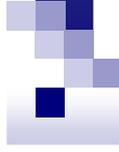


Grundlagen und Anwendung von Isotopentechniken in der Ökologie

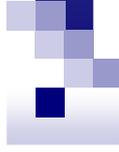
Vorlesung WS

Maren Voß
Institut für Ostseeforschung Warnemünde



Bücher

- „Stable Isotope Geochemistry“ J.Hoefs, Springer Verlag, 241 S.
- „Nitrogen Isotope Techniques“ R.Knowles & T.H. Blackburn, Academic Press, 311 S.
- „Carbon Isotope Techniques“ D.C. Coleman & B.Fry, Academic Press, 274 S.
- „Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science“ K. Lajtha & R.H. Michener, Blackwell Scientific, 316 S. (vergriffen)
- „Stable Isotope Ecology“, B. Fry, Springer Verlag, 308 S.



Themen

- **Verteilung und Vorkommen von stabilen Isotopen**
- **Wie werden Isotope gemessen**
- **Was verbirgt sich hinter der Fraktionierung? - Beispiele einfacher Reaktionen**

Stabilität von Nukliden

- Symmetrie-Regel: in einem stabilen Kern sind ebenso viele Protonen wie Neutronen enthalten bzw. das Protonen zu Neutronen Verhältnis ist eins.
- In stabilen Kernen mit mehr als 20 Neutronen oder Protonen ist das N/Z Verhältnis größer als 1. Bis $N/Z=1,5$ sind die Kerne stabil.
- Es gibt mehr stabile Kerne mit gerader Anzahl an Kernteilchen als mit ungerader Anzahl.

