



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ: ΜΕΤΑΛΛΕΥΤΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ

ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ ΣΤΗΝ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

ΤΟΥ

Γιαννιώτη Νικόλαου

Τριμελής επιτροπή:

κ. Τριανταφυλλίδης Σταύρος (Επιβλέπων Καθηγητής)

κ. Χατζηθεοδορίδης Ηλίας

κ. Περράκη Μαρία

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2021

Περιεχόμενα

Περίληψη.....4

Abstract.....4

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορική αναδρομή ισοτόπων.....5

1.2 Ορισμοί και γενικές έννοιες χημείας ισοτόπων.....6

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΣΤΑΘΕΡΑ ΚΑΙ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΑ ΙΣΟΤΟΠΑ

2.1 Ορισμοί και βασικές ιδιότητες.....10

2.2 Διαφορές σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων.....15

2.3 Συμπεριφορά σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων.....16

2.3.1 Κλασμάτωση (fractionation) των σταθερών ισοτόπων.....16

2.3.2 Πυρηνική σύντηξη ραδιενεργών ισοτόπων (Nuclear Fusion).....20

2.3.3 Πυρηνική σχάση ραδιενεργών ισοτόπων (Nuclear Fission).....22

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ

3.1 Γενικά.....24

3.2 Τεχνικές σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων.....25

3.2.1 TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry).....25

3.2.2 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry).....28

3.2.3 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).....30

3.2.4 IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry).....33

3.2.5 LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry).....35

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΙΣΟΤΟΠΑ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

4.1	Σημαντικότητα γεωεπιστημών (Κοιτασματολογίας).....	37
4.2	Εφαρμογές ισοτόπων στις γεωεπιστήμες.....	38
4.2.1	Ραδιενεργά ισότοπα.....	39
4.2.1.1	Ανάλυση φυσικής ακτινοβολίας.....	39
4.2.1.2	Ανάλυση με βάση την ακτινοβολία γάμμα.....	40
4.2.1.3	Ανάλυση με βάση τα νετρόνια.....	40
4.2.1.4	Εφαρμογή ως ραδιενεργοί ιχνηλάτες.....	41
4.2.2	Σταθερά ισότοπα.....	42

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ

5.1	Υδρογόνο (H).....	45
5.2	Οξυγόνο (O).....	51
5.3	Άνθρακας (C).....	55
5.4	Μαγνήσιο (Mg).....	59
5.5	Ασβέστιο (Ca).....	62
5.6	Σίδηρος (Fe).....	63

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΑΝΑΛΥΣΗ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ

6.1	Όσμιο (Os).....	66
6.2	Μόλυβδος (Pb).....	68
6.3	Ουράνιο (U).....	76
6.4	Θόριο (Th).....	77
6.5	Στρόντιο (Sr).....	80
6.6	Κάλιο (K).....	82

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ- ΝΕΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΦΑΡΜΟΦΗΣ	
ΙΣΟΤΟΠΩΝ.....	87
Βιβλιογραφία.....	93
Δικτυογραφία.....	93
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α.....	103
1. Κατάλογος εικόνων.....	103
2. Κατάλογος πινάκων.....	104

Περίληψη

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως σκοπό να δώσει πληροφορίες στον αναγνώστη πάνω στις εφαρμογές των σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων στις γεωεπιστήμες και πιο συγκεκριμένα στην Κοιτασματολογία. Πέρα από την ανάλυση των γενικών χαρακτηριστικών και ιδιοτήτων των ισοτόπων, στην παρούσα εργασία γίνεται αναφορά σε συγκεκριμένα ισότοπα και στην χρήση τους στις γεωεπιστήμες. Τονίζεται η σημαντικότητα της Κοιτασματολογίας στο να διατηρηθεί το υψηλό βιοτικό επίπεδο που απολαμβάνει ένα αρκετά μεγάλο μέρος του πληθυσμού της Γης. Εν κατακλείδι, γίνεται αναφορά σε μελλοντικές τάσεις και νέα δεδομένα στην εφαρμογή των ισοτόπων στις γεωεπιστήμες.

Abstract

This dissertation aims to provide the reader with information on the application of stable and radioactive isotopes in geosciences and in particular in Economic Geology. In addition to the analysis of the general characteristics and properties of isotopes, in the present work specific isotopes are examined and their utilization in geosciences. The importance of Economic Geology is emphasized in maintaining the high standard of living enjoyed by a large part of the Earth's population. Finally, reference is made to future trends and new data in the application of isotopes in geosciences.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ιστορική αναδρομή ισοτόπων

Η ανακάλυψη των ισοτόπων γίνεται καλύτερα κατανοητή στο πλαίσιο της θεαματικής προόδου στη φυσική και τη χημεία που εμφανίστηκε τα τελευταία 200 χρόνια. Γύρω στο 1800, 39 στοιχεία είχαν αναγνωρισθεί και η ανακάλυψη νέων στοιχείων αναπτυσσόταν ταχέως. Εκείνη την περίοδο ο χημικός John Dalton αναβίωσε την αρχαία ιδέα του atom, μια λέξη που προέρχεται από το ελληνικό "atomos", που κυριολεκτικά σημαίνει "αδιαίρετο".

Σύμφωνα με τη θεωρία του Dalton, όλη η ύλη αποτελείται από άτομα που είναι αμετάβλητα και τα οποία δεν μπορούν να υποδιαιρεθούν περαιτέρω. Επιπλέον, ο Dalton υποστήριξε ότι όλα τα άτομα ενός δεδομένου στοιχείου είναι πανομοιότυπα από κάθε άποψη, συμπεριλαμβανομένης της μάζας, αλλά και ότι, άτομα διαφορετικών στοιχείων έχουν διαφορετικές μάζες. Ακόμα και σήμερα, η ατομική θεωρία του Dalton θα γίνει αποδεκτή από έναν απλό αναγνώστη, όμως μεταγενέστερες μελέτες έδειξαν ότι είναι λανθασμένη σε αρκετά σημεία της. Ωστόσο, η ιδέα του Dalton για το άτομο ήταν μια μεγάλη πρόοδος και η θεωρία του έθεσε τις βάσεις για πολλές άλλες σημαντικές ανακαλύψεις.

Μέχρι το 1870, περίπου 65 στοιχεία είχαν εντοπιστεί. Εκείνο το έτος, ο Mendeleev κωδικοποίησε μεγάλο μέρος των διαθέσιμων γνώσεων επί της επιστήμης της χημείας στον "περιοδικό του πίνακα" (που ουσιαστικά απεικονίζει τις σχέσεις μεταξύ των χημικών ιδιοτήτων των στοιχείων και των ατομικών τους βαρών). Οι παρατηρήσεις του Mendeleev οδήγησαν άμεσα στην ανακάλυψη πολλών "νέων" στοιχείων όπως για παράδειγμα, [Sc (Σκάνδιο), Ga (Γάλλιο) και Ge (Γερμάνιο)] που γέμισαν κενές θέσεις στον πίνακα του και επιβεβαίωσαν τις προβλέψεις του για τις χημικές τους ιδιότητες και τα ατομικά τους βάρη. Εν συνεχεία, τα στοιχεία Ne (Νέον), Kr (Κρυπτό) και Xe (Ξένο) ανιχνεύθηκαν στον αέρα το 1898. Ωστόσο, εμφανίστηκαν ορισμένα νέα προβλήματα που δεν μπορούσαν να εξηγηθούν. Ένα από αυτά αφορούσε τις ίδιες τις ατομικές μάζες. Προσεκτικές μετρήσεις έδειξαν ότι τα ατομικά βάρη των στοιχείων δεν αυξάνονταν πάντα με τον ατομικό αριθμό και επομένως με τη θέση στον περιοδικό πίνακα.

Επιπλέον, ο T. W. Richards επιβεβαίωσε ότι τα ατομικά βάρη των στοιχείων δεν είναι απλά ακέραια πολλαπλάσια της μάζας του υδρογόνου. Ακόμα η ανακάλυψη του Richards ότι δείγματα μόλυβδου από διαφορετικές περιοχές είχαν διαφορετικά ατομικά βάρη ήρθε να εντείνει τον προβληματισμό. Το σημαντικότερο πρόβλημα ήταν η ανακάλυψη της ακτινοβολίας, μια οντότητα που δεν μπορεί να φανεί, ακουστεί ή αισθανθεί.

Αυτή η πρόοδος περιλάμβανε την ανακάλυψη των «ακτίνων X» από τον Roentgen το 1895 και την ανακάλυψη των «ακτίνων καθόδου» από τον J. J. Thomson το 1897. Το 1914, ο Frederick Soddy πρότεινε μια λύση στα παραπάνω προβλήματα υποστηρίζοντας ότι στη θέση που καταλαμβάνεται από ένα συγκεκριμένο στοιχείο στον περιοδικό πίνακα μπορούν να φιλοξενηθούν περισσότερα από ένα είδη ατόμων. Ο Soddy επινόησε τον όρο "Ισότοπα" που κυριολεκτικά σημαίνει "ίδιο μέρος" για αυτά τα άτομα. Τότε χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ο όρος "Ισότοπα".

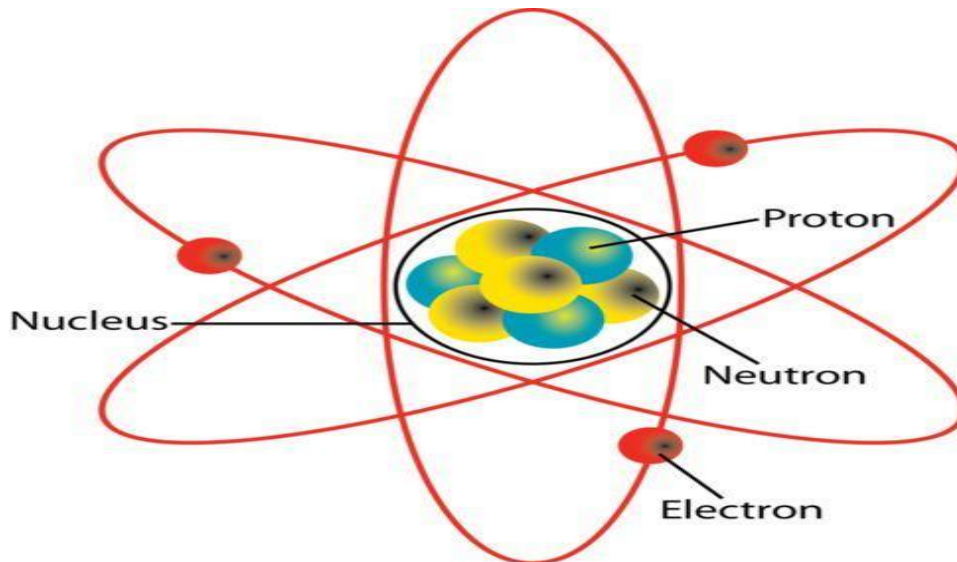
Προς το παρόν, είναι γνωστά περισσότερα από 2500 διαφορετικά νουκλεΐδια, αλλά ταυτόχρονα αυτά προέρχονται από περίπου 110 διαφορετικά χημικά στοιχεία. Η αφθονία των νουκλεϊδίων κρατούν το κλειδί για την προέλευση της ύλης, την ηλικία του σύμπαντος, την πηγή της ηλιακής ενέργειας και την προέλευση και ηλικία της Γης. Όπως μπορούμε να αντιληφθούμε τα νουκλεΐδια άρα και κατ' επέκταση τα ισότοπα έχουν σημαντική εφαρμογή στις γεωεπιστήμες. Στην συνέχεια της παρούσας διπλωματικής θα αναφερθούμε εκτεταμένα στα ισότοπα και τις γεωεπιστήμες [Criss, 1999].

1.2 Ορισμοί και γενικές έννοιες χημείας ισοτόπων

Παραπάνω δόθηκε μια μικρή ιστορική αναδρομή στο πως έφτασαν οι επιστήμονες στην ανακάλυψη των ισοτόπων. Καλό είναι για την καλύτερη κατανόηση του τι ακριβώς είναι τα ισότοπα να δώσουμε κάποιες παραπάνω πληροφορίες.

Άτομο είναι η μικρότερη μονάδα στην οποία η ύλη μπορεί να χωριστεί χωρίς την απελευθέρωση ηλεκτρικά φορτισμένων σωματιδίων. Είναι επίσης η μικρότερη μονάδα ύλης που έχει τις χαρακτηριστικές ιδιότητες ενός χημικού στοιχείου (Εικόνα 1).

Ως εκ τούτου, το άτομο είναι το βασικό δομικό στοιχείο της χημείας. Το μεγαλύτερο μέρος του ατόμου είναι κενό. Το υπόλοιπο αποτελείται από έναν θετικά φορτισμένο πυρήνα πρωτονίων και νετρονίων που περιβάλλεται από ένα νέφος αρνητικά φορτισμένων ηλεκτρονίων [McGrayne, 2008].



Εικόνα 1: Η δομή του ατόμου (www.energywavetheory.com, 19/03/2021).

Ο πυρήνας ενός ατόμου έχει την δική του δομή. Αποτελείται από δύο διαφορετικά είδη σωματιδίων, τα πρωτόνια και τα νετρόνια. Μια σημαντική ιδιότητα τού πυρήνα είναι το ηλεκτρικό του φορτίο. Ο πυρήνας έχει θετικό φορτίο και αυτό οφείλεται στα πρωτόνια του. Η τιμή του θετικού φορτίου ενός πυρήνα είναι δυνατόν να βρεθεί μέσω διαφόρων πειραμάτων που δίνουν το πυρηνικό φορτίο. Μέσω αυτών των πειραμάτων οι ερευνητές ανακάλυψαν ότι κάθε στοιχείο έχει ένα μοναδικό πυρηνικό φορτίο, το οποίο είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μέτρου του φορτίου του ηλεκτρονίου. Αυτός ο ακέραιος αριθμός, ο οποίος είναι χαρακτηριστικός για κάθε στοιχείο, ονομάζεται ατομικός αριθμός (Z) (Θα αναφερθούμε στην συνέχεια περαιτέρω σ' αυτόν).

Σ' αυτό το σημείο θα αναφερθούμε με λίγες λεπτομέρειες παραπάνω στα σωματίδια που απαρτίζουν το άτομο, τα πρωτόνια, τα νετρόνια και τα ηλεκτρόνια. Το 1911, ο Rutherford ανακάλυψε ότι πυρήνες υδρογόνου ή αυτά που τώρα ονομάζουμε πρωτόνια, σχηματίζονται όταν συγκρούονται σωματίδια άλφα¹ με άτομα ελαφρών στοιχείων².

¹ «Ένα σωματίδιο άλφα αποτελείται από δύο νετρόνια και δύο πρωτόνια, ισχυρά συνδεδεμένα μεταξύ τους. Η δομή του σωματιδίου άλφα είναι όμοια με αυτή του πυρήνα του ⁴He (Ήλιο)» (www.geo.auth.gr, 20/03/2021).

² Ως ελαφρά στοιχεία θεωρούνται γενικά, εκείνα με ατομικό αριθμό μικρότερο από 11. Παραδείγματος χάριν το Υδρογόνο (H), το Ήλιο (He), το Λίθιο (Li) και το Δευτέριο (²H) τα οποία δημιουργήθηκαν κατά την Μεγάλη έκρηξη (Big Bang) (Millholland, 2017).

Έτσι έχουμε ότι: **Πρωτόνιο (p)** είναι ένα πυρηνικό σωματίδιο που έχει θετικό φορτίο ίσο με αυτό του ηλεκτρονίου και μάζα πάνω από 1800 φορές μεγαλύτερη από τη μάζα του ηλεκτρονίου. Το φορτίο του είναι ίσο με $+1,60218 \times 10^{-19}$ Cb και η Μάζα του ίση με $1,67262 \times 10^{-27}$ Kg.

Το νετρόνιο ανακαλύφθηκε επίσης από πειράματα σκέδασης σωματιδίων άλφα. Όταν μεταλλικό βηρύλλιο ακτινοβολείται με ακτίνες άλφα ,παράγεται από το μέταλλο μια ισχυρά διεισδυτική ακτινοβολία. Το 1932 ο Βρετανός φυσικός James Chadwick (1891-1974), έδειξε ότι η διεισδυτική αυτή ακτινοβολία αποτελείται από ουδέτερα σωματίδια ή νετρόνια. Το **Νετρόνιο (n)** είναι ένα πυρηνικό σωματίδιο που έχει σχεδόν την ίδια μάζα με αυτή του πρωτονίου, αλλά δεν φέρει ηλεκτρικό φορτίο. Έχει Μάζα ίση με $1,67493 \times 10^{-27}$ Kg [Ebbing & Gammon, 2002].

Το **Ηλεκτρόνιο (e)** βρέθηκε από τον J.J. O Thomson το 1897, πριν από την ανακάλυψη των άλλων συστατικών του ατόμου: πρωτονίων και νετρονίων. Το ηλεκτρόνιο φέρει αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο ίσο με $-1,60218 \times 10^{-19}$ Cb και έχει Μάζα ίση με $9,10939 \times 10^{-31}$ Kg. Εκτός από τη σταθεροποίηση του ατόμου, είναι υπεύθυνο για τη σύνδεση ατόμων μαζί για το σχηματισμό *μορίων*³ [www.energywavetheory.com, 20/03/2021].

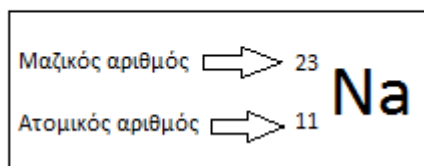
Αφού αποσαφηνίσαμε τα βασικά στοιχεία ενός ατόμου ,μπορούμε να κατανοήσουμε ότι ο ατομικός αριθμός (Z) που αναφέρθηκε παραπάνω δεν είναι κάτι άλλο από τον αριθμό των πρωτονίων του πυρήνα ενός ατόμου. Έναν πυρήνα τον χαρακτηρίζουμε με τον ατομικό αριθμό (Z) και τον μαζικό αριθμό (A) που είναι ο συνολικός αριθμός πρωτονίων και νετρονίων ενός πυρήνα. Έτσι κάθε άτομο που χαρακτηρίζεται από έναν ατομικό και έναν μαζικό αριθμό ονομάζεται **Νουκλεΐδιο**.

Για να γίνει απολύτως κατανοητό ας δώσουμε ένα παράδειγμα.

Παράδειγμα 1: Ο πυρήνας του νατρίου περιέχει 11 πρωτόνια και 12 νετρόνια. Έτσι, το φορτίο στον πυρήνα του νατρίου είναι +11 (είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μέτρου του φορτίου του ηλεκτρονίου), έχει ατομικό αριθμό (Z) ίσο με 11 (όσα τα πρωτόνια του πυρήνα) και μαζικό αριθμό (A) ίσο με 23 (το άθροισμα των πρωτονίων και των νετρονίων του πυρήνα του νατρίου).

³ Μόριο είναι το μικρότερο κομμάτι μιας καθορισμένης ουσίας (ένωσης ή στοιχείου) που μπορεί να υπάρξει ελεύθερο, διατηρώντας τις ιδιότητες της ύλης από την οποία προέρχεται (Γάκης et al., 2009).

Για το φυσικό νουκλεΐδιο του νατρίου το νουκλεϊδικό σύμβολο είναι:



Όλοι οι πυρήνες των ατόμων ενός συγκεκριμένου στοιχείου έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό, όμως οι πυρήνες μπορούν να έχουν διαφορετικούς μαζικούς αριθμούς.

Έτσι έχουμε τα **Ισότοπα**, τα οποία είναι άτομα των οποίων οι πυρήνες έχουν τον ίδιο ατομικό αριθμό, αλλά διαφορετικούς μαζικούς αριθμούς. Δηλαδή, οι πυρήνες έχουν τον ίδιο αριθμό πρωτονίων, αλλά διαφορετικούς αριθμούς νετρονίων [Ebbing & Gammon, 2002].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: ΣΤΑΘΕΡΑ ΚΑΙ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΑ ΙΣΟΤΟΠΑ

2.1 Ορισμοί και βασικές ιδιότητες

Τα ισότοπα μπορούν να χωριστούν σε δύο βασικά είδη, σταθερά και ασταθή (ραδιενεργά) (Εικόνα 2). Ο αριθμός των σταθερών ισωτόπων είναι περίπου 300, ενώ πάνω από 1200 ραδιενεργά ισότοπα έχουν ανακαλυφθεί μέχρι στιγμής (Hoefs, 2018).

Έτσι, έχουμε ότι:

Σταθερά ισότοπα είναι εκείνα τα ισότοπα που δεν υφίστανται ραδιενεργή διάσπαση⁴, οι πυρήνες τους είναι σταθεροί και οι μάζες τους παραμένουν οι ίδιες.

Ραδιενεργά ισότοπα είναι τα ισότοπα που έχουν ασταθείς πυρήνες και υφίστανται ραδιενεργή διάσπαση. Κατά την διαδικασία διάσπασης, απελευθερώνεται ενέργεια και ύλη υπό την μορφή ακτινοβολίας. Η ακτινοβολία αυτή μπορεί να είναι σε μορφή ακτινών άλφα (α), βήτα (β) και μερικές φορές γάμα (γ) [web.sahra.arizona.edu, 23/03/2021].

= Radioactive Elements
Radioactive elements have no stable isotopes.

1 H																	2 He								
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne								
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar								
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr								
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe								
55 Cs	56 Ba	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu									
87 Fr	88 Ra	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr									
																		111 Rg	112 Cn	113 Nh	114 Fl	115 Mc	116 Lv	117 Ts	118 Og

ThoughtCo.

Εικόνα 2: Περιοδικός Πίνακας Στοιχείων που παρουσιάζει τα στοιχεία με σταθερά ισότοπα (σκούρο πράσινο) και τα ραδιενεργά ισότοπα (με γαλάζιο). Αρκετά από τα σταθερά ισότοπα έχουν τουλάχιστον ένα ραδιενεργό ισότοπο (www.thoughtco.com, 29/03/2021).

⁴Η ραδιενεργή διάσπαση είναι η αυθόρμητη διάσπαση ενός ατομικού πυρήνα (ο πυρήνας χάνει ένα νετρόνιο στην διαδικασία σταθεροποίησης) με αποτέλεσμα την απελευθέρωση ενέργειας και ύλης (ραδιενέργεια) από τον πυρήνα του (www.nde-ed.org, 29/03/2021).

Ένα ισότοπο ενός δεδομένου στοιχείου διαφέρει από ένα άλλο ισότοπο του ίδιου στοιχείου από τον αριθμό των νετρονίων στον πυρήνα του. Τα περισσότερα στοιχεία στον Περιοδικό Πίνακα έχουν δύο ή περισσότερα ισότοπα (είτε σταθερά είτε ραδιενεργά) αλλά 21 στοιχεία είναι μονοϊσοτοπικά, αυτό σημαίνει ότι έχουν μόνο ένα σταθερό ισότοπο [Sharp, 2017].

Εδώ καλό είναι για να γίνουν καλύτερα κατανοητοί οι ορισμοί που αναφέραμε παραπάνω να δώσουμε ορισμένες πληροφορίες για το πώς λειτουργεί το εσωτερικό του ατόμου στα σταθερά και ραδιενεργά ισότοπα. Υπάρχουν δυνάμεις μέσα στο άτομο που εξηγούν τη συμπεριφορά των πρωτονίων, των νετρονίων και των ηλεκτρονίων. Χωρίς αυτές τις δυνάμεις, ένα άτομο δεν θα μπορούσε να διατηρήσει την συνοχή του (μεταβολές των δυνάμεων αυτών επιφέρουν και διαταραχή στην συνοχή του ατόμου). Η δύναμη που αντιτίθεται και υπερνικά τη δύναμη της απωθήσεως μεταξύ των πρωτονίων και συγκρατεί τον πυρήνα μαζί ονομάζεται "*ισχυρή δύναμη*". Η ενέργεια που σχετίζεται με την ισορροπία της ισχυρής δύναμης και της απωστικής δύναμης ονομάζεται *δεσμευτική ενέργεια*⁵.

Τα ηλεκτρόνια διατηρούνται σε τροχιά γύρω από τον πυρήνα επειδή υπάρχει ένα ηλεκτρομαγνητικό πεδίο έλξης μεταξύ του θετικού φορτίου των πρωτονίων και του αρνητικού φορτίου των ηλεκτρονίων. Σε ορισμένα άτομα, η δεσμευτική ενέργεια είναι αρκετά μεγάλη για να συγκρατεί τον πυρήνα μαζί. Ο πυρήνας αυτού του είδους ατόμου λέγεται ότι είναι σταθερός, εν αντιθέσει με τα άτομα όπου η δεσμευτική ενέργεια δεν είναι αρκετά ισχυρή ώστε να συγκρατεί τον πυρήνα μαζί και οι πυρήνες αυτών των ατόμων λέγεται ότι είναι ασταθείς [www.nde-ed.org, 27/03/2021].

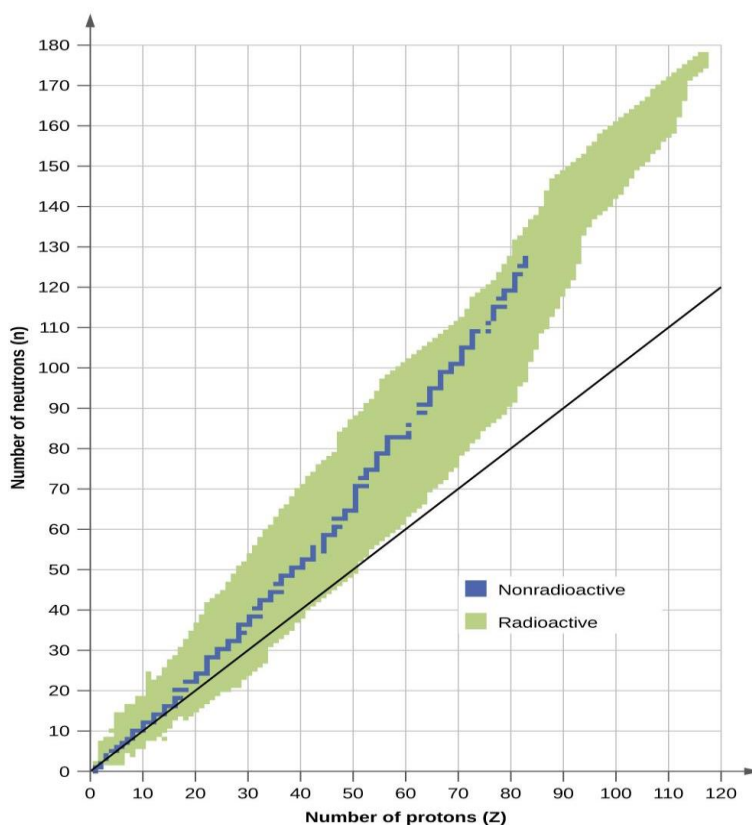
Η σταθερότητα των νουκλεϊδίων χαρακτηρίζεται από πολλούς σημαντικούς κανόνες. Εμείς θα αναφερθούμε εν συντομία στους δύο κυριότερους.

Ο πρώτος κανόνας είναι ο λεγόμενος *κανόνας της συμμετρίας*, ο οποίος δηλώνει ότι σε ένα σταθερό νουκλεϊδίο με χαμηλό ατομικό αριθμό, ο αριθμός των πρωτονίων (Z) είναι περίπου ίσος με τον αριθμό των νετρονίων (N) ή η αναλογία νετρονίων και πρωτονίων (N/Z) είναι περίπου ίση με την μονάδα. Σε σταθερούς πυρήνες με περισσότερα από 20 πρωτόνια ή νετρόνια, η αναλογία N/Z είναι πάντα μεγαλύτερη από την μονάδα, με μέγιστη τιμή περίπου 1.5 για τους βαρύτερους σταθερούς πυρήνες.

⁵ Η δεσμευτική ενέργεια είναι η ενέργεια που είναι το αποτέλεσμα της ισορροπίας ανάμεσα στην ισχυρή δύναμη και την απωστική δύναμη, και αυτή είναι η ποσότητα ενέργειας που συγκρατεί τον πυρήνα μαζί. Επίσης αυτή είναι και η ενέργεια που απαιτείται για να σπάσει έναν πυρήνα στα συστατικά του, πρωτόνια και νετρόνια (www.nde-ed.org, 27/03/2021, www.opentextbc.ca, 26/03/2021).

Για παράδειγμα, το Άζωτο (N) με μαζικό αριθμό 14 έχει επτά πρωτόνια και επτά νετρόνια. Οι βαρύτεροι σταθεροί πυρήνες, ωστόσο, έχουν όλο και περισσότερα νετρόνια από ότι πρωτόνια. Ο Σίδηρος (Fe) με μαζικό αριθμό 56 έχει 30 νετρόνια και 26 πρωτόνια, δηλαδή με αναλογία (N/Z) : 1,15. Η αναλογία αυτή όσο οι πυρήνες γίνονται βαρύτεροι πλησιάζει στο 1.5. Αυτό συμβαίνει λόγω των ηλεκτροστατικών νόμων έλξης και απώθησης του Coulomb, η ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ των θετικά φορτισμένων πρωτονίων αυξάνεται με την αύξηση του ατομικού αριθμού (Z) (στους βαρύτερους πυρήνες υπάρχουν περισσότερα πρωτόνια). Για να διατηρηθεί η σταθερότητα στους πυρήνες χρειάζεται μεγαλύτερος αριθμός νετρονίων (τα οποία είναι ηλεκτρικά ουδέτερα) αντί πρωτονίων να ενσωματωθεί στον πυρήνα, αντισταθμίζοντας έτσι με ισχυρές δυνάμεις τις ηλεκτροστατικές απωθήσεις με σκοπό να συγκρατηθεί ο πυρήνας ενωμένος.

Ένα διάγραμμα του αριθμού των νετρονίων σε σχέση με τον αριθμό των πρωτονίων για σταθερούς πυρήνες δείχνει ότι τα σταθερά ισότοπα συμπίπτουν σε μια στενή ζώνη. Αυτή η περιοχή είναι γνωστή ως "ζώνη σταθερότητας" (band of stability) (Εικόνα 3).



Εικόνα 3: Αυτό το διάγραμμα δείχνει πώς κατανομούνται τα σταθερά και ραδιενεργά στοιχεία με βάση την αναλογία νετρονίων (κάθετος άξονας) και πρωτονίων (οριζόντιος άξονας). Τα σταθερά νουκλεΐδια επισημαίνονται με μπλε χρώμα και τα ραδιενεργά νουκλεΐδια επισημαίνονται με πράσινο χρώμα. Η συμπαγής μαύρη γραμμή είναι η γραμμή όπου ο αριθμός νετρονίων είναι ίσος με τον αριθμό πρωτονίων (www.opentextbc.ca, 30/03/2021).

Ο δεύτερος κανόνας είναι ο λεγόμενος κανόνας "Oddo-Harkins", ο οποίος αναφέρει ότι τα νουκλεΐδια με ζυγό αριθμό πρωτονίων ή νετρονίων ή και τα δυο είναι πολύ πιθανό να έχουν σταθερό πυρήνα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, ο πιο συνηθισμένος από τους τέσσερις πιθανούς συνδυασμούς είναι ζυγός-ζυγός (Z-N) αριθμός και ο λιγότερο πιθανός είναι μονός-μονός (Z-N) [Hoefs, 2018].

Συνδυασμός Z-N	Αριθμός σταθερών νουκλεϊδίων
Ζυγός-Ζυγός αριθμός	160
Ζυγός-Μόνος αριθμός	50
Μόνος-Ζυγός αριθμός	56
Μόνος-Μόνος αριθμός	5

Πίνακας 1: Παρουσιάζει τον αριθμό σταθερών νουκλεϊδίων σε σχέση με το αν έχουν μονό ή ζυγό αριθμό πρωτονίων ή νετρονίων στον πυρήνα τους (Hoefs, 2018).

Τα ραδιενεργά ισότοπα μπορούν να ταξινομηθούν ως τεχνητά ή φυσικά. Τα ραδιενεργά ισότοπα έχουν την τάση να γίνουν σταθερά ισότοπα, έτσι αλλάζουν/διασπώνται συνεχώς και προσπαθούν να σταθεροποιηθούν. Κατά την ραδιενεργή διάσπαση ο πυρήνας χάνει ένα νετρόνιο (στην προσπάθεια του να σταθεροποιηθεί) με αποτέλεσμα να απελευθερώνεται ενέργεια και ύλη (ακτινοβολία). Κατά την διαδικασία αυτή ενδέχεται να μετατρέπονται σε ένα νέο στοιχείο. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται μεταστοιχείωση και είναι η αλλαγή του στοιχείου σε άλλο ως αποτέλεσμα των αλλαγών εντός του πυρήνα. Η ραδιενεργή διάσπαση και η διαδικασία μεταστοιχείωσης θα συνεχιστεί έως ότου σχηματιστεί ένα νέο στοιχείο που έχει σταθερό πυρήνα και δεν είναι ραδιενεργό [www.nde-ed.org, 29/03/2021].

Επιπλέον οι ραδιενεργές διασπάσεις και γενικότερα οι πυρηνικές αντιδράσεις, σε αντίθεση με τις συνήθεις χημικές αντιδράσεις, δεν επηρεάζονται από μεταβολές θερμοκρασίας και πίεσης (μέσα σε κάποια όρια βέβαια). Επίσης, με ελάχιστες εξαιρέσεις, δεν επηρεάζονται από τη χημική (χημικός τύπος ένωσης) και φυσική κατάσταση της ουσίας η οποία διασπάται. Η ταχύτητα της πυρηνικής δράσης εξαρτάται μόνο από τη φύση του ραδιενεργού ισότοπου (υλικού).

Ένας τρόπος για να εκφράσει κανείς την ταχύτητα με την οποία ένα ραδιενεργό ισότοπο διασπάται, άρα έμμεσα και την σχετική σταθερότητά του, είναι ο λεγόμενος χρόνος υποδιπλασιασμού ή χρόνος ημιζωής. Χρόνος υποδιπλασιασμού (ημιζωή), $t_{1/2}$, είναι ο χρόνος ο οποίος απαιτείται, ώστε να διασπαστεί η μισή από την αρχική ποσότητα του ραδιενεργού υλικού (χρόνος μέσα στον οποίο έχουν μείνει αδιάσπαστοι οι μισοί αρχικοί ραδιενεργοί πυρήνες).

Ο χρόνος υποδιπλασιασμού αποτελεί μέτρο της σταθερότητας της ραδιενεργού ουσίας, δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του $t_{1/2}$, τόσο σταθερότερο είναι το ισότοπο. Είναι φανερό ότι μετά την πάροδο χρόνου ίσου με $t_{1/2}$ έχει παραμείνει το μισό της αρχικής ποσότητας [Γάκης et al., 2009].

Έτσι για να βρούμε τον χρόνο που ψάχνουμε κάθε φορά χρησιμοποιούμε τον νόμο της ραδιενεργούς διάσπασης, ο οποίος είναι ο εξής:

$$N=N_0 e^{-\lambda t} \quad (2.1)$$

Όπου,

λ : η σταθερά διάσπασης (το ποσοστό των πυρήνων που διασπώνται στη μονάδα του χρόνου, θα έχει μονάδες = sec^{-1}) η οποία είναι χαρακτηριστική του υπό μελέτη πυρήνα και μόνο.

N : οι αδιάσπαστοι πυρήνες την χρονική στιγμή t

N_0 : οι αδιάσπαστοι πυρήνες την χρονική στιγμή $t=0$

το « \rightarrow » υπεισέρχεται γιατί ο αριθμός των ραδιενεργών πυρήνων μειώνεται όταν αυξάνει ο χρόνος.

Έτσι αν θέλουμε να βρούμε τον χρόνο υποδιπλασιασμού ($t_{1/2}$) ενός ραδιενεργού υλικού βάζουμε όπου N το $N_0/2$ και όπου t το $t_{1/2}$ και η εξίσωση (2.1) γίνεται $t_{1/2} = \ln 2/\lambda \rightarrow t_{1/2} = 0,693/\lambda$, έτσι βάζοντας την χαρακτηριστική σταθερά διάσπασης (λ) για το στοιχείο που μελετάμε θα βρούμε και τον χρόνο υποδιπλασιασμού του [www.aua.gr, 31/08/2021].

2.2 Διαφορές σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων

Όπως αναφέραμε και παραπάνω η βασική διαφορά ενός σταθερού από ένα ραδιενεργό ισότοπο είναι ότι ένα ραδιενεργό ισότοπο υφίσταται μια ραδιενεργή διάσπαση και έχει ασταθή πυρήνα εν αντιθέσει με ένα σταθερό ισότοπο που έχει σταθερό πυρήνα και δεν υφίσταται ραδιενεργή διάσπαση.

Υπάρχουν και άλλες διαφορές μεταξύ σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων στις οποίες θα αναφερθούμε εν συντομία στην παρούσα παράγραφο.

- Δεν βρίσκονται φυσικά ραδιενεργά ισότοπα σε αφθονία στην φύση, κυρίως είναι τεχνητά, εν αντιθέσει με τα σταθερά ισότοπα που βρίσκονται σε αφθονία στην φύση.
- Τα ραδιενεργά ισότοπα εκπέμπουν ραδιενέργεια, τα σταθερά ισότοπα δεν εκπέμπουν.
- Στα σταθερά ισότοπα ο μαζικός (Z) και ατομικός (A) αριθμός είναι σταθερός σε αντίθεση με τα ραδιενεργά ισότοπα που ο μαζικός και ατομικός αριθμός τους αλλάζει συνεχώς.
- Τα σταθερά ισότοπα είναι στην πλειονότητα τους ακίνδυνα για τους ανθρώπους και την φύση (εκτός των τοξικών στοιχείων), σε αντίθεση με τα ραδιενεργά ισότοπα τα οποία έχουν επιβλαβείς συνέπειες στους βιολογικούς ιστούς.
- Για τα ραδιενεργά ισότοπα χρειάζεται να παρθούν ειδικά μέτρα προφύλαξης όταν επεξεργάζονται, εν αντιθέσει με τα σταθερά ισότοπα που για την πλειονότητα τους δεν χρειάζονται ειδικά μέτρα προφύλαξης, εκτός των περιπτώσεων που έχουμε να κάνουμε με ισχυρά οξέα, εκρηκτικά ή καρκινογόνες ουσίες.
- Τα σταθερά ισότοπα έχουν κυρίως εφαρμογή σε διαδικασίες που δεν πρέπει να υπάρχει ακτινοβολία. Ενώ, τα ραδιενεργά ισότοπα βρίσκουν εφαρμογή σε διαδικασίες όπου η ραδιενέργεια είναι απαραίτητη όπως στην ανάλυση DNA και την έρευνα, διάγνωση και θεραπεία του καρκίνου [www.slideshare.net, 10/04/2021, www.pediaa.com, 10/04/2021].

