



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
Εθνικόν και Καποδιστριακόν  
Πανεπιστήμιον Αθηνών

# Γεωχημεία

Ενότητα 1: Γεωχημικές διεργασίες στο εσωτερικό  
της γης

Χριστίνα Στουραϊτη

Σχολή Θετικών Επιστημών

Τμήμα Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος

# Γεωχημικές διεργασίες στο εσωτερικό της γης

## **Ισοτοπική Γεωχημεία**

### III. Σταθερά Ισότοπα

# Ισοτοπική Γεωχημεία Σταθερών Ισοτόπων

Η Γεωχημεία των σταθερών ισοτόπων αποτελεί σήμερα έναν πολύ σημαντικό κλάδο των Γεωεπιστημών. Έχει τεράστιες εφαρμογές σχεδόν σε όλες τις γεωλογικές μελέτες, από την παλαιοοικολογία-παλαιοπεριβάλλον, έως τις μελέτες της προέλευσης της Γης και το ηλιακού μας συστήματος.

*(Kyser 1987c)*



# Αντικείμενο του κλάδου της Ισοτοπικής Γεωχημείας Σταθερών Ισοτόπων

Διακύμανση της αφθονίας των σταθερών ισοτόπων στους γεωλογικούς σχηματισμούς (πετρώματα, ορυκτά, ρευστά, φυσικά ύδατα), όχι συναρτήσεως του χρόνου, αλλά εξ' αιτίας του ότι τα βαρύτερα ισότοπα ξεχωρίζουν από τα ελαφρύτερα όταν δύο φάσεις βρίσκονται σε χημική ισορροπία, ή λόγω κινητικών φαινομένων.



# Γιατί μελετάμε τα σταθερά ισότοπα

**Μοναδικοί ιχνηλάτες των βιο-γεωχημικών διεργασιών που συμβαίνουν στο γήινο περιβάλλον (χερσαίο-υδάτινο-ατμοσφαιρικό):**

- 1. Χαρακτηρισμό των πηγών** και των διαφόρων **ταμιευτήρων** των σημαντικότερων τροφικών συστατικών και άλλων χημικών συστατικών των υδάτινων συστημάτων.
- 2. Καταγράφουν φυσικές και βιολογικές μεταβολές που συντελέσθησαν στους ωκεανούς κατά το παρελθόν!**
- 3. Προσδιορισμό παλαιοθερμοκρασιών.**



# Τι θέλουμε να προσδιορίσουμε;

«**Ισοτοπικό προφίλ**» ενός γεωλογικού δείγματος:

Προσδιορισμός των λόγων των σταθερών ισοτόπων διαφόρων στοιχείων, π.χ.  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ . Η αφθονία των ισοτόπων κάθε στοιχείου οριστικοποιήθηκε απ' όταν δημιουργήθηκε η γη και έκτοτε δεν έχει αλλάξει. Όμως μικροδιαφορές στην αρχική ισοτοπική σύσταση μπορεί να προκληθούν λόγω χημικών, βιολογικών και φυσικών διεργασιών.

**Μέθοδος:**

**Φασματογραφία μάζας ισοτοπικών λόγων - Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)** χρησιμοποιείται για την μέτρηση της σχετικής αφθονίας των ισοτόπων στα διάφορα γεωλογικά δείγματα.



# Θεωρία

- Ιδιότητες των ισοτόπων
- Χαρακτηρισμός υλικού με βάση τον ισοτοπικό λόγο
- Κλασμάτωση ισοτόπων: ορισμός
- Είδη κλασμάτωσης



# ΣΤΑΘΕΡΑ ΙΣΟΤΟΠΑ

**Ορισμός:** Τα σταθερά ισότοπα είναι άτομα του ίδιου στοιχείου των οποίων οι πυρήνες **δεν διασπώνται**. πχ.

${}_1^1\text{H}$   ${}_1^2\text{H}$  : σταθερά [  ~~${}_1^3\text{H}$ : ραδιενεργό~~ ]

${}_1^2\text{C}$   ${}_1^3\text{C}$  : σταθερά [  ~~${}_1^4\text{C}$ : ραδιενεργό~~ ]

Κάθε στοιχείο στη φύση έχει ένα ελαφρύτερο, πιο άφθονο ισότοπο και ένα βαρύτερο, λιγότερο άφθονο.

Ο **ισοτοπικός λόγος** (βαρύτερο/ελαφρύτερο)

**διαφοροποιείται** αρκετά στις φυσικές διεργασίες (πχ. εξάτμιση, τήξη, διάχυση, ...)





# Ιδιότητες των ισοτόπων ενός στοιχείου

- Παρόμοιες (όχι ίδιες) χημικές ιδιότητες: γιατί έχουν τον ίδιο αριθμό ηλεκτρονίων και την ίδια ηλεκτρονική δομή (ηλεκτρόνια εξωτερικής στοιβάδας).
- Διαφετικές φυσικές ιδιότητες: γιατί έχουν διαφορετικές μάζες.



# Ιδιότητες των ισοτόπων ενός στοιχείου

Αν παρατηρήσουμε προσεκτικά την συμπεριφορά των διαφόρων ισοτόπων ενός στοιχείου θα δούμε ότι υπάρχει μικρή διαφοροποίηση στις χημικές ιδιότητες των ισοτόπων, πχ. σε μια χημική αντίδραση

→ Αποτέλεσμα: διαφοροποιείται λίγο ( $<1\%$ ) ο λόγος των ισοτόπων ενός στοιχείου όταν γίνεται μια χημική αντίδραση.

→ Οι διαφορές αυτές είναι πιο αισθητές στα ελαφρά στοιχεία (Ατομική Μάζα  $< 40$ )



# Κλασμάτωση (fractionation)

- Ισοτοπική Γεωχημεία Σταθερών Ισοτόπων κάνει χρήση σε αυτήν την ιδιότητα των ισοτόπων, στο γεγονός ότι διαφέρει η συμπεριφορά τους στις φυσικές/χημικές διεργασίες κυρίως, λόγω **διαφοράς μάζας**.
- Αποτέλεσμα της διαφορετικής συμπεριφοράς → προκύπτουν διαφορετικές σχετικές αφθονίες στα σταθερά ισότοπα ενός στοιχείου όταν λαμβάνουν χώρα ορισμένες διεργασίες → **ΚΛΑΣΜΑΤΩΣΗ**