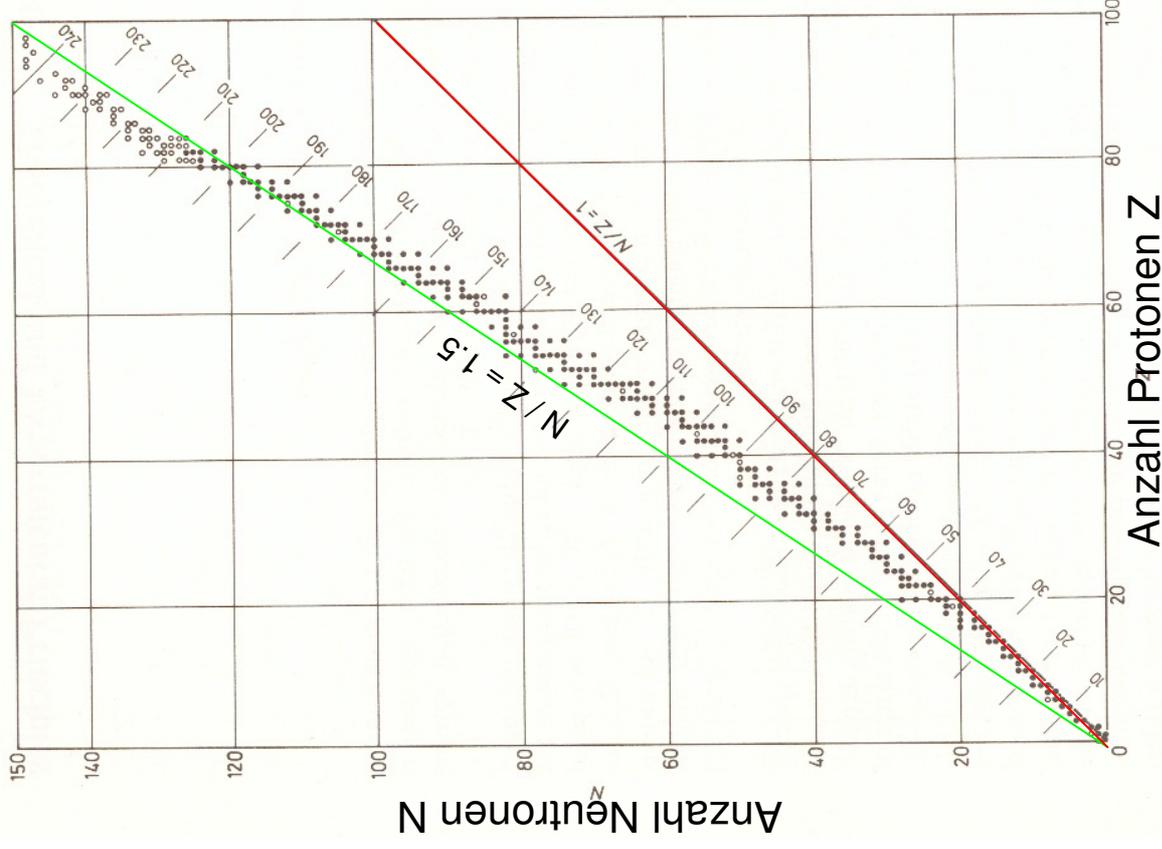
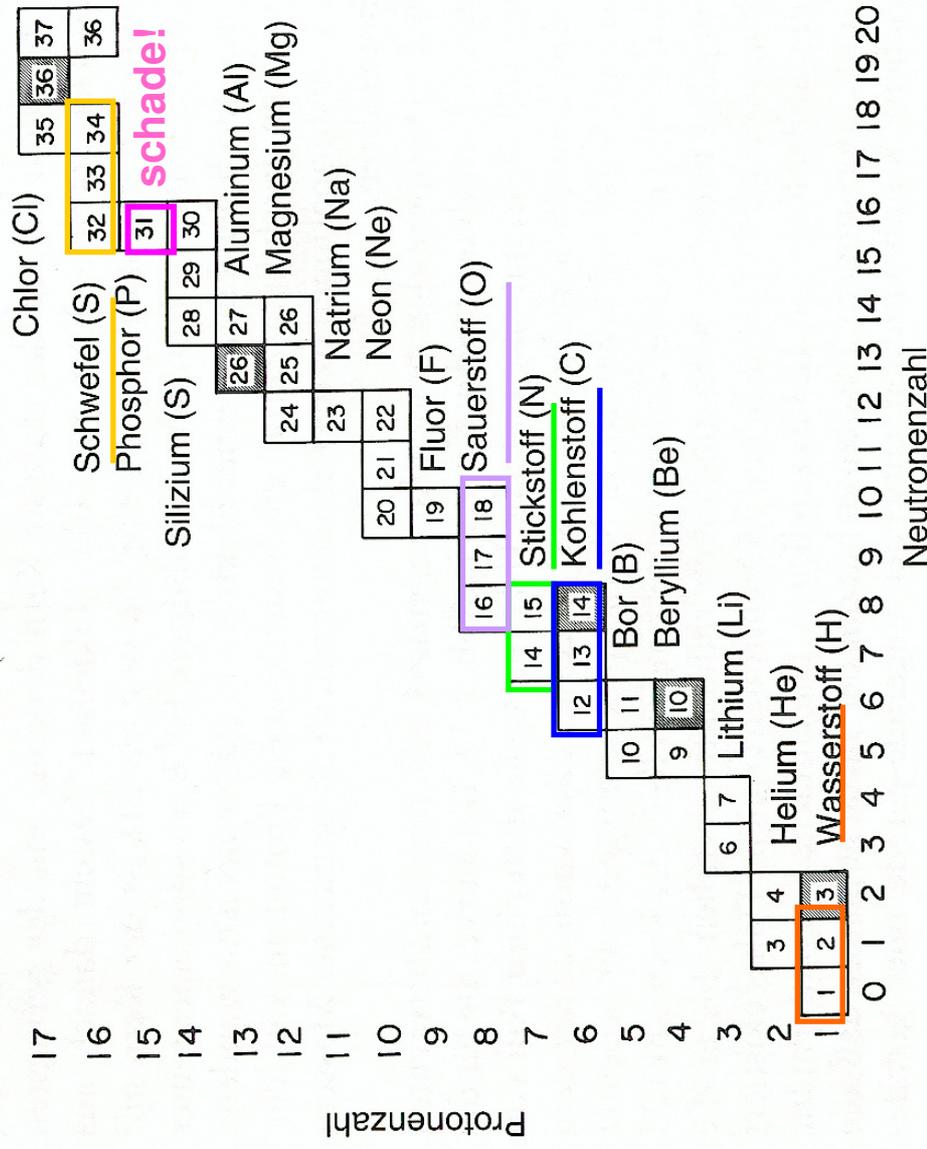
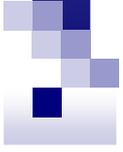


