

# Μεταπτυχιακό ΟΠΥ

Ιχνοστοιχεία και ισότοπα  
Μέθοδοι και εφαρμογές

Πάτρα 2023-24

---

Διδάσκων

Δρ. Χαρίλαος Τσίκος  
Επίκουρος Καθηγητής

[htsikos@upatras.gr](mailto:htsikos@upatras.gr)

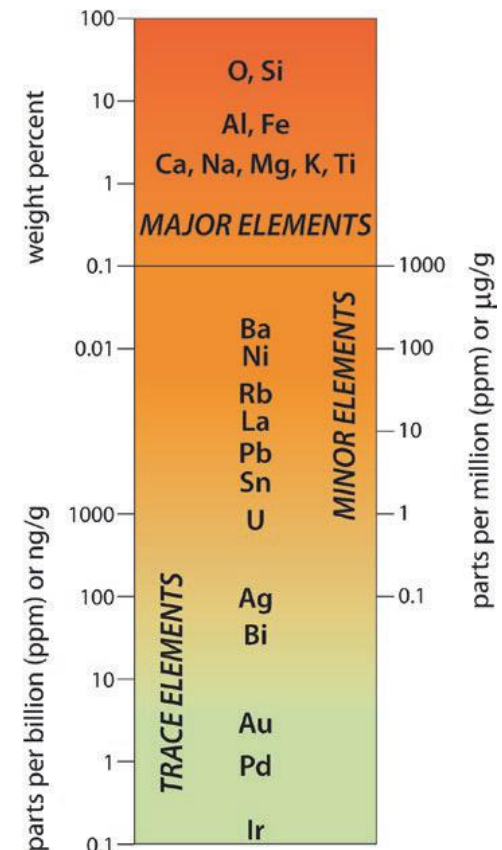


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΠΑΤΡΩΝ  
UNIVERSITY OF PATRAS



## Ταξινόμηση στοιχείων με βάση την περιεκτικότητα, ή αφθονία τους, στο στερεό φλοιό της Γης

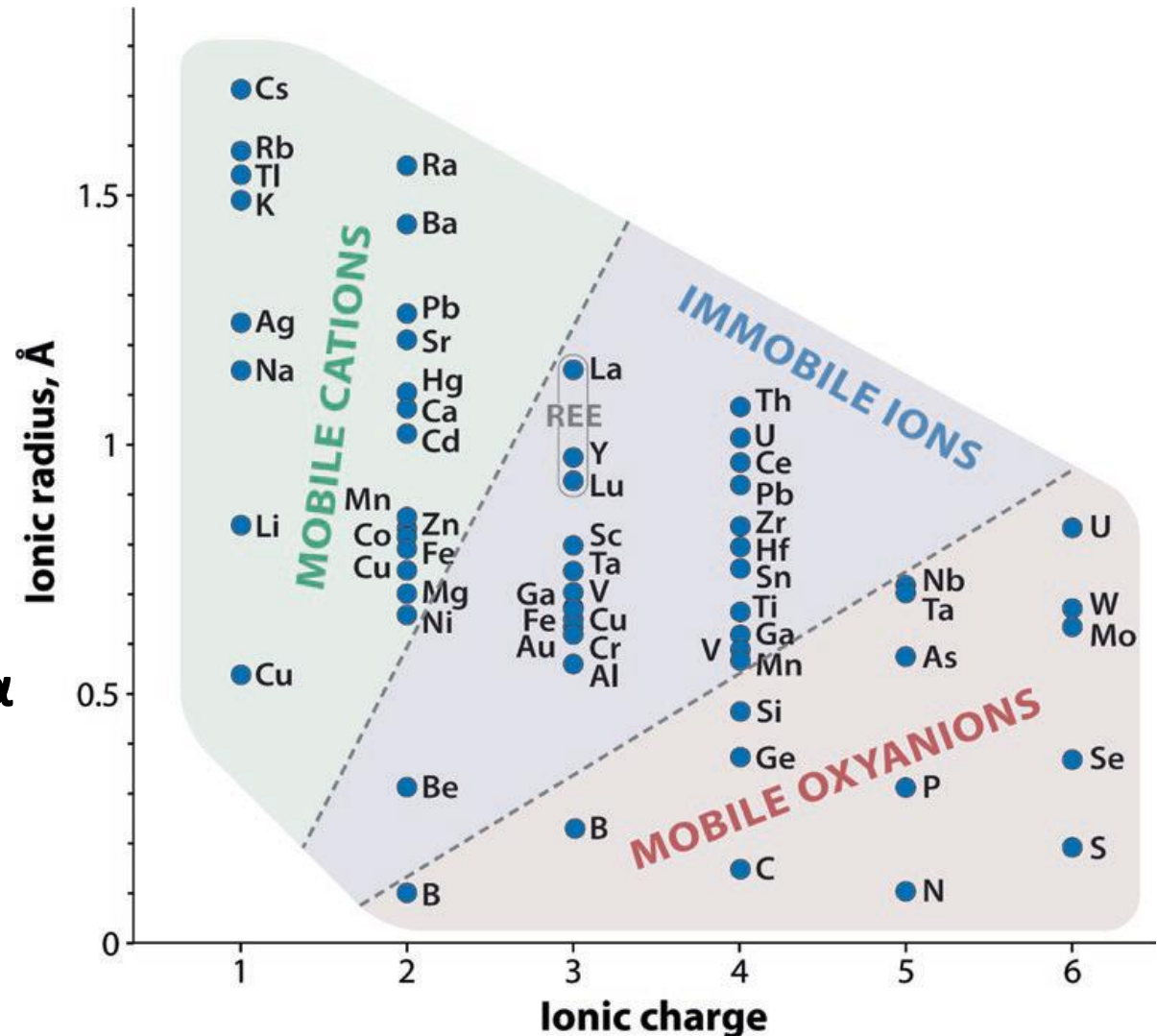
- **Κύρια στοιχεία**  
περιεκτικότητα > 0.1 wt%
- **Δευτερεύοντα στοιχεία**  
περιεκτικότητα γύρω στο 0.1 wt%
- **Ιχνοστοιχεία**  
Περιεκτικότητα από μέρη στο εκατομύριο (*parts per million, ppm*) έως και μέρη στο δισεκατομύριο (*parts per billion, ppb*)



