



Institute of Geology of the CAS, v. v. i.



# Izotopová geochemie – Vzácné plyny

# Vzácné plyny

FRAGMENT

## PERIODICKÁ SOUSTAVA PRVKŮ

Ing. Petr Švec PENTA www.pentachemicals.eu

	ns		(n-2)f			(n-1)d					np							
a	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
b	I. A	II. A	III. A	IV. A	V. A	VI. A	VII. A	VIII. A		I. B	II. B	III. B	IV. B	V. B	VI. B	VII. B	VIII. B	
c	I. A	II. A	III. B	IV. B	V. B	VI. B	VII. B	VIII.		I. B	II. B	III. A	IV. A	V. A	VI. A	VII. A	VIII. A	

1,008 1 H VODÍK Hydrogenium -I	2,15 2 He HELIUM Helium	6,94 3 Li LITHIUM Lithium -I	9,01 4 Be BERYLLIUM Beryllium II	22,99 11 Na SODÍK Natrium I	24,31 12 Mg HOŘČÍK Magnesium II	39,10 19 K DRASLÍK Kalium I	40,08 20 Ca VÁPNIK Calcium II	44,96 21 Sc SKANDIUM Scandium III	47,88 22 Ti TITAN Titanium II, III, IV	50,94 23 V VANAD Vanadium II, III, IV, V	52,00 24 Cr CHROM Chromium II, III, IV, VI	54,94 25 Mn MANGAN Manganum II, III, IV, V, VII	55,85 26 Fe ŽELEZO Ferrum II, III	58,93 27 Co KOBALT Cobaltum II, III	58,70 28 Ni NIKEL Niccolum II, III, IV	63,55 29 Cu MĚĎ Cuprum I, II	65,38 30 Zn ZINEK Zincum II	69,72 31 Ga GALLIUM Gallium III	72,59 32 Ge GERMANIUM Germanium II, III, IV	74,92 33 As ARZEN Arsenicum III, III, V	78,96 34 Se SELEN Selenium II, III, IV, VI	79,90 35 Br BROM Bromum -I, III, IV, V	83,80 36 Kr KRYPTON Krypton -I, III, IV, V	85,47 37 Rb RUBIDIUM Rubidium I	87,62 38 Sr STRONCIUM Strontium II	88,91 39 Y YTRIUM Yttrium III	91,22 40 Zr ZIRKONIUM Zirconium IV	92,91 41 Nb NIOB Niobium III, IV, V	95,94 42 Mo MOLYBDEN Molybdenum II, III, IV, V, VI	97,90 43 Tc TECHNECIUM Technetium IV, V, VI, VII	101,07 44 Ru RUTHENIUM Ruthenium II, III, IV, V, VI, VII	102,91 45 Rh RHODIUM Rhodium I, II, III, IV	106,42 46 Pd PALLADIUM Palladium II, III, IV	107,87 47 Ag STRĚBRO Argentum I, II, III	112,41 48 Cd KADMIUM Cadmium II	114,82 49 In INDIUM Indium I, III	118,69 50 Sn CIN Stannum II, III, IV, V	121,75 51 Sb ANTIMON Stibium III, III, V	127,60 52 Te TELLUR Tellurium -II, IV, VI	126,90 53 I JOD Iodum -I, III, V, V	131,30 54 Xe XENON Xenon -I, III, V, V	132,91 55 Cs CESIUM Caesium I	137,34 56 Ba BARIUM Barium II	138,91 57 La LANTHAN Lanthanum III	173,04 72 Hf HAFNIUM Hafnium IV	178,49 73 Ta TANTAL Tantalum III, IV, V, VI	180,95 74 W WOLFRAM Wolfrum II, III, IV, V, VI	183,85 75 Re RHENIUM Rhenium II, III, IV, V, VI, VII	186,21 76 Os OSMIUM Osmium II, III, IV, V, VI, VII	192,22 77 Ir IRIDIUM Iridium I, II, III, IV	195,08 78 Pt PLATINA Platinum I, II, III, IV	196,97 79 Au ZLATO Aurum I, III	200,59 80 Hg RTUŤ Hydrargyrum I, II	204,37 81 Tl THALLIUM Thallium I, III	207,20 82 Pb OLOVO Plumbum II, III, IV, V, VI	208,98 83 Bi BISMUT Bismuthum III, III, V	209 84 Po POLONIUM Polonium -II, III, IV, V, VI	209 85 At ASTAT Astatium -I, III, V, V	210 86 Rn RADON Radon -I, III, V, V	(223) 87 Fr FRANCIUM Francium I	(226) 88 Ra RADIUM Radium II	(227) 89 Ac AKTINIUM Actinium III	(261) 104 Rf Rutherfordium Rutherfordium IV	(262) 105 Db Dubnium Dubnium V	(263) 106 Sg Seaborgium Seaborgium VI	(264) 107 Bh Bohrium Bohrium VII	(265) 108 Hs Hassium Hassium VIII	(266) 109 Mt Meitnerium Meitnerium IX	(271) 110 Ds Darmstadtium Darmstadtium X	(272) 111 Rg Roentgenium Roentgenium XI	(277) 112 Uub Ununbium Ununbium XII	(284) 113 Uut Ununtrium Ununtrium XIII	(285) 114 Uuq Ununquadium Ununquadium XIV	(286) 115 Uup Ununpentium Ununpentium XV	(289) 116 Uuh Ununhexium Ununhexium XVI	(291) 117 Uuhs Ununseptium Ununseptium XVII	(293) 118 Uuo Ununoctium Ununoctium XVIII
---	-------------------------------------	---	---	--	--	--	--	--	---	---	---	--	--	--	---	---	--	--	--	--	---	---	---	--	---	--	---	--	---	---	---	--	---	---	--	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	--	---	---	---	--	---	--	--	--	--	--	--	---	--	--	---	--	--	---	--	---	--	--	---	--	--	---	--	---	--	--	--