Fig. 1. Plot of number of protons (Z) and number of neutrons (N) in stable (●) and unstable (○) nuclides

Nuklidkarte

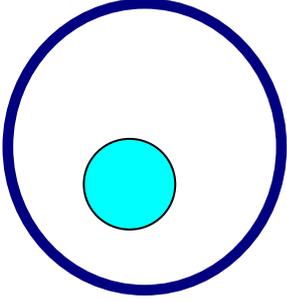
Abb. 2.13 Nuklidkarte: In der folgenden Diagrammserie werden alle in der Natur vorkommenden Kerne gezeigt. Die schwarzen Kästchen bezeichnen radioaktive Isotope. Einige von ihnen sind langlebige Überreste der Elementenproduktion in Sternen. Andere werden in sehr kleinen Mengen durch den Beschuss unserer Atmosphäre mit kosmischer Strahlung erzeugt. Um eine Verwechslung zu vermeiden, werden die Zerfallsketten der langlebigen Isotope von Thorium und Uran getrennt dargestellt.



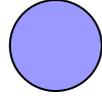
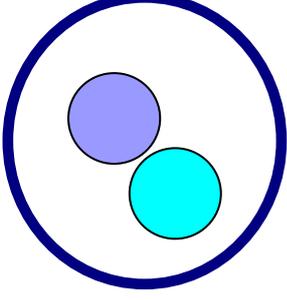


Isotope

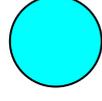
H



D



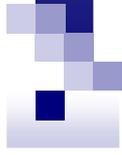
Neutron



Proton

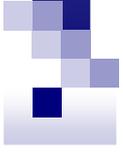
**Der Atomkern des
„normalen“ Wasserstoffs**

**Der Atomkern des
„schweren“ Wasserstoffs**



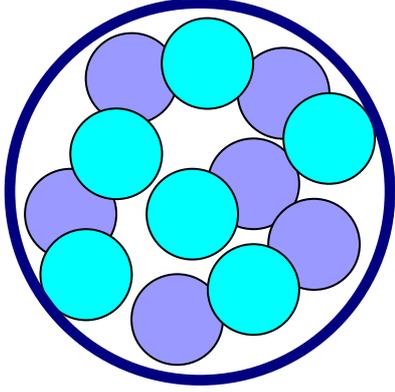
Charakteristische Konstanten von H/D-O

Konstante	H ₂ ¹⁶ O	D ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
Dichte (20 °C, g/cm ³)	0,99979	1,1051	1,1106
Temperatur größter Dichte	3,98	11,24	4,30
Schmelzpunkt	0,00	3,81	0,28
Siedepunkt	100,00	101,24	100,14

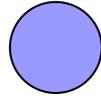
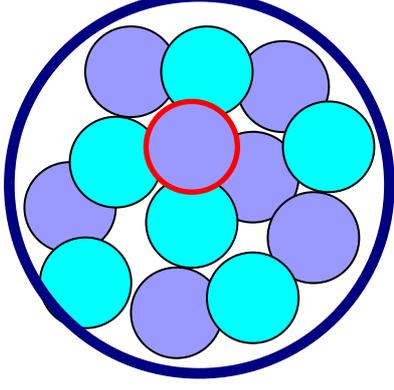


Isotope

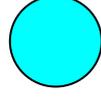
^{12}C



^{13}C



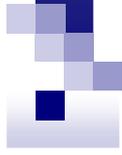
Neutron



Proton

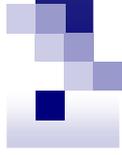
**Der Atomkern des
„normalen“ Kohlenstoffes**

**Der Atomkern des
„schweren“ Kohlenstoffes**



Die Häufigkeit der stabilen Isotope

- Die stabilen schwereren Isotope sind sehr selten im Verhältnis zu den stabilen leichteren Isotopen.
- z.B. $^{14}\text{N} \Rightarrow 99,64\%$, $^{15}\text{N} \Rightarrow 0,365\%$
 $^{12}\text{C} \Rightarrow 98,88\%$, $^{13}\text{C} \Rightarrow 1,12\%$
 $^{16}\text{O} \Rightarrow 99,76\%$, $^{18}\text{O} \Rightarrow 0,1995\%$

