

GEOCHEMIA IZOTOPÓW

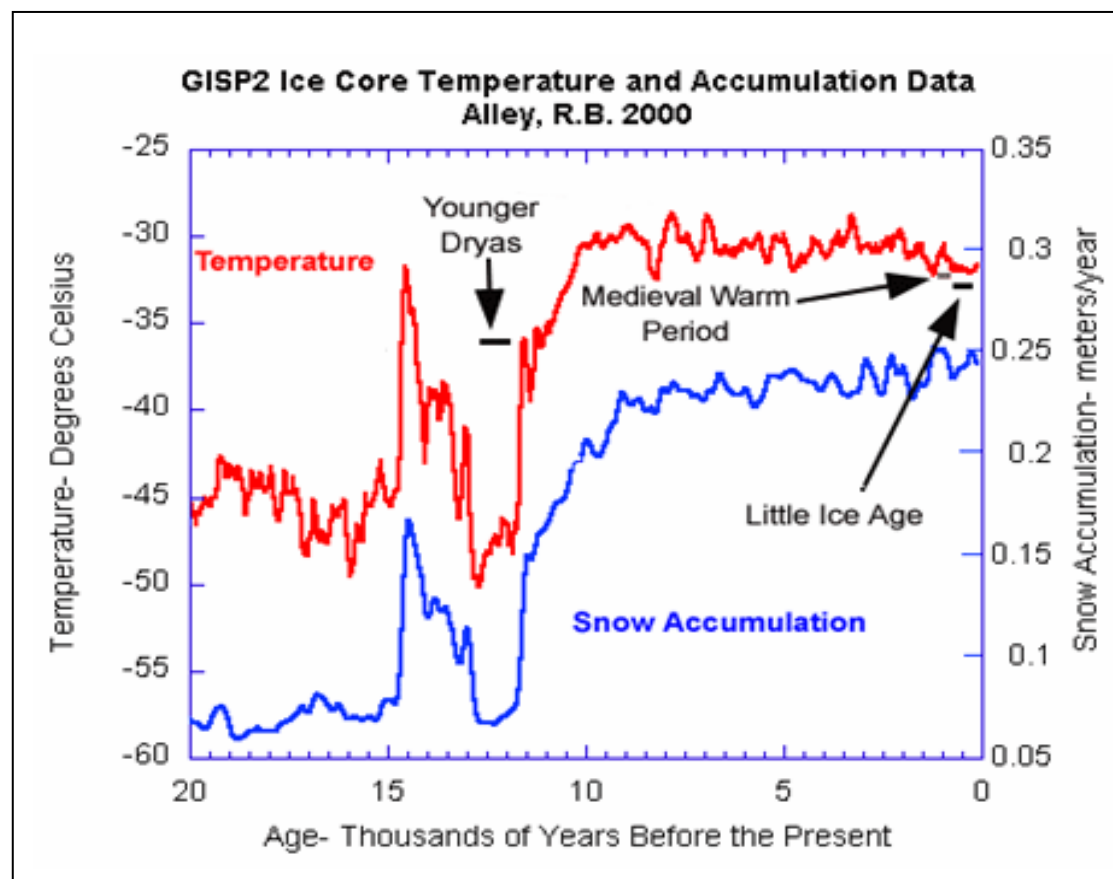
ZIEMIA Tab1. Jednostki geochronologiczne i różne skale geochronologiczne (dane w mln lat)

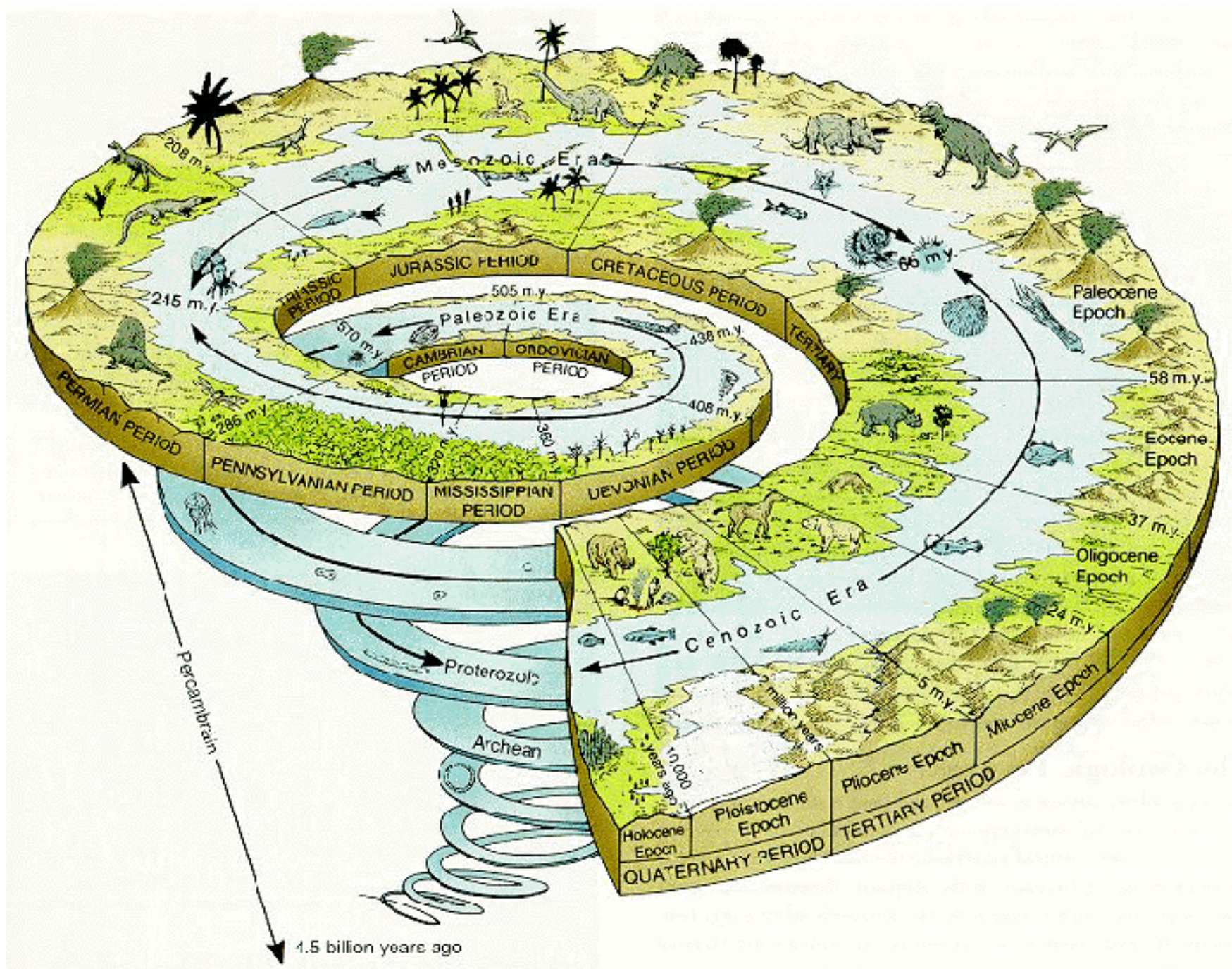
Eon	Fanerozoik														
Era	Kenozoik							Mezozoik							
Okres	Czwartorzęd		Trzeciorzęd					Kreda		Jura			Trias		
			Neogen		Paleogen										
Seria	Holocen	Plejstocen	Pliocen	Miocen	Oligocen	Eocen	Paleocen	Górna	Dolna	Górna	Środkowa	Dolna	Górny	Środkowa	Dolny
Holmes 1974		1	15	32	47		68		140			167			196
Q.J.G.S. 1964		1,5-2?	7	26	37-38	53-54	65	100	136	162	172	190- 195		215	225?
Syntetyczna 1966		1,5±0,5	10±3	25±2	37±2	58±4	67±3		137±5			195±5			235±10
Armstrong 1974							64	102	140			208			242
							65	104	143			212			247
Eysing 1975		1,8	5,0	22,5	39	55	65	100	141	160	176	195	213	223	230

Eon	Fanerozoik													
Era	Paleozoik													
Okres	Perm		Karbon		Dewon			Sylur		Ordownik		Kambr		
Seria	Górny	Dolny	Górny	Dolny	Górny	Środkowy	Dolny	Górny	Dolny	Górny	Dolny	Górny	Środkowy	Dolny
Holmes 1974		220		275			318		350		430			510
Q.J.G.S. 1964	240	280	325	345?	359	370	395?		430-440?	445?	500?	515?	540?	570?
Syntetyczna 1966		285±10		350±15			405±10		440±10		500±15			570±15
Armstrong 1974		284		360			409		436		500			564
		289		367			416		446		509			575
Eysing 1975	251	280	325	345	360	370	395	423	435	450	500	515	542	570

Tab2. Podział Holocenu:

Holocen	
	lata BP
Subatlantyck	100-2400
Subboreal	2400-5100
Atlantyck	5100-8400
Boreal	8400-9300
Preboreal	9300-10250





GEOCHEMIA IZOTOPÓW

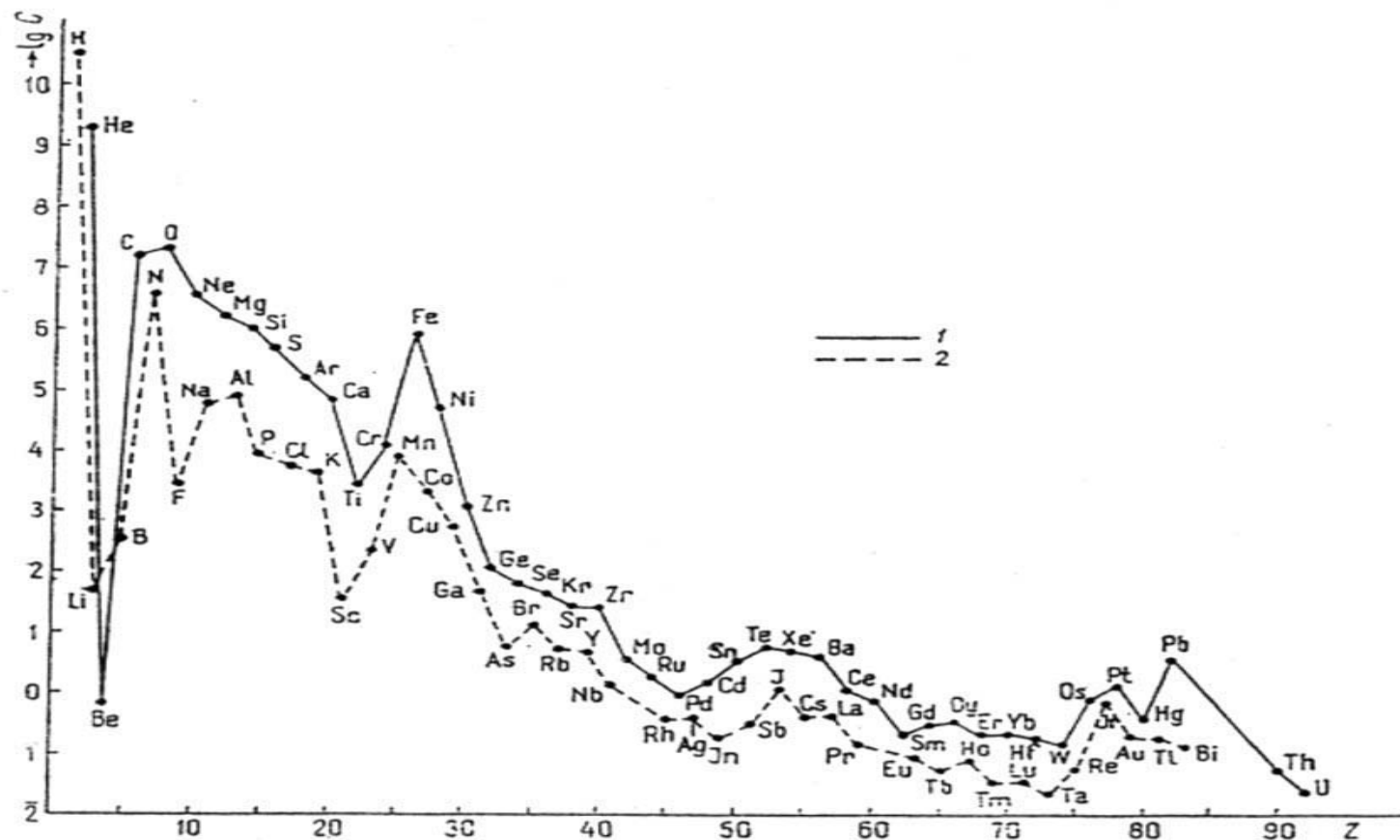
- Pierwiastki i ich występowanie we wszechświecie
- Geochemia izotopowa jako narzędzie badań środowiska
 - Względna częstość pierwiastków we Wszechświecie
 - Procesy powstawania pierwiastków
 - Skład Słońca i gwiazd
 - Skład meteorytów
- Skład zewnętrznych stref Ziemi: atmosfera, hydrosfera, litosfera, biosfera
- Skład wewnętrznych stref Ziemi
- Skład izotopowy pierwiastków wykorzystywanych w badaniach środowiska
 - Metody pomiarowe i metodyka przygotowania próbek
 - Geochemia izotopowa głównych pierwiastków
 - wodór i tlen, i ich izotopy
 - węgiel i izotopy węgla
 - siarka i izotopy siarki
 - azot i izotopy azotu
 - Geochemia izotopowa uranu



WZGLĘDNA CZĘSTOŚĆ PIERWIASTKÓW WE WSZECHŚWIECIE

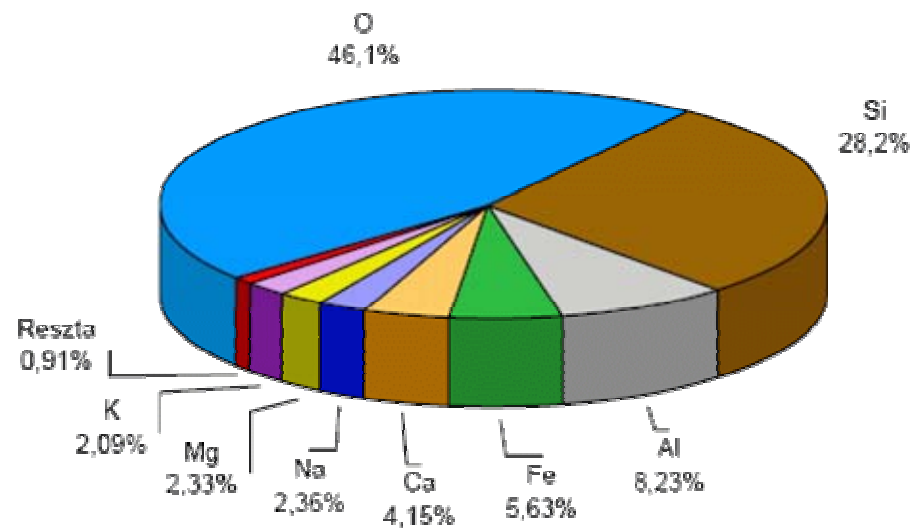
Ryc1. Zależność względnej częstości atomowej pierwiastków we Wszechświecie C od liczby atomowej Z :

1 – pierwiastki o parzystej liczbie Z , 2 – pierwiastki o nieparzystej liczbie Z



Pierwiastek	Częstość	Pierwiastek	Częstość
H	$2,7 \cdot 10^{10}$	Ca	$6,2 \cdot 10^4$
He	$2,2 \cdot 10^9$	Na	$6,0 \cdot 10^4$
O	$2,1 \cdot 10^7$	Ni	$4,8 \cdot 10^4$
C	$1,2 \cdot 10^7$	Cr	$1,3 \cdot 10^4$
N	$2,5 \cdot 10^6$	P	$9,6 \cdot 10^3$
Ne	$3,8 \cdot 10^6$	Mn	$9,5 \cdot 10^3$
Mg	$1,1 \cdot 10^6$	Cl	$5,7 \cdot 10^3$
Si	$1 \cdot 10^6$	K	$3,8 \cdot 10^3$
Fe	$9,0 \cdot 10$	Ti	$2,8 \cdot 10^3$
S	$5,0 \cdot 10^5$	F	$2,4 \cdot 10^3$
Ar	$1,0 \cdot 10^5$	Co	$2,2 \cdot 10^3$
Al	$8,5 \cdot 10^4$	Zn	$1,3 \cdot 10^3$

Tab3. Pospolitsze pierwiastki we Wszechświecie (względna częstość atomowa na 10^4 atomów Si).

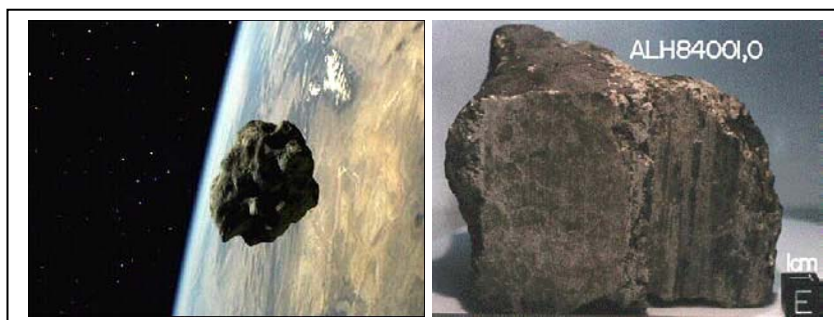


Zawartość procentowa pierwiastków w skorupie ziemskiej.

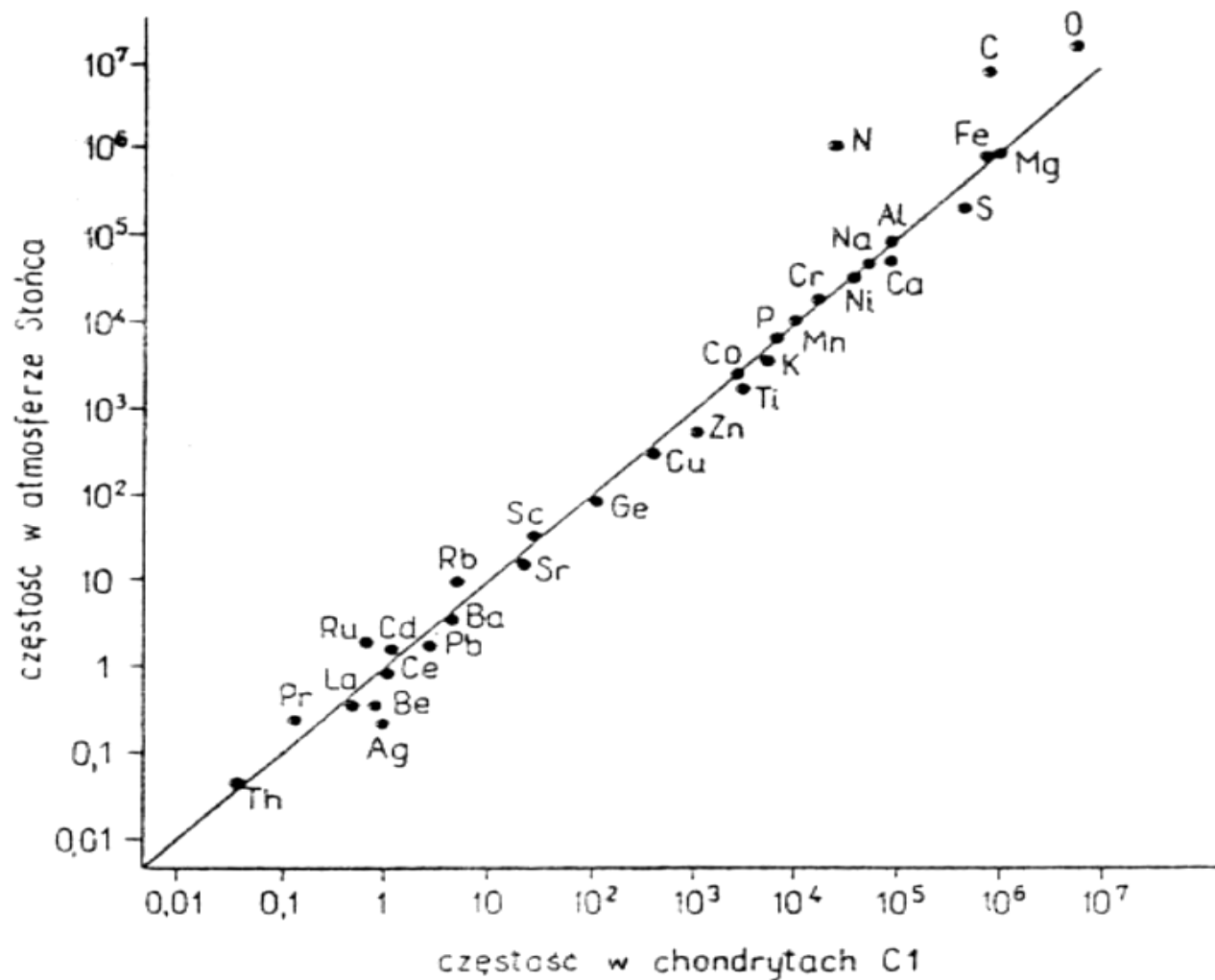
SŁOŃCE I METEORYTY

Tab4. Główne minerały meteorytów.

Kamacyt	α -(Fe, Ni)(4-7%Ni)
Tenit	γ -(Fe, Ni)(30-60% Ni)
Oliwin	(Mg, Fe) ₂ [SiO ₄]
Piroksen rombowy	(Mg, Fe) ₂ [Si ₂ O ₆]
Pigeonit	(Mg, Fe, Ca) ₂ [Si ₂ O ₆]
Plagioklaz	(Ca, Na)[(Al., Si)AlSi ₂ O ₈]
Troilit	FeS



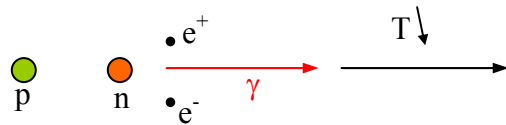
Ryc2. Porównanie częstości atomowych pierwiastków w chondrytach węglistych C1 z częstościami na Słońcu. UWAGA: częstości atomowe pierwiastków są normalizowane do częstości atomowej Si = 10^6 atomów (według Masona 1979)



PROCESY POWSTAWANIA PIERWIASTKÓW

1_1H - podstawowy izotop wyjściowy do syntezy wszystkich pierwiastków

„WIELKI WYBUCH” – 10^7 lat BP



Reakcje nukleosyntezy (termojądrowe) → różne tempo na różnych etapach ewolucji gwiazd:

- „spalanie wodoru” $2{}^2_1H + 2e \rightarrow {}^4_2He + 2\nu_e + 26.7MeV$

$T = 10^7$ K, źródło światła gwiazd

- „spalanie helu” $3{}^4He \rightarrow {}^{12}C + 7MeV$ ${}^{12}C + {}^4He \rightarrow {}^{16}O$

- „spalanie” węgla, tlenu i krzemu, np.

