

HİD481 İzotop Hidrolojisi

3. Hafta İzotopik Ayırışma

Prof.Dr. C. Serdar BAYARI, Jeoloji Mühendisliği Bölümü Hidrojeoloji Anabilim Dalı



Kaynak kitap: Clark & Fritz, Environmental Isotopes in Hydrology



İzotop Ayırışması ya da İzotopik ayırışma (Isotope/Isotopic fractionation)

Friedman, 1953'te yağıştaki $^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O}$ ve $^2\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O}$ konsantrasyonlarındaki değişimin birbirleri ile ilişkili olduğunu fark etmiştir.

Craig, 1961'de bu iki izotopun meteorolojik süreçlerde oldukça tahmin edilebilir bir şekilde ayrıştığını göstermiştir

Daha sonraki çalışmalar başka elementlerin izotoplarında da çeşitli süreçler sırasında ayrışma oluştuğu gözlenmiştir.

İzotop ayrışması, bir molekülün farklı izotoplardan yapılmış türlerinin kütle ve bağ enerjilerinin farklı olmasından kaynaklanır.

Sonuç, bir reaksiyonun reactant ve ürünler tarafları arasında bir izotopun diğerine göre bolluk oranının değişmesidir.

Reaktant ve ürün için izotop oranlarının oranı olan ayrışma faktörü α ile ifade edilir:

$$\text{Kütle } ^1\text{H}^1\text{H}^{16}\text{O} = 18 \text{ g/mol}$$

$$\text{Kütle } ^1\text{H}^1\text{H}^{18}\text{O} = 20 \text{ g/mol}$$

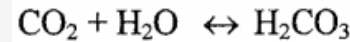
$$\alpha = \frac{R_{\text{reactant}}}{R_{\text{product}}}$$

İzotop Ayırışması

Fizikokimyasal Reaksiyon "moleküllerin kimyasal bağ enerjileri ile ilgili"		Moleküler Difüzyon "moleküllerin difüzyon hızları ile ilgili"
Dengeli (equilibrium) "İleri ve geri reaksiyon hızları dengede"	Dengesiz (non-equilibrium) (kinetic) "İleri reaksiyon hızı daha büyük"	



reaktant << >> product



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

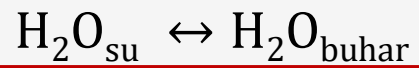
$$\alpha^{13}\text{C}_{\text{CO}_2-\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{CO}_2}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{H}_2\text{CO}_3}}$$

İzotopik ayrışma, doğal bir sistemde bir arada bulunan iki faz arasında daha ağır ve daha hafif izotopların fazlar arasında göreceli olarak ayrışması olarak tanımlanır. "Dengeli" ve "Dengesiz-kinetik" olmak üzere iki tür izotopik ayrışma süreci vardır. Dengeli ayrışmada, ileri ve geri reaksiyon hızları dengededir. Bu durumda izotoplar ileri geri hareket eder ve reaktan ve ürün taraflarındaki izotopik oranlar zamanla artık değişmediğinde denge sağlanır.

Kinetik ayrışma ileri yönlü reaksiyonla ilişkilidir ve kinetik ayrışmada izotopik denge elde edilmez.

İzotop Ayırışması ya da İzotopik ayırışma (Isotope/Isotopic fractionation)

Reaksiyon
Reaktant < > Ürün



Ayırışma Faktörü, $\alpha = \frac{R_{\text{giren}}}{R_{\text{çıkan}}}$

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



İzotopik Ayırışma, Zenginleşme, Ayrılma Faktörleri

İzotopik Ayırışma (fractionation) Faktörü, α

$$\alpha_{18O_{su-buhar}} = \frac{(18O/16O)_{su}}{(18O/16O)_{buhar}}$$

İzotopik Zenginleşme (enrichment) Faktörü, ε

$$\varepsilon_{18O_{su-buhar}} = \left(\frac{(18O/16O)_{su}}{(18O/16O)_{buhar}} - 1 \right) 1000$$

$$\varepsilon_{x-y} = \left(\frac{R_x}{R_y} - 1 \right) 10^3 = (\alpha - 1) 10^3$$