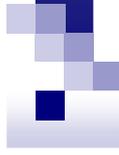


Isotopenverhältnisse, „isotope ratios“

$$\frac{^{15}\text{N}}{^{14}\text{N}} = 0,0036$$

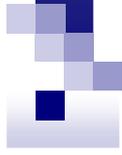
$$\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}} = 0,01113$$

$$\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}} = 0,002$$



Messung nur in der Gasphase möglich

- CO₂
- N₂
- SO₂
- H/D
- O₂ als CO
oder CO₂



Schema eines Massenspektrometers

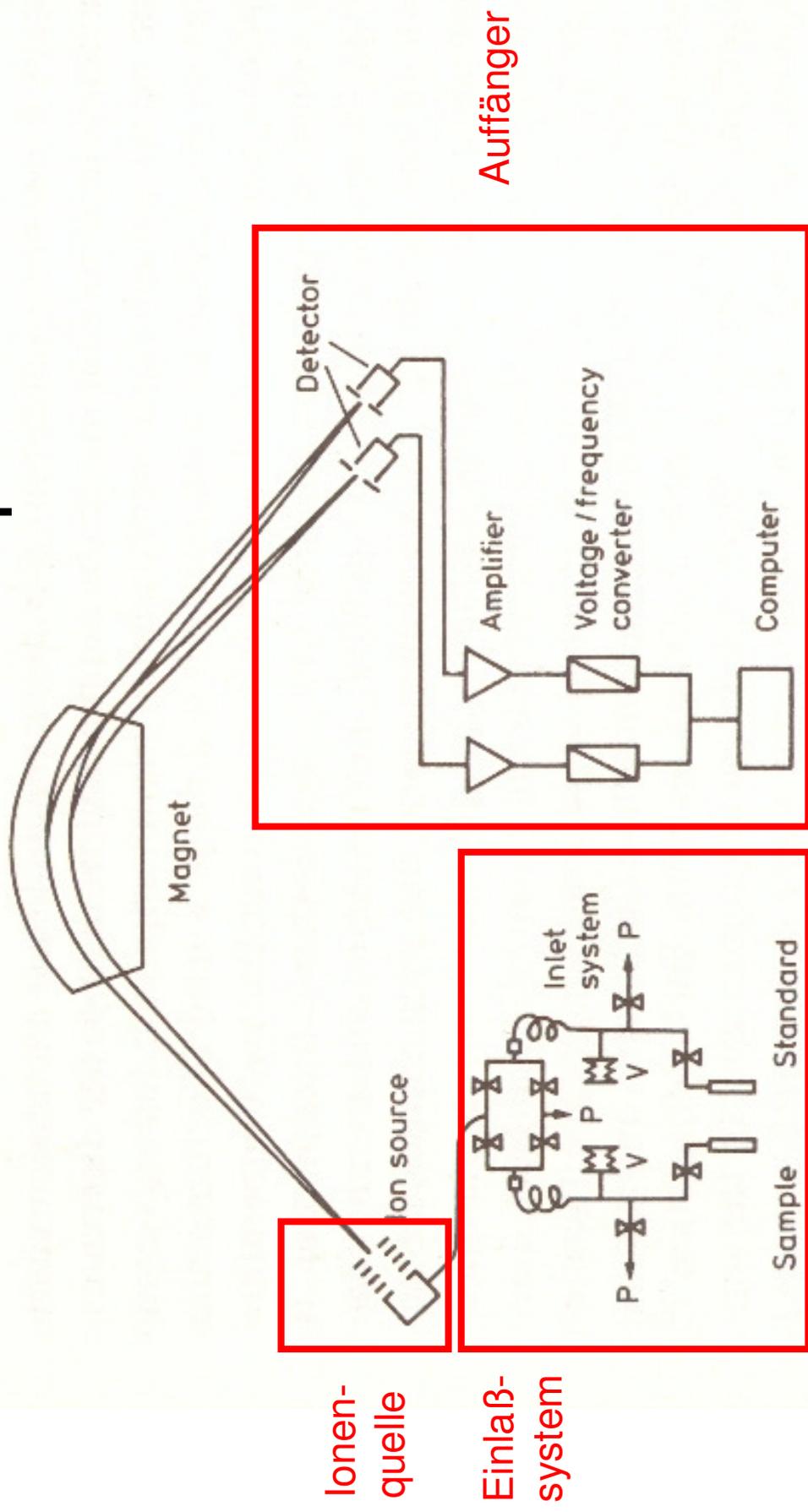
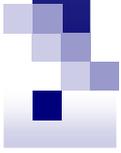
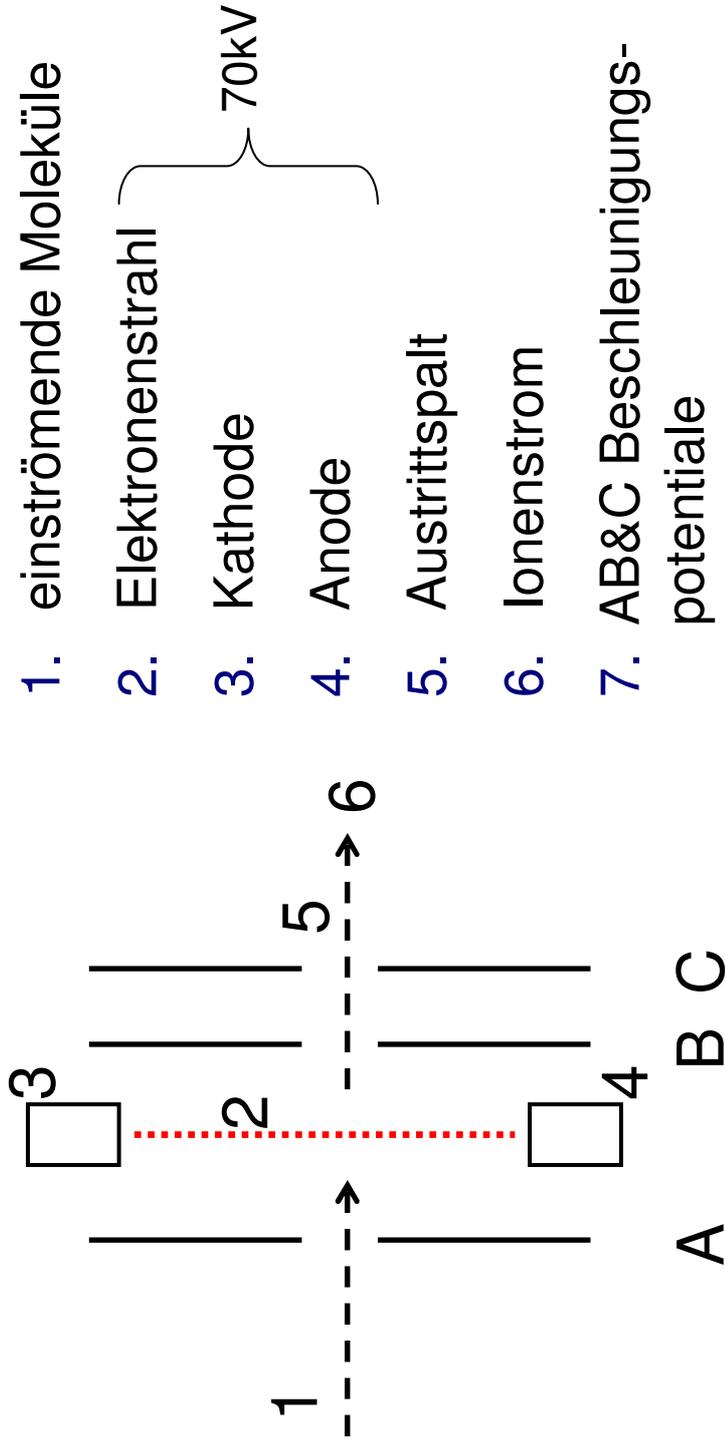


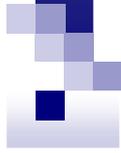
Fig. 6. Schematic drawing of a mass spectrometer for stable isotope measurements. *P* denotes pumping system, *V* denotes a variable volume