${}^{12}C + {}^{12}C \rightarrow {}^{20}Ne + {}^4He$, $T = 10^9$ K

- **procesy równowagi**

$\left. \begin{array}{l} \text{duże natężenie} \\ \text{procesy rozkładu i syntezy pierwiastków} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{Równowaga (Z<30)} \\ \text{promieniowania } \gamma \end{array}$
- **reakcje wychwytu neutronów:**

(Z>30)

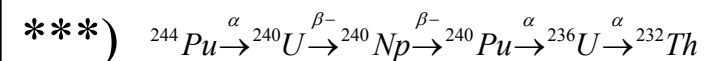
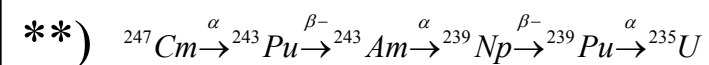
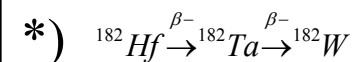
 - powolny wychwyt neutronów (proces s) np. $^{114}\text{Cd} \xrightarrow{+n} ^{115}\text{Cd} \xrightarrow{\beta^-} ^{115}\text{In}$
 - szybki wychwyt neutronów (proces r) np. $^{124}\text{Sn}, ^{204}\text{Hg}, ^{235}\text{U}, ^{232}\text{Th}$
 - wychwyt protonów (proces p) np. $^{114}\text{Sn}, ^{196}\text{Hg}$ (lżejsze izotopy pierwiastków)

wybuchy gwiazd supernowych

- proces l, tzn. reakcje spalacji (kruszenia) jąder: C, O, Ne

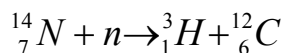
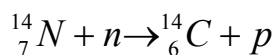
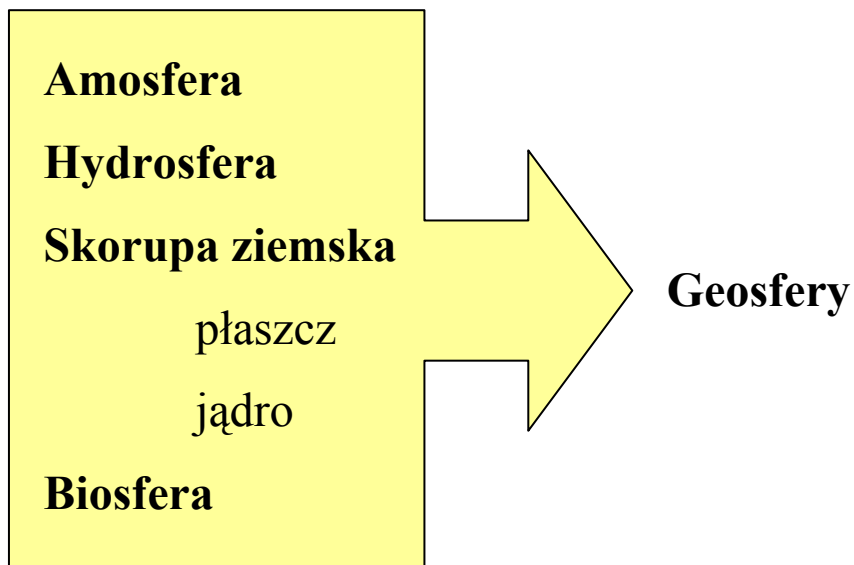
Tab5. Wygasłe izotopy, które mogły istnieć na Ziemi i w innych ciałach systemu słonecznego w jego początkowym okresie.

Izotop	Okres połowicznego zaniku(w latach) i rodzaj przemiany	Produkt przemiany
^{107}Pd	$7 \cdot 10^6 \beta^-$	^{107}Ag
^{182}Hf	$9 \cdot 10^6 \beta^-$	$^{182}\text{W}^*)$
^{247}Cm	$1.6 \cdot 10^7 \alpha$	$^{235}\text{U}^{**})$
^{129}J	$1.7 \cdot 10^7 \beta^-$	^{129}Xe
^{205}Pb	$3 \cdot 10^7 \text{K}$	^{205}Tl
^{146}Sm	$7 \cdot 10^7 \alpha$	^{142}Nd
^{244}Pu	$7.6 \cdot 10^7 \alpha$ $2.5 \cdot 10^{10} \text{RS}^{****})$	$^{232}\text{Th}^{***})$



$^{****}) \quad \text{RS} - \text{samorzutny rozszczep.}$

Tab6. Krótkotrwałe izotopy promieniotwórcze powstające w atmosferze ziemskiej.



Izotop	Okres połowicznego zaniku	Rodzaje przemian	Końcowy trwały produkt	Pierwiastek wyjściowy dla izotopu pro- mieniotwór- czego
${}^{10}\text{Be}$	$2,7 \cdot 10^6$ a	β^-	${}^{10}\text{B}$	N, O
${}^{26}\text{Al}$	$7,4 \cdot 10^6$ a	$\beta^+; K$	${}^{26}\text{Mg}$	Ar
${}^{36}\text{Cl}$	$3,1 \cdot 10^5$ a	$\beta^-; K$	${}^{36}\text{Ar}, {}^{36}\text{S}$	Ar
${}^{81}\text{Kr}$	$2,1 \cdot 10^5$ a	K	${}^{81}\text{Br}$	Kr
${}^{14}\text{C}$	5730 a	β^-	${}^{14}\text{N}$	N, O
${}^{32}\text{Si}$	650 a	β^-	${}^{32}\text{S}^{1)}$	Ar
${}^{39}\text{Ar}$	269 a	β^-	${}^{39}\text{K}$	Ar
${}^3\text{H}$	12,26 a	β^-	${}^3\text{He}$	N, O
${}^{85}\text{Kr}$	10,3 a	β^-	${}^{85}\text{Rb}$	Kr
${}^{22}\text{Na}$	2,62 a	$\beta^+; K$	${}^{22}\text{Ne}$	Ar
${}^{35}\text{S}$	88 d	β^-	${}^{35}\text{Cl}$	Ar
${}^7\text{Be}$	53,6 d	K	${}^7\text{Li}$	N, O
${}^{37}\text{Ar}$	35,1 d	K	${}^{37}\text{Cl}$	Ar
${}^{33}\text{P}$	25 d	β^-	${}^{33}\text{S}$	Ar
${}^{32}\text{P}$	14,3 d	β^-	${}^{32}\text{S}$	Ar
${}^{28}\text{Mg}$	21,2 h	β^-	${}^{28}\text{Si}^{2)}$	Ar
${}^{24}\text{Na}$	15 h	β^-	${}^{24}\text{Mg}$	Ar
${}^{38}\text{S}$	2,9 h	β^-	${}^{38}\text{Ar}^{3)}$	Ar
${}^{31}\text{Si}$	2,6 h	β^-	${}^{31}\text{P}$	Ar
${}^{41}\text{Ar}$	1,8 h	β^-	${}^{41}\text{K}$	Ar
${}^{39}\text{Cl}$	55 min	β^-	${}^{39}\text{K}^{4)}$	Ar
${}^{38}\text{Cl}$	37 min	β^-	${}^{38}\text{Ar}$	Ar

1) ${}^{32}\text{Si} \xrightarrow{\beta^-} {}^{32}\text{P} \xrightarrow{\beta^-} {}^{32}\text{S}$; 2) ${}^{28}\text{Mg} \xrightarrow{\beta^-} {}^{28}\text{Al} \xrightarrow{\beta^-} {}^{28}\text{Si}$; 3) ${}^{38}\text{S} \xrightarrow{\beta^-} {}^{38}\text{Cl} \xrightarrow{\beta^-} {}^{38}\text{Ar}$;
 4) ${}^{39}\text{Cl} \xrightarrow{\beta^-} {}^{39}\text{Ar} \xrightarrow{\beta^-} {}^{39}\text{K}$

STREFOWA BUDOWA ZIEMI

Tab7. Strefowa budowa Ziemi.

strefa	Grubość w km średnio	Objętość		masa		Gęstość w g/cm ³
		10 ⁶ km ³	%	10 ²⁰ t	%	
Atmosfera	-	-		0,00006	0,0001	-
Hydrosfera	3,8	1370	0,13	0,0141	0,024	1,03
Skorupa ziemska	17	10210	0,94	0,28	0,5	2,7
Płaszcz	2883	~ 898000	82,81	40,71	68,0	4,5
Jądro	3471	~ 175000	16,12	18,76	31,5	10,7
Całość Ziemi	6371	1083000	100	59,76	100	5,52

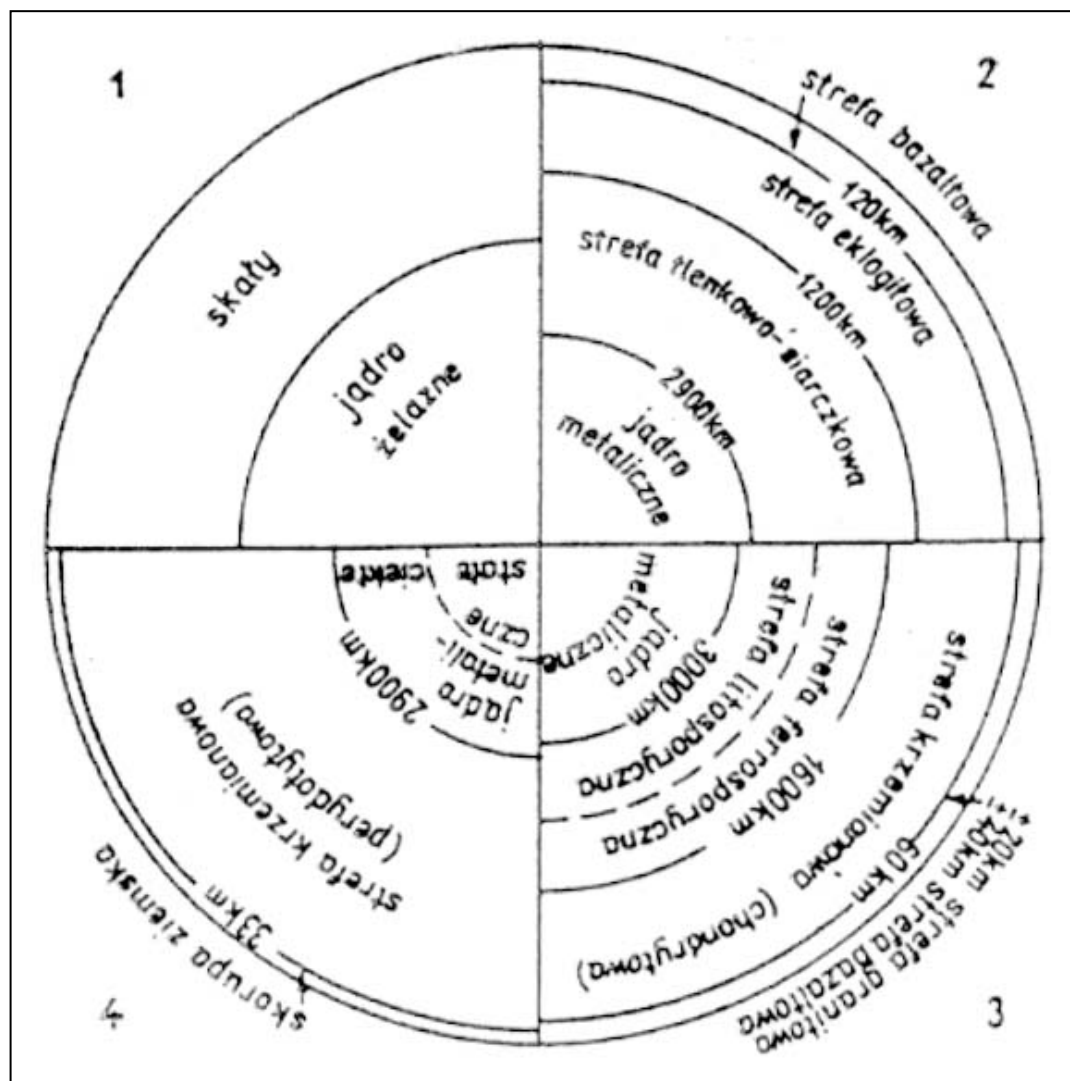
Ryc3. Porównanie różnych hipotez budowy Ziemi

(1-E. Wiecherta(1897),

2-V.M. Goldschmidta(1922),

3-H.S. Washingtona(1925),

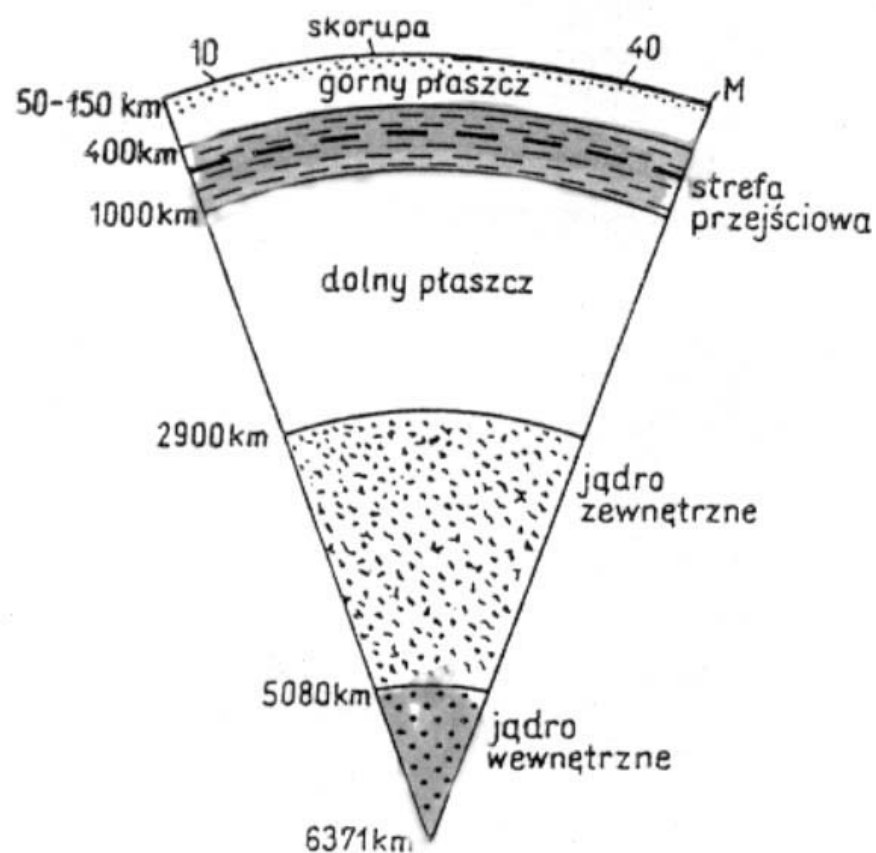
4-A.F. Buddingtona(1943).



ZRÓŻNICOWANIE BUDOWY WNĘTRZA ZIEMI (badania sejsmiczne)

Ryc4. Współczesny model budowy wnętrza Ziemi(według Ringwooda 1979a)

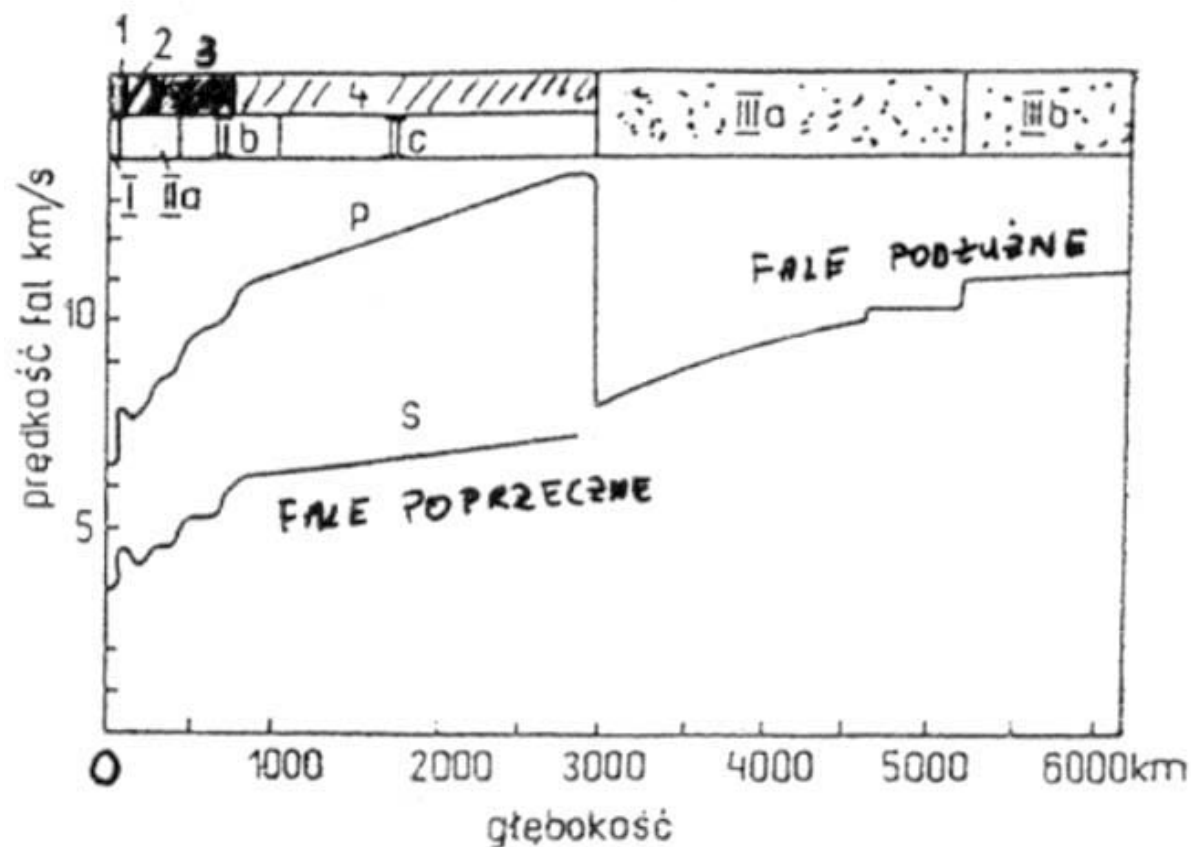
M-nieciągłość Moho



Tab8. Struktura wnętrza Ziemi.

Głębokość od powierzchni Ziemi (w km)	Geosfery		
13—80	plaszcz ziemski	skorupa ziemska	litosfera
Moho		górny	
50—150			astenosfera
400		strefa przejściowa	
700			dolny
1000		mezosfera	
2900	jądro		zewnątrzne (ciekle)
5100		wewnętrzne (stale)	

Ryc5. Prędkość rozchodzenia się fal sejsmicznych we wnętrzu Ziemi (według Condiego 1976) P – fale podłużne, S – fale poprzeczne, 1-litosfera, 2-strefa obniżonej prędkości fal sejsmicznych, 2+3-astenosfera, 4-mezosfera, I-skorupa, IIa-górny płaszcz, IIb-strefa przejściowa, IIc-dolny płaszcz, IIIa-jądro zewnętrzne, IIIb-jądro wewnętrzne.



BUDOWA SKORUPY ZIEMSKIEJ

Powierzchnia Ziemi – nieciągłość Mohorovičića (30-70 km)

Zgrubienia kontynentów – **SIAL**(krzemionka, glinokrzemiany), Si – Al.

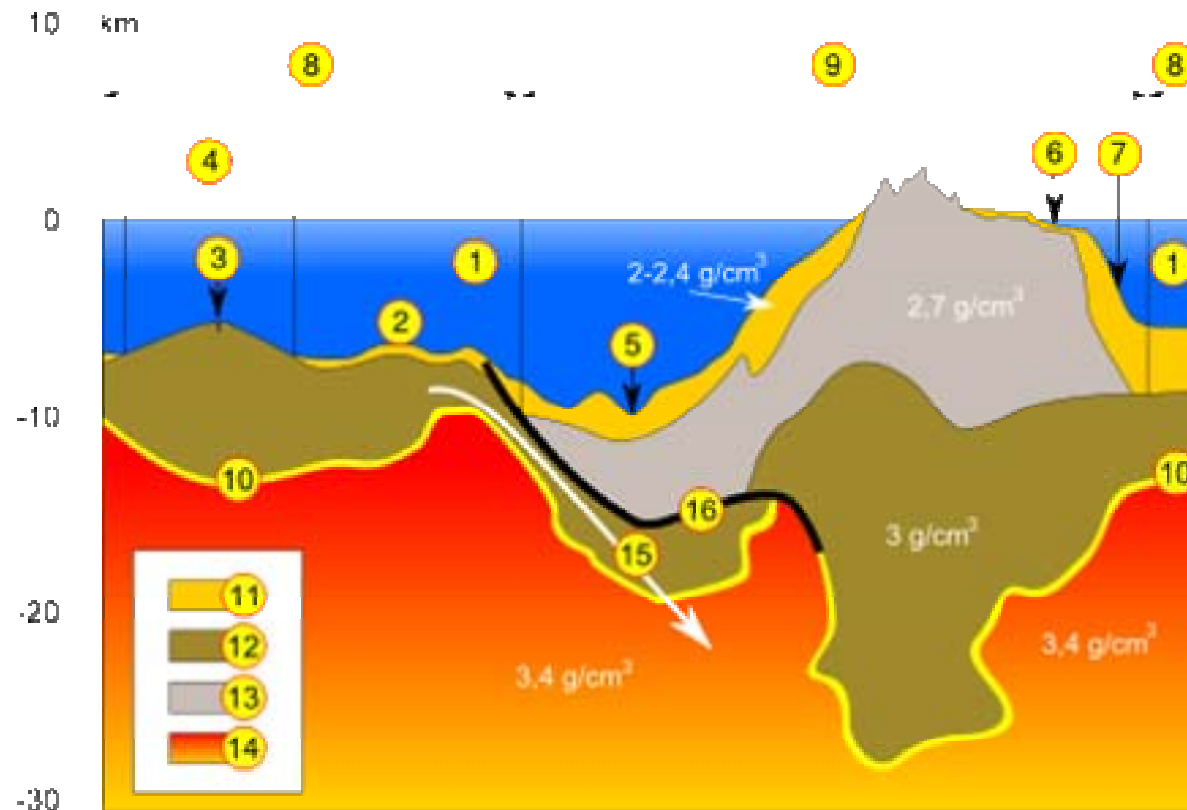
Dna oceaniczne – **SIMA**(Si – Mg)

Tab9. Budowa skorupy ziemskiej.