# Ιχνοστοιχεία και ισότοπα



- Ευκίνητα κατιόντα (mobile cations)
- Δυσκίνητα ιόντα (immobile ions)
- Ευκίνητα οξυανιόντα (mobile oxyanions)



## Παράγοντες που επηρεάζουν τη κινητικότητα χημικών στοιχείων

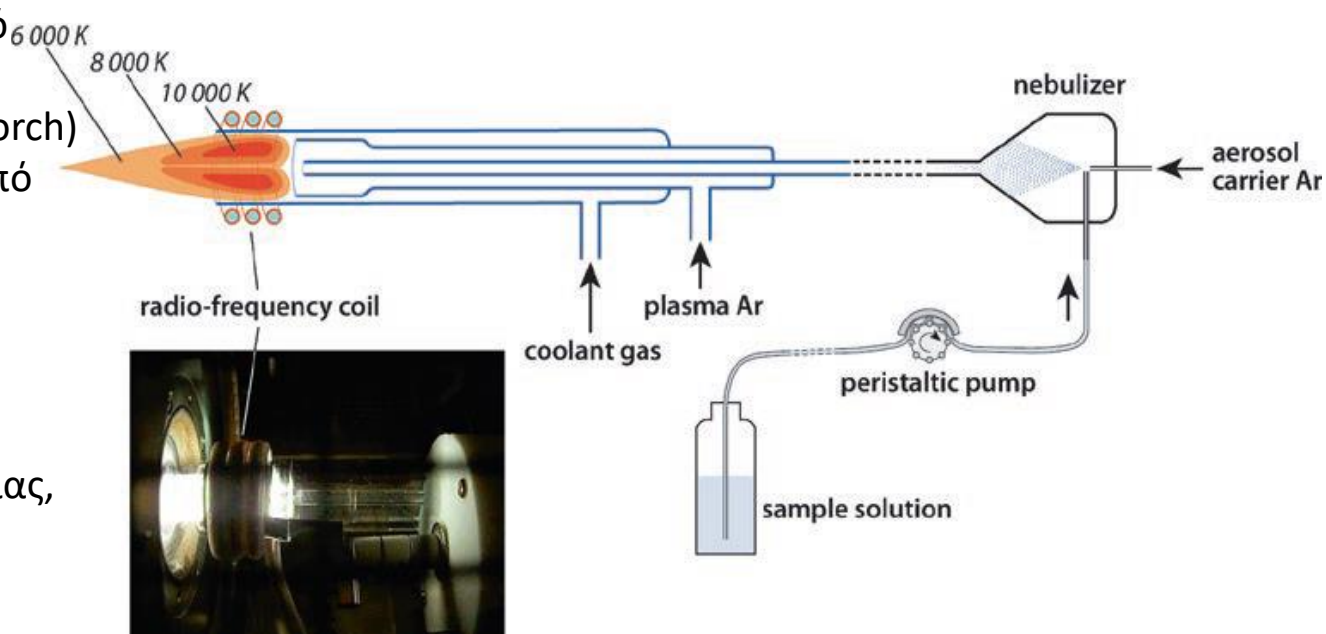
- **Υψηλό οξειδο-αναγωγικό δυναμικό**  
Ιδιαίτερης σημασίας για μέταλλα ευαίσθητα σε οξειδοαναγωγικές διεργασίες, όπως ο σίδηρος (Fe) και το μαγγάνιο (Mn)
- **Διαθεσιμότητα ανιόντων/ανιοντικών ενώσεων (π.χ.  $\text{Cl}^-$ ) που είναι ικανά να δημιουργήσουν μεταλλικά συμπλέγματα υψηλής διαλυτότητας (π.χ. χλωρίδια)**
- **Υψηλή διαθεσιμότητα νερού και η χημική του σύσταση**
- **Υψηλές θερμοκρασίες**

**Διαλυτοποίηση δειγμάτων  
πετρωμάτων με προορισμό την ολική  
τους ανάλυση για την περιεκτικότητά  
τους σε ιχνοστοιχεία και ισότοπα,  
μέσω της εφαρμογής συνδυασμού  
τεχνικών φασματογραφίας μάζας  
(quadrupole ICP-MS, MC-ICP-MS)**