relativní atomová hmotnost ← (210) → elektronegativita  
 protonové číslo ← 85 → značka (symbol)  
 český název prvku ← ASTAT →  
 latinský název prvku ← Astatium →  
 radioaktivní prvky ← -I, I, III, V, VII → oxidační čísla (běžné oxidační čísla jsou vyznačena tučně)

(a) IUPAC 1988 (b) IUPAC 1970  
 (c) CAS 1986 (Chemical Abstracts Service)

- alkalické kovy
- kovy alkalických zemin
- triáda železa
- platinové kovy
- chalkogeny
- halogeny
- vzácné plyny

skupenství prvku (při 20 °C)  
 pevné  
 kapalné  
 plynné

4,0  
2 He  
HELIUM  
Helium

20,18  
10 Ne  
NEON  
Neon

39,95  
18 Ar  
ARGON  
Argon

83,80  
36 Kr  
KRYPTON  
Krypton

131,30  
54 Xe  
XENON  
Xenon

(222)  
86 Rn  
RADON  
Radon

# Vzácné plyny

- VIII.A = 18. skupina, 8 valenčních elektronů, elektronová konfigurace  $ns^2np^6$  (kvůli zcela zaplněným valenčním orbitalům téměř nereagují)
- Lehké bezbarvé plyny bez chuti a zápachu
- Nehořlavé, nevýbušné, nedýchatelné
- Mají vysoké ionizační energie, vyskytují se jako jednoatomové částice

	<b>He</b>	<b>Ne</b>	<b>Ar</b>	<b>Kr</b>	<b>Xe</b>	<b>Rn</b>
atomové číslo	2	10	18	36	54	86
relativní atomová hmotnost	4,00260	20,179	39,948	83,80	131,29	222
teplota tání °C	-	-248,61	-189,37	-157,2	-111,8	-71
teplota varu °C	-268,93	-246,06	-185,86	-153,35	-108,13	-62
I. ionizační potenciál (eV)	24,58	21,56	15,76	14,00	12,13	10,75
výparné teplo (kJ/mol)	0,08	1,74	6,52	9,05	12,65	18,1
rozp. ve vodě (cm <sup>3</sup> /kg)	8,61	10,5	33,6	59,4	108,1	230

