

**Varga Andrea: Geokémia olvasóleckék
2. olvasólecke****Stabilis és radioaktív izotópok és szerepük a geokémiában**

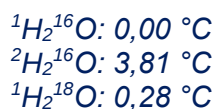
Az olvasólecke célja: az „izotóp” fogalmának és az izotópgeokémia tárgyának tisztázása; a stabilizotópok és a radioaktív izotópok geokémiai szerepének bemutatása; ismeretnyújtás a radioaktív sugárzás típusairól; a gyakori korhatározási módszerek alapjainak bemutatása (a feldolgozáshoz szükséges idő kb. 60 perc)

Mit nevezünk izotópnak?

Az **azonos protonszámú (rendszámú, Z)**, de **különböző tömegszámú** (A; a tömegszám az atommagban található protonok és neutronok számának összege, azaz a nukleonszám) **atomokat izotópoknak nevezzük**. Az elemek izotópatomok keverékéből állnak; a természetben előforduló ~90 elemnek közel 1500 stabilis és radioaktív izotópját ismerjük. Fontos jellemzőjük a természetes **izotóparány** (nuklidösszetétel), ami az egyes izotópok százalékos megoszlását fejezi ki.

Az atomok tömegét alapvetően az atommag tömege határozza meg, ezért az eltérő tömegszám eltérő atomtömeget is jelent. Az izotópok elsősorban olyan fizikai tulajdonságaikban különböznek egymástól, amelyeket az atomtömeg befolyásol. Minél nagyobb az atomtömeghez viszonyított relatív különbség egy elem izotópjainak tömege között, annál nagyobb a fizikai tulajdonságok (pl. olvadáspont) eltérése.

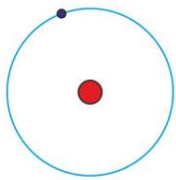
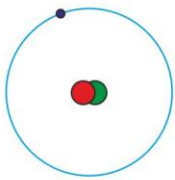
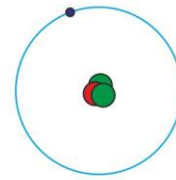
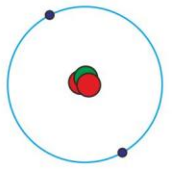
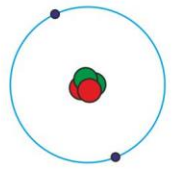
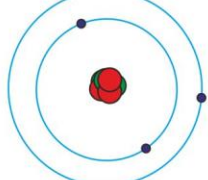
Példa: a víz olvadáspontjának változása a hidrogén és az oxigén tömegszámától függően (760 Hgmm nyomáson)



Stabilitás szempontjából megkülönböztetünk **stabilis és radioaktív izotópok**at. A stabilizotópok mennyisége időben állandónak tekinthető (a felezési idő, azaz a $T_{1/2} > \sim 14$ milliárd év), míg a radioaktív (vagy radiogén) izotópok atommagja spontán módon elbomlik, miközben radioaktív sugárzást bocsátanak ki.

Felezési idő ($t_{1/2}$): az az idő, ami alatt a kezdetben jelen lévő atomok fele elbomlik.