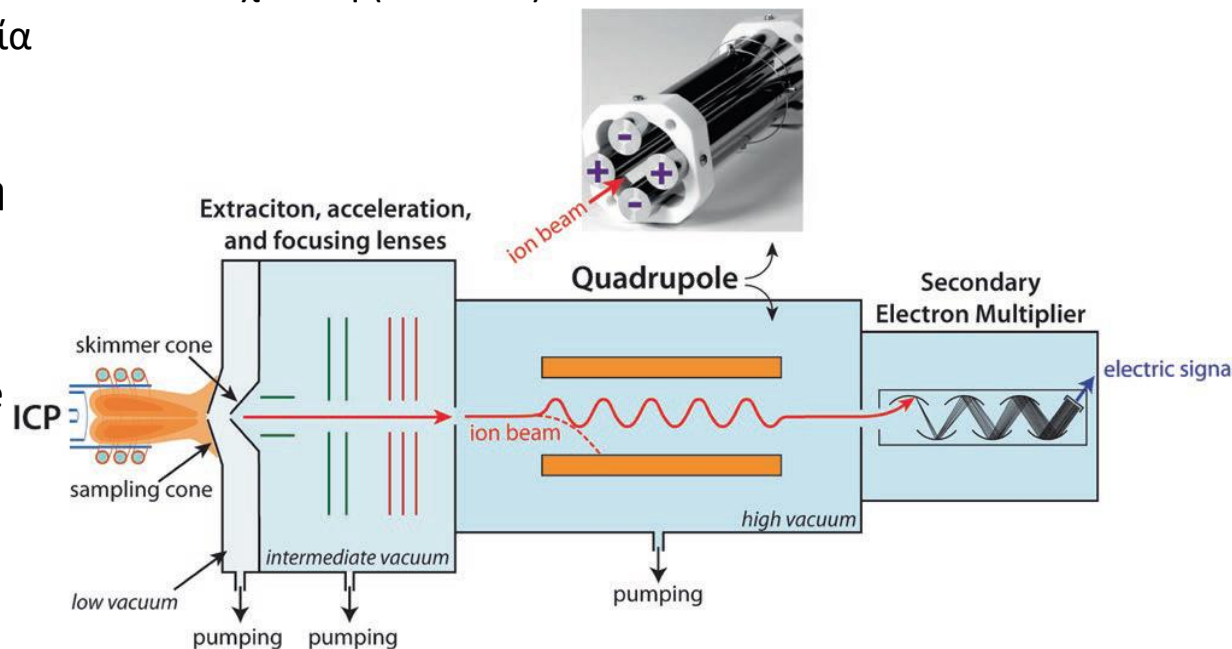




- Η φασματογραφία μάζας (mass spectrometry) βασίζεται στη μάζα των στοιχείων.
- Μπορούμε να μετρήσουμε τα διάφορα ισότοπα ενός δείγματος, ή τη χημική σύσταση του.
- Στην δεύτερη περίπτωση, μετράμε συγκεκριμένα ισότοπα των στοιχείων που μας ενδιαφέρουν και μετατρέπουμε τη μετρήσεις μας στα στοιχεία αυτά αναλογικά.
- Για παράδειγμα, για τον Fe μετράμε το κύριο ισότοπό του  $^{56}\text{Fe}$ , το οποίο αντιπροσωπεύει το 91.75% του Fe, και πολλαπλασιάζουμε το μετρούμενο σήμα με τον αριθμό 1.0899 (100/91.75).
- Η πιο διαδεδομένη μέθοδος ανάλυσης είναι με τη χρήση συνδυασμού τεχνικής ICP (inductively coupled plasma) με ένα quadrupole mass spectrometer (ICP-QMS).
- Αρχικά, το δείγμα μας υφίσταται διαλυτοποίηση μέσω της χρήσης συνδυασμού διάφορων οξέων.
- Το δείγμα μεταφέρεται υπό μορφή νεφελώματος μέσω παροχής Ar σε ένα κώνο (torch) χαλαζία, περιβαλλόμενο από ένα επαγωγικό πηνίο Cu.
- Στο μαγνητικό πεδίο που δημιουργείται παραπάνω, παράγεται μέσω σπινθήρα υψηλής τάσης το πλάσμα αργού υψηλής θερμοκρασίας, το οποίο και ιονίζει το διοχετευόμενο δείγμα μας.



- Το ιονισμένο δείγμα διοχετεύεται μέσω μικρών ανοιγμάτων στον κώνο δείγματος όπου επικρατούν συνθήκες υψηλού κενού (high vacuum). Τα ιόντα ακολούθως επιταχύνονται και εστιάζονται μέσω μιας σειράς ηλεκτροστατικών φακών σε μια ακτίνα ιόντων (ion beam).
- Η παραπάνω ακτίνα ιόντων φτάνει στο θάλαμο με το τετράπολο (quadrupole) το οποίο αποτελείται από 4 μικρές μεταλλικές ράβδους στις οποίες εφαρμόζεται εναλλασσόμενα συνεχής ηλεκτρική τάση με αντίθετη πόλωση στα δύο σετ των ράβδων. Αυτό δημιουργεί έτσι ένα δυναμικό ηλεκτροστατικό πεδίο που οδηγεί τα ιόντα σε μια ταλαντούμενη πορεία.
- Σημαντικό εδώ είναι πως η τάση μπορεί να προσαρμοστεί με τέτοιο τρόπο που να επιτρέπει μόνο ιόντα με συγκεκριμένη μάζα να φτάσει στον ανιχνευτή (detector).
- Όλα τα ιόντα θα ακολουθήσουν μία συγκεκριμένη πορεία σε απόλυτη συνάρτηση με τη μάζα τους. Αυτό το «φιλτράρισμα» ιόντων με βάση τη μάζα, είναι και η θεμελιώδης βάση της λειτουργίας των φασματογράφων μάζας.
- Μεταβάλλοντας την τάση (voltage adjustment) για τη μάζα του κάθε στοιχείου που θέλουμε να αναλύσουμε, προσδιορίζουμε ποσοτικά όλα τα στοιχεία για τα οποία ενδιαφερόμαστε.

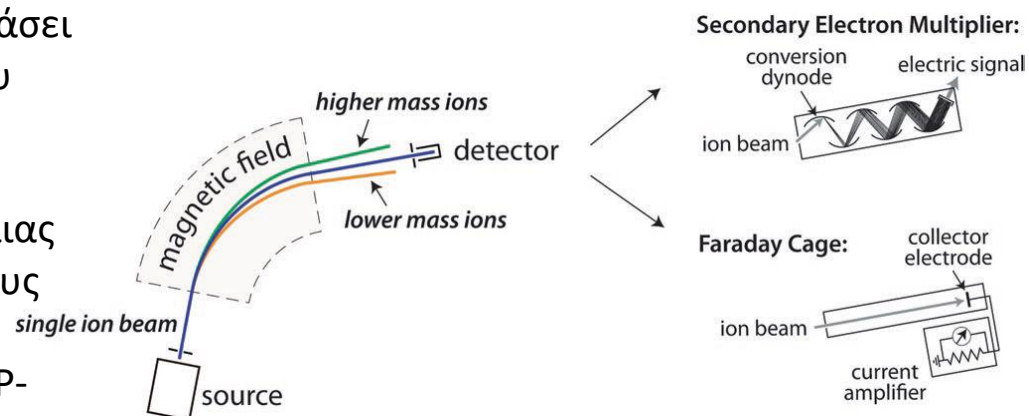


Διαχωρισμός χημικών στοιχείων μέσω της χρήσης στηλών χρωματογραφίας στη συγκεκριμένη περίπτωση με απώτερο σκοπό τον αποχωρισμό πυριτίου στο διάλυμα, για την ισοτοπική του ανάλυση μέσω της εφαρμογής της τεχνικής MC-ICP-MS