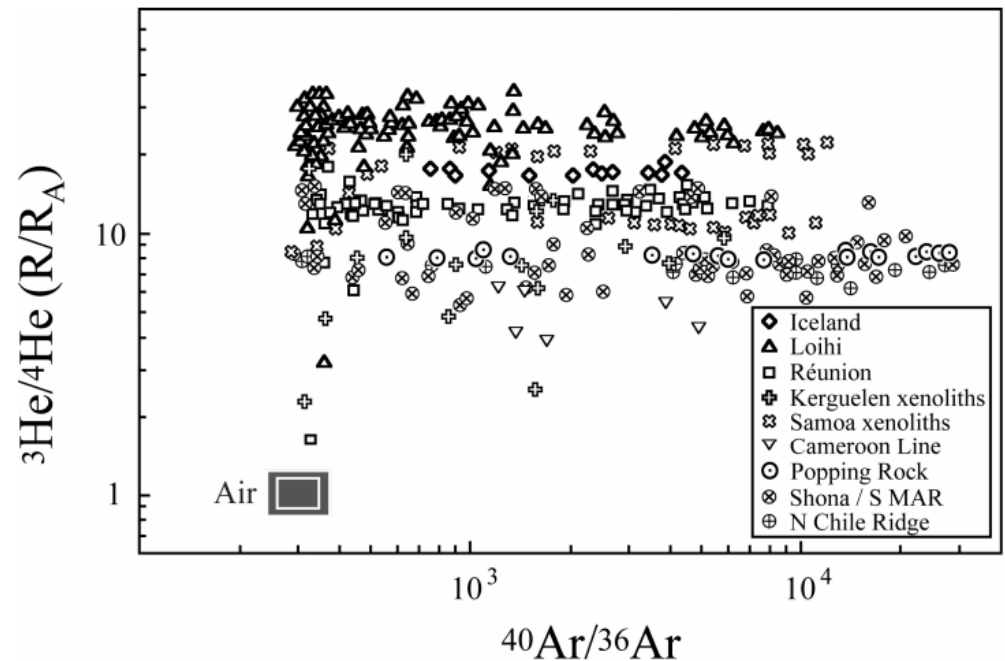


# Helium

- $^3\text{He}$  není produktem žádného endogenního procesu
  - Veškerá zásoba  $^3\text{He}$  na Zemi je primordiální, popř. donesená později např. ve formě slunečního větru
- $^4\text{He}$  je radiogenního původu (alfa částice)
  - $^{238}\text{U} \rightarrow 8x\ ^4\text{He}$
  - $^{235}\text{U} \rightarrow 7x\ ^4\text{He}$
  - $^{232}\text{U} \rightarrow 6x\ ^4\text{He}$
- He jako jediný ze vzácných plynů uniká samovolně z atmosféry
  - Průměrný čas setrvání částic  $^3\text{He}$  v atmosféře je 10 Ma
  - Tento jev značně usnadňuje izotopovou geochemii He oproti ostatním vzácným plynům