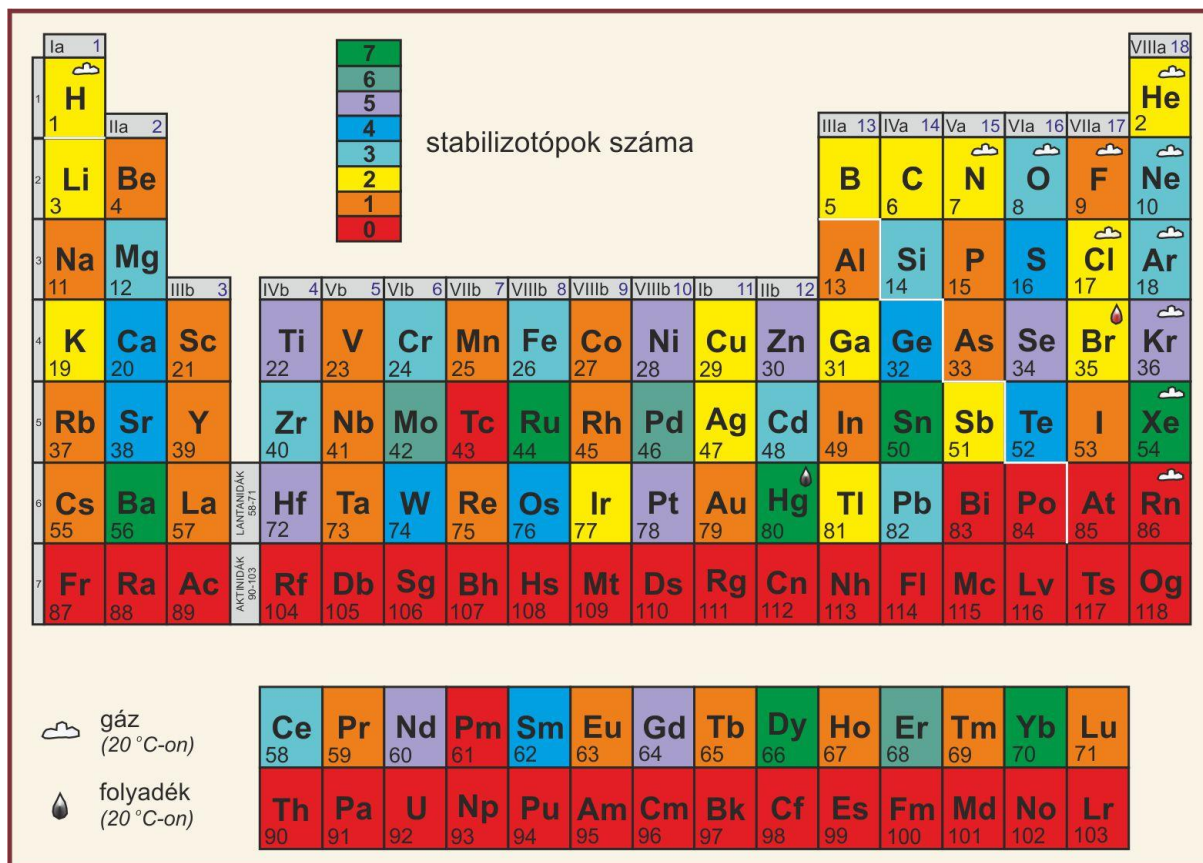
A hidrogén az egyetlen olyan elem, amelynek minden izotópját eltérően nevezték el. Az egyes tömegszámú hidrogénizotóp a leggyakoribb, neve **prócium** (hidrogén, H); a kettős tömegszámú hidrogénizotóp a **deutérium (D)**, a hármas tömegszámú hidrogénizotóp a **trícium (T)**; ez utóbbi atommagja nem stabilis, radioaktív sugárzás kibocsátása mellett rövid idő alatt (~12 év felezési idővel) elbomlik, hármas tömegszámú héliumizotóppá (^3He) alakul.

Izotópok jelölése		
Tömegszám $A = Z + N$ (a protonok és a neutronok számának összege) Rendszám (a protonok száma)	$\overset{A}{\underset{Z}{\text{X}}}$	Az elem vegyjele
A hidrogén elem izotópjai		
 ^1_1H hidrogén (prócium) (99,98%)	 ^2_1H deutérium (D) (0,016%)	 ^3_1H trícium (T) (~10⁻¹⁰%)
Hélium (leggyakoribb izotópok)		Lítium
 ^3_2He	 ^4_2He	 ^3_3Li

Izotópatomok: az egyes izotópok százalékos megoszlása a természetes izotóparány
(p^+ : proton, n^0 : neutron, e^- : elektron)

A kis rendszámú stabilis atommagokban a protonok és a neutronok száma közel egyenlő.

A természetben megtalálható elemek ($Z < 93$) többségének legalább egy stabilizotópja létezik, számos gyakori elemnek 2–7 izotópja is stabilis. Az ólomnál (Pb , $Z=82$) nagyobb rendszámú elemek ugyanakkor csak radioaktív izotópok formájában fordulnak elő a természetes rendszerekben.