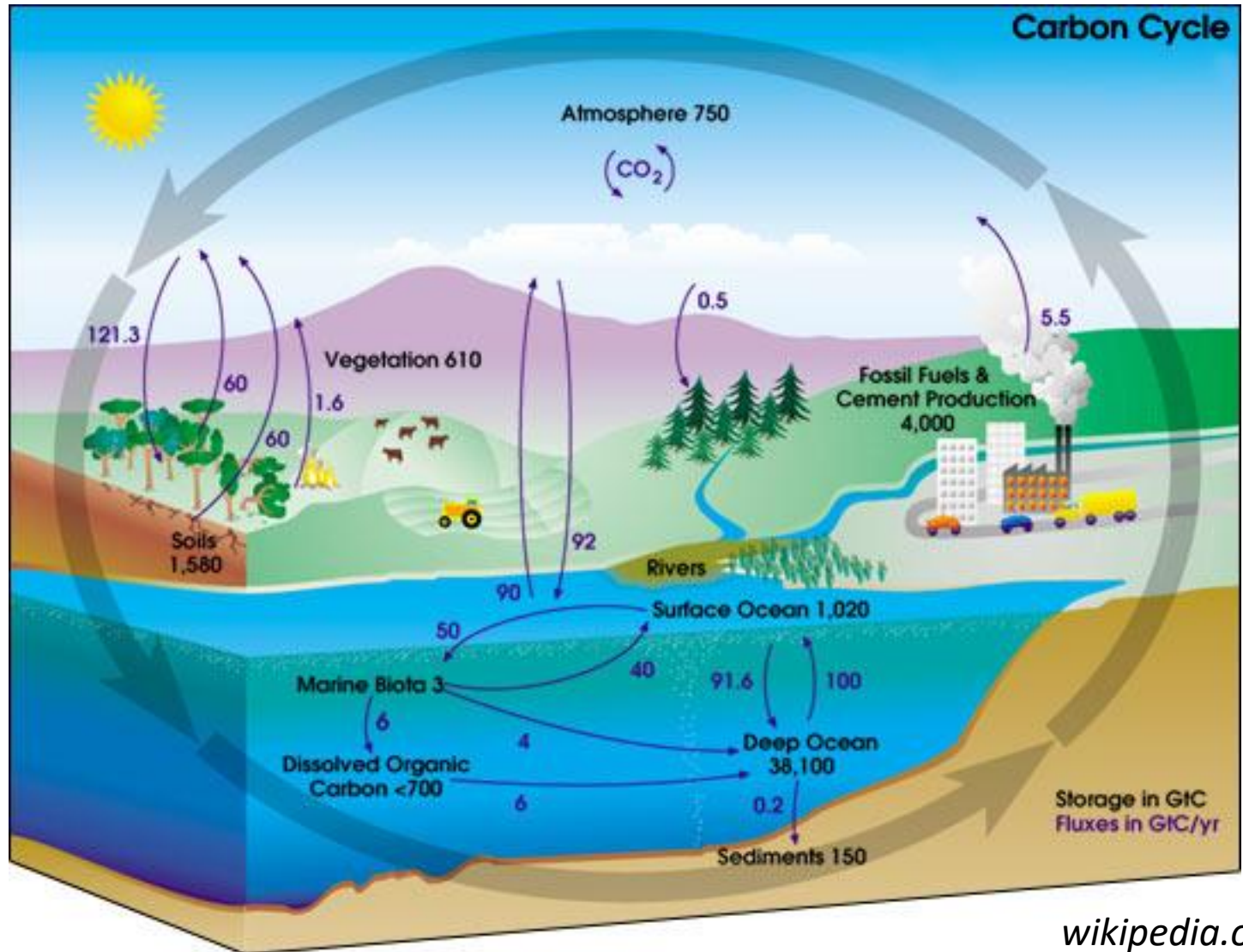
- Για τη μέτρηση ισωτόπων, το πρώτο στάδιο ανάλυσης είναι ουσιαστικά το ίδιο με αυτό που προαναφέρθηκε για τη τεχνική quadrupole ICP-MS.
- Στη περίπτωση ισοτοπικών αναλύσεων όμως, η ακτίνα ιόντων (ion beam) καταλήγει σε ένα ισχυρό μαγνητικό πεδίο συνήθως παραγόμενο από ένα μεγάλο ηλεκτρομαγνήτη.
- Αυτό οδηγεί την ιοντική ακτίνα να παρεκκλίνει από την ευθεία της πορείας, γι' αυτό και ο σωλήνας πορείας του μηχανήματος (flight tube) είναι σχεδιασμένος ανάλογα.
- Τα βαρύτερα ισότοπα φυσιολογικά και αναμενόμενα αποκλίνουν λιγότερο από την ευθεία πορεία (πορεία μικρότερης καμπυλότητας) λόγω της μεγαλύτερης ορμής τους.
- Μετά λοιπόν το πέρασμα της ιοντικής ακτίνας από το μαγνητικό τομέα, θα υπάρχουν περισσότερες της μίας ιοντικές ακτίνες, κάθε μία αποτελούμενη από ιόντα της ίδιας μάζας.
- Με αυτό το τρόπο, η κινητική ενέργεια των διάφορων ισωτόπων η οποία είναι απόλυτα συναρτώμενη της μάζας τους, επιτρέπει στον μαγνητικό τομέα να διακρίνει τα διαφορετικά ισότοπα του ίδιου στοιχείου.
- Μπορούμε να επιλέξουμε ποια μάζα θα φτάσει στον ανιχνευτή μεταβάλλοντας την ισχύ του μαγνητικού πεδίου μέσω του ηλεκτρικού ρεύματος που χρησιμοποιούμε.
- Ο αριθμός ιόντων ποσοτικοποιείται μέσω μιας σειράς ανιχνευτών (ή «συλλεκτών») από τους λεγόμενους ως «πολυσυλλεκτικούς» φασματογράφους μάζας (multi-collector ICP-MS).