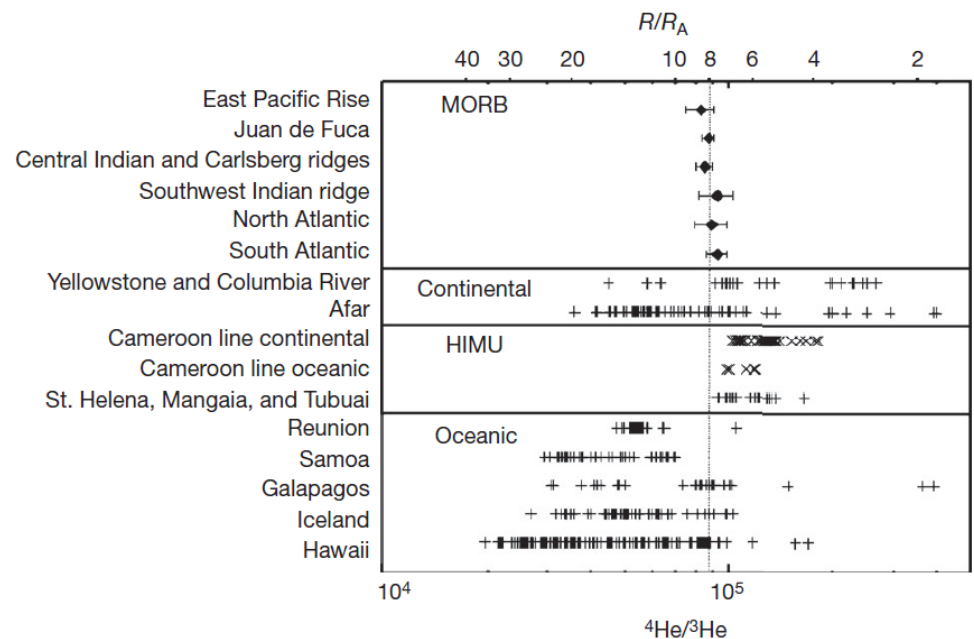
# Helium

- Atmosféra obsahuje 5,24 ppm He
  - $^4\text{He}/^3\text{He} = 750000$ ;  $^3\text{He}/^4\text{He} = 1,3 \times 10^{-6} = 1 R_A$
  - Izotopické poměry He se zpravidla udávají normalizovány na atmosférický poměr ( $R/R_A$ )
- Kontaminace atmosférou je u He mnohem méně patrná než u těžších vzácných plynů



# Helium

- MORB (bazalty středooceánských hřbetů) mají relativně homogenní hodnoty  $^3\text{He}/^4\text{He} = 8 \pm 1 R_A$
- OIB (bazalty oceánských ostrovů) mají naopak velmi rozkolísané izotopické poměry v rozmezí 1 – 50  $R_A$
- Kontinentální kůra (zejména sedimenty) má obecně extrémně nízký poměr  $^3\text{He}/^4\text{He} = 0,01 R_A$  (je téměř dokonale odplyněná a obsahuje tedy pouze radiogenní  $^4\text{He}$ )

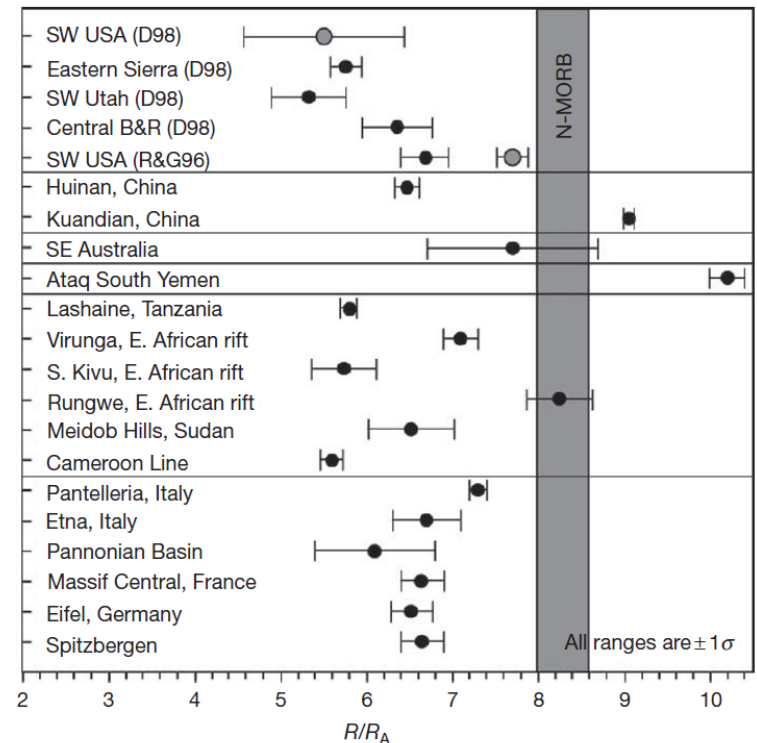


# Helium

- Recyklace materiálu svrchního pláště trvá v průměru cca 500 Ma, měl by tedy být kompletně zbaven primordiálního He
- $^3\text{He}$  není zanášeno zpět do pláště pomocí subdukce

•  $^3\text{He}$  ve svrchním plášti (zdrojový materiál pro MORB) má v tedy pouze dva možné zdroje:

- Difúze skrze 670 km diskontinuitu (hranice svrchní – spodní plášť)
- Transport ze spodního pláště pomocí horkých skvrn