Az izotópatomok stabilitása: a stabilizotópok számának alakulása az elemek periódusos rendszerében

Egy adott elem különböző izotópjainak (pl. hidrogénizotópok: prócium, deutérium, trícium) az atomtömeg eltéréséből adódó fizikai és kémiai tulajdonságaiban észlelhető különbségét **izotóphatás**nak nevezzük. Az izotóphatás különösen a kis rendszámú, nagy tömegkülönbségű izotópok esetén jelentős (pl. H, hidrogén; C, szén; N, nitrogén; O, oxigén; S, kén). Ennek legfontosabb következménye, hogy **a nehezebb izotóp mobilitása kisebb** (kisebb a diffúzió sebessége); és **a könnyebb izotóp kötése gyengébb**, azaz kémiai reakció során **a könnyebb izotóp hamarabb alakítja ki az új kémiai kötést**.

Az egymással érintkező különböző fázisokban (pl. folyadék és gáz: víz és vízgőz/vízpára) az izotópok megoszlását meghatározó folyamatok az izotópok tömegkülönbségére vezethetők vissza. **Az izotópok elkülönülése, azaz frakcionálódása nem más, mint az adott elem különböző vegyületeiben** (pl. vízben jól oldódó nitrácion vagy gázként felszabaduló ammónia), **vagy azonos vegyület különböző fázisaiban** (pl. víz–vígőz) kialakuló eltérő **izotóparány**. Az eltérő tömegszámú izotópok frakcionálódása a viszonylag kis tömegszámú (kb. A=40 tömegszámig) izotópokra jelentős. A hőmérséklet növekedésével a frakcionálódás mértéke csökken. A frakcionáció oka egyaránt lehet fizikai folyamat (pl. párolgás, gáz fizikai oldódása) vagy kémiai reakció (pl. CO₂ oldódása vízben; ásványok oldódása).

	¹H 1,00794 99,985% stabil	²H 2,0141 0,015% stabil	³H t_{1/2}=12,32 év kozmozén/ antropogén	
atómtömeg izotóparány			felezési idő	
	¹²C 12,00000 98,89% stabil	¹³C 13,00335 1,11% stabil	¹⁴C 14,0 t_{1/2}=5730 év radioaktív kozmozén/ antropogén	
	¹⁴N 12,00000 98,89% stabil	¹⁵N 13,00335 1,11% stabil		
	¹⁶O 15,9949 99,76% stabil	¹⁷O 16,9991 0,04% stabil	¹⁸O 17,9991 0,20% stabil	
	³²S 31,97207 95,02% stabil	³³S 32,97145 0,75% stabil	³⁴S 33,96786 4,21% stabil	³⁶S 35,96708 0,02% stabil

Az izotópgeokémiában széles körben vizsgál, kis tömegszámú izotópok relatív atómtömege és izotóparánya

A stabilis izotópok geokémiai jelentősége

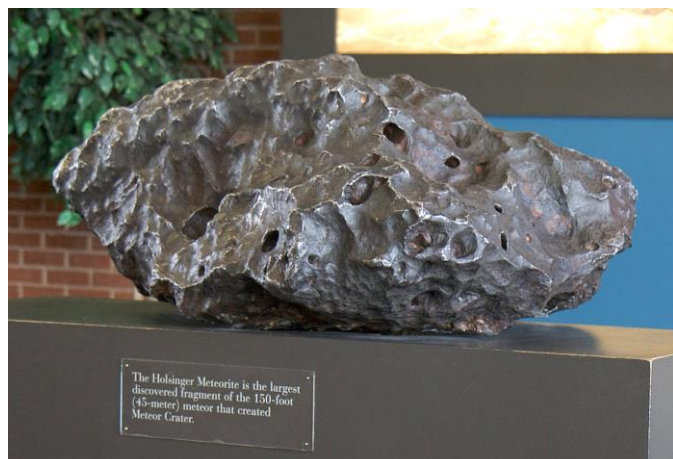
Stabilizotópok mennyiségi meghatározásakor nem abszolút mennyiségeket mérnek, hanem a nehezebb és a könnyebb izotóp arányát (relatív arány, R), mert ezzel nagyobb pontosság érhető el. A kiválasztott izotópok relatív arányát (pl. $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$) – a könnyebb (akár globális szintű) összehasonlítás miatt – egy adott sztenderdhez viszonyítva határozzák meg a mintában. Ehhez nagyon pontos tömegmérésre szolgáló műszert, többnyire úgynevezett *tömegspektrométert* vagy *lézerspektroszkópot* alkalmaznak. A mintából (R_{minta}) és a hozzá kapcsolódó sztenderdből ($R_{\text{sztdenderd}}$) mért nehéz/könnyű izotóparányból egy egyszerű képlet segítségével számolják ki az úgynevezett **δ -érték**et (egyezményes jele a görög kis delta: δ), ami egy ezrelékben (‰, per mil) kifejezett szám lesz.