Część skorupy	Objętość w 10^6 km^3	Masa w 10^{24} kg	% masy całej skorupy
Kontynentalna	6500	18,07	63,5
Subkontynentalna	1540	4,30	15,1
Oceaniczna	2170	6,09	21,4
Razem	10210	28,46	100

Skorupa kontynentalna: skały magmowe (stop krzemianowy)
skały osadowe (substancje mineralne)
skały metamorficzne (przeobrażone)

Skorupa oceaniczna (dane sejsmiczne): Górna(~0.4 km), osady
Środkowa(~1.2 km), osady
Dolna, bazaltowa

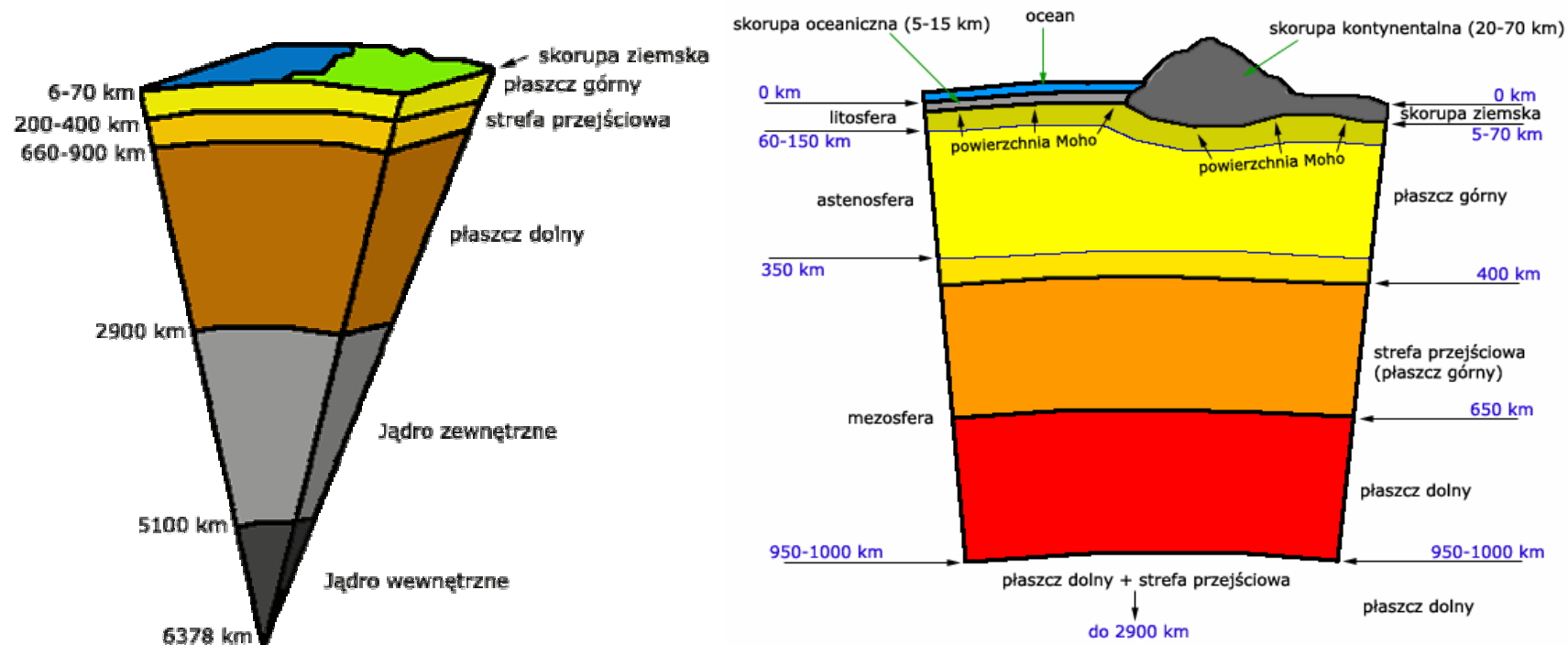


Skorupa ziemska:

- | | |
|---------------------------|--|
| 1. Ocean | 9. Skorupa kontynentalna |
| 2. Dno basenu | 10. Nieciągłość Mohorovičića |
| 3. Ryft | 11. Warstwa skał osadowych |
| 4. Grzbiet śródoceaniczny | 12. Warstwa bazaltowa |
| 5. Rów oceaniczny | 13. Warstwa granitowa |
| 6. Szelf | 14. Płaszcz ziemski |
| 7. Stok kontynentalny | 15. Kierunek wsuwania się płyty oceanicznej pod kontynentalną |
| 8. Skorupa oceaniczna | 16. Linia, wzdłuż której następuje wzajemne przemieszczanie się płyt |

PLASZCZ I JĄDRO (~99% masy Ziemi)

Jądro: głównie Fe i Ni +(Si, S, O)	Jądro wewnętrzne – stałe Jądro zewnętrzne – ciekłe
Plaszcz: geosfera krzemianowa	Górny(do ~400 km) Strefa przejściowa(400-1000 km) Dolny(1000-2900 km)
50-150 km – litosfera	



źródło: <http://www.geolog.agh.nzs.pl/articles.php?id=82>

ZIEMIA – KONCENTRACJE PIERWIASTKÓW W GEOSFERACH

Tab10. Skład chemiczny Ziemi według różnych autorów(w % wag.)

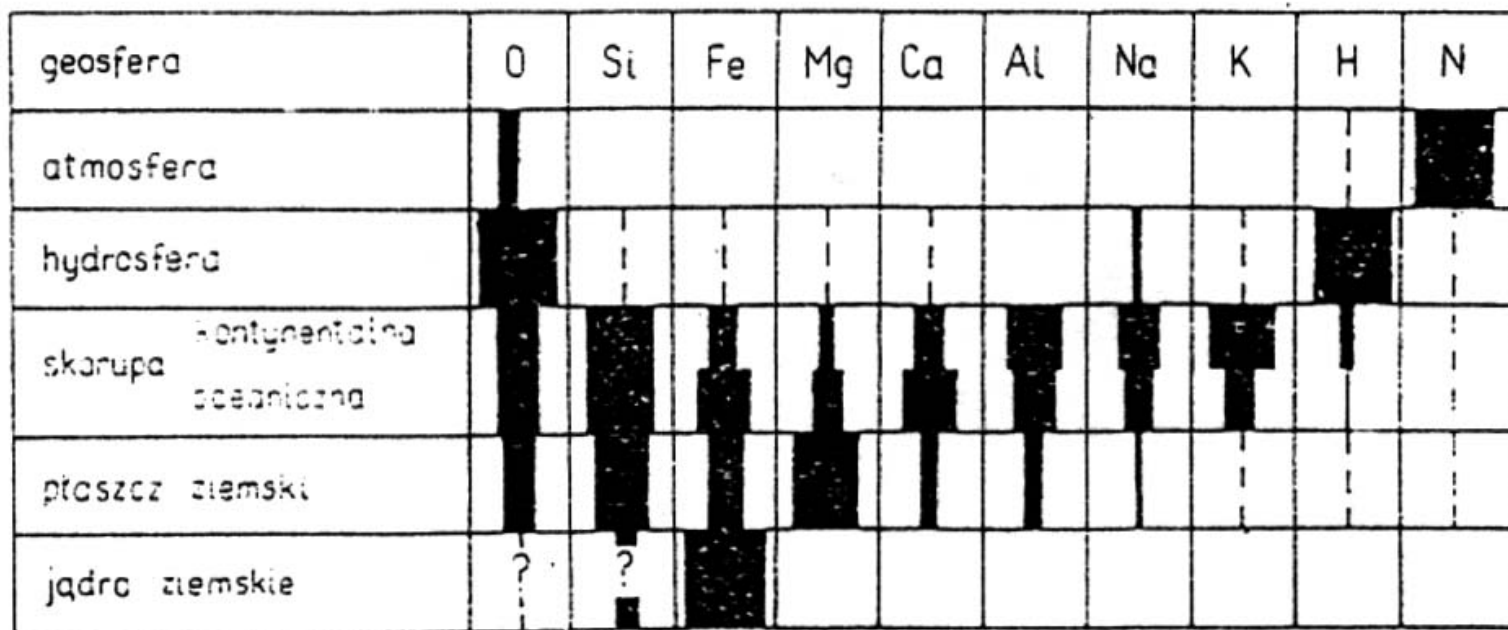
Pierwiastek	1	2	3	4	5	6
O	27,1	31,4	29,5	30,7	28,5	31,3
Fe	39,3	30,9	34,6	29,3	35,9	31,7
w tym w jądrze	31,8	25,9	27,7*	24,7**		
Si	14,5	17,4	15,2	14,7	14,3	15,1
w tym w jądrze		3,5				
Mg	8,7	15,9	12,7	15,8	13,2	13,7
Ca	2,5	1,9	1,1	1,5	1,9	2,3
Ni (w jądrze)	3,2	1,7	2,4	1,7	2,0	1,7
S	0,6		1,9	4,7	1,8	2,9
w tym w jądrze			1,9	4,7		
Al.	1,8	1,4	1,1	1,3	1,8	1,8
Na	0,4	0,9	0,6	0,3	0,2	0,08

1-Washington 1925, 2-Ringwood 1966 – pozbawiona lotnych składników materia chondrytów węglistych(C1), przy założeniu redukcji części SiO_4 , tak aby stosunek metal (jądro) i krzemiany (płaszcz)=31: 69, 3-Mason 1966 – 32,4% żelaza metalicznego (zawierającego 5,3% FeS) i 67,6% tlenków z chondrytów zwyczajnych(typ H) według Condie 1976, 4-Murthy, Hall 1970 – 40% chondrytów węglistych(C1)+50% chondrytów zwyczajnych +10% meteorytów żelaznych (według Condie 1976), 5-Ganapathy, Anders 1974 (według Smitha 1979), 6-Smith 1979

*-w tym 24,4% metalicznego i 3,3% w FeS

** -w tym 16,6% metalicznego i 8,1% w FeS

Ryc6. Schemat ilustrujący koncentracje ważniejszych pierwiastków w poszczególnych geosferach. Grubości pasów ilustrują w sposób względny różnice w koncentracjach między poszczególnymi geosferami.



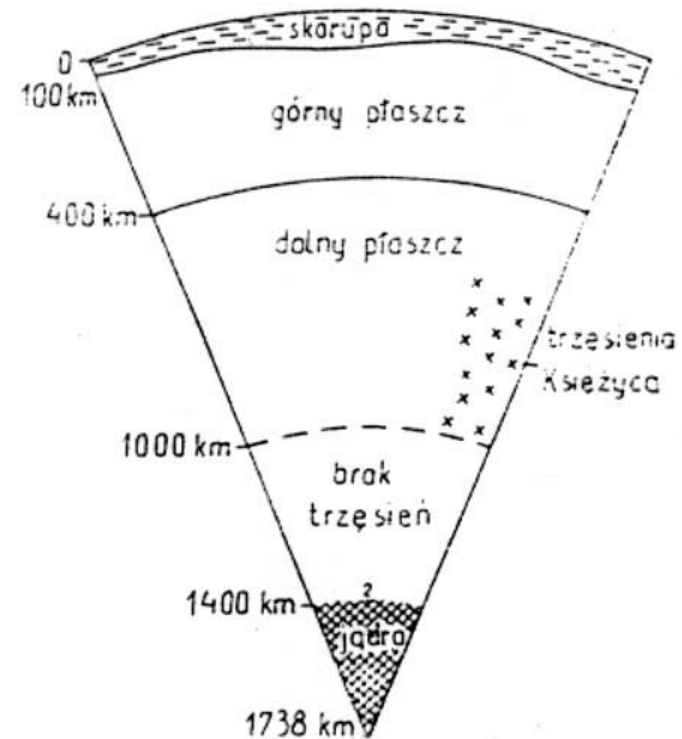
Tab11. Skład chemiczny skorupy ziemskiej według różnych autorów(% wag.)

Pierwiastek	Skorupa ziemska									
	Kontynentalna								Oceaniczna	Ogółem
	Górna				ogółem					
	1	2	3a	4a	5	6	3b	4b	3c	3c
O	46,6	47,0	47,2	50,2	47,5	46,6	46,9	45,8	44,9	45,4
Si	27,7	31,0	29,6	31,0	27,9	29,5	27,9	27,3	22,6	25,9
Al.	8,1	7,9	8,2	8,3	7,2	8,1	7,9	9,4	7,9	7,9
Fe	5,1	3,3	4,3	3,5	5,3	5,1	6,1	5,8	7,6	6,3
Mg	2,0	1,3	1,8	1,4	2,5	2,0	2,9	2,1	4,6	3,2
Ca	3,6	2,7	2,7	2,5	4,7	3,6	5,0	5,2	8,5	5,7
Na	2,7	2,7	2,0	2,8	2,3	2,7	1,8	2,6	1,8	1,8
K	2,5	2,7	2,4	2,7	1,9	2,5	1,7	1,2	0,3	1,3
Ti	0,6	0,4	0,3	0,4	0,7	0,6	0,4	0,5	0,8	0,5

1-Clarke, Washington 1924, 2-Wedepohl 1969, 3-Ronow, Jaroszewski 1976, 4-Taylor 1979, 5-Poldervaart 1955, 6-Winogradow 1962

KSIEŻYC

Ryc7. Model budowy Księżyca(według Ringwooda 1979b)



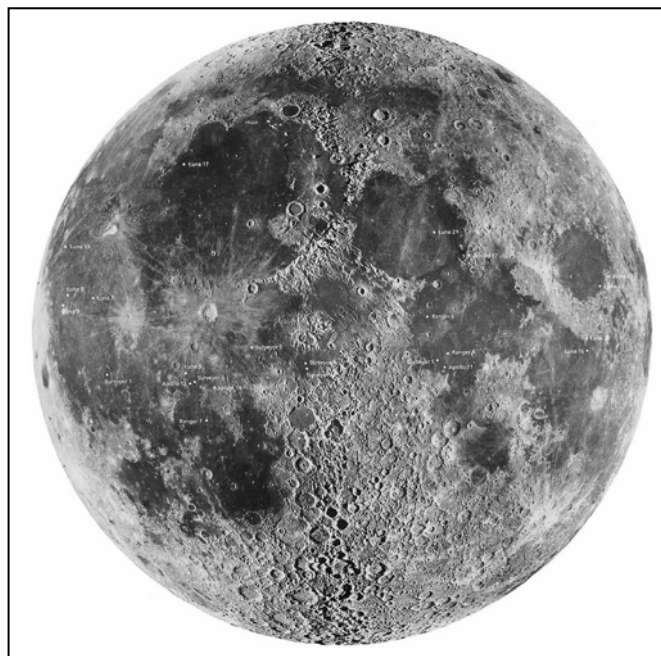
Tab12. Porównanie składu górnej części skorupy Księżyca ze składem skorupy ziemskiej. (1- górna część skorupy Księżyca, 2-skorupa ziemska)

Składnik	1	2
	% wag.	
O	43,7	45,4
Si	21,1	25,9
Al.	14,0	7,9
Fe	5,1	6,3
Mg	5,2	3,2
Ca	10,2	5,7
Na	0,3	1,8
K	0,1	1,3



Tab13. Porównanie składu chemicznego Księżyca i Ziemi.

Składnik	Księżyc	Ziemia
	% wag.	
Si	19,2-21,4	14,3-17,4
Mg	17,8-23,0	12,7-15,9
Al.	2,0-3,9	1,1-1,8
Fe	8,3-11,5	29,5-35,9
Ca	2,2-4,3	1,1-2,3



ATMOSFERA ZIEMI

0-100 km	HOMOSFERA	($\sim 6 \cdot 10^{24}$ kg, cała masa atmosfery)
0-17 km (równik) oraz 11 km (biegun)	TROPOSFERA	75% masy
15-50 km	STRATOSFERA	
50-80 km	MEZOSFERA	
80-500 km	TERMOSFERA	($\sim 1000^\circ\text{C}$) (jonosfera)
>100 km	HETEROSFERA,	zmienny skład chemiczny)
>500 km (do 800 km)	EGZOSFERA	

Tab14. Skład suchej atmosfery (bez pary wodnej); opracowano na podstawie różnych źródeł (do wys.~90 km)

- stałe składniki atmosfery

Składnik	% objęt.	% wag.	Ogólna ilość (t)
N₂	78,1	75,5	$3,9 \cdot 10^{15}$
O₂	20,9	23,1	$1,2 \cdot 10^{15}$
Ar	0,93	1,28	$6,6 \cdot 10^{13}$
CO₂	0,03	0,046	$2,4 \cdot 10^{12}$
Ne	$1,8 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$6,5 \cdot 10^{10}$
He	$5,2 \cdot 10^{-4}$	$7,2 \cdot 10^{-5}$	$3,7 \cdot 10^9$
Kr	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$	$1,7 \cdot 10^{10}$
Xe	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$4 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^9$
H₂	$\sim 5 \cdot 10^{-5}$	$\sim 3,5 \cdot 10^{-6}$	$\sim 1,8 \cdot 10^8$
CH₄	$\sim 2 \cdot 10^{-4}$		$\sim 6 \cdot 10^9$
Ozon	zmienny	zmienny	$3 \cdot 10^9$

- zmienne składniki atmosfery: para wodna (0.4-4% wagowych)
ozon ($\sim 10^{-7}\%$ obj., ~ 20 km – najczęściej)
 SO_2 , H_2S , N_2O , N_2O_5 , NO_2 , NH_3
 CH_4 , CO_2 , CO

(wyładowania elektryczne, wybuchy wulkanów, produkty działania biosfery)

- izotopy promieniotwórcze powstające na granicy troposfery i stratosfery:

^3H , ^{14}C , ^7Be , ^{10}Be , ^{22}Na , ^{26}Al , ^{36}Cl , ^{38}Cl , ^{37}Ar , ^{39}Ar , ^{81}Kr , ^{85}Kr , ^{31}Si , ^{32}Si , ^{28}Mg , ^{32}P ,
 ^{33}P , ^{35}S , ^{38}S

HYDROSFERA

Wodna geosfera Ziemi = woda oceanów i mórz + wody lądowe

$\sim 1.4 \cdot 10^{18}$ ton

$\sim 71\%$ powierzchni Ziemi

Tab15. Ilość wody w zewnętrznych strefach Ziemi (opracowane na podstawie różnych źródeł)

Strefa	Ilość w tys.km ⁵	Ogólna ilość wody w %
Hydrosfera	1 350 000	99,3
Wody morskie	1 320 000	97,1
Wody lądowe	30 000	2,2
Wody podziemne (do głębokości 4000 km)	9 000	0,7
Para wodna w atmosferze		0,001
Razem	$\sim 1\,360\,000$	

oceany i morza = dynamiczny układ geochemiczny(koncentracja pierwiastków jest następstwem ustalenia się równowagi między ustawicznym dopływem składników i stałym ich wytrącaniem)

gazowe składniki hydrosfery:

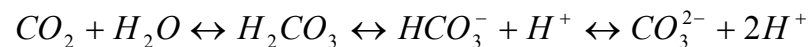
N₂ O₂ CO₂H₂S – najczęściej

O₂: pochodzenie głównie atmosferyczne

CO₂: atmosfera

rozkład obumarłych organizmów(utlenianie szczątków organizmów)

eksholacje wulkaniczne(juwenilny CO₂)



WĘGLANOWY SYSTEM BUFOROWY, pH, temperatura)

H₂S: redukcja siarczanów do H₂S

rozkład związków organicznych zawierających siarkę

Tab16. Zawartość składników węglanowego systemu buforowego wody morskiej(3,5% zasolenia) w zależności od pH i temperatury wody.

pH	7,6		8,0		8,4	
Temp. °C	0	20	0	20	0	20
CO ₂ +H ₂ CO ₃	3,3	2,2	1,3	0,9	0,5	0,3
HCO ₃ ⁻	94,6	94,3	93,5	90,3	87,5	80,0
CO ₃ ²⁻	2,1	3,5	5,2	8,8	12,0	19,7
Σ	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0

Tab17. Zawartość gazów w wodzie morskiej.

Gaz	Zawartość ml/l
Azot	8,4-14,5
Tlen	0-9
Dwutlenek węgla	34-56
Siarkowodór	0-22

woda na obszarach lądowych:

lądolody Antarktydy i Grenlandii = 99% masy wody na lądach

rzeki i potoki: $\sim 10^{-6}$ części hydrosfery

jeziora i morza śródlądowe: $\sim 90\%$ (z 1%)

Tab18. Skład chemiczny wody morskiej.

Składniki główne		Składniki podrzędne	
Składnik	% wag. średnio	Rząd zawartości w % wag.	Pierwiastki
O	85,77	$n \cdot 10^{-4}$	F, Si, Sr, B
H	10,73		
Cl⁻	1,94	$n \cdot 10^{-5}$	Li, Rb, N
Na⁺	1,06	$n \cdot 10^{-6}$	Ba, Mo, J, P
Mg²⁺	0,13	$n(10^{-7} - 10^{-8})$	Al., Fe, Ti, Cu, V, Zn, U
SO₄²⁻	0,27		

(=S)	(0,09)		As, Cr, Mn, Ni, Se, Ag, Sb Cs, W
Ca²⁺	0,04	poniżej 10 ⁻⁸ %	Co, Ga, Ge, Zr, Sc, Cd, Sn, Hg Tl, Pb, Nb, Be, Re, Au, Th, lantanowce i inne, np. Ra- 10 ⁻¹⁴ %
K⁺	0,038		
HCO₃⁻	0,014		
C ogółem	0,003		
Br⁻	0,007		
zasolenie	3,5		

$$t = \frac{\text{ilość pierwiastka w wodzie morskiej w gramach}}{\text{dopyw roczny w gramach}}$$

albo

$$t = \frac{\text{ilość pierwiastka w wodzie morskiej w gramach}}{\text{ilość wytrątyrą rocznie w gramach}}$$

Tab19. Średnie czasy pobytu (t) w wodzie morskiej różnych pierwiastków.

Rząd czasu pobytu (t) w latach	Pierwiastki
10^8	Na, Cl, Br
10^7	Mg, K
10^6	Li, Rb, Sr, U, Ca
$10^4 - 10^5$	Cs, J, W, Au, Cd, Hg, Ti, V, Mn, Zn, Ga, Si, P, As, Se
$10^2 - 10^3$	Ba, Cr, Fe, Al, Pb, Zr, Sc, Y
Poniżej 10^2	Th, Ce

Tab20. Skład chemiczny niektórych wód lądowych(w ppm).