2.3 Συμπεριφορά σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων

2.3.1 Κλασμάτωση (fractionation) των σταθερών ισοτόπων

Η κατανομή των ισοτόπων μεταξύ δύο ουσιών ή δύο φάσεων της ίδιας σύστασης με διαφορετικές αναλογίες ισοτόπων ονομάζεται «κλασμάτωση ισοτόπων» (Hoefs, 2018).

Η κλασμάτωση ισοτόπων συμβαίνει επειδή η ενέργεια δεσμού κάθε ισότοπου είναι ελαφρώς διαφορετική, με τα βαρύτερα ισότοπα να έχουν ισχυρότερους δεσμούς και βραδύτερους ρυθμούς αντίδρασης. Η διαφορά στην ενέργεια σύνδεσης και στους ρυθμούς αντίδρασης είναι ανάλογη με τη διαφορά μάζας μεταξύ των ισοτόπων.

Έτσι, τα ελαφρά ισότοπα είναι πιο πιθανό να εμφανίζουν ισοτοπική κλασμάτωση από ότι τα βαρέα ισότοπα. Για παράδειγμα, τα σχετικά ελαφριά ισότοπα ^{12}C και ^{13}C έχουν διαφορά μάζας 8% και υφίστανται κλασμάτωση. Αντιθέτως, τα βαριά ισότοπα ^{87}Sr και ^{86}Sr έχουν διαφορά μάζας 1,1% και δεν εμφανίζουν ανιχνεύσιμη κλασμάτωση μάζας. Τα ισότοπα που είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα στην κλασμάτωση προέρχονται από τα στοιχεία που είναι από τα πιο άφθονα στη Γη όπως H, C, N, O και S [web.sahra.arizona.edu, 11/04/2021].

Υπάρχουν δύο τύποι ισοτοπικής κλασμάτωσης, η «ισοτοπική κλασμάτωση ισορροπίας (Equilibrium fractionation)» και η «κινητική κλασμάτωση (Kinetic fractionation)».

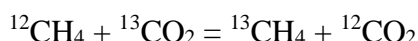
Η ισοτοπική κλασμάτωση ισορροπίας (Equilibrium fractionation) ή "αντίδραση ανταλλαγής"⁶ αποτελεί μια ειδική περίπτωση αντίδρασης χημικής ισορροπίας στην οποία πραγματοποιείται ανταλλαγή ισοτόπων, η οποία επηρεάζει τη σταθερά ισορροπίας. Σε αυτήν την περίπτωση, τα ισότοπα μπορούν να κινηθούν προς μια κατεύθυνση και μετά προς την αντίθετη κατεύθυνση αρκετές φορές, η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν οι ισοτοπικές αναλογίες δεν αλλάζουν πλέον με το χρόνο [Singh et al., 2015].

⁶ Ο όρος «ανταλλαγή ισοτόπων» χρησιμοποιείται για όλες τις καταστάσεις στις οποίες η κατανομή ισοτόπων αλλάζει μεταξύ διαφορετικών χημικών ουσιών, μεταξύ διαφορετικών φάσεων ή μεταξύ μεμονωμένων μορίων (Hoefs, 2018).

Έτσι μπορεί να γραφτεί ως εξής:



οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται σε μόρια που έχουν αντικατασταθεί πλήρως από το ελαφρύ και βαρύ ισότοπο αντίστοιχα και τα a και b αναφέρονται στους συντελεστές που είναι απαραίτητοι για την εξισορρόπηση της αντίδρασης. Ένα παράδειγμα μιας τέτοιας αντίδρασης είναι:



Ωστόσο, σε ένα πραγματικό σύστημα, θα υπάρχει μόνο μία φάση μεθανίου (CH_4) και μία φάση διοξειδίου του άνθρακα (CO_2). Είναι θερμοδυναμικά έγκυρο να θεωρήσουμε ότι τα στοιχεία $^{12}\text{CH}_4$ και $^{13}\text{CH}_4$ συνθέτουν τη φάση CH_4 [Sharp, 2017].

Για την αντίδραση (2.2) η σταθερά ισορροπίας(K) εκφράζεται ως:

$$K = (A2/A1)^a / (B2/B1)^b \quad (2.3)$$

όπου οι όροι σε παρένθεση μπορεί να είναι, για παράδειγμα, οι γραμμομοριακοί λόγοι οποιουδήποτε είδους. Για αντιδράσεις ανταλλαγής ισotόπων στη γεωχημεία, η σταθερά ισορροπίας (K) συχνά αντικαθίσταται από τον συντελεστή κλασμάτωσης α (fractionation factor α) [Hoefs, 2018].

Ο συντελεστής κλασμάτωσης α μεταξύ δύο ουσιών A και B ορίζεται ως:

$$\alpha_{A-B} = R_A/R_B \quad (2.4)$$

Η τιμή α είναι η αναλογία των ισotόπων για το ελαφρύτερο προς το βαρύτερο ισotόπο σε οποιαδήποτε από τις δύο ουσίες A και B. Ο συντελεστής κλασμάτωσης α μεταξύ οποιωνδήποτε δύο φάσεων είναι εξαιρετικά σημαντικός όσον αφορά την κατανόηση της κλασμάτωσης ισορροπίας [Sharp, 2017].

Ένα ακόμη παράδειγμα κλασμάτωσης ισορροπίας είναι η καθίζηση ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3) από το νερό (H_2O). Κατά τη διάρκεια αυτής της καθίζησης το ^{18}O εμπλουτίζεται στον ασβεστίτη με συντελεστή 2,5 τοις εκατό σε σχέση με το ελαφρύτερο, πιο κοινό ισotόπο ^{16}O . Ο συντελεστής κλασμάτωσης α εξαρτάται από τη θερμοκρασία και, κατά συνέπεια, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο προσδιορισμού της θερμοκρασίας του νερού στο οποίο λαμβάνει χώρα η καθίζηση. Αυτή είναι η βάση του λεγόμενου ισotοπικού γεωθερμόμετρου οξυγόνου [The Editors of Encyclopaedia Britannica & Hosch, 2006].

Εάν τα ισότοπα κατανέμονται τυχαία σε όλες τις πιθανές θέσεις στις χημικές ενώσεις A και B, τότε το α σχετίζεται με τη σταθερά ισορροπίας(K) ως εξής:

$$\alpha = K^{1/n} \quad (2.5)$$

όπου το n είναι ο αριθμός ατόμων που ανταλλάχθηκαν.

Για απλότητα, οι αντιδράσεις ανταλλαγής ισotόπων γράφονται έτσι ώστε να ανταλλάσσεται μόνο ένα άτομο. Σε αυτές τις περιπτώσεις, η σταθερά ισορροπίας είναι ίδια με τον παράγοντα κλασμάτωσης α .

Έχει γίνει κοινή πρακτική τα τελευταία χρόνια η αντικατάσταση του παράγοντα κλασμάτωσης α από την τιμή ϵ (ή τον παράγοντα εμπλουτισμού ισotόπων) που ορίζεται ως:

$$\epsilon = \alpha - 1 \quad (2.6)$$

αυτό συμβαίνει επειδή η τιμή ϵ x 1000 προσεγγίζει την κλασμάτωση σε μέρη ανά χίλια (permillion, ‰), παρόμοια με την τιμή δ ⁷ [Hoefs, 2018].

Στη γεωχημεία ισotόπων, είναι συνήθης πρακτική να εκφράζεται η ισotοπική σύσταση σε τιμές «δέλτα» (δ). Για δύο ενώσεις «A» και «B» των οποίων οι ισotοπικές συστάσεις έχουν μετρηθεί στο εργαστήριο έχουμε:

$$\delta_A = (R_A/R_{St} - 1) \times 10^3 (\text{‰})$$

$$\delta_B = (R_B/R_{St} - 1) \times 10^3 (\text{‰})$$

όπου R_A και R_B είναι οι αντίστοιχες μετρήσεις αναλογίας ισotόπων για τις δύο ενώσεις και το R_{St} είναι η καθορισμένη αναλογία ισotόπου ενός τυπικού δείγματος. Για τις δύο ενώσεις A και B, οι τιμές δ και ο συντελεστής κλασμάτωσης α σχετίζονται ως εξής:

$$\delta_A - \delta_B = \Delta_{A-B} \cong 10^3 \ln \alpha_{A-B} \quad (2.7)$$

⁷ Η τιμή δ εκφράζει τη διακύμανση μιας ισotοπικής αναλογίας ενός στοιχείου R (π.χ. $\delta^{18}\text{O} = {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}$) σε σχέση με τον ισotοπικό λόγο ενός τυπικού R_{st} . Ο συμβολισμός δέλτα εκφράζεται σε ποσοστά επί τοις χιλίοις ή ανά εκατομμύριο (μέρη ανά χίλια, ‰) για άλλα στοιχεία. Ο συμβολισμός δέλτα εφευρέθηκε πρώτα για να εκφράσει με έναν βολικό και ευανάγνωστο τρόπο τη μεταβλητότητα του ισotοπικού λόγου σε πολλά φυσικά συστήματα στα οποία το εύρος κυμαίνεται από τρία έως πέντε δεκαδικά ψηφία (Pinti, 2011).

Η *κινητική κλασμάτωση (Kinetic fractionation)* συμβαίνει σε συστήματα εκτός ισοτοπικής ισορροπίας όπου οι ρυθμοί αντίδρασης προς τις δύο κατευθύνσεις δεν είναι ίδιοι. Μία αντίδραση μπορεί, στην πραγματικότητα, να είναι προς μία κατεύθυνση εάν τα προϊόντα αυτής απομονωθούν φυσικά, από τα αντιδραστήρια.

Τα ποσοστά αντίδρασης εξαρτώνται κυρίως από τις αναλογίες των μαζών των ισοτόπων. Όπως έχουμε αναφέρει και παραπάνω οι δεσμοί μεταξύ των ελαφρύτερων ισοτόπων καταστρέφονται ευκολότερα από τους δεσμούς μεταξύ των βαρέων ισοτόπων. Ως εκ τούτου, τα ελαφρύτερα ισότοπα αντιδρούν πιο εύκολα και συμπυκνώνονται στα προϊόντα και τα υπολειμματικά αντιδραστήρια εμπλουτίζονται στα βαρέα ισότοπα. Οι βιολογικές διεργασίες είναι γενικά μονόδρομες και είναι εξαιρετικά παραδείγματα αντιδράσεων "κινητικής κλασμάτωσης". Οι οργανισμοί χρησιμοποιούν κατά προτίμηση τα ελαφρύτερα ισότοπα λόγω του χαμηλότερου "κόστους" ενέργειας, με αποτέλεσμα σημαντικές κλασματώσεις μεταξύ του υποβάθρου (βαρύτερου) και του βιολογικά μεσολαβούμενου προϊόντος (ελαφρύτερο).

Το μέγεθος της κλασμάτωσης εξαρτάται από την χρησιμοποιούμενη οδό αντίδρασης και τις σχετικές ενέργειες των δεσμών που κόβονται και σχηματίζονται από την αντίδραση. Γενικά, τα βραδύτερα στάδια αντίδρασης δείχνουν μεγαλύτερη ισοτοπική κλασμάτωση από τα ταχύτερα στάδια επειδή ο οργανισμός έχει χρόνο να είναι πιο επιλεκτικός. Οι κινητικές αντιδράσεις μπορούν να οδηγήσουν σε κλασματώσεις πολύ διαφορετικές και συνήθως μεγαλύτερες από την αντίστοιχη αντίδραση ισορροπίας [wwwrcamnl.wr.usgs.gov, 05/05/2021].

Ένα παράδειγμα κινητικής κλασμάτωσης συμβαίνει κατά τη διαδικασία της φωτοσύνθεσης, ο ^{12}C (άνθρακας) το πιο κοινό ισότοπο του άνθρακα, εμπλουτίζεται περαιτέρω σε σχέση με το βαρύτερο ισότοπο, το ^{13}C . Η κυτταρίνη και η λιγνίνη στο ξύλο από τα δέντρα εμπλουτίζονται κατά έναν παράγοντα περίπου 2,5 τοις εκατό κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας. Η κλασμάτωση σε αυτήν την περίπτωση δεν είναι μια διαδικασία ισορροπίας αλλά μάλλον ένα κινητικό αποτέλεσμα: το ελαφρύτερο ισότοπο προχωρά γρηγορότερα μέσω της φωτοσυνθετικής διαδικασίας και κατά συνέπεια, εμπλουτίζεται στο φυτικό υλικό. Τέλος, οι φυσικές διεργασίες, όπως η εξάτμιση η συμπύκνωση και η θερμική διάχυση, μπορούν να οδηγήσουν σε σημαντική κλασμάτωση. Για παράδειγμα, το ^{16}O εμπλουτίζεται σε σχέση με τα βαρύτερα ισότοπα οξυγόνου στο νερό που εξατμίζεται από τη θάλασσα [The Editors of Encyclopaedia Britannica & Hosch, 2006].

2.3.2 Πυρηνική σύντηξη ραδιενεργών ισοτόπων (Nuclear Fusion)

Το 1938, ο Hans Bethe έβαλε τέλος σε αιώνες προβληματισμού όταν απέδειξε ότι η ενέργεια του Ήλιου προέρχεται από έναν κύκλο αντιδράσεων σύντηξης (fusion) που περιλαμβάνουν ελαφρούς πυρήνες όπως υδρογόνο, ήλιο, λίθιο και άνθρακα.

Η *πυρηνική σύντηξη (nuclear fusion)* είναι μια αντίδραση που συνδέει προσωρινά δύο ελαφρύτερους πυρήνες, όπου με τον όρο «ελαφρύτερος» εννοούμε ότι ο συνδυαζόμενος αριθμός νετρονίων και πρωτονίων και στους δύο πυρήνες είναι αρκετά κάτω από 60. Αυτή η αντίδραση έχει ως αποτέλεσμα τη σύντηξη των δύο αρχικών πυρήνων σε έναν ενδιάμεσο βαρύτερο πυρήνα που στη συνέχεια αποσυντίθενται σε δύο άλλους ελαφρούς πυρήνες, και οι δύο διαφορετικοί από το αρχικό ζεύγος. Τεράστια ποσά ενέργειας απελευθερώνονται με τη μορφή κινητικής ενέργειας [www.radioactivity.eu.com, 08/05/2021].

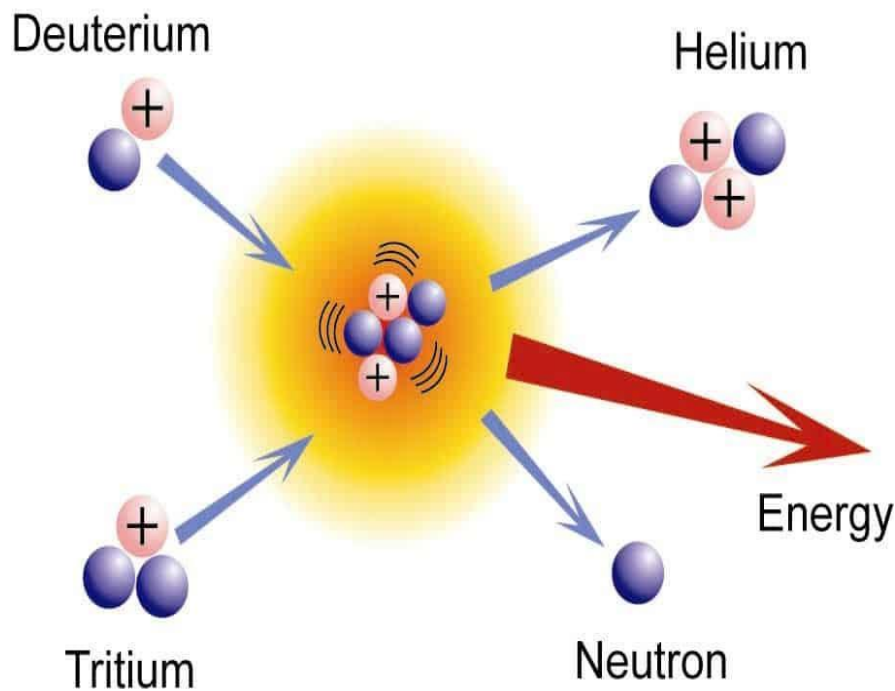
Η διαδικασία αυτή τροφοδοτεί με ενέργεια τον ήλιο και τα άστρα. Στο εσωτερικό του Ήλιου δύο άτομα υδρογόνου (H) συντήκονται, για να σχηματίσουν ένα άτομο ηλίου (He). Ας δούμε τα βήματα που γίνονται στο εσωτερικό του Ήλιου κατά την διαδικασία της σύντηξης ώστε να έχουμε μια καλύτερη εικόνα. Το πρώτο πράγμα που συμβαίνει κατά την διαδικασία σύντηξης στον Ήλιο είναι δύο πρωτόνια να συντήκονται στο εσωτερικό του. Τις περισσότερες φορές το ζευγάρι διαλύεται ξανά, αλλά μερικές φορές ένα από τα πρωτόνια μετατρέπεται σε νετρόνιο. Μαζί με τη μετατροπή σε νετρόνιο, σχηματίζονται ποζιτρόνια και νετρίνα. Αυτό το προκύπτον ζεύγος πρωτονίου-νετρονίου που σχηματίζεται είναι γνωστό ως δευτέριο (^2H).

Εν συνεχεία ένα τρίτο πρωτόνιο συγκρούεται με το σχηματιζόμενο δευτέριο. Αυτή η σύγκρουση οδηγεί στο σχηματισμό πυρήνα ^3He και ακτινών γάμμα. Οι ακτίνες γάμμα ξεφεύγουν από τον πυρήνα του Ήλιου και απελευθερώνονται ως ηλιακό φως. Στο επόμενο στάδιο δύο πυρήνες ^3He συγκρούονται, δημιουργώντας έναν πυρήνα ^4He συν δύο επιπλέον πρωτόνια που διαφεύγουν ως δύο άτομα υδρογόνου. Ουσιαστικά, ένας πυρήνας βηρυλλίου (^6Be) σχηματίζεται πρώτος αλλά είναι ασταθής και έτσι αποσυντίθεται σε πυρήνα ^4He . Το ^4He έχει λιγότερη μάζα από τα αρχικά 4 πρωτόνια που ενώθηκαν. Εξαιτίας αυτού, ο συνδυασμός τους έχει ως αποτέλεσμα την απελευθέρωση υπερβολικής ενέργειας με τη μορφή θερμότητας και φωτός από τον Ήλιο [Donev et al., 2020].

Η ενέργεια που απελευθερώνεται σε αυτές τις αντιδράσεις είναι τόση ώστε το κέντρο του Ήλιου μπορεί να φτάσει σε θερμοκρασίες αρκετών εκατομμυρίων βαθμών Κελσίου (°C). Σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, απαιτείται πολύ λίγο πυρηνικό «καύσιμο» στις αντιδράσεις σύντηξης, έτσι η μάζα του Ήλιου θα του επιτρέψει να συνεχίσει να λάμπει για μερικά δισεκατομμύρια χρόνια ακόμα. Ο λόγος που η πυρηνική σύντηξη παρουσιάζει αυτό το ενδιαφέρον είναι ότι τα στοιχεία όπως το υδρογόνο, το ήλιο και ο άνθρακας είναι στοιχεία που είναι πολύ άφθονα στον πλανήτη μας, και επομένως η ικανότητα αξιοποίησης της πυρηνικής σύντηξης θα μπορούσε να ανοίξει την πόρτα σε μια σχεδόν ανεξάντλητη παροχή ενέργειας.

Για περισσότερα από πενήντα χρόνια, πραγματοποιήθηκε εντατική έρευνα σχετικά με το ζήτημα της ελεγχόμενης σύντηξης. Πολλά διεθνή πειράματα (JET στην Αγγλία, JT60 στην Ιαπωνία και TORE SUPRA στη Γαλλία, μεταξύ άλλων) έχουν προσεγγίσει την ιδανική θεωρητική θερμοκρασία, πυκνότητα και χρόνο αντίδρασης που απαιτείται για την πυρηνική σύντηξη, και έχουν παρατηρηθεί εξαιρετικά ενθαρρυντικά αποτελέσματα. Ωστόσο, τέτοια πειράματα φέρνουν τεράστιες τεχνικές απαιτήσεις. όπως η αποτελεσματική εξαγωγή της ενέργειας ή η διατήρηση θερμοκρασιών σε εκατομμύρια βαθμούς Κελσίου (°C) (οι περισσότερες ουσίες στη Γη μπορούν να υπάρχουν μόνο έως 3.000 βαθμούς). Αυτά τα προβλήματα δεν έχουν ακόμη επιλυθεί, αλλά αναπτύσσονται πολύ προηγμένες τεχνικές λύσεις σε μια προσπάθεια να ξεπεραστούν [www.radioactivity.eu.com, 08/05/2021].

Η σύντηξη μπορεί να περιλαμβάνει πολλά διαφορετικά στοιχεία του περιοδικού πίνακα, παρόλα αυτά οι επιστήμονες δείχνουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην αντίδραση σύντηξης του Δευτέρου (^2H) με το Τρίτιο (^3H) τα οποία είναι ισότοπα του υδρογόνου με αριθμό νετρονίων 1 και 2 αντίστοιχα. Αυτό προκύπτει διότι η συγκεκριμένη αντίδραση παράγει περισσότερη ενέργεια από τις περισσότερες αντιδράσεις σύντηξης και παράλληλα συμβαίνουν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες απ' ό,τι οι άλλες αντιδράσεις. Στο μέλλον ειδικές μονάδες θα μετατρέπουν την ενέργεια αυτή σε ενέργεια χρήσιμη για την κάλυψη των καθημερινών αναγκών μας (βλέπε Κεφάλαιο 7^ο) [www.energy.gov, 14/05/2021].



Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης σύντηξης του Δευτερίου με το Τρίτιο προς Ήλιο και η παραγωγή ενέργειας (www.nuclear-power.net, 14/05/2021).

2.3.3 Πυρηνική σχάση ραδιενεργών ισοτόπων (Nuclear Fission)

Άλλη μια διεργασία των ραδιενεργών ισοτόπων είναι η *πυρηνική σχάση* (Nuclear Fission). Στην *πυρηνική σχάση* ο πυρήνας ενός ατόμου χωρίζεται σε δύο ελαφρύτερους πυρήνες. Η διαδικασία μπορεί να πραγματοποιηθεί αυθόρμητα σε ορισμένες περιπτώσεις ή μπορεί να προκληθεί από τη διέγερση του πυρήνα με μια ποικιλία σωματιδίων όπως νετρόνια, πρωτόνια, δευτερόνια ή άλφα σωματίδια ή με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία υπό τη μορφή ακτίνων γάμμα. Κατά τη διαδικασία σχάσης, απελευθερώνεται μεγάλη ποσότητα ενέργειας, σχηματίζονται ραδιενεργά προϊόντα και εκπέμπονται νετρόνια.

Αυτά τα νετρόνια μπορούν να προκαλέσουν σχάση σε έναν κοντινό πυρήνα ενός σχάσιμου υλικού και να απελευθερώσουν περισσότερα νετρόνια που με την σειρά τους μπορούν να επαναλάβουν την διαδικασία, προκαλώντας αλυσιδωτή αντίδραση στην οποία ένας μεγάλος αριθμός πυρήνων υφίσταται σχάση και απελευθερώνεται τεράστια ποσότητα ενέργειας. Εάν ελέγχεται σε έναν πυρηνικό αντιδραστήρα, μια τέτοια αλυσιδωτή αντίδραση μπορεί να παρέχει ισχύ προς όφελος της κοινωνίας. Εάν είναι ανεξέλεγκτη, όπως στην περίπτωση της λεγόμενης “ατομικής βόμβας”, μπορεί να οδηγήσει σε τρομερή έκρηξη με καταστροφικές συνέπειες. Η ανακάλυψη της πυρηνικής σχάσης άνοιξε μια νέα εποχή [Steinberg, 2020].

Σ' αυτό το σημείο καλό είναι να διευκρινίσουμε συνοπτικά τις διαφορές της σχάσης με την σύντηξη. Τόσο η σχάση όσο και η σύντηξη είναι πυρηνικές αντιδράσεις που παράγουν ενέργεια, αλλά οι εφαρμογές τους δεν είναι οι ίδιες. Η σχάση είναι ο διαχωρισμός ενός βαρέως, ασταθούς πυρήνα σε δύο ελαφρύτερους πυρήνες και η σύντηξη είναι η διαδικασία όπου δύο ελαφροί πυρήνες συνδυάζονται μαζί απελευθερώνοντας τεράστιες ποσότητες ενέργειας. Η σχάση χρησιμοποιείται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες επειδή μπορεί να ελεγχθεί, ενώ η σύντηξη δεν χρησιμοποιείται για την παραγωγή ενέργειας καθώς η αντίδραση δεν ελέγχεται εύκολα και η δημιουργία των απαιτούμενων συνθηκών για μια αντίδραση σύντηξης είναι εξαιρετικά δαπανηρή [www.nuclear.duke-energy.com, 25/05/2021].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΚΑΙ ΡΑΔΙΟΕΝΕΡΓΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ

3.1 Γενικά

Τα ισότοπα όπως ήταν αναμενόμενο έχουν τυγχάνει μεγάλου ενδιαφέροντος στην επιστημονική κοινότητα. Γι' αυτό τον λόγο έχουν αναπτυχθεί τεχνικές που μας βοηθάνε να κατανοήσουμε διάφορα πράγματα γύρω από τα ισότοπα. Παραδείγματος χάριν, γνωρίζουμε ότι το 75,76% των ατόμων χλωρίου στην Γη είναι το χλώριο-35 (^{35}Cl). Πως όμως είμαστε στην θέση να το γνωρίζουμε αυτό;

Η απάντηση είναι ότι αυτές οι πληροφορίες μπορούν να προσδιοριστούν πειραματικά χρησιμοποιώντας μια τεχνική που ονομάζεται φασματομετρία μάζας (mass spectrometry)⁸.

Η φασματομετρία μάζας είναι ένα πολύ ανεπτυγμένο πεδίο και πολλά διαφορετικά όργανα έχουν επινοηθεί για την επίλυση συγκεκριμένων προβλημάτων. Οι εφαρμογές κυμαίνονται από γρήγορο χημικό χαρακτηρισμό δειγμάτων, σε αναλύσεις μικροσκοπικών κηλίδων σε ημιαγωγούς, έως τον ακριβή προσδιορισμό ισοτοπικής συγκέντρωσης ενός στοιχείου. Τα όργανα που χρησιμοποιούνται σε τέτοιες μελέτες ονομάζονται φασματόμετρα μάζας [Criss, 1999, www.khanacademy.org, 29/05/2021].

Όλα τα φασματόμετρα μάζας βασίζονται στην αρχή της εκτροπής μίας ενεργειακά εστιασμένης δέσμης ιόντων σε μαγνητικό ή ηλεκτροστατικό πεδίο. Ο βαθμός εκτροπής είναι συνάρτηση της μάζας και του φορτίου, άρα και της ισοτοπικής σύστασης.

Τα φασματόμετρα μάζας αποτελούνται από τρία κύρια τμήματα:

1. την πηγή, όπου το δείγμα ιονίζεται, επιταχύνεται σε μια δεδομένη ενέργεια και συγκεντρώνεται σε μια καλά εστιασμένη δέσμη η οποία έχει κατεύθυνση προς τον αναλυτή μάζας.

⁸ Η φασματομετρία μάζας είναι μια αναλυτική τεχνική χρήσιμη για τη μέτρηση του λόγου μάζας προς φόρτιση (m/z) ενός ή περισσότερων μορίων που υπάρχουν σε ένα δείγμα. Αυτές οι μετρήσεις μπορούν συχνά να χρησιμοποιηθούν για τον υπολογισμό του ακριβούς μοριακού βάρους των συστατικών του δείγματος (www.broadinstitute.org, 17/05/2021).

2. τον αναλυτή μάζας, ο οποίος είναι το τμήμα του φασματόμετρου μάζας όπου δέσμες ιόντων διαχωρίζονται με βάση τη μάζα τους. Είναι ισοδύναμο με ένα πρίσμα, το οποίο διαχωρίζει το φως ανάλογα με το μήκος κύματος. Τα περισσότερα φασματόμετρα μάζας σταθερών ισοτόπων χρησιμοποιούν ένα μαγνητικό πεδίο για τον διαχωρισμό των ιόντων κατά μάζα.
3. το συλλέκτη, όπου εκεί γίνεται μέτρηση ή σύγκριση των διαφόρων δεσμών ιόντων. Όλα τα σύγχρονα φασματόμετρα μάζας χρησιμοποιούν ηλεκτρονικούς ανιχνευτές για τη μέτρηση της έντασης μιας δέσμης ιόντων [Sharp, 2017].

Οι σημαντικότερες διαφορές στα φασματόμετρα μάζας μπορεί να θεωρηθούν στο σχεδιασμό των πηγών τους ή των αναλυτών τους. Η πηγή γενικά μπορεί να είναι δύο τύπων, ανάλογα με το αν το όργανο είναι *φασματόμετρο μάζας αερίου* ή *φασματόμετρο μάζας θερμικού ιονισμού*.

Ο πρώτος τύπος χρησιμοποιείται περισσότερο για μετρήσεις ελαφρών σταθερών ισοτόπων, καθώς και για μελέτες ευγενών αερίων, και ανάλογα με το μέγεθος του δείγματος μπορεί να αντλείται δυναμικά κατά την ανάλυση ή να αναλύεται στατικά αφού εισαχθεί στο φασματόμετρο. Η μέθοδος θερμικού ιονισμού χρησιμοποιείται για πολλά μέταλλα, όπως τα Sr, U. Εκτός από αυτού του είδους τα φασματόμετρα, αρκετοί νέοι τύποι έχουν επινοηθεί που επιδιώκουν να εκμεταλλευτούν άλλα μέσα εισαγωγής δειγμάτων στον αναλυτή. Ένα από αυτά περιλαμβάνει τα φασματόμετρα μάζας δευτερογενών ιόντων (Secondary Ion Mass Spectrometers - SIMS) [Criss, 1999, Hoefs, 2018].

3.2 Τεχνικές σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων

3.2.1 TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry)

Η τεχνική αυτή αποτελείται από ένα φασματόμετρο μάζας (Εικόνα 5) που μπορεί να κάνει πολύ ακριβείς μετρήσεις των αναλογιών των ισοτοπικών στοιχείων που μπορούν να ιονιστούν θερμικά, συνήθως μέσω παροχής ρεύματος μέσα από λεπτό μεταλλικό νήμα ή νήματα υπό κενό. Τα ιόντα που δημιουργούνται στο νήμα επιταχύνονται μέσω εφαρμογής τάσης (έως 10 KV) και συγκεντρώνονται σε μια δέσμη μέσω μιας σειράς φίλτρων και ηλεκτροστατικά φορτισμένων πλακών. Αυτή η δέσμη ιόντων περνά στη συνέχεια μέσα από ένα μαγνητικό πεδίο και η αρχική δέσμη ιόντων διασκορπίζεται σε ξεχωριστές δέσμες με βάση τον λόγο μάζας / φορτίο.

Οι δέσμες κατευθύνονται στη συνέχεια σε συλλέκτες όπου η δέσμη ιόντων μετατρέπεται σε τάση. Η σύγκριση των τάσεων που αντιστοιχούν σε μεμονωμένες δέσμες ιόντων με πρότυπα (standards) αποδίδουν ακριβείς αναλογίες ισοτόπων. Η κύρια εφαρμογή της τεχνικής TIMS είναι η μέτρηση των αναλογιών ισοτόπων των στοιχείων που χρησιμοποιούνται στη γεωχρονολόγηση και τις μελέτες ιχνηλάτησης. Η γεωχρονολογία αναφέρεται στη χρήση της ραδιενεργούς αποσύνθεσης σε κλειστά συστήματα για να ληφθεί ο χρόνος ενός συγκεκριμένου γεωλογικού γεγονότος, ο οποίος αναφέρεται ως ηλικία.

Οι πιο κοινές εφαρμογές της περιλαμβάνουν τα ακόλουθα συστήματα, U-Th-Pb, Rb-Sr, Sm-Nd, Re-Os. Η χρήση της για τα σταθερά ισότοπα (κυρίως τα Li, B, Mg, Ca και Fe) είναι συνήθως για τον χαρακτηρισμό των διαδικασιών ανταλλαγής/κλασμάτωσης και την αξιολόγηση βιολογικών και κινητικών διεργασιών. Όσον αφορά όλες τις γεωχημικές αναλύσεις, πρέπει να ληφθεί μέριμνα για τη διατήρηση της ακεραιότητας του δείγματος από τη στιγμή της συλλογής μέχρι την στιγμή της ανάλυσης σε όλα τα στάδια της φυσικής και χημικής προετοιμασίας. Οι περισσότερες εφαρμογές απαιτούν πλήρη διαλυτοποίηση του δείγματος ακολουθούμενη από υγρή χρωματογραφία για να απομονωθούν τα στοιχεία που μας ενδιαφέρουν.

Για γεωχρονολογικές και άλλες εφαρμογές ανίχνευσης, είναι απαραίτητο να "προετοιμάσουμε" τα δείγματα με ένα τεχνητά εμπλουτισμένο ισοτοπικό ιχνηλάτη, προκειμένου να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις και οι αναλογίες γονέων-θυγατρικών (parent/daughter) με αραίωση ισοτόπων. Τα στοιχεία φορτώνονται απευθείας ως όξινα διαλύματα σε προ-καθαρισμένα μεταλλικά νήματα για ανάλυση. Οι μετρηθείσες αναλογίες ισοτόπων πρέπει να διορθωθούν κατάλληλα για όλες τις πιθανές αποκλίσεις των οργάνων, συμπεριλαμβανομένης της κλασμάτωσης μάζας. Μόλις διορθωθούν, αυτές οι αναλογίες είναι κατάλληλες για την απεικόνιση οποιωνδήποτε διαγραμμάτων που απαιτούν ατομικές αναλογίες ή για τον υπολογισμό ηλικιών και αρχικών ισοτοπικών λόγων.



Εικόνα 5: Στην εικόνα φαίνεται το όργανο που χρησιμοποιείται στην TIMS (www.nu-ins.com, 02/06/2021).

Τα πλεονεκτήματα της TIMS σε σύγκριση με άλλες τεχνικές μέτρησης αναλογίας ισοτόπων είναι η χημική και φυσική σταθερότητα του περιβάλλοντος μέτρησης, που οδηγεί σε πολύ ακριβείς μετρήσεις, η ικανότητα ιοντισμού και εξάτμισης δειγμάτων σε διαφορετικές θερμοκρασίες χρησιμοποιώντας πολλαπλά συγκροτήματα νημάτων, η χαμηλότερη και πιο συνεπής μέση κλασμάτωση μάζας, η χρήση διαλυμάτων μεμονωμένων στοιχείων για την εξάλειψη των ισοβαρικών παρεμβολών, η παραγωγή ιόντων με περιορισμένο εύρος ενεργειών (εξαιλείφει την ανάγκη για φίλτρο ενέργειας), εύκολα αυτοματοποιημένη λειτουργία, και σχεδόν 100% μετάδοση ιόντων από την πηγή προς τον συλλέκτη [Mueller & Vervoort, 2021].

Τέλος, πρέπει να αναφερθούμε και στο ότι για την παραπάνω μέθοδο έχει υποτεθεί ότι η διαδικασία ιοντισμού αφαιρεί ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια από το άτομο ή το μόριο για να παράγει ένα θετικό ιόν. Όμως, μπορούν να σχηματιστούν και αρνητικά ιόντα μέσω της παραπάνω μεθόδου και έτσι προκύπτει η N-TIMS (Negative thermal ionisation mass spectrometry) μια μέθοδος πολύ χρήσιμη στη φασματομετρία μάζας. Η δημιουργία αρνητικών ιόντων επιτυγχάνεται με την αντιστροφή των τάσεων επιτάχυνσης της πηγής και την αντιστροφή της κατεύθυνσης των πεδίων ανάλυσης [Beynon & Brown, 2020].

Η χρήση της μεθόδου N-TIMS, έπαιξε καθοριστικό ρόλο στην βελτίωση του συστήματος χρονολόγησης Re – Os. Η μετάβαση στην μέθοδο N-TIMS αύξησε δραματικά τον ιονισμό των Re (Ρήνιο) και Os (Οσμιο), επιτρέποντας πολύ ακριβείς μετρήσεις των ισοτοπικών συνθέσεων του Re και του Os. Η χρήση της μεθόδου στο σύστημα ήταν κρίσιμη για το άνοιγμα της γεωχημείας ισοτόπων Re - Os σε πετρώματα του φλοιού της Γης [Stein, 2014].

3.2.2 SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)

Υπάρχουν αρκετά όργανα που χρησιμοποιούνται στην τεχνική SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*) και έχουν εφαρμογή στις γεωεπιστήμες όπως οι Cameca's 1280, Cameca IM 7f , NanoSIMS, ASI's SHRIMP, SHRIMP RG (Εικόνα 6) και EAG's ToF SIMS. Τα περισσότερα από αυτά τα όργανα χαρακτηρίζονται από μια πηγή τροφοδοσίας στην οποία ελέγχεται η ένταση, η ενέργεια και ο προσανατολισμός της κύριας δέσμης (σε σχέση με το δείγμα). Τα ιόντα που παράγονται από αυτή τη διαδικασία σχηματίζουν τη δευτερεύουσα δέσμη και μεταδίδονται στη συνέχεια μέσω ενός περιβάλλοντος υψηλού κενού σε ένα φασματόμετρο μάζας.