# Neon

- Izotopová geochemie Ne se řídí podobnými principy jako He se dvěma podstatnými rozdíly:
  - Ne má tři stabilní izotopy (20, 21, 22)
  - Povrchové vzorky podléhají velmi snadno atmosférické kontaminaci
- $^{20}\text{Ne}$  a  $^{22}\text{Ne}$  jsou primordiálního původu
- $^{21}\text{Ne}$  je produktem následujících rozpadů:
  - $^{18}\text{O} \rightarrow ^{21}\text{Ne}$
  - $^{24}\text{Mg} \rightarrow ^{21}\text{Ne}$

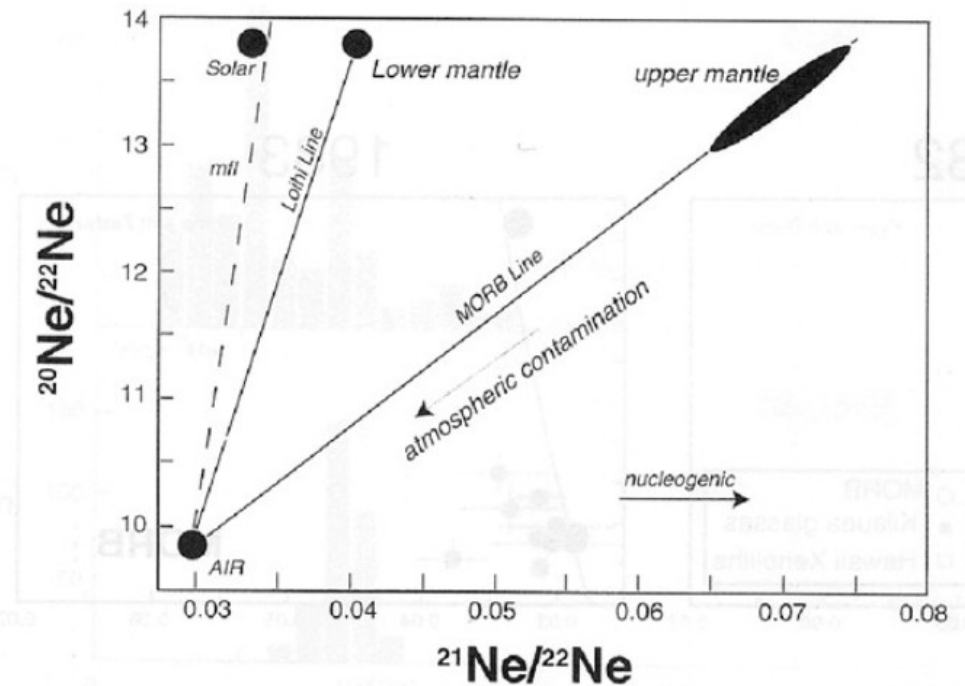


# Neon

- Atmosféra obsahuje 18,18 ppm Ne
  - $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 9,8$ ;  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne} = 0,03$