Méréstechnikai okokból az adott izotóparány nemzetközi sztenderdhez viszonyított eltérését a következő érték jellemzi ‰-ben kifejezve:

$\delta = (R_{\text{minta}}/R_{\text{sztdenderd}} - 1) \times 1000$, ahol az R_{minta} és $R_{\text{sztdenderd}}$ a mintában és a sztenderdben meghatározott izotóparány (pl. $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, illetve $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$).

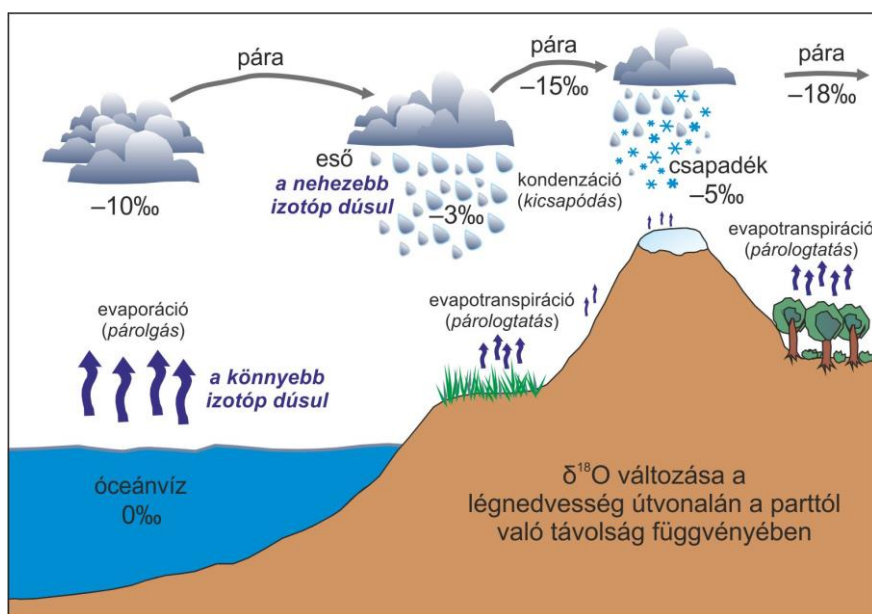
Az izotópösszetételt megadó δ számítási módjából adódóan **minél pozitívabb egy δ -érték, annál több nehéz, minél negatívabb, annál több könnyű izotópot tartalmaz a vizsgált anyag**. A széles körben elterjedt – úgynevezett *hagyományos* vagy *tradicionális* – izotóparányok és a hozzájuk tartozó nemzetközi sztenderdek a következők: $^2\text{H}/^1\text{H}$ (D/H) sd. VSMOW (Vienna-Standard Mean Ocean Water; sztenderd óceánvíz); $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ sd. VPDB (Vienna-Pee Dee Belemnite, kréta időszi tengeri ősmaradvány kalcitfázisa: „belemnitesz rosztrum”, Pee Dee River, S Carolina alapján; pl. <https://en.wikipedia.org/wiki/%CE%9413C>); $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$ sd. N_2 air (a levegő nitrogéntartalma); $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ sd. VSMOW; $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ sd. VCDT (Vienna-Canyon Diablo Troilite, Arizona, a vasmeteorit megtalálásának éve: 1891; szulfidfázis: FeS, troilit, ami egy pirrotin-változat; pl. <https://en.wikipedia.org/wiki/%CE%9434S>).