Τα όργανα SIMS που χρησιμοποιούνται για στοιχειακές και ισοτοπικές αναλύσεις λειτουργούν επιταχύνοντας τα ιόντα που παράγονται στην πηγή και στη συνέχεια τα ιόντα αυτά μεταφέρονται στο φασματόμετρο μάζας. Λεπτομέρειες σχετικά με τη διαμόρφωση του φασματόμετρου μάζας ποικίλλουν από τη μία εφαρμογή στην άλλη, αλλά όλες χρησιμοποιούν τόσο μαγνητικούς όσο και ηλεκτροστατικούς αναλυτές.

Προτιμάται ο ηλεκτροστατικός αναλυτής να προηγείται του μαγνητικού διότι το ηλεκτροστατικό φίλτρο μειώνει το εύρος ενέργειας των δευτερογενών ιόντων έτσι ώστε να μπορούν στη συνέχεια να διαχωριστούν σε ανεξάρτητες δέσμες ιόντων (με βάση την αναλογία φορτίου/μάζας) περνώντας μέσα από ένα μαγνητικό πεδίο (μαγνητικός αναλυτής), έτσι πολλαπλές δέσμες ιόντων μπορούν να μετρηθούν ταυτόχρονα. Εάν ο μαγνητικός αναλυτής προηγείται του ηλεκτροστατικού, τότε η ανάλυση μάζας βελτιώνεται με κόστος όμως την απώλεια της ικανότητας μέτρησης πολλαπλών δεσμίδων ιόντων ταυτόχρονα.

Στη γεωχημεία, η μέθοδος SIMS επιλέγεται για πολλές εργασίες ανάλυσης, οι βασικότερες είναι οι εξής:

- Έχουν αναπτυχθεί όργανα υψηλής διακριτικής ικανότητας (π.χ. SHRIMP) που βρίσκουν εφαρμογή στην μέτρηση ιχνοστοιχείων και ισοτοπικών συνθέσεων σε μεμονωμένα ορυκτά με χωρική ανάλυση έως περίπου 10 microns⁹. Για παράδειγμα την γεωχρονολόγηση των U (ουράνιο) -Th (Θόριο) -Pb (Μόλυβδο) σε ζιρκόνιο.



Εικόνα 6: Στην εικόνα φαίνεται ο Sensitive High Resolution Ion Micro Probe RG (SHRIMP RG) ένα όργανο υψηλής ακρίβειας που χρησιμοποιείται στην SIMS (www.speciation.net, 03/06/2021).

- Όργανα μεγάλης ακτίνας διπλής εστίασης όπως το Cameca 1280 είναι ικανά να μετρήσουν την ισοτοπική σύνθεση στοιχείων χαμηλού ατομικού αριθμού, όπως το Ο με παρόμοια χωρική ανάλυση (της τάξεως των 10 microns). Όργανα μικρότερης ακτίνας διπλής εστίασης (π.χ. Cameca IM 7f) προσφέρουν πολύ υψηλή ευαισθησία (όρια ανίχνευσης) για αναλύσεις ιχνοστοιχείων, περίπου 10 φορές μεγαλύτερη από την ευαισθησία μικροαναλυτών (microprobes) που χρησιμοποιούν δέσμες ηλεκτρονίων. Αυτά τα όργανα μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να "χαρτογραφήσουν" την κατανομή μεμονωμένων στοιχείων σε ένα δείγμα.

Όπως είναι προφανές τα κύρια πλεονεκτήματα αυτής της τεχνικής όπως η υψηλή ευαισθησία, η υψηλή χωρική ανάλυση και η απαίτηση μικρού μεγέθους δείγματος (π.χ. μια τυπική ανάλυση U-Th-Pb χρειάζεται μόνο μερικά κυβικά μικρόμετρα δείγματος) την κάνουν μια μέθοδο με ευρεία χρήση. Παραδείγματος χάριν, η υψηλή ευαισθησία σημαίνει ότι δείγματα με χαμηλά επίπεδα συγκέντρωσης μπορούν να αναλυθούν με SIMS.

⁹ 1 micron (μm) στα ελληνικά μεταφράζεται ως μικρόμετρο ή μικρόν και είναι ίσο με το εκατομμυριοστό του μέτρου (1 μm = 1/1000 mm = 10⁻⁶ m).

Ως εκ τούτου η SIMS χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των ποσοτήτων διαφόρων ιχνοστοιχείων σε μετεωρίτες, διαπλανητική σκόνη και άλλα δείγματα περιορισμένου μεγέθους και χρησιμοποιείται ευρέως στη βιομηχανία ημιαγωγών για τον εντοπισμό ιχνοστοιχείων σε μη αγώγιμα υποστρώματα. Βέβαια καλό είναι να αναφέρουμε ότι η μέθοδος αυτή έχει και κάποιους περιορισμούς στις εφαρμογές της λόγω του υψηλού κόστους του εξοπλισμού (τα κύρια όργανα κοστίζουν γύρω στα 2 με 3 εκατομμύρια δολάρια) και λόγω του ότι κατά τον ψεκασμό των δειγμάτων παράγονται τόσο ατομικά όσο και μοριακά είδη με αποτέλεσμα να μην μπορούν όλα τα στοιχεία σε όλα τα υποστρώματα (μήτρες) να αναλυθούν ποσοτικά [Mueller & Vervoort, 2017].

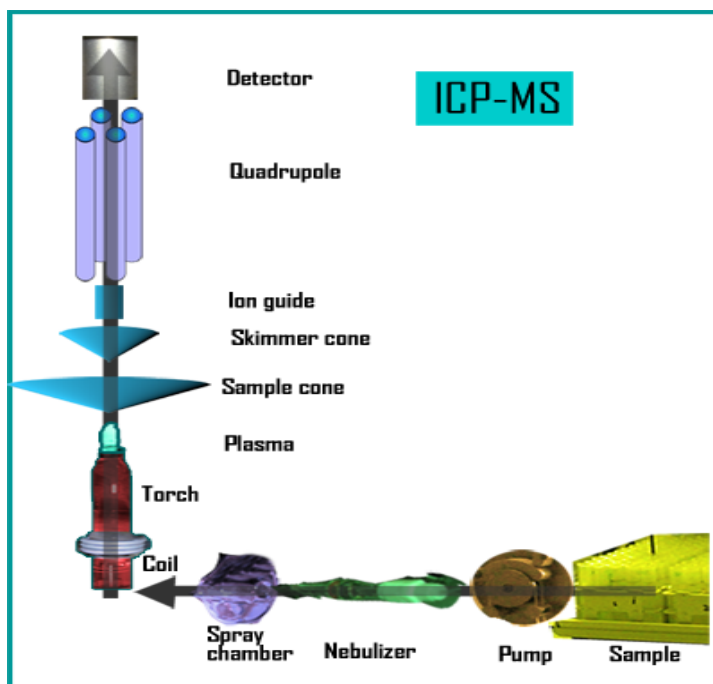
3.2.3 ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

Μια ακόμη τεχνική είναι η *ICP-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)*. Η φασματομετρία μάζας με διέγερση πλάσματος εφευρέθηκε στα τέλη της δεκαετίας του 1970 όταν το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) προσαρτήθηκε αρχικά σε φασματόμετρο μάζας (MS) για την παραγωγή του (ICP-MS)¹⁰. Σ' αυτού του τύπου την τεχνική ιονίζονται υγρά ή στερεά δείγματα σε πλάσμα και εν συνεχεία αποδίδονται όλα τα στοιχεία σε μορφή κατάλληλη για ανάλυση [Dickin, 2005].

Αλλά ας δούμε με μεγαλύτερη λεπτομέρεια πως λειτουργεί αυτή η μέθοδος. Αρχικά το διάλυμα του δείγματος (sample) εισάγεται στη συσκευή μέσω μιας περισταλτικής αντλίας (peristaltic pump) (Εικόνα 7). Εκεί υπόκειται σε νεφελοποίηση από τον νεφελοποιητή (Nebulizer) σε ένα θάλαμο ψεκασμού (Spray chamber). Το προκύπτον αερόλυμα εγχέεται σε πλάσμα αργού¹¹ (argon plasma) και έχει θερμοκρασία γύρω στους 6000-8000 °K (βλέπε Κεφάλαιο 7^ο για τον ορισμό του πλάσματος).

¹⁰ Η ICP-MS προσδιορίζει χαμηλές συγκεντρώσεις [εύρος: ppb = parts per billion (μέρη ανά δισεκατομμύριο) = μg/l] και εξαιρετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στοιχείων [εύρος ppt = parts per trillion (μέρη ανά τρισεκατομμύριο) = ng/l] (www.ru.nl, 04/06/2021).

¹¹ Ένα πολύ χρήσιμο χαρακτηριστικό του πλάσματος αργού είναι ότι τα περισσότερα από τα σχηματισμένα ιόντα είναι μονού φορτίου θετικά ιόντα, οπότε τα φάσματα μάζας είναι σχετικά απλά για να δημιουργηθούν και να ερμηνευτούν (www.thermofisher.com, 04/06/2021).



Εικόνα 7: Παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθείται στην τεχνική ICP-MS (www.ru.nl., 04/06/2021).

Μέσα στον πυρσό πλάσματος (Torch) πραγματοποιείται ψεκασμός και ιονισμός του διαλύματος. Μόνο μια μικρή ποσότητα από τα ιόντα που παράγονται στο πλάσμα διεισδύουν περαιτέρω στο τμήμα του φασματόμετρου μάζας (MS). Εν συνεχεία μέσω ενός σημείου σύνδεσης και συγκεκριμένα ενός κώνου δειγματοληψίας (Sample cone) και ενός κώνου skimmer, μεταδίδεται μια μικρή ποσότητα των ελεύθερων ιόντων που παράγονται από το πλάσμα.

Κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας τα ιόντα μεταναστεύουν από ένα περιβάλλον με εξαιρετικά υψηλή θερμοκρασία και ατμοσφαιρική πίεση σε ένα το οποίο βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου υψηλού κενού. Στην συνέχεια ηλεκτροστατικοί φακοί εστιάζουν θετικά ιόντα στην είσοδο του φασματόμετρου μάζας. Το φασματόμετρο μάζας μπορεί να αποτελείται είτε από ένα τετραπολικό αναλυτή (quadrupole analyzer) όπως στην Εικόνα 7, είτε από έναν μαγνητικό αναλυτή (magnetic analyzer) [www.ru.nl, 04/06/2021].

Οι τετραπολικοί αναλυτές μάζας είναι διαδοχικοί, οπότε κάθε στοιχείο μετράτε σε ακολουθία. Οι αναλυτές μαγνητικού τομέα μπορούν να είναι είτε διαδοχικοί είτε ταυτόχρονοι ανάλογα με τη γεωμετρία των εξαρτημάτων του οργάνου. Τα τετραπολικά όργανα χρησιμοποιούνται συνήθως σε απλές εργαστηριακές διαδικασίες αφού είναι σχετικά εύκολο να λειτουργήσουν και να συντηρηθούν.

Τα μαγνητικά όργανα είναι εγγενώς πιο ευαίσθητα από τα τετραπολικά. Ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται σε πιο εξειδικευμένες εφαρμογές ή όταν απαιτείται υψηλότερη ευαισθησία. Μετά τον διαχωρισμό μάζας, τα ιόντα πρέπει να ανιχνευθούν και να ενισχυθούν προκειμένου να προσδιοριστεί η έντασή τους. Συνήθως χρησιμοποιούνται δύο τύποι ανιχνευτών: τα κύπελλα Faraday (Faraday Cups) και οι πολλαπλασιαστές ηλεκτρονίων (electron multipliers).

Όταν τα ιόντα υψηλής ταχύτητας χτυπήσουν το κύπελλο Faraday, μεταφέρουν το φορτίο τους στο μέταλλο μέσα στο κύπελλο. Αυτό προκαλεί την ανάπτυξη ρεύματος που αποστέλλεται σε έναν ενισχυτή που οδηγεί στην ανίχνευση. Τα κύπελλα Faraday απαιτούν έναν σχετικά μεγάλο αριθμό ιόντων για να παράγουν ένα μετρήσιμο σήμα και έτσι δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ανίχνευση μεμονωμένων ιόντων. Ωστόσο, είναι εξαιρετικά σταθερά και είναι κατάλληλα για μετρήσεις λόγου ισοτόπων, ειδικά σε όργανα πολλαπλών συλλεκτών όπου τα απαραίτητα ρεύματα ιόντων είναι εύκολα επιτεύξιμα.

Οι πολλαπλασιαστές ηλεκτρονίων (electron multipliers) μπορούν να ανιχνεύσουν εξαιρετικά μικρές εντάσεις ρευμάτων ιόντων, συμπεριλαμβανομένων ακόμη και μεμονωμένων ιόντων, που προέρχονται από τον αναλυτή μάζας. Λειτουργούν με την αρχή της δευτερογενούς εκπομπής ηλεκτρονίων, κατά την οποία φορτισμένα σωματίδια με επαρκή ενέργεια προσπίπτουν σε μια «dynode»¹² όπου διεγείρουν την εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια. Οι σύγχρονοι πολλαπλασιαστές ηλεκτρονίων είναι ικανοί να μετρούν με ρυθμούς 10^9 ιόντα ανά δευτερόλεπτο [www.thermofisher.com, 04/06/2021].

Επίσης, αξίζει να σημειωθεί και το όργανο Πολλαπλών Συλλεκτών (Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometer -MC-ICP-MS). Το όργανο αυτό επέτρεψε για πρώτη φορά την έρευνα φυσικών συστημάτων στοιχείων μετάπτωσης και βαρέων μετάλλων, τα οποία μέχρι εκείνη τη στιγμή δεν μπορούσαν να μετρηθούν με την απαραίτητη ακρίβεια. Το όργανο συνδυάζει την αντοχή της μεθόδου ICP (υψηλή απόδοση ιονισμού για σχεδόν όλα τα στοιχεία) με την υψηλή ακρίβεια της φασματομετρίας μάζας θερμικών ιόντων (TIMS) εξοπλισμένη με σειρά συλλεκτών Faraday [Hoefs, 2018].

¹² Dynode: είναι ένα ηλεκτρόδιο σε σωλήνα ηλεκτρονίων που λειτουργεί για να παράγει δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων (www.merriam-webster.com, 03/06/2021).

3.2.4 IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry)

Μια ακόμα σημαντική τεχνική στην φασματομετρία μάζας είναι η IRMS (*Isotope ratio mass spectrometry*). Η μέθοδος αυτή επιτρέπει την ακριβή μέτρηση μικρών διαφορών στις συγκεντρώσεις ισοτόπων όπως των $^2\text{H} / ^1\text{H}$, $^{13}\text{C} / ^{12}\text{C}$, $^{15}\text{N} / ^{14}\text{N}$ και $^{18}\text{O} / ^{16}\text{O}$. Η μέθοδος IRMS έχει ένα πολύ ευρύ πεδίο εφαρμογής, όπως στις εγκληματολογικές επιστήμες, την αρχαιολογία, την γεωχημεία και τις βιολογικές επιστήμες [Aprea et al., 2020].

Δύο όργανα που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις ισοτόπων και χρησιμοποιούν την τεχνική IRMS είναι το *Elemental Analyzer (EA-IRMS)* και το *Gas Chromatograph Isotope Ratio Mass Spectrometer (GC-IRMS)*.

Το όργανο *Elemental Analyzer (EA-IRMS)* χρησιμοποιείται κυρίως για στερεά οργανικά υλικά για μετρήσεις όπως το ^{13}C και ^{15}N . Το EA-IRMS είναι ουσιαστικά μια συσκευή καύσης που μετατρέπει την οργανική ύλη σε διοξείδιο του άνθρακα και αφαιρεί τα ανεπιθύμητα προϊόντα, όπως το διοξείδιο του θείου (SO_2) και το νερό. Το διοξείδιο του άνθρακα στη συνέχεια παρέχεται στο φασματόμετρο μάζας για ισοτοπική ανάλυση των ισοτόπων του άνθρακα [www.summons.mit.edu, 05/06/2021].

Η τεχνολογία συνεχούς ροής (continuous flow) εισαγωγής αερίου έφερε επανάσταση στη φασματομετρία μάζας αναλογίας ισοτόπων και άνοιξε πολλούς διαύλους έρευνας [την τεχνολογία αυτή χρησιμοποιεί και το (GC-IRMS)] (Εικόνα 8). Στο όργανο αυτό αντί να γίνεται ανάλυση του αερίου χρησιμοποιώντας τη μέθοδο μέτρησης διπλής εισόδου (Dual inlet IRMS)¹³, δείγματα αερίου παρασύρονται σε ρεύμα Ηλίου (He), καθαρίζονται σε αέριο χρωματογράφο (με ή χωρίς πρώτη οξείδωση ή μείωση του αερίου με την διέλευση του μέσω φούρνου) και εισάγονται απευθείας στην πηγή του φασματόμετρου μάζας.

¹³ Η μέθοδος (Dual inlet IRMS) θεωρείται ότι είναι η πιο ακριβής μέθοδος μέτρησης της αναλογίας ισοτόπων των ελαφρών στοιχείων. Η μέθοδος αυτή καθορίζει τις αναλογίες ισοτόπων καθαρών αερίων. Αυτό γίνεται με την εναλλάξ εισαγωγή ενός δείγματος αερίου και ενός πρότυπου αερίου γνωστής ισοτοπικής σύνθεσης σε ένα IRMS (Barwick, 2012).



Εικόνα 8: Στην εικόνα έχουμε το όργανο που χρησιμοποιείται στον GC-IRMS (www.gfz-potsdam.de, 10/06/2021).

Οι αρχικές εφαρμογές του GC-IRMS ήταν κυρίως για τον καθαρισμό του αερίου. Πλέον έχει τροποποιηθεί έτσι ώστε να μπορεί να χρησιμοποιηθεί αντί των συμβατικών τεχνικών για σχεδόν κάθε υλικό. Τα πλεονεκτήματα του GC-IRMS είναι ότι τα αέρια μπορούν να καθαριστούν εύκολα και αποτελεσματικά, η ανάλυση είναι εξαιρετικά γρήγορη και οι απαιτούμενες ποσότητες δειγμάτων μειώνονται κατά αρκετές τάξεις μεγέθους. Συστήματα που συνδυάζουν αέρια χρωματογραφία και τεχνολογία συνεχούς ροής συνεχίζουν να βρίσκουν σημαντικές εφαρμογές στις επιστήμες της Γης [Sharp, 2017].

Τέλος μια εναλλακτική μέθοδος της τεχνικής (IRMS) είναι η Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS). Η CRDS χρησιμοποιεί το υπέρυθρο φάσμα απορρόφησης αερίων μορίων για να μετρήσει τη συγκέντρωση και τη σύνθεση ισοτόπων των υδρατμών, του CO₂, του CH₄ και του N₂O. Μέσω του λέιζερ, δέσμες φωτός εγχέονται σε μια απολύτως ευθυγραμμισμένη οπτική κοιλότητα που αποτελείται από καθρέφτες πολύ υψηλής ανακλαστικότητας. Όταν επιτευχθεί η κατάσταση σταθερών συνθηκών, το λέιζερ απενεργοποιείται και η ένταση του φωτός στην κοιλότητα μετριέται καθώς "χτυπάει κάτω" (rings down). Οι συνθέσεις των ισοτόπων του νερού (δD, δ¹⁸O και δ¹⁷O) μετρώνται ταυτόχρονα και συνεχόμενα. Για το νερό, η CRDS έχει γίνει η κύρια μέθοδος επιλογής, επειδή είναι γρήγορη, εύκολη στο χειρισμό και δεν απαιτείται η προετοιμασία του δείγματος. Όπως έχει αποδειχθεί από τους Brand και Gupta, η μέθοδος CRDS προσφέρει μεγαλύτερη ακρίβεια, χαμηλότερο κόστος και ευκολία στην χρήση συγκριτικά με την τεχνική IRMS [Hoefs, 2018].

3.2.5 LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)

Τα τελευταία χρόνια μικροαναλυτικές τεχνικές, οι οποίες επιτρέπουν σχετικά ακριβείς ισοτοπικούς προσδιορισμούς σε μια ποικιλία δειγμάτων με ποσότητες υλικού μικρότερες από αυτές που χρησιμοποιούνται σε συμβατικές τεχνικές, έχουν γίνει όλο και πιο διαδεδομένες. Διαφορετικές προσεγγίσεις έχουν χρησιμοποιηθεί σε αυτό το πλαίσιο, οι οποίες γενικά αποκαλύπτουν μεγαλύτερη ετερογένεια ισοτόπων από τις συμβατικές αναλυτικές προσεγγίσεις.

Μια τέτοια τεχνική είναι η ανάλυση με λέιζερ (laser microprobe) η οποία βασίζεται στο γεγονός ότι η ενέργεια της δέσμης λέιζερ απορροφάτε αποτελεσματικά από μια σειρά φυσικών ουσιών που μας ενδιαφέρουν. Τα χαρακτηριστικά απορρόφησης εξαρτώνται από τη δομή, τη σύνθεση και την κρυσταλλικότητα του δείγματος. Οι ακτίνες λέιζερ υψηλής ενέργειας, με υψηλή εστίαση χρησιμοποιούνται εδώ και αρκετά χρόνια στην ανάλυση ισοτόπων του στοιχείου Αργό (Ar) [Hoefs, 2018].

Η βασικότερη μέθοδος που χρησιμοποιεί ακτίνες λέιζερ είναι η *LA-ICP-MS (Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry)*. Η LA-ICP-MS (Εικόνα 9) θεωρείται μια ευρέως διαδεδομένη μέθοδος ικανή για τις επιλεκτικές αναλύσεις στοιχείων και ισοτόπων διαφόρων υλικών λόγω της ευαισθησίας και της απλότητας της. Επιπλέον, απαιτείται ελάχιστη ή και καθόλου προετοιμασία του δείγματος, καθιστώντας την LA-ICP-MS ιδιαίτερα ελκυστική για την ανάλυση δύσκολων υλικών όπως οι φθορίτες [Günther & Koch, 2017].

Η LA-ICP-MS χρησιμοποιεί ένα λέιζερ ισχυρής ακτινοβολίας για να αφαιρέσει υλικό από την επιφάνεια ενός δείγματος. Η αλληλεπίδραση του λέιζερ και της επιφάνειας του δείγματος προκαλεί θέρμανση, εξάτμιση και ιονισμό του δείγματος, σε μια διαδικασία που ονομάζεται «laser ablation» (αποκόλληση με την χρήση λέιζερ).

Η διαδικασία της τεχνικής αυτής είναι η εξής: Δημιουργείται μια στήλη σωματιδίων και ιόντων, η οποία εν συνεχεία μεταφέρεται μέσω μιας σταθερής ροής (αερίου αργού ή ηλίου) προς έναν ICP-MS. Το δείγμα στη συνέχεια ιονίζεται σε ένα επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP) και από εκεί τα στοιχεία του σε μορφή ιόντων διαχωρίζονται και αναλύονται με βάση την αναλογία μάζας προς φορτίο. Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου αυτής είναι πως πρόκειται για «καταστροφική» αναλυτική τεχνική, καθώς κατά την προσβολή της επιφάνειας του δείγματος με την ακτινοβολία laser, αυτό καταστρέφεται [www.eag.com, 06/06/2021].



Εικόνα 9: Στην εικόνα έχουμε ένα όργανο που χρησιμοποιείται στην LA-ICP-MS (web.natur.cuni.cz, 15/06/2021).

Παρόλο που οι μέθοδοι που χρησιμοποιούν συστήματα λέιζερ έχουν συμβάλει στην μέτρηση σπάνιων ισοτόπων θεωρείται πολύ δύσκολο τα συστήματα λέιζερ να αντικαταστήσουν πλήρως τις μεθόδους μάζας αερίου, αν και για τις συνήθεις αναλύσεις το κόστος των οργάνων είναι πολύ χαμηλότερο από ό,τι για τα φασματόμετρα μάζας αερίου. Είναι πιθανό όμως οι συνεχείς εξελίξεις στα συστήματα λέιζερ που θα κατασκευαστούν, να οδηγήσουν σε χαμηλότερες τιμές και μεγαλύτερη ευελιξία [Sharp, 2017].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: ΙΣΟΤΟΠΑ ΚΑΙ ΚΟΙΤΑΣΜΑΤΟΛΟΓΙΑ

Έως αυτό το σημείο της μελέτης έχουμε ασχοληθεί με πληθώρα πραγμάτων που αφορούν τα ισότοπα. Στο συγκεκριμένο κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με το πώς τα ισότοπα χρησιμοποιούνται στις γεωεπιστήμες και την κοιτασματολογία που είναι και ο βασικός σκοπός της παρούσας διπλωματικής.

4.1 Σημαντικότητα γεωεπιστημών (Κοιτασματολογίας)

Είναι σημαντικό να γίνει κατανοητό για ποιο λόγο η μελέτη των γεωεπιστημών και ως εκ τούτου και της κοιτασματολογίας είναι μεγάλης σημασίας. Οι δραστηριότητες γύρω από την μεταλλευτική και την μεταλλουργία από αρχαιοτάτων χρόνων επηρέαζαν σε μεγάλο βαθμό τις οικονομίες των χωρών. Αρκεί κανείς να αναλογιστεί την προσφορά της μεταλλευτικής και μεταλλουργικής βιομηχανίας στην οικονομία πολλών αναπτυσσόμενων και ανεπτυγμένων χωρών, με περίπου 50% συνεισφορά στη Χιλή, 40% στην Αυστραλία, 25% στο Μαρόκο, 20% στον Καναδά και 15% στις ΗΠΑ [τα νούμερα είναι ενδεικτικά για συγκεκριμένη χρονική περίοδο (2000-2010), σήμερα μπορεί να υπάρχουν διαφοροποιήσεις αλλά όχι σε βαθμό που θα μειώνει την σημαντικότητα των βιομηχανιών αυτών].

Σύμφωνα με τις προβλέψεις του Οργανισμού Ενεργειακής Πληροφορίας των ΗΠΑ, ο τομέας της εξόρυξης και της βιομηχανίας ορυκτών θα συνεχίσει να αναπτύσσεται τις επόμενες δεκαετίες στις περισσότερες χώρες του κόσμου. Μόνο στις ΗΠΑ, κάθε γυναίκα, άνδρας και παιδί καταναλώνει κατά μέσο όρο περίπου 23 τόνους φυσικών πόρων και πρώτων υλών κάθε χρόνο. Με μια σταθερή και ταχεία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού ακολουθούμενη από τη συνεχή ζήτηση για καλύτερο επίπεδο ζωής, ειδικά στις αναπτυσσόμενες χώρες, όλο και περισσότερες πρώτες ύλες θα απαιτούνται. Η διαχείριση και η διατήρηση των φυσικών πόρων αποτελούν τις βασικές θεμελιώδεις κοινωνικές, οικονομικές και πολιτικές προκλήσεις για την εφαρμογή της αειφόρου ανάπτυξης. Η οικονομική ανάπτυξη του 21ου αιώνα απαιτεί ασφαλείς και βιώσιμους πόρους για να υποστηρίξει τις αυξανόμενες ανάγκες της κοινωνίας.

Είναι ζωτικής σημασίας να αναπτυχθούν νέες λύσεις και τεχνολογίες, οι οποίες θα έχουν τη δυνατότητα να χρησιμοποιούν πολύ πιο περίπλοκα κοιτάσματα μεταλλεύματος, συμπεριλαμβανομένων των μη ανανεώσιμων πόρων (π.χ. άνθρακας) αλλά και ανανεώσιμων πόρων (όπως τα στερεά απόβλητα) επίσης. Προκειμένου να αυξηθούν τα ποσοστά παραγωγής, η εκμετάλλευση έχει ενταθεί με την πάροδο των χρόνων, η οποία ακολουθείται από μια σειρά περιβαλλοντικών και κοινωνικών συνεπειών σε πολλά μέρη του κόσμου. Τα όλο και περισσότερα ορυχεία οδηγούν στην αύξηση της παραγωγής αποβλήτων, τη ρύπανση των υδάτων κ.ά. Η εύρεση εύκολα προσβάσιμων κοιτασμάτων υψηλής ποιότητας γίνεται όλο και λιγότερο εφικτή με την πάροδο του χρόνου.

Σε πολλές περιπτώσεις, έχουν σε μεγάλο βαθμό εξορυχθεί μεταλλεύματα υψηλής ποιότητας και έχουν παραμείνει μεταλλεύματα που απαιτούν πιο περίπλοκη επεξεργασία. Κατά συνέπεια, η εξόρυξη αρχίζει να κατευθύνεται προς χαμηλότερης ποιότητας, βαθύτερα και/ή πιο περίπλοκα μεταλλεύματα, των οποίων η εξαγωγή είναι πολύ πιο δύσκολη και ακριβή. Καθώς η παγκόσμια ανάγκη για κατανάλωση μετάλλων αυξάνεται και τα μεγαλύτερα κοιτάσματα χαμηλότερης ποιότητας εξορύσσονται για να καλύψουν τη ζήτηση, η βιώσιμη και οικονομική επεξεργασία ορυκτών απαιτεί τεχνολογική καινοτομία. Τα συστήματα πυρηνικής ανάλυσης, οι τεχνολογίες ραδιοανίχνευσης αλλά και άλλες σχετικές πυρηνικές τεχνολογίες είναι κατάλληλες για τη βελτιστοποίηση τους και παραμένουν σημαντικές για την επίτευξη οικονομικού και τεχνικού οφέλους [Brisset & Miskovic, 2014].

4.2 Εφαρμογές ισοτόπων στις γεωεπιστήμες

Τα ισότοπα χρησιμοποιούνται όλο και πιο ευρέως στους περισσότερους κλάδους των γεωεπιστημών. Αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της μετατόπισης της μελέτης των φυσικών διεργασιών στον τρόπο σχηματισμού των πετρωμάτων, παρά στα ίδια τα πετρώματα. Επιπλέον, η ανάπτυξη πιο φυσικών ρεαλιστικών μοντέλων βασίζεται εν μέρει σε πιο ακριβείς πληροφορίες σχετικά με τους ρυθμούς των φυσικών διεργασιών. Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιούνται όλο και περισσότερα συστήματα ισοτόπων όπως το Re-Os (βλέπε 6.1) και το U-Pb (βλέπε 6.2).

Παράλληλα, η ανάπτυξη φασματομετρικών τεχνικών στην μελέτη των σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων έχει οδηγήσει σε σημαντική πρόοδο στη μελέτη πολλών φυσικών διεργασιών, όπως στη χρονολόγηση της κλιματικής αλλαγής τα τελευταία 200.000 χρόνια, καθώς και ποικίλων συστημάτων πετρωμάτων, σημαντικών τόσο για τις γεωεπιστήμες όσο και για τον κλάδο της κοιτασματολογίας [Hawkesworth, 1997].

Στη συνέχεια θα αναφερθούμε στις βασικές εφαρμογές των σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων στις γεωεπιστήμες.

4.2.1 Ραδιενεργά ισότοπα

4.2.1.1 Ανάλυση φυσικής ακτινοβολίας

Οι εφαρμογές της φυσικής μεθόδου ακτίνων γάμμα στην on-line, off-belt και in situ ανάλυση βασίζονται στη συσχέτιση μεταξύ της φυσικής έντασης της ακτίνας γάμμα που μετράτε σε ένα ή περισσότερα προεπιλεγμένα ενεργειακά παράθυρα και της συγκέντρωσης συγκεκριμένων στοιχείων (όπως U, Th, K) ή την τιμή μιας δεδομένης παραμέτρου ενδιαφέροντος (π.χ. τέφρα σε άνθρακα). Υπάρχουν τρεις οικογένειες φυσικών ραδιενεργών ισοτόπων που είναι κοινές στα ορυκτά προϊόντα: η αλυσίδα του ουρανίου (U), η αλυσίδα του θορίου(Th) και το κάλιο.

Η φυσική καταγραφή ακτίνων γάμμα εφαρμόζεται ως γεωχημικό εργαλείο για περισσότερα από εξήντα χρόνια. Αν και η μέθοδος αρχικά εφαρμόστηκε στην εξόρυξη ουρανίου, επεκτάθηκε σύντομα για να αξιολογηθεί το πάχος της ζώνης και η ποιότητα του μεταλλεύματος στις αποθέσεις άλλων χημικών στοιχείων που είτε εκπέμπουν ακτίνες γάμμα απευθείας είτε σχετίζονται με στοιχεία που εκπέμπουν ακτίνες γάμμα.

Οι πυρηνικές γεωφυσικές τεχνικές είναι επίσης χρήσιμες για την παροχή παραμέτρων που σχετίζονται με συγκεκριμένες φυσικές και χημικές ιδιότητες χωρίς να δίνουν τις απόλυτες τιμές των χημικών και φυσικών ιδιοτήτων του μητρικού υλικού. Για παράδειγμα, η χάραξη διαφόρων μεταλλευμάτων μπορεί να εφαρμοστεί με επιτυχία χωρίς να χρειαστεί να γίνει πρόβλεψη της ποιότητας του μεταλλεύματος [Brisset & Miskovic, 2014].

4.2.1.2 Ανάλυση με βάση την ακτινοβολία γάμμα

Οι τεχνικές που βασίζονται στην ακτινοβολία γάμμα εμπίπτουν σε δύο κατηγορίες: τη μετάδοση ακτινοβολίας γάμμα για πυκνομετρία σε βιομηχανικές ροές και την στοιχειακή ανάλυση βασισμένη σε ενεργοποίηση ακτινών γάμμα χρησιμοποιώντας πηγές φωτονίων υψηλής ενέργειας. Η πυκνομετρία με βάση την ακτινοβολία γάμμα βρίσκει ευρεία εφαρμογή στη μεταλλευτική βιομηχανία εδώ και δεκαετίες.

Η μετάδοση ακτινών γάμμα χρησιμοποιείται για μέτρηση των προφίλ πυκνότητας και των κατανομών. Επίσης η μετάδοση ακτινών γάμμα εφαρμόζεται ευρέως σε εργαστηριακή τομογραφία για την απόκτηση πληροφοριών σχετικά με τις συνθήκες λειτουργίας σε κλειστών ή μη εύκολα προσβάσιμων βασικών διεργασιών. Ενώ η τεχνική της ανάλυσης με ενεργοποίηση ακτινών γάμμα είναι γνωστή εδώ και δεκαετίες, η επίτευξη της απαραίτητης ευαισθησίας και ακρίβειας για ανάλυση υλικών βιομηχανικής κλίμακας είναι μια σημαντική πρόκληση. Παρόλ' αυτά ο CSIRO παρουσίασε μια νέα μέθοδο για την σταθεροποίηση της διαδικασίας μέτρησης, βελτιώνοντας σημαντικά την ακρίβεια μέτρησης και έτσι η μέθοδος χρησιμοποιείται για την αυτοματοποιημένη ανάλυση πολύτιμων μετάλλων στην εξόρυξη [Brisset & Miskovic, 2014].

4.2.1.3 Ανάλυση με βάση τα νετρόνια

Η εφαρμογή που βασίζεται στην ανάλυση νετρονίων είναι κατάλληλη για την ανάλυση ολικών δειγμάτων μεταλλευμάτων ως έχουν (bulk) λόγω της εξαιρετικά διεισδυτικής φύσης της ακτινοβολίας τους. Η πιο σημαντική εξέλιξη που υποστηρίζει την ευρύτερη εφαρμογή της ανάλυσης με βάση τα νετρόνια είναι η αυξανόμενη διαθεσιμότητα συμπαγών γεννητριών νετρονίων με μεγάλης διάρκειας ζωής σωλήνων. Σημαντικές ανακαλύψεις που έγιναν τα τελευταία χρόνια είχαν ως αποτέλεσμα μεγάλος αριθμός συστημάτων που βασίζονται σε νετρόνια να έχουν εγκατασταθεί για στοιχειώδη ανάλυση στις μεταλλευτικές βιομηχανίες (π.χ. τσιμέντου).

Υπάρχουν αρκετοί εμπορικοί προμηθευτές τέτοιων συστημάτων που χρησιμοποιούν είτε πηγές που βασίζονται σε ραδιοϊσότοπα είτε σε γεννήτριες νετρονίων. Η βάση της ανάλυσης με αυτά τα συστήματα περιλαμβάνει ανελαστική σκέδαση νετρονίων, άμεση ανάλυση ενεργοποίησης γάμμα ακτινοβολίας σε συνδυασμό με φασματομετρία γάμμα.

Επιπροσθέτως, τεχνικές νετρονίων έχουν εφαρμοστεί στον επί τόπου χαρακτηρισμό των ορυκτών πόρων μέσω γεωτρήσεων. Οι γεωτρήσεις αντιπροσωπεύουν το 5-10% του κόστους παραγωγής των ορυχείων και η ταχεία στοιχειακή ανάλυση συμβάλλει σημαντικά στη μείωση του κόστους, στον αποτελεσματικό σχεδιασμό των προγραμμάτων γεώτρησης και στη βελτιστοποίηση της εξορυκτικής διαδικασίας. Η μέθοδος ανάλυσης ενεργοποίησης νετρονίων παρέχει στοιχειακή ανάλυση βασισμένη στον όγκο, η οποία ξεπερνά θέματα δειγματοληψίας που δημιουργούν προβλήματα σε άλλες αναλυτικές μεθόδους.

Η ανάλυση που βασίζεται στα νετρόνια παρέχει επίσης μια ευκαιρία για καλά ελεγχόμενα και σχετικά χαμηλού κόστους συστήματα για την ανάλυση off-line (εκτός σύνδεσης) των δειγμάτων μεταλλεύματος ως έχουν (bulk). Τέτοια συστήματα βοηθούν στην κάλυψη μιας ανάγκης της αγοράς όπου απαιτείται γρήγορη ανάλυση στοιχείων, αλλά το κόστος μεγάλων διαδικτυακών συστημάτων είναι δύσκολο να καλυφθεί [Brisset & Miskovic, 2014].