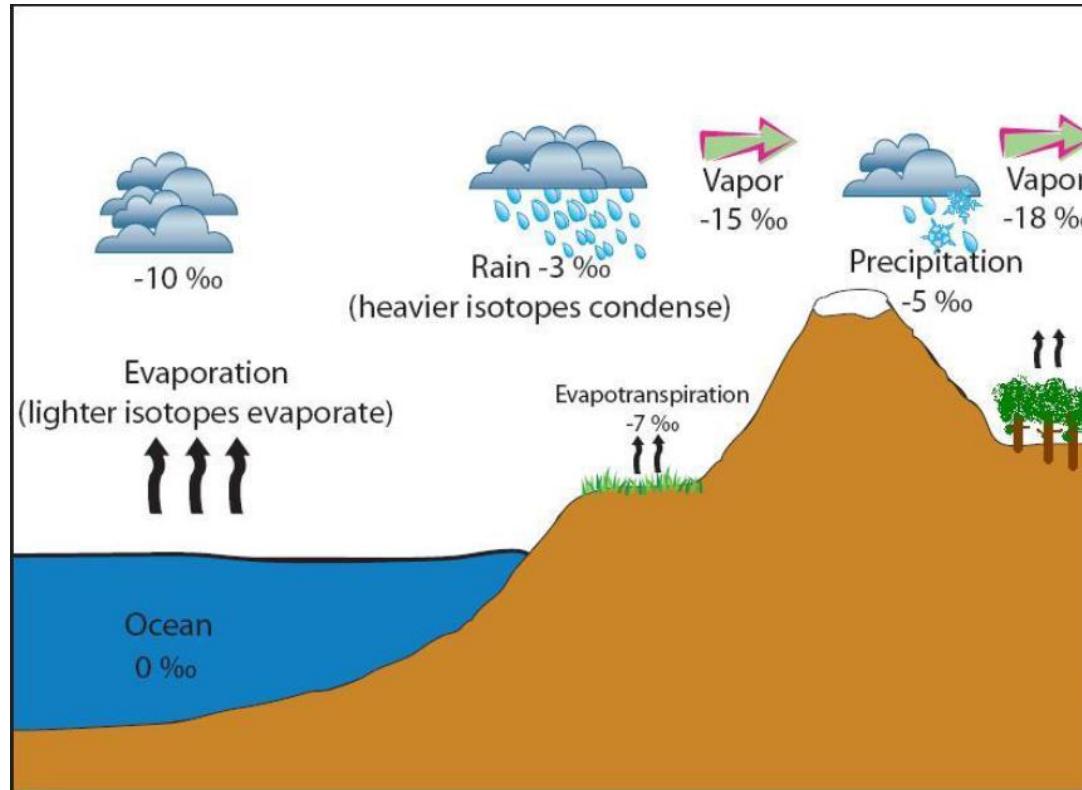


# Βασική αρχή

Τα ελαφρύτερα ισότοπα (ή εκείνα με τη μικρότερη ατομική μάζα), ευνοούνται σε διεργασίες εξάτμισης και στις διεργασίες της βιολογικής πρόσληψης (φυτικών & ζωικών οργανισμών), αφήνοντας στο υλικό της πηγής το «βαρύτερο» ισότοπο, ή με το βαρύτερο ισότοπο πιο άφθονο.



# Κύκλος του H<sub>2</sub>O



1

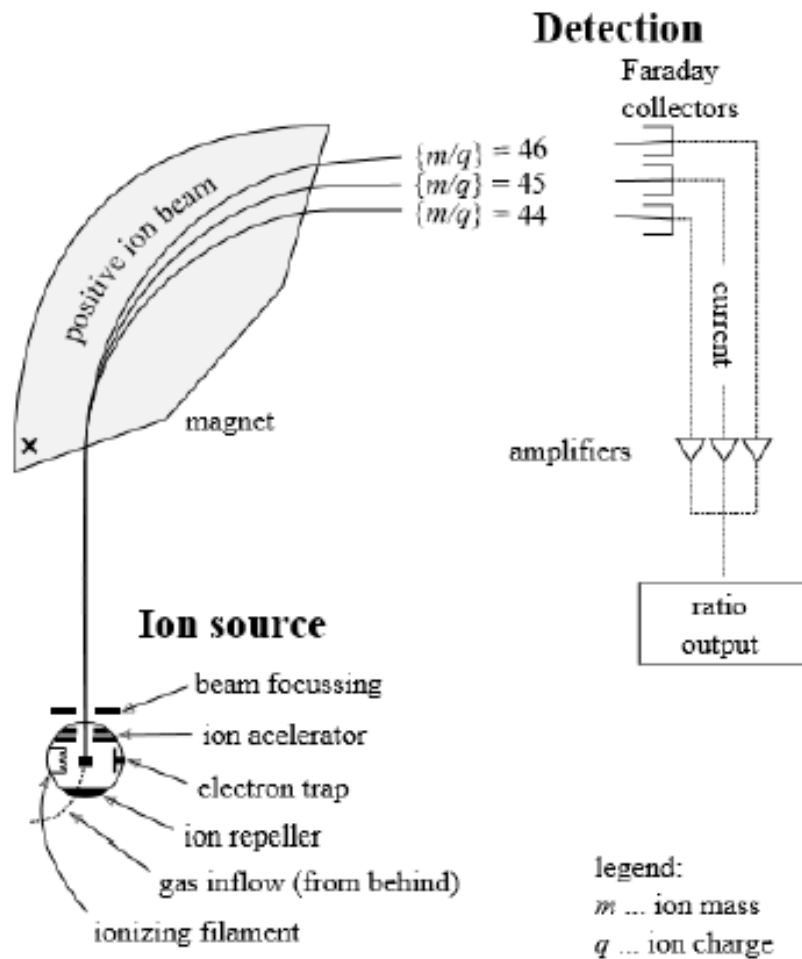
Σχ. 1. Σχηματικό διάγραμμα της κλασμάτωσης ισωτόπων σε φυσικές διεργασίες εξάτμισης, συμπύκνωσης και εξατμισοδιαπνοή (συνδιασμός εξάτμισης – αναπνοής).



# Τεχνική (Isotope Ratio Mass Spectrometry -IRMS)

- Η σχετική αφθονία των σταθερών ισοτόπων μετριέται κάνοντας ισοτοπικές αναλύσεις με τη μέθοδο της **φασματογραφίας μάζας ισοτοπικών λόγων (IRMS)**.
- Μπορούμε να προσδιορίσουμε το ισοτοπικό "προφίλ" ενός γεωλογικού υλικού, **μετρώντας το λόγο** των σταθερών ισοτόπων, πχ.  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$  και  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ .





2

## ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ 1:

Μέτρηση Ισοτοπικών λόγων **C** σε ασβεστίτικα κελύφη

Κέλυφος ( $\text{CaCO}_3$ ) + Οξύ  $\rightarrow$   $\text{CO}_2$

$\text{CO}_2$  # IRMS, μετράει  $m/q$ :

- 44 ( $^{16}\text{O}-^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$ )
- 45 ( $^{16}\text{O}-^{13}\text{C}-^{16}\text{O}$  or  $^{17}\text{O}-^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$  ή  $^{16}\text{O}-^{12}\text{C}-^{17}\text{O}$ )
- 46 ( $^{18}\text{O}-^{12}\text{C}-^{16}\text{O}$  or  $^{16}\text{O}-^{12}\text{C}-^{18}\text{O}$ )

Σχήμα. 1 Φασματογράφος μάζας μέτρησης ισοτοπικού λόγου για αέριο  $\text{CO}_2$  (United States Geological Survey)

# Συνήθη Σταθερά Ισότοπα που χρησιμοποιούνται στη γεωλογικές & περιβαλλοντικές μελέτες

Στοιχείο	Σταθερά ισότοπα	Σχετική αφθονία
Υδρογόνο	$^1\text{H}$	99.985
	$^2\text{H(D)}$	0.015
Άνθρακας	$^{12}\text{C}$	98.90
	$^{13}\text{C}$	1.10
Άζωτο	$^{13}\text{N}$	99.63
	$^{12}\text{N}$	0.37
Οξυγόνο	$^{16}\text{O}$	99.762
	$^{17}\text{O}$	0.038
	$^{18}\text{O}$	0.200
Θείο	$^{32}\text{S}$	95.02
	$^{33}\text{S}$	0.75
	$^{34}\text{S}$	4.21
	$^{36}\text{S}$	0.02





Εφαρμογές σε περιβαλλοντικά/οικολογικά προβλήματα:

- 1) Ρύπανσης του περιβάλλοντος → προσδιορισμός της προέλευσης του ρυπαντή
- 2) Μελέτη του παλαιοκλίματος → προσδιορισμό παλαιοθερμοκρασίας & πρόβλεψη κλιματικής αλλαγής

<b>Γεωλογικά υλικά</b>	<b>Είδος ισοτοπικής ανάλυσης</b>
Φυσικά Νερά (εσωτερικά ή θαλάσσια)	( <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O)
Φυσικά Νερά (εσωτερικά ή θαλάσσια)	( <sup>2</sup> H/ <sup>1</sup> H)
Ανθρακικά ορυκτά, καθαρά	( <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O + <sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C)
Θειικά (sulfates) ή θειούχα (sulfides) ορυκτά	( <sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S)
Θειικά (sulfates) ή θειούχα (sulfides) ορυκτά	( <sup>34</sup> S/ <sup>32</sup> S + <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O)
Οργανική ύλη (στερεά μορφή)	( <sup>13</sup> C/ <sup>12</sup> C)
Οργανική ύλη (στερεά μορφή) >1%N,	( <sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N)
Αμμωνικά ιόντα σε διάλυμα, >2.5 mg N/L, ( <sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N)	( <sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N)
Νιτρικά σε διάλυμα, >2.5 mg N/L	( <sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N)
Νιτρικά σε διάλυμα, >2.5 mg N/L	( <sup>15</sup> N/ <sup>14</sup> N + <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O)
Καθαρή μορφή πυριτίου (με φθορίωση)	( <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O)
Καθαρή μορφή πυριτίου (με φθορίωση)	( <sup>30</sup> Si/ <sup>28</sup> Si and <sup>29</sup> Si/ <sup>28</sup> Si)
Οξυγόνο σε Φωσφορικές ενώσεις σε δόντια	( <sup>18</sup> O/ <sup>16</sup> O)



# Τι είναι η κλασμάτωση των ισοτόπων?

- Θεωρία



# Θεωρία της Κλασμάτωσης των σταθερών ισοτόπων

Η μεταβολή της **σχετικής αφθονίας των ισοτόπων ενός στοιχείου που υπάρχουν στη φύση** λόγω επίδρασης:

α) **φυσικών** (εξάτμιση, συμπύκνωση, τήξη, κρυστάλλωση, απορρόφηση, εκρόφηση, διάχυση),

β) **χημικών**, ή

γ) **βιολογικών διεργασιών**



# Θεωρία της Κλασμάτωσης Ισοτόπων

1. Βασίζεται στις διαφορές μάζας των ισοτόπων
2. Μελετά τις διεργασίες που προκαλούν την διαφορετική κατανομή των ισοτόπων χρησιμοποιώντας, ως «εργαλείο», την μεταβολή των ισοτοπικών λόγων.



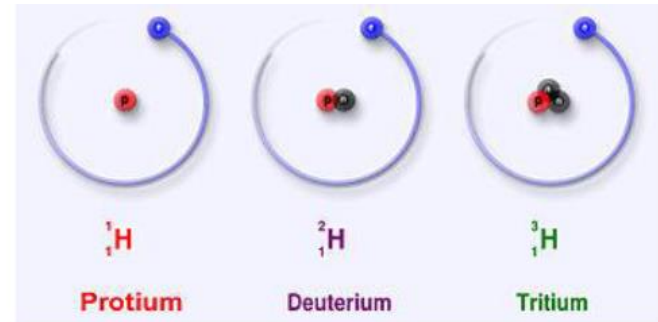
# 1. Διαφορές μάζας σταθερών ισοτόπων

**ελαφρά** σταθερά ισότοπα:

διαφορά μάζας  $1\text{H} - 2\text{H}$

$$\Delta m/m = 1.0$$

**Διαφορά μάζας 100%**



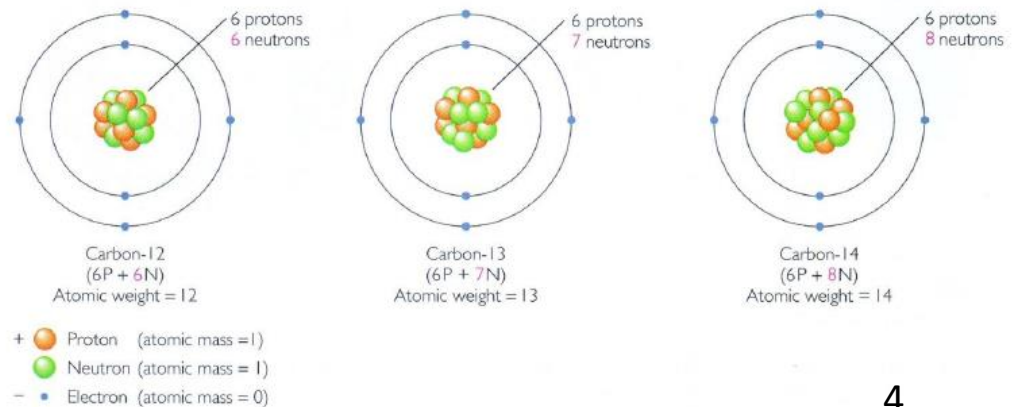
3

**βαρύτερα** σταθερά ισότοπα:

διαφορά μάζας  $13\text{C} - 12\text{C}$

$$\Delta m/m = 0.08$$

**Διαφορά μόλις 8%**



4

**FIGURE 2.3** These three carbon isotopes all have the same number of protons and thus the same atomic number, 6. Their atomic masses differ, however, because they have slightly different numbers of neutrons. The atomic mass of any element is the average of the weighted sum of the atomic masses of its various isotopes. One isotope of an element—for example, carbon-12—is far more abundant than the others because natural processes favor that particular isotope.

## 2. Ισοτοπικός λόγος (isotope ratio)

- Οι **λόγοι ισοτόπων** μετρούνται με **μεγαλύτερη ακρίβεια** απ' ότι οι απόλυτες συγκεντρώσεις των ισοτόπων.
- Κατά σύμβαση, ο ισοτοπικός λόγος γράφεται με αριθμητή το βαρύ (σπάνιο) ισότοπο ως προς το ελαφρύ ισότοπο (αφθονότερο):
- $^{13}\mathbf{R}_{\text{CO}_2} = ^{13}\text{CO}_2 / ^{12}\text{CO}_2$
- $^{15}\mathbf{R}_{\text{N}_2} = ^{15}\text{N}_2 / ^{14}\text{N}_2$



# Πως εκφράζουμε τους ισοτοπικούς λόγους?

**Μονάδα** μέτρησης: το μικρό δέλτα - delta ( $\delta$ )

$\delta$  “δέλτα”, είναι η διαφορά του ισοτοπικού λόγου ενός στοιχείου σε μια ουσία, από μια πρότυπη τιμή (standard) επί 1000. Το “δέλτα”, είναι η «**ταυτότητα**» του κάθε υλικού.

$$\text{Π.χ. } \delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right] \times 10^3$$