Elektronenstoß - Ionenquelle



Verlust eines e^- der einströmenden Moleküle \rightarrow Ionen positiv geladen



Messtechnik – „online“

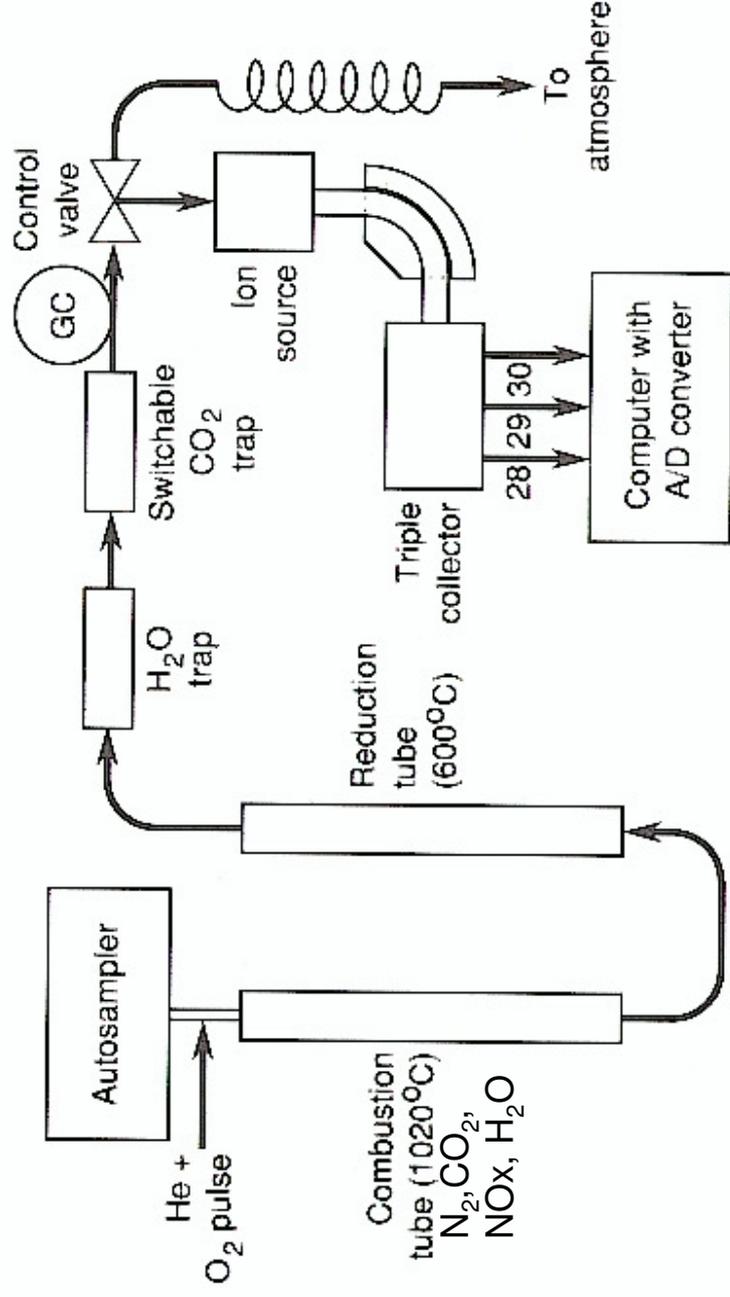
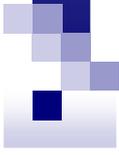
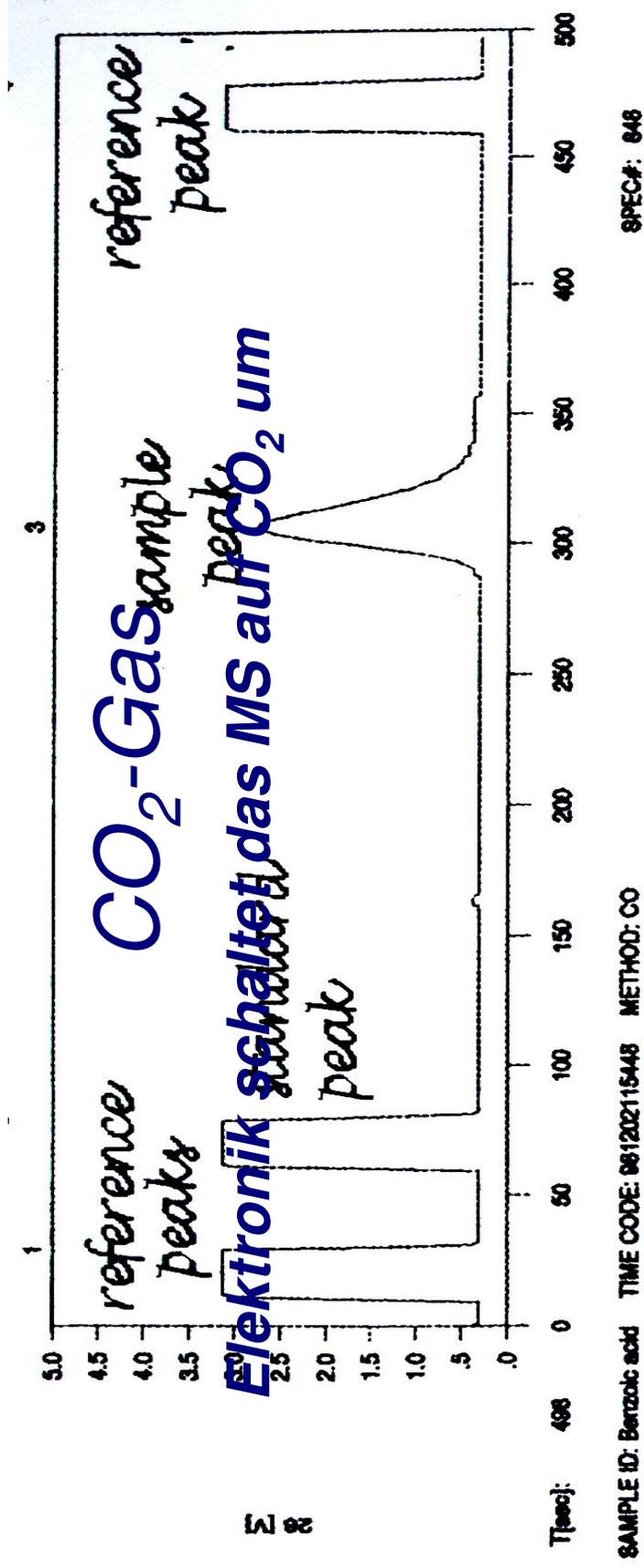
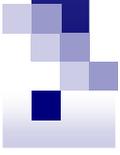