4.2.1.4 Εφαρμογή ως ραδιενεργοί ιχνηλάτες

Οι «ιχνηλάτες» είναι υλικά που χρησιμοποιούνται ως δείκτες για να δείξουν τη θέση μιας ουσίας ή να ακολουθήσουν το μονοπάτι μιας ουσίας σε μια χημική αντίδραση ή φυσική διαδικασία. Τέτοιοι ιχνηθέτες πρέπει να επιδεικνύουν την ίδια φυσική και χημική συμπεριφορά στο υπό μελέτη σύστημα με το υλικό που παρατηρείται στην πραγματικότητα. Τα ραδιενεργά ισότοπα είναι ιδανικοί ανιχνευτές για ένα μη ραδιενεργό ισότοπο το οποίο πρέπει να ανιχνευθεί, επειδή παρουσιάζουν την ίδια χημική συμπεριφορά όπως το μη ραδιενεργό υλικό. Επιπλέον, η ποσότητα ραδιενεργού υλικού που θα προστεθεί ως δείκτης πρέπει να είναι εξαιρετικά μικρή.

Αυτό έχει μεγάλη σημασία εάν διερευνηθούν βιολογικές διεργασίες επειδή η ποσότητα του «υλικού-ιχνηθέτη» πρέπει να διατηρηθεί αρκετά χαμηλή ώστε να μην παρεμβαίνει στις φυσιολογικές διεργασίες. Η σημαντικότερη υπόθεση που γίνεται κατά τη χρήση των «ραδιοανιχνευτών» είναι ότι το ραδιενεργό υλικό συνδυάζεται τέλεια με το υπό μελέτη σύστημα και ότι η εκπεμπόμενη ακτινοβολία δεν επηρεάζει κανένα στοιχείο του συστήματος [Buchtela, 2008].

4.2.2 Σταθερά ισότοπα

Εξίσου σημαντικό ρόλο στις επιστήμες της Γης έχουν και τα σταθερά ισότοπα. Οι εφαρμογές τους σε γενικές γραμμές μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερις κύριους τύπους:

I. Θερμομετρία

Οι θερμοκρασίες σχηματισμού των πετρωμάτων, των ορυκτών και των αερίων συστημάτων προσδιορίζονται με βάση τις εξαρτώμενες από την θερμοκρασία κλασματικές ισοροπίες των ισοτοπικών αναλογιών μεταξύ δύο ή περισσότερων «συγγεντικών» φάσεων. Η θερμομετρία σταθερών ισωτόπων έχει παίξει σημαντικό ρόλο στις μελέτες της παλαιοκλιματολογίας.

II. Ιχνηλάτηση

Μεγάλες δεξαμενές όπως ο ωκεανός, ο μανδύας, τα μετεωρικά νερά και η οργανική ύλη έχουν ξεχωριστές «υπογραφές» σταθερών ισωτόπων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον εντοπισμό της προέλευσης πετρωμάτων, υγρών, φυτών και ρύπων.

III. Μηχανισμοί αντίδρασης

Μπορούν να γίνουν διακρίσεις μεταξύ διάχυσης και ανακρυστάλλωσης, ανοικτών και κλειστών συστημάτων και βακτηριακών και θερμογόνων διεργασιών. Ορισμένες τιμές ισωτόπων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό κινητικών διαδικασιών που δεν βρίσκονται σε ισορροπία.

IV. Χημειοστρωματογραφία

Οι απότομες αλλαγές στις αναλογίες των σταθερών ισωτόπων ορυκτών και οργανικής ύλης στα ιζήματα των ωκεανών και σε ορισμένα άλλα χερσαία υλικά, χρησιμοποιούνται ως στρωματογραφικοί δείκτες, ως δείκτες παραγωγικότητας των ωκεανών και στην ατμοσφαιρική χημεία [Sharp, 2017].

Επιπλέον, οι κλασματώσεις των σταθερών ισωτόπων μεταξύ των ορυκτών είναι συναρτήσεις των θεμελιωδών συχνωτήτων δόνησης των ορυκτών και ως εκ τούτου παρουσιάζουν ενδιαφέρον σε πολλά ερωτήματα ορυκτολογικού ενδιαφέροντος.

Οι ισοτοπικές συνθέσεις των στοιχείων H, C, O, Si και S μπορούν πλέον να προσδιοριστούν σε σχεδόν οποιοδήποτε ορυκτό. Αποδεικνύεται ότι οι μελέτες σταθερών ισοτόπων μπορούν μερικές φορές να δώσουν στοιχεία για τη διευκρίνιση λεπτομερειών της κρυσταλλικής δομής και μπορούν να αποτελέσουν ένα ισχυρό εργαλείο για χρήση στην ανίχνευση των διαδρομών αντίδρασης των ορυκτολογικών αντιδράσεων [O'Neil, 1977].

Όπως αναφέραμε και παραπάνω, πολύ σημαντική είναι η χρήση των σταθερών ισοτόπων στο να αποκρυπτογραφηθεί η προέλευση και η εξέλιξη των υγρών που σχηματίζουν μεταλλεύματα (ore-forming fluids)¹⁴. Έτσι, οι αναλογίες σταθερών ισοτόπων μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν ένα πολύτιμο εργαλείο για την έρευνα ορυκτών με σκοπό τον καθορισμό περιοχών πετρωμάτων που έχουν επηρεαστεί από υδροθερμικά υγρά [Barker et al., 2013].

Επιπλέον, τα σταθερά ισότοπα βρίσκουν εφαρμογή και σε μία από τις μεγαλύτερες δυνητικές απειλές για το περιβάλλον κατά την εξόρυξη ορυκτών. Αυτή δεν είναι άλλη από την αποσάθρωση/οξείδωση του σιδηροπυρίτη και τη σχετική παραγωγή θειικού οξέος, αλλιώς γνωστή ως Όξινη Απορροή Μεταλλείων (Acid Mine Drainage)¹⁵.

Η αντίδραση οξείδωσης που απαιτείται για τον σιδηροπυρίτη περιλαμβάνει νερό και διαλυμένο οξυγόνο ή υδατικά οξειδωμένο σίδηρο για την παραγωγή διαλυμένου θειικού άλατος. Τα σταθερά ισότοπα παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για τις συνθήκες σχηματισμού της όξινης απορροής επειδή, εκτός από τον σίδηρο, τα στοιχεία οξυγόνο, υδρογόνο και θείο είναι τα πιο σημαντικά που εμπλέκονται σε αυτήν τη διαδικασία.

¹⁴Τα υγρά που σχηματίζουν μεταλλεύματα (ore-forming fluids), αποτελούμενα σε μεγάλο βαθμό από H₂O, CO₂ και NaCl, σχημάτισαν τα περισσότερα αποθέματα μεταλλεύματος της Γης. Τα υγρά βρίσκονται σε μεγάλο βαθμό ως μη περιορισμένα συστήματα σε μετεωρικό ή θαλάσσιο περιβάλλον, ή σε κατά διαστήματα περιορισμένα συστήματα σε μαγματικό ή μεταμορφικό περιβάλλον, και καθοδηγούνται σε μεγάλο βαθμό από διαφορές θερμοκρασίας, υψομέτρου ή πυκνότητας (Kesler, 2005).

¹⁵Η Όξινη Απορροή Μεταλλείων (Acid Mine Drainage AMD) είναι επί του παρόντος η κύρια πηγή ρύπανσης επιφανειακών υδάτων. Γενικά, η AMD προκαλείται όταν το νερό ρέει πάνω ή μέσω υλικών που φέρουν θείο σχηματίζοντας διαλύματα καθαρής οξύτητας. Η AMD προέρχεται κυρίως από εγκαταλελειμμένα ανθρακωρυχεία, αλλά και γενικά μεταλλοφορίες πλούσιες σε σιδηροπυρίτη μπορούν να προκαλέσουν ανάπτυξη όξινης απορροής (www.sosbluewater.org, 26/06/2021).

Επιπροσθέτως, έρευνα έδειξε ότι υπό κανονικές συνθήκες, τα σταθερά ισότοπα μπορούν να καθορίσουν τις συνθήκες οξείδωσης του σιδηροπυρίτη, όπως τη θέση του πάνω ή κάτω από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα, τον ρόλο των βακτηρίων οξείδωσης σιδήρου και θείου και η παρουσία ή η απουσία διαλυμένου οξυγόνου.

Η Αμερικανική Γεωλογική Υπηρεσία (United States Geological Survey - USGS) διερευνά την επίδραση των ισοτόπων σε κοινές γεωχημικές διεργασίες που αποκλίνουν ελαφρώς από το "κανονικό". Τα αποτελέσματα αυτής της έρευνας θα παράσχουν σημαντικές γνώσεις στην βελτίωση του ποσοστού ανάκτησης σε ενεργά και εγκαταλελειμμένα ορυχεία [pubs.usgs.gov, 25/06/2021].

Είναι προφανές πως στο παρόν κεφάλαιο δώσαμε μια γενική εικόνα της συνύπαρξης σταθερών και ραδιενεργών ισοτόπων με την κοιτασματολογία μέσω της αναφοράς αυτών στο πως επηρεάζουν τους κλάδους της μεταλλευτικής και της μεταλλουργίας που είναι δυο βασικοί κλάδοι που επηρεάζονται τα μέγιστα από την ορυκτολογική και πετρολογική ανάλυση των διαφόρων κοιτασμάτων. Στην συνέχεια θα αναφερθούμε εκτεταμένα σε συγκεκριμένα ισότοπα και τον ρόλο τους στην κοιτασματολογική έρευνα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΤΑΘΕΡΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ

5.1 Υδρογόνο (H)

Μέχρι το 1931 θεωρούνταν ότι το υδρογόνο αποτελείται από ένα μόνο ισότοπο. Μια ομάδα επιστημόνων το 1932 ανίχνευσε την παρουσία ενός δεύτερου σταθερού ισότοπου, που ονομάστηκε δευτέριο (^2D). Εκτός από αυτά τα δύο σταθερά ισότοπα υπάρχει ένα τρίτο που συναντάται στην φύση, και είναι ραδιενεργό ισότοπο, το τρίτιο (^3H), με χρόνο ημιζωής περίπου 12.5 χρόνια. Οι Rosman και Taylor (1998) έδωσαν τις ακόλουθες μέσες συγκεντρώσεις των σταθερών ισωτόπων υδρογόνου στο φλοιό της γης:

^1H : 99.9885%

^2D : 0.0115%

Η γεωχημεία του ισότοπου του υδρογόνου είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα, για δύο λόγους:

- Το υδρογόνο είναι πανταχού παρόν σε περιβάλλοντα που προκύπτουν σε διαφορετικές καταστάσεις οξείδωσης σε μορφές όπως H_2O , H_3O^+ , OH^- , H_2 και CH_4 , ακόμη και σε μεγάλα βάθη μέσα στη Γη. Ως εκ τούτου, το υδρογόνο διαδραματίζει σημαντικό ρόλο, άμεσα ή έμμεσα, σε μια μεγάλη ποικιλία φυσικών γεωλογικών διεργασιών.
- Το υδρογόνο έχει μακράν τη μεγαλύτερη σχετική διαφορά μάζας μεταξύ των σταθερών του ισωτόπων. Κατά συνέπεια το υδρογόνο εμφανίζει τις μεγαλύτερες μεταβολές στις αναλογίες των σταθερών ισωτόπων μεταξύ όλων των στοιχείων. Ο προσδιορισμός της αναλογίας D/H του νερού πραγματοποιείται σε αέριο- H_2 . Υπάρχει μια βασική τεχνική στην οποία το νερό μετατρέπεται σε υδρογόνο με διέλευση πάνω από θερμά μέταλλα. Αυτή εξακολουθεί να είναι η κλασική και πιο συχνά χρησιμοποιούμενη μέθοδος.

Μια δυσκολία στη μέτρηση των αναλογιών D/H είναι ότι μαζί με τα H_2^+ και HD^+ που σχηματίζονται, H_3^+ παράγεται ως υποπροϊόν, λόγω των συγκρούσεων των ιοντικών μορίων. Το ποσό του H_3^+ που σχηματίζεται είναι άμεσα ανάλογο με τον αριθμό των μορίων H_2 και των ιόντων H^+ .

Οι Burgoyne and Hayes (1998) και ο Sessions (1999) εισήγαγαν την τεχνική συνεχούς ροής (continuous flow technique) για τη μέτρηση των αναλογιών D/H μεμονωμένων οργανικών ενώσεων. Η ποσοτική μετατροπή σε H₂ επιτυγχάνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (> 1400 °C). Μια εναλλακτική λύση στη φασματομετρία μάζας (αντιπροσωπεύει την άμεση μέτρηση της αναλογίας D/H), επιτυγχάνεται με την ανάλυση υδρατμών νερού ισοτοπικών συνθέσεων ¹⁷O/¹⁶O και ¹⁸O/¹⁶O από την τεχνική με χρήση λέιζερ που ονομάζεται Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) (βλέπε 3.2.4). Η τεχνική CRDS είναι γρήγορη, εύκολη στη λειτουργία και επιτρέπει την άμεση ανάλυση ισοτόπων υδρογόνου και οξυγόνου με υψηλή ακρίβεια συγκριτικά με την κλασική τεχνική συνεχούς ροής [Hoefs, 2018].

Καλό είναι σ αυτό το σημείο να δώσουμε παραπάνω πληροφορίες για τον ρόλο του νερού και πως καθορίζει μεγάλο μέρος των διαδικασιών της κοιτασματολογίας. Το νερό ως γνωστόν έχει χημικό τύπο H₂O, ως εκ' τούτου τα ισότοπα του υδρογόνου και του οξυγόνου παίζουν καθοριστικό ρόλο σε όλες σχεδόν τις διαδικασίες που παίρνει μέρος το νερό. Καμία ουσία δεν αποτελεί παράδειγμα των αρχών της κατανομής ισοτόπων καλύτερα από το νερό. Το νερό είναι σχεδόν πανταχού παρόν στην επιφάνεια της Γης, όπου υφίσταται μεταβάσεις φάσεων, αλληλοεπιδρά με τα ανόργανα άλατα και την ατμόσφαιρα και συμμετέχει σε πολύπλοκες μεταβολικές διαδικασίες απαραίτητες για τη ζωή.

Τα ισότοπα υδρογόνου και οξυγόνου υφίστανται μεγάλες κλασματώσεις κατά τη διάρκεια αυτών των διαδικασιών, παρέχοντας μια πολλαπλή ισοτοπική καταγραφή διαφορετικών φαινομένων. Στον υδρολογικό κύκλο, οι αναλογίες ισοτόπων υδρογόνου και οξυγόνου παρέχουν ιχνηλάτηση, μοναδικά χαρακτηριστικά στα μόρια του νερού, που διευκρινίζουν την προέλευση, τις μεταβάσεις φάσεων και τη μεταφορά του H₂O. Τα χαρακτηριστικά των διαφορετικών δεξαμενών νερού εμφανίζονται με σαφήνεια σε γραφήματα (Εικόνα 10) όπου οι τιμές δD απεικονίζονται γραφικά έναντι των τιμών δ¹⁸O.

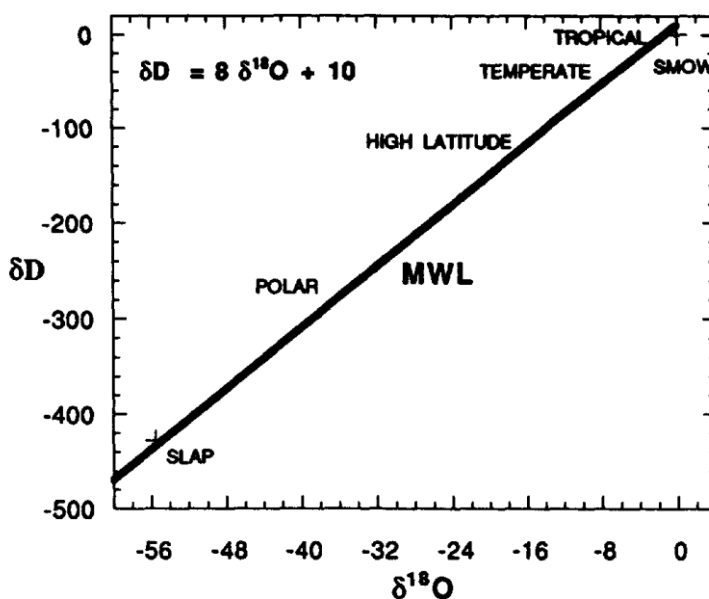
Έχουμε τις εξής δεξαμενές νερού:

- *Ωκεάνιο νερό.*

Οι ωκεανοί αποτελούν το 97,25% της υδρόσφαιρας, καλύπτουν το 70% της επιφάνειας της Γης σε μέσο βάθος 3,8 km και έχουν τεράστιο συνολικό όγκο 1,37 x 10⁹ km³.

Αυτή η μεγάλη δεξαμενή έχει εντυπωσιακά ομοιόμορφες ισοτοπικές συγκεντρώσεις, με σχεδόν όλα τα δείγματα να έχουν $\delta^{18}\text{O} = 0 \pm 1 \text{‰}$ και $\delta\text{D} = 0 \pm 5 \text{‰}$ σε σχέση με το SMOW¹⁶.

Οι τιμές εκτός αυτών των ορίων περιορίζονται σχεδόν πάντα στα επιφανειακά ύδατα που έχουν αλατότητα που διαφέρει από την κανονική τιμή των 3,5 κ.β.%. Αυτές οι αποκλίσεις οφείλονται γενικά στην εξάτμιση, το σχηματισμό πάγου στη θάλασσα ή την προσθήκη μετεωρικών βροχοπτώσεων που μπορεί να προκύψουν από άμεσες βροχοπτώσεις, από εισροή ποταμών ή από τήξη παγόβουνων.



Εικόνα 10: Οι τιμές δD έναντι $\delta^{18}\text{O}$ των μετεωρικών υδάτων βρίσκονται γενικά πολύ κοντά στη μετεωρική υδάτινη γραμμή (Meteoric Water Line - MWL). Τα νερά γενικά μειώνονται όλο και περισσότερο σε D και ^{18}O καθώς προχωράμε από τις τροπικές περιοχές στις εύκρατες ζώνες σε περιοχές με μεγάλο γεωγραφικό πλάτος. Τα ισοτοπικά πρότυπα SMOW και SLAP (standard light antarctic precipitation) υποδεικνύονται από τους σταυρούς πάνω και κάτω αντίστοιχα. Το τελευταίο έχει τιμή $(-55,5, -428)$ σε σχέση με το SMOW (πρότυπο) (Criss, 1999).

- **Μετεωρικό Νερό**

Τα μετεωρικά νερά προέρχονται ως ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις μέσω της λειτουργίας του υδρολογικού κύκλου. Αυτό το νερό είναι πολύ γνωστό σε μας ως βροχή και χιόνι, και στις παράγωγες μορφές όπως τα ρέματα, το νερό των λιμνών, το νερό του εδάφους, ο πάγος των παγετώνων και τα ρηχά υπόγεια ύδατα.

¹⁶ SMOW (Standard Mean Ocean Water): Δείγμα θαλασσινού νερού που περιλαμβάνει το διεθνές πρότυπο για τις αναλογίες D:H και $^{18}\text{O}:^{16}\text{O}$. Οι διαφορές στην ισοτοπική σύνθεση εκφράζονται ως τμήματα ανά χιλιόγραμμο (‰) απόκλισης από την ισοτοπική σύνθεση αυτού του προτύπου (www.encyclopedia.com, 02/08/2021).

Οι φυσικές διεργασίες που είναι υπεύθυνες για την παραγωγή, μεταφορά και συμπύκνωση ατμοσφαιρικών υδρατμών προκαλούν μεγάλες διακυμάνσεις στις ισοτοπικές αναλογίες του μετεωρικού νερού.

Το συνολικό εύρος των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ στις φυσικές βροχοπτώσεις είναι περίπου +4 έως -62‰, ενώ αυτή των τιμών δD είναι περίπου +40 έως -500‰. Αυτές οι τιμές ποικίλλουν με έναν ιδιαίτερα χαρακτηριστικό τρόπο σε όλα σχεδόν τα μετεωρικά νερά του κόσμου. Συγκεκριμένα, τα σύγχρονα μετεωρικά νερά ακολουθούν στενά μια εμπειρική σχέση γνωστή ως "μετεωρική γραμμή νερού" ή MWL (Εικόνα 10).

$$\delta\text{D} = 8 \delta^{18}\text{O} + 10 \quad (5.1)$$

Να σημειωθεί ότι το SMOW δεν βρίσκεται στην MWL, λόγω της «περίσσειας δευτέρου» (+10). Η ακριβής τιμή της περίσσειας δευτέρου ποικίλλει γεωγραφικά και έχουν προταθεί "τοπικές μετεωρικές γραμμές νερού" που έχουν διαφορετικές τιμές και ελαφρώς διαφορετικές κλίσεις για διαφορετικές περιοχές. Για παράδειγμα, μια μετεωρική γραμμή νερού με περίσσεια δευτέρου +18‰ ή περισσότερο χαρακτηρίζει καλύτερα την κατακρήμνιση της περιοχής της ανατολικής Μεσογείου. Οι συστηματικές παραλλαγές στις τιμές δD και $\delta^{18}\text{O}$ των μετεωρικών κατακρημνίσεων διευκρινίζουν τις ατμοσφαιρικές συνθήκες της προέλευσής τους και χρησιμεύουν ως πολύτιμοι οδηγοί στις περιοχές προέλευσης παραγώγων υδάτων, όπως πηγές και υπόγεια ύδατα. Οι ισοτοπικές τιμές των μετεωρικών κατακρημνίσεων σχετίζονται κυρίως με τη θερμοκρασία, αλλά επίσης ποικίλλουν ανάλογα με το υψόμετρο, το γεωγραφικό πλάτος, την εγγύτητα στον ωκεανό και άλλους παράγοντες [Criss, 1999].

Σημαντικά υδατικά υγρά που έχουν διαφορετική προέλευση εμφανίζονται επίσης πιο βαθιά μέσα στη Γη. Επειδή αυτά τα υγρά έχουν μείνει για μεγάλα χρονικά διαστήματα μέσα σε βράχους σε υψηλές θερμοκρασίες, έχουν γενικά υψηλότερη αλατότητα από τα συνηθισμένα μετεωρικά νερά.

Παραδείγματα αυτών των ρευστών περιλαμβάνουν τα νερά σχηματισμού που συναντώνται σε κοιτάσματα πετρελαίου, τα νερά και τους ατμούς γεωθερμικών συστημάτων και ηφαιστείων, ρευστά που είναι εγκλεισμένα σε κρυσταλλικά πετρώματα και κοιτάσματα και είναι αντιληπτά κυρίως μόνο μέσω μικροσκοπικής ανάλυσης.

Τυπικά, οι τιμές δD και $\delta^{18}O$ αυτών των βαθέων υδάτων βρίσκονται στα δεξιά του MWL, αποτέλεσμα της μέτριας και εκτεταμένης ανταλλαγής τους με ισότοπα στα πετρώματα-“ξενιστές” (Ένα σώμα πετρώματος που χρησιμεύει ως ξενιστής για άλλους βράχους ή για κοιτάσματα ορυκτών).

Σε ορισμένες σημαντικές περιπτώσεις, οι τιμές των δD και των $\delta^{18}O$ αυτών των βαθέων νερών τους επιτρέπουν να αναγνωρίζονται ως εξελιγμένα μετεωρικά νερά ή παγιδευμένα θαλασσινά νερά. Ορισμένες από αυτές τις ανακαλύψεις έφεραν κυριολεκτικά επανάσταση στην κατανόηση των κοιτασμάτων και των γεωθερμικών συστημάτων. Ωστόσο, για τα πιο "εξαιρετικά εξελιγμένα" νερά, που αντιπροσωπεύουν νερά που έχουν εξισορροπηθεί πλήρως με πετρώματα σε υψηλές θερμοκρασίες, οι τιμές δD και $\delta^{18}O$ είναι τόσο πολύ τροποποιημένες που δεν μπορούν πλέον να χρησιμοποιηθούν για να προσδιοριστεί η προέλευση των ρευστών. Μόνο οι συνθήκες των αλληλεπιδράσεων ρευστού-πετρωμάτων που ελέγχουν τις τιμές δD και $\delta^{18}O$ των εξισορροπημένων νερών μπορούν να προσδιοριστούν σε τέτοιες περιπτώσεις.

Τα υδατικά υγρά που συναντώνται σε μεγαλύτερα βάθη της Γης είναι τα εξής:

- *Νερά σχηματισμού*

Τα νερά σχηματισμού υπάρχουν συνήθως στους πόρων των πετρωμάτων σε ιζηματογενείς λεκάνες, όπου οι θερμοκρασίες είναι κυρίως 30-150 °C. Αυτά τα αλμυρά νερά συναντώνται συνήθως με βαθιά γεώτρηση σε κοιτάσματα πετρελαίου, αλλά σε περιοχές που υφίστανται τεκτονική συμπίεση μπορούν να εμφανιστούν ως αλατούχες επιφανειακές πηγές.

Τα νερά σχηματισμού αποτελούν συνήθως μια πολύπλοκη ιστορία και καταλαμβάνουν ένα φάσμα που εκτείνεται από αραιά, ρηχά μετέωρα υπόγεια ύδατα έως εξαιρετικά εξελισσόμενα μεταμορφικά νερά. Πολλά υγρά σχηματισμού προήλθαν ως θαλασσινό νερό παγιδευμένο στους πόρους συσσωρευμένων ιζημάτων, αλλά συνήθως έχουν υποστεί εκτεταμένες αλληλεπιδράσεις με πετρώματα ή έχουν αραιωθεί με ρηχά μετέωρα υπόγεια ύδατα, μερικές φορές συμπεριλαμβανομένων αλληλεπιδράσεων με εβαπορίτες.

- *Υδροθερμικά Υγρά*

Τα υδροθερμικά υγρά είναι θερμά, υδατικά υγρά οποιασδήποτε προέλευσης. Τα περισσότερα παραδείγματα υδροθερμικών υγρών συμβαίνουν σε γεωθερμικές περιοχές, όπου η κυκλοφορία και η εκφόρτιση τους οδηγείται κυρίως από δυνάμεις άνωσης.

Ενώ οι επιφανειακές θερμοκρασίες των θερμών συστημάτων ελέγχονται αναγκαστικά από το σημείο βρασμού, οι θερμοκρασίες των υπόγειων ταμιευτήρων πλησιάζουν συνήθως το κρίσιμο σημείο του νερού.

Οι δύο πιο σημαντικοί τύποι θερμού ρευστού που παρατηρούνται σε γεωθερμικές περιοχές είναι τα χλωριούχα νερά και τα όξινα-θειικά νερά. Τα γεωθερμικά χλωριούχα νερά είναι ο ογκομετρικά κυρίαρχος τύπος υδροθερμικού υγρού. Αυτά τα νερά έχουν σχεδόν ουδέτερο pH, είναι κοντά στον κορεσμό με διοξείδιο του πυριτίου και προέρχονται κυρίως από θερμές πηγές ελεύθερης ροής. Σε μια σημαντική μελέτη, αποδείχθηκε ότι τα υδροθερμικά χλωριούχα υγρά προέρχονται κυρίως από τα τοπικά μετέωρα νερά σε κάθε περιοχή εμφάνισης.

Η βασική παρατήρηση είναι ότι τα θερμά ρευστά έχουν συνήθως τον ίδιο λόγο D/H με τα τοπικά μετεωρικά νερά, τα οποία διαφέρουν από το ένα γεωθερμικό σύστημα στο άλλο. Ωστόσο, τα υδροθερμικά υγρά έχουν γενικά υψηλότερη περιεκτικότητα σε ^{18}O από τα τοπικά μετεωρικά νερά. Το τελευταίο φαινόμενο, γνωστό ως " ^{18}O -shift", αντικατοπτρίζει την αλληλεπίδραση και την ανταλλαγή με πετρώματα, τα οποία είναι πολύ πιο πλούσια σε ^{18}O .

- *Μαγματικά Νερά*

Το μαγματικό νερό είναι νερό οποιασδήποτε προέλευσης που έχει εξισορροπηθεί με το μάγμα. Τέτοια νερά είναι σημαντικά στη γένεση πυριγενών πετρωμάτων και είναι απαραίτητα για την ανάπτυξη ορισμένων τύπων κοιτασμάτων, όπως πορφυρικού χαλκού, μολυβδαίνιου, (greisens¹⁷, κασσίτερου, βολφραμίου) και πηγματιτών. Οι τιμές δD και δ ^{18}O αυτού του νερού μπορούν να εκτιμηθούν από υπολογισμούς που υποθέτουν ισορροπία με κρυσταλλικά πετρώματα σε πυριγενείς θερμοκρασίες.

Οποιοδήποτε ρευστό που υφίσταται εκτεταμένη αλληλεπίδραση με κρυσταλλικά πετρώματα σε υψηλές θερμοκρασίες θα αναπτύξει παρόμοια χαρακτηριστικά, επομένως τέτοια νερά μπορεί να προέρχονται από κατερχόμενα ή βαθιά κυκλοφορούντα επιφανειακά νερά.

¹⁷ Το Greisen είναι ένα παρεμβατικό πυριγενές πέτρωμα (ουσιαστικά μια τροποποίηση του γρανίτη), αποτελείται ουσιαστικά από χαλαζία και λευκή μαρμαρυγία (μοσχοβίτης) και χαρακτηρίζεται από την απουσία άστρων και βιοτίτη (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 1998).

- *Μεταμορφικά Νερά*

Το μεταμορφικό νερό εξισορροπήθηκε με μεταμορφωμένα πετρώματα σε υψηλές θερμοκρασίες και μπορεί να θεωρηθεί ως ένας ακραίος τύπος νερού σχηματισμού. Σπάνια παρατηρούνται μεγάλες ποσότητες τέτοιων υδάτων να εκφορτίζονται στην επιφάνεια της Γης, αλλά μεταφέρουν σημαντικές ποσότητες θερμότητας και χημικών ουσιών (σε βαθιά μεταμορφωμένα περιβάλλοντα) που αναμφισβήτητα είναι απαραίτητες για την ανάπτυξη ορισμένων κοιτασμάτων. Οι τιμές δD και δ¹⁸O των μεταμορφικών νερών μπορούν να υπολογιστούν υποθέτοντας ότι υπάρχει ισορροπία με μεταμορφωμένα πετρώματα σε κατάλληλες θερμοκρασίες.

- *Πρωταρχικά Νερά (Juvenile Water)*

Αυτά τα νερά πιθανότατα δεν έχουν υποστεί ποτέ αλληλεπιδράσεις με την υδρόσφαιρα και ως εκ τούτου πρέπει να προέρχονται από μεγάλα βάθη του εσωτερικού της Γης. Πολλά γεωχημικά μοντέλα υποδηλώνουν ότι ολόκληρη η υδρόσφαιρα προήλθε από την εκπομπή αερίων τέτοιων υδάτων από τη λιθόσφαιρα και ότι αυτή η εκπομπή αερίων συνεχίζεται και σήμερα, ενώ οι ωκεανοί αυξάνονται σε όγκο. Παρόλ' αυτά δεν υπάρχουν πειστικά δείγματα νερών αυτού του τύπου.

Είναι προφανές πως ο κύκλος του νερού είναι εξαιρετικά σημαντικός όχι μόνο για την κοιτασματολογία αλλά γενικά για την ζωή στον πλανήτη Γη. Όπως φαίνεται τα ισότοπα του υδρογόνου αλλά και του οξυγόνου έχουν κυρίαρχο ρόλο στην κύκλο του νερού και ως εκ' τούτου και στην γεωλογία και κοιτασματολογία [Criss, 1999].

5.2 Οξυγόνο (O)

Το οξυγόνο είναι το πιο άφθονο στοιχείο στη Γη. Εμφανίζεται σε αέριες, υγρές και στερεές ενώσεις, οι περισσότερες από τις οποίες είναι θερμικά σταθερές σε μεγάλες θερμοκρασίες. Αυτό το καθιστά ως ένα από τα πιο ενδιαφέροντα στοιχεία στη γεωχημεία ισοτόπων. Το οξυγόνο έχει τρία σταθερά ισότοπα με τις ακόλουθες αναλογίες:

¹⁶O: 99.757%

¹⁷O: 0.038%

¹⁸O: 0.205%

[Hoefs, 2018]

Λόγω της μεγαλύτερης αφθονίας και της μεγαλύτερης διαφοράς μάζας, ο λόγος $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ καθορίζεται και μπορεί να ποικίλει στα φυσικά δείγματα κατά περίπου 10%. Το CO_2 είναι το αέριο που χρησιμοποιείται γενικά για φασματομετρική ανάλυση μάζας. Τα CO και O_2 έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί σε υψηλής θερμοκρασίας μετατροπή οργανικής ύλης. Η αναλογία $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ του νερού καθορίζεται συνήθως με εξισορρόπηση μικρής ποσότητας CO_2 με πλεόνασμα νερού σε σταθερή θερμοκρασία.

Για αυτήν την τεχνική, η ακριβής τιμή της κλασμάτωσης για την ισορροπία $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ σε μια δεδομένη θερμοκρασία είναι ζωτικής σημασίας. Ορισμένοι επιστήμονες έχουν προσδιορίσει πειραματικά αυτή την κλασμάτωση στους $25\text{ }^\circ\text{C}$ με ποίκιλα αποτελέσματα. Η τιμή 1,0412 προτάθηκε το 1985 στο IAEA Consultants Group Meeting ως η καλύτερη εκτίμηση. Είναι επίσης δυνατή η ποσοτική μετατροπή όλου του οξυγόνου του νερού απευθείας σε CO_2 με την αντίδραση με υδροχλωρική γουανιδίνη που έχει το πλεονέκτημα ότι δεν είναι απαραίτητο να υποθέσουμε μια τιμή για την κλασμάτωση των $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$ για να λάβουμε την αναλογία $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$. Μέσα από τους πολλούς τρόπους που υπάρχουν για την κλασμάτωση ισοτόπων του οξυγόνου στη φύση, οι δυο παρακάτω είναι εξαιρετικής σημασίας.

I. Κλασμάτωση του νερού

Η γνώση της κλασμάτωσης των ισοτόπων οξυγόνου μεταξύ του υγρού νερού και των ατμών νερού είναι απαραίτητη για την ερμηνεία της σύνθεσης ισοτόπων διαφορετικών τύπων νερού. Οι παράγοντες κλασμάτωσης προσδιορίζονται πειραματικά σε εύρος θερμοκρασίας από 0 έως $350\text{ }^\circ\text{C}$. Η προσθήκη αλάτων στο νερό επηρεάζει επίσης τις κλασματώσεις ισοτόπων.

Η παρουσία ιοντικών αλάτων στο διάλυμα αλλάζουν την δομή του νερού γύρω από τα διαλυμένα ιόντα. Ο Taube (1954) έδειξε για πρώτη φορά ότι η αναλογία $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ του CO_2 εξισορροπήθηκε με την προσθήκη καθαρού H_2O , μειώθηκε κατά την προσθήκη MgCl_2 , AlCl_3 και HCl , παρέμεινε λίγο πολύ αμετάβλητη με την προσθήκη NaCl , και αυξήθηκε με την προσθήκη CaCl_2 . Οι αλλαγές ποικίλουν σχεδόν γραμμικά με τη γραμμομοριακότητα κατά βάρος της διαλυμένης ουσίας.

II. Κλασμάτωση ορυκτών

Η σύνθεση του ισότοπου του οξυγόνου ενός πετρώματος εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε ^{18}O των ορυκτών που το απαρτίζουν και των αναλογιών του ορυκτού. Οι Garlick (1966) και Taylor (1968) ταξινόμησαν τα συνυπάρχοντα ορυκτά σύμφωνα με τις σχετικές τους τάσεις στο να συγκεντρώνουν ^{18}O .

Παρόλο που έχει καταβληθεί μεγάλη προσπάθεια στον πειραματικό προσδιορισμό των παραγόντων κλασμάτωσης των ισοτόπων του οξυγόνου σε συστήματα ορυκτού-νερού, η χρήση νερού ως μέσου ανταλλαγής ισοτόπων οξυγόνου έχει πολλά μειονεκτήματα. Ένα από αυτά είναι ότι ορισμένα ορυκτά γίνονται ασταθή όταν έρχονται σε επαφή με το νερό σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις και οδηγούνται σε αντιδράσεις τήξης, διάσπασης και ενυδάτωσης [Hoefs, 2018].

Μια σημαντική χρήση των ισοτόπων του οξυγόνου είναι στον προσδιορισμό της θερμοκρασίας που σχηματίστηκαν ορισμένα είδη πετρωμάτων όπως για παράδειγμα στα ανθρακικά ορυκτά. Ο Urey (1947) δημιούργησε την έννοια της ισοτοπικής θερμομετρίας και των "παλαιο-θερμοκρασιών" σε εργασία του για την ισοτοπική κλασμάτωση. Αυτή η ιδέα έχει γίνει μια από τις πιο σημαντικές εφαρμογές της πυρηνικής χημείας στη γη και τις επιστήμες του περιβάλλοντος, όπου αποτελεί ακρογωνιαίο λίθο της παλαιοκλιματολογίας, της παλαιοωκεανογραφίας, της στρωματογραφίας των ισοτόπων και χρησιμοποιείται ευρέως σε μελέτες κοιτασμάτων μετάλλων.

Αρχικά, το μόνο που απαιτείται για τον προσδιορισμό μιας ισοτοπικής θερμοκρασίας είναι οι κατάλληλες ισοτοπικές αναλογίες να μπορούν να μετρηθούν για δύο συνυπάρχουσες φάσεις που αλληλοσυνδέονται με μια γνωστή εξίσωση κλασμάτωσης, γραμμένη ως συνάρτηση της θερμοκρασίας (π.χ. $\ln a = C_1 + C_2/T + C_3/T^2$)¹⁸.

Η θερμοκρασία που αντιστοιχεί στη μετρούμενη κλασμάτωση μπορεί στη συνέχεια να υπολογιστεί άμεσα. Αυτή η θερμοκρασία θα είναι πανομοιότυπη με την πραγματική θερμοκρασία εάν επιτευχθεί ισοτοπική ισορροπία μεταξύ των δύο φάσεων. Κατά την διαδικασία ανάπτυξης της ιδέας του αυτής για την τεχνική της ανθρακικής παλαιοθερμίας, ο Urey (1947) προέβλεψε ότι "μια αλλαγή από 0 °C σε 25 °C θα πρέπει να αλλάξει την περιεκτικότητα σε ¹⁸O του ανθρακικού άλατος κατά 1,004 σε σχέση με το υγρό νερό και την περιεκτικότητα σε ¹³C κατά 1.003.