# Πρότυπες συστάσεις ισοτόπων (Standards)

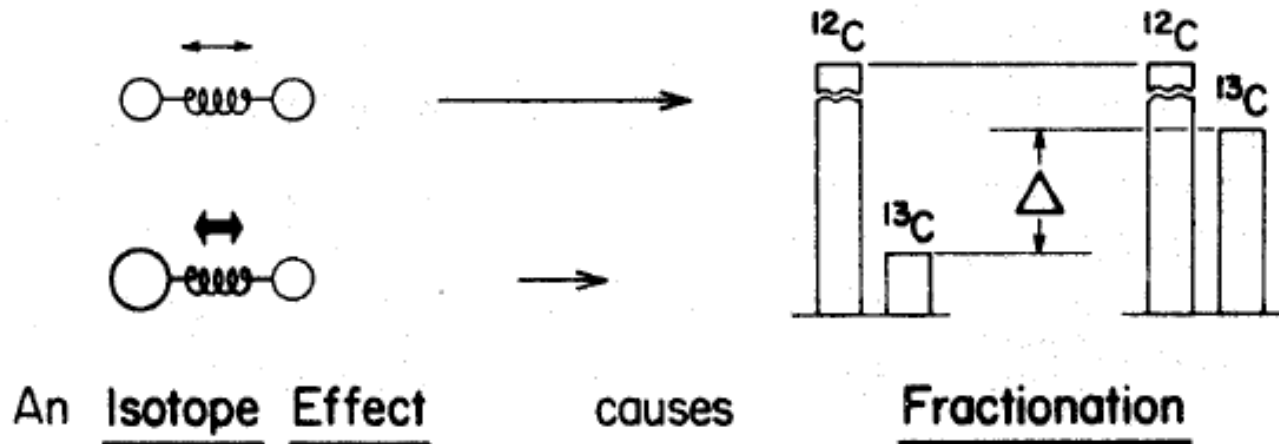
- **VSMOW** – Vienna Standard Mean Ocean Water – ωκεάνειο νερό – ισότοπα **O** και **H**.
- **PDB** – Pee Dee Belemnite – απολίθωμα βελεμνίτη από τον σχηματισμό Pee Dee, Canada – ισότοπα **C** και **O**.
- **CDT** – Canyon Diablo Troilite – κομμάτι μετεωρίτη από κρατήρα μετεωρίτη στην Αριζόνα, περιέχει FeS μεταλλικό ορυκτό Troilite – ισότοπα **S**.
- **AIR** – ατμοσφαιρικός αέρας- **N**.





# παράδειγμα

Εάν η διεργασία «ευνοεί» τη συγκέντρωση του βαρύτερου ισότοπου, στο προϊόν της αντίδρασης θα βρίσκεται περισσότερο από το «βαρύ» ισότοπο, ενώ στα αντιδρώντα θα παραμείνει το «ελαφρύ» ισότοπο.



5

# Ποιοί παράγοντες προκαλούν κλασμάτωση στα γεωλογικά υλικά?

## (1) Κινητικά φαινόμενα

κλασμάτωση που **εξαρτάται από τη μάζα** των ισοτοπών, η οποία συνοδεύει τις φυσικοχημικές διεργασίες και η οποία εξαρτάται από διαφορές στην ταχύτητα της αντίδρασης

ή

## (2) Αντιδράσεις ανταλλαγής ισοτόπων

(κατανομές ισοτόπων σε φάσεις που βρίσκονται κατάσταση ισορροπίας)



# 1. Ισοτοπική κλασμάτωση λόγω κινητικών φαινομένων

## (Kinetic isotope fractionation):

Π.χ.

ένα ισότοπο αντιδρά, διαχέεται, ή εξατμίζεται γρηγορότερα από ότι ένα άλλο, λόγω κάποιας χημικής, βιολογικής ή φυσικής διεργασίας.

Συνήθως, το ελαφρύτερο αντιδρά ή διαχέεται γρηγορότερα.

Το εύρος της ισοτοπικής κλασμάτωσης είναι αποτέλεσμα της επίδρασης της α) **θερμοκρασίας**, β) **ταχύτητας της αντίδρασης**, και το γ) **είδος της φάσης**.



## 2. Ισοτοπική κλασμάτωση μεταξύ φάσεων σε ισορροπία:

### Παράδειγμα

Σε μια αντίδραση ανταλλαγής ισοτόπων:



Η σταθερά ισορροπίας  $K$ :

$$K = \frac{(\text{C}^{18}\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} (\text{H}_2^{16}\text{O})}{(\text{C}^{16}\text{O}_2)^{\frac{1}{2}} (\text{H}_2^{18}\text{O})}$$

Επειδή οι συντελεστές ενεργότητας απαλείφονται, στον τύπο παραμένουν οι συγκεντρώσεις των συστατικών

Για ισορροπίες που συμμετέχουν ισότοπα, το  $K$  είναι πολύ μικρό, συνήθως 1.0xx (εδώ το  $K$  είναι 1.047)



# Γιατί το $K \neq 1.0$ ?

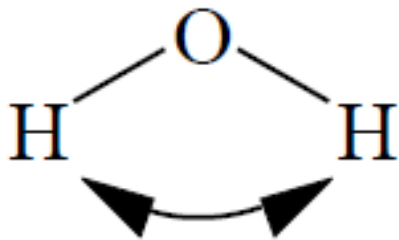
Τα ισότοπα  $^{18}\text{O}$  σχηματίζουν **ισχυρότερους ομοιοπολικούς δεσμούς** με τα άτομα του C απ' ό τι τα ισότοπα  $^{16}\text{O}$ .

Η Ενέργεια Δόνησης ( $E_{\text{vibrational}}$ ) ατόμων ενός μορίου δίνεται από την εξίσωση:

$$E_{\text{vibrational}} = \frac{1}{2} h\nu$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

$$F = -kx$$



Η **συχνότητα ταλάντωσης ( $\nu$ )** του μορίου εξαρτάται από την **μάζα** των ατόμων, έτσι και η **ενέργεια των μορίων** εξαρτάται από την **μάζα**.

# Συμπέρασμα:

- Τα βαρύ ισότοπο σχηματίζει χαμηλότερης ενέργειας δεσμούς. Δεν ταλαντώνεται βίαια. Επομένως, σχηματίζει ισχυρότερους δεμούς μέσα σε μια ένωση.
- Ο κανόνας του Bigeleisen (1965) – Το βαρύ ισότοπο εισέρχεται «επιλεκτικά» στις ενώσεις με τους ισχυρότερους δεσμούς.



# Φάσεις σε ισορροπία

## Συντελεστής Κλασμάτωσης ( $\alpha$ )

- **R** (Ratio) λόγος του βαρέως ως προς το ελαφρύ ισότοπο
- $\alpha$ , ή συντελεστής κλασμάτωσης, είναι ο λόγος μεταξύ αντιδρώντων και προϊόντων

$$\alpha = \frac{R_{\text{reactants}}}{R_{\text{products}}}$$



$$\alpha^{18\text{O}}_{\text{water-vapor}} = \frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{water}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{vapor}}}$$



# Φάσεις σε ισορροπία

## Το μεγάλο δέλτα - $\Delta$

$\Delta$  “Δέλτα” , διαφορά μεταξύ δύο διαφορετικών ισοτοπικών λόγων που αντιστοιχούν σε δύο διαφορετικές φάσεις ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) που συμμετέχουν σε μια ισορροπία :

$$\Delta_{A-B} = \delta_A - \delta_B$$





# Σχέση του $\Delta$ - $\delta$

Συσχετίζοντας τις ακόλουθες εξισώσεις προκύπτει:

$$a_b^a = \frac{R_a}{R_b}$$

Όπου  $R_a$ , ο λόγος βαρύ/ελαφρύ ισότοπο και  $a$  ο συντελεστής κλασμάτωσης

$$\delta^{18}\text{O} = \left[ \frac{R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}}}{R_{\text{standard}}} \right] \times 10^3 \quad \text{‰}$$

$$10^3 \ln \alpha_b^a \approx \delta_a - \delta_b = \Delta_b^a$$



# Επίδραση της θερμοκρασίας στην κλασμάτωση ισοτόπων

- Οι συντελεστές κλασμάτωσης,  $\alpha$ , επηρεάζονται από την  $T$  και εμπειρικά έχει προσδιοριστεί η ακόλουθη σχέση:

$10^3 \ln \alpha_b^\alpha = \frac{A \times 10^6}{T^2} + B$  , όπου  $A$  και  $B$  είναι σταθερές που προσδιορίζονται για κάθε αντίδραση και  $T$  είναι η θερμ. σε βαθμούς Kelvin.

