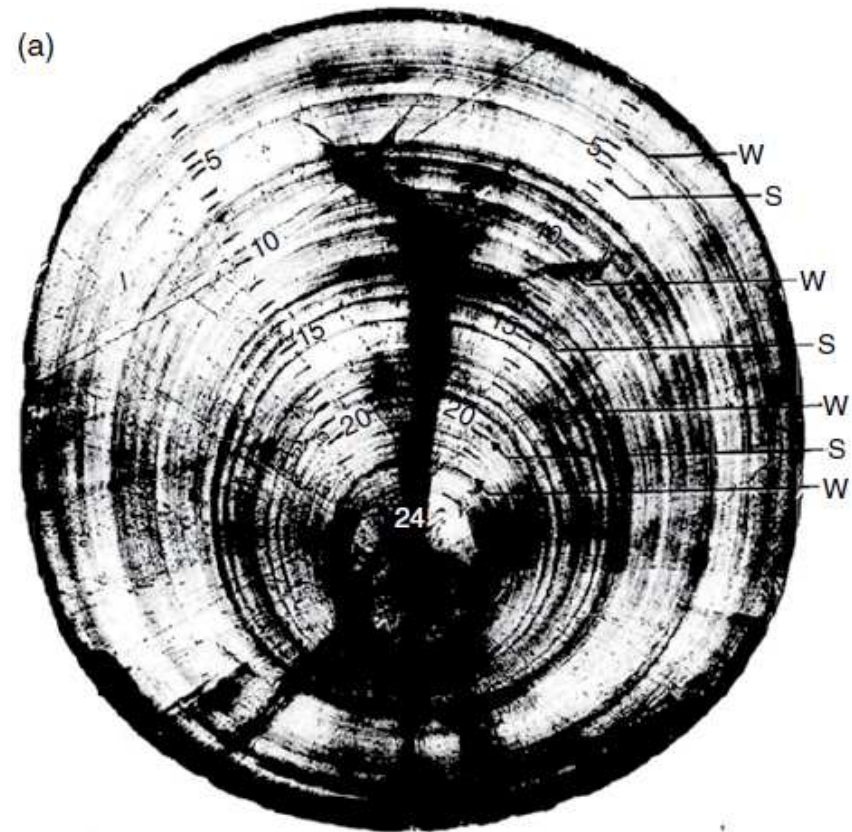
$$\alpha_{voda}^{kalcit} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{kalcit}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{voda}}$$

$$\alpha_{voda}^{kalcit} = 1,0286 \text{ (25 } ^\circ\text{C)}$$

$$T[^\circ\text{C}] = 16,5 - 4,3 \times \Delta_{voda}^{kalcit} + 0.13 \times \Delta_{voda}^{kalcit^2}$$

Paleoklima

- Urey et al. (1951):
frakcionace ^{18}O mezi
kalcitem a vodou na
příkladu jurského
belemnita z ostrova Skye.
- Identifikovali 4 letní a
zimní období.



Paleoklima

$\delta^{18}\text{O}$ v moři není konstantní, mění se s teplotou vlivem ukládání izotopicky lehčí vody do ledovců