[https://en.wikipedia.org/wiki/Canyon_Diablo_\(meteorite\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Canyon_Diablo_(meteorite))



5

Az utóbbi évtizedekben számos stabilizotóp-összetételt vizsgáló kutatás folyékony vízből származó mintákra épült, különösen elterjedt a csapadékvíz és a felszín alatti víz vizsgálata. Ennek egyik oka, hogy az *O és a H stabilizotópjainak változékonysága kapcsolatba hozható a különböző meteorológiai változókkal* (pl. hőmérséklet, légnedvesség, a csapadék mennyisége), ezért segítségükkel a **globális vízkörforgás** nyomon lehet követni. A megfigyelések szerint a párolgás, a kicsapódás és a csapadékhullás jelentős hatással van a víz stabilizotóp-összetételére. Az óceánvíz felszínének párolgásakor a könnyebb izotópokat (^1H , ^{16}O) tartalmazó vízmolekulák fognak nagyobb arányban elpárologni, ezért a pára jellemzően ezekben dúsul, így például a $\delta^{18}\text{O}$ értéke negatívabb lesz, mint az óceánvízre jellemző érték. Az emelkedéssel párhuzamosan lehűlő pára kondenzálódik, esőcseppek képződnek. A kondenzáció során főként a nehezebb izotópokat tartalmazó vízmolekulák fognak kihullani eső vagy hó formájában, ezért a $\delta^{18}\text{O}$ értéke csökkenni fog a visszamaradt párában. Ez a folyamat megismétlődik minden későbbi csapadéktevékenység során, azaz a csapadékhullás következtében a felhőben lévő vízgőz izotóposan egyre könnyebb és könnyebb lesz.



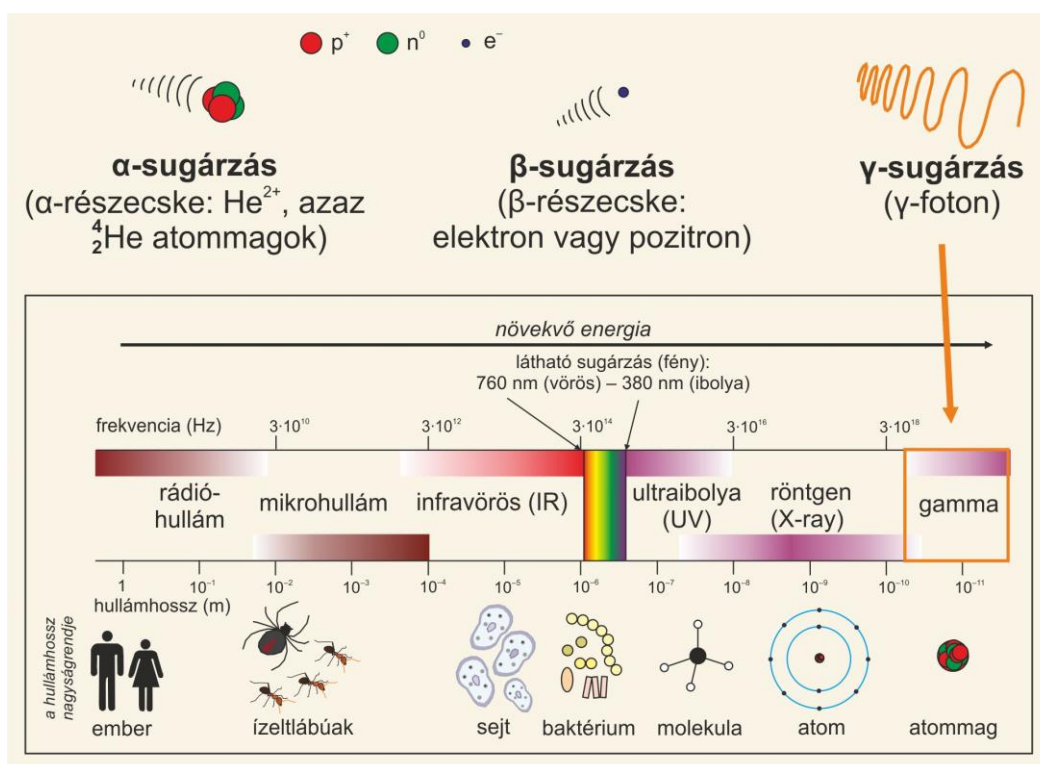
$\delta^{18}\text{O}$ változása a vízkörforgásban (hidrológiai ciklus)