## Η σημασία της γεωχημείας χημικών, βιοχημικών και οργανικών ιζηματογενών πετρωμάτων ως δείκτες παλαιοπεριβαλλοντικών μεταβολών

- Ιζηματογενή πετρώματα τα οποία σχηματίζονται στο ευρύτερο ωκεάνιο περιβάλλον ως αποτέλεσμα καθίζησης πρωτογενούς χημικού, βιοχημικού και οργανικού υλικού απ'ευθείας από το θαλάσσιο νερό, είναι σε γενικές γραμμές υλικά τα οποία έχουν απλή και σχετικά προβλέψιμη ορυκτολογική και γεωχημική ταυτότητα, εκτός μερικών σημαντικών εξαιρέσεων.
- Οι εφαρμογές λιθογεωχημείας στην μελέτη του παγκόσμιου ωκεάνειου συστήματος και των σύνθετων φυσικο-χημικών παραμέτρων και διεργασιών που το επηρεάζουν και το προσδιορίζουν μέσω της γεωχημείας τέτοιων πετρωμάτων, ουσιαστικά περιστρέφεται γύρω από τα ιχνοστοιχεία και τη κατανομή τους στα υλικά αυτά, αλλά ακόμη περισσότερο από τα ισοτοπικά χαρακτηριστικά τους στη κάθε περίπτωση.

## Ο κύκλος του άνθρακα



wikipedia.org

## Τι είναι τα σταθερά ισότοπα και που βασίζεται η χρήση τους στη Γεωχημεία;

- Πολλά από τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα έχουν παραπάνω από ένα σταθερά ισότοπα, δηλαδή ισότοπα τα οποία δεν υφίστανται διάσπαση με συνοδευόμενη έκλυση ραδιενέργειας (ειδάλλως θα ήταν ραδιενεργά ισότοπα, π.χ. U, όπως θα αναφερθούμε εν συντομία προς το τέλος αυτού του μαθήματος).
- Τα σταθερά ισότοπα ενός στοιχείου (π.χ. άνθρακας), έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων αλλά διαφορετικό αριθμό νετρονίων. Για παράδειγμα, το ισότοπο άνθρακας 13 ( $^{13}\text{C}$ ) έχει ένα παραπάνω νετρόνιο από αυτό του ισότοπου άνθρακα 12 ( $^{12}\text{C}$ ).
- Αυτή η διαφορά στη μάζα των ισοτόπων ενός στοιχείου συνεπάγεται τη διαφορετική συμπεριφορά στη φύση, μοριακών ενώσεων που περιέχουν διαφορετικές αναλογίες μεταξύ των ισοτόπων αυτών (δηλ. σχετικά περισσότερο ή λιγότερο από το καθένα). Αυτό οδηγεί σε περαιτέρω μικρές αλλά ουσιαστικές διαφορές στις φυσικοχημικές ιδιότητες και συμπεριφορά των ενώσεων αυτών.
- Ως ένα απλό αλλά ενδεικτικό παράδειγμα, μόρια νερού τα οποία περιέχουν το ελαφρύ ισότοπο του οξυγόνου ( $^{16}\text{O}$ ) εξατμίζονται πιο εύκολα από αυτά που περιέχουν το βαρύ ισότοπο του οξυγόνου ( $^{18}\text{O}$ ).
- Η γεωχημεία σταθερών ισοτόπων ασχολείται ουσιαστικά με τις φυσικές διεργασίες οι οποίες αποτυπώνονται σε μετρήσιμες διαφοροποιήσεις των ισοτόπων μιας σειράς στοιχείων, με πιο κύρια από αυτά τον άνθρακα (C), το οξυγόνο (O), το θείο (S), και πολλά άλλα.

# Ιχνοστοιχεία και ισότοπα



Τα πιο συνήθη στοιχεία στις  
εφαρμογές γεωχημείας σταθερών  
ισοτόπων. Θα ασχοληθούμε εδώ  
μόνο με τον άνθρακα και το οξυγόνο

Symbol	Atomic number	Mass number	Abundance (percent)	Atomic weight ( $^{12}\text{C} = 12.$ )
H	1	1	99.985	1.007825
D	1	2	0.015	2.0140
Li	3	6	7.42	6.01512
		7	92.58	7.01600
B	5	10	19.78	10.0129
		11	80.22	11.00931
C	6	12	98.89	$\approx 12.$
		13	1.11	13.00335
N	7	14	99.63	14.00307
		15	0.37	15.00011
O	8	16	99.759	15.99491
		17	0.037	16.99914
		18	0.204	17.99916
Si	14	28	92.21	27.97693
		29	4.70	28.97649
		30	3.09	29.97376
S	16	32	95.0	31.97207
		33	0.76	32.97146
		34	4.22	33.96786
		36	0.014	35.96709
Cl	17	35	75.53	34.96885
		37	24.47	36.96590

(Sharpe, 2007)