Ledovce Grónska: – 30 až – 35 ‰

Ledovce Antarktidy: – 50 ‰

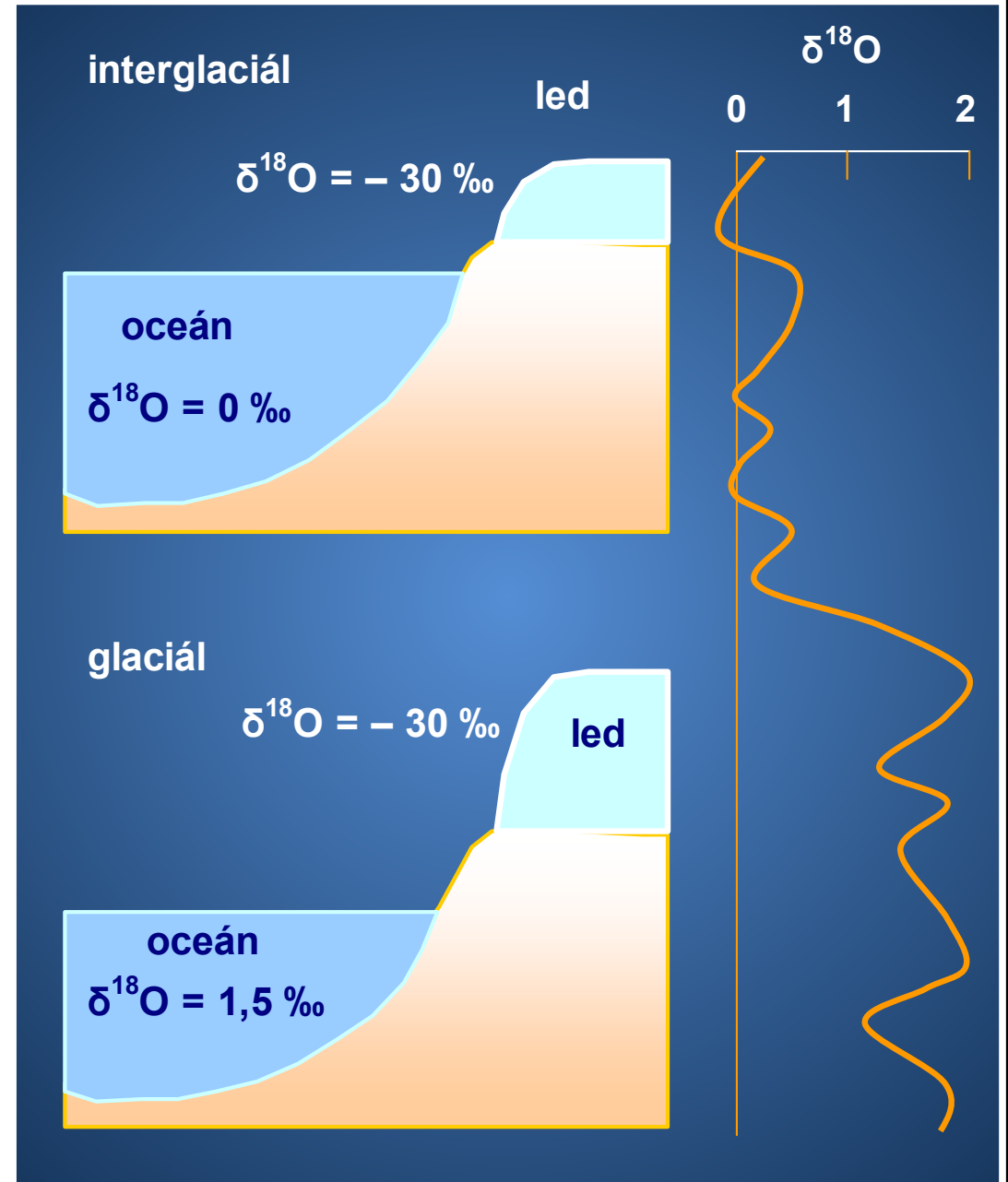
Dnešní stav:

Kontinentální led: 27,5 mil. km³

Voda v oceánech: 1350 mil. km³

Ledové doby: vzrůst ledu o 42 mil. km³

snížení hladiny o 125 m



Příklad

- Analýza neogenního mořského vápence ukázala hodnotu $\delta^{18}\text{O} = -1,3 \pm 0,1 \text{ ‰}$.
- Určete teplotu mořské vody, ve které došlo k jeho uložení. Předpokládáme, že izotopické složení vody bylo stejné jako dnes.

$$T[^\circ\text{C}] = 16,5 - 4,3 \times \Delta_{\text{voda}}^{\text{kalcit}} + 0,13 \times \Delta_{\text{voda}}^{\text{kalcit}^2}$$

$$\delta_a - \delta_b = \Delta_b^a$$

Příklad

- Analýza neogenního mořského vápence ukázala hodnotu $\delta^{18}\text{O} = -1,3 \pm 0,1 \text{ ‰}$.
- Určete teplotu mořské vody, ve které došlo k jeho uložení. Předpokládáme, že izotopické složení vody bylo stejné jako dnes.