¹⁸ Όπου οι τιμές C είναι εμπειρικές σταθερές, χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των συντελεστών κλασμάτωσης. Σε όλες τις περιπτώσεις, οι συντελεστές προέρχονται εμπειρικά και οι εξισώσεις ισχύουν μόνο για το εύρος θερμοκρασιών (T) όπου διεξήχθησαν τα καθοριστικά πειράματα (Criss, 1999).

Ακριβείς προσδιορισμοί της περιεκτικότητας του ^{18}O σε ανθρακικά ορυκτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να προσδιορίσουν την θερμοκρασία στην οποία σχηματίστηκαν. Ο Urey συνέστησε τη χρήση οξυγόνου σε θαλάσσια ανθρακικά ορυκτά για παλαιοκλιματικές μελέτες, διότι η δεξαμενή οξυγόνου στη θάλασσα είναι μεγάλη και έχει σταθερή ισοτοπική συγκέντρωση με την πάροδο του χρόνου, δεύτερον γιατί τα ισότοπα οξυγόνου σχηματίζουν ιδανικά ισοτοπικά διαλύματα τόσο για στερεά όσο και για υγρά. Τρίτον, οι ισοτοπικές συνθέσεις οξυγόνου των ανθρακικών μπορεί να προσδιορίζονται με σημαντική ακρίβεια. Τέλος, το οξυγόνο σχηματίζει σχετικά σταθερές ενώσεις που αναμένεται να παραμείνουν αμετάβλητες για μεγάλα χρονικά διαστήματα, διατηρώντας έτσι μια σταθερή καταγραφή της θερμοκρασίας στην οποία σχηματίστηκε το ανθρακικό πέτρωμα. Βέβαια, πρέπει να πληρούνται αρκετές προϋποθέσεις για να λειτουργήσει η τεχνική της ανθρακικής παλαιοθερμοκρασίας. Οι βασικότερες προϋποθέσεις είναι οι εξής:

1. Πρέπει να γίνουν ακριβείς μετρήσεις των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη.
2. Ακριβείς μετρήσεις των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ πρέπει να γίνονται για το νερό στο οποίο σχηματίστηκε το ορυκτό, ή, εναλλακτικά, η τιμή $\delta^{18}\text{O}$ αυτού του νερού πρέπει να είναι γνωστή ανεξάρτητα ή να προσδιορίζεται ανεξάρτητα.
3. Η εξάρτηση από τη θερμοκρασία του συντελεστή κλασμάτωσης ασβεστίου-νερού πρέπει να είναι γνωστή.
4. Ο ασβεστίτης πρέπει να έχει σχηματιστεί σε ισορροπία με το νερό.
5. Μετά τον σχηματισμό του, η τιμή $\delta^{18}\text{O}$ του ασβεστίτη δεν πρέπει να έχει αλλάξει.

Όσον αφορά τα πρώτα τρία σημεία, οι ακριβείς μετρήσεις των τιμών $\delta^{18}\text{O}$ του νερού και του ασβεστίτη θεωρούνται ρουτίνας και διεξάγονται πλέον σε εκατοντάδες εργαστήρια. Επιπλέον, η εξάρτηση από την κλασμάτωση του συστήματος ασβεστίου-νερού είναι γνωστή με μεγάλη ακρίβεια και με δεδομένες τις κατάλληλες μετρήσεις, μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον καθορισμό των ισοτοπικών θερμοκρασιών με απόκλιση της τάξεως του ενός βαθμού από την πραγματική τιμή. Η τέταρτη προϋπόθεση, είναι εκπληκτικά δύσκολη. Πολλοί οργανισμοί, όπως πλαγκτονικά φύλλα, βραχιόποδα και τα περισσότερα μαλάκια, είναι γνωστό ότι καθιζάνουν τα κελύφη τους σε ισοτοπική ισορροπία με το νερό.

Αντίθετα, άλλοι οργανισμοί, όπως ασβεστούχα φύκια, κοράλλια, εχινόδερμα, συνήθως δεν βρίσκονται σε ισοτοπική ισορροπία με το νερό του περιβάλλοντος. Τέτοιοι οργανισμοί παρουσιάζουν σημαντικές "ζωτικές επιδράσεις" που σχετίζονται με κινητικά ελεγχόμενες μεταβολικές κλασμάτωσεις, με τα αποτελέσματα ανισορροπίας να είναι συνήθως μεγαλύτερα όσο ταχύτερη είναι η ανάπτυξη τους.

Γι' αυτό τον λόγο η επίτευξη της 4^{ης} προϋπόθεσης καθίσταται πολύ δύσκολη. Τέλος, είναι συνήθως δύσκολο να ικανοποιηθεί η απαίτηση ότι η μετρημένη τιμή δ¹⁸O του ασβεστίτη πρέπει να αντιπροσωπεύει την αρχική του τιμή. Πολλά ορυκτά υλικά αποτελούνταν αρχικά από αραγωνίτη ή ασβεστίτη με υψηλή συγκέντρωση μαγνησίου, τα οποία είναι ευαίσθητα στην ανακρυστάλλωση επειδή είναι θερμοδυναμικά ασταθή σε σχέση με τον ασβεστίτη σε επιφανειακές συνθήκες.

Πετρογραφική και χημική ανάλυση, χρησιμοποιούνται συνήθως για να προσδιορίσουν στοιχεία ανακρυστάλλωσης, υπερανάπτυξης ή οποιαδήποτε άλλα αποτελέσματα που μπορεί να υποδηλώνει ότι το ανθρακικό που μετράτε δεν αντιπροσωπεύει το αρχικό υλικό. Φυσικά, εάν έχουν συμβεί ορυκτολογικές αλλαγές ή άλλες δευτερεύουσες επιδράσεις, το ισοτοπικό γεωθερμόμετρο πιθανότατα θα διατηρήσει ένα αρχείο καταστάσεων της υπόγειας επιφάνειας, που συνήθως χαρακτηρίζονται από αυξημένες θερμοκρασίες και από ρευστά πόρων που γενικά δεν έχουν την ίδια τιμή δ¹⁸O με το θαλασσινό νερό [Criss, 1999].

5.3 Άνθρακας (C)

Ο άνθρακας εμφανίζεται σε μια μεγάλη ποικιλία ενώσεων στη Γη, από οργανικές ενώσεις στη βιόσφαιρα έως οξειδωμένες ανόργανες ενώσεις όπως CO₂ και ανθρακικά άλατα. Το ευρύ φάσμα ενώσεων που φέρουν άνθρακα και εμπλέκονται σε χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας γεωλογικές διαδικασίες μπορούν να εκτιμηθούν με βάση τις κλασματώσεις του ισοτόπου του άνθρακα [Hoefs, 2018].

Ο άνθρακας έχει δύο σταθερά ισότοπα και ένα ραδιενεργό:

¹²C: 98.89% (μάζα αναφοράς για κλίμακα ατομικού βάρους)

¹³C: 1.11%

¹⁴C: ~10⁻¹²% (ραδιενεργό ισότοπο)

Λόγω της εμφάνισής του σε φυσικά υλικά, ο ¹⁴C μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο χρονολόγησης για υλικά που περιέχουν ενώσεις άνθρακα που προέρχονται από ατμοσφαιρικό CO₂. Ο μέσος χρόνος ζωής των περίπου 8000 ετών είναι ιδανικός για χρονολόγηση υλικών που είναι ηλικίας από μερικές δεκαετίες έως μερικών χιλιάδων χρόνων. Για τα υπόγεια ύδατα, ο ¹⁴C είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο [www.ldeo.columbia.edu, 22/07/2021].

Στο σημείο αυτό θα αναφερθούμε στα δύο σταθερά ισότοπα του άνθρακα το ^{12}C και ^{13}C . Τα αέρια που χρησιμοποιούνται στις μετρήσεις $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ είναι CO_2 ή CO που λαμβάνονται κατά την πυρόλυση. Για το CO_2 υπάρχουν οι ακόλουθες μέθοδοι ανάλυσης:

- I. Τα ανθρακικά ορυκτά αντιδρούν με 100% φωσφορικό οξύ σε θερμοκρασίες μεταξύ 20 και 90°C (ανάλογα με τον τύπο του ανθρακικού ορυκτού) για την απελευθέρωση του CO_2 .
- II. Οι οργανικές ενώσεις οξειδώνονται γενικά σε υψηλές θερμοκρασίες (850-1000 °C) σε μια ροή οξυγόνου ή από έναν οξειδωτικό παράγοντα όπως το CuO .

Για την ανάλυση μεμονωμένων ενώσεων σε σύνθετα οργανικά μείγματα, χρησιμοποιείται ένας χρωματογράφος αερίου αναλογίας ισοτόπων (GC-C-IRMS). Αυτή η συσκευή μπορεί να μετρήσει μεμονωμένες ενώσεις άνθρακα σε μίγματα υπο-νανογραμμάριων δειγμάτων με ακρίβεια καλύτερη από $\pm 0,5\%$.

Οι δύο κύριες δεξαμενές άνθρακα είναι η οργανική ύλη και τα ιζηματογενή ανθρακικά άλατα, οι οποίες έχουν σαφώς διαφορετικά ισοτοπικά χαρακτηριστικά λόγω της λειτουργίας δύο διαφορετικών μηχανισμών αντίδρασης:

- I. Αντιδράσεις ισοτοπικής κλασμάτωσης ισορροπίας εντός του συστήματος ανόργανου άνθρακα (ατμοσφαιρικό CO_2 - διαλυμένο όξινο ανθρακικό άλας - στερεό ανθρακικό άλας) που οδηγούν στον εμπλουτισμό με ^{13}C τα ανθρακικά άλατα.
- II. Τα αποτελέσματα της κινητικής κλασμάτωσης του ισότοπου κατά τη φωτοσύνθεση συγκεντρώνουν το ελαφρύ ισότοπο ^{12}C στο από την φωτοσύνθεση επηρεασμένο οργανικό υλικό [Hoefs, 2018].

Ας δούμε σ' αυτό το σημείο την σημαντικότητα του ^{14}C για τον πλανήτη, αλλά και το πως από ένα πολύ χρήσιμο εργαλείο μπορεί να γίνει ένα εργαλείο παραπλάνησης στον καθορισμό της ηλικίας υλικών και οργανισμών.

Η κλιματική επιστήμη απαιτούσε την εφεύρεση τεχνικών για την μελέτη και την εξέλιξη του κλίματος και γενικά της εξέλιξης της ζωής στον πλανήτη Γη, διότι το κλίμα μπορούσε και μπορεί να καθορίσει την επιβίωση και την εξέλιξη των οργανισμών που κατοικούν στον πλανήτη. Μία τέτοια ευρηματική τεχνική είναι η χρήση ^{14}C για την χρονολόγηση του μακρινού παρελθόντος.

Έτσι, στις αρχές του 20ού αιώνα η τεράστια κινητοποίηση της επιστήμης στην παραγωγή πυρηνικών όπλων ήταν τόσο εκτεταμένη που έφερε επανάσταση ακόμη και στη μελέτη των αρχαίων κλιμάτων. Τα πυρηνικά εργαστήρια, οδήγησαν στην ανακάλυψη μιας εκπληκτικής νέας τεχνικής - της χρονολόγησης με ραδιενεργό άνθρακα. Το ραδιενεργό ισότοπο ^{14}C δημιουργείται στην ανώτερη ατμόσφαιρα όταν σωματίδια κοσμικών ακτίνων¹⁹ από το διάστημα χτυπούν άτομα αζώτου και τα μετατρέπουν σε ραδιενεργό άνθρακα. Η ταχεία οξείδωση του ^{14}C οδηγεί στο σχηματισμό μορίων $^{14}\text{CO}_2$ και ^{14}CO , τα οποία αναμειγνύονται γρήγορα με την ατμόσφαιρα και το νερό.

Τα μόρια του $^{14}\text{CO}_2$ εισέρχονται στον ιστό των ζωντανών οργανισμών κατά την αναπνοή ή τη φωτοσύνθεση. Μετά το θάνατο ενός οργανισμού, το ισότοπο ^{14}C θα αποσυντίθεται αργά για χιλιατίες με σταθερό ρυθμό. Έτσι, όσο λιγότερο από αυτό παραμένει σε ένα αντικείμενο ή οργανισμό, σε αναλογία με τον κανονικό άνθρακα, τόσο μεγαλύτερο σε ηλικία είναι.

Μέχρι το 1950, ο Willard Libby και η ομάδα του στο Πανεπιστήμιο του Σικάγο είχαν αναπτύξει τρόπους για να μετρήσουν με ακρίβεια αυτό το ποσοστό. Τα εξαιρετικά ευαίσθητα όργανα τους αναπτύχθηκαν αρχικά για μελέτες σε εντελώς διαφορετικούς τομείς, όπως της πυρηνικής φυσικής και της βιοϊατρικής, όμως έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στην χρονολόγηση με ^{14}C . Μεγάλο μέρος του αρχικού ενδιαφέροντος για τον ^{14}C προήλθε από την αρχαιολογία, γιατί το ισότοπο αυτό του άνθρακα μπορούσε να προσδώσει ηλικία σε αρχαία ευρήματα παγκόσμιου ενδιαφέροντος όπως οι αιγυπτιακές μούμιες.

Όπως ήταν αναμενόμενο, η χρονολόγηση με ^{14}C ενθουσίασε τους επιστήμονες (συμπεριλαμβανομένων ορισμένων επιστημόνων για το κλίμα) κυρίως επειδή μπορούσε να ρίξει φως στην ανθρώπινη εξέλιξη-το χρονοδιάγραμμα της ανάπτυξής μας ως είδος και πώς οι κλιματικές αλλαγές το είχαν επηρεάσει. Η μελέτη του ^{14}C αποδείχθηκε επίσης εξαιρετικά χρήσιμη σε ιστορικές και σύγχρονες μελέτες των ποσοτήτων άνθρακα στον πλανήτη, συμπεριλαμβανομένης της κίνησης του άνθρακα στους ωκεανούς και των πολύπλοκων “ταξιδιών” του μέσα στα ζωντανά οικοσυστήματα [www.history.aip.org, 25/07/2021].

¹⁹ Ένα ρεύμα ατομικών πυρήνων εξαιρετικά διεισδυτικού χαρακτήρα που εισέρχονται στην ατμόσφαιρα της γης από το διάστημα με ταχύτητες που πλησιάζουν αυτήν του φωτός (www.merriam-webster.com, 07/08/2021).

Αξίζει να σημειωθεί ότι στην γεωλογία δεν χρησιμοποιείται η χρονολόγηση με ^{14}C στον καθορισμό της ηλικίας των πετρωμάτων. Η χρονολόγηση με άνθρακα λειτουργεί μόνο για αντικείμενα ηλικίας μικρότερης των 50.000 ετών και τα περισσότερα πετρώματα ενδιαφέροντος είναι παλαιότερα από αυτήν. Έτσι χρησιμοποιούνται στοιχεία με μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής. Για παράδειγμα, το ^{40}K που διασπάται σε ^{40}Ar (βλέπε 5.6 Κάλιο). Οι γεωλόγοι μετρούν τις ποσότητες αυτών των ραδιενεργών ισοτόπων για την χρονολόγηση πετρωμάτων [Baird, 2013].

Μπορεί στον τομέα της χρονολόγησης πετρωμάτων να μην βρίσκει εφαρμογή. Ωστόσο, χάρη στις εκπομπές ορυκτών καυσίμων, η μέθοδος αυτή επηρεάζεται άμεσα. Η καύση ορυκτών καυσίμων αλλάζει την αναλογία άνθρακα στην ατμόσφαιρα, γεγονός που μπορεί να κάνει τα αντικείμενα που θα εξεταστούν τις επόμενες δεκαετίες να φαίνονται εκατοντάδες ή χιλιάδες χρόνια παλαιότερα από ό,τι είναι στην πραγματικότητα.

Επειδή τα ορυκτά καύσιμα όπως ο άνθρακας και το πετρέλαιο είναι πολύ παλιά, δεν έχουν καθόλου ραδιενεργό άνθρακα. Όταν καίγονται, αυξάνουν την ποσότητα διοξειδίου του άνθρακα, το οποίο αραιώνει τον ραδιενεργό άνθρακα στην ατμόσφαιρα και ως εκ τούτου την ποσότητα που μπορεί να απορροφηθεί από ένα οργανικό υλικό.

Έτσι έμμεσα επηρεάζονται και οι βιομηχανίες της μεταλλευτικής και της μεταλλουργίας που πρέπει να βρουν τρόπους αντιμετώπισης των εκπομπών ορυκτών καυσίμων. Οι τρόποι αντιμετώπισης δεν αποτελούν κομμάτι της παρούσας διπλωματικής γι' αυτό και δεν θα γίνει περαιτέρω ανάλυση [www.climatecentral.org, 26/07/2021].

5.4 Μαγνήσιο (Mg)

Το μαγνήσιο (Mg) υπάρχει σε μεγάλο βαθμό στον μανδύα της Γης, τη λιθόσφαιρα και την υδρόσφαιρα. Συναντάται σε πυριτικά ορυκτά (π.χ. ολιβίνης, βιοτίτης), ανθρακικά ορυκτά και άλλα. Στην υδρόσφαιρα, το Mg είναι το δεύτερο πιο άφθονο στοιχείο στο θαλασσινό νερό.

Το μαγνήσιο αποτελείται από τρία ισότοπα:

^{24}Mg : 78.99%

^{25}Mg : 10.00%

^{26}Mg : 11.01%

Δεδομένου ότι η κατάσταση οξείδωσης του μαγνησίου σε φυσικές ενώσεις είναι πάντα (+2), αναμένεται το φυσικό εύρος της σύνθεσης ισotόπων Mg να είναι συγκριτικά μικρό. Από την άλλη πλευρά όμως, το Mg ενσωματώνεται κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του βιογενούς CaCO_3 και παίζει ουσιαστικό ρόλο κατά τη φωτοσύνθεση, υποδεικνύοντας ότι οι βιολογικές του κλασματώσεις μπορεί να διαδραματίσουν σημαντικό ρόλο για τα ισότοπα του Mg. Οι πρώτες έρευνες στη μελέτη ισotόπων Mg περιορίστηκαν από μια αβεβαιότητα της τάξεως του 1-2 %.

Οι γεωλογικές εφαρμογές των ισotόπων Mg ήταν περιορισμένες και κυρίως χρησιμοποιούνταν για τη μελέτη της πρώιμης εξέλιξης του ηλιακού συστήματος πριν από τη δεκαετία του 1990. Η εισαγωγή των φασματομέτρων μάζας πολλαπλών συλλεκτών με επαγωγική ζεύξη (MC-ICP-MS) αύξησε την ακρίβεια κατά μία τάξη μεγέθους και ξεκίνησε μια νέα περίοδο έρευνας και μελέτης των ισotόπων του Mg. Ένα από τα πλεονεκτήματα της τεχνικής MC-ICP-MS είναι η ικανότητα μέτρησης των αναλογιών $^{25}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ και $^{26}\text{Mg}/^{24}\text{Mg}$ [Hoefs, 2018].

Σ' αυτό το σημείο για την καλύτερη κατανόηση της σημαντικότητας των ισotόπων του Mg θα κάνουμε μια αναφορά στην ισotοπική κατανομή του Mg στην Γη και τις αντίστοιχες γεωχημικές του συμπεριφορές σε διάφορες γεωλογικές διεργασίες.

Κατά τη διάρκεια της μαγματικής δραστηριότητας, τα ισότοπα Mg κλασματώνονται με διάφορες διαδικασίες, συμπεριλαμβανομένης της μερικής τήξης της πηγής, της κλασμάτωσης ισορροπίας σε ανόργανα άλατα και της κλασμάτωσης κινητικής ανισορροπίας με διάχυση.

Κατά τη μερική τήξη και την επακόλουθη διαφοροποίηση του τήγματος, η κλασμάτωση μεταξύ των διαφόρων ορυκτών είναι περιορισμένη σε σύγκριση με εκείνη της θερμικής και χημικής διάχυσης.

Τα βαρέα ισότοπα εμπλουτίζονται στις χαμηλές θερμοκρασίες. Κατά τη διαφοροποίηση κρυστάλλων, η κλασμάτωση ισορροπίας προκαλεί την ενσωμάτωση των βαρέων ισotόπων Mg σε ορυκτά με χαμηλούς αριθμούς συγκέντρωσης σε Mg. Καμία σημαντική κλασμάτωση δεν λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της μεταμορφικής αφυδάτωσης, και ως εκ τούτου, τα μεταμορφωμένα πετρώματα έχουν γενικά παρόμοιες ισοτοπικές συνθέσεις Mg με τους πρωτόλιθους.

Δεδομένου ότι η ισοτοπική κλασμάτωση του Mg στον μαγματισμό και τον μεταμόρφισμό είναι περιορισμένη, τα πυριγενή πετρώματα (όπως βασάλτες, γρανίτες και γάββροι) και τα μεταμορφωμένα πετρώματα (όπως γνεύσιοι, εκλογίτες) έχουν παρόμοια αλλά ελαφρώς ετερογενή ισοτοπική σύνθεση στο μανδύα. Στην επιφάνεια της Γης, τα ιζηματογενή πετρώματα μπορούν να σχηματιστούν μέσω της αποσάθρωσης, της καθίζησης και της διαγένεσης. Αυτές οι επιφανειακές διεργασίες δημιουργούν σημαντική κλασμάτωση στα ισότοπα του Mg και παίζουν σημαντικό ρόλο στην παραγωγή των εξαιρετικά μεταβλητών ισοτοπικών συνθέσεων του Mg.

Τα αργιλικά ορυκτά που σχηματίζονται κατά τη διάρκεια της αποσάθρωσης εμπλουτίζονται στα βαρέα ισότοπα του Mg ενώ τα ανθρακικά ενσωματώνουν τα ελαφριά ισότοπα Mg κατά την καθίζηση. Τα εδάφη από διαφορετικές περιοχές έχουν ετερογενείς και πολύ μεταβλητές ισοτοπικές συνθέσεις Mg λόγω διακυμάνσεων στη λιθολογία του πρωτόλιθου. Ως εκ τούτου, τα ιζήματα και τα ιζηματογενή πετρώματα μπορεί να έχουν ισοτοπικές συνθέσεις Mg αρκετά διαφορετικές σε σχέση με τον μανδύα.

Όταν υλικά της επιφάνειας, με σημαντική αντίθεση ισοτοπικών συνθέσεων Mg, ανακυκλωθούν στον μανδύα και στα βαθύτερα μέρη του φλοιού λόγω κίνησης του φλοιού (όπως υποβύθιση), οι ισοτοπικές τους συνθέσεις θα μπορούσαν να επηρεαστούν ουσιαστικά, με αποτέλεσμα τις ετερογενείς ισοτοπικές συνθέσεις Mg που παρατηρούνται σε ορισμένους βασάλτες και γρανίτες στα μεσαία και κατώτερα στρώματα του φλοιού.

Οι ισοτοπικές συνθέσεις Mg των ποταμών ελέγχονται σε μεγάλο βαθμό από τη λιθολογία της λεκάνης, αλλά τροποποιούνται σε ένα βαθμό από διάφορες ατμοσφαιρικές και υδρολογικές διεργασίες, όπως η εναπόθεση σκόνης, η αναπλήρωση υπόγειων υδάτων, η κατακρήμνιση και η εισροή από υπολείμματα φυτών. Μέσω του παραπάνω κυκλικού μοντέλου των ισοτόπων Mg, μπορεί να συνοψιστεί η εφαρμογή ισοτόπων Mg για την επίλυση διαφορετικών γεωλογικών προβλημάτων. Έτσι, έχουμε μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές ισοτόπων το «γεωθερόμετρο ισοτόπων».

Η κλασμάτωση ισορροπίας μεταξύ ζεύγους ορυκτών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως «γεωθερόμετρο ισοτόπων» για τον υπολογισμό της θερμοκρασίας των γεωλογικών διεργασιών. Το μέγεθος της ισοτοπικής κλασμάτωσης ισορροπίας σχετίζεται με τη θερμοκρασία και την πίεση.

Επιπλέον, η κλασμάτωση των ισοτόπων Mg που προκαλείται από χημική διάχυση θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί για τον εντοπισμό της μαγματικής εξέλιξης. Η κινητική διάχυση που προκαλείται από την ανταλλαγή ισοτόπων Mg-Fe μπορεί να συμβεί μεταξύ ορυκτών και ορυκτού με τήγμα.

Οι ισοτοπικές παραλλαγές Mg που προκαλούνται από την ανταλλαγή Mg-Fe σε μερικούς τηγμένα τμήματα (υπό πειραματική κατάσταση) υποδεικνύουν ότι το ισοτοπικό σύστημα Mg-Fe θα μπορούσε να προσφέρει ένα μοναδικό δακτυλικό αποτύπωμα για την παρακολούθηση της μαγματικής εξέλιξης. Αυτό, θα μπορούσε επίσης να εξηγήσει τις ισοτοπικές παραλλαγές Mg-Fe που παρατηρούνται σε πυριτικά πετρώματα και ορυκτά.

Επιπροσθέτως, σημαντικά αντίθετες ισοτοπικές συνθέσεις Mg μεταξύ των επιφανειακών υλικών και του μανδύα επιτρέπουν στα ισότοπα Mg να θεωρούνται ως πιθανοί ιχνηλάτες για την κυκλοφορία των υλικών και πιθανή μετασσωμάτωση στο μανδύα. Τέλος, παραλλαγές στις ισοτοπικές συνθέσεις Mg μεταξύ ιζηματογενών πετρωμάτων και πυριγενών πετρωμάτων μπορούν να εντοπίσουν χωρικά τη γένεση κοιτασμάτων, ειδικά για αποθέσεις που σχετίζονται με ανθρακικά ορυκτά [Dong et al., 2019].

5.5 Ασβέστιο (Ca)

Το ασβέστιο έχει 6 σταθερά ισότοπα τα οποία είναι τα εξής:

^{40}Ca : 96.94%

^{42}Ca : 0.647%

^{43}Ca : 0.135%

^{44}Ca : 2.08%

^{46}Ca : 0.004%

^{48}Ca : 0.187%

Το ασβέστιο παίζει ουσιαστικό ρόλο σε βιολογικές διεργασίες όπως η ασβεστοποίηση οργανισμών και ο σχηματισμός οστών. Η μεγάλη φυσική κατανομή και η σχετικά μεγάλη διαφορά μάζας υποδηλώνει μια μεγάλη ισοτοπική κλασμάτωση, η οποία μπορεί να προκληθεί από κλασματώσεις που εξαρτώνται από τη μάζα και από ραδιογενή ανάπτυξη (ραδιενεργή διάσπαση του ^{40}K σε ^{40}Ca).

Λόγω της χαμηλής αναλογίας K/Ca του μανδύα της Γης, το ραδιογενές ^{40}Ca που περιέχεται στον μανδύα μπορεί να θεωρηθεί ως ουσιαστικά σταθερό. Δεδομένου ότι ο φλοιός της Γης είναι εμπλουτισμένος σε K/Ca σε σχέση με το μανδύα, η σύνθεση ισοτόπων Ca του φλοιού επηρεάζεται περισσότερο από την διάσπαση του ^{40}K [Hoefs, 2018].

Έτσι μια μέθοδος ραδιενεργούς χρονολόγησης που βασίζεται στην αποσύνθεση του ισοτόπου ^{40}K στο σταθερό ισότοπο ^{40}Ca αναπτύχθηκε. Παρόλ' αυτά, δεν είναι μια γενικά χρήσιμη μέθοδος επειδή το ^{40}Ca είναι το πιο άφθονο φυσικό ισότοπο ασβεστίου (96,94%). Ο σχηματισμός ραδιογενούς προέλευσης ατόμων ^{40}Ca σε έναν πέτρωμα ή ορυκτό αυξάνει επομένως την αφθονία του ελάχιστα. Η αναλογία ^{40}Ca : ^{44}Ca (96,94%: 2,08%) μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ποσότητας ραδιογενούς προέλευσης ^{40}Ca που υπάρχει στο ορυκτό ή πέτρωμα, αν και η κυριαρχία των φυσικώς απαντώμενων ^{40}Ca το καθιστά μάλλον όχι και τόσο αποτελεσματικό. Επιπλέον, ο προσδιορισμός της ισοτοπικής σύστασης του ασβεστίου μέσω της φασματομετρίας μάζας καθίσταται δύσκολος λόγω της χαμηλής απόδοσης του ιονισμού των ατόμων ασβεστίου σε μια ηλεκτρονική πηγή και λόγω της κλασμάτωσης των ισοτόπων κατά τη διάρκεια αυτής της διαδικασίας.

Λόγω αυτών των μειονεκτημάτων, η μέθοδος χρονολόγησης $^{40}\text{K} - ^{40}\text{Ca}$ είναι πραγματικά χρήσιμη μόνο για μέταλλα που είναι πλούσια σε κάλιο και φτωχά σε ασβέστιο, όπως για παράδειγμα οι μαρμαρυγίες σε πηγματίτη και ο συλβίνης σε εβαπορίτες [www.oxfordreference.com, 28/07/2021].

Παρόλ' αυτά, το ασβέστιο είναι λιθόφιλο στοιχείο, έτσι τα ισότοπα του Ca μπορεί να αποκαλύψουν γενετικούς δεσμούς μεταξύ της Γης και των μετεωριτών. Σύμφωνα με τους Simon, de Paolo και Valdes, η Γη, η Σελήνη, ο Άρης και οι αστεροειδείς είναι διαφοροποιημένοι από τους συνήθεις χονδρίτες, ενώ οι σιδηρομετεωρίτες είναι ελαφρώς εμπλουτισμένοι σε βαρύτερα ισότοπα Ca. Τα ισότοπα Ca, συνεπώς υποδηλώνουν ότι οι συνηθισμένοι χονδρίτες είναι αντιπροσωπευτικοί των υλικών που μορφοποίησαν τους πλανήτες.

Η χημική αποσάθρωση (weathering) των πυριτικών αλάτων ελέγχει τις μακροπρόθεσμες ατμοσφαιρικές συγκεντρώσεις CO_2 που συνδέουν τους κύκλους άνθρακα και ασβεστίου. Η αποσάθρωση πυριτικών και ανθρακικών δεν δημιουργεί έντονη κλασμάτωση στα ισότοπα Ca. Τα ιόντα Ca που απελευθερώνονται κατά την αποσάθρωση μπορεί να απορροφηθούν από τη βλάστηση, να «ορυκτοποιηθούν» ως δευτερεύοντα ανόργανα άλατα ή να απορροφηθούν από αργίλους, οξύ/υδροξειδία και χουμικά οξέα. Η ανάλυση ισοτόπων Ca των ποταμών αντιπροσωπεύει μια άλλη προσέγγιση για τον προσδιορισμό των διεργασιών αποσάθρωσης [Hoefs, 2018].

5.6 Σίδηρος (Fe)

Ο σίδηρος έχει 4 σταθερά ισότοπα με τις ακόλουθες αναλογίες:

^{54}Fe : 5.84%

^{56}Fe : 91.76%

^{57}Fe : 2.12%

^{58}Fe : 0.28%

Ο σίδηρος είναι το τρίτο πιο άφθονο στοιχείο στη Γη και συμμετέχει σε ένα ευρύ φάσμα διαδικασιών. Ο σίδηρος έχει συμμετοχή σε μια μεγάλη ποικιλία δεσμών, σχηματίζοντας θειούχα, οξειδία και πυριτικά ορυκτά καθώς και σύμπλοκα με νερό.

Όπως είναι γνωστό, τα βακτήρια μπορούν να χρησιμοποιήσουν τον Fe τόσο κατά τη διάρκεια της διάχυσης όσο και κατά τις διαδικασίες οξειδοαναγωγής. Λόγω της μεγάλης αφθονίας του και του σημαντικού ρόλου του στις διεργασίες υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας, οι μελέτες των ισοτόπων του σιδήρου έχουν λάβει τη μεγαλύτερη προσοχή στα στοιχεία μεταπτώσεως²⁰ του περιοδικού πίνακα.

Οι πρώτες έρευνες για τις παραλλάγες των ισοτόπων του Fe έγιναν από τους Beard και Johnson. Χρησιμοποιώντας την τεχνική TIMS, οι Johnson και Beard περιέγραψαν μια αναλυτική διαδικασία με ακρίβεια 0,2 %. Ωστόσο, με την εισαγωγή των τεχνικών MC-ICP-MS και της ικανότητάς τους να μετρούν αναλογίες ισοτόπων Fe πολύ καλύτερα, οι περισσότεροι ερευνητές έχουν επικεντρωθεί στην τεχνική MC-ICP-MS. Η ανάλυση ισοτόπων Fe είναι εξαιρετικά δύσκολη, λόγω παρεμβολών από $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}^+$, $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$ και $^{40}\text{Ar}^{16}\text{OH}^+$ στις μάζες 54, 56 και 57 αντίστοιχα. Παρ'όλα αυτά οι δ-τιμές μπορούν να μετρηθούν τακτικά με ακρίβεια $\pm 0,1$ % ή και μεγαλύτερη.

Πειραματικές μελέτες σε μαγματικές θερμοκρασίες, που διεξήχθησαν από τον Schübler για ισότοπικές κλασματώσεις ισορροπίας μεταξύ του πυροφθορίτη και πυριτικού τήγματος και από τον Shahar για τον φαυαλίτη και τον μαγνητίτη αποδεικνύουν ότι οι κλασματώσεις ισοτόπων του Fe είναι σημαντικές σε μαγματικές θερμοκρασίες και δυνητικά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως γεωθερμόμετρα. Πειράματα υψηλής θερμοκρασίας και υψηλής πίεσης που διεξήχθησαν από τους Sossi και O'Neill απέδειξαν ότι το περιβάλλον συντονισμού και η κατάσταση οξείδωσης του σιδήρου ελέγχουν τις κλασματώσεις των ισοτόπων του Fe. Παλιότερες μελέτες έδειξαν ότι όλα τα πυριγενή πετρώματα έχουν ομογενείς συνθέσεις ισοτόπων του Fe.

²⁰ Στοιχείο Μετάπτωσης ονομάζεται οποιοδήποτε από τα διάφορα χημικά στοιχεία που έχουν ηλεκτρόνια σθένους σε δύο στιβάδες αντί για μόνο μια. Ενώ ο όρος μετάπτωση δεν έχει ιδιαίτερη χημική σημασία, είναι ένα βολικό όνομα με το οποίο διακρίνουμε την ομοιότητα των ατομικών δομών και τις προκύπτουσες ιδιότητες των στοιχείων που ορίζονται έτσι. Καταλαμβάνουν τα μεσαία τμήματα των μεγάλων περιόδων του περιοδικού πίνακα, μεταξύ των ομάδων στην αριστερή πλευρά και των ομάδων στα δεξιά. Συγκεκριμένα, σχηματίζουν τις Ομάδες 3 (IIIb) έως 12 (IIb) (Cotton, 2020).

Νεότερες μελέτες έδειξαν ότι πυριγενής διεργασίες όπως η μερική τήξη και η κλασματική κρυστάλλωση μπορεί να οδηγήσουν σε μετρήσιμες κλασματώσεις ισοτόπων του Fe. Παραδείγματος χάριν, τα ορυκτά σε βασαλτικά πετρώματα έχουν γενικά τιμές $\delta^{56}\text{Fe}$ της τάξεως του 0,1 ‰. Σε ορισμένες περιοχές όπως η Σαμόα, τα ορυκτά του βασάλτη δείχνουν εμπλουτισμένες τιμές $\delta^{56}\text{Fe}$ της τάξεως έως και 0,3 ‰.

Τα ισότοπα Fe μπορούν να εντοπιστούν και στους μετεωρίτες και έχουν χρησιμοποιηθεί για τη διερεύνηση διαδικασιών που σχετίζονται με τον σχηματισμό πυρήνων. Οι μετεωρίτες σιδήρου θεωρείται ότι αντιπροσωπεύουν υπολείμματα μεταλλικών πυρήνων διαφόρων πλανητικών σωμάτων. Εάν ο σχηματισμός πυρήνων οδηγεί σε κλασμάτωση ισοτόπων του Fe ή όχι είναι ακόμη υπό διερεύνηση [Hoefs, 2018].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο: ΑΝΑΛΥΣΗ ΡΑΔΙΕΝΕΡΓΩΝ ΙΣΟΤΟΠΩΝ

6.1 Όσμιο (Os)

Το Όσμιο έχει επτά φυσικά ισότοπα, τα οποία είναι:

^{184}Os : 0.02%

^{186}Os : 1.59%

^{187}Os : 1.96%

^{188}Os : 13.24%

^{189}Os : 16.15%

^{190}Os : 26.26%

^{192}Os : 40.78%

[Arblaster, 2004]

Όπως ο μόλυβδος, έτσι και το όσμιο είναι ένα στοιχείο με σιδηρόφιλη-χαλκόφιλη συγγένεια αλλά σε αντίθεση με το μόλυβδο, το όσμιο φαίνεται να είναι ένα πολύ «συμβατό» στοιχείο κατά την τήξη στα πυριτικά συστήματα (που σημαίνει ότι διατηρείται σε μεγάλο βαθμό στην ορυκτολογία του μανδύα). Πολύ λίγες μέθοδοι χρονολόγησης έχουν μεγάλη επιτυχία στη χρονολόγηση των κοιτασμάτων μετάλλων, παρά τη σημασία τέτοιων μελετών για την κοιτασματολογία.

Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα περισσότερα πετρώματα προς χρονολόγηση περιλαμβάνουν στοιχεία λιθόφιλων ορυκτών που δεν είναι σταθερά στα κοιτάσματα μετάλλων. Αντίθετα, το Re (Ρήνιο), και σε κάποιο βαθμό το Os, εμφανίζουν χαλκόφιλη χημική συμπεριφορά, οπότε τόσο το ισότοπο «γονέας» όσο και το «θυγατρικό» ισότοπο καταλαμβάνουν σχετικά σταθερές θέσεις πλέγματος σε θειούχα ορυκτά.