- Επομένως,  $10^3 \ln \alpha_b^\alpha \approx \delta_\alpha - \delta_b = \Delta_b^\alpha$
- Όσο η  $T$  αυξάνει,  $\Delta$  μειώνεται  $\rightarrow$  σε υψηλές  $T$  το  $\Delta$  τείνει στο μηδέν.



# Κλασμάτωση κατά την διάρκεια των φυσικών διεργασιών

- Οι **διαφορές μάζας προκαλούν κλασμάτωση** κατά την διάρκεια των φυσικών διεργασιών, όπως π.χ. τη διάχυση, εξάτμιση, ψύξη, κλπ.
- Η κλασμάτωση κατά την διάρκεια των φυσικών διεργασιών είναι αποτέλεσμα της **διαφορά ταχύτητας** κίνησης των ισοτοπικών μορίων του ίδιου συστατικού.
- Παράδειγμα, τα μόρια αερίων:

Όλα τα μόρια έχουν την ίδια κινητική ενέργεια, στην ίδια θερμοκρασία:

$$E_{\text{kinetic}} = \frac{1}{2} mv^2$$



# Κλασμάτωση σε κατάσταση ισορροπίας

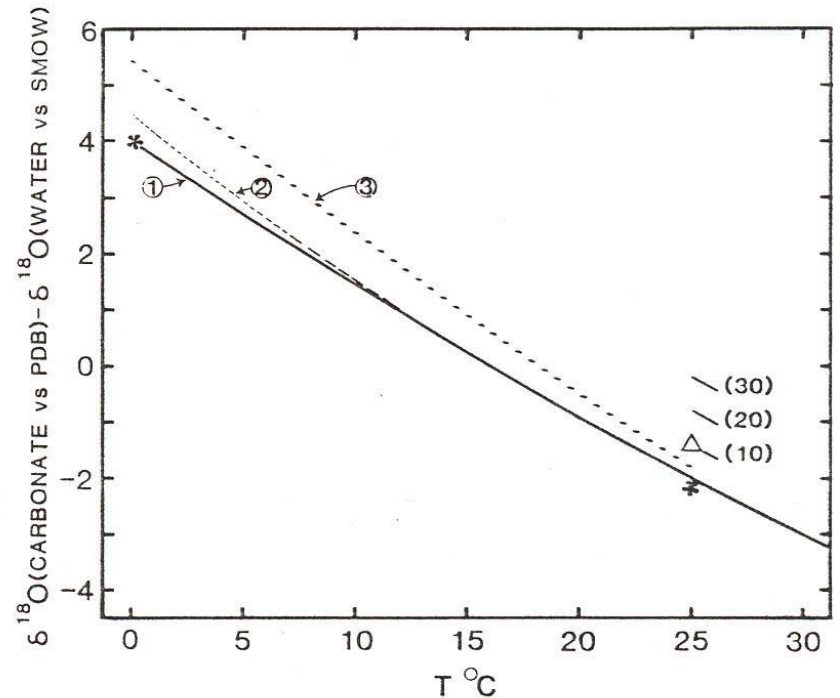
- Αντίδραση που εξαρτάται από την μάζα των συστατικών:
- $\text{Ca}^{2+} + \text{C}^{18}\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{CaC}^{18}\text{O}_3$
- $\text{Ca}^{2+} + \text{C}^{16}\text{O}_3^{2-} \rightarrow \text{CaC}^{16}\text{O}_3$
- Μετράμε  $\delta^{18}\text{O}$  στον ασβεστίτη ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}}$ ) και του νερού ( $\delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}$ )
- Υποθέτουμε ότι  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  μεταξύ  $\text{H}_2\text{O}$  και  $\text{CO}_3^{2-}$  είναι σε ισορροπία
- $T \text{ } ^\circ\text{C} = 16.998 - 4.52 (\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}}) + 0.028 (\delta^{18}\text{O}_{\text{cc}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{sw}})^2$



# Εμπειρική σχέση της Θερμοκρασίας & ισοτοπικού λόγου του Ο στα ανθρακικά

Στις χαμηλές θερμοκρασίες, ο ασβεστίτης έχει την τάση να προσλαμβάνει περισσότερο από το βαρύ ισότοπο  $^{18}\text{O}$  γιατί ενεργειακά (ενέργεια ταλάντωσης – E vibration) τα ιόντα με το βαρύτερο ισότοπο είναι σταθερότερα (μειώνουν κατά πολύ περισσότερο την ενέργεια τους) απ' ό τι τα ιόντα με το ελαφρύτερο ισότοπο  $^{16}\text{O}$ .

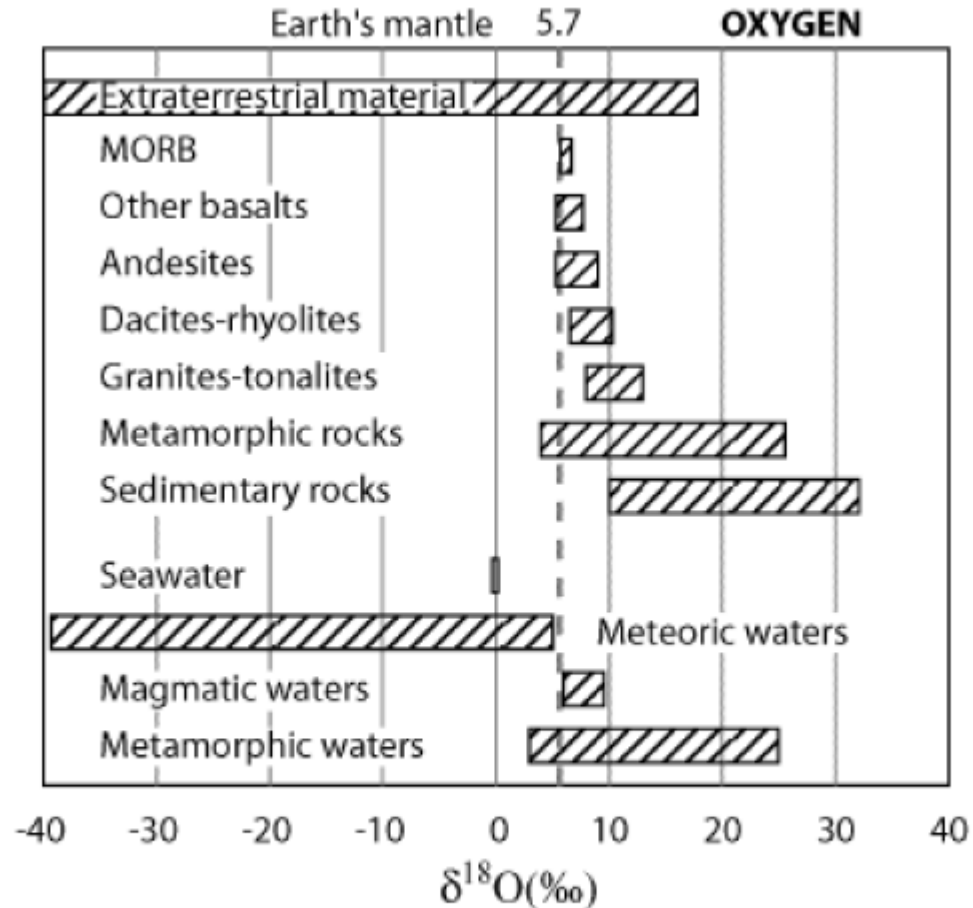
Όσο η θερμοκρασία πέφτει, η ενεργειακή σταθμη του  $^{18}\text{O}$  πέφτει σταδιακά, δυσανάλογα περισσότερο απ' ό τι αυτή του ελαφρύτερου ισότοπου  $^{16}\text{O}$ .