<i>Calcite</i> $\delta^{18}\text{O}$	Seawater $\delta^{18}\text{O}$	T/°C
-1.4	0	22.8
-1.3	0	22.3
-1.2	0	21.8

Příklad

- Analýza neogenního mořského vápence ukázala hodnotu $\delta^{18}\text{O} = -1,3 \pm 0,1 \text{ ‰}$.
- Určete teplotu mořské vody, ve které došlo k jeho uložení.
- Jak se hodnoty změní, budeme-li předpokládat, že variace v $\delta^{18}\text{O}$ pro vodu mohla být až 1 ‰ (tj. $\pm 0,5 \text{ ‰}$)?

Příklad

- Analýza neogenního mořského vápence ukázala hodnotu $\delta^{18}\text{O} = -1,3 \pm 0,1 \text{ ‰}$.
- Určete teplotu mořské vody, ve které došlo k jeho uložení.
- Jak se hodnoty změní, budeme-li předpokládat, že variace v $\delta^{18}\text{O}$ pro vodu mohla být až 1 ‰ (tj. $\pm 0,5 \text{ ‰}$)?

<i>Calcite</i> $\delta^{18}\text{O}$	Seawater $\delta^{18}\text{O}$	T/°C
-1.3	-0.5	20.0
-1.3	0	22.3
-1.3	0.5	24.7

Výsledná chyba je $22,3 \pm 2,3 \text{ °C}$

Zdroje

- Neozdrojované obrázky jsou autorské nebo převzaté se svolením doc. Zemana.
- Bell, E. A., Boehnke, P., Harrison, T. M., & Mao, W. L. (2015). Potentially biogenic carbon preserved in a 4.1 billion-year-old zircon. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, Early Edit*(20), 1–4. <http://doi.org/10.1073/pnas.1517557112>
- Craig, H. (1961) Isotopic variations in meteoric waters. *Science* **133**, 1702–3. <https://hwbdocuments.env.nm.gov/Los%20Alamos%20National%20Labs/General/14259.PDF>
- Craig, H. (1963) The isotopic geochemistry of water and carbon in geothermal areas. In *Conference on Isotopes in Geothermal Waters*. Spoleto: Laboratorio di Geologia Nucleare, 53–70.
- Shields, G. and Veizer, J. (2002) Precambrian marine carbonate isotope database: Version 1.1. *Geochemistry Geophysics Geosystems* 3, DOI: 10.1029/2001GC000266, Web: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1029/2001GC000266/full>
- Taylor, H.P. (1974) The application of oxygen and hydrogen isotope studies to problems of hydrothermal alteration and ore deposition. *Economic Geology* **69**, 843–83.
- Urey, H.C., Lowenstam, H.A., Epstein, S. and McKinney, C.R. (1951) Measurement of paleotemperatures and temperatures of the Upper Cretaceous of England, Denmark and the southeastern United States. *Geological Society of America Bulletin* 61, 399–416. [http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606\(1951\)62\[399:MOPATO\]2.0.CO;2](http://dx.doi.org/10.1130/0016-7606(1951)62[399:MOPATO]2.0.CO;2)
- Některé ilustrace dále pochází z učebnic:
 - Allègre, C. J. (2008). *Isotope Geology*. Cambridge University Press. ISBN: 9780511451126.
 - Gill, R. (2015). *Chemical Fundamentals of Geology and Environmental Geoscience*. 3rd Edition. John Wiley and Sons. 288p. ISBN: 978-0-470-65665-5