A klímaváltozások feltárásának kiváló eszközét képezik a különböző stabilizotóp-arányok. Ásványok (pl. kalcit, apatit, pirit) vagy szerves anyag stabilizotópos (pl. C, O, S, N) összetételének vizsgálatával számos (ös)környezeti kérdést (pl. sótartalom, vízhőmérséklet, vízszlop oxigén-ellátottsága) is megválaszolhatunk.

A radioaktív izotópok geokémiai jelentősége: a korhatározás

Az instabilis, azaz **radioaktív atommagok spontán módon elbomlanak**. Ezt az energia felszabadulásával járó átalakulást nevezzük **radioaktivitás**nak, amely eredményeként növekszik a mag stabilitása. Az **energiavesztés elektromágneses sugárzás (foton) vagy részecskesugárzás formájában egyaránt megnyilvánulhat**. Ez lehetőséget biztosít a radioaktív sugárzások egyszerű csoportosítására, amely alapján három gyakori és közismert típust szokás megkülönböztetni: az α -sugárzást (alfa; részecske), a β -sugárzást (béta; részecske) és a γ -sugárzást (gamma; foton).

Az **α -sugárzás ^4He atommagokból** (α -részecske; kétszeres pozitív töltésű héliumion, azaz két proton és két neutron alkotja) **álló részecskesugárzás**, ami a gyakori α -bomlás kísérője (pl. a természetben található ^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U bomlási sorai). A bomlás során a töltés és a nukleonok (protonok és neutronok) száma nem változhat meg. Ha a **szülőelem** (nuklid) rendszáma Z , tömegszáma A volt, a keletkező **leányelem** rendszáma $Z-2$, tömegszáma $A-4$ lesz. Az α -bomlás termékeként keletkező mag szinte mindig gerjesztett állapotú, ezért ezt a bomlást rendszerint γ -sugárzás is kíséri. **Az α -részecskék erősen ionizálnak, azonban viszonylag rövid, egyenes úton elnyelődnek**. Levegőben akár néhány centiméteres út során már elnyelődik, vékony papírlapon vagy fémfólián (pl. alufólia) nem hatol át az α -sugárzás.



A radioaktív sugárzások fajtái és az elektromágneses sugárzás spektruma

A **β -sugárzás** (és így az azt kibocsájtó β -bomlást) két csoportra oszthatjuk attól függően, hogy a keletkezett részecske milyen töltést hordoz. Leegyszerűsítve a folyamatot, **a β^- -bomlást** (pl. ^{14}C vagy ^{32}P átalakulása) **β^- -részecske (elektron) kibocsájtása kíséri, miközben a magot alkotó neutronok egyike protonná alakul**. Ez a rendszám egyszeres növekedésével jár ($Z+1$), viszont a tömegszám változatlan marad. **A β^+ -bomlás során** (pl. ^{10}C vagy ^{18}F átalakulása) **egy protongazdag mag protonjainak egyike alakul át neutronná, miközben β^+ -részecske (pozitron) keletkezik**. Ekkor a rendszám eggyel csökken ($Z-1$), a tömegszám nem változik. A stabilizálódás ezekben az esetekben úgy történik, hogy a radioaktív atommag növeli vagy csökkenti a pozitív töltések számát. A β -bomlásokat legtöbbször γ -sugárzás kíséri. **A β -sugárzás ionizáló képessége kicsi, viszont áthatoló képessége jóval nagyobb, mint az α -sugárzásé**. A β -részecskéket egy közepes vastagságú műanyag- vagy falap, illetve fémlemez (pl. alumínium- vagy acéllemez) már képes elnyelni.