Αυτές οι γεωχημικές ιδιότητες σημαίνουν ότι το όσμιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εργαλείο χρονολόγησης και ιχνηλάτησης με διαφορετικούς τρόπους από ότι τα λιθόφιλα συστήματα ισοτόπων όπως των Στροντίου (Sr), Μόλυβδου (Pb) και Νεοδήμιου (Nd), παρέχοντας μοναδικά στοιχεία.

Το Οσμιο όπως αναφέραμε έχει επτά φυσικά ισότοπα, δύο εκ των οποίων είναι τα ^{187}Os και ^{186}Os , τα οποία είναι προϊόντα αποσύνθεσης ραδιενεργών ισότοπων μεγάλου χρόνου ημιζωής, των ^{187}Re και ^{190}Pt (Λευκόχρυσος). Από αυτά τα δύο συστήματα αποσύνθεσης, το σύστημα Re – Os χρησιμοποιείται ως εργαλείο χρονολόγησης και γεωχημικής ιχνηλάτησης για πάνω από τριάντα χρόνια. Το σύστημα Pt – Os εφαρμόστηκε πολύ πιο πρόσφατα μόνο επειδή το ραδιενεργό ^{190}Pt , έχει πολύ μεγάλο χρόνο ημιζωής και αποτελεί μόνο το 0,013% του φυσικού λευκόχρυσου. Αυτό σημαίνει ότι οι φυσικές παραλλαγές του ^{186}O είναι εξαιρετικά μικρές και δύσκολο να μετρηθούν.

Ωστόσο, σε συνδυασμό με το σύστημα Re – Os, το σύστημα Pt – Os παρέχει μοναδικές πληροφορίες που δικαιολογούν τις προσπάθειες ανάλυσής τους. Το ^{186}Os είναι ραδιενεργό, αλλά ο χρόνος ημιζωής του είναι τόσο μεγάλος που μπορεί να θεωρηθεί σταθερό για γεωλογικούς σκοπούς. Παρά την ευρεία χρήση τους ως γεωχημικού εργαλείου, δυσκολίες στην ανάλυση τους περιόρισαν την εφαρμογή μεθόδων με ισότοπα οσμίου. Η βασική δυσκολία ήταν το υψηλό δυναμικό ιονισμού του Os (περίπου 9eV) το οποίο αποτρέπει το σχηματισμό θετικών ιόντων οσμίου σε εφικτές θερμοκρασίες στην συμβατική τεχνική TIMS. Επομένως εναλλακτικές μέθοδοι έπρεπε να αναζητηθούν.

Δύο από τις πιο επιτυχημένες μεθόδους που χρησιμοποιούνται είναι η SIMS και η ICP-MS. Όλες όμως αυτές οι μέθοδοι για τα ιόντα του οσμίου καθίστανται σε μεγάλο βαθμό ξεπερασμένες μετά την ανακάλυψη ότι ένα στερεό δείγμα οσμίου θα μπορούσε να αποδώσει αρνητικού φορτίου μοριακά ιόντα Os με συμβατικό θερμικό ιονισμό (μέθοδος N-TIMS) (βλέπε 3.2.1). Η μέθοδος N-TIMS επιτρέπει υψηλά επίπεδα ακρίβειας συγκριτικά με τις παραπάνω περιγραφόμενες τεχνικές.

Στο σύστημα Re-Os το ^{187}Re αποσυντίθεται σε ^{187}Os , αλλά η ενέργεια αποσύνθεσης είναι εξαιρετικά χαμηλή (2,65keV), ακόμη και σε σύγκριση με αυτό του ^{87}Rb (275 keV). Αυτό κάνει τη μέτρηση της σταθερής αποσύνθεσης με άμεση μέτρηση πολύ δύσκολη. Η ακριβής μέτρηση των στερεών δειγμάτων είναι σχεδόν αδύνατη. Έτσι, χρησιμοποιείτε είτε μια αέρια ένωση του Re ή μια υγρή ένωση του Re.

Η δυσκολία στην μέτρηση ενθάρρυνε εναλλακτικές μεθόδους μετρήσεις της ημιζωής του ^{187}Re με βάση την ανάπτυξη του θυγατρικού προϊόντος ^{187}Os στο εργαστήριο ή μέσω γεωλογικών δειγμάτων. Η γεωλογική μέτρηση του χρόνου ημιζωής είναι ελκυστική εναλλακτική λύση σε σχέση με τα εργαστηριακά πειράματα, αλλά και αυτή αντιμετωπίζει αρκετές τεχνικές δυσκολίες [Dickin, 2005].

Παρόλ' αυτά, η μέθοδος χρονολόγησης Re-Os βρίσκει ευρεία εφαρμογή στην γεωχρονολόγηση σουλφιδίων όπως ο σιδηροπυρίτης, ο χαλκοπυρίτης, ο μαγνητοπυρίτης και ο μολυβδαινίτης. Μεγάλη εφαρμογή έχει κυρίως στο μολυβδαινίτη επειδή περιέχει σχετικά υψηλές περιεκτικότητες σε Re και σχεδόν καθόλου Os. «Η σημασία της μεθόδου Re-Os στα σουλφίδια οφείλεται στο γεγονός ότι μπορεί να χρονολογηθεί ο σχηματισμός του μολυβδαινίτη ή των άλλων σουλφιδίων άσχετα από τις μετέπειτα μεταμορφικές ή τεκτονικές διεργασίες ή τα πιθανά υδροθερμικά γεγονότα που μπορεί να επηρεάσουν μία μεταλλοφορία. Αυτό μπορεί εν μέρει να οφείλεται στην πολύ υψηλή θερμοκρασία *μπλοκαρίσματος*²¹ του Re-Os στον μολυβδαινίτη (>710°C) και του σιδηροπυρίτη (500 °C)» [Μέλλφος, 2014].

Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι υπάρχουν αμφιβολίες στο κατά πόσο η τεχνική Re-Os μπορεί να επιτύχει μια ακριβή χρονολόγηση, παρόλ' αυτά η προσεκτική επιλογή του δείγματος φέρνει ικανοποιητικά αποτελέσματα. Ωστόσο, λόγω της αυξανόμενης σημασίας του συστήματος Pt-Os για την κατανόηση της εξέλιξης του μανδύα, φαίνεται καλύτερη η χρήση ενός εναλλακτικού ισότοπου ομαλοποίησης και για τα δύο συστήματα αποσύνθεσης, και οι περισσότεροι επιστήμονες χρησιμοποιούν το ¹⁸⁸Os για το σκοπό αυτό [Dickin, 2005].

6.2 Μόλυβδος (Pb)

Ο μόλυβδος συναντάται στο περιβάλλον ως τέσσερα σταθερά ισότοπα τα οποία είναι ραδιογενούς προέλευσης και είναι τα εξής:

²⁰⁸Pb: 52%

²⁰⁶Pb: 24%

²⁰⁷Pb: 23%

²⁰⁴Pb: 1%

Ενώ τα ραδιογενή ισότοπα ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb και ²⁰⁸Pb είναι προϊόντα ραδιενεργού διάσπασης των ²³⁸U, ²³⁵U και ²³²Th, αντίστοιχα, το ²⁰⁴Pb είναι το μόνο αρχέγονο σταθερό ισότοπο με σταθερή αφθονία στη Γη στο πέρασμα του χρόνου.

²¹ Θερμοκρασία μπλοκαρίσματος είναι η θερμοκρασία κάτω από την οποία ένα ορυκτό γίνεται κλειστό χημικό σύστημα για μια συγκεκριμένη σειρά ραδιενεργού διάσπασης. Κατά συνέπεια, ο λόγος ισωτόπων γονέα-θυγατρικού υποδεικνύει τον χρόνο που έχει παρέλθει από την επίτευξη του κρίσιμου ορίου (Karabinos et al., 2019).

Η αφθονία των ισοτόπων Pb σε ένα δείγμα εξαρτάται αυστηρά από τις συγκεντρώσεις των αρχέγονων Pb, U και Th και των διαδικασιών αποσύνθεσης τους, δηλαδή τους χρόνους ημιζωών ($t_{1/2}$) των παραπάνω γονέων [Chrastny et al., 2008].

Υπάρχουν όμως και τέσσερα ραδιενεργά ισότοπα μόλυβδου τα οποία είναι: το ^{210}Pb και ^{214}Pb στην αλυσίδα αποσύνθεσης του ^{238}U , το ^{211}Pb στην αλυσίδα αποσύνθεσης του ^{235}U και το ^{212}Pb στην αλυσίδα αποσύνθεσης του ^{232}Th (Θόριο). Όλα εκτός από το ^{210}Pb έχουν χρόνο ημιζωής κάτω των 12 ωρών. Τόσο σύντομες ημιζωές έχουν περιορισμένη χρησιμότητα στη γεωλογία. Ως εκ τούτου, μελέτη των ισοτόπων του μόλυβδου επικεντρώνεται στα 4 σταθερά ισότοπα ραδιενεργούς προέλευσης και στο ^{210}Pb με χρόνο ημιζωής $22,0 \pm 0,5$ έτη [Doe, 1970].

Το ^{210}Pb μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τον προσδιορισμό της ηλικίας υλικών που σχηματίστηκαν τα τελευταία 100 περίπου χρόνια, με αρκετά μεγάλη ακρίβεια, έχοντας απόκλιση μερικών μόνο ετών κάτω από ευνοϊκές συνθήκες. Η "ηλικία" του ^{210}Pb αντικατοπτρίζει το χρόνο από τότε που ο μόλυβδος ενσωματώθηκε στο υλικό. Η διάσπαση του ουρανίου στα γεωλογικά υλικά έχει ως αποτέλεσμα τον εμπλουτισμό του υλικού σε επιπρόσθετο ^{210}Pb , περιπλέκοντας έτσι τους προσδιορισμούς ηλικίας του υλικού [wwwrcamnl.wr.usgs.gov, 04/08/2021].

Η κινητικότητα αυτή του ουρανίου περιορίζει σημαντικά την εφαρμογή απλής χρονολόγησης με το σύστημα U – Pb. Ωστόσο, οι μοναδικές ιδιότητες του συστήματος U – Pb όπως η λήψη πληροφοριών ακόμη και από διαταραγμένα συστήματα, το καθιστά άξιο για περαιτέρω μελέτη. Έτσι υπάρχουν δύο μέθοδοι χρονολόγησης: «η μέθοδος U – Pb σε ζirkόνο» και η « μέθοδος ισοχρόνου Pb – Pb» [Dickin, 2005].

Η μέθοδος U – Pb έχει αναπτυχθεί κυρίως γύρω από το ορυκτό ζirkόνιο (ZrSiO_4). Λόγω της περιορισμένης εμφάνισης αυτού του ορυκτού, μόνο ορισμένες κατηγορίες πυριγενών πετρωμάτων μπορούσαν να χρονολογηθούν. Σήμερα, ωστόσο, ο βαδδελειΐτης (ZrO_2) και ο ζirkονόλιθος ($\text{CaZrTi}_2\text{O}_7$) έχουν βρεθεί να είναι ευρέως διαδεδομένοι στα φτωχά σε πυρίτιο «μαφικά πυριγενή πετρώματα»²².

²² Τα μαφικά πυριγενή πετρώματα στη γεωλογία, είναι πετρώματα που κυριαρχούνται από πυρόξενους, αμφίβλους, ολιβίνη και πλαγιόκλαστο. Αυτά τα ορυκτά έχουν υψηλή περιεκτικότητα σε οξείδια μαγνησίου και σιδήρου και η παρουσία τους δίνει στα μαφικά πυριγενή πετρώματα το χαρακτηριστικό σκούρο χρώμα τους (The Editors of Encyclopaedia Britannica, 1998).

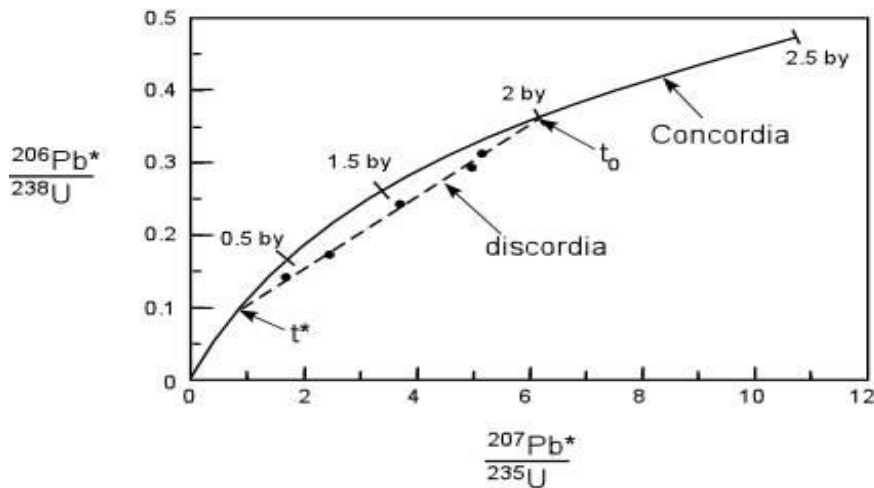
Επιπλέον, ο περοβσκίτης (CaTiO_3), ένα κοινό συστατικό ορισμένων υπερμαφικών πυριγενών πετρωμάτων, έχει αποδειχθεί ότι είναι επιδεκτικός σε ακριβή χρονολόγηση U - Pb. Ως αποτέλεσμα αυτών των εξελίξεων, σχεδόν όλα τα πυριγενή πετρώματα μπορούν πλέον να χρονολογηθούν. Επιπλέον, αυτή η ικανότητα έχει ενισχυθεί επειδή τα πιο προηγμένα γεωχρονολογικά εργαστήρια είναι σε θέση να αναλύσουν δείγματα που ζυγίζουν μόνο μερικά εκατομμυριοστά του γραμμαρίου.

Αυτή η ποσότητα μπορεί να βρεθεί σε έναν σχετικά μεγάλο αριθμό πετρωμάτων, ενώ η ποσότητα που απαιτούνταν προηγουμένως (περίπου 0,1 γραμμάρια) δεν μπορεί. Οι προσδιορισμοί ηλικίας μπορούν επίσης να γίνουν από ιχνοστοιχεία χαμηλής περιεκτικότητας σε ουράνιο, όπως το ρουτίλιο (TiO_2), ένα κοινό στοιχείο στα κοιτάσματα ορυκτών, αυξάνοντας ακόμη περισσότερο την λίστα των πετρωμάτων που μπορούν να προσδιοριστούν με τη μέθοδο U-Pb. Ο λόγος για τον οποίο η χρονολόγηση U-Pb υπερτερεί σε σχέση με άλλες μεθόδους είναι διότι υπάρχουν δύο τύποι χρονολόγησης U-Pb. Επειδή υπάρχουν δύο άτομα ραδιενεργού ουρανίου (αυτά της μάζας 235 και 238), μπορούν να υπολογιστούν δύο ηλικίες μόλυβδου - ουρανίου για κάθε ανάλυση.

Τα αποτελέσματα ηλικίας ή η ισοδύναμη αναλογία (θυγατρικού -γονέα)²³ μπορούν στη συνέχεια να σχεδιαστούν το ένα σε σχέση με το άλλο σε ένα *διάγραμμα συμφωνίας (concordia)*, (Εικόνα 11) [Karabinos et al., 2019].

Ένα διάγραμμα συμφωνίας είναι μια γραφική παράσταση αναλογιών του συστήματος $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ έναντι του $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$. Στην ουσία, το διάγραμμα είναι μια γραφική παράσταση της ηλικίας ενός πετρώματος που έχει αναλυθεί τόσο με το σύστημα $^{238}\text{U} - ^{206}\text{Pb}$ όσο και με το $^{235}\text{U} - ^{207}\text{Pb}$ [www.geo.cornell.edu, 07/08/2021].

²³ Τα σωματίδια που εκλύονται κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αποσύνθεσης αποτελούν μέρος μιας βαθιάς θεμελιώδους αλλαγής στον πυρήνα. Για να αντισταθμίσει την απώλεια μάζας (και ενέργειας), το ραδιενεργό άτομο(γονέας) υφίσταται εσωτερικό μετασχηματισμό και στις περισσότερες περιπτώσεις απλώς γίνεται άτομο διαφορετικού χημικού στοιχείου (θυγατρικό) (Karabinos et al., 2019).



Εικόνα 11: Διάγραμμα συμφωνίας του συστήματος $^{206}\text{Pb}^*/^{238}\text{U}$ έναντι του $^{207}\text{Pb}^*/^{235}\text{U}$ (www.tulane.edu, 04/08/2021).

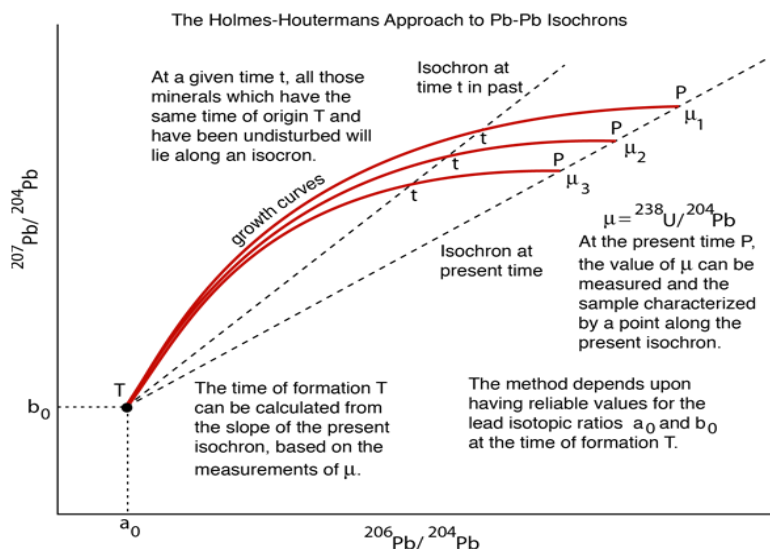
Εάν το σημείο πέσει επάνω στην καμπύλη (η σκούρα μαύρη), που εμφανίζεται στην Εικόνα 11, δηλαδή στον τόπο πανομοιότυπων ηλικιών, το αποτέλεσμα λέγεται ότι είναι σύμφωνο (Concordant) και έχει καθοριστεί μια ξεκάθαρη ηλικία κλειστού συστήματος. Οποιαδήποτε διαρροή θυγατρικών ισοτόπων από το σύστημα θα έχει ως αποτέλεσμα να διαφέρουν (ασυμφωνία-discordia) οι δύο ηλικίες που υπολογίζονται και τα δεδομένα θα εμφανίζονται κάτω από την καμπύλη (κάτω από την σκούρα μαύρη γραμμή). Επειδή κάθε θυγατρικό ισότοπο έχει διαφορετικό χρόνο ημιζωής, η πρόωρη διαρροή του θα επηρεάσει το ένα σύστημα περισσότερο από το άλλο.

Έτσι, ένας ενσωματωμένος μηχανισμός μπορεί να αποδείξει ή να διαψεύσει εάν έχει μετρηθεί μια έγκυρη ηλικία ή όχι. Ιστορικά, είχε παρατηρηθεί ότι τα συστήματα U-Pb στο ορυκτό ζirkόνιο από μη μεταμορφωμένα πετρώματα ήταν σχεδόν πάντοτε διαταραγμένα ή ασύμφωνα, παρ' αυτά απέδιδαν μια γραμμική διάταξη στο διάγραμμα. Σ' αυτό το σημείο πρέπει να τονίσουμε την σπουδαιότητα του ζirkονίου στο σύστημα U-Pb. Το ορυκτό ζirkόνιο προσθέτει δύο ακόμη θεμελιώδη πλεονεκτήματα στη χρονολόγηση με το σύστημα U-Pb.

Πρώτον, η κρυσταλλική δομή του επιτρέπει σε μια μικρή ποσότητα τετρασθενικού ουρανίου να υποκαταστήσει το ζirkόνιο, αλλά αποκλείει με μεγάλη αποτελεσματικότητα την ενσωμάτωση μολύβδου. Δεύτερον, το ζirkόνιο, μόλις σχηματιστεί, είναι πολύ ανθεκτικό στην αλλαγή και έχει την υψηλότερη θερμοκρασία μπλοκαρίσματος που έχει παρατηρηθεί ποτέ.

Συνδυάζοντας όλα αυτά τα χαρακτηριστικά, είναι συχνά δυνατό να μετρηθεί τόσο ο χρόνος κρυστάλλωσης όσο και ο χρόνος δεύτερης τήξης σε διαφορετικά μέρη του ίδιου κρυστάλλου ή σε διαφορετικούς επιλεγμένους κρυστάλλους από το ίδιο πέτρωμα. Φυσικά, μια τόσο υψηλή θερμοκρασία μπλοκαρίσματος μπορεί να έχει τα μειονεκτήματά της. Οι κληρονομούμενοι πυρήνες μπορούν να δώσουν μια μικτή ψευδή ηλικία όταν αναζητείται η ηλικία της κρυστάλλωσης. Για το λόγο αυτό, αναλύονται τρεις ή περισσότεροι τύποι κόκκων ή μέρη ενός κόκκου για να διαπιστωθεί ότι υπάρχει υλικό μόνο μιας ηλικίας [Karabinos et al., 2019].

Η δεύτερη μέθοδος είναι η μέθοδος ισοχρόνου Pb – Pb και χρησιμοποιείται στον προσδιορισμό της ηλικίας πετρωμάτων μεγάλης ηλικίας συμπεριλαμβανομένων των μετεωριτών. Θεωρείται γενικά ότι είναι η πιο αξιόπιστη και ακριβής μέθοδος για μια τέτοια χρονολόγηση. Ο Dalrymple ονόμασε τη μέθοδο αυτή ως "την κλεψύδρα του ηλιακού συστήματος". Πολλά χρόνια επίπονης έρευνας είχαν ως αποτέλεσμα την καθιέρωση ενός συστήματος που ονομάζεται σύστημα Holmes-Houtermans, το οποίο χρησιμοποιείται στην μέθοδο Pb – Pb.



Εικόνα 12: Διάγραμμα του συστήματος Holmes-Houtermans (www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu, 04/08/2021).

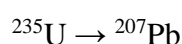
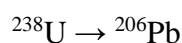
Ας κάνουμε μια επεξήγηση του διαγράμματος (Εικόνα 12) ώστε να γίνει κατανοητό το πώς λειτουργεί το παραπάνω σύστημα.

Αρχικά, σε μια δεδομένη χρονική στιγμή t , όλα εκείνα τα ορυκτά που έχουν τον ίδιο χρόνο προέλευσης T και δεν έχουν διαταραχθεί θα βρίσκονται κατά μήκος μίας ισοχρόνου²⁴. Οι δύο διακεκομμένες γραμμές δηλώνουν την γραμμή ισοχρόνου την χρονική στιγμή t (πάνω διακεκομμένη) και την παρούσα χρονική στιγμή της μελέτης (κάτω διακεκομμένη). Ο χρόνος σχηματισμού T , μπορεί να υπολογιστεί από την κλίση της παρούσης ισόχρονου, με βάση τις μετρήσεις του μ ($\mu = {}^{238}\text{U}/{}^{204}\text{Pb}$).

Τη δεδομένη στιγμή P , η τιμή του μ μπορεί να μετρηθεί και το δείγμα να χαρακτηριστεί από ένα σημείο κατά μήκος της ισοχρόνου (βλέπε μ_1, μ_2, μ_3). Η μέθοδος εξαρτάται από την ύπαρξη αξιόπιστων τιμών για τους λόγους ισοτόπων μολύβδου a_0 και b_0 τη στιγμή του σχηματισμού T . Τα a_0 και b_0 έχουν τις παρακάτω τιμές:

$$a_0 = \frac{{}^{206}\text{Pb}(T)}{{}^{204}\text{Pb}} \quad b_0 = \frac{{}^{207}\text{Pb}(T)}{{}^{204}\text{Pb}}$$

Αυτή η προσέγγιση του συστήματος Pb-Pb χρησιμοποιεί δύο από τις φυσικά ραδιενεργές σειρές, τη σειρά ουρανίου-238 και τη σειρά ουρανίου-235 [βλέπε 5.2.3 Ουράνιο (U)], οι οποίες σχετίζονται μεταξύ τους λόγω του γεγονότος ότι ο ισοτοπικός λόγος ${}^{238}\text{U} = 137,88 \times {}^{235}\text{U}$ έχει βρεθεί ότι να είναι σταθερός για τα πετρώματα της Γης, του φεγγαριού και των μετεωριτών. Οι δύο σειρές προχωρούν σε διαφορετικά τελικά ισότοπα μολύβδου (Pb), τα οποία είναι:



και υπάρχει ένα τρίτο ισότοπο μολύβδου το ${}^{204}\text{Pb}$, το οποίο δεν σχηματίζεται σε καμία από τις ραδιενεργές διεργασίες και επομένως μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως **πρότυπο**.

Επομένως, οι σχετικές εξισώσεις αποσύνθεσης επιτρέπουν την απεικόνιση της εξάρτησης του λόγου ${}^{207}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$ από τον λόγο ${}^{206}\text{Pb}/{}^{204}\text{Pb}$, μια σχέση που αλλάζει με το χρόνο για να παράγει μια "καμπύλη ανάπτυξης" (growth curve) όπως απεικονίζεται παραπάνω (Εικόνα 12).

²⁴ Είναι μια γραμμή σε ένα διάγραμμα αναλογίας ισοτόπων που υποδηλώνει μια ομάδα από δείγματα πετρωμάτων ή ορυκτών που σχηματίζονται όλα ταυτόχρονα. Η κλίση της γραμμής σχετίζεται με την ηλικία του πετρώματος ή την ομάδα των ορυκτών (www.dictionary.com, 22/08/2021).

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί διαμορφώνονται διαφορετικές καμπύλες ανάπτυξης με διαφορετικές ποσότητες ^{238}U στο ορυκτό τη στιγμή της κρυστάλλωσης. Αλλά τα σημεία στις διαφορετικές καμπύλες ανάπτυξης των ορυκτών συστατικών ενός αδιατάραχτου πετρώματος θα βρίσκονται κατά μήκος μιας ευθείας γραμμής, δηλαδή μίας "ισοχρόνου". Η κλίση της ισοχρόνου είναι ένα μέτρο του χρόνου T από την κρυστάλλωση ή τον σχηματισμό του πετρώματος από μια κατάσταση τήξης. Σε κατάσταση τήξης, τα διαφορετικά ισότοπα έχουν σχηματίσει ένα μείγμα ισορροπίας επειδή είναι χημικά πανομοιότυπα.

Η ανάπτυξη της προσέγγισης Holmes-Houtermans ακολουθεί τα βασικές αρχές της ραδιενεργούς αποσύνθεσης που λειτουργεί ως "ρολόι". Δεδομένου ότι οι τρέχουσες τιμές ουρανίου και μολύβδου μετρώνται, είναι συνηθισμένο να αφήνουμε το ρολόι να τρέχει προς τα πίσω και να μοντελοποιούμε τη διαδικασία ως εκθετική αύξηση του ουρανίου. Δεδομένου ότι το ^{204}Pb χρησιμοποιείται ως πρότυπο, όλες οι ποσότητες εκφράζονται ως αναλογίες προς το περιεχόμενο ^{204}Pb . Στη συνέχεια, μπορεί να αναπτυχθεί μια καμπύλη ανάπτυξης για το ^{206}Pb , με βάση το ^{238}U . Έτσι έχουμε:

$$\frac{^{206}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = a_0 + \frac{^{238}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t}) \quad (5.2)$$

Η διαδικασία είναι η ίδια για το ^{235}U , αποδίδοντας την καμπύλη ανάπτυξης για το ^{207}Pb . Έτσι έχουμε:

$$\frac{^{207}\text{Pb}}{^{204}\text{Pb}} = b_0 + \frac{^{235}\text{U}}{^{204}\text{Pb}} (e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t}) \quad (5.3)$$

όπου τα λ_1 και λ_2 είναι η σταθερά διάσπασης (λ) (βλέπε 2.1) των ^{238}U και ^{235}U αντίστοιχα.

Ενώ οι καμπύλες ανάπτυξης ως συνάρτηση του χρόνου μπορεί να είναι χρήσιμες, είναι πιο συμφέρουσα η χάραξη καμπυλών ανάπτυξης ως προς τους ισοτοπικούς λόγους $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ προς $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$.

Αυτό καθίσταται εφικτό από το γεγονός ότι η ισοτοπική αναλογία των ισοτόπων ουρανίου είναι σταθερή στα πετρώματα, το φεγγάρι και τους μετεωρίτες και μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη σύζευξη των παραπάνω καμπυλών ανάπτυξης. Χρησιμοποιώντας την αναλογία $^{238}\text{U} = 137,88 \times ^{235}\text{U}$ η εξίσωση (5.2) γίνεται ως εξής:

$$\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} = b_0 + \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb} \times 137.88} (e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t}) \quad (5.4)$$

Η περιεκτικότητα σε ουράνιο συμβολίζεται με το σύμβολο μ και οι παραπάνω καμπύλες ανάπτυξης δείχνουν ότι οι καμπύλες με υψηλότερες τιμές μ δίνουν υψηλότερες καμπύλες σε αυτό το είδος γραφήματος.

$$\mu = \frac{{}^{238}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} = \frac{137.88 \times {}^{235}\text{U}}{{}^{204}\text{Pb}} \quad (5.5)$$

Εάν έχουμε ένα δεδομένο δείγμα πετρωμάτων με αρκετά διακριτά ορυκτά μέσα του, θα υπάρχει γενικά μια ποικιλία τιμών μ και επομένως αρκετές διαφορετικές καμπύλες ανάπτυξης. Το τελικό βήμα στο σύστημα Holmes-Houtermans είναι να σημειωθεί ότι μια αναλογία των εξισώσεων ανάπτυξης για τα δύο ραδιενεργά ισότοπα μολύβδου δίνει μια σχέση ανεξάρτητη από την περιεκτικότητα σε ουράνιο (μ) και δίνει την εξίσωση μιας ευθείας γραμμής, δηλαδή μιας ισοχρόνου.

$$\frac{\frac{{}^{207}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} - b_0}{\frac{{}^{206}\text{Pb}}{{}^{204}\text{Pb}} - a_0} = \frac{1}{137.88} \left[\frac{(e^{\lambda_2 T} - e^{\lambda_2 t})}{(e^{\lambda_1 T} - e^{\lambda_1 t})} \right] \quad (5.6)$$

Αν βάλουμε στην εξίσωση (5.5) μια τιμή χρόνου t , παράγεται μια ευθεία γραμμή που διασχίζει τις καμπύλες ανάπτυξης για τις διαφορετικές τιμές μ . Εάν βάλουμε $t = 0$, που αντιπροσωπεύει τον παρόντα χρόνο, τότε παίρνουμε την αντίστοιχη ισόχρονη.

Η κλίση της παρούσας ισοχρόνου δίνει την τιμή T του σχηματισμού του πετρώματος από μια κατάσταση τήξης. Η εξίσωση για την ηλικία T είναι υπερβατική και δεν μπορεί να λυθεί άμεσα, αλλά μπορεί να λυθεί γραφικά ή μέσω διαδοχικών προσεγγίσεων [www.hyperphysics.phy-astr.gsu.edu, 07/08/21].

6.3 Ουράνιο (U)

Το ουράνιο είναι το βαρύτερο φυσικό στοιχείο που διατίθεται σε σχετικά μεγάλες ποσότητες. Τα βαρύτερα στοιχεία είναι είτε τεχνητά είτε υπάρχουν μόνο ως ιχνοστοιχεία σε μεταλλεύματα ουρανίου ως προϊόντα ραδιενεργού ενεργοποίησης. Το ουράνιο είναι ραδιενεργό στοιχείο επειδή όλα τα φυσικά ισότοπα του (^{238}U , ^{235}U και ^{234}U) είναι ασταθή. Υπάρχουν 27 γνωστά ισότοπα ουρανίου που κυμαίνονται σε ατομικά βάρη από 217-219, 222-240 και 242, με χρόνο ημιζωής από δισεκατομμύρια χρόνια έως μερικά νανοδευτερόλεπτα. Το ουράνιο που απαντάται στη φύση αποτελείται από τρία κύρια ισότοπα:

$$^{238}\text{U}: 99.28\%$$

$$^{235}\text{U}: 0.71\%$$

$$^{234}\text{U}: 0.0054\%$$

Και τα τρία ισότοπα είναι ραδιενεργά, με μικρές πιθανότητες να υποστούν αυθόρμητη σχάση. Ο χρόνος ημιζωής του ^{238}U είναι περίπου 4,47 δισεκατομμύρια χρόνια και εκείνος του ^{235}U είναι 704 εκατομμύρια χρόνια, καθιστώντας τα χρήσιμα ισότοπα για τη χρονολόγηση της ηλικίας της Γης. Υποδηλώνει επίσης ότι το ήμισυ του ουρανίου που υπήρχε από τον σχηματισμό της Γης έχει αποσυντεθεί σε άλλα ραδιενεργά στοιχεία και τελικά σε σταθερά στοιχεία. Μεγάλο μέρος της εσωτερικής θερμότητας της γης πιστεύεται ότι οφείλεται στη διάσπαση των ραδιοϊσοτόπων ουρανίου και θορίου.

Το ^{238}U εκπέμπει α -σωματίδια (περιστασιακά υφίσταται αυθόρμητη σχάση), αποσυντίθεται μέσω της σειράς αποσύνθεσης που ονομάζεται «Uranium Series», η οποία έχει 18 μέλη, τα οποία τελικά αποσυντίθενται όλα σε ^{206}Pb , με μια ποικιλία διαφορετικών τρόπων αποσυνθέσεως (βλέπε 6.4 Θόριο). Η σειρά αποσύνθεσης των ^{235}U , η οποία ονομάζεται «Actinium Series» έχει 15 μέλη, τα οποία τελικά αποσυντίθενται σε ^{207}Pb . Οι σταθεροί ρυθμοί διάσπασης σε αυτές τις σειρές αποσύνθεσης κάνουν τη σύγκριση των αναλογιών γονέων προς θυγατρικών στοιχείων χρήσιμη στις ραδιοχρονολογήσεις (βλέπε 6.2 Μόλυβδος).

Το ^{234}U είναι μέλος της «Uranium Series» και αποσυντίθεται για να οδηγήσει σε ^{206}Pb . Αν και τα τρία ισότοπα είναι ραδιενεργά, μόνο το ^{235}U είναι ένα σχάσιμο υλικό (είναι υλικό ικανό να αντέξει μια αλυσιδωτή αντίδραση πυρηνικής σχάσης), δηλαδή μπορεί να χρησιμοποιηθεί για παραγωγή πυρηνικής ενέργειας.

Το ^{238}U , το πιο κοινό ισότοπο του ουρανίου, μπορεί να μετατραπεί σε ^{239}Pu (πλουτώνιο), ένα σχάσιμο υλικό που μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί ως καύσιμο σε πυρηνικούς αντιδραστήρες. Το ουράνιο εμφανίζεται στην φύση σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και εξάγεται από ορυκτά που φέρουν ουράνιο όπως ο ουρανινίτης, ο καρνοτίτης, ο ωτουνίτης και ο τορμπερνίτης. Βρίσκεται επίσης σε φωσφορικά πετρώματα, λιγνίτη και προσχωματικές αποθέσεις μοναζίτη.

Το ουράνιο το οποίο δεν θεωρείται πλέον τόσο σπάνιο όσο το θεωρούσαν παλιότερα, θεωρείται πλέον πιο άφθονο από τον υδράργυρο, το αντιμόνιο, το ασήμι ή το κάδμιο. Το ουράνιο έχει χρήσεις και εκτός της βιομηχανίας της πυρηνικής ενέργειας, χρησιμοποιείται σε ορισμένους τύπους στρατιωτικών όπλων, ως ασπίδα κατά της ακτινοβολίας, στα γυροσκόπια συστημάτων αδρανούς καθοδήγησης κ.ά. [www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, 08/08/2021].

6.4 Θόριο (Th)

Έχουν βρεθεί 27 ραδιενεργά ισότοπα θορίου, με εύρος ατομικού βάρους από 210 έως 236. Όλα είναι ασταθή με το πιο σταθερό να είναι το ^{232}Th με χρόνο ημιζωής 14,05 δισεκατομμύρια χρόνια. Το ^{232}Th συναντάται στην φύση σε πάρα πολύ μικρές ποσότητες. Είναι ένας εκπομπός α-ραδιενέργειας και περνά από έξι βήματα α-αποσύνθεσης και τέσσερα βήματα β-αποσύνθεσης πριν γίνει το σταθερό ισότοπο ^{208}Pb .

Το ^{232}Th έχει την μεγαλύτερη διάρκεια ζωής εξ' αυτών των ισότοπων συμπεριλαμβανομένων των ^{230}Th με χρόνο ημιζωής 75.380 ετών το οποίο είναι θυγατρικό προϊόν του ^{238}U , του ^{229}Th με χρόνο ημιζωής 7.340 ετών και του ^{228}Th με χρόνο ημιζωής 1,92 ετών. Τα περισσότερα από τα ισότοπα του θορίου συναντώνται σαν ενδιάμεσα στις αλυσίδες αποσύνθεσης υψηλότερων στοιχείων και βρίσκονται μόνο σε πολύ μικρές ποσότητες. Όλα τα υπόλοιπα ραδιενεργά ισότοπα έχουν χρόνο ημιζωής μικρότερο από τριάντα ημέρες και η πλειονότητα αυτών έχει χρόνο ημιζωής λιγότερο από δέκα λεπτά.

Το ^{232}Th είναι ένα αρχέγονο νουκλεΐδιο, που υπήρχε στην τρέχουσα μορφή του για πάνω από 4,5 δισεκατομμύρια χρόνια, ο χρόνος ημιζωής του είναι συγκρίσιμος με την ηλικία του σύμπαντος και επομένως προγενέστερος του σχηματισμού της Γης. Το Θόριο δημιουργήθηκε στους πυρήνες των αστεριών που πεθαίνουν και διασκορπίστηκε στον γαλαξία από τις εκρήξεις σουπερνόβα²⁵.