- ① Calcite - water (Friedman & O'Neil, 1977) (using  $\alpha_{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}} = 1.0412$ )
- ② Biogenic calcite - water (Epstein et al., 1953, Craig, 1965)
- ③ Aragonite - water (Grossman & Ku, 1981)
- \* Theoretical calcite-water fractionation (Bottinga, 1968)
- △ Inorganically-precipitated aragonite at 25 C (Tarutani et al., 1969)
- (10), (20), (30): magnesian calcite - water where ( ) indicate mole %  $\text{MgCO}_3$

6

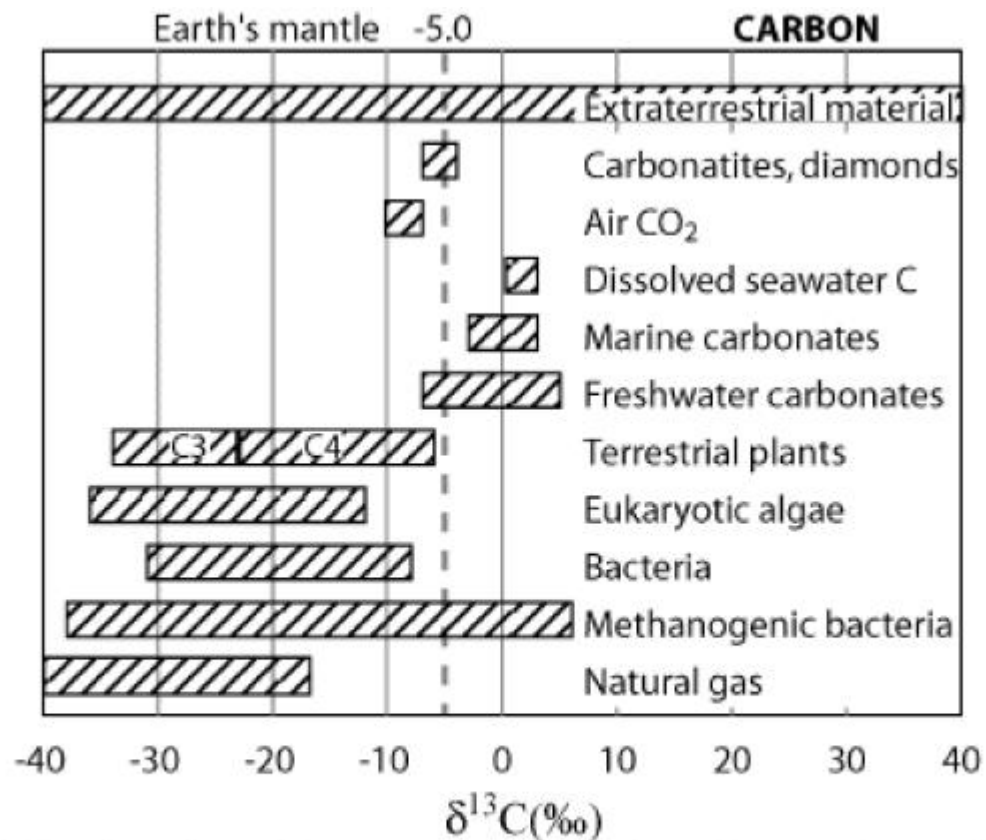




7

**Figure 2.** Typical oxygen isotopic composition of selected natural materials. Dashed line represents the earth's mantle. Modified from Hoefs (1997) and Best (2003). Igneous rock values exclude hydrothermally altered rocks.





8

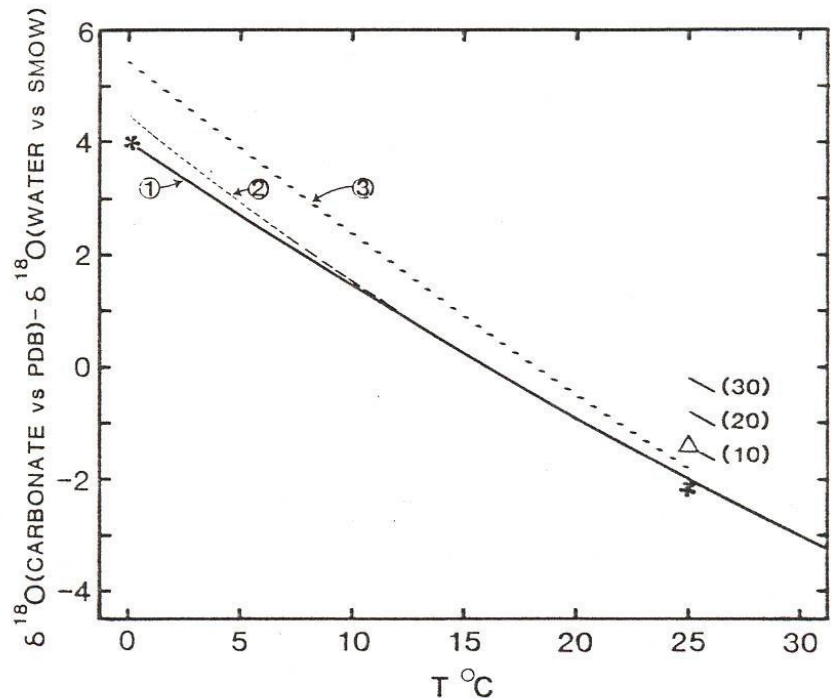
**Figure 3.** Typical carbon isotopic composition of selected natural materials. Dashed line represents the earth's mantle. Modified from Hoefs (1997). Terrestrial plants include ranges for C3 and C4 plants that use different photosynthetic pathways.



# Εμπειρική σχέση της Θερμοκρασίας & ισοτοπικού λόγου του Ο στα ανθρακικά

Στις χαμηλές θερμοκρασίες, ο ασβεστίτης έχει την τάση να προσλαμβάνει περισσότερο από το βαρύ ισότοπο  $^{18}\text{O}$  γιατί ενεργειακά (ενέργεια ταλάντωσης – E vibration) τα ιόντα με το βαρύτερο ισότοπο είναι σταθερότερα (μειώνουν κατά πολύ περισσότερο την ενέργεια τους) απ' ό τι τα ιόντα με το ελαφρύτερο ισότοπο  $^{16}\text{O}$ .

Όσο η θερμοκρασία πέφτει, η ενεργειακή σταθμη του  $^{18}\text{O}$  πέφτει σταδιακά, δυσανάλογα περισσότερο απ' ό τι αυτή του ελαφρύτερου ισοτόπου  $^{16}\text{O}$ .