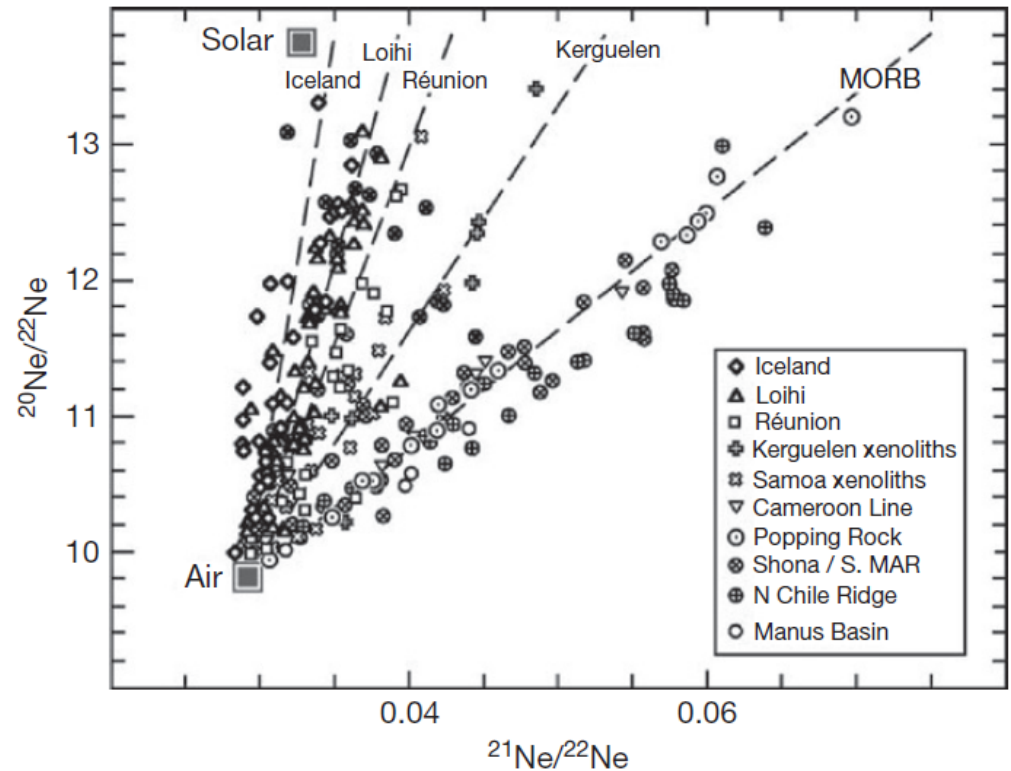
- Ne 3-isotope diagram

- Izotopické poměry Ne jsou v praxi výsledkem pouze termodynamické (kinetické) frakcionace, vliv radiogenního Ne je zanedbatelný
- Míra frakcionace je nepřímo úměrná hmotnosti →  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$  je ovlivněn více než  $^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$



# Neon

- Pokud iniciální poměry Ne na Zemi odpovídají Slunečním hodnotám, **proč je atmosféra izotopicky těžší???**
- Preferenční frakcionace izotopu  $^{20}\text{Ne}$  do atmosféry by měla vést k větším poměrům  $^{20}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$
- Dosud nevysvětleno



**Figure 4** Three-isotope neon plot showing isotopic composition of air and solar neon and the MORB correlation line plus trajectories for various OIBs (reproduced by permission of Mineralogical Society of America from *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2002**, 47, 280).



# Argon

- Izotopová geochemie Ar je jedinečná v několika aspektech
  - Atmosféra obsahuje 1% Ar, získat přesné analýzy povrchových hornin nezatížené kontaminací je extrémně obtížné
  - Izotopický kontrast mezi kosmochemickými i geochemickými rezervoáry Ar je obrovský ( $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{(\text{atm})} = 295$ ;  $^{40}\text{Ar}/^{36}\text{Ar}_{(\text{MORB})} = 45000$ )
  - $^{40}\text{Ar}$  patří mezi nejvíce produkované radiogenní izotopy na Zemi (produkt rozpadu  $^{40}\text{K}$ )
- Využití izotopů Ar k petrogenetickým interpretacím je omezené, jejich hlavní význam leží v geochronologii (metody K-Ar a Ar-Ar)

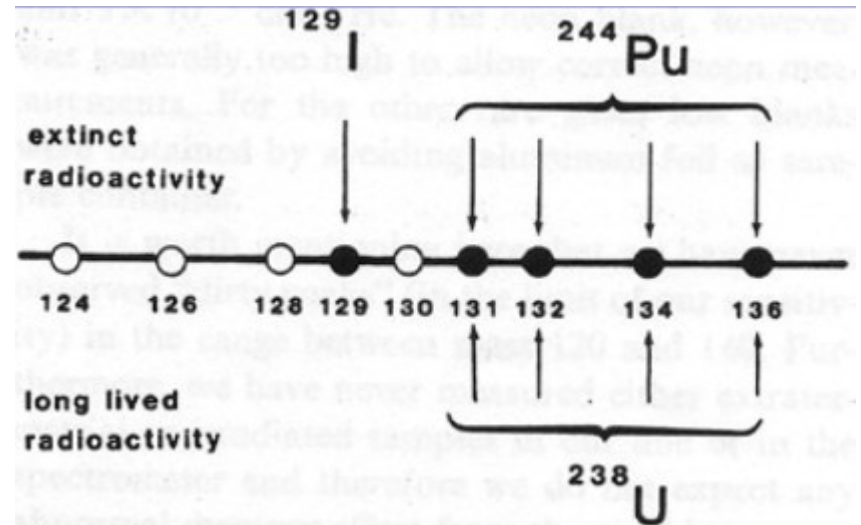


# Krypton

- Šest stabilních izotopů
  - 78, 80, 82, 83, 84, 86
- Izotopické poměry ve všech známých terestrických materiálech odpovídají atmosférickým hodnotám → v petrologii jsou tedy nepoužitelné
- ...