Składniki	Rzeki								Jeziora				
	Wody słodkie								Wody słone				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
HCO₃⁻	58,4	121	149	18	240	236	210	6	120	240	3000	118000	8200
SO₄²⁻	11,2	84	0,4	0,8	175	15,4	112	5	18800	540	196000	6200	<10
Cl⁻	7,8	10	8	2,6	473	2,6	20	2	188300	208000	1700	6700	900
NO₃⁻	1	1,5	0,4										
Br⁻					4					5900			
B⁻													360
Ca²⁺	15	39	17,4	5,4	80	58	80	15	420	15800			8
Mg²⁺	4,1	8,4	5,2	0,5	70	13,5	22	4	3500	42000	42000	470	24
Na⁺	6,3	29	30,7	1,6	250	5,3	12,5	6	124000	35000	13700	48300	3900
K⁺	2,3	5,4	11,8	1,8	15					7600	1600	4600	730

Fe	0,67	0,5							<70				5
SiO₂	13,1	32	25,6	10,6									
Ogólnie zasolenie	120	330	250	43	1310	330	460	90	>335000	315000	>260000	>185000	13600

1-średnio wszystkich rzek,

2-Rio Grande(Kolorado, USA),

3-Biały Nil(Afryka),

4-Amazonka(Am. Płd.),

5-Jordan(Azja Zach.),

6-Dunaj(Europa),

7-Wołga(Europa),

8-Bajkał(Azja),

9-Maimana(Afganistan),

10-Morze Martwe(średnio),

11-jez. na N od Kamloop(Kanada),

12-Goodenough(Kanada),

13-Little Borax Lake(Kalifornia, USA)

CYKL HYDROLOGICZNY

Tab21. Bilans cyklu hydrologicznego(dane w 10^{20} g/rok)

Oceany	Masa wody	Lądy	Masa wody
Parowanie	3,83	Parowanie	0,63
Opady na powierzchnię	3,47	Opady na powierzchnię	0,99
Dopływ z lądu	0,36	Odpływ z lądu	0,36

BIOSFERA

Strefa występowania organizmów żywych(nie stanowi oddzielnej strefy)

Cechy charakterystyczne:

- intensywność obiegu pierwiastków w procesach metabolizmu
- środowisko przechwytujące i nagromadzające energię słoneczną
fotosynteza: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{związki organiczne}(\text{węgiel, ropa naftowa})$
- całkowita masa materii żywej na Ziemi: $\sim 10^{14}$ ton
- duże zróżnicowanie składu chemicznego w zależności od rodzaju organizmu żywego
- pierwiastki główne – 98% składu organizmów(tlen = 50% żywej masy)

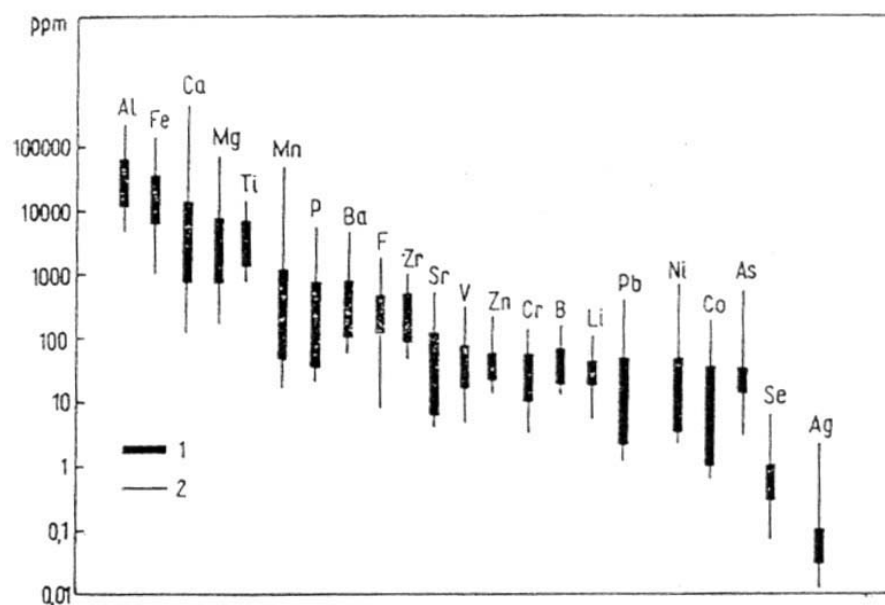
Tab22. Udział niektórych pierwiastków w składzie organizmów(zawartość w przeliczeniu na suchą masę).

Pierwias tek			Rośliny		Zwierzęta morskie		Zwierzęta lądowe		
			morskie	lądowe	tkanki miękkie	tkanki twarde	bezkęgowce	ssaki	kości ssaków
% wag.									
pierwiastki	główne	H	4,1-4,6	5,5	4,5-6		7,3	6,6	2,7
		O	44-47	41-45	34-45,6	47-54	32,3	20,5	24,7
		C	22,5-34,5	45	40	0,5-12	44	44,8	27,7
		N	1,5-3,8	2-3,2	4,4-9,9	0,2-1	12,3	8,7	4,5
	poboczne	Ca	0,8-1,2	0,3-1,8	0,1-1,4	1,7-39,5	0,05	8,5	25,7
		K	5,2	0,2-1,8	0,4-1,9	0,4-0,6	1	0,75	0,15
		Mg	0,3-0,5	0,1-0,3	0,2-0,6	0,07-7,6	0,08	0,1	0,17
		P	0,3-0,4	0,04-0,3	0,4-1,4	0,1-0,3	1,7	4,3	11,8

		S	0,6-1,2	0,1-0,8	0,5-2	0,2-0,7	0,4	0,5	0,3
		Na	0,6-3,3	0,03-0,11	0,4-4,8	0,1-2,5	0,3	0,7	1,4
		Cl	0,5	0,07-0,6	0,5-9	0,01-5,2	0,1	0,3	0,4
ppm									
Pierwiastki śladowe		Br	700	15	60-1000	50-9500	4	4	4
		F	4,5	0,5	2	2-75		500	1500
		Fe	700-3500	130-1200	20-600	30-11000	2000	160	200
		Si	1500-200000	200-5500	150-1000	800-43700	6000	120	105
		Sr	260-1400	15-25	20-500	400-8200		20	65
		J	300-1500	0,4-5	1-160	50-5000	5	0,01	0,5
		B	100	20-80	2-45	3-500		2	5
		Cu	10-200	7-15	5-50	10-25	50	2,5	1
		Mn	50-75	250-630	0,6-60	5-500	10	0,2	0,2
		Zn	150-2600	25-160	5-1500	10-100	400	160	120

- niezbędność pierwiastków pobocznych i śladowych dla funkcji fizjologicznych
(poboczne: 0,1-1%)
(śladowe: <0,1%)

Ryc8. Zakresy zawartości głównych metali oraz niektórych pierwiastków podrzędnych i śladowych w glebach. 1-główny zakres zawartości 2-skrajny zakres zawartości



Udział biosfery w procesach hipergenicznych

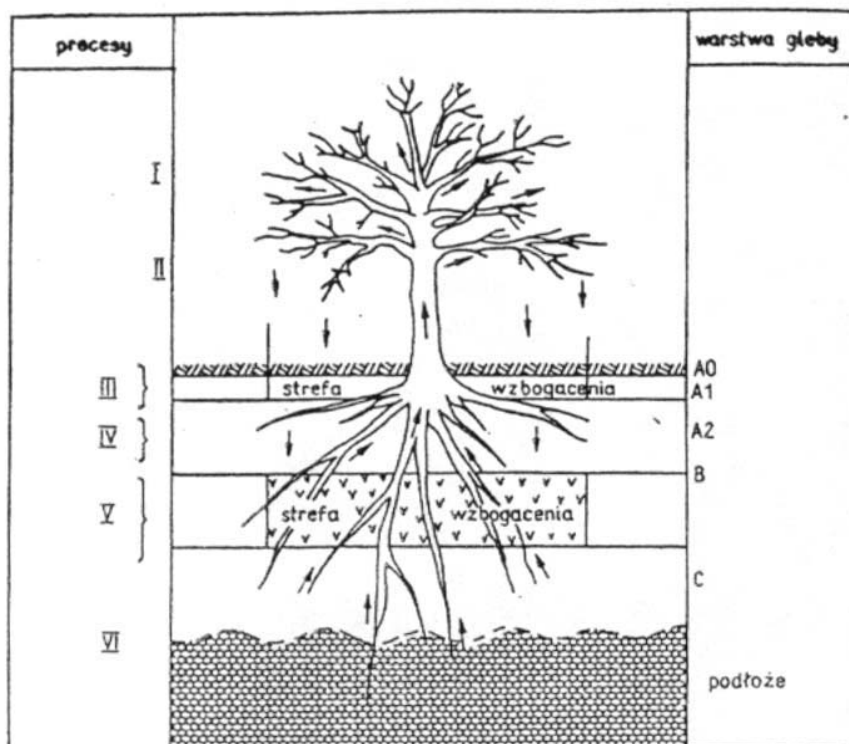
(procesy hipergeniczne = procesy, którym podlegają składniki skorupy ziemskiej na powierzchni Ziemi)

- środowisko hipergeniczne – wędrówki pierwiastków w strefie hipergenicznej to środowisko wodne

biosfera: ustawiczny pobór H_2O , CO_2 , O_2

- rośliny lądowe: pobór ze skał podłoża P, S, Ca, Mg, K, Na, Fe
przekształcenie zwietrzliny w glebę
- skład gleby: pierwiastki ze skał i zwietrzliny
O, C, P, N, S, H – pierwiastki biofilne
mikroelementy: B, Mo, Mn, Co, Cu
- bioakumulacja różnych pierwiastków w różnych poziomach gleb

Ryc9. Cykl biogeochemiczny różnych pierwiastków.



VI — pobieranie metali z pierwotnego źródła przez korzenie, V — wytrącanie metali drogą adsorpcji przez składniki ilaste, wodorotlenki i substancję organiczną, IV — ługowanie metali, które w tym poziomie praktycznie nie ulegają wytrąceniu, III — zatrzymywanie metali w poziomie humusowym, II — powrót metali na powierzchnię podłoża przez opad liści itp., I — wędrówka metali w pokarmie roślin i włączanie się ich do tkanek roślin; AO — ściółka organiczna, A1 — humus, A2 — poziom ługowania, B — warstwa nagromadzania się ilu, wodorotlenków i materii organicznej, C — warstwa wyjściowego materiału gleby (według Goldschmidta, zaadaptowane z Rose'a i in. 1979)

- liście – nagromadzenie pierwiastków z podłoża wskutek rozprowadzania ich przez roztwory wodne i silnego parowania

biogeochemiczna metoda poszukiwania złóż metali – analiza popiołu liści

geobotaniczna metoda poszukiwania złóż – gatunki przyswajające mikroelementy

Tab23. Udział rzadszych pierwiastków w składzie popiołu węgla (opracowano na podstawie

różnych źródeł literatury)

Pierwiastek	Zawartość ppm		Pierwiastek	Zawartość ppm	
	przeciętnie	maksymalnie		przeciętnie	maksymalnie
Li	-	960	As	100-500	8000
Be	1-10	1800	Rb	-	30
B	~ 600	11000	Zr	200-500	5000
Ti	-	20000	Nb	-	2
V	100-1000	11000	Mo	100-200	2000
Cr	100-400	1200	Sn	15-200	6000
Mn	-	22000	J	-	950
Co	~300	2000	La	-	30
Ni	50-700	16000	Pt	-	0,7

Cu	20-200	4000	Hg	-	50
Zn	~200	10000	Pb	~100	1000
Ga	50-500	6000	Bi	~20	200
Ge	100-200	90000	U	-	600

- koncentracja pierwiastków w organizmach morskich – powstawanie skał osadowych(węglan wapnia, krzemionka)

Tab24. Przykłady roślin koncentrujących niektóre pierwiastki.

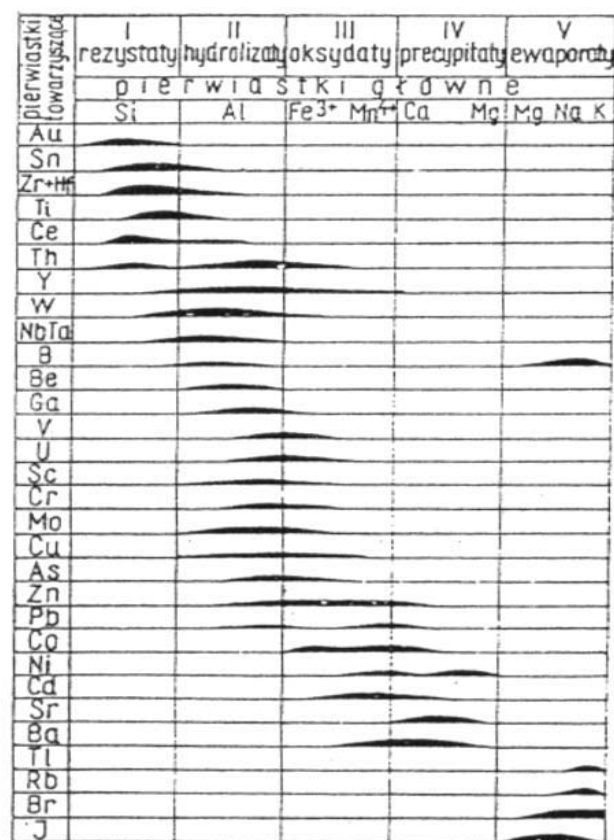
Roślina	Koncentrowany pierwiastek
Rutewka(Thalicrum)	lit-do 0,015% w popiele
Traganek(Astragalus)	selen-do 02% w popiele
Motylkowate	molibden-w nasionach, do 0,001% suchej masy nasion
Fiołkowate	cynk-do 2% w popiele

Tab25. Przykłady koncentracji pierwiastków w organizmach żyjących w morzu.

Pierwiastek	Rodzaj organizmu	Zawartość w organizmie w % wag.	Zawartość w wodzie morskiej w % wag.	Współczynnik koncentracji w organizmie
Si	Gąbki krzemionkowe	do 30	$\sim 0,0002$	do 150000
J	Gąbki	do 20	$\sim 5 \cdot 10^{-6}$	do 4000000
V	Różne	do $1,5 \cdot 10^{-1}$	$\sim 1,5 \cdot 10^{-7}$	do 1000000
Hg	Ryby	do $1,8 \cdot 10^{-2}$	$\sim 3 \cdot 10^{-9}$	do 6000000
	Algi	do $3 \cdot 10^{-5}$		do 10000
As	Ryby, algi	do $1,7 \cdot 10^{-2}$	$\sim 2 \cdot 10^{-7}$	do ~ 8500

- rola mikroorganizmów(bakterii) w koncentracji pierwiastków, procesy redukująco – utleniające
- cykl biogeochemiczny azotu, powstawanie siarki rodzimej, miedzi rodzimej

Ryc10. Geochemiczne różnicowanie się pierwiastków przy sedymentacji(według Polańskiego i Smulikowskiego 1969)



POMIARY SKŁADU IZOTOPOWEGO PIERWIASTKÓW METODĄ SPEKTROMETRII MAS

1. SKŁAD IZOTOPOWY NIEKTÓRYCH PIERWIASTKÓW

Tab26. Wahania składu izotopowego niektórych pierwiastków.

Pierwiastek	Średni stosunek izotopowy	Amplituda wahań [%]
H	$H/D = 6650$ $T/H = 10^{-18}$	15
Li	${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li} = 125$	3
C	${}^{12}\text{C}/{}^{13}\text{C} = 90$ ${}^{14}\text{C}/{}^{12}\text{C} = 10^{-12}$	10
N	${}^{14}\text{N}/{}^{15}\text{N} = 270$	3
O	${}^{16}\text{O}/{}^{18}\text{O} = 490$	2
Ne	${}^{20}\text{Ne}/{}^{22}\text{Ne} = 10$	20
S	${}^{32}\text{S}/{}^{34}\text{S} = 22$	12

A	$^{36}\text{A}/^{38}\text{A} = 5$	>100
Sr	$^{87}\text{Sr}/^{88}\text{Sr} = 0,725$	1
Pb	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 20$	50
	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 15$	7
	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb} = 37$	17

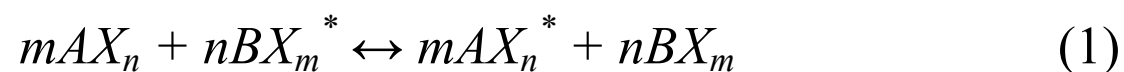
Tab27. Stosunki izotopowe węgla w organizmach morskich.

Grupa	Rodzaj i miejsce pochodzenia	$\delta^{13}\text{C}$ w ‰		Różnica w ‰
		w węglu organicznym	w CaCO_3	
Bezkęgowce	szkarłupnia, <i>Arbacia</i> : Miami, Floryda	-14	-2	16
	ślimak, <i>Leucozonia angulifera</i> : Miami, Floryda	-12	+0,8	13

	korale <i>Portia portia</i> , Long Key, Floryda	-12	-0,2	12
Rośliny morskie	alga <i>Halimeda</i> : Miami, Floryda	-14	+5	19
	alga <i>Penicillus</i> , Long Key, Floryda	-12	+5	17
	alga <i>Acetabularia</i> : Miami, Floryda	-8	+4	12

2. REAKCJE WYMIANY IZOTOPOWEJ

W ogólnym przypadku reakcję wymiany izotopowej można zapisać w postaci:



W podanym wyrażeniu AX_n i BX_m oznaczają dwie różne cząsteczki, w skład których wchodzi atomy pierwiastka X . Pierwiastek ten ma dwa izotopy, lekki X i ciężki X^* . W

cząsteczkach wymieniono odpowiednio nm atomów pierwiastka X . W celu uzyskania bilansu obu stron zależności (1) zaznaczono, że do reakcji wchodzi: $m+n$ cząsteczek po lewej i prawej stronie.

W wyniku różnic w poziomach energetycznych cząsteczek zawierających izotopy o różnych masach nastąpi **przesunięcie stężenia izotopów dla cząsteczek AX_n i BX_m** . W równaniu (1) zaznaczono, że pierwsza cząsteczka wzbogaci się w izotop ciężki, druga zaś w lekki. Miarą przesunięcia izotopowego jest stała równowaga K , wyrażająca stosunek iloczynu stężeń molowych produktów reakcji do iloczynu stężeń składników wchodzących do reakcji po ustaleniu się stanu równowagi:

$$K = \frac{[AX_n^*]^m [BX_m]^n}{[AX_n]^m [BX_m^*]^n}. \quad (2)$$

Stosunek stężeń molowych izotopu ciężkiego do lekkiego w cząsteczkach AX_n i BX_m nazwiemy współczynnikiem rozdzielania:

$$\alpha = \left[\frac{X^*}{X} \right]_{AX_n} : \left[\frac{X^*}{X} \right]_{BX_m} \approx \frac{[X^*]_{AX_n}}{[X^*]_{BX_m}} \quad (3)$$

(α – współczynnik frakcjonowania izotopowego).

Porównanie wzorów (2) i (3) daje zależność między α i K :

$$\alpha = \sqrt[n]{K} \quad . \quad (4)$$

Reakcję wymiany izotopów tlenu ^{16}O i ^{18}O między CO_2 i H_2O można zapisać:



Zgodnie z (2) dla tej reakcji mamy:

$$K = \frac{[\text{C}^{18}\text{O}_2][\text{H}_2^{16}\text{O}]^2}{[\text{C}^{16}\text{O}_2][\text{H}_2^{18}\text{O}]^2}.$$

Natomiast współczynnik rozdzielania:

$$\alpha = \left[\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right]_{\text{CO}_2} : \left[\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} \right]_{\text{H}_2\text{O}} = \left[\frac{\text{C}^{18}\text{O}_2}{\text{C}^{16}\text{O}_2} \right]^{1/2} : \left[\frac{\text{H}_2^{18}\text{O}}{\text{H}_2^{16}\text{O}} \right].$$

Druga część ostatniego równania wynika z faktu przypadkowego rozkładu izotopu ciężkiego tlenu ^{18}O w cząsteczce CO_2 , która może mieć skład izotopowy: C^{16}O_2 , C^{18}O_2 i $\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$. Porównanie wyrażenia na K i α dla tego przypadku daje zależność:

$$\alpha = \sqrt{K} \quad .$$

Dla przypadku, gdy wymienione są tylko pojedyncze atomy w cząsteczkach, na miejsce (1) mamy:



$$K = \frac{[AX^*][BX]}{[AX][BX^*]}. \quad (6)$$

$$\alpha = \left[\frac{X^*}{X} \right]_{AX} \left[\frac{X}{X^*} \right]_{BX} \quad (7)$$

Z ostatnich dwóch równań wynika, że dla przypadku wymiany pojedynczego atomu:

$$K = \alpha.$$

Jeżeli stężenie izotopu ciężkiego $[X^*]$ jest małe w porównaniu ze stężeniem izotopu lekkiego $[X]$, wtedy można przyjąć, że $[X] \approx \text{const}$ i na miejsce (7) mamy:

$$\alpha = \frac{[X^*]_{AX}}{[X^*]_{BX}}. \quad (8)$$

3. ZALEŻNOŚĆ ROZDZIELENIA IZOTOPOWEGO OD TEMPERATURY

- cząsteczki wieloatomowe znajdujące się w dwóch różnych fazach(faza stała i gazowa, ciekła i gazowa)

np. woda-para wodna ($\text{H}_2^{18}\text{O} - \text{H}_2^{16}\text{O}$)

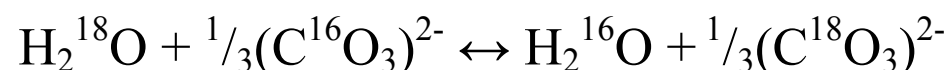
$$\ln \alpha = AT^{-2} - BT^{-1}$$

gdy T rośnie, to $\alpha \rightarrow 1$ ($\ln \alpha \rightarrow 0$)

REAKCJE WYMIANY IZOTOPOWEJ

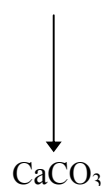
$$\ln \alpha = AT^{-2} - B$$

np. wykorzystanie stosunków izotopowych tlenu w CaCO_3 wytrąconym z wody morskiej oraz w H_2O



stała równowagi K zależy od temperatury (Urey 1946)
np. 0°C $K_0 = 1,0220$

25°C $K_{25} = 1,0176$



METODA PALEOTEMPERATUR; określenie temperatury wody, w której żyły organizmy morskie wytwarzające skorupki węglanowe

np. wzór empiryczny, Craig(1965)

$$t = 16,9 - 4,2\Delta + 0,13(\Delta)^2$$

$$\Delta = \delta^{18}\text{O}(\text{CaCO}_3) - \delta^{18}\text{O}(\text{H}_2\text{O})$$