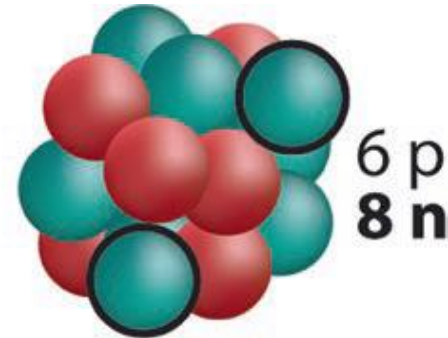
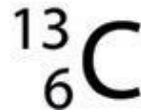
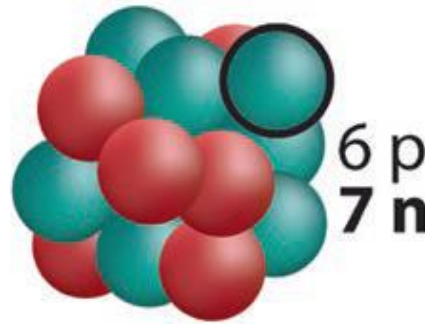
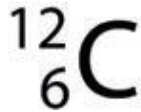
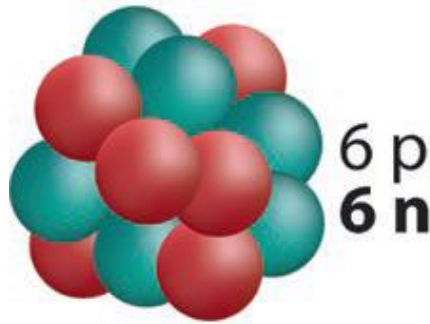
# Ιχνοστοιχεία και ισότοπα



Τι είναι το  $\delta$ ;

$$\delta = [(R_x - R_{std}) / R_{std}] * 1000$$

X = δείγμα  
std = στάνταρ



$$\delta^{13}\text{C} = \frac{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C})_{\text{δείγμα}} - ({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{PDB}})}{({}^{13}\text{C}/{}^{12}\text{C}_{\text{PDB}})} * 1000$$

PDB:  
Βελεμνιτης  
ΡΕΕΔΕΕ

## Κινητική ισοτοπική διαφοροποίηση

- Ισοτοπική διαφοροποίηση μεταξύ δύο φάσεων (π.χ. δύο ορυκτών, ή ενός ορυκτού σε επαφή με ένα ρευστό) υπό συνθήκες ισοροπίας επιτυγχάνεται ως επί το πλείστον (αλλά όχι αποκλειστικά) σε γεωλογικά περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών (π.χ. περιβάλλοντα μεταμόρφωσης).
- Σε χαμηλότερες θερμοκρασίες συνήθως λαμβάνουν χώρα μονόδρομες διεργασίες κινητικής διαφοροποίησης ισοτόπων (kinetic fractionation effects), όπως π.χ. κατά την εξάτμιση νερού, ή μέσα από τις περισσότερες βιολογικές αντιδράσεις (π.χ. φωτοσύνθεση):