- ① Calcite - water (Friedman & O'Neil, 1977) (using  $\alpha_{\text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}} = 1.0412$ )
- ② Biogenic calcite - water (Epstein et al., 1953, Craig, 1965)
- ③ Aragonite - water (Grossman & Ku, 1981)
- \* Theoretical calcite-water fractionation (Bottinga, 1968)
- Δ Inorganically-precipitated aragonite at 25 C (Tarutani et al., 1969)
- (10), (20), (30): magnesian calcite - water where ( ) indicate mole %  $\text{MgCO}_3$





# Το σύστημα του H<sub>2</sub>O

Υποθέτοντας ότι το  $\delta^{18}\text{O}_v = -13.1\text{‰}$  and  $a_v^l(\text{O}) = 1.0092$  σε 25°C, έχουμε:

$$\delta^{18}\text{O}_l = 1.0092(-13.1+10^3)-10^3 = -4.0 \text{‰}$$

Και λαμβάνοντας ότι  $\delta\text{D}_v = -94.8 \text{‰}$  και  $a_v^l(\text{H}) = 1.074$  σε 25°C, τότε

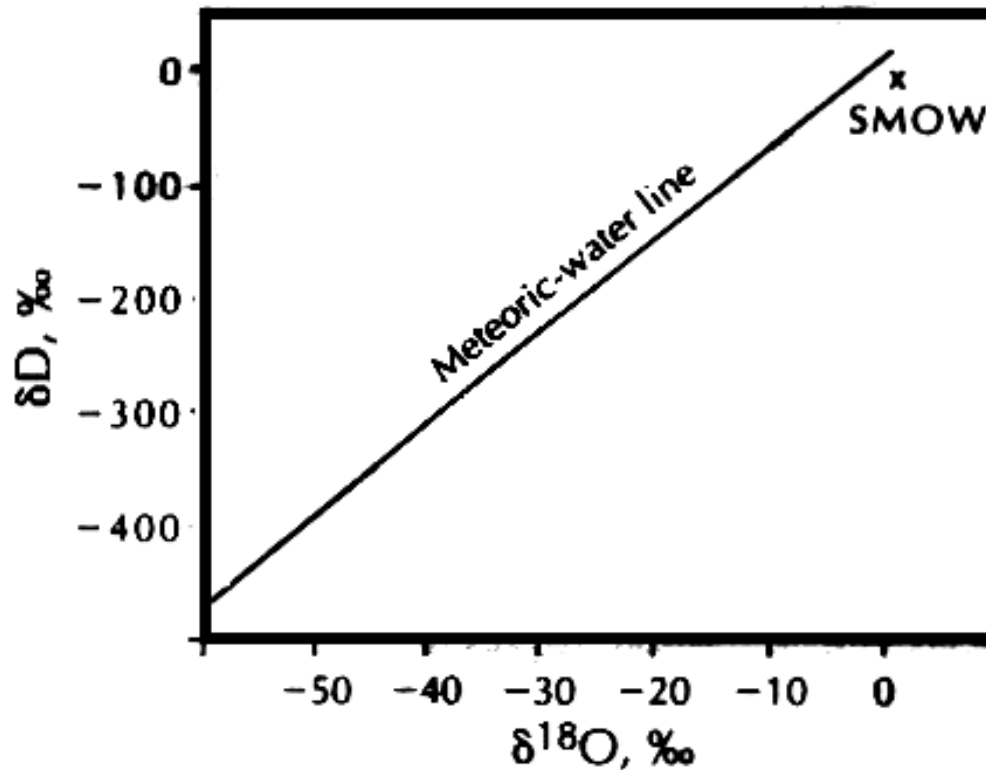
$$\delta\text{D}_l = 1.074 (-94.8+10^3) - 10^3 = -27.8\text{‰}$$

Αυτές οι εξισώσεις δίνουν την ισοτοπική σύσταση της «πρώτης σταγόνας» βροχής που θα πέσει. Καθώς <sup>18</sup>O και D απομακρύνονται από τον ατμό, η υπολειπόμενη ποσότητα ατμού γίνεται όλο και πιο απεμπλουτισμένη.

Έτσι, οι τιμές  $\delta^{18}\text{O}$  και  $\delta\text{D}$  γίνονται πιο αρνητικές όσο αυξάνεται το γεωγραφικό πλάτος (και το υψόμετρο).

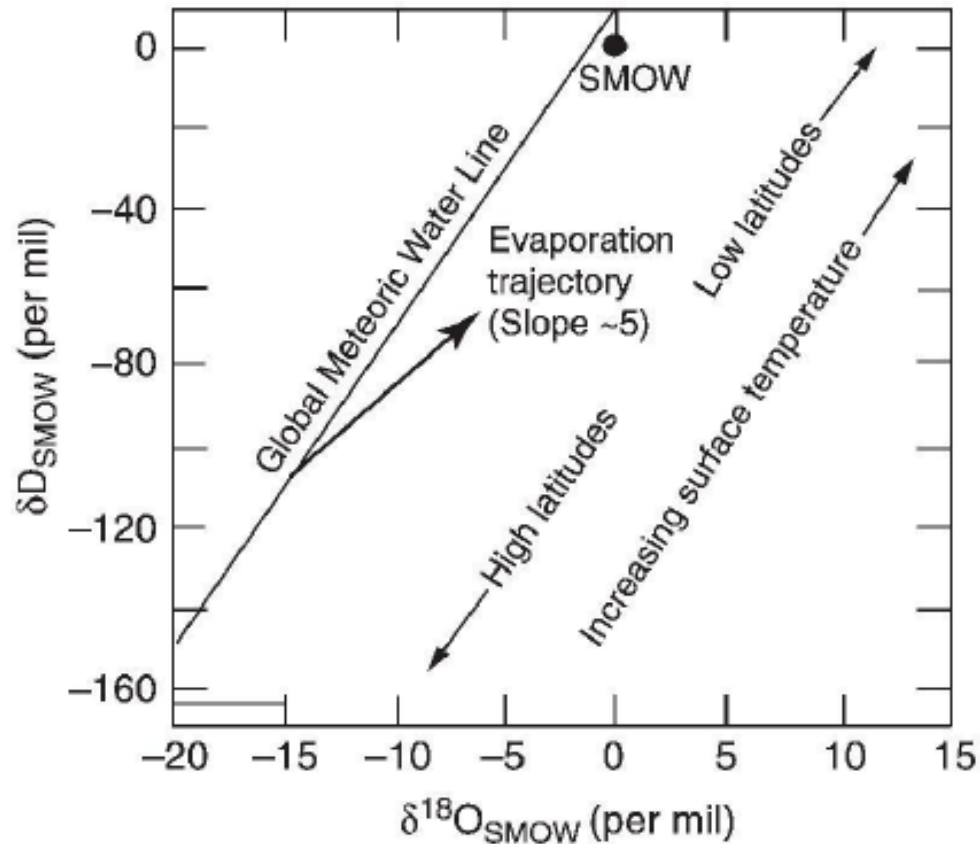


Επειδή και το Η και το Ο συνυπάρχουν στο μόριο του νερού, οι τιμές του  $\delta^{18}\text{O}$  και  $\delta\text{D}$  παρουσιάζουν μεγάλη συσχέτιση, δίνοντας τη «γραμμή του μετεωρικού νερού» (meteoric water line- MWL):  $\delta\text{D} \approx 8\delta^{18}\text{O} + 10$



9





10

*Introduction to Geochemistry: Principles and Applications*, First Edition. Kula C. Misra.  
 © 2012 Kula C. Misra. Published 2012 by Blackwell Publishing Ltd.