A **γ -sugárzás (gamma-foton) nagy energiájú elektromágneses sugárzás (hullám)**, energiája még a röntgen-sugarakénál is nagyobb, a látható fény energiájának akár a milliószorosa. Sebessége a levegőben megegyezik a fénysebességgel (300 ezer km/s). **Ionizáló hatása** viszont **a legkisebb**, töredéke az α -sugarakénak. Önállóan nem fordul elő; akkor jön létre, amikor valamilyen bomlás után a gerjesztett állapotú leányelem stabilizálódik γ -foton kibocsájtásával. Ebben az esetben csak az atommag energiája csökken, de nem változik meg sem a rendszám, sem a tömegszám, tehát az atommag összetétele sem. **A γ -foton töltéssel nem rendelkezik, ezért áthatoló képessége a legnagyobb**. Képes áthatolni több száz méter levegőn, centiméternél vastagabb ólomlemezen vagy akár egy betonfalon.

Valamennyi radioaktív elemre jellemző **a bomlás sebessége**, amit az időegység alatt elbomló atommagok számával számszerűsíthetünk. Ez arányos a még elbomlatlan atomok számával, az arányossági tényező a bomlási állandó (jele: λ , a görög kis lambda). Egy radioaktív elem bomlása során geokémiai szempontból a felezési időnek ($t_{1/2}$; az az idő, ami alatt a kezdetben jelen lévő atomok fele elbomlik) van kitüntetett szerepe, hiszen ez – a bomlási állandóval együtt – felhasználható a radioaktív izotópok mennyiségére épülő **korhatározás**ra. A különböző radioaktív nuklidok felezési ideje között nagy különbségek vannak, a $t_{1/2}$ a másodperc töredékétől a milliárd éves nagyságrendig változhat.

A földtudományi kutatásokban elterjedt radioaktív izotópokra épülő korhatározási módszerek közül **a felszín alatti vizek korának meghatározásában az egyik gyakran használt izotóp a trícium** (^3H vagy T , $t_{1/2}=12,3$ év). Ennek mennyisége a természetes felszíni vizekben gyakorlatilag állandónak tekinthető. Ha viszont egy víztest kapcsolata megszűnik a légkörrel (pl. beszivárgást követően a felszín alatti vízkészlet része lesz), a T -tartalom a felezési időnek megfelelően csökkenni kezd. A T/H arány segítségével ezért lehetőség nyílik a fiatalnak tekinthető felszín alatti vízminták korának megadására (*beszivárgási kor*, <50 év időtávban).

A szén hosszú felezési idejű radioaktív izotópját (^{14}C , $t_{1/2}=5730$ év) viszonylag fiatal geológiai korok, illetve történelmi vagy régészeti emlékek korának meghatározására használják. Az úgynevezett **radiokarbon módszer** segítségével $\sim 1000\text{--}45\,000$ év közötti időintervallumban nyílik lehetőség pontos korhatározásra.

A kálium radioaktív izotópjá (^{40}K , β -bomlás) már nagyobb léptékű korhatározásra is lehetőséget biztosít. Gyakran használják a metamorfózis korának, vagy viszonylag fiatalabb (mezozoikumi, kainozoikumi) vulkáni kőzetek képződési korának megadására. **A káliumot tartalmazó kőzetekben** (gyakori K -tartalmú ásványok: káliföldpát, biotit, muszkovit, K -tartalmú amfibol) **a $^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$ arány segítségével határozható meg a kőzet kora**, feltételezve, hogy a vizsgált mintából az eltelt idő alatt a radioaktív bomlástermékek (Ar) nem távoztak el.