SPOSOBY WYRAŻANIA ZMIENNOŚCI SKŁADU IZOTOPOWEGO PIERWIASTKÓW

Ogólnie – (lżejszy)1 – izotop1 , 2 – izotop2(cieęższy)

A_1 A_2 zawartości izotopów 1 i 2 w próbce (koncentracje)

$R = \frac{A_2}{A_1}$ stosunek izotopowy

$\delta A = \frac{R_{\text{próbki}} - R_{\text{wzorca}}}{R_{\text{wzorca}}} \cdot 1000 \text{ [‰]}$ delta (np. $\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^{34}\text{S}$)

A, B – próbki (różne), w których określamy stosunki izotopowe R_A i R_B danego

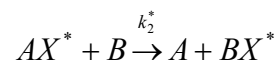
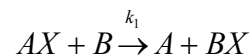
pierwiastka $\alpha = \frac{[X^*]_{AX}}{[X^*]_{BX}}$, $\alpha_{AB} = \frac{R_A}{R_B} = \frac{1 + \delta_A}{1 + \delta_B} \approx 1 + (\delta_A - \delta_B)$

najważniejsze wzorce(„standardy”):

- średni skład izotopowy wody oceanicznej, **SMOW** – dla wodoru i tlenu(δD , δT , $\delta^{18}\text{O}$)
- belemnit „Belemnitela americana” z kredowej formacji Pee Dee z Południowej Karoliny, USA, **PDB** – dla węgla i tlenu($\delta^{13}\text{C}$, $\delta^{18}\text{O}$)
- troilit z meteorytu matelicznego Canyon Diablo, **CD** – dla siarki($\delta^{34}\text{S}$)

KINETYCZNY EFEKT IZOTOPOWY

- rozdzielenie izotopów jako wynik różnych szybkości reakcji chemicznych dla cząstek o tej samej budowie chemicznej, lecz zawierających izotopy różnych mas



np. roztwór: HCO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2 , H^+ , Ca^{2+}

k_1, k_2^* - szybkości reakcji dla cząsteczek AX i AX^*

$$k_1 = \frac{\frac{d[BX]}{dt}}{[AX][B]} \quad k_2 = \frac{\frac{d[BX^*]}{dt}}{[AX^*][B]}$$

[] = stężenie molowe

współczynnik rozdzielenia izotopowego: $\alpha = \frac{k_1}{k_2^*}$ zależy od temperatury

$$k_1 > k_2^*; \quad \alpha > 1$$

PAROWANIE I DYFUZJA JAKO PROCESY PROWADZĄCE DO ROZDZIELENIA IZOTOPÓW (kinetyczne efekty izotopowe)

→ parowanie: $\alpha = \left[\frac{X^*}{X} \right]_{ciecz} / \left[\frac{X^*}{X} \right]_{para}$ gdy $[X^*] \ll [X]$

$$\alpha = \frac{\left[\frac{X^*}{X} \right]_{ciecz}}{\left[\frac{X^*}{X} \right]_{para}}$$

V_0 – początkowa objętość cieczy, w której stężenie izotopu cięższego wynosiło

$$[X^*]_0$$

V – objętość cieczy po odparowaniu, $[X^*]$

$$[X^*] = [X^*]_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{(\alpha-1)/\alpha} \quad \text{wzór Rayleigha}$$

wzbogacenie w cięższy izotop

$$\text{dla } [X^*] \ll [X]$$

proces powtarzany p - krotnie: $[X^*] = [X^*]_0 \cdot \alpha^p$

DYFUZJA GAZÓW PRZEZ KAPILARY (wzbogacenie w izotop cięższy)

$$(2r < \lambda)$$

$$v \sim \frac{1}{\sqrt{M}} \quad \text{prędkość wypływu}$$

$$\alpha = \sqrt{\frac{M_2}{M_1}}$$

V_0 – początkowa objętość gazu, $[X^*]_0$

V – końcowa objętość gazu, $[X^*]$

$$[X^*] = [X^*]_0 \left(\frac{V_0}{V} \right)^{(M_2 - M_1)/(M_2 + M_1)}$$

proces powtarzany p – krotnie:

$$\frac{[X^*]}{[X]} = \frac{[X^*]_0}{[X]} \alpha^p \quad \text{wzbogacenie w kolumnach rozdzielczych}$$

MEODA ROZCIEŃCZENIA IZOTOPOWEGO(metoda wzorców wewnętrznych)

WYZNACZANIE ILOŚCI PIERWIASTKÓW ŚLADOWYCH(izotopów w ilościach śladowych)

Metoda polega na zmieszaniu nieznanej ilości pierwiastka naturalnego ze znaną ilością wzorca, a następnie pomiarze za pomocą spektrometru mas – stosunków izotopowych w uzyskanej mieszaninie.

[WZORZEC = WSKAŹNIK = THE SPIKE]

Analiza chemiczna – wydzielenie ilościowe określonego pierwiastka

Metoda rozcieńczenia izotopowego – pomiary stosunków izotopowych(metoda spektrometr. mas), inne metody: spektroskopia mikrofalowa, met. rezonansu jądrowego, aktywacja neutronowa, spektroskopia optyczna, Skała(lub minerał) – zawiera pierwiastek **A** w ilości **X**(np. gramów)

skład izotopowy

R_A
↓

ważenie i rozpuszczanie
próbki
↓

dodanie roztworu wzorca: zawiera k gramów tego samego
pierwiastka A , skład izotopowy R_w - inny
↓

mieszanina o pośrednim składzie
izotopowym R_m

$$X = k \cdot \frac{\frac{R_w}{1 + R_w} - \frac{R_m}{1 + R_m}}{\frac{R_m}{1 + R_m} - \frac{R_A}{1 + R_A}}$$

Nieznana wielkość X wynosi:

R_A , R_w , R_m – wyznaczane najczęściej metodą spektrometrii masowej

- oznaczanie: toru, uranu, rubidu, strontu, argonu → metody geochronologii izotopowej

IZOTOPY WODORU I TLENU

IZOTOPY WODORU

wodór: ^1H wodór – 99,9844%

^2H = D deuter – 0,0156%

^3H = tryt – ($T_{1/2} = 12$ lat, rozpad β) – ilości śladowe ~ 20 TU w opadach

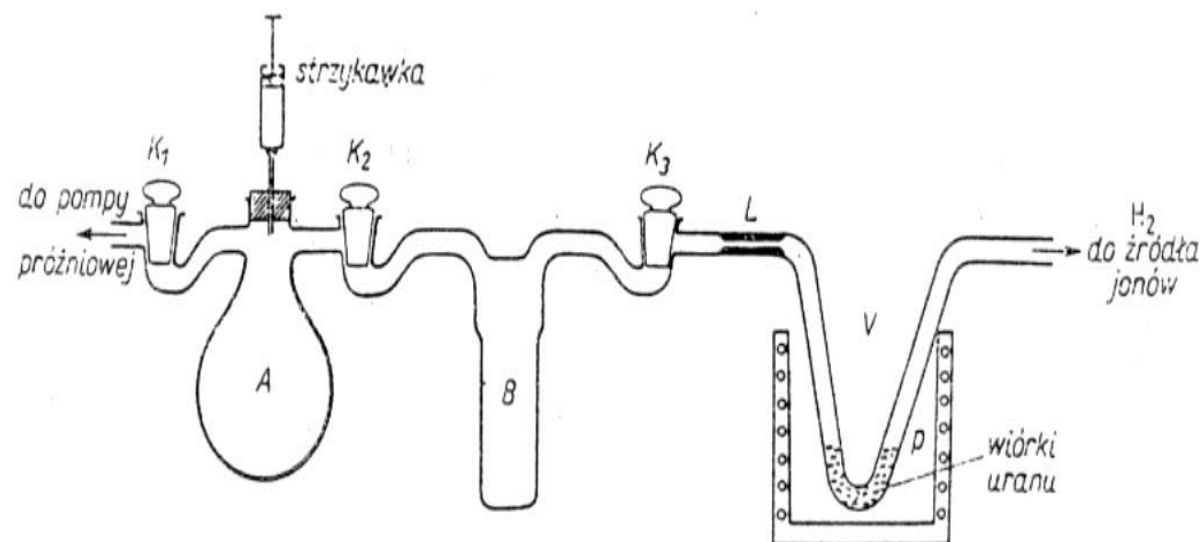
δD – względna koncentracja deuteru, ‰, wzorzec SMOW

$\left(R = \frac{D}{H}\right)$ - mierzone w wodorze gazowym

$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow[\sim 700^\circ\text{C}]{\text{U}} \text{H}_2$ redukcja H_2O w obecności metalicznego uranu

$$\delta D = \frac{R_{pr} - R_{wz}}{R_{wz}} \cdot 1000 \text{‰}$$

Ryc11. Przyrząd służący do rozkładu wody na uranie.



- deuter

zmiany fazowe H_2O – główne źródło frakcjonowania izotopów wodoru

- woda w różnych środowiskach ziemskich

Tab27. Woda w różnych środowiskach ziemskich.

Środowisko		H ₂ O w % wag.(średnio)	Ogólna ilość w 10 ²⁰ g	
			H ₂ O	H ₂
Atmosfera(1)		0,4-4	0,2-2	0,02-0,2*
Hydrosfera(1)		96,6	13 500*	1510
Skały magmowe(2):	perodyty i	3,6**		
		1,5**		
	bazalty dna oceanicznego	0,7		
	granity	0,9		
Skały osadowe(2):	ilaste	4,5		
	piaszczyste	2,2		
	wapienie	1,4		

Skały metamorficzne(2):	łupki krystaliczne			
	paragnejsy	2,2		
	amfibolity	1,5		
Skorupa kontynentalna(2)		1,6	3500	390*
Skorupa oceaniczna(2)		1,0	640	72*

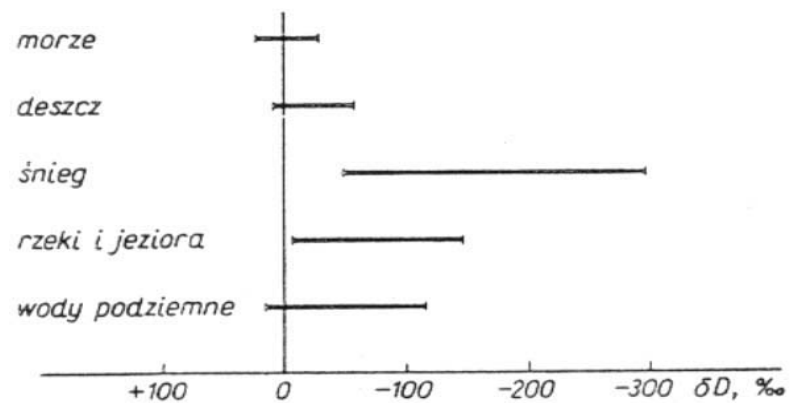
Źródła danych: 1-Polański, Smulikowski 1969, 2-Ronow, Jaroszewski 1976

* - obliczenia autora

** - obejmuje również skały przeobrażone (zserpentyinizowane), według Nockolsa
skały niezmiennione zawierają 0,6- 0,8% H₂O

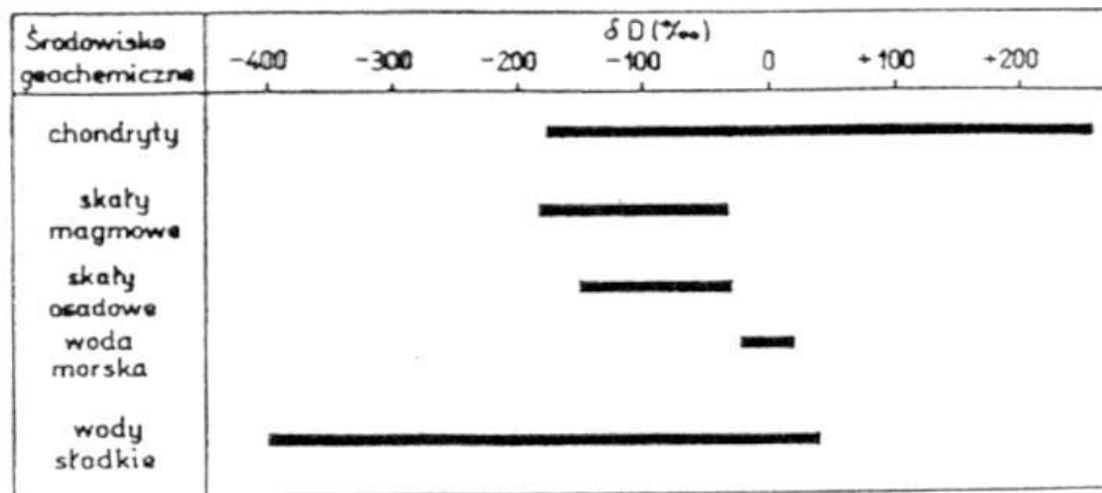
- wahania składu izotopowego δD wodoru w wodach powierzchniowych i podziemnych

Ryc12.



- δD w różnych środowiskach geochemicznych

Ryc13. Zmienność stosunków izotopowych wodoru w środowiskach naturalnych(według Polańskiego 1979).



- tryt (^3H , T)

$^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{12}\text{C} + \text{T}$ ($\text{HTO} \rightarrow \text{obieg wody na Ziemi}$) górne warstwy atmosfery

1TU(1 UT) = 1 atom T/ 10^{18} atomów ^1H

koncentracja trytu(przed 1954 r): ~ 10 TU w opadach na obszarach lądowych

~ 1 TU w opadach nad oceanami

(w sumie $\sim 0,5$ kg trytu w atmosferze)

próbné wybuchy jądrowe: $\uparrow \sim 10\,000$ TU, ~ 200 kg trytu w atmosferze

- METODY POMIARU KONCENTRACJI: ciekłoscyntylacyjna spektrometria β

- Obieg trytu w przyrodzie: dopływ ze stratosfery (miejsce produkcji)

obieg w cyklu hydrologicznym

- Zastosowanie badań obiegu trytu:

- METEOROLOGIA – przemieszczanie się mas powietrza

- OCEANOLOGRAFIA – mieszanie się mas wody

rozpoznawanie prądów w oceanach(zstępujących, wstępujących)

- HYDROLOGIA WÓD PODZIEMNYCH

- szybkość mieszania się wód podziemnych i opadowych
 - określanie wieku wody(<80 lat)

IZOTOPY TLENU

^{16}O 99,763%

^{17}O 0,0375%

^{18}O 0,1995%

$16 = 8 + 8 \rightarrow ^{16}\text{O}$ podwójnie magiczny (wysoka częstość występowania)

- powstanie wolnego tlenu: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow$ (fotosynteza) $\rightarrow$ związki organiczne + O_2
- ubytek tlenu: oddychanie

rozkład materii organicznej

- metody oznaczania składu izotopowego tlenu: spektrometria mas (standard SMOW, PDB)

*(wolny tlen) $\xrightarrow{\text{grafit rozż.}}$ CO_2

*(krzemiany i tlenki) $\xrightarrow{\text{traktowanie } \text{F}_2 \text{ lub } \text{BrF}_5 \text{ w temp. } 500-600^\circ\text{C}}$ CO_2

*(kwarc, tlenki Fe) $\xrightarrow{\text{redukcja } 1000-2000^\circ\text{C}}$ CO_2

*siarczany $\rightarrow \text{BaSO}_4 \xrightarrow{\text{redukcja węglan}}$ CO_2, CO

*węglany: $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

zmienność stosunków izotopowych tlenu($\delta^{18}\text{O}$, α)

Tab28. Częstość tlenu w różnych środowiskach(opracowano na podstawie różnych danych literatury).

Środowisko		Atomów O na 10^6 atomów Si
Wszechświat		$2,15 \cdot 10^7$
Chondryty węgliste(CI)		$7,9 \cdot 10^6$
Chondryty zwyczajne		$3,6 \cdot 10^6$
Chondryty enstatytowe		$2,9 \cdot 10^6$
Ziemia		$3,9 \cdot 10^6$
Skorupa ziemska		$3,1 \cdot 10^6$
Skały magmowe:	ultramaficzne	$4,0 \cdot 10^6$
	Maficzne	$3,0 \cdot 10^6$
	Kwaśne	$2,5 \cdot 10^6$

Tab29. Tlen w różnych geosferach (oprac. dane literaturowe).

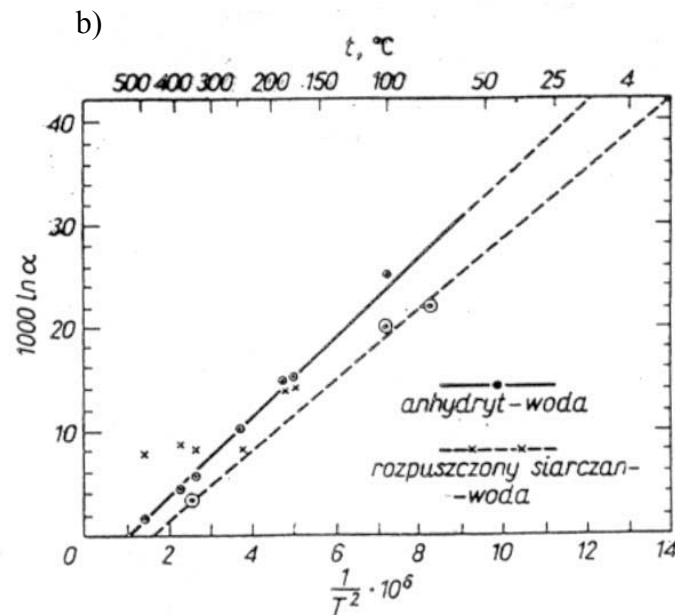
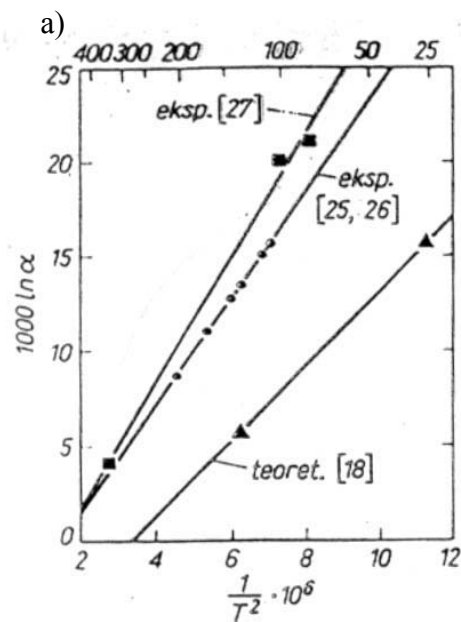
Geosfera	Zawartość tlenu w % wag.		Ogólna ilość tlenu w 10²⁰ g	
	tlen związany chemicznie	tlen wolny	tlen związany chemicznie	tlen wolny
Atmosfera	~ 0,3 [*]	23,1	~ 0,15	14
Hydrosfera	85,8	~ 0,001 ^{**}	12000	0,14
Skorupa ziemska	45,4	-	110000	-
Płaszcz ziemski	~ 44,2	-	~ 18000000	-
Jądro ^{***}	-	-	-	-
Ziemia w całości	~ 30	-	~ 18000000	10

* w parze wodnej i bezwodniku węglowym; ** wolny tlen rozpuszczony w wodzie;

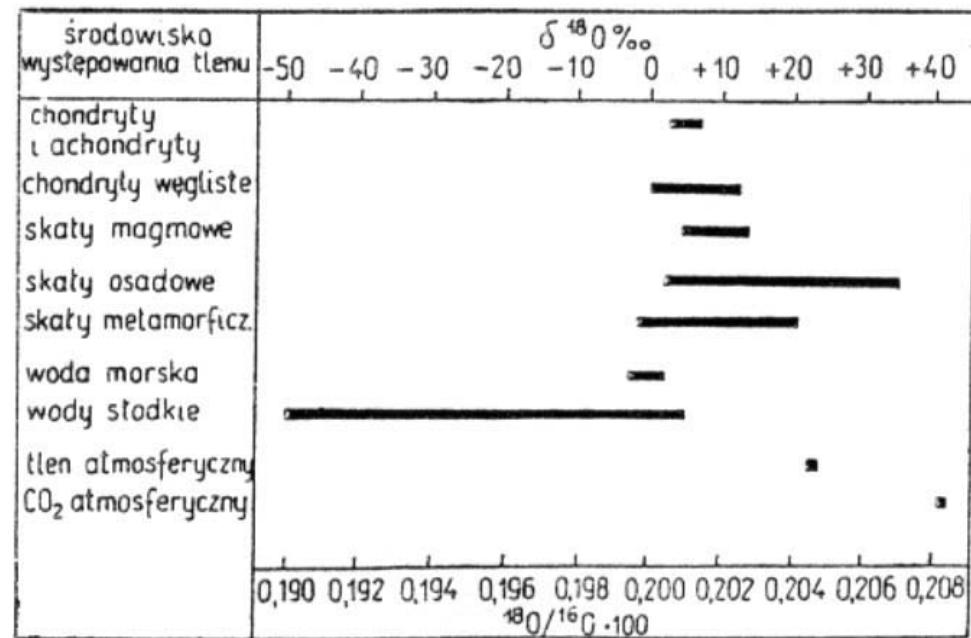
Ryc14. Zależność współczynnika frakcjonowania izotopów tlenu(^{16}O , ^{18}O) od temperatury:

a) dla układu rozpuszczony siarczan – woda, b) dla układu anhydryt – woda oraz

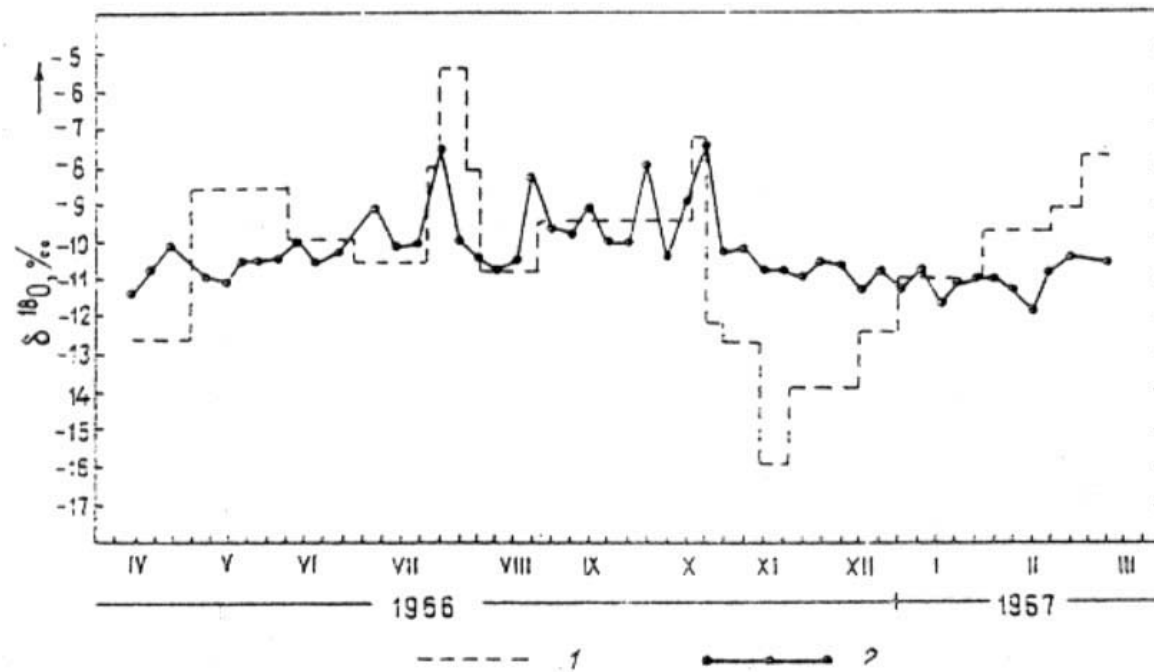
rozpuszczony siarczan – woda.