İzotopik Ayrılma (separation), Δ

$$\Delta_{x-y} = \delta_x - \delta_y$$

$$\Delta_{18O_{su-buhar}} = \delta_{18O_{su}} - \delta_{18O_{buhar}}$$



İzotopik Ayırışma, Zenginleşme, Ayrılma: örnek hesaplama

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{su}} = 0.00 \text{ ‰ SMOW} \quad \delta^{18}\text{O}_{\text{buhar}} = -9.30 \text{ ‰ SMOW}$$

$$\Delta^{18}\text{O}_{\text{su-buhar}} = \delta^{18}\text{O}_{\text{su}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{buhar}} = 9.30 \text{ ‰ SMOW}$$

$$\alpha^{18}\text{O}_{\text{su-buhar}} = \frac{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{su}}}{\left(\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}\right)_{\text{buhar}}} = \frac{1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{su}}}{1000 + \delta^{18}\text{O}_{\text{buhar}}} = 1.0093$$

$$\varepsilon^{18}\text{O}_{\text{su-buhar}} = \left(\frac{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{su}}}{(^{18}\text{O}/^{16}\text{O})_{\text{buhar}}} - 1 \right) 1000 = 9.30 \text{ ‰}$$

$$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{\text{su-buhar}} = 9.257 \text{ ‰}$$



İzotopik Ayırışma, Zenginleşme, Ayrılma Faktörü Değerleri ($\epsilon_{X-Y} \sim 10^3 \ln \alpha_{X-Y} \sim \Delta_{X-Y}$)

Tablolarda ayırışma faktörünün 10^3 ile çarpılan α 'nın doğal logaritması olarak ($10^3 \ln \alpha$) ifade edilmesinin nedeni α ve mutlak sıcaklık (T) arasındaki korelasyonun aşağıdaki gibi bir denklemle temsil edilmesidir:
 $10^3 \ln \alpha = aT^{-2} + bT^{-1} + c$

Çoğu izotop reaksiyonu için α genellikle 1'e yakın olduğundan, $\ln \alpha$ da 0'a çok yakındır ve bu nedenle değerler 1000 ile çarpılır. Bu durum izotop içeriğine ait δ değerinin de 1000 ile çarpılarak ifade edilmesine (‰) benzemektedir. Burada ‰ binde anlamındadır, permil yazılır pörmil okunur.

İzotop ayırışması için kullanılan Δ , ϵ ve $10^3 \ln \alpha$ ifadelerini birbirinin yerine kullanılabilirse de bunların yaklaşık olarak bir birine eşit değerler oldukları unutulmamalıdır:

$$\epsilon_{X-Y} \sim 10^3 \ln \alpha_{X-Y} \sim \Delta_{X-Y}$$

Bu ifadeler, izotopik ayırışma küçük olduğunda ve örneğin ölçülen izotop içeriği ölçüm sandardının izotop içeriğine yakın olduğunda kullanışlıdır. Ancak ayırışma büyük olduğunda Δ , ϵ ve $10^3 \ln \alpha$ değerleri arasında önemli farklar oluşabilir.

δ_X ‰	δ_Y ‰	α_{X-Y}	Δ_{X-Y} ‰	ϵ_{X-Y} ‰	$10^3 \ln \alpha_{X-Y}$ ‰	Discrepancy ‰
0	0	1.00000	0	0.00	0.00	0.00
10	-10	1.02020	20	20.20	20.00	0.05
20	-20	1.04042	40	40.82	40.00	0.82
30	-30	1.06186	60	61.86	60.00	1.86
0	-20	1.02041	20	20.41	20.20	0.41
0	-40	1.04167	40	41.67	40.82	1.67
0	-60	1.06383	60	63.83	61.88	3.83
-20	-40	1.02083	20	20.83	20.62	0.83
-40	-60	1.02128	20	21.28	21.05	1.28
-60	-80	1.02174	20	21.74	21.50	1.74



İzotopik Ayırışma Üzerinde Sıcaklık Etkisi (Faz değişimindeki sıçramaya dikkat !)

İzotopik ayırışma miktarı sıcaklıkla ters orantılı olarak değişmektedir. Düşük sıcaklıklarda ayırışma daha büyüktür.