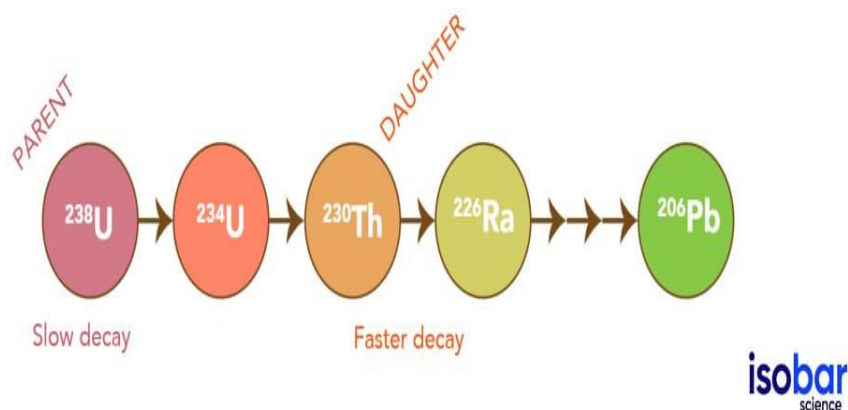
Το θόριο βρίσκεται σε μικρές ποσότητες σε πετρώματα και εδάφη, με μέσο όρο περίπου 6 μέρη ανά εκατομμύριο (ppm) θορίου. Το θόριο εμφανίζεται σε διάφορα μέταλλα, όπως ο θωρίτης (ThSiO_4), ο θοριανίτης (ThO_2) και ο μοναζίτης. Ο θοριανίτης και ο μοναζίτης είναι σπάνια ορυκτά και μπορεί να περιέχουν έως και 12% οξείδιο του θορίου και 2,5% θόριο αντίστοιχα. Το θόριο θεωρείται ότι είναι περίπου τρεις φορές πιο άφθονο από το ουράνιο. Το θόριο βγαίνει στο εμπόριο κυρίως από το ορυκτό μοναζίτη [Hobart, 2013].

Μια από τις σημαντικότερες χρήσεις του Th είναι στην χρονολόγηση πετρωμάτων μέσω του συστήματος U-Th. Η ανάλυση της αλυσίδας διάσπασης ουρανίου-θορίου (U-Th) μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια ποικιλία δειγμάτων ανθρακικού ασβεστίου (CaCO_3), συμπεριλαμβανομένων των αποθέσεων σε σπήλαια, πετρωμάτων ανθρακικού ασβεστίου, κοραλλιών, κελυφών και (σε ορισμένες περιπτώσεις) οστών.

Η χρονολόγηση με το U-Th μετρά μια αναλογία αλυσίδας αποσύνθεσης, βασίζεται στις αναλογίες δραστηριότητας του γονέα (U) και του θυγατρικού (Th), υπολογίζοντας την αποσάθρωση του γονέα προς το θυγατρικό με την πάροδο του χρόνου (Εικόνα 13).

Αυτό γίνεται μέσω της φασματομετρία μάζας τόσο του μητρικού ^{234}U όσο και του θυγατρικού ^{230}Th προϊόντος αποσύνθεσης. Όταν το ουράνιο αποσυντίθεται, περνάει από μια σειρά σταδίων αποσύνθεσης ξεκινώντας από το ^{238}U μέχρι να φτάσει τελικά σε ένα σταθερό ισότοπο το ^{206}Pb .

²⁵ Σουπερνόβα είναι μια μεγάλη έκρηξη που λαμβάνει χώρα στο τέλος του κύκλου ζωής ενός αστεριού. Είναι η μεγαλύτερη έκρηξη που συμβαίνει στο διάστημα (May, 2018).



Εικόνα 13: Το αρχικό (γονικό) ισότοπο ^{238}U διασπάται στα θυγατρικά ισότοπα: ^{234}U , στη συνέχεια σε ^{230}Th , ^{226}Ra και εν' τέλει στο σταθερό ^{206}Pb (www.isobarscience.com, 09/08/2021).

Το ^{238}U στην κορυφή της αλυσίδας αποσύνθεσης έχει πολύ μεγαλύτερο χρόνο ημιζωής από όλα τα ενδιάμεσα ισότοπα. Ως αποτέλεσμα, αυτό να διασπάται αργά και το θυγατρικό ν' αναπτύσσεται με πιο γρήγορο ρυθμό. Τελικά, η ποσότητα του γονέα που έχει αποσυντεθεί και του θυγατρικού που παράγεται θα φτάσει σε μια κατάσταση ισορροπίας. Μέχρι να επιτευχθεί αυτή η κατάσταση ισορροπίας, η μέτρηση του λόγου $^{234}\text{U}/^{230}\text{Th}$ μας επιτρέπει να υπολογίσουμε τον χρόνο που έχει περάσει από τον σχηματισμό του δείγματος, δίνοντας έτσι την ηλικία του δείγματος. Τη χρονική στιγμή δημιουργίας του ορυκτού (χρονική στιγμή μηδέν), εάν λαμβάναμε ένα δείγμα του, αυτό θα περιείχε μόνο ουράνιο.

Με την πάροδο του χρόνου, το ουράνιο διασπάται σε θόριο και έτσι η αναλογία U-Th του δείγματος θα μειώνεται λόγω της σταδιακά υψηλότερης περιεκτικότητας σε θόριο. Εξαιτίας αυτού, οι νεότερες αναλογίες δειγμάτων αποτελούνται από περισσότερα μητρικά άτομα αφού δεν έχουν υποστεί μεγάλη αποσύνθεση, ενώ οι παλαιότερες αναλογίες δειγμάτων αποτελούνται από περισσότερα θυγατρικά άτομα αφού έχουν υποστεί μεγαλύτερη αποσύνθεση.

Μέσω αυτής της σχέσης μπορούμε να προσεγγίσουμε την ηλικία του δείγματος. Η δυνατότητα εφαρμογής της χρονολόγησης U-Th περιορίζεται από ορισμένους παράγοντες όσον αφορά την ποιότητα και τη μόλυνση του δείγματος. Οι μολύνσεις στο σύστημα χρονολόγησης U-Th προέρχονται γενικά από φυσικές πηγές που εισάγουν εξωτερικό ουράνιο ή θόριο στο υλικό προς ανάλυση. Οι πηγές μόλυνσης μπορούν να εισάγουν σημαντικά σφάλματα για την ηλικία ενός δείγματος, το θετικό είναι ότι μπορούν να προβλεφθούν πριν από την ανάλυση [www.isobarscience.com, 09/08/2021].

Επιπροσθέτως, το θόριο χρησιμοποιείται στην βελτίωση της αντοχής του μαγνησίου σε υψηλές θερμοκρασίες, καθώς επίσης και για την επικάλυψη νημάτων βολφραμίου που χρησιμοποιούνται σε ηλεκτρονικές συσκευές, όπως οι τηλεοράσεις. Όταν βομβαρδίζεται με νετρόνια, το ^{232}Th γίνεται ^{233}Th , το οποίο τελικά αποσυντίθεται σε ^{233}U μέσω μιας σειράς β-αποσύνθεσης. Το ^{233}U είναι ένα σχάσιμο υλικό και μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πυρηνικό καύσιμο. Το οξείδιο του θορίου (ThO_2), μία από τις ενώσεις του θορίου, έχει πολλές χρήσεις. Λόγω του πολύ υψηλού σημείου τήξης του, περίπου $3300\text{ }^\circ\text{C}$, χρησιμοποιείται στην κατασκευή χωνευτηρίων υψηλής θερμοκρασίας.

Το οξείδιο του θορίου χρησιμοποιείται επίσης για την κατασκευή γυαλιού με υψηλό δείκτη διάθλασης που με την σειρά του χρησιμοποιείται για την κατασκευή φακών καμερών υψηλής ποιότητας. Επιπλέον χρησιμοποιείται ως καταλύτης στην παραγωγή θειικού οξέος (H_2SO_4), στη πυρόλυση πετρελαϊκών προϊόντων και στη μετατροπή της αμμωνίας (NH_3) σε νιτρικό οξύ (HNO_3) [www.pubchem.ncbi.nlm.nih.gov, 10/08/2021].

6.5 Στρόντιο (Sr)

Το στρόντιο έχει τέσσερα φυσικά ισότοπα, τα τρία είναι σταθερά:

^{84}Sr : 0.56%

^{86}Sr : 9.86%

^{88}Sr : 82.58%

μόνο το ^{87}Sr (7,00%) είναι ραδιενεργό (παράγεται από τη β-διάσπαση του ^{87}Rb με χρόνο ημιζωής 48,8 δισεκατομμύρια χρόνια).

Σε γεωλογικές και περιβαλλοντικές έρευνες, ο λόγος $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ χρησιμοποιείται συνήθως, λόγω των παρόμοιων συγκεντρώσεών τους 7% και 10%, αντίστοιχα. Η πλήρης διαδικασία χρονολόγησης με το σύστημα Rb – Sr αποτελείται από την επιλογή του κατάλληλου πετρώματος ή ορυκτού, την χημική επεξεργασία και τέλος την φασματομέτρηση μάζας. Το σύστημα Rb – Sr είναι ιδανικό για την χρονολόγηση πυριγενών πετρωμάτων. Οι ισοτοπικές μετρήσεις υψηλής ακρίβειας του στρόντιου μπορούν να διεξαχθούν σε μικρά μεγέθη δείγματος και η προετοιμασία του δείγματος είναι εύκολη σε σύγκριση με άλλα ισότοπα.

Ο διαχωρισμός στροντίου από τα παρεμβαλλόμενα στοιχεία γίνεται με χρωματογραφία εκχύλισης και την φασματομετρία μάζας αραίωσης ισοτόπων υψηλής ακρίβειας. Η φασματομετρία μάζας με διέγερση πλάσματος πολλαπλών συλλεκτών (MC-ICP-MS) παρέχει ακριβείς μετρήσεις των ισοτόπων του στροντίου ($^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$). Το στρόντιο είναι ένα ιχνοστοιχείο που υπάρχει στα πετρώματα, στο έδαφος, στο νερό, στα φυτά και στα ζώα.

Ο λόγος $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ είναι συνάρτηση της γεωχημικής προέλευσης, της συγκέντρωσης Rb (Ρουβίδιο) και της ηλικίας του πετρώματος. Λόγω της μεγάλης μάζας του στροντίου, ο λόγος είναι ουσιαστικά αμετάβλητος καθώς το πέτρωμα φέρεται και κινείται μέσω του κύκλου του νερού και της τροφικής αλυσίδας.

Έτσι, ο λόγος $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ χρησιμοποιείται εκτενώς σε γεωχημικά αποτυπώματα, σε προβλέψεις μόλυνσης και μελέτες μετανάστευσης/κινητικότητας. Καθώς οι φυσικές διεργασίες δεν προκαλούν κλασμάτωση στα ισότοπα στροντίου, η αναλογία $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ των υπόγειων υδάτων αντικατοπτρίζει την ισοτοπική υπογραφή της πηγής του νερού συν τους πετρολογικούς σχηματισμούς κατά μήκος της διαδρομής ροής του. Η χρήση της ισοτοπικής αναλογίας του στροντίου μαζί με τη συγκέντρωση του στο νερό είναι μια ισχυρή μέθοδος για τον εντοπισμό της ανάμιξης και της μόλυνσης των υπόγειων υδάτων, καθώς και της εισχώρησης αλμυρού νερού.

Η γεωχημική αποτύπωση του στροντίου έχει επίσης μια ποικιλία εφαρμογών στη βιομηχανία πετρελαίου. Δεδομένου ότι διαφορετικοί γεωλογικοί σχηματισμοί παρουσιάζουν συγκεκριμένες ισοτοπικές υπογραφές στροντίου, ο λόγος $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της μετανάστευσης του πετρελαίου και της ανάμιξης με άλλα γεωλογικά στοιχεία. Η ισοτοπική αναλογία του στροντίου χρησιμοποιείται επίσης ευρέως στην στρωματογραφία ισοτόπων [www.isobarscience.com, 12/08/2021].

6.6 Κάλιο (K)

Το κάλιο (K) έχει 24 γνωστά ισότοπα. Τρία ισότοπα εμφανίζονται φυσικά:

^{39}K : 93.3%

^{40}K : 0.012%

^{41}K : 6.7%

Το ^{39}K και το ^{41}K είναι σταθερά ενώ το φυσικά συναντώμενο ^{40}K είναι ραδιενεργό και έχει την ασυνήθιστη ιδιότητα να αποσυντίθεται στο σταθερό ισότοπο ^{40}Ar (11,2%) με δέσμευση ηλεκτρονίων και σε σταθερό ισότοπο ^{40}Ca (88,8%) με β-διάσπαση [www.chemeurope.com, 14/08/2021].

Υπάρχουν αρκετά ραδιενεργά ισότοπα του K πέραν του ^{40}K , όμως στην πλειονότητα τους έχουν χρόνο ημιζωής μικρότερο από μια μέρα κάτι που δεν τα καθιστά ενδιαφέροντα προς μελέτη. Ο χρόνος ημιζωής του ^{40}K είναι περίπου 1,3 δισεκατομμύρια χρόνια. Το κάλιο είναι το έβδομο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης και το έκτο πιο άφθονο στοιχείο σε μορφή διαλύματος στους ωκεανούς [Peterson, 2001].

Μαζί με το ουράνιο και το θόριο, το κάλιο συμβάλλει στη φυσική ραδιενέργεια των πετρωμάτων και ως εκ τούτου στη θερμότητα της Γης. Η πολύ αργή αποσύνθεση του ^{40}K σε αργό είναι πολύ χρήσιμη για τη χρονολόγηση πετρωμάτων που φέρουν K-ούχες φάσεις όπως τα μαγματικά, μεταμορφικά, μετασωματικά, ηφαιστειακά πετρώματα, με κυριότερα ορυκτά τους K-ούχους μαρμαρυγίες κ.ά. [www.radioactivity.eu.com, 18/08/2021].

Είναι προφανές πως η αποσύνθεση του ^{40}K σε ^{40}Ar (σύστημα K-Ar) αποτελεί το βασικό στοιχείο μελέτης των ισοτόπων του K. Το αργό είναι ένα ευγενές αέριο που δεν δημιουργεί χημικούς δεσμούς με άλλα στοιχεία. Για τον προσδιορισμό της ηλικίας ενός ορυκτού, το σύστημα ισοτόπων πρέπει να είναι κλειστό, δηλαδή η αναλογία $^{40}\text{Ar}/^{40}\text{K}$ στο ορυκτό πρέπει να εξαρτάται μόνο από το χρόνο. Ας δούμε όμως πως λειτουργεί η μέθοδος χρονολόγησης K-Ar. Η ηλικία υπολογίζεται από τις σχετικές ποσότητες ραδιενεργού ^{40}K και ^{40}Ar σε έναν δείγμα.

Η ποσότητα σε ^{40}K υπολογίζεται από τη συνολική συγκέντρωση καλίου στο δείγμα χρησιμοποιώντας την αναλογία $^{40}\text{K}/\text{K}_{\text{total}} = 0,0001167$, η οποία είναι αποδεκτή στη γεωχρονολόγηση. Η ποσότητα σε ^{40}Ar υπολογίζεται μέσω της διαδικασίας που θα αναλυθεί λεπτομερώς παρακάτω [Brandt et al., 2010].

Αυτό που απλοποιεί τα πράγματα είναι ότι το κάλιο είναι ένα δραστικό μέταλλο²⁶ και το αργό είναι ένα αδρανές αέριο. Το κάλιο είναι σφιχτά “κλειδωμένο” σε μέταλλα, ενώ το αργό δεν αποτελεί μέρος κανενός ορυκτού. Το αργό αποτελεί το 1% της ατμόσφαιρας. Υποθέτοντας λοιπόν ότι δεν εισέρχεται αέρας στο ορυκτό όταν αυτό σχηματίζεται, έχει μηδενική περιεκτικότητα σε αργό. Δηλαδή, ένα νέο ορυκτό έχει το "ρολόι" του συστήματος K-Ar μηδενισμένο. Η διαδικασία που ακολουθείται για τον υπολογισμό του ⁴⁰Ar στο υπό εξέταση δείγμα είναι η παρακάτω και έχει ως εξής:

Κατά την δειγματοληψία, το δείγμα που πρόκειται να χρονολογηθεί πρέπει να επιλέγεται πολύ προσεκτικά. Οποιαδήποτε αλλοίωση ή θραύση σημαίνει ότι το κάλιο ή το αργό ή και τα δύο έχουν διαταραχθεί. Ορυκτά όπως οι μαρμαρυγίες, τα πλαγιόκλαστα, οι άργιλοι αλλά και άλλα ορυκτά μπορούν να δώσουν ικανοποιητικά αποτελέσματα, όπως και οι αναλύσεις ολόκληρου του πετρώματος. Τα νεαρά πετρώματα έχουν χαμηλά επίπεδα ⁴⁰Ar, οπότε μπορεί να χρειαστεί αρκετά μεγάλη ποσότητα για να αναλυθούν.

Τα δείγματα πετρωμάτων καταγράφονται, επισημαίνονται, σφραγίζονται και διατηρούνται χωρίς να μολυνθούν ή να εκτεθούν σε υπερβολική θερμότητα στο δρόμο προς το εργαστήριο. Εν συνεχεία τα δείγματα πετρώματος θρυμματίζονται (σε καθαρό εξοπλισμό), σε μέγεθος που διατηρεί ολόκληρους κόκκους του ορυκτού που είναι προς χρονολόγηση και στη συνέχεια κοσκινίζονται ώστε να ανακτηθούν οι κόκκοι του ορυκτού που θέλουμε να χρονολογήσουμε.

Το επιλεγμένο υλικό καθαρίζεται σε όξινα λουτρά και στη συνέχεια στεγνώνει με προσοχή στο φούρνο. Το ορυκτό προς χρονολόγηση διαχωρίζεται χρησιμοποιώντας βαρέα υγρά και στη συνέχεια επιλέγεται με το χέρι και τοποθετείται στο μικροσκόπιο ώστε να παρθεί το καθαρότερο δυνατό δείγμα. Αυτό το δείγμα στη συνέχεια ψήνεται όλη τη νύχτα σε κλίβανο κενού. Αυτά τα βήματα βοηθούν στην αφαίρεση όσο το δυνατόν περισσότερου ατμοσφαιρικού ⁴⁰Ar από το δείγμα πριν από τη μέτρηση.

²⁶ «Ένα μέταλλο αντιδρά με οξέα, αν είναι δραστικότερο από το υδρογόνο, κατιόντα του οποίου υπάρχουν στα διαλύματα των οξέων. Όσο πιο δραστικό είναι ένα μέταλλο, τόσο πιο έντονη είναι η αντίδρασή του με τα οξέα και, συνεπώς, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα έκλυσης των φυσαλίδων υδρογόνου» (www.molwave.chem.auth.gr, 22/08/2021).

Στη συνέχεια, το ορυκτό δείγμα θερμαίνεται μέχρι να λιώσει, απομακρύνοντας όλο το αέριο. Μια ακριβής ποσότητα ^{38}Ar προστίθεται στο αέριο ως "ακίδα" για να καλιμπράρει τη μέτρηση και το δείγμα αερίου συλλέγεται σε ενεργό άνθρακα που ψύχεται υπό υγρό άζωτο.

Έν συνεχεία, το δείγμα αερίου καθαρίζεται από όλα τα ανεπιθύμητα αέρια όπως το CO_2 , το SO_2 και ούτω καθεξής έως ότου απομείνει το αργό μεταξύ τους. Τέλος, τα άτομα αργού μετρώνται σε φασματομέτρο μάζας. Μετρώνται τρία ισότοπα αργού: το ^{36}Ar , το ^{38}Ar και το ^{40}Ar . Εάν τα δεδομένα από αυτό το βήμα είναι καθαρά, η ποσότητα του ατμοσφαιρικού αργού μπορεί να προσδιοριστεί και στη συνέχεια να αφαιρεθεί για να αποδώσει το ραδιογενές ^{40}Ar .

Αυτή η διαδικασία βασίζεται στα επίπεδα του ^{36}Ar στο δείγμα, το οποίο προέρχεται μόνο από την ατμόσφαιρα και δεν δημιουργείται από καμία πυρηνική αντίδραση αποσύνθεσης. Το ^{36}Ar αφαιρείται όπως αφαιρείται επίσης ένα αναλογικό ποσό των ^{38}Ar και ^{40}Ar . Το υπολοιπόμενο ^{38}Ar είναι από την "ακίδα" που τοποθετήθηκε και το υπολοιπόμενο ^{40}Ar είναι ραδιογενές.

Επειδή η ποσότητα της "ακίδας" είναι γνωστή, η ποσότητα του ^{40}Ar καθορίζεται σε σύγκριση με αυτό. Οι αποκλίσεις σε αυτά τα δεδομένα μπορεί να υποδεικνύουν σφάλματα σε οποιοδήποτε στάδιο της διαδικασίας, αυτό οφείλεται κυρίως στην συγκέντρωση αργού στο δείγμα (όσο μικρότερη η συγκέντρωση, τόσο μεγαλύτερο είναι το σφάλμα), γι' αυτό και όλα τα βήματα καταγράφονται λεπτομερώς. Οι αναλύσεις K-Ar κοστίζουν αρκετές εκατοντάδες δολάρια ανά δείγμα και διαρκούν μία με δύο εβδομάδες [Alden, 2019].

Στον Πίνακα 2 που ακολουθεί μπορείτε να δείτε συγκεντρωτικά κάποια από τα δεδομένα και τις εφαρμογές των ισότοπων του καθενός στοιχείου που αναλύσαμε στα προηγούμενα κεφάλαια.

ΣΤΟΙΧΕΙΑ	ΑΝΑΛΥΤΙΚΕΣ ΤΕΧΝΙΚΕΣ	ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΟΥΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ	ΣΕ ΠΕΤΡΩΜΑΤΑ/ΟΡΥΚΤΑ ΠΟΥ ΒΡΙΣΚΟΥΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ
Σταθερά Ισότοπα			
Υδρογόνο (H)	IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry)	Σε ποικιλίες φυσικών διεργασιών, στην παλαιο-αλτιμετρία, στον κύκλο του νερού, ως ιχνηλάτης	Νερό, ή άλλες φάσεις που περιέχουν νερό στη σύστασή τους
Οξυγόνο (O)	IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry)	Στον προσδιορισμό της θερμοκρασίας σχηματισμού πετρωμάτων, στην παλαιοκλιματολογία, στον κύκλο του νερού ως ιχνηλάτης κ.ά.	Ανθρακικά ορυκτά όπως ο ασβεστίτης, οξείδια κλπ.
Ανθρακας (C)	IRMS (Isotope Ratio Mass Spectrometry)	Σε γεωλογικές διαδικασίες τόσο χαμηλών αλλά και υψηλών θερμοκρασιών, στην αξιολόγηση βιολογικών διαδικασιών και στην χρονολόγηση υλικών (όχι πετρωμάτων) μέσω του ^{14}C (ραδιενεργό ισότοπο)	Ανθρακικά ορυκτά, όπως ο ασβεστίτης, δολομίτης, ανθρακικό μαγνήσιο κ.ά.
Μαγνήσιο (Mg)	MC-IPC-MS (Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)	Στον εντοπισμό της μαγματικής εξέλιξης, ως γεωθερμόμετρο, ως ιχνηλάτης στις μελέτες κοιτασμάτων που φιλοξενούνται σε ανθρακικά πετρώματα.	Πυριτικά, ανθρακικά, αργιλικά ορυκτά και σε ιζηματογενή πετρώματα
Ασβέστιο (Ca)	TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry)	Στον χαρακτηρισμό των διαδικασιών κλασμάτωσης, στην αξιολόγηση βιολογικών διαδικασιών και σε πιθανούς γενετικούς δεσμούς μεταξύ Γης και μετεωριτών	Ανθρακικά και πυριτικά ορυκτά (π.χ. ασβεστίτης, αραγωνίτης) και σιδηρομετεωρίτες
Σίδηρος (Fe)	MC-IPC-MS (Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)	Στον χαρακτηρισμό των διαδικασιών κλασμάτωσης (διαφορετική κλασμάτωση μεταξύ Fe^{+2} και Fe^{+3}), ως γεωθερμόμετρο, καθώς και στην διερεύνηση διεργασιών σχηματισμού πυρήνων	Πυριγενή πετρώματα, μετεωρίτες, Οξείδια/υδροξείδια Fe

Ραδιενεργά Ισότοπα			
Όσμιο (Os)	SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) και IPC-MS (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)	Γεωχρονολόγηση μέσω του συστήματος (Re-Os)	Σουλφίδια, όπως ο σιδηροπυρίτης, χαλκοπυρίτης και ο μολυβδαινίτης
Μόλυβδος (Pb)	SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)	Γεωχρονολόγηση μέσω του συστήματος (U-Pb και του Pb-Pb), αναγνώριση πηγών μετάλλων σε αρχαιομετρικές μελέτες	Ζιρκόνιο, σε πετρώματα μεγάλης ηλικίας όπως οι μετεωρίτες, ορυκτά Pb (π.χ. γαληνίτης)
Ουράνιο (U)	SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry)	Γεωχρονολόγηση μέσω του συστήματος (U-Pb και του U-Th)	Ζιρκόνιο, σε πετρώματα μεγάλης ηλικίας όπως οι μετεωρίτες
Θόριο (Th)	TIMS (Thermal Ionization Mass Spectrometry)	Γεωχρονολόγηση μέσω του συστήματος (U-Th)	Πετρώματα πλούσια σε ανθρακικό ασβεστίου (CaCO ₃)
Στρόντιο (Sr)	MC-IPC-MS (Multicollector-Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)	Γεωχρονολόγηση μέσω του συστήματος (Rb-Sr)	Πυριγενή πετρώματα πλούσια σε ορυκτά Rb (π.χ. άστριοι, μαρμαρυγίες)
Κάλιο (K)	LA-ICP-MS (Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)	Γεωχρονολόγηση μέσω των συστημάτων (K-Ar και K-Ca)	Μαγματικά, μεταμορφωμένα, με κυριότερη εφαρμογή στους K-ούχους μαρμαρυγίες.

Πίνακας 2: Παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα στοιχεία τα οποία αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, τις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τα ισότοπα του κάθε στοιχείου, σε ποιους τομείς βρίσκει εφαρμογή το κάθε στοιχείο λόγω των ισωτόπων του, καθώς και τα πετρώματα και τα ορυκτά στα οποία εφαρμόζονται.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7^ο: ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΕΣ ΤΑΣΕΙΣ – ΝΕΑ ΔΕΔΟΜΕΝΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗΣ ΙΣΟΤΟΠΩΝ

Για περίπου τρεις δεκαετίες, τα ισότοπα έχουν βρει σταθερά αυξανόμενη εφαρμογή στον επιστημονικό κλάδο. Η έκταση και η μεταβλητότητα αυτών των εφαρμογών πιθανόν να μην είναι γνωστές στην πλειοψηφία των ανθρώπων. Το χαρακτηριστικό που κάνει τις εφαρμογές των ισότοπων να ξεχωρίζουν είναι η δυνατότητα διάκρισης μεταξύ ατόμων του ίδιου στοιχείου, τα οποία πολλές φορές έχουν διαφορετική προέλευση και μπορεί να ακολουθούν διαφορετικές διαδρομές μέσα σε ένα σύνθετο σύστημα.

Ένα άλλο εξαιρετικό χαρακτηριστικό είναι η εξαιρετικά υψηλή ευαισθησία των μεθόδων ανίχνευσης. Και τα δύο χαρακτηριστικά συνδυάζονται ιδανικά όταν τα ραδιενεργά ισότοπα εφαρμόζονται ως ιχνηλάτες. Δεν υπάρχει αμφιβολία ότι τα ραδιενεργά ισότοπα ως ιχνηλάτες θα χρησιμοποιούνται με αυξητικό ρυθμό στο μέλλον, ειδικά μετά την όλο και μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ραδιενεργών ισότοπων που παράγονται από βομβαρδισμό πρωτονίων σε κύκλοτρα.

Από την άλλη πλευρά, υπάρχει μια αυξανόμενη τάση στη χρήση σπάνιων σταθερών ισωτόπων όπως ^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^{34}S , ^{48}Ca , ^{58}Fe ως ιχνηλάτες. Τα σταθερά ισότοπα έχουν το πλεονέκτημα ότι δεν επηρεάζουν τα δείγματα ή το περιβάλλον με ακτινοβολία. Επιπλέον, δεν υπάρχουν χρονικά όρια για την αποτελεσματική χρήση τους λόγω ραδιενεργού αποσύνθεσης. Ωστόσο, παλιότερα δεν τα χρησιμοποιούσαν λόγω του ότι ήταν πολύ ακριβά. Επιπλέον, οι μέθοδοι ανίχνευσης, όπως τα φασματόμετρα μάζας, ήταν δαπανηρές και αρκετές φορές όχι και τόσο ακριβείς. Αυτά τα μειονεκτήματα ξεπερνιούνται τώρα και η ευαισθησία της ανίχνευσης έχει ήδη φτάσει πολύ κάτω από το επίπεδο των μερών-ανά-εκατομμύριο (ppm).

Άλλη μια σημαντική εξέλιξη είναι η μέτρηση των φυσικών ή περιβαλλοντικών αναλογιών των ισωτόπων. Αυτό ξεκίνησε στον τομέα της υδρολογίας ισωτόπων. Οι πληροφορίες που μπορούν να ληφθούν παρατηρώντας τις πολύ μικρές σχετικές αλλαγές στις συγκεντρώσεις ή τις αναλογίες στην ισωτοπική σύνθεση ενός στοιχείου είναι αξιοσημείωτες όχι μόνο στην υδρολογία αλλά και σε άλλους τομείς όπως η αναζήτηση ορυκτών ή η οικολογία [Glubrecht, 2007].

Οι επιστήμονες στην προσπάθεια τους να βρουν λύση σε προβλήματα που δυσκολεύουν το έργο τους και στο να βελτιώσουν τις ήδη υπάρχουσες διαδικασίες στις Γεωεπιστήμες, την Πυρηνική Φυσική, την Ιατρική κ.ά., αναζητούν νέες εφαρμογές των ισοτόπων. Έτσι, ήρθαν στο προσκήνιο τα ισότοπα του υδρογόνου, τα οποία αποτελούν το κύριο καύσιμο της αντίδρασης σύντηξης (μέχρι τώρα χρησιμοποιείται δευτέριο, επειδή είναι ευκολότερο να αποκτηθεί και να διαχειριστεί από ότι το τρίτιο, όμως η παρακάτω ανακάλυψη έρχεται να το ανατρέψει αυτό). Η δημιουργία πλάσματος²⁷ σύντηξης απαιτεί βαθιά κατανόηση της συμπεριφοράς των ισοτόπων του υδρογόνου.

Αλλά οι επιστήμονες έχουν από καιρό προβληματιστεί από μια μυστηριώδη αντίφαση. Αυτή η αντίφαση προκύπτει μεταξύ των θεωρητικών προβλέψεων και των πειραματικών παρατηρήσεων σχετικά με το πώς ο περιορισμός της ενέργειας σύντηξης ποικίλλει ανάλογα με τη μάζα των ισοτόπων υδρογόνου που χρησιμοποιούνται για την τροφοδοσία του πλάσματος. Αυτή η αντίφαση μεταξύ θεωρίας και πειράματος είναι ένα μακροχρόνιο μυστήριο γνωστό ως «φαινόμενο ισοτόπων». Μια νέα ανάλυση βοήθησε στο να διαλευκανθεί αυτό το μυστήριο. Η έρευνα αποκάλυψε ένα βελτιωμένο θεωρητικό μοντέλο που περιλαμβάνει τη μικρή (αλλά σημαντική), μάζα του ηλεκτρονίου.

²⁷ Το πλάσμα είναι υπερθερμαινόμενη ύλη (τόσο θερμό που τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από τα άτομα σχηματίζοντας ένα ιονισμένο αέριο). Το πλάσμα ονομάζεται συχνά ως η “τέταρτη κατάσταση της ύλης”, μαζί με το στερεό, το υγρό και το αέριο. Επειδή μεγάλο μέρος του σύμπαντος είναι φτιαγμένο από πλάσμα, η συμπεριφορά και οι ιδιότητές του ενδιαφέρουν έντονα τους επιστήμονες σε πολλούς κλάδους.

Είναι σημαντικό ότι στις θερμοκρασίες που απαιτούνται για τον στόχο της πρακτικής ενέργειας σύντηξης, όλη η ύλη έχει τη μορφή πλάσματος. Οι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τις ιδιότητες του πλάσματος ως φορτισμένο αέριο για να το περιορίσουν σε μαγνητικά πεδία και να το θερμάνουν σε θερμοκρασίες πιο μεγάλες από αυτές του πυρήνα του ήλιου [www.psfc.mit.edu, 12/09/2021].

Οι επιστήμονες του U.S. Department of Energy χρησιμοποιώντας αριθμητικές προσομοιώσεις στον υπέρ-υπολογιστή του Υπουργείου Ενέργειας των Ηνωμένων Πολιτειών στο Oak Ridge National Laboratory (ο οποίος είναι ο ισχυρότερος υπολογιστής στις Ηνωμένες Πολιτείες) ανέπτυξαν ένα νέο θεωρητικό πλαίσιο για να περιγράψουν τον λεπτό ρόλο των ηλεκτρονίων στη συμπεριφορά της τυρβώδους ροής του πλάσματος που οδηγεί στην απώλεια θερμότητας και υποβαθμίζει τον εγκλεισμό στα tokamaks²⁸.

Επειδή τα ηλεκτρόνια είναι περισσότερο από 1.800 φορές ελαφρύτερα από τα ιόντα υδρογόνου, τα απλά μοντέλα κλιμάκωσης υποθέτουν ότι τα ηλεκτρόνια δεν παίζουν κανένα ρόλο στον περιορισμό της ενέργειας. Η νέα θεωρία περιγράφει πώς η μικρή αλλά πεπερασμένη μάζα ηλεκτρονίων επηρεάζει έντονα τη συμπεριφορά των ιόντων και μπορεί να αντιταχθεί στον απλό τύπο κλιμάκωσης. Η επίδραση των ηλεκτρονίων γίνεται ισχυρότερη για ελαφρύτερα ισότοπα όπως το υδρογόνο και μειώνεται από την προστιθέμενη μάζα των βαρύτερων ιόντων.

Στις παρυφές του πλάσματος μιας συσκευής σύντηξης, αυτές οι διορθώσεις μάζας ηλεκτρονίων μπορούν να γίνουν κυρίαρχες και να αντιστρέψουν την κλιμάκωση απλών θεωρητικών μοντέλων μάζας ισοτόπων προς συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα, έτσι ώστε ο περιορισμός να βελτιωθεί για βαρύτερα ισότοπα υδρογόνου. Αυτό είναι ευνοϊκό για την αύξηση της απόδοσης των μελλοντικών αντιδραστήρων σύντηξης.

Ως εκ' τούτου πιστεύεται ότι οι μελλοντικοί αντιδραστήρες σύντηξης θα χρησιμοποιούν μίγμα 50-50 δύο ισοτόπων υδρογόνου, του δευτέρου και του τρίτου. Αυτά τα ισότοπα θα συνενωθούν μαζί σε άτομα ηλίου και θα απελευθερώσουν μεγάλες ποσότητες ενέργειας. Το νέο μοντέλο θα βοηθήσει επίσης τους ερευνητές να εργαστούν προς πιο αποτελεσματικούς μελλοντικούς αντιδραστήρες σύντηξης [www.energy.gov, 12/09/2021].

²⁸ «Ένα tokamak είναι μια σπειροειδής συσκευή περιορισμού του πλάσματος. Το πλάσμα δεν περιορίζεται από υλικά τοιχώματα αλλά από μαγνητικά πεδία. Ο λόγος που συμβαίνει αυτός ο μαγνητικός περιορισμός είναι διπλός. Κατ' αρχάς, κανένα γνωστό υλικό δεν μπορεί να αντισταθεί στις θερμοκρασίες των εκατό εκατομμυρίων βαθμών Kelvin, που απαιτούνται για την τήξη. Δεύτερον, η συγκράτηση του πλάσματος μέσα σε ένα μαγνητικό δοχείο το μονώνει καλά, και το καθιστά έτσι ευκολότερο στο να θερμανθεί» (www.physics4u.gr, 12/09/2021).

Επιπλέον, τα τελευταία χρόνια η επιστημονική κοινότητα έχει δείξει μεγάλο ενδιαφέρον για τα σταθερά ισότοπα του Καλίου, παρόλο που για μεγάλο χρονικό διάστημα, τα σταθερά ισότοπα του Καλίου είχαν σχετικά λίγες εφαρμογές στη γεωχημεία και την κοσμοχημεία λόγω των σημαντικών δυσκολιών στην επίτευξη μιας ακρίβειας αρκετά υψηλής ώστε να επιλυθεί η φυσική ισοτοπική τους μεταβλητότητα.

Ωστόσο, το 2016, οι αναλύσεις υψηλής ακρίβειας των σταθερών ισοτόπων του Καλίου κατέστησαν πλέον εφικτές (ως αποτέλεσμα των εξελίξεων στις τεχνικές MC-ICP-MS). Έτσι, πρόσφατες μελέτες έδειξαν ότι τα σταθερά ισότοπα του Καλίου βρίσκουν πλέον μεγαλύτερη εφαρμογή στη γεωχημεία, όπως στην αποσάθρωση των επιφανειών, στην υδροθερμική αλλοίωση, στην υποβύθιση των ωκεάνιων πλακών, καθώς και σε κοσμοχημικές έρευνες όπως η συμπύκνωση του ηλιακού νεφελώματος, ο σχηματισμός πλανητών και η εξέλιξη του μάγματος των ωκεανών, μετατρέποντας τα σταθερά ισότοπα του Καλίου σ' ένα πολύ σημαντικό εργαλείο στα χέρια των επιστημόνων [Wang et al., 2021].

Επίσης, μια ομάδα επιστημόνων (των Chamberlain et al.) δημοσίευσε μια εξαιρετικά ενδιαφέρουσα μελέτη που υποδεικνύει πως τα τρία σταθερά ισότοπα του οξυγόνου (^{16}O , ^{17}O και ^{18}O) υδροθερμικά εξαλλοιωμένων πετρωμάτων μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της υψομετρικής μεταβολής των οροσειρών. Αυτή η μέθοδος χρησιμοποιεί και τα τρία ισότοπα του οξυγόνου για να δημιουργήσει συστοιχίες που μπορούν να εξάγουν συμπεράσματα για την προέλευση της γραμμής των μετεωρικών υδάτων. Η μέθοδος εκμεταλλεύεται τις πολύ μικρές αποκλίσεις από κλασματώσεις εξαρτώμενες από τη μάζα που διέπουν τις περισσότερες διαδικασίες στη Γη.