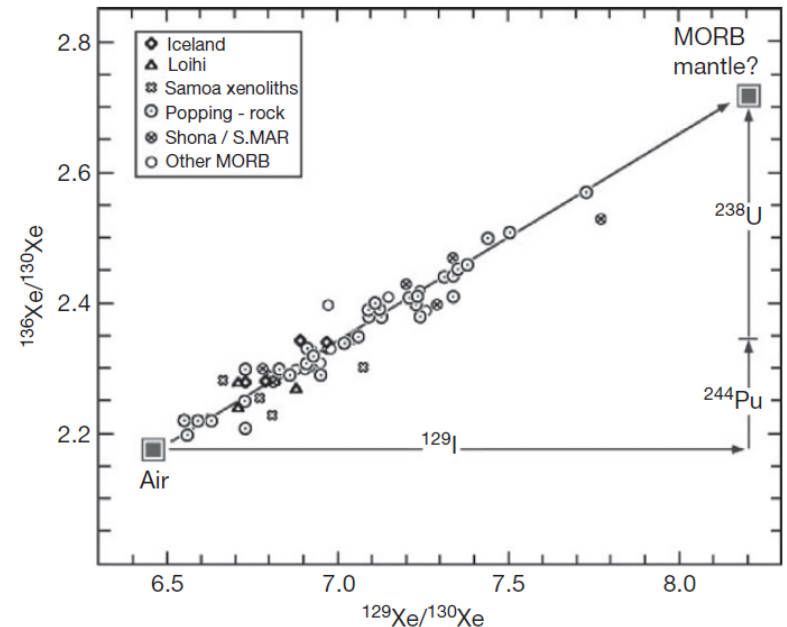
# Xenon

- Izotopy Xe se dají rozdělit do tří kategorií:
  - Neradiogenní (primordiální):  $^{124}\text{Xe}$ ,  $^{126}\text{Xe}$ ,  $^{128}\text{Xe}$ ,  $^{130}\text{Xe}$
  - $^{129}\text{Xe}$ , produkt již (v přírodě) neexistujícího izotopu  $^{129}\text{I}$  (poločas rozpadu 17Ma)
  - Radiogenní produkty uranových a plutoniových rozpadových řad:  $^{131}\text{Xe}$ ,  $^{132}\text{Xe}$ ,  $^{134}\text{Xe}$ ,  $^{136}\text{Xe}$



# Xenon

- Izotopická data pro MORBy ukazují na přítomnost rezervoáru se zvýšenými koncentracemi  $^{129}\text{Xe}$  (produkt  $^{129}\text{I}$ ) a radiogenních Xe izotopů (rozpad U/Pu)
- Je velmi obtížné určit kolik radiogenního Xe vzniká rozpadem U a kolik rozpadem Pu
- Na základě mírně odlišné produkce jednotlivých izotopů se předpokládá že cca 30% Xe je produktem Pu rozpadové řady, nicméně některé petrogenetické i geochronologické interpretace jsou tímto značně komplikovány



**Figure 6** Xenon isotope plot for MORBs and OIBs. A proportion of 32% for fissionogenic  $^{136}\text{Xe}$  (from  $^{244}\text{Pu}$  decay) is shown (reproduced by permission of Mineralogical Society of America from *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **2002**, 47, 291).

# Xenon

- Kontinentální kůra obsahuje pouze radiogenní signaturu Xe
- Všechny dosud provedené analýzy na OIB dávají čistě atmosférické poměry neradiogenních izotopů Xe
  - Jestli je tento jev výsledkem úplné kontaminace všech vzorků nebo shodných Xe izotopických poměrů atmosféry a spodního pláště není dosud vysvětleno
- Jsou-li poměry pláště a atmosféry skutečně shodné, vysvětlení může být dvojit:
  - Procesy které se podílí na frakcionaci lehčích VP nemají vliv na izotopy Xe (důvod??)
  - Plášť je téměř dokonale promísen s atmosférickým Xe díky jeho snadné tendenci subdukovat narozdíl od lehčích VP