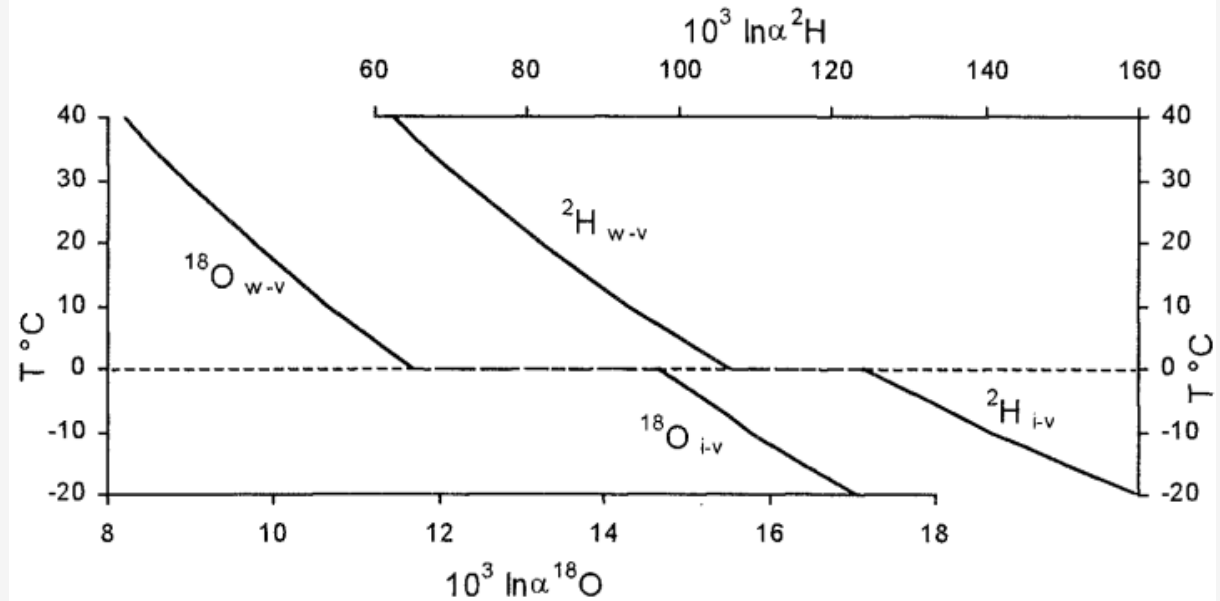
Örneğin, su ve buhar arasındaki ($10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{w-v}$ olarak ifade edilen) ^{18}O ayırışması

0 °C'de 11.6 ‰ iken 100 °C'de 5.0 ‰ e iner. Döteryum için bu değerler sırasıyla 106 ‰ ve 27 ‰'dir. Ayırışma faktörleri aşağıdaki Tablo'da verilmektedir.

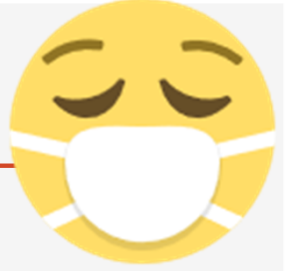
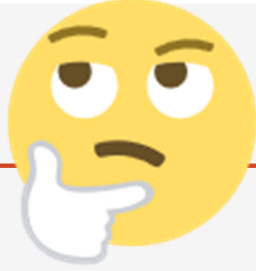
<i>Water -vapour¹</i>		
<i>T°C</i>	$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{w-v}$	$10^3 \ln \alpha^2\text{H}_{w-v}$
-10	12.8	122
0	11.6	106
5	11.1	100
10	10.6	93
15	10.2	87
20	9.7	82
25	9.3	76
30	8.9	71
40	8.2	62
50	7.5	55
75	6.1	39
100	5.0	27

<i>Ice-vapour</i>		
<i>T°C</i>	$10^3 \ln \alpha^{18}\text{O}_{i-v}$	$10^3 \ln \alpha^2\text{H}_{i-v}$
0 ⁴	14.7	126
0 ⁵	14.4	127

^{18}O ve ^2H İçin Farklı Sıcaklıklarda Su-buhar (Water-vapor) Ve Buz-buhar (Ice-vapor) Fazları Arasında İzotopik Denge Durumundaki Ayırışma Faktörü Değerleri



Sorular?



- İzotopik ayrışma nedir ?
- İzotopik ayrışma neden olur?
- Dengeli ve kinetik izotopik ayrışma arasında ne fark vardır?
- İzotopik ayrışma faktörü nedir?
- İzotopik zenginleşme faktörü nedir?
- İzotopik ayrılma faktörü nedir?
- Bunlar arasında nasıl bir sayısal ilişki vardır?
- İzotopik ayrışma üzerinde sıcaklık nasıl etkilidir?
- Su-buhar, buz-buhar fazları arası izotopik ayrışma sıcaklıktan nasıl etkilenir?
- Faz geçişinde izotopik ayrışma faktörünün değeri nasıl değişir?