*light*

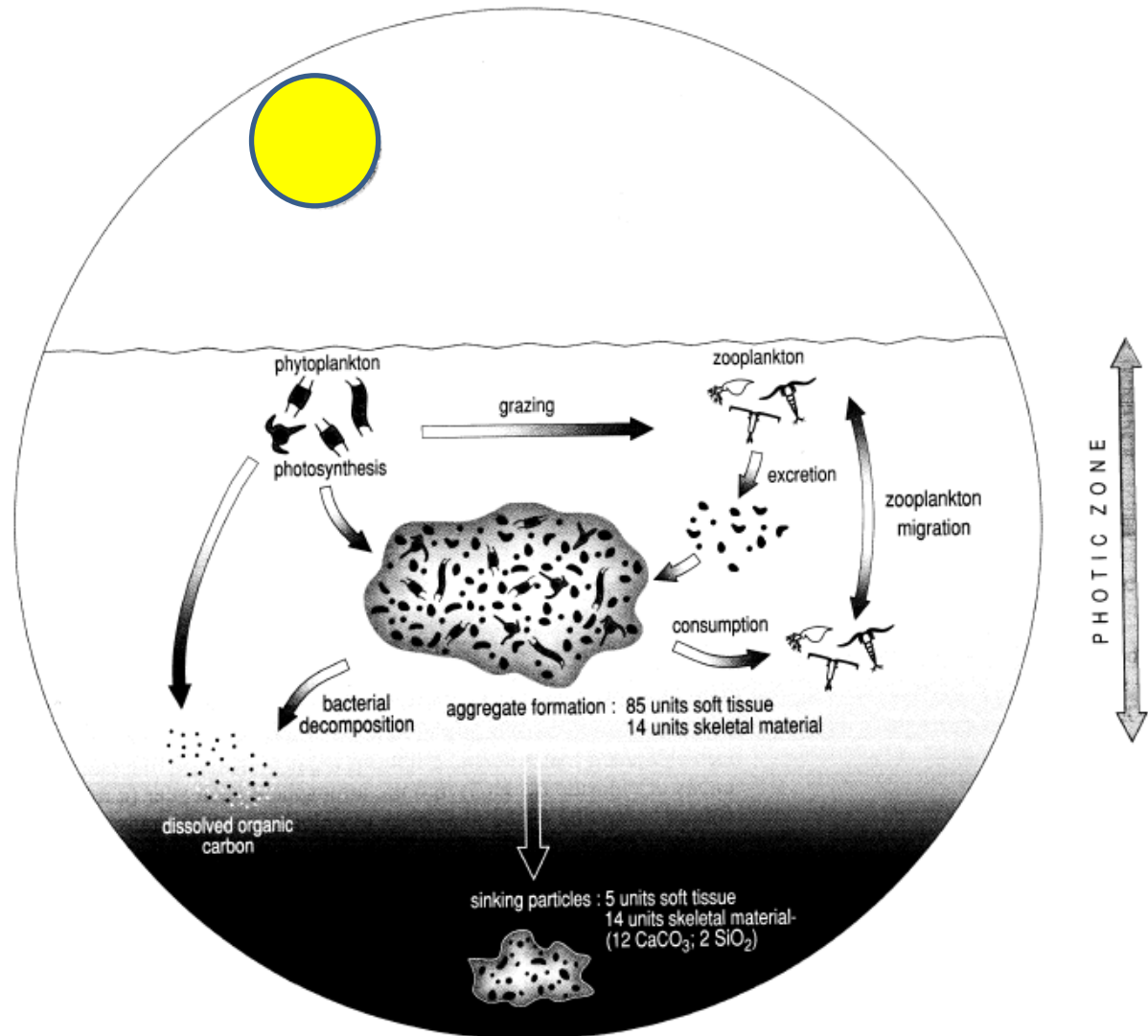


- Ο λόγος είναι γενικά απλός: για τη παραγωγή μαλακού ιστού, για παράδειγμα, ενώσεις (όπως το  $\text{CO}_2$ ) με το ελαφρύ ισότοπο του άνθρακα  $^{12}\text{C}$  είναι πιο εύκολο να διασπαστούν από τους οργανισμούς, με αποτέλεσμα η βιομάζα να είναι σχετικά πιο εμπλούτισμένη στο ελαφρύ ισότοπο ( $^{12}\text{C}$ ) σε σχέση με την αρχική πηγή άνθρακα.

# Ιχθυοστοιχεία και ισότοπα



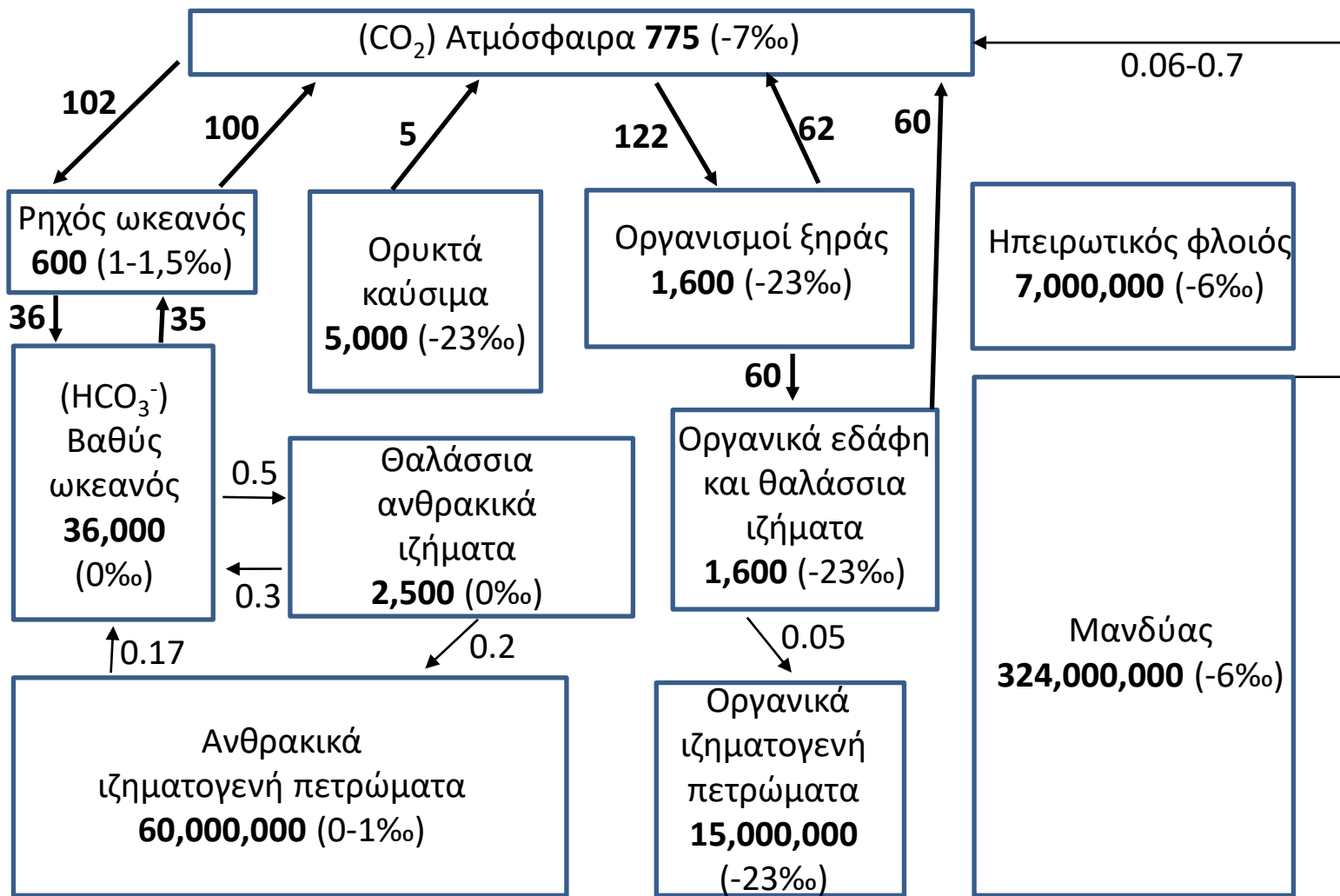
Η μεταβολική αναγωγή του άνθρακα (δηλαδή η παραγωγή οργανικής ύλης) είναι μία διεργασία η οποία διαφοροποιεί έντονα το ελαφρύ ισότοπο του άνθρακα στο οργανικό ιστό. Αυτό συνεπώς οδηγεί στην δημιουργία μιάς ανηγμένης δεξαμενής χαμηλού  $\delta^{13}C$  (-20 ~ -30‰), η οποία συνυπάρχει με μία οξειδωμένη δεξαμενή υψηλού  $\delta^{13}C$  ( $\approx 0$ ‰). Η τελευταία αποτυπώνεται πιστά στο σκελετικό (σκληρό) ιστό που αποτελείται κυρίως από ανθρακικά ορυκτά (π.χ. αραγωνίτης).