Ryc15. Zmienność stosunków izotopowych tlenu $\delta^{18}\text{O}$ w środowiskach naturalnych.



Ryc16. Sezonowe wahania $\delta^{18}\text{O}$ w wodach opadowych i pochodzenia opadowego z rejonu Harzu(byle NRD): 1 – średnie wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla opadów, 2 – wartości $\delta^{18}\text{O}$ dla jednej z rzek.



Ryc17. Zależność $\delta^{18}\text{O}$ opadów atmosferycznych od średniej temperatury powietrza:

1- wyspa Barbados,

2 – wyspa Valentia(koło Irlandii), 3 – Dublin,

4 – Kopenhaga,

5 – Grenedal 61°N,

6 – Angmagssalik 66°N,

7 – Scoresbysund 70°N,

8 – Goose Bay (Labrador),

9 – Umanak 71°N,

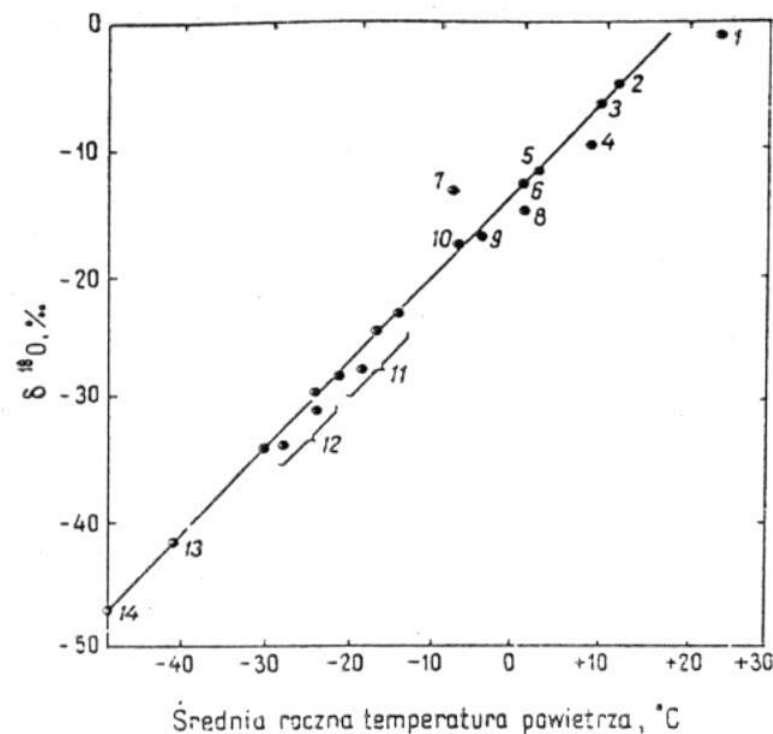
10 – Upepnavik 75°N,

11 – południowa Grenlandia,

12 – północna Grenlandia,

13 – Góry Horlik 85°S,

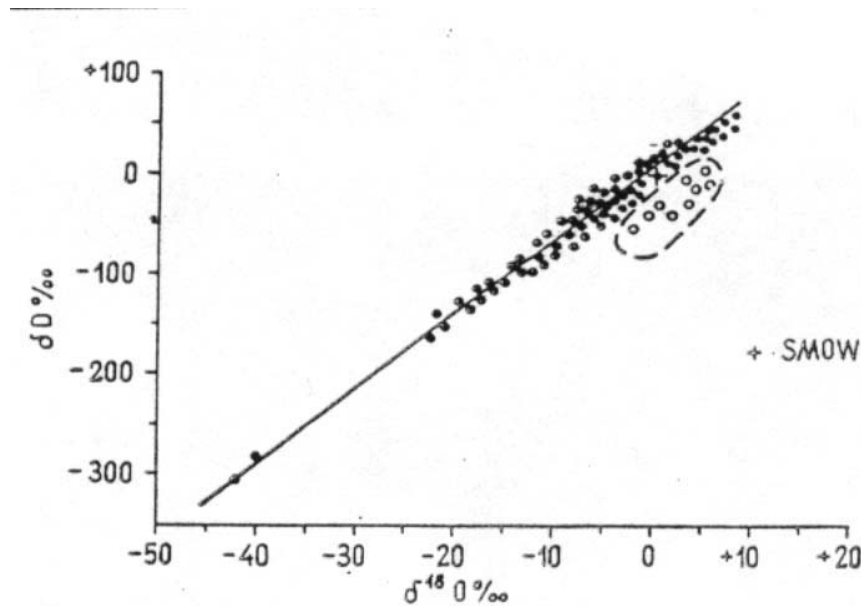
14 – Biegun Południowy.



- δD i $\delta^{18}O$ w wodach opadowych:

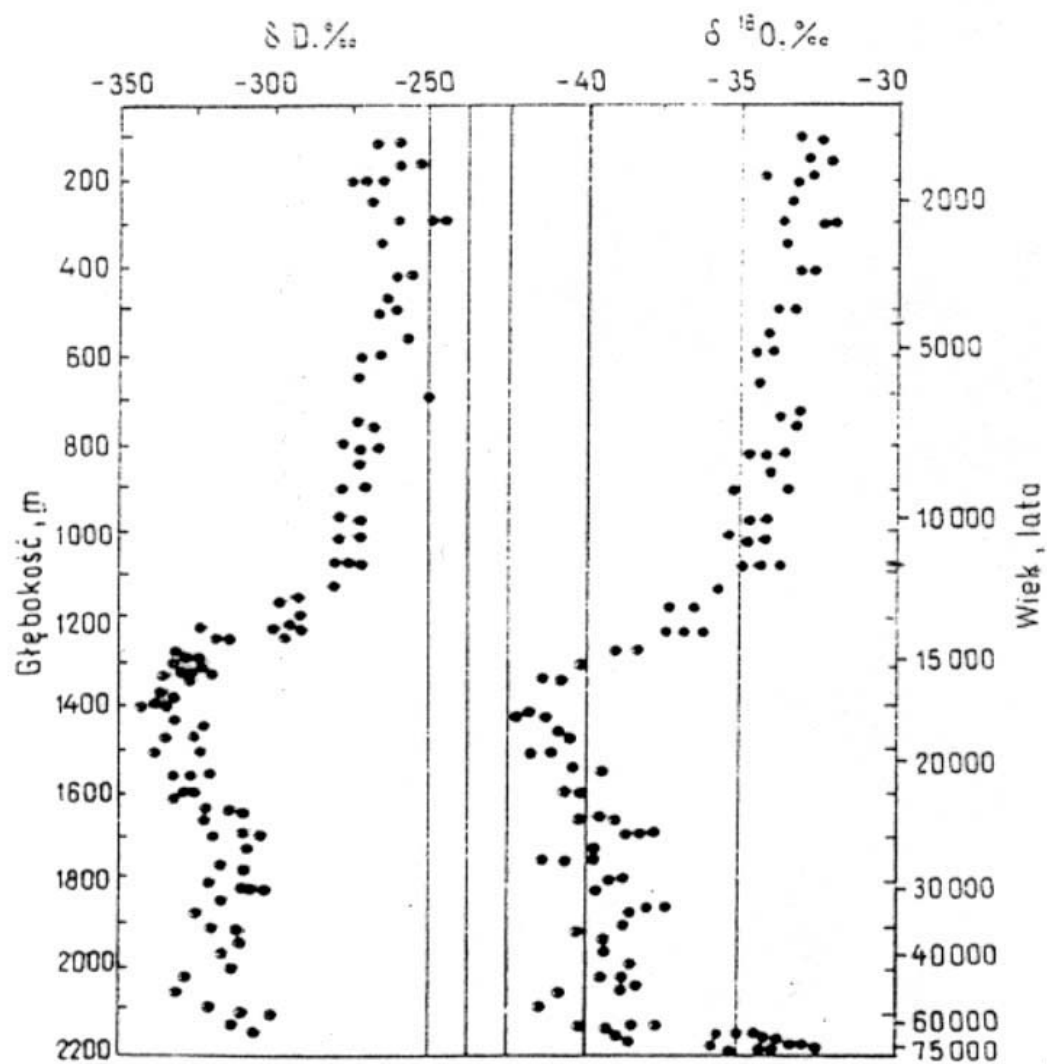
$$\delta D = 8 \delta^{18}O + 10$$

Ryc18. Zależność między δD i $\delta^{18}O$ w wodach opadowych. Pole ograniczone linią zamkniętą obejmuje wody z obszarów o wzmożonym parowaniu.



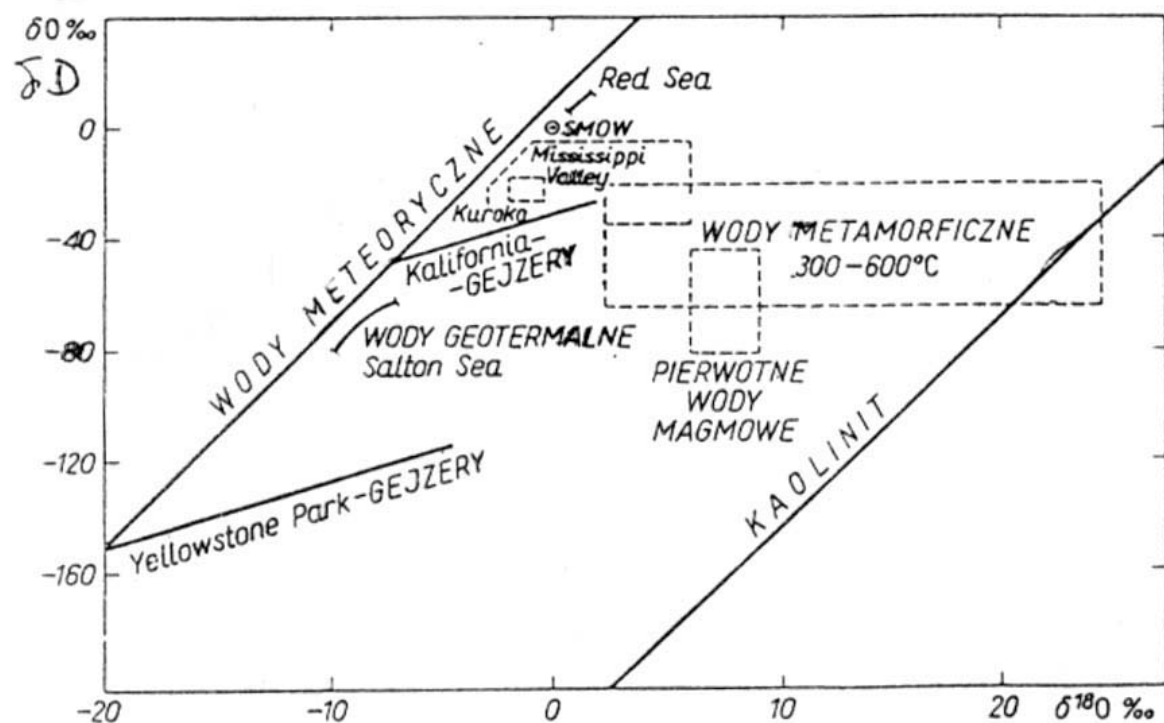
- δD i $\delta^{18}O$ w rdzeniach lodowych

Ryc19.



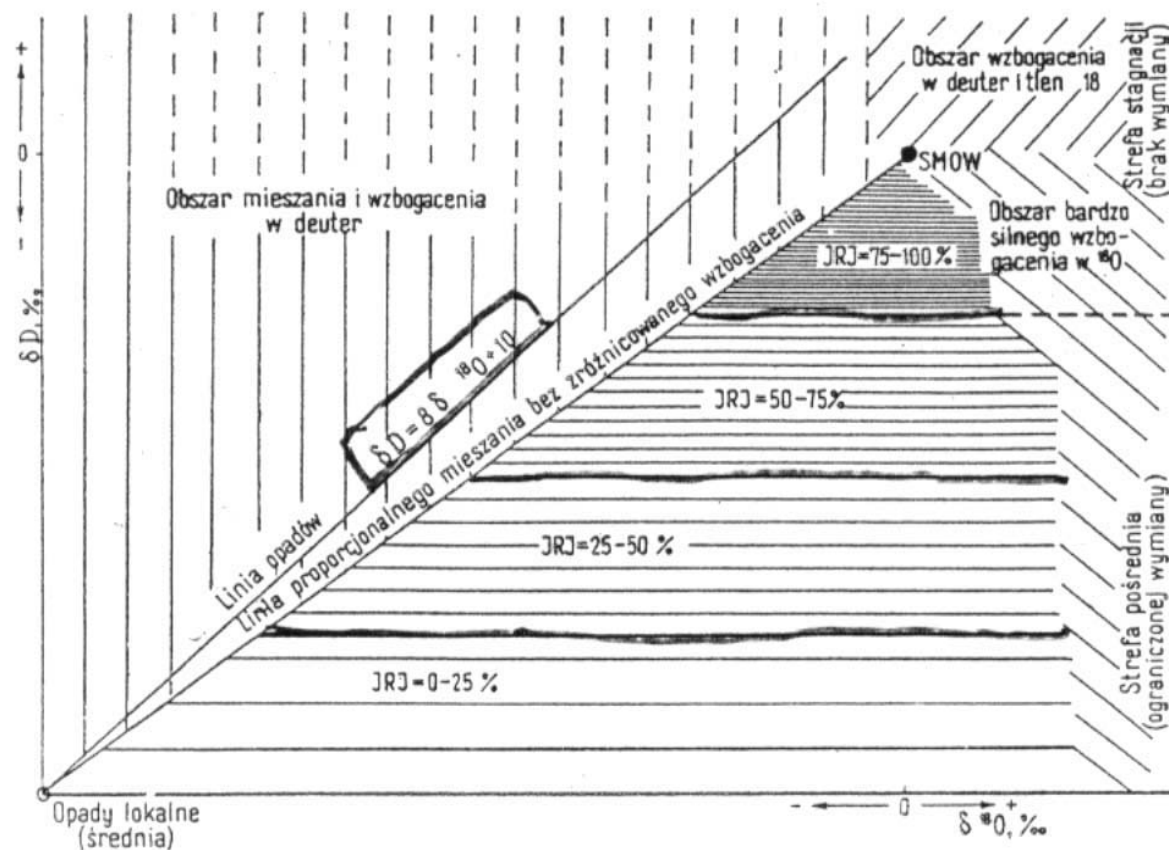
- δD i $\delta^{18}O$ w różnych środowiskach wodnych.

Ryc20. Zakres zróżnicowania wartości δD i $\delta^{18}O$ w wodach meteorycznych, geotermalnych, gejzerowych, metamorficznych, pierwotnych wodach magmowych(juvenilnych) oraz w wodzie zawartej w kaolinach powstałych na wietrzejących skałach magmowych według Taylora i White'a.



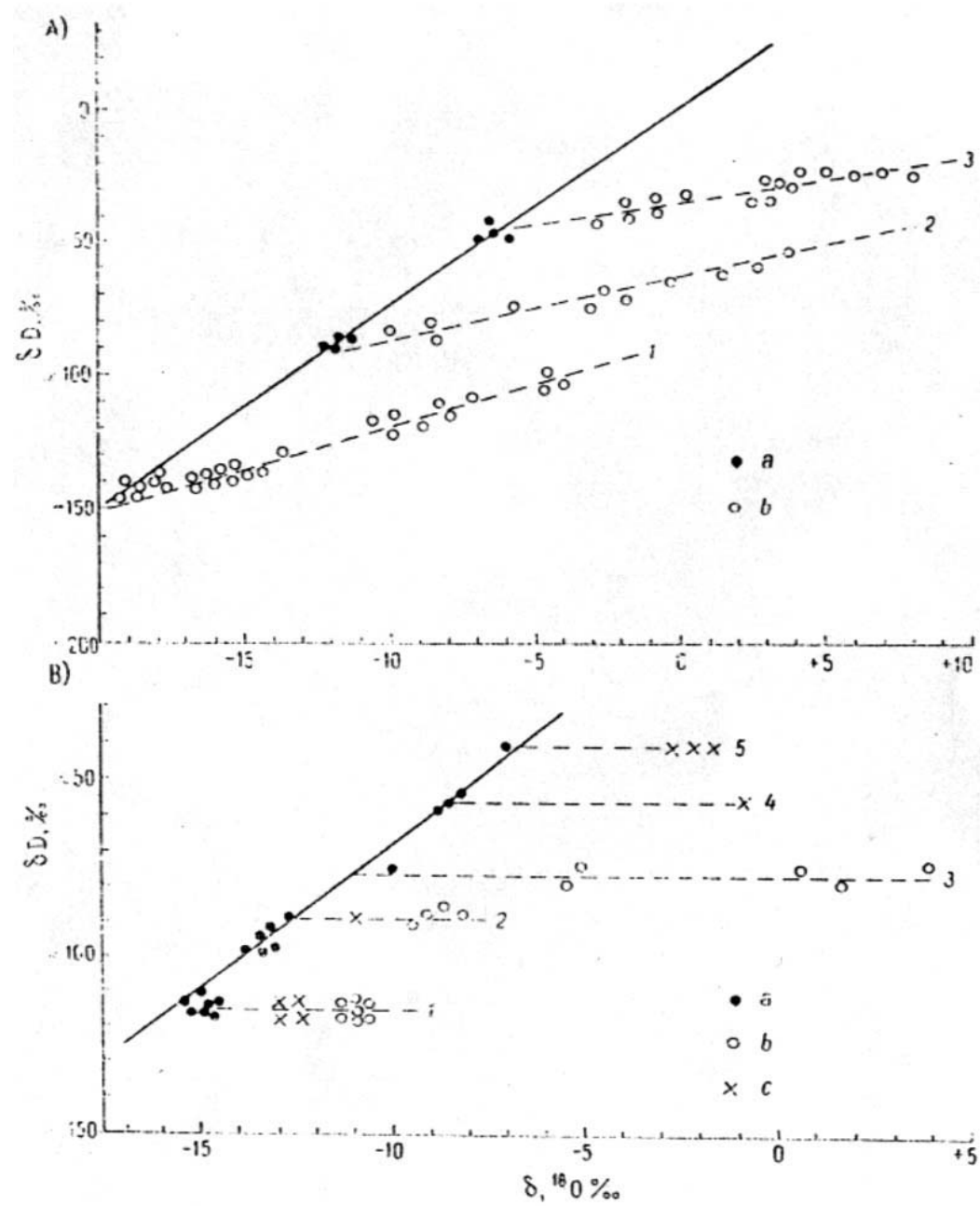
- δD i $\delta^{18}O$ w wodach podziemnych.

Ryc21. Schemat służący do określania udziału wód pochodzenia opadowego i wód pochodzenia morskiego w składzie wód podziemnych.



- δD i $\delta^{18}O$ w wodach termalnych.

Ryc22. A) – wody kwaśne: 1-Park Narodowy Yellowstone, 2-Park Lassen, 3-The Geysers; a-wody opadowe z danego rejonu, b-wody termalne oraz gorąca para; **B)** – wody prawie obojętne, bogate w chlorki: 1-Steamboat Springs, 2-Park Lassen, 3-Salton See, 4-Hekla, Islandia, 5-Larderello, Włochy; a-wody opadowe z danego rejonu, b-wody termalne, c-gorąca para. Linie ciągłe na ryc. A i B wyznaczają zależności między δD i $\delta^{18}O$ dla wód opadowych.



- O₂ z fotosyntezy: $\delta^{18}\text{O} = + 5 \text{‰}$

Atmosferyczny O₂: $\delta^{18}\text{O} = + 25 \text{‰}$ **efekt Dolego**

Atmosferyczny CO₂: $\delta^{18}\text{O} = + 40 \text{‰}$

AZOT

- pierwiastek atmosficzny, troposfera – 76.5% wagowych N_2
- litosfera: skały magmowe 20-30
 skały osadowe: ilaste ~ 580 g/t
 piaskowe ~ 140 g/t
 wapienie ~ 50 g/t – wiązanie azotu atmosf.

g/t (łuszczyki, NH_4^+)
 $\left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} NH_3$

Tab30. Udział azotu w składzie zewnętrznych geosfer.

Geosfera	Forma związania azotu	Ogólna ilość azotu w 10 ¹⁰ t	Procent całości	
Atmosfera	N ₂	386000	73,1	
Hydrosfera	N ₂	2200	}	0,4
	NO ₃ ⁻	57		
	N _{organ}	34		
Biosfera	N _{organ}	3	}	0,003
Skorupa ziemna				
a) skały magmowe	NH ₃	58000		
	N ₂	7600	}	26,5
b) skały osadowe	NH ₃ + N _{organ}	75000		
Ogółem		528300		100,0

Źródło danych: Wedepohl 1969—78 II

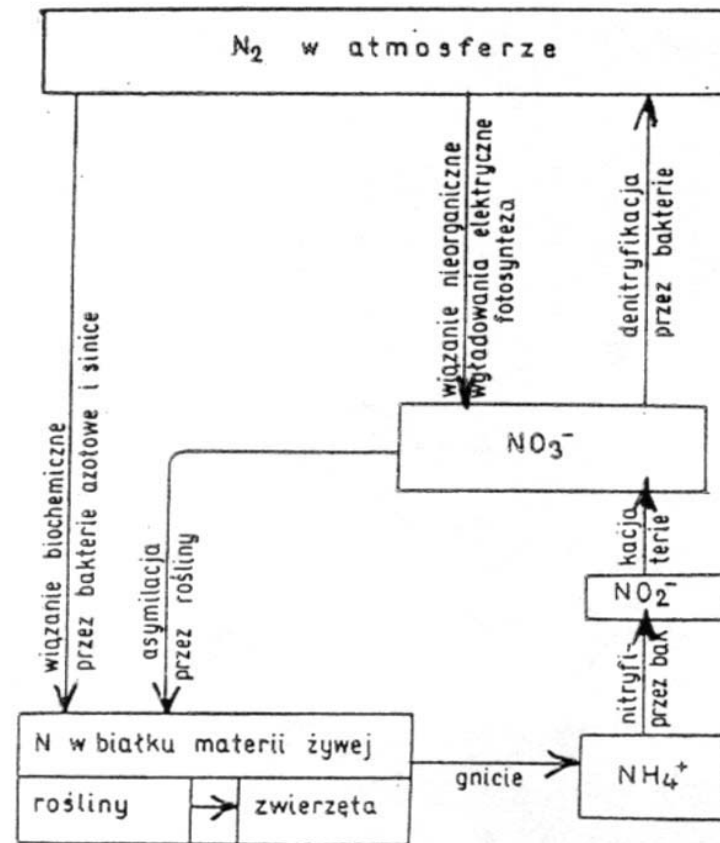
Tab31. Minerały azotu.