A földtörténeti léptékű (milliárd éves nagyságrendű) korhatározásban széles körben alkalmazzák az U-Pb (vagy Pb-Pb) módszert. A természetben előforduló hosszú felezési idejű radioaktív elemek (^{232}Th , ^{235}U , ^{238}U) bomlási sorainak ugyanis ólomizotópok (^{208}Pb , ^{207}Pb és ^{206}Pb) a stabilis végtermékei. Az anyaelemek és a leányelemek mérése kiváló lehetőséget ad a korhatározásra (referencia izotóp: ^{204}Pb); feltételezve, hogy *a vizsgált mintában lévő ólom csak a természetes bomlási sor végterméke lehet*. Ennek megfelelően olyan ásványok alkalmasak erre a korolásra, amelyek kristályosodásukkor nem tartalmaztak ólmot, de viszonylag jelentős mennyiségű (akár néhány %) urán vagy tórium épült be a kristályrácsukba. Ilyen a **cirkon** (ZrSiO_4 , cirkónium-szilikát) és a **monacit** (CePO_4 , cérium-foszfát), amelyek parányi ($\sim 100\text{ }\mu\text{m}$) kristályaiból is kinyerhető a korra utaló adat.

Önellenőrző kérdések (izotópok):

1. Mit nevezünk izotópnak, és hogyan jelöljük az izotópatomokat?
2. Mi a különbség a stabilis és a radioaktív izotóp között?
3. Adja meg annak az elemnek a rendszámát, amelyik valamennyi izotópjának önálló (és különböző) neve van!

4. Hogyan nevezzük a hidrogén eltérő tömegszámú izotópjait (vegyjel, név)?
5. Az izotópgeokémiában hogyan nevezzük az egyes izotópok százalékos megoszlását?
6. Hogyan nevezzük azt a különbséget, ami egy elem különböző izotópjainak fizikai és kémiai tulajdonságaiban mutatkozik meg az atomtömeg eltérése miatt?
7. Növekvő tömegszám szerint sorolja fel a hagyományos stabilizotóp-geokémiában szereplő elemeket!
8. A stabilizotóp-geokémiában milyen görög betűvel jelölik a sztenderdhez viszonyított nehéz/könnyű izotópok arányából számolt értéket?
9. Mit nevezünk radioaktivitásnak?
10. A sugárzás természete alapján hogyan csoportosíthatók a radioaktív sugárzások?
11. Melyik sugárzás áll ionizált héliumból (He-atommagokból)?
12. A radioaktív bomlást kísérő sugárzások közül melyik sugárzás nagy energiájú elektromágneses sugárzás?
13. Áthatolóképesség alapján jellemezze a radioaktív sugárzások fő típusait és adja meg az őket már elnyelni képes anyagokat!
14. Mely gyakori elemek radioaktív bomlása során képződik ólom?
15. Sorolja fel és röviden jellemezze a földtudományokban elterjedt leggyakoribb korhatározási módszereket!

Hasznos oldalak az izotópgeokémia témájában:

Csillagászati és Földtudományi Kutatóközpont, Földtani és Geofizikai Intézet, Stabilizotóp laboratórium (Budapest): http://www.geochem.hu/laboratories/isotope_hu.html

Atommagkutató Intézet (Debrecen): <https://www.atomki.hu/>

További ajánlott és felhasznált irodalom:

Coplen, T., Herczeg, A., Barnes, C. (2000): Isotope engineering-using stable isotopes of the water molecule to solve practical problems, In: Cook, P., Herczeg, A. (szerk.): Environmental Tracers in Subsurface Hydrology, 79–110.

Demény A. (2003): Stabilizotóp-geokémia és termometria: hogyan és mire? Földtani Közlöny 133/2, 263–270.

http://epa.oszk.hu/01600/01635/00304/pdf/EPA01635_foldtani_kozlony_2003_133_2_263-270.pdf

Fejes P., Hajdú É., Kókai M. (1989): Radiokémia, Tankönyvkiadó, Budapest

Grasselly Gy. (1995): A geokémia alapjai, Nemzeti Tankönyvkiadó, Miskolci Egyetem Bányamérnöki Kar

Greenwood, N. N., Earnshaw, A. (2004): Az elemek kémiája I–III., Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, Második, javított kiadás

Varsányi Z.-né (2009): A földtudományok kémiai alapjai, Szegedi Egyetemi Kiadó, Szeged

White, W. M. (2013): Geochemistry, Wiley-Blackwell