Η χρήση τριπλών ισοτόπων οξυγόνου για την παλαιο-αλτιμετρία εμπνεύστηκε από τους Herwartz και Zakharov και τις ομάδες τους, οι οποίοι χρησιμοποίησαν τριπλά ισότοπα οξυγόνου υδροθερμικά εξαλλοιωμένων πετρωμάτων Προτεροζωικής εποχής, για να καθορίσουν τη σύνθεση των ισοτόπων οξυγόνου των μετεωρικών υδάτων κατά τη διάρκεια της Snowball Earth²⁹.

²⁹ Ο όρος Snowball Earth αναφέρεται στην υπόθεση ότι στο μακρινό παρελθόν, συγκεκριμένα στην Κρυογενική περίοδο (πριν από 850-630 εκατομμύρια χρόνια), η επιφάνεια της γης είχε παγώσει εντελώς από πόλο σε πόλο (www.sites.dartmouth.edu, 14/09/2021).

Το βασικότερο πλεονέκτημα αυτής της τεχνικής είναι ότι βασίζεται μόνο σε ισότοπα οξυγόνου σε αντίθεση με προηγούμενες μελέτες που χρησιμοποιούσαν ισότοπα οξυγόνου και υδρογόνου για τον προσδιορισμό της ισοτοπικής σύστασης των μετεωρικών υδάτων. Η ανάλυσή της μελέτης των (Chamberlain et al.), υποδηλώνει ότι τα ισότοπα υδρογόνου μπορεί να εναλλάσσονται σε διάφορα ρευστά. Έτσι, η χρήση των τριών ισωτόπων οξυγόνου παρέχει έναν ανεξάρτητο έλεγχο της αξιοπιστίας των μελετών που χρησιμοποιούν ισότοπα υδρογόνου.

Επιπλέον, στοχεύοντας στο μετεωρικό νερό ή στα υδροθερμικά συστήματα, είναι δυνατό να προσδιοριστούν τα υψόμετρα χρησιμοποιώντας μόνο ισότοπα οξυγόνου. Είναι γνωστό ότι τα μετεωρικά νερά διεισδύουν βαθιά στον φλοιό κατά τη διάρκεια της ορογένεσης ακόμη και κατά την απουσία πυριγενούς δραστηριότητας. Έτσι, αυτή η προσέγγιση θα μπορούσε να εφαρμοστεί για παράδειγμα σε υδροθερμικές φλέβες χαλαζία και σε ζώνες ρηγμάτων [Chamberlain et al., 2021].

Αξίζει να σημειωθεί πως τα τελευταία χρόνια η ραγδαία τεχνολογική εξέλιξη έχει ως αποτέλεσμα την ανακάλυψη νέων ισωτόπων. Ένα ισότοπο το οποίο ανακαλύφθηκε μέσα στο 2021, είναι το Ουράνιο-214. Το νεοσυσταθέν ισότοπο έχει 30 περισσότερα νετρόνια από ότι πρωτόνια, ένα λιγότερο νετρόνιο από το επόμενο ελαφρύτερο γνωστό ισότοπο ουρανίου. Επειδή όπως γνωρίζουμε τα νετρόνια έχουν μάζα, το Ουράνιο-214 είναι πολύ ελαφρύτερο από τα πιο κοινά ισότοπα ουρανίου, συμπεριλαμβανομένου του Ουρανίου-235, το οποίο χρησιμοποιείται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες.

Αυτό το νέο ισότοπο δεν είναι απλώς ελαφρύτερο από άλλα, αλλά έδειξε επίσης μοναδικές συμπεριφορές κατά την αποσύνθεση του. Ως εκ τούτου, τα νέα ευρήματα θα βοηθήσουν τους επιστήμονες να κατανοήσουν καλύτερα την άλφα διάσπαση, κατά την οποία ένας ατομικός πυρήνας χάνει μια ομάδα δύο πρωτονίων και δύο νετρονίων. Αν και οι επιστήμονες γνωρίζουν αρκετά πράγματα για την διάσπαση άλφα, μετά από έναν αιώνα μελέτης, δεν γνωρίζουν ακόμα τις ακριβείς λεπτομέρειες για το πώς σχηματίζεται το σωματίδιο άλφα [Groh-Johnson, 2021].

Επιπλέον, νέες συσκευές όπως η συσκευή FIONA (For the Identification Of Nuclide A) έχουν συμβάλει τα μέγιστα στην ανακάλυψη νέων ισωτόπων όπως αυτή που έγινε μέσα στο 2020, του Μεντελέβιου-244. Είναι το ελαφρύτερο ισότοπο του Μεντελέβιου που έχει παρατηρηθεί ποτέ. Για δεκαετίες, οι επιστήμονες αντιμετωπίζουν προβλήματα κατά την αναγνώριση ιδιοτήτων ισωτόπων βαρέων στοιχείων.

Η συσκευή FIONA, εντοπίζει άμεσα ισότοπα βαρέων και εξαιρετικά βαρέων στοιχείων (ατομικοί αριθμοί υψηλότεροι από 103) από τους αριθμούς μάζας τους. Η FIONA επιτρέπει την άμεση πειραματική επιβεβαίωση ότι οι δεδομένες ιδιότητες αντιστοιχούν σε ένα συγκεκριμένο ισότοπο, έτσι αυτό αφαιρεί κάθε ασάφεια. Το αποτέλεσμα δίνει μια πολύ πιο ξεκάθαρη εικόνα της συμπεριφοράς των βαρέων και εξαιρετικά βαρέων πυρήνων. Έτσι οι ερευνητές μπορούν να χρησιμοποιήσουν αυτήν την τεχνική για να εντοπίσουν και να μελετήσουν άγνωστα ισότοπα όπως έγινε και με το Μεντελέβιο-244. Η συγκεκριμένη ανακάλυψη έφερε ενθουσιασμό στους πυρηνικούς επιστήμονες και αισιοδοξία για την ανακάλυψη ακόμα περισσότερων ισωτόπων [www.energy.gov, 2020].

Είναι προφανές πως η ραγδαία αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού καθώς και η μεγάλη κλιματική αλλαγή που οφείλεται στις μεγάλες απαιτήσεις για κάλυψη των ανθρωπίνων αναγκών, έχει όλο και μεγαλύτερο αντίκτυπο στον πλανήτη Γη και ως συνέπεια αυτού και στον άνθρωπο. Η χρήση ανανεώσιμων πηγών ενέργειας αλλά και η προσπάθεια να περιοριστεί η μόλυνση του πλανήτη, έχει φέρει και θα φέρει ακόμα περισσότερες αλλαγές και στον κλάδο της εκμετάλλευσης ορυκτών. Η χρήση των ισωτόπων όπως έγινε αντιληπτό μέσω της παραπάνω διπλωματικής, συνδέεται με πολλές από τις τεχνολογικές ανακαλύψεις που απολαμβάνουμε στην καθημερινότητα μας και σχεδόν με όλες τις μελέτες που γίνονται γύρω από την χρονολόγηση του πλανήτη μας και των διαδικασιών που λαμβάνουν χώρα σ' αυτόν.

Έτσι, η μελέτη των ισωτόπων καθώς και η πιθανή ανακάλυψη νέων μεθόδων και νέων ισωτόπων μπορεί να βοηθήσει στον περιορισμό της μόλυνσης του πλανήτη από τους διάφορους ρυπογόνους παράγοντες, από τους οποίους ένας πολύ σημαντικός είναι και η βιομηχανία της εξόρυξης μεταλλευμάτων. Οι κλάδοι της μεταλλευτικής και της μεταλλουργίας αποτελούν δύο από τους βασικότερους παράγοντες της τεχνολογικής ανάπτυξης που βιώνουμε σήμερα και είναι απαραίτητοι για την διατήρηση του υψηλού βιοτικού επιπέδου στο οποίο ζούμε. Είναι προφανές πως δεν μπορεί η ανθρωπότητα να ζήσει χωρίς τους συγκεκριμένους κλάδους, όποτε η προσπάθεια που γίνεται ώστε να γίνουν πιο φιλικοί προς το περιβάλλον, μπορεί να επωφεληθεί από τις νέες ανακαλύψεις που γίνονται γύρω από τα ισότοπα και τις εφαρμογές τους.

Βιβλιογραφία

Ελληνική βιβλιογραφία

1. Γάκης, Δ., Θεοδωρόπουλος, Δ., Θεοδωρόπουλος, Π., Κάλλης, Α. και Λιοδάκης, Σ. (2009) *Χημεία Α' Γενικού Λυκείου*. Αθήνα: Ινστιτούτο Τεχνολογίας Υπολογιστών – Εκδόσεις Διόφαντος
2. Ebbing, D. D., Gammon, S. D. (2002) *Γενική Χημεία*. 6^η έκδοση. Αθήνα: Τραυλός

Ξένη βιβλιογραφία

1. Brandt, B., S., Brandt, S., I., Rasskazov, V., S. (2010) *Radiogenic Isotopes in Geologic Processes*. Springer Netherlands
2. Criss, R. E. (1999) *Principles of stable isotope distribution*. New York: Oxford University Press
3. Dickin, P. A. (2005) *Radiogenic Isotope Geology*. 2nd Edition. New York: Oxford University Press
4. Hoefs, J. (2018) *Stable Isotope Geochemistry*. 8th Edition. Germany: Springer International Publishing AG
5. Sharp, Z. D. (2017) *Principles of Stable Isotope Geochemistry*. 2nd Edition

Δικτυογραφία

Ελληνική δικτυογραφία

1. Α.Π.Θ. - Τμήμα Γεωλογίας (χ.χ.). 'Radioactivity'. Διαθέσιμο στο: <http://www.geo.auth.gr/106/theory/radioactivity.htm> [Πρόσβαση 20 Μαρτίου 2021]
2. Μέλφος, Β., (2014). 'Μέθοδος Re – Os'. Διαθέσιμο στο: http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo542e/ma8hmata/powerpoint/ME8ODOS_Re-Os_MELFOS.pdf [Πρόσβαση 14 Σεπτεμβρίου 2021]
3. Ο Θαυμαστός Κόσμος της Χημείας (χ.χ.) 'Η σειρά δραστηκότητας των μετάλλων'. Διαθέσιμο στο: <http://molwave.chem.auth.gr/fabchem/?q=node/167> [Πρόσβαση 22 Αυγούστου 2021]
4. Physics4u – Η Φυσική στο Δίκτυο – Η πρώτη πύλη της Φυσικής στην Ελλάδα, (χ.χ.). 'Τι είναι το Tokamak;'. Διαθέσιμο στο: <http://www.physics4u.gr/faq/tokamak.html> [Πρόσβαση 12 Σεπτεμβρίου 2021]

Ξένη δικοτογρσφίσ

1. Alden, A. (2019). '*Potassium- Argon Dating Methods*', ThoughtCo. Δισθέσιμο στο: <https://www.thoughtco.com/potassium-argon-dating-methods-1440803> [Πρόσβσση 18 Αυγούστου 2021]
2. American Institute of Physics (AIP) (2004). '*Uses of Radiocarbon Dating*', The Discovery of Global Warming. Δισθέσιμο στο: <https://history.aip.org/climate/Radioc.htm> [Πρόσβσση 25 Ιουλίου 2021]
3. Aprea, E., Kaklamanos, G., Theodoridis, G. (2020). '*Chapter 11- Mass spectrometry: principles and instrumentation*', Chemical Analysis of Food. 2nd Edition, pp. 525-552. (online) Δισθέσιμο στο: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128132661000115> [Πρόσβσση 5 Ιουνίου 2021]
4. Arblaster, W., J. (2004). '*The Discoverers of the Osmium Isotopes*', Platinum Metals Rev., 48 (4), pp. 173. Δισθέσιμο στο: <https://www.technology.matthey.com/article/48/4/173-179/> [Πρόσβσση 30 Ιουλίου 2021]
5. Baird, S., C. (2013). '*How do geologists use carbon dating to find the age of rocks?*', Science Questions with Surprising Answers. Δισθέσιμο στο: <https://www.wtamu.edu/~cbaird/sq/2013/07/10/how-do-geologists-use-carbon-dating-to-find-the-age-of-rocks/> [Πρόσβσση 26 Ιουλίου 2021]
6. Barker, L., L., S., Dipple, M., G., Hickey, A., K., Lepore, A., W. and Vaughan, R., J. (2013). '*APPLYING STABLE ISOTOPES TO MINERAL EXPLORATION: TEACHING AN OLD DOG NEW TRICKS*', Economic Geology, 108 (1), pp. 1-9. Δισθέσιμο στο: <https://pubs.geoscienceworld.org/segweb/economicgeology/article/108/1/1/128420/APPLYING-STABLE-ISOTOPES-TO-MINERAL-EXPLORATION> [Πρόσβσση 23 Ιουλίου 2021]
7. Barwick, V. (2012). '*Good Practice Guide for Isotope Ratio Mass Spectrometry*', Forensic Isotope Ratio Mass Spectrometry (FIRMS), pp. 6. Δισθέσιμο στο: http://www.forensic-isotopes.org/assets/IRMS%20Guide%20Finalv3.1_Web.pdf [Πρόσβσση 4 Ιουνίου 2021]

8. BCcampus Open Publishing (n.d.). *'Nuclear Chemistry-Chapter 21'*. Διαθέσιμο στο: <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/21-1-nuclear-structure-and-stability/> [Πρόσβαση 26 Μαρτίου 2021]
9. Bethanis, K. (2015). *Modern_Physics3*, (online) Διαθέσιμο στο: https://www.aua.gr/fysiki/ekpaideysh_fysikh/shmeiwseis/karpusas/modern_physics_3.pdf [Πρόσβαση 31 Αυγούστου 2021]
10. Beynon, H., J., Brown, L. (2020). *'mass spectrometry'*, Encyclopedia Britannica, (online) Διαθέσιμο στο: <https://www.britannica.com/science/mass-spectrometry/Negative-ions> [Πρόσβαση 14 Σεπτεμβρίου 2021]
11. Brisset, P., Miskovic, S. (2014). *'Report of the Consultant meeting Vienna, IAEA', Development of Radiometric Methods for Exploration and Process Optimization in Mining and Mineral Industries*. IAEA Headquarters Vienna, 1-5 September 2014. Vienna: IAEA (International Atomic Energy Agency), pp. 1-10. (online) Διαθέσιμο στο: http://www-naweb.iaea.org/napc/iachem/working_materials/CM7%20Meeting%20on%20preparation%20of%20a%20CRP%20in%20Mining%20industry%20-%20Report%20-%20Final.pdf [Πρόσβαση 20 Ιουλίου 2021]
12. Broad Institute (n.d.). *'WHAT IS MASS SPECTROMETRY'*. Διαθέσιμο στο: <https://www.broadinstitute.org/technology-areas/what-mass-spectrometry> [Πρόσβαση 17 Μαΐου 2021]
13. Buchtela, K. (2008). *'RADIOCHEMICAL METHODS'*, Encyclopedia of Analytical Science. 2nd Edition, pp. 1-8. (online) Διαθέσιμο στο: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0123693977005161> [Πρόσβαση 20 Ιουλίου 2021]
14. Chamberlain, P., C., Ibarra, E., D., Kukla, T., Methner, A., K. and Gao, Y. (2021). *'Triple Oxygen Isotope Paleoaltimetry of Crystalline Rocks'*, Frontiers in Earth Science. Διαθέσιμο στο: <https://doi.org/10.3389/feart.2021.633687> [Πρόσβαση 14 Σεπτεμβρίου 2021]
15. Chem Europe.com (n.d.). *'Isotope of potassium'*. Διαθέσιμο στο: https://www.chemurope.com/en/encyclopedia/Isotopes_of_potassium.html [Πρόσβαση 14 Αυγούστου 2021]

16. Chrastny, V., Ettler, V., Komarek, M., Mihaljevic, M. (2008). 'Lead isotopes in environmental sciences: A review', Environment International, 34 (4), pp. 562-577. (online) Διαθέσιμο στο:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0160412007001985>
[Πρόσβαση 2 Αυγούστου 2021]
17. CLIMATE CENTRAL (2015). *Fossil Fuels May Bring Major Changes to Carbon Dating*. Διαθέσιμο στο: <https://www.climatecentral.org/news/fossil-fuels-major-changes-radiocarbon-19288> [Πρόσβαση 26 Ιουλίου 2021]
18. Columbia Climate School Lamont-Doherty Earth Observatory (n.d.). *Carbon Isotopes (^{12}C , ^{13}C , ^{14}C)*. Διαθέσιμο στο:
<https://www.ldeo.columbia.edu/~martins/isohydro/carbon1.html> [Πρόσβαση 22 Ιουλίου 2021]
19. Cornell Engineering Earth and Atmospheric Sciences (2003). 'Geol.655 Isotope Geochemistry - Lecture 9', (online) Διαθέσιμο στο:
<http://www.geo.cornell.edu/geology/classes/Geo656/656notes03/656%2003Lecture09.pdf> [πρόσβαση 7 Αυγούστου 2021]
20. Cotton, A., F. (2020). 'transition metal- chemical element'. Encyclopedia Britannica, (online) Διαθέσιμο στο: <https://www.britannica.com/science/transition-metal> [Πρόσβαση 13 Αυγούστου 2021]
21. Dartmouth Undergraduate Journal of Science, (2010). 'Oceans of Ice: The Snowball Earth Theory of Global Glaciation'. Διαθέσιμο στο:
<https://sites.dartmouth.edu/dujs/2010/05/30/oceans-of-ice-the-snowball-earth-theory-of-global-glaciation/> [Πρόσβαση 14 Σεπτεμβρίου 2021]
22. Deera, A. (2017). *Radioactive isotopes*, Διαθέσιμο στο:
<https://www.slideshare.net/arundeepa/radioactive-isotopes-72515767> [Πρόσβαση 10 Απριλίου 2021]
23. DICTIONARY.COM (n.d.). Definition of isochron. Διαθέσιμο στο:
<https://www.dictionary.com/browse/isochron> [Πρόσβαση 22 Αυγούστου 2021]
24. Doe, R., B. (1970). 'Radioactive Lead Isotopes', Lead Isotopes , 3, pp. 79-80. Διαθέσιμο στο: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-642-87280-8_4 [Πρόσβαση 3 Αυγούστου 2021]

25. Donev, J., Hanania, J., Sheardown, A. Stenhouse, K. (2020) '*Nuclear fusion in the Sun*', Energy Education. (online) Διαθέσιμο στο: https://energyeducation.ca/encyclopedia/Nuclear_fusion_in_the_Sun [Πρόσβαση 13 Μαΐου 2021]
26. Dong, A., Guo, B., Shi, G., Yan, B., Zhao, Z. and Zhu, B. (2019). '*Mg isotopic systematics and geochemical applications: A critical review*', Journal of Asian Earth Sciences, 176, pp. 368- 385. (online) Διαθέσιμο στο: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S136791201930094X> [Πρόσβαση 28 Ιουλίου 2021]
27. Duke Energy- Nuclear Information Center Education (2013). *Fission vs. Fusion- What's the Difference?* Διαθέσιμο στο: <https://nuclear.duke-energy.com/2013/01/30/fission-vs-fusion-whats-the-difference> [Πρόσβαση 25 Μαΐου 2021]
28. EAG Laboratories (n.d.). *Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICP-MS)*, Eurofins Scientific/EAG Laboratories, Διαθέσιμο στο: <https://www.eag.com/techniques/mass-spec/la-icp-ms/#> [Πρόσβαση 6 Ιουνίου 2021]
29. Encyclopedia.com (n.d.). '*SMOW*', Oxford University Press. Διαθέσιμο στο: <https://www.encyclopedia.com/science/dictionaries-thesauruses-pictures-and-press-releases/smow> [Πρόσβαση 2 Αυγούστου 2021]
30. Energy Wave Theory (n.d.). *Energy Wave Theory (EWT): Electron*, Διαθέσιμο στο: <https://energywavetheory.com/subatomic-particles/electron/> [Πρόσβαση 20 Μαρτίου 2021]
31. Groh- Johnson, M. (2021). '*Lightest-known form of uranium created*', LIVESCIENCE. Διαθέσιμο στο: <https://www.livescience.com/lightest-uranium-isotope-discovered.html> (Τα νέα δεδομένα δημοσιεύθηκαν για πρώτη φορά στις 14 Απριλίου 2021 στο περιοδικό *Physical Review Letters*), Διαθέσιμο στο: <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.126.152502>) [Πρόσβαση 15 Σεπτεμβρίου]
32. Günther, D., Koch, J., (2017). '*Laser Ablation Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*', Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. 3rd Edition, pp. 526-532. (online) Διαθέσιμο στο: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128032244000248> [Πρόσβαση 6 Ιουνίου 2021]

33. Hawkesworth, C., J. (1997). '*Journal of Petrology*', Oxford Academic, 38 (10), pp. 1459. Διαθέσιμο στο: <https://doi.org/10.1093/petroj/38.10.1459> [Πρόσβαση 16 Ιουλίου 2021]
34. Hobart, D. (2013) '*Periodic Table of Elements: LANL*', Los Alamos National Laboratory. Διαθέσιμο στο: <https://periodic.lanl.gov/90.shtml> [Πρόσβαση 9 Αυγούστου 2021]
35. Hyperphysics (n.d.). '*Holmes-Houtermans System for Lead Isochrons*'. Διαθέσιμο στο: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/hhpb.html#c1> [Πρόσβαση 7 Αυγούστου 2021]
36. Iowa State University (n.d.). '*Physics of Nondestructive Evaluation: Atomic elements*', Διαθέσιμο στο: <https://www.nde-ed.org/EducationResources/HighSchool/Radiography/stableunstableatoms.htm> [Πρόσβαση 27 Μαρτίου 2021]
37. Iowa State University (n.d.). '*Physics of Nondestructive Evaluation: X-Ray*', Διαθέσιμο στο: <https://www.nde-ed.org/Physics/X-Ray/radioactivedecay.xhtml> [Πρόσβαση 29 Μαρτίου 2021]
38. Isobarscience (n.d.). '*Strontium (Sr) Geochemistry Overview*'. Διαθέσιμο στο : <https://isobarscience.com/strontium/application/> [Πρόσβαση 12 Αυγούστου 2021]
39. Isobarscience (n.d.). '*U-Th Dating vs Radiocarbon Dating*'. Διαθέσιμο στο: https://isobarscience.com/u-th_dating/ [Πρόσβαση 9 Αυγούστου 2021]
40. Karabinos, M., P., Krogh, E., T., Olson, A., E. and The Editors of Encyclopedia (2019). '*Dating geochronology*', Encyclopedia Britannica, (online) Διαθέσιμο στο: <https://www.britannica.com/science/dating-geochronology> [Πρόσβαση 6 Αυγούστου 2021]
41. Kesler, E., S. (2005) '*Ore Forming Fluids*', In: *Elements* ed. Kesler, E., S., 1 (1), pp. 13-18. (online) Διαθέσιμο στο: <https://pubs.geoscienceworld.org/msa/elements/article-abstract/1/1/13/137557/Ore-Forming-Fluids?redirectedFrom=fulltext> [Πρόσβαση 30 Ιουνίου 2021]
42. Khan Academy (n.d.). '*Isotopes and mass spectrometry*'. Διαθέσιμο στο: <https://www.khanacademy.org/science/ap-chemistry-beta/x2eef969c74e0d802:atomic-structure-and-properties/x2eef969c74e0d802:mass-spectrometry-of-elements/a/isotopes-and-mass-spectrometry> [Πρόσβαση 29 Μαΐου 2021]

43. Madhusa. (2017). *'Difference Between Stable and Unstable Isotopes'*. Διαθέσιμο στο: <https://pediaa.com/difference-between-stable-and-unstable-isotopes/> [Πρόσβαση 10 Απριλίου 2021]
44. May, S. (2018). *'What is a supernova?'*, NASA. Διαθέσιμο στο: <https://www.nasa.gov/audience/forstudents/5-8/features/nasa-knows/what-is-a-supernova.html> [Πρόσβαση 26 Αυγούστου 2021]
45. McGrayne, S. B. (2008). *Atom*. Encyclopedia Britannica, (online) Διαθέσιμο στο: <https://www.britannica.com/science/atom> [Πρόσβαση 20 Μαρτίου 2021]
46. Merriam-Webmaster (n.d.). Definition of cosmic ray. Διαθέσιμο στο: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/cosmic%20ray> [Πρόσβαση 7 Αυγούστου 2021]
47. Merriam-Webmaster (n.d.). Definition of dynode. Διαθέσιμο στο: <https://www.merriam-webster.com/dictionary/dynode> [Πρόσβαση 3 Ιουνίου 2021]
48. Millholland, D., C. (2017). *'Another Option for Light Element Analysis'*, ThermoFisher Scientific. Διαθέσιμο στο: <https://www.thermofisher.com/blog/mining/another-option-for-light-element-analysis/> [Πρόσβαση 21 Μαρτίου 2021]
49. Mueller, P., Vervoort, J. (2017). *Secondary Ion Mass Spectrometer*, Science Education Resource Center, Διαθέσιμο στο: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SIMS.html [Πρόσβαση 31 Μαΐου 2021]
50. Mueller, P., Vervoort, J. (2021). *Thermal Ionization Mass Spectrometry*, Science Education Resource Center, Διαθέσιμο στο: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/TIMS.html [Πρόσβαση 14 Αυγούστου 2021]
51. National Institutes of Health (NIH)- PubChem (n.d.). *'Thorium'*. Διαθέσιμο στο: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Thorium#section=Description> [Πρόσβαση 10 Αυγούστου 2021]
52. National Institutes of Health (NIH)- PubChem (n.d.). *'Uranium'*. Διαθέσιμο στο: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/element/Uranium> [Πρόσβαση 8 Αυγούστου 2021]

53. O'Neil, R., J. (1977). '*Stable isotopes in mineralogy*', Physics and Chemistry of Minerals, 2, pp. 105-123. Διαθέσιμο στο:
<https://link.springer.com/article/10.1007/BF00307527> [Πρόσβαση 22 Ιουλίου 2021]
54. Oxford Reference (n.d.). Potassium-calcium dating. Διαθέσιμο στο:
<https://www.oxfordreference.com/view/10.1093/oi/authority.20110803100339974>
[Πρόσβαση 28 Ιουλίου 2021]
55. Peterson, M., J. (2001). '*Potassium-40, What Is It*', Health Physics Society. Διαθέσιμο στο: <http://hpschapters.org/northcarolina/NSDS/potassium.pdf> [Πρόσβαση 17 Αυγούστου 2021]
56. Pinti, L. (2011) 'Delta, Isotopic'. In: Gargaud, M., Amils, R., Quintanilla, C., J., Cleaves II, J., H., Irvine, M., W., Pinti, L. and Viso, M. ed. '*Encyclopedia of Astrobiology*'. Berlin: Springer. (online) Διαθέσιμο στο:
https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-642-11274-4_406
[Πρόσβαση 19 Απριλίου 2021]
57. Plasma Science and Fusion Center (PSFC), (n.d.). '*What is Plasma?*', Massachusetts Institute of Technology (MIT). Διαθέσιμο στο:
https://www.psf.mit.edu/vision/what_is_plasma [Πρόσβαση 12 Σεπτεμβρίου 2021]
58. Radboud University (n.d.). *General Instrumentation, Radboud University*, Διαθέσιμο στο: <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-ms/> [Πρόσβαση 4 Ιουνίου 2021]
59. Radioactivity.eu.com (n.d.). '*Nuclear Fusion*'. Διαθέσιμο στο:
https://www.radioactivity.eu.com/site/pages/Nuclear_Fusion.htm [Πρόσβαση 8 Μαΐου 2021]
60. Radioactivity.eu.com (n.d.). '*Potassium - 40*'. Διαθέσιμο στο:
https://www.radioactivity.eu.com/site/pages/Potassium_40.htm [Πρόσβαση 18 Αυγούστου 2021]
61. SAHRA (Sustainability of semi-Arid Hydrology and Riparian areas) (n.d.). '*Types of Isotopes: Radioactive*', Διαθέσιμο στο:
<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/types/radioactive.html>
[Πρόσβαση 23 Μαρτίου 2021]

62. SAHRA (Sustainability of semi-Arid Hydrology and Riparian areas) (n.d.). *'Types of Isotopes: Stable'*, Διαθέσιμο στο:
<http://web.sahra.arizona.edu/programs/isotopes/types/stable.html>
 [Πρόσβαση 11 Απριλίου 2021]
63. Singh, K. A., Sinha, K. D., Tiwari, M. (2015). *'Chapter 3 - Stable Isotopes: Tools for Understanding Past Climatic Conditions and Their Applications in Chemostratigraphy'*, Chemostratigraphy, pp 65-92. (online) Διαθέσιμο στο:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780124199682000030>
 [Πρόσβαση 11 Απριλίου 2021]
64. Steinberg, P. E. (2020). *'Nuclear Fission'*, Encyclopedia Britannica, (online) Διαθέσιμο στο: <https://www.britannica.com/science/nuclear-fission> [Πρόσβαση 23 Μαΐου 2021]
65. Stein, J., H. (2014). *'Chapter 13 – Dating and Tracing the History of Ore Formation'*, Treatise on Geochemistry (2nd Edition), pp. 87-118. (online) Διαθέσιμο στο:
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080959757011049>
 [Πρόσβαση 14 Σεπτεμβρίου 2021]
66. The Editors of Encyclopaedia Britannica (1998). *'Mafic rock-igneous rock'*, Encyclopedia Britannica, (online) Διαθέσιμο στο:
<https://www.britannica.com/science/mafic-rock> [Πρόσβαση 18 Αυγούστου 2021]
67. The Editors of Encyclopaedia Britannica (1998). *'Greisen rock'*, Encyclopedia Britannica, (online) Διαθέσιμο στο: <https://www.britannica.com/science/greisen>
 [Πρόσβαση 7 Αυγούστου 2021]
68. The Editors of Encyclopaedia Britannica, Hosch, W. L. (2006). *'Isotopic fractionation'*, Encyclopedia Britannica, (online) Διαθέσιμο στο:
<https://www.britannica.com/science/isotopic-fractionation> [Πρόσβαση 30 Απριλίου 2021]
69. ThermoFisher Scientific (n.d.). *ICP-MS Systems and Technologies*, ThermoFisher Scientific. Διαθέσιμο στο:
<https://www.thermoFisher.com/gr/en/home/industrial/spectroscopy-elemental-isotope-analysis/spectroscopy-elemental-isotope-analysis-learning-center/trace-elemental-analysis-tea-information/inductively-coupled-plasma-mass-spectrometry-icp-ms-information/icp-ms-systems-technologies.html>
 [Πρόσβαση 4 Ιουνίου 2021]

70. The Summons Lab (n.d.). *Isotope Ratio Mass Spectrometer*, The Summons Lab, Διαθέσιμο στο: <https://summons.mit.edu/facilities/isotope-ratio-mass-spectrometer/> [Πρόσβαση 5 Ιουνίου 2021]
71. U.S. Department of Energy (n.d.). *'DOE Explains...Nuclear Fusion Reactions'*. Διαθέσιμο στο: <https://www.energy.gov/science/doe-explainsnuclear-fusion-reactions> [Πρόσβαση 14 Μαΐου 2021]
72. U.S. Department of Energy (2020). *'Isotope Discovery Continues: Mass Identification Confirms Production of a New Isotope of Mendeleevium'*. Διαθέσιμο στο: <https://www.energy.gov/science/np/articles/isotope-discovery-continues-mass-identification-confirms-production-new-isotope> [Πρόσβαση 30 Αυγούστου 2021]
73. U.S. Department of Energy (2021). *'Understanding the Outsized Effect of Hydrogen Isotopes'*. Διαθέσιμο στο: <https://www.energy.gov/science/fes/articles/understanding-outsized-effect-hydrogen-isotopes> [Πρόσβαση 12 Σεπτεμβρίου 2021]
74. U.S. Environmental Protection Agency (2007). *'What is Acid Mine Drainage'*, Save Our Sky Blue Waters. Διαθέσιμο στο: <https://www.sosbluewaters.org/epa-what-is-acid-mine-drainage%5B1%5D.pdf> [Πρόσβαση 26 Ιουνίου 2021]
75. U.S. Geological Survey (n.d.). *'Fundamentals of Stable Isotope Geochemistry'*, Resources on Isotopes. Διαθέσιμο στο: <https://wwwrcamnl.wr.usgs.gov/isoig/res/funda.html> [Πρόσβαση 5 Μαΐου 2021]
76. U.S. Geological Survey (n.d.). *'Periodic Table – Pb'*, Resources on Isotopes. Διαθέσιμο στο: https://wwwrcamnl.wr.usgs.gov/isoig/period/pb_iig.html [Πρόσβαση 4 Αυγούστου 2021]
77. U.S. Geological Survey (n.d.). *'Stable Isotopes and Mineral Resource Investigations in the United States'*. Διαθέσιμο στο: <https://pubs.usgs.gov/info/seal2/> [Πρόσβαση 25 Ιουνίου 2021]
78. Wang, K., Li, W., Li, S., Tian, Z., Koefoed, P. and Zheng, X., Y. (2021). *'Geochemistry and cosmochemistry of potassium stable isotopes'*, Geochemistry. Διαθέσιμο στο: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0009281921000489#s0005> [Πρόσβαση 14 Σεπτεμβρίου 2021]

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ Α

1. Κατάλογος εικόνων

Εξώφυλλο: Η εικόνα δείχνει εντυπωσιακούς γεωλογικούς σχηματισμούς (Πηγή: <http://bweducation.businessworld.in/article/Prospects-Of-Geology-As-Career-Choice-/26-04-2020-190219/> , Πρόσβαση 12 Σεπτεμβρίου 2021)

Εικόνα 1: Η δομή του ατόμου (Πηγή: <https://energywavetheory.com/atoms/nucleus-structure/> , Πρόσβαση 19 Μαρτίου 2021)

Εικόνα 2: Περιοδικός Πίνακας Στοιχείων (Πηγή: <https://www.thoughtco.com/list-of-radioactive-elements-608644> , Πρόσβαση 29 Μαρτίου 2021)

Εικόνα 3: Διάγραμμα κατανομής των σταθερών και ραδιενεργών στοιχείων με βάση την αναλογία νετρονίων και πρωτονίων (Πηγή: <https://opentextbc.ca/chemistry/chapter/21-1-nuclear-structure-and-stability/> , Πρόσβαση 30 Μαρτίου 2021)

Εικόνα 4: Σχηματική αναπαράσταση της αντίδρασης σύντηξης του Δευτέρου με το Τρίτιο προς Ήλιο και η παραγωγή ενέργειας (Πηγή: <https://www.nuclear-power.net/nuclear-power/nuclear-fusion/>, Πρόσβαση 14 Μαΐου 2021)

Εικόνα 5: Όργανο που χρησιμοποιείται στην τεχνική TIMS (Πηγή: <https://www.nu-ins.com/products/tims/tims>, Πρόσβαση 2 Ιουνίου 2021)

Εικόνα 6: Ο Sensitive High Resolution Ion Micro Probe RG (SHRIMP RG) ένα όργανο υψηλής ακρίβειας που χρησιμοποιείται στην μέθοδο SIMS (Πηγή: <http://www.speciation.net/Database/Instruments/Australian-Scientific-Instruments-Pty-Ltd/SHRIMP-RG-;i598>, Πρόσβαση 3 Ιουνίου 2021)

Εικόνα 7: Παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθείτε στην τεχνική ICP-MS (Πηγή: <https://www.ru.nl/science/gi/facilities-activities/elemental-analysis/icp-ms/>, Πρόσβαση 4 Ιουνίου 2021)

Εικόνα 8: Στην εικόνα έχουμε το όργανο που χρησιμοποιείται στην (Gas chromatography combustion isotope ratio mass spectrometry - GC-IRMS) (Πηγή: <https://www.gfz-potsdam.de/en/section/organic-geochemistry/infrastructure/isotope-ratio-monitoring-gas-chromatography-mass-spectrometry-irm-gc-ms/>, Πρόσβαση 10 Ιουνίου 2021)

Εικόνα 9: Όργανο που χρησιμοποιείται στην (Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry - LA-ICP-MS)

(Πηγή: <https://web.natur.cuni.cz/ugmnz/icplab/slab0.html>, Πρόσβαση 15 Ιουνίου 2021)

Εικόνα 10: Γράφημα των χαρακτηριστικών των διαφορετικών δεξαμενών όπου οι τιμές δD απεικονίζονται γραφικά έναντι των τιμών δ¹⁸O (Πηγή: Criss, R. E. (1999) *Principles of stable isotope distribution*. New York: Oxford University Press)

Εικόνα 11: Διάγραμμα συμφωνίας του συστήματος ²⁰⁶Pb*/²³⁸U έναντι του ²⁰⁷Pb*/²³⁵U (Πηγή: https://www.tulane.edu/~sanelson/eens212/radiometric_dating.htm, Πρόσβαση 4 Αυγούστου 2021)

Εικόνα 12: Διάγραμμα του συστήματος Holmes-Houtermans (Πηγή: <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Nuclear/hhpb.html#c1>, Πρόσβαση 4 Αυγούστου 2021)

2. Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 1: Παρουσιάζει τον αριθμό σταθερών νουκλεϊδίων σε σχέση με το αν έχουν μονό ή ζυγό αριθμό πρωτονίων ή νετρονίων στον πυρήνα τους (Πηγή: Hoefs, J. (2018) *Stable Isotope Geochemistry*. 8th Edition. Germany: Springer International Publishing AG)

Πίνακας 2: Παρουσιάζει συγκεντρωτικά τα στοιχεία τα οποία αναλύθηκαν στα προηγούμενα κεφάλαια, τις αναλυτικές τεχνικές που χρησιμοποιούνται για τα ισότοπα του κάθε στοιχείου, σε ποιους τομείς βρίσκει εφαρμογή το κάθε στοιχείο λόγω των ισότοπων του, καθώς και τα πετρώματα και τα ορυκτά στα οποία εφαρμόζονται.