Nazwa	Wzór
Osbornit	TiN
Carlbergit	CrN
Sinoit	Si ₂ N ₂ O
Salmiak rodzimy	NH ₄ Cl
Struvit	(NH ₄)Mg[PO ₄]·6H ₂ O
Stercoryt	(NH ₄)NaH[PO ₄]·4H ₂ O
Hannayit	(NH ₄) ₂ Mg ₃ H ₄ [PO ₄] ₄ ·8H ₂ O
Oksamit	(NH ₄) ₂ [C ₂ O ₄]·H ₂ O
Nitronatryt	Na[NO ₃]
Nitrokalit	K[NO ₃]
Nitrokalcyt	Ca[NO ₃] ₂ ·4H ₂ O

Skały osadowe: wiązanie azotu atmosferycznego na drodze
biochemicznej(organicznej) – bakterie, algi

Azotany w postaci złóż: saletra chilijska(NaNO_3) – Chile
sole amonowe(salmiak) – obszary wulkaniczne

Ryc23. Obieg geochemiczny azotu.



Naturalne izotopy azotu:

^{14}N (99.64%), ^{15}N (0.36%)

^{14}N – jeden z niewielu trwałych izotopów nieparzysto – nieparzystych

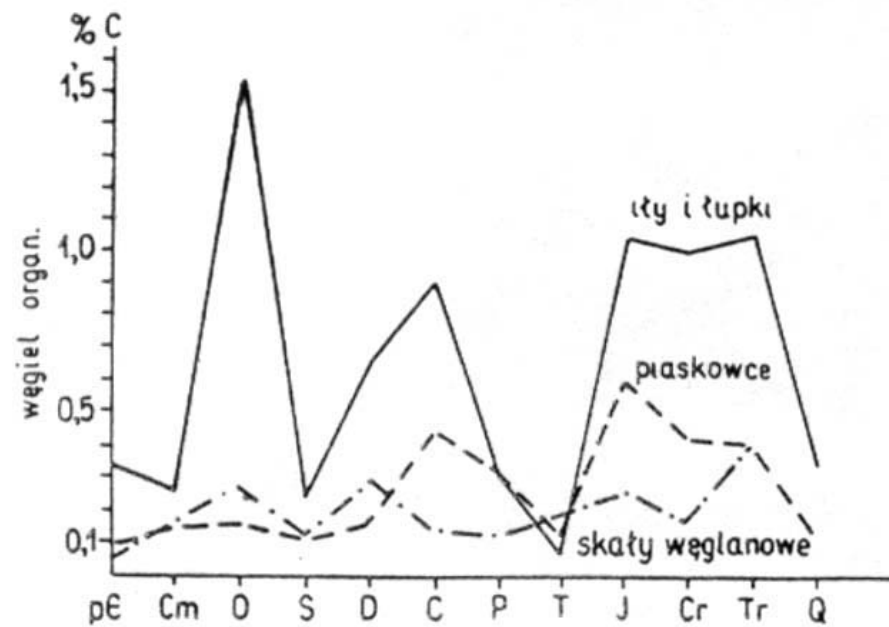
$\delta^{15}N$ – określane względem wzorca, którym jest azot atmosferyczny

$\delta^{15}\text{N}[\text{‰}]$ – wartości przybliżone	
Atmosfera	~ 0
Skały magmowe	$(+2) \div (+5)$
Salmiak	$(+10) \div (+12)$
Saletra chilijska	$(-6) \div 0$
H ₂ O deszczowa	$(-6) \div (+6)$
Rośliny	$(-6) \div (-2)$
Węgłe	$(-4) \div (+4)$
Ropa naftowa	$(-2) \div (+7)$
Tereny naftowe (N ₂ w gazie)	$(-13) \div (+15)$

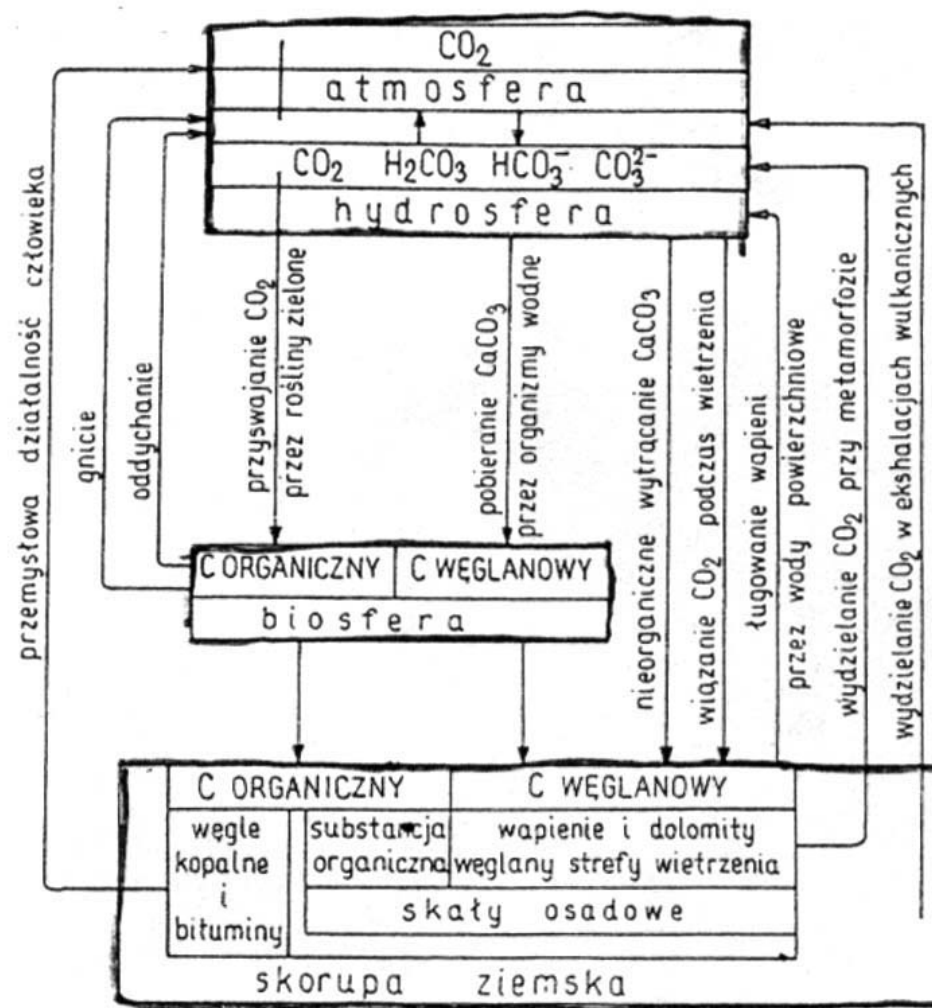
WĘGIEL

$$\delta^{13}C = \frac{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{pr} - \left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{wz}}{\left(\frac{^{13}C}{^{12}C}\right)_{wz}} \cdot 1000 \text{‰}$$

Ryc24. Zmienność zawartości węgla organicznego w skałach osadowych w skali czasu (według Ronowa, zaadoptowane z Wedepohla 1969-78 II).



Ryc25. Cykl geochemiczny węgla (według Goldschmidta ze zmianami i uzupełnieniami).



Tab32. Przybliżona ocena ilości węgla w zewnętrznych strefach Ziemi.

Środowisko		Ogólna ilość C w 10⁴ t	Równoważna mu ilość CO₂ w 10¹⁴ t
Atmosfera(1)		0,006	0,022
Hydrosfera(1)	węgiel węglanowy	0,37	1,36
	węgiel organiczny	0,03	0,11
Biosfera(1)		~ 0,02	0,07
Skały osadowe i osady dna oceanicznego(2)	węgiel węglanowy	940	3450
	węgiel organiczny	120	440
Ogółem		~ 1060	3890

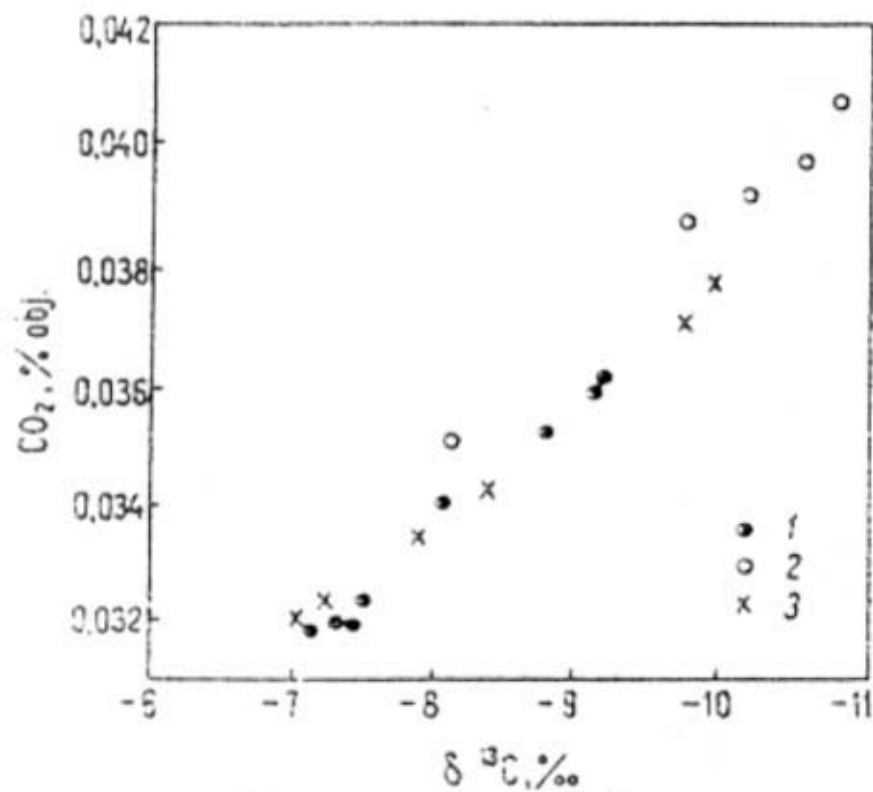
Źródło danych: 1 – Polański, 2 – Ronow.

Tab33. Główne wzorce stosowane w oznaczeniach stosunków izotopowych węgla.

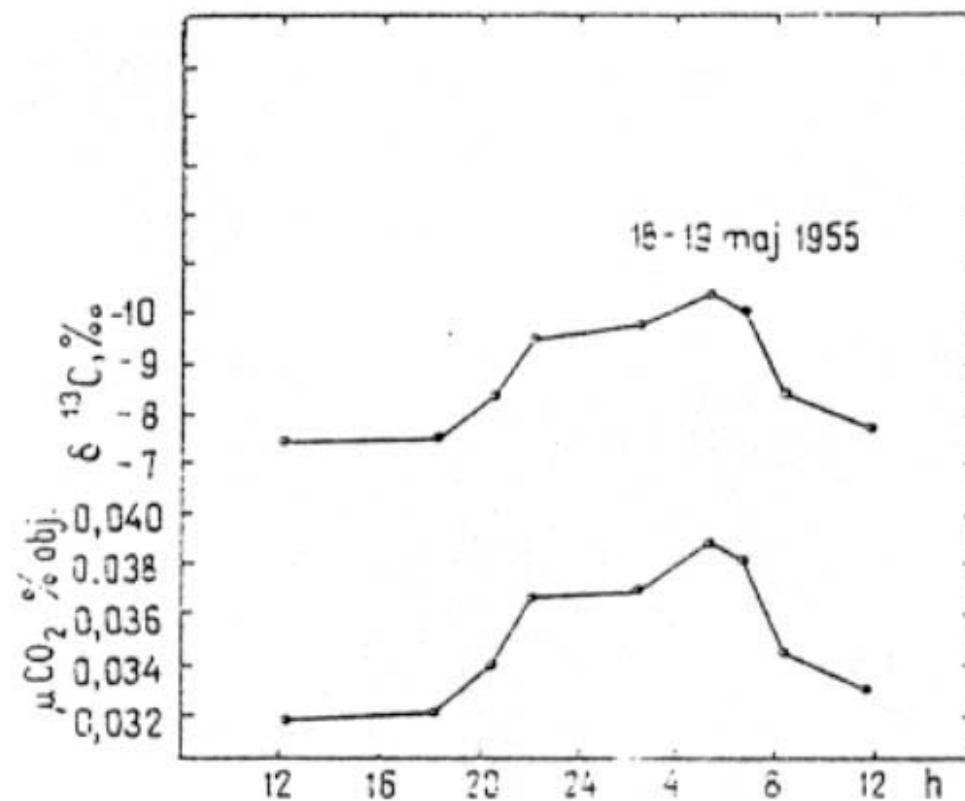
Lp.	Wzorzec	$\delta^{13}\text{C}$ w ‰ w stosunku do PDB
1	Wzorzec chicagowski PDB belemnit <i>Bellemnitella americana</i> z kredowej formacji Pedee w południowej Karolinie	0
2	Wapień z Solnhofen, Bawaria – wzorzec NBS 20(U.S. National Bureau of Standards) nie bardzo odpowiedni, gdyż jest izotopowo niejednorodny)	- 1,06
3	Standard sztokholmski – BaCO_3 , odczynnik laboratoryjny	- 10,32
4	Standard Wellington – wapień z Tekuiti, Nowa Zelandia	- 1,67
5	Wzorzec NSB 21 – grafit	- 27,79
6	Wzorzec NSB 22 – ropa naftowa, najczęściej stosowany w badaniach składu rop naftowych i gazów ziemnych	- 29,4

Ryc26. Zależność między $\delta^{13}\text{C}$ w CO_2 atmosferycznym a koncentracją CO_2 w atmosferze:

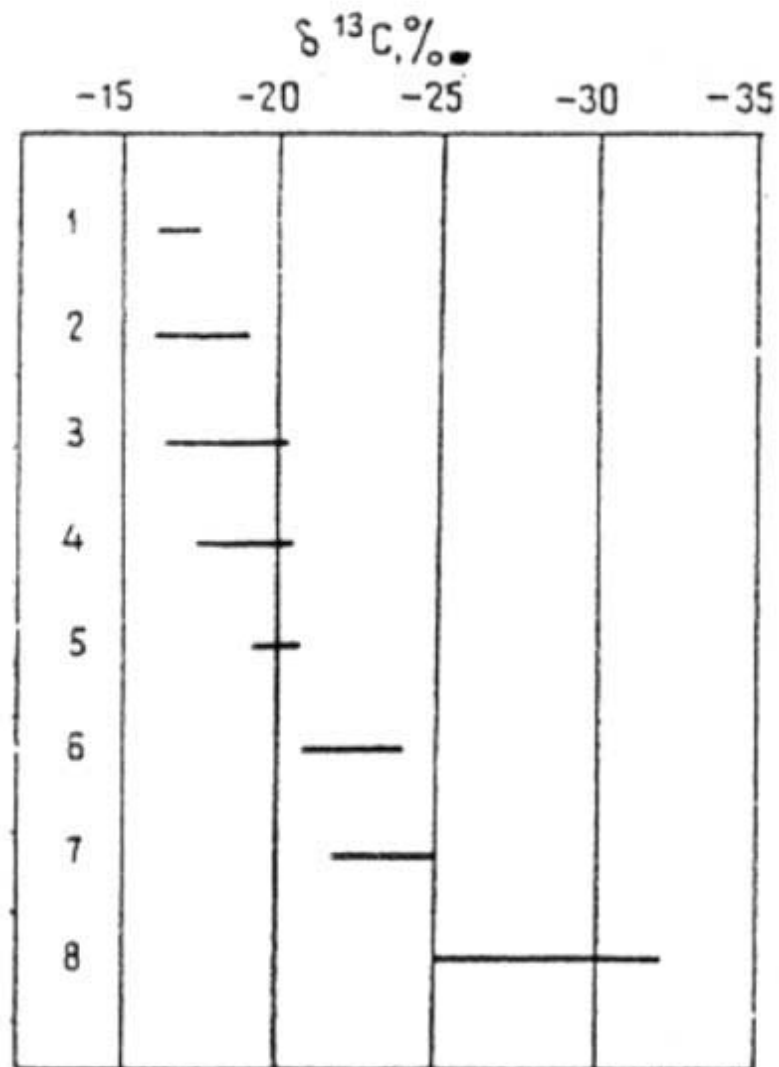
1 – Park Narodowy Yosemite, 2 – Park Narodowy Big Sur, 3 – Park Narodowy Olympic.



Ryc27. Wahania dobowe koncentracji $\text{CO}_2(\mu)$ oraz stosunków izotopowych jego węgla ($\delta^{13}\text{C}$) w powietrzu obszarów leśnych wybrzeży Kalifornii.



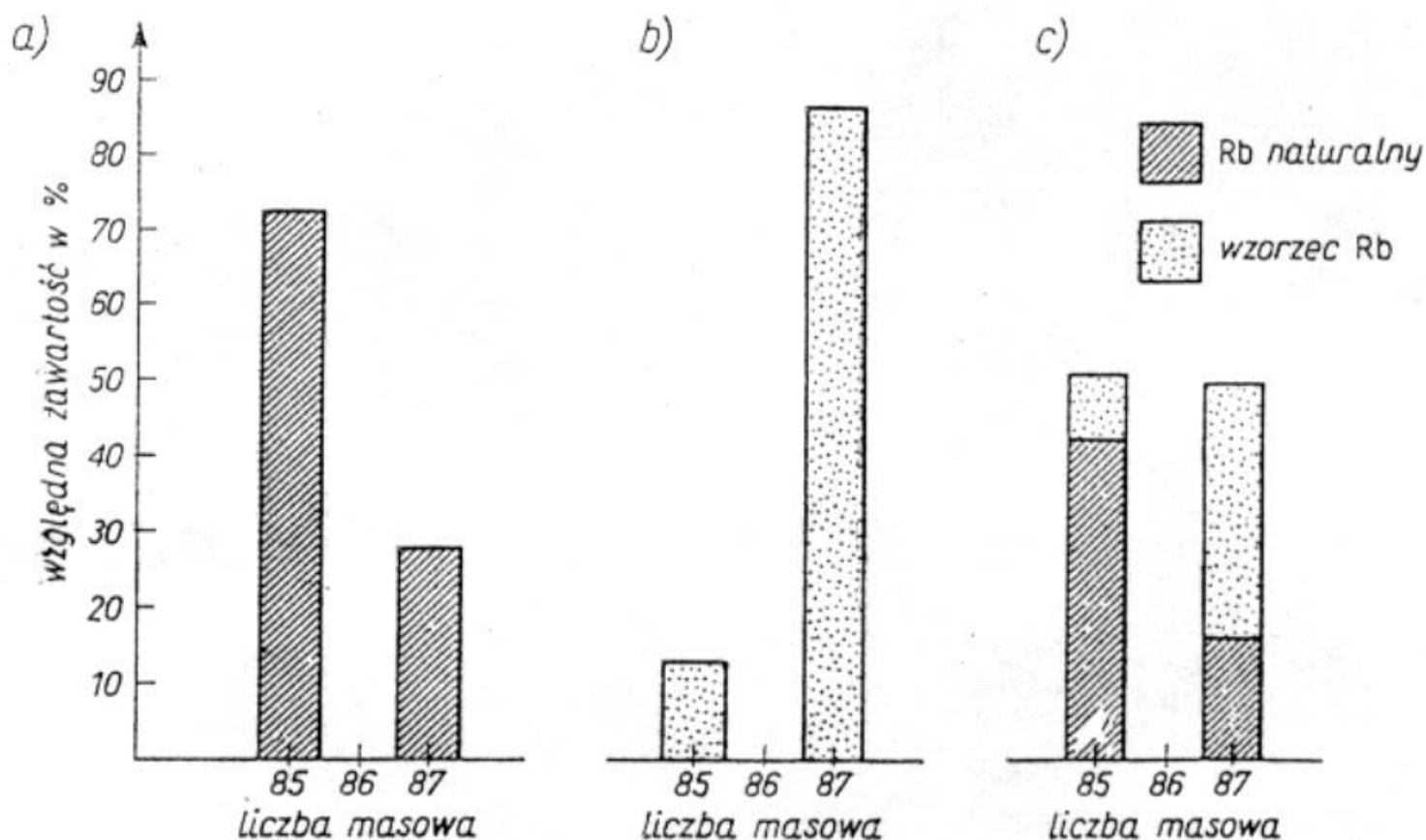
Ryc28. Skład izotopowy węgla w różnych składnikach: 1 – pektyny, 2 – proteiny, 3 – hemiceluloza, 4 – węglowodany ogółem, 5 – substancja organiczna ogółem, 6 – celuloza, 7 – lignina, 8 – lipidy rozpuszczalne w CHCl_3 .



Tab34. Kombinacje izotopowe najintensywniejszych wiązek jonowych uzyskiwanych w procesie jonizacji CO₂ i SO₂ elektronami.