**Fig. 11.5** A  $\delta D$  versus  $\delta^{18}O$  plot showing the global meteoric water line (GMWL) as defined by equation (11.40) and a typical trajectory for deviations from the GMWL.



# Σημαντικότερες εφαρμογές σταθερών ισοτόπων

## Γεωεπιστήμες

### Γεωχημεία

- Προσδιορισμό θερμοκρασίας και βαθμό διαγένεσης/μεταμόρφωσης ενός ιζήματος/πετρώματος μετά των ενταφιασμό
- Προέλευση των κλαστών σε ένα ίζημα ή ιζηματογενές πέτρωμα (Provenancing of clasts)

### Υδρολογία

- ιχνηλασία της πηγής/-ών των υδάτων ενός υδροφορέα

### Παλαιοκλιματολογία:

- προσδιορισμός παλαιοθερμοκρασιών από μετρήσεις ισοτόπων Οξυγόνου σε μικροαπολιθώματα με ασβεστιτικό κέλυφος.
- Προσδιορισμός παλαιοθερμοκρασιών αναλύοντας ισοτοπικά δύο φάσεις (πάγος-CO<sub>2</sub>) σε δείγματα από πυρήνες πάγων.



# Άλλες εφαρμογές

## Βιολογικές επιστήμες

- Οικολογία
  - ‘μονοπάτια’ της φωτοσύνθεσης
  - Τροφικές αλυσίδες
  - Οικο-υδρολογία
  - Κύκλο των τροφικών συστατικών
- Ανθρωπολογικές μελέτες (προέλευση)
- Μελέτες μεταβολικές
- Τοξικολογία
- Αθλητιατρική



# Βιβλιογραφικές αναφορές

- Allègre, C. J. (2008). Isotope Geology. Cambridge University Press, Cambridge, 512 pp.
- Faure, G. Principles of Isotope Geology. (1986). 2nd edn. J. Wiley & Sons, New York, 589 pp.
- Misra, K. C. (2012). Introduction to Geochemistry: principles & applications. WILEY-BLACKWELL, UK, 438 pp.
- Kyser, T. K. (1987c). Stable Isotope geochemistry of low T processes. Mineralogical Association of Canada Short Course Handbook, 13, 446-452.



# Χρηματοδότηση

- Το παρόν εκπαιδευτικό υλικό έχει αναπτυχθεί στο πλαίσιο του εκπαιδευτικού έργου του διδάσκοντα.
- Το έργο «**Ανοικτά Ακαδημαϊκά Μαθήματα στο Πανεπιστήμιο Αθηνών**» έχει χρηματοδοτήσει μόνο την αναδιαμόρφωση του εκπαιδευτικού υλικού.
- Το έργο υλοποιείται στο πλαίσιο του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» και συγχρηματοδοτείται από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο) και από εθνικούς πόρους.



Σημειώματα



# Σημείωμα Ιστορικού Εκδόσεων Έργου

Το παρόν έργο αποτελεί την έκδοση 1.0.



# Σημείωμα Αναφοράς

Copyright Εθνικών και Καποδιστριακών Πανεπιστημίων Αθηνών, Χριστίνα Στουραϊτή 2015. Χριστίνα Στουραϊτή. «Γεωχημεία. Γεωχημικές διεργασίες στο εσωτερικό της γης». Έκδοση: 1.0. Αθήνα 2014. Διαθέσιμο από τη δικτυακή διεύθυνση: <http://opencourses.uoa.gr/courses/GEOL2/>.



# Σημείωμα Αδειοδότησης

Το παρόν υλικό διατίθεται με τους όρους της άδειας χρήσης Creative Commons Αναφορά, Μη Εμπορική Χρήση Παρόμοια Διανομή 4.0 [1] ή μεταγενέστερη, Διεθνής Έκδοση. Εξαιρούνται τα αυτοτελή έργα τρίτων π.χ. φωτογραφίες, διαγράμματα κ.λ.π., τα οποία εμπεριέχονται σε αυτό και τα οποία αναφέρονται μαζί με τους όρους χρήσης τους στο «Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων».



[1] <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Ως **Μη Εμπορική** ορίζεται η χρήση:

- που δεν περιλαμβάνει άμεσο ή έμμεσο οικονομικό όφελος από την χρήση του έργου, για το διανομέα του έργου και αδειοδόχο
- που δεν περιλαμβάνει οικονομική συναλλαγή ως προϋπόθεση για τη χρήση ή πρόσβαση στο έργο
- που δεν προσπορίζει στο διανομέα του έργου και αδειοδόχο έμμεσο οικονομικό όφελος (π.χ. διαφημίσεις) από την προβολή του έργου σε διαδικτυακό τόπο

Ο δικαιούχος μπορεί να παρέχει στον αδειοδόχο ξεχωριστή άδεια να χρησιμοποιεί το έργο για εμπορική χρήση, εφόσον αυτό του ζητηθεί.



# Διατήρηση Σημειωμάτων

Οποιαδήποτε αναπαραγωγή ή διασκευή του υλικού θα πρέπει να συμπεριλαμβάνει:

- το Σημείωμα Αναφοράς
- το Σημείωμα Αδειοδότησης
- τη δήλωση Διατήρησης Σημειωμάτων
- το Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (εφόσον υπάρχει)

μαζί με τους συνοδευόμενους υπερσυνδέσμους.



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (1/2)

Το Έργο αυτό κάνει χρήση των ακόλουθων έργων:

## **Εικόνες/Σχήματα/Διαγράμματα/Φωτογραφίες**

Εικόνα 1: Διάγραμμα κλασμάτωσης ισοτόπων. Copyright SERC Carleton College.

Σύνδεσμος:

[http://serc.carleton.edu/microbelife/research\\_methods/environ\\_sampling/stableisotopes.html](http://serc.carleton.edu/microbelife/research_methods/environ_sampling/stableisotopes.html). Πηγή: serc.carleton.edu

Εικόνα 2: Φασματογράφος μάζας μέτρησης ισοτοπικού λόγου για αέριο CO<sub>2</sub>. Public Domain. Σύνδεσμος: [http://en.wikipedia.org/wiki/Mass\\_spectrometry](http://en.wikipedia.org/wiki/Mass_spectrometry). Πηγή:

en.wikipedia.org

Εικόνα 3: Ισότοπα Υδρογόνου. CC BY-SA. Σύνδεσμος:

[http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes\\_of\\_hydrogen](http://en.wikipedia.org/wiki/Isotopes_of_hydrogen). Πηγή: en.wikipedia.org



# Σημείωμα Χρήσης Έργων Τρίτων (2/2)

Εικόνα 4: Ισότοπα Άνθρακα. CC BY. Σύνδεσμος:

<http://www.wikinoticia.com/cat/cultura-i-ciencia/ciencia/112029-el-metode-del-carboni-14>. Πηγή: [www.wikinoticia.com](http://www.wikinoticia.com).

Εικόνα 5: Copyrighted.

Εικόνα 6: Copyrighted.

Εικόνα 7: Typical oxygen isotopic composition of selected natural materials.  
Copyrighted.

Εικόνα 8: Typical carbon isotopic composition of selected natural materials.  
Copyrighted.

Εικόνα 9: Copyrighted.

Εικόνα 10: A  $\delta D$  versus  $\delta^{18}O$  plot. Copyrighted.