# Ιχνοστοιχεία και ισότοπα



Ο κύκλος του άνθρακα και τα ισότοπικά χαρακτηριστικά των κυριότερων δεξαμενών του

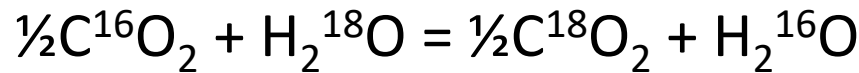


(Sharpe, 2007)

(ποσοτικά δεδομένα σε Gt και Gt ανά έτος)

## Ισοτοπική ανταλλαγή υπό ισοροπία

Ένα απλό παράδειγμα εξίσωσης ανταλλαγής ισοτόπων σε συνθήκες ισοροπίας μεταξύ των ενώσεων CO<sub>2</sub> και H<sub>2</sub>O:



$$\delta^{18}O = \frac{(^{18}O/^{16}O)_{\text{δείγμα}} - (^{18}O/^{16}O)_{\text{SMOW}}}{(^{18}O/^{16}O)_{\text{SMOW}}} * 1000$$

SMOW:  
Μέσο  
Ωκεάνειο  
Νερό



## Ισοτοπική διαφοροποίηση υπό ισοροπία σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία

Η εξάρτηση της ισοτοπικής διαφοροποίησης (fractionation) μεταξύ δύο φάσεων A & B, εκφράζεται γενικά μέσω της παρακάτω εξίσωσης:

$$10^3 \ln a_{A-B} = (a * 10^6/T) + b$$

όπου:

$$10^3 \ln a_{A-B} = \delta_A - \delta_B$$

$$a, b = \text{σταθερές}$$

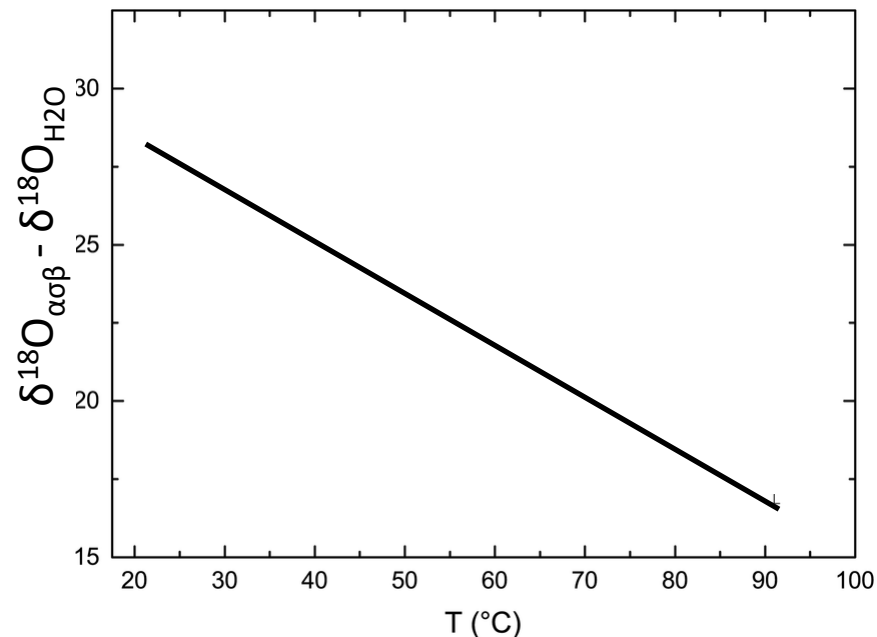
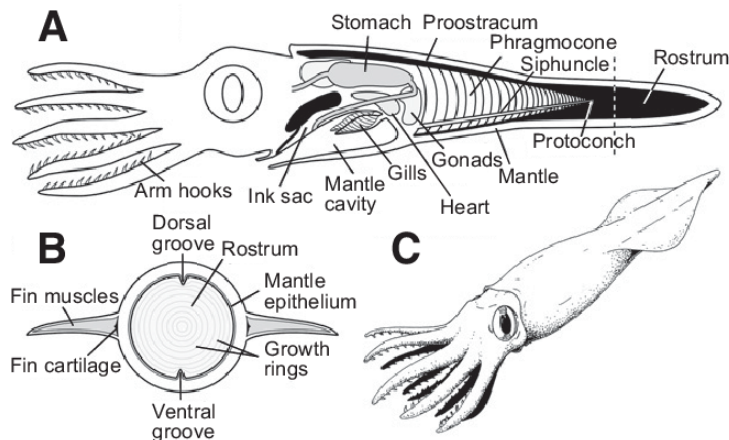
T = θερμοκρασία σε βαθμούς Kelvin

## Το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο ασβεστίτη-νερού



Η διαφοροποίηση υπό ισορροπία ισωτόπων οξυγόνου μεταξύ ασβεστίτη (βιογενούς ή μη) και νερού, είναι η εξής:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{ασβ}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{νερό}} = (2.78 \cdot 10^6 / T^2) - 2.89$$



Βελεμνίτης: απολίθωμα & αναπαράσταση

## Απαραίτητες προϋποθέσεις για την ασφαλή χρήση του γεωθερμομέτρου ασβεστίτη-νερού

1. Η διαφοροποίηση των ισοτόπων οξυγόνου μεταξύ των δύο φάσεων (ασβεστίτης και νερό) να έχει γίνει υπό συνθήκες ισορροπίας (κάτι που δεν είναι πάντοτε εφικτό, ειδικά για κάποιους οργανισμούς όπως τα κοράλλια τα οποία είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα σε περιβαλλοντικές διαταραχές).
2. Ο ασβεστίτης να μην έχει υποστεί διαγενετική ή άλλη μεταγενέστερη γεωχημική εξαλλοίωση.
3. Να είναι γνωστή η ισοτοπική τιμή  $\delta^{18}\text{O}_{\text{νερό}}$  του θαλάσσιου νερού κατά τη διάρκεια της ισοτοπικής ανταλλαγής.