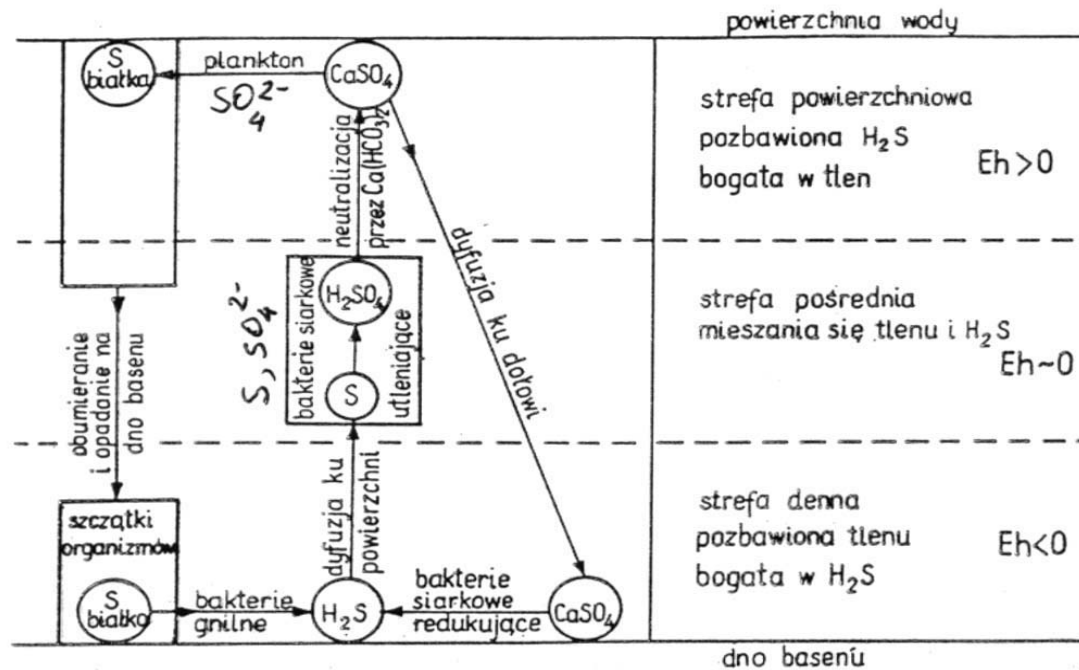
Jon	Liczba masowa	Kombinacje izotopowe	Jon	Liczba masowa	Kombinacje izotopowe
CO ₂ ⁺	44	¹² C ¹⁶ O ₂ ⁺	SO ₂ ⁺	64	³² S ¹⁶ O ₂ ⁺
	45	¹³ C ¹⁶ O ₂ ⁺ i ¹² C ¹⁸ O ¹⁷ O ⁺		65	³² S ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺
	46	¹² C ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺		66	³⁴ S ¹⁶ O ₂ ⁺ i ³² S ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺
CO ⁺	28	¹² C ¹⁶ O ⁺		67	³⁴ S ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺
	29	¹² C ¹⁸ O ⁺ i ¹² C ¹⁷ O ⁺		68	³⁴ S ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺
	30	¹² C ¹⁶ O ⁺	SO ⁺	48	³² S ¹⁶ O ⁺
				49	³² S ¹⁷ O ⁺
				50	³⁴ S ¹⁷ O ⁺ i ³² S ¹⁸ O ⁺
				51	³⁴ S ¹⁷ O ⁺
				52	³⁴ S ¹⁸ O ⁺

Ryc29. Zastosowanie metody rozcieńczenia izotopowego do wyznaczania zawartości rubidu; a) widmo mas rubidu naturalnego $[\text{}^{85}\text{Rb}/\text{}^{87}\text{Rb}]_p = 2,591$; b) widmo mas wzorca rubidowego $[\text{}^{85}\text{Rb}/\text{}^{87}\text{Rb}]_{wz} = 0,113$; c) widmo mas mieszaniny rubidu naturalnego i wzorca $[\text{}^{85}\text{Rb}/\text{}^{87}\text{Rb}]_m = 1$.



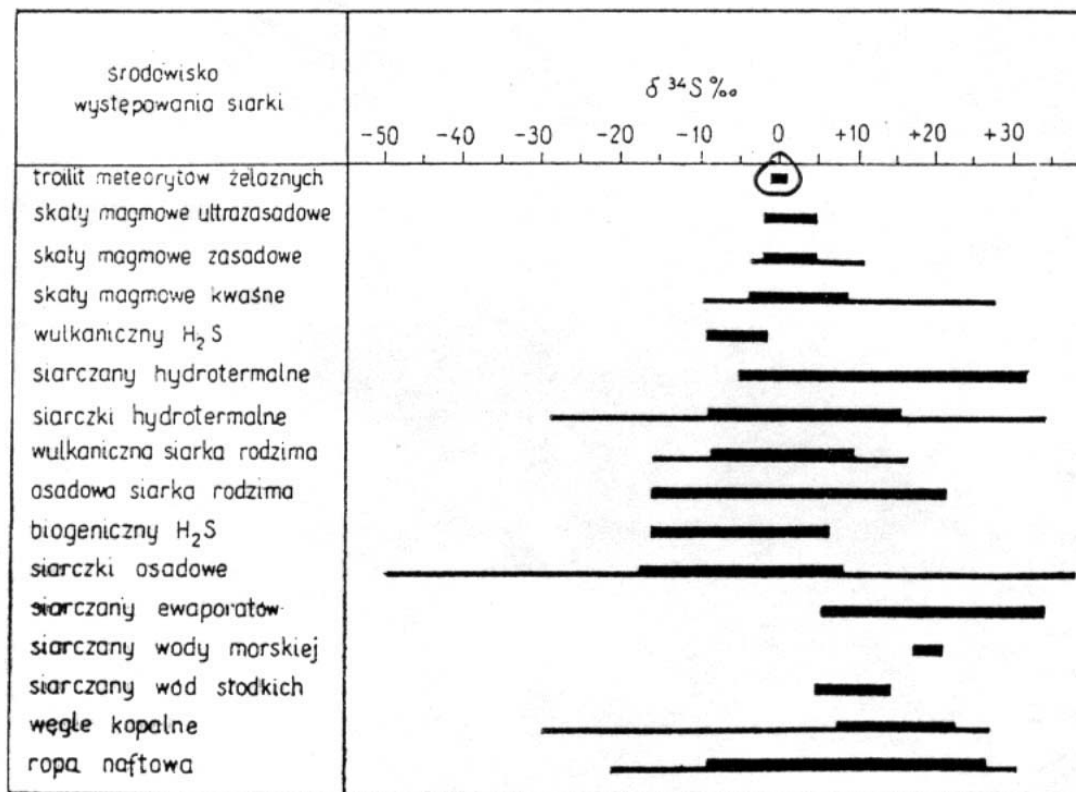
SIARKA

Ryc30. Biogeochemiczny obieg siarki w hydrosferze.

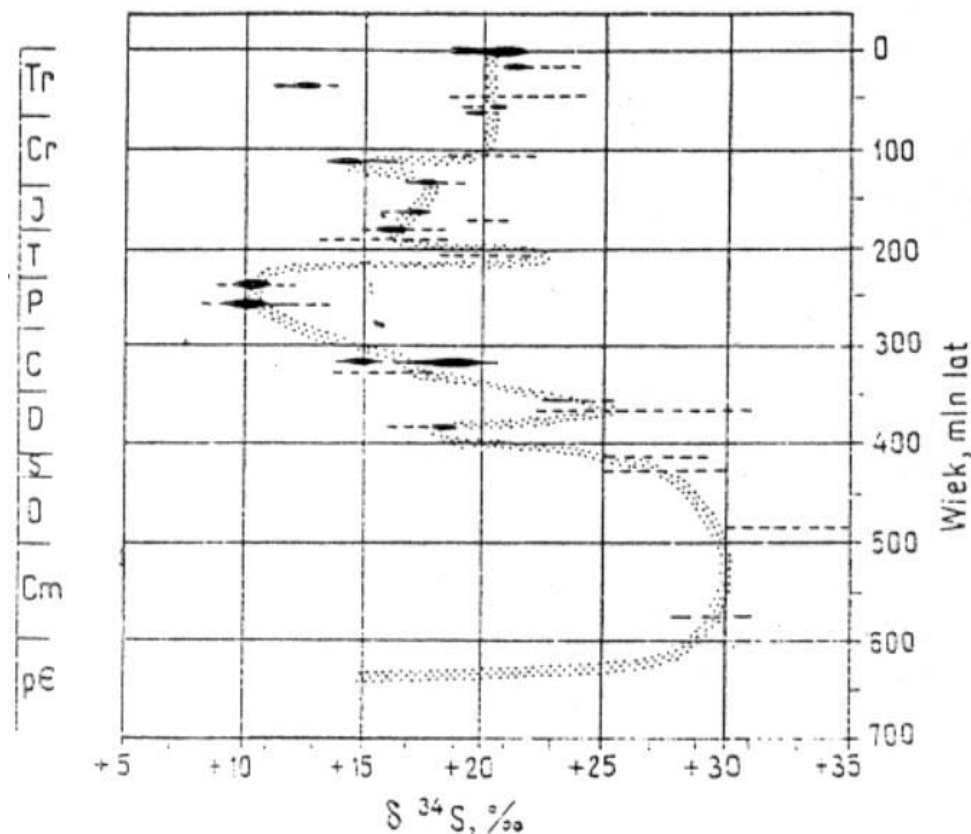


Wzorzec: troilit z meteorytu mealicznego, Canyon Diablo, $^{32}S/^{34}S = 22,20$

Ryc31. Zmienność stosunków izotopowych siarki w środowiskach naturalnych. Przy znacznym rozrzucie wartości $\delta^{34}\text{S}$ wyróżniono różną grubością linii głównych i całkowity przedział zmienności $\delta^{34}\text{S}$ (według Polańskiego 1979).



Ryc32. Zmienność w skali czasu stosunków izotopowych siarki w siarczanach wody morskiej: Tr – trzeciorzęd, Cr – kreda, J – jura, T – trias, P – perm, C – karbon, D – dewon, S – sylur, O – ordowik, Cm – kambr, pε – prekamb.



Ryc33. Stosunki izotopowe siarki w różnych naturalnych środowiskach w Polsce:

1 – obszar śląsko-krakowski: a – siarczki żelaza, b – siarczki ołowiu,

c – siarczki cynku;

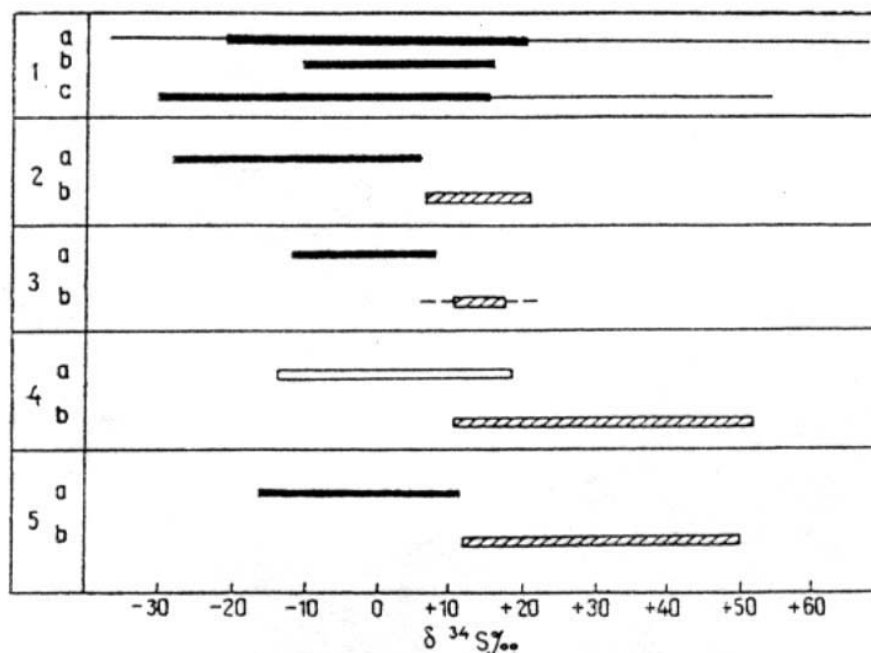
2 – Góry Świętokrzyskie: a – galenity, b – baryty;

3 – Dolny Śląsk: a – siarczki, b – baryty;

4 – złoża siarki rodzimej: a – siarka rodzima, b – siarczany;

5 – wody podziemne: a – H_2S , b – SO_4^{2-} .

Przy znacznym rozrzucie wartości $\delta^{34}\text{S}$ wyróżniono różną grubością linii głównej i całkowity przedział zmienności $\delta^{34}\text{S}$.



Tab35. Udział głównych pierwiastków oraz niektórych pobocznych w skałach osadowych (opracowano na podstawie różnych danych z literatury).

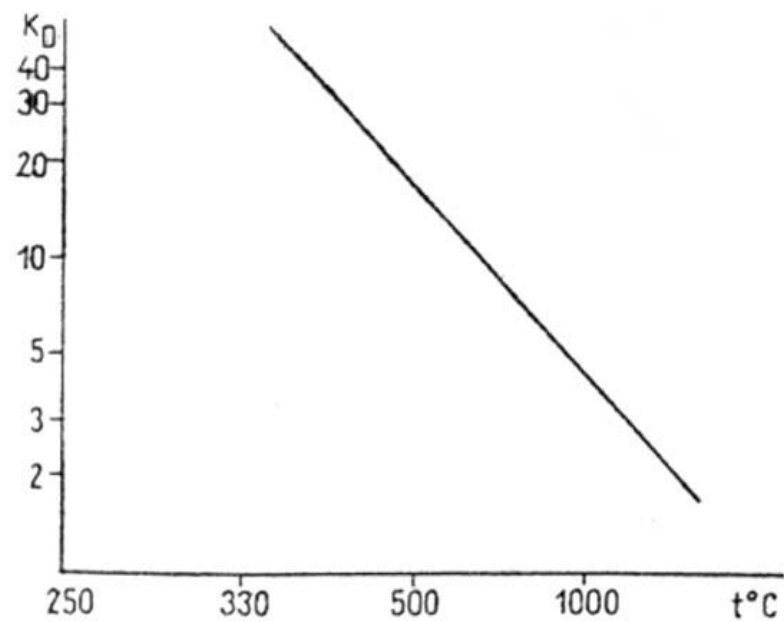
		Skały osadowe			Skały głębinowe	
Pierwia		ilaste	piaszczyste	wapniste	ilaste	wapniste
Główne (% wag.)	Si	27,3	36,8	3,4	25,0	3,2
	Al.	9,0	2,9	1,0	8,4	2,0
	Fe	4,8	2,8	0,6	6,5	0,9
	Mg	1,5	0,8	4,7	2,1	0,4
	Ca	2,0	2,7	30,2	2,9	31,2
	K	2,0	1,2	0,3	2,5	0,3
	Na	0,9	0,9	0,2	4,0	2,0
Poboczne (%)	Mn	700	200	500	5700	1000
	Ti	9000	6000	1500	4600	770
	S	2000	200	1200	1300	1300
	P	300	170	200	600	350

	Sr	350	30	610	180	2000
	Ba	630	320	90	2700	190
	Rb	150	50	20	110	10
	Zr	180	220	20	150	20
	Cl	180	10	150	2100	2100
	F	870	190	240	540	1300

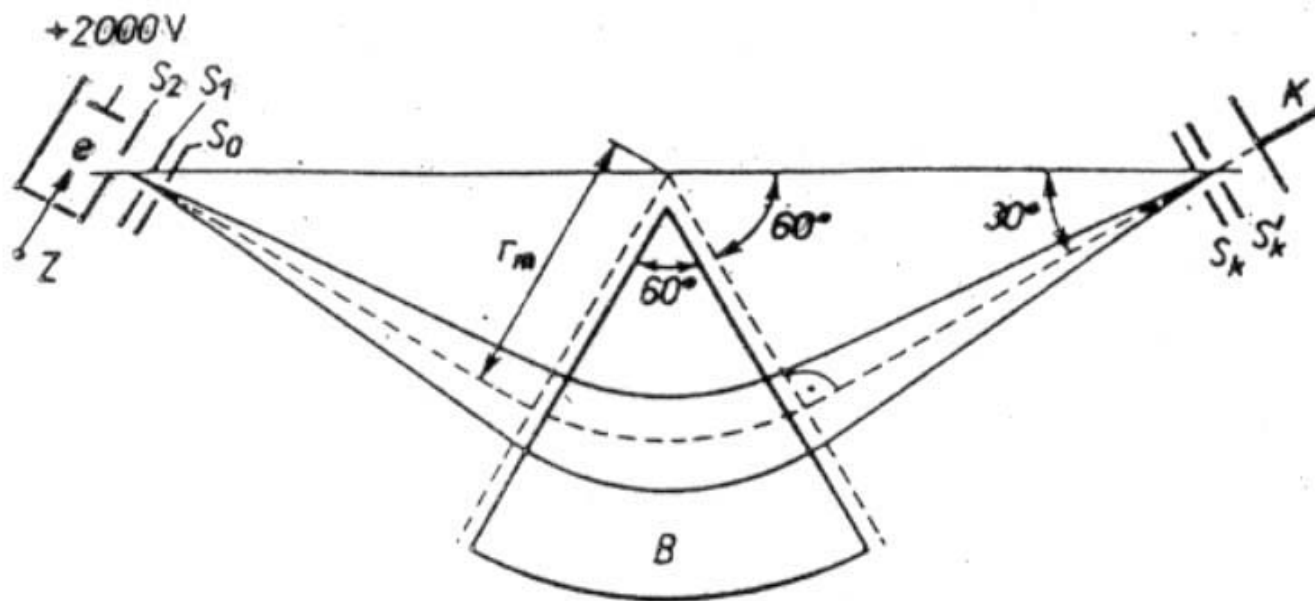
Tab36. Zawartość rzadszych pierwiastków w skałach osadowych.

Zakres zawartości ppm	Skały ilaste	Skały piaszczyste	Skały wapniste
—1000—	Ba, F, Mn		Sr
—500—	Rb, Sr, V, Zr, Zn, P, Cl	Ba, F, P, S, Zr, Mn	F, P, Mn, Cl
—100—	B, Cr, Li, Ni, Br, Ce	V	Ba
—50—	As, Co, Cu, Pb, Nb, Sc, Th, Y, La, Ga	B, Cr, Li, Rb, Sr, Zn, Cu, Y, La, Ce	B, Ni, V, Zn, Zr, Rb, Li
—10—	Ge, Tl, Sn, Be, Mo, Ta, U, W, Cs, Y, Sb	Pb, Th, Sb, As, Ni, U, Be, Sc, W, Co, Ga, Tl, Ge, Cl, Br, Yb	As, Cu, Pb, Th, U, Sc, Cr, Co, Ga, Br, Y, La, Ce
—1—	Se, Cd, Ag, Ta, Bi, Hg	Bi, Sn, Ag, Cs, Mo	Sb, Be, Ag, Cs, Nb, Mo, Tl, Ge, Yb, W
—0,1—			
poniżej 0,1	Re, Au	Cd, Au, Hg, Re, Nb, Ta, Se	Cd, Au, Hg, Re, Se, Ta

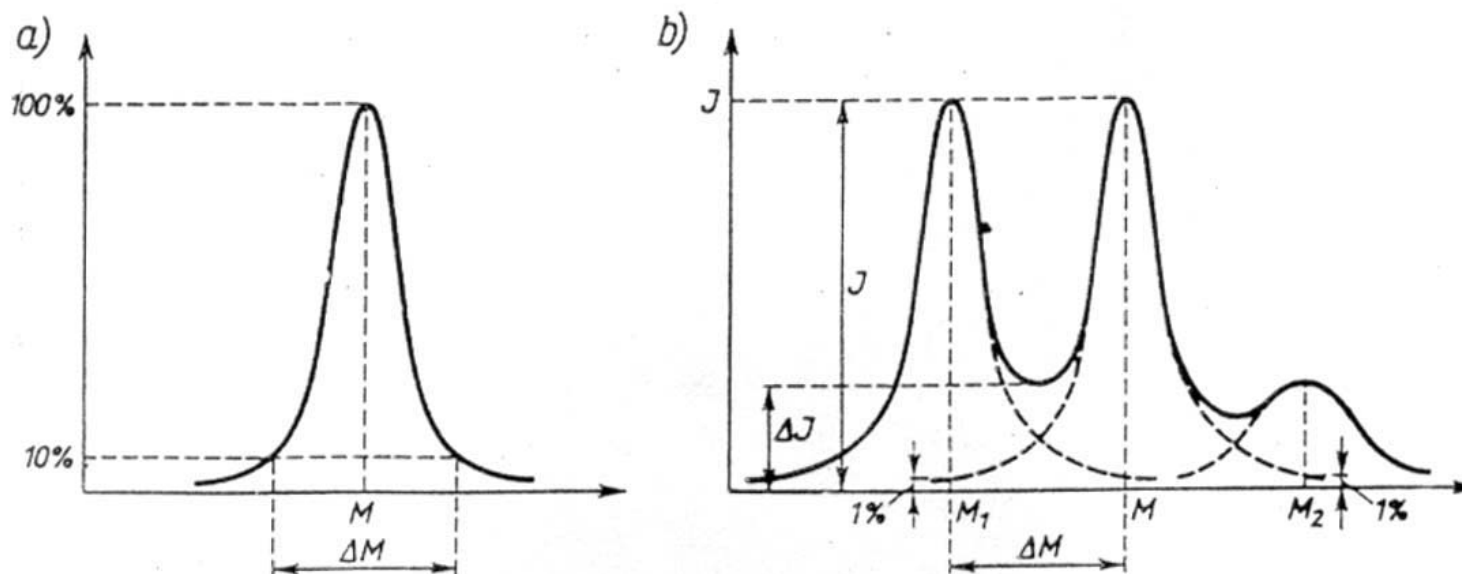
Ryc34. Geotermometr Mn – Mg dla pary minerałów: piroksen – granat.



Ryc35. Spektrometr mas z 60 – stopniowym polem magnetycznym ogniskujący kierunkowo w płaszczyźnie prostopadłej do pola magnetycznego (płaszczyzna rysunku); Z – źródło jonów na potencjale dodatnim, e – wiązka elektronów jonizujących gaz, $S_0, S_1, S_2 \dots$ - szczeliny tworzące układ optyczny dla źródła jonów (S_0 - szczelina wejściowa spektrometru na potencjale Ziemi), S_k – szczelina kolektora, S_k' – szczelina antydynatronowa na potencjale ujemnym.



Ryc36. a) pojedyncza linia – określenie zdolności rozdzielczej spektrometru na podstawie spadku natężenia $R = M/\Delta M$, b) dwie linie mas M i M_1 o równych natężeniach i słabsza linia M_2 – zdolność rozdzielcza określona na podstawie wysokości wierzchołków I i najmniejszej wysokości ΔI .



Ryc37. Kształt wytworzonej w źródle wiązki jonowej oraz zasada działania spektrometru mas z sektorowym polem magnetycznym; J – wiązka jonowa, e – wiązka elektronów, S_1 , S_2 – szczeliny dla przejścia elektronów, 1 – komora jonizacyjna, 6 – elektroda ogniskująca, 7, 9 – elektrody kolimujące, m_1 , m_2 , m_3 – masy jonów ($m_1 < m_2 < m_3$), M – magnes, K – kolektor.