Figure 3 Schematic diagram illustrating ^{15}N analysis by ANCA-MS. (From Europa Scientific Ltd., Cheshire, United Kingdom.) Automated-NC-Analysis



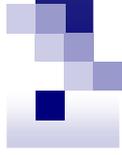
So sehen die Massenspektren aus





Warum so ein Aufwand?

- Die Messgenauigkeit von absoluten Isotopenhäufigkeiten ist wesentlich geringer als die Präzision in der Messung relativer Unterschiede von 2 Proben!
- Trotzdem ist die Messung der absoluten Menge sehr wichtig. Sie ist die Basis der Berechnung der relativen Häufigkeiten.

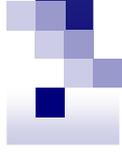


Bezeichnung als $\delta^{15}\text{N}$ etc.

gesprochen „delta fünfzehn N“

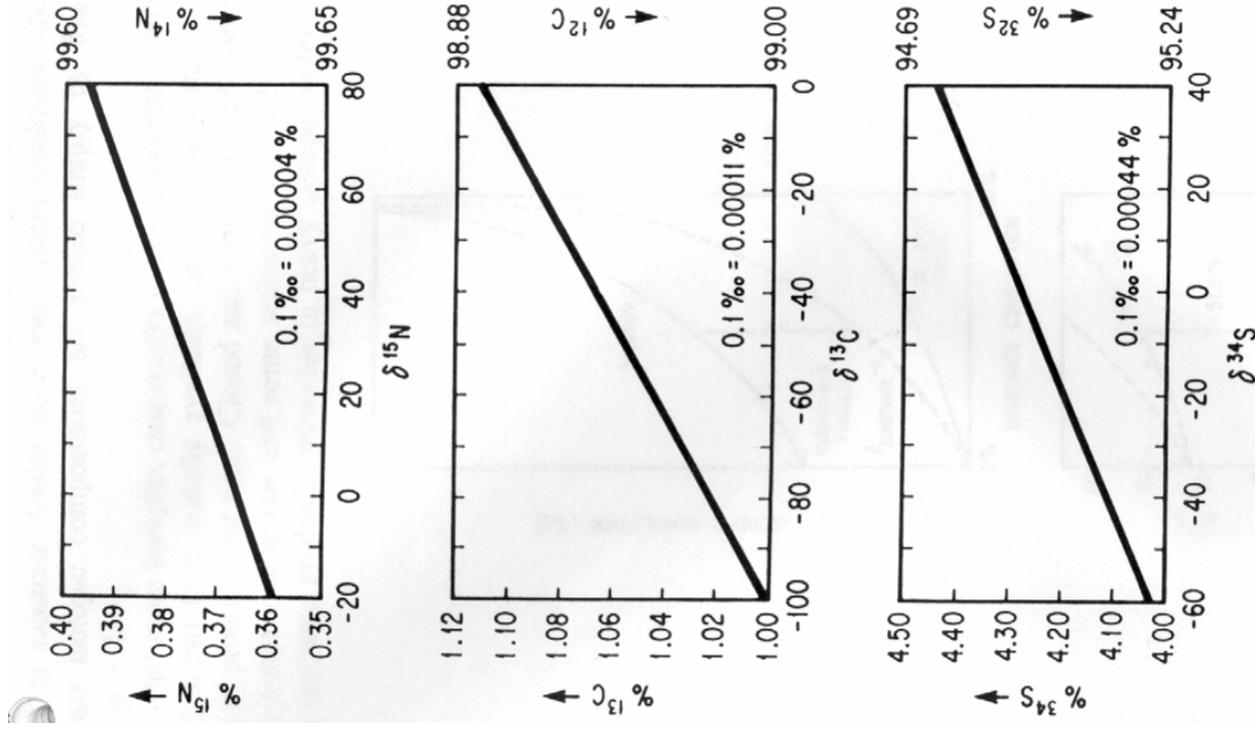
$$\delta^{15}\text{N} [\text{‰}] = \left[\frac{^{15}\text{N}/^{14}\text{N} (\text{sample})}{^{15}\text{N}/^{14}\text{N} (\text{reference})} - 1 \right] \times 1000$$

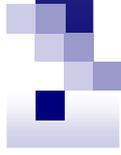
$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} (\text{sample})}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} (\text{reference})} - 1 \right] \times 1000$$



- **Positive δ -Werte bedeuten, dass das schwere Isotop angereichert gegenüber dem Standard ist.**
- **Negative δ -Werte bedeuten, dass das leichte Isotope angereichert gegenüber dem Standard ist.**

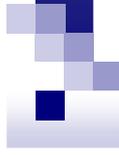
Zusammenhang zwischen δ - Werten und % schweren bzw. leichten Isotopen





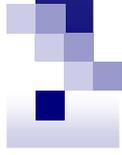
$$\delta^{13}\text{C} [\text{‰}] = \left[\frac{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ (sample)}}{^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \text{ (reference)}} - 1 \right] \times 1000$$

**Reference = ein laborinterner Standard –
kalibriert mit Hilfe von Standards**



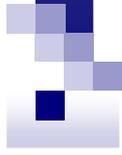
Standards

- Referenz ist der sogenannte Arbeitsstandard, den sich jedes Labor erstellt.
- Diese Arbeitsstandards müssen sich alle auf denselben universellen Standard beziehen
⇒ internationale Vergleichbarkeit !



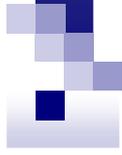
Standards „Die Ursprünglichen“

Element	Standard	Standard abbreviated
H	Standard Mean Ocean Water	SMOW
C	Belemnitella americana from the Cretaceous Peedee formation, South Carolina	PDB
O	Standard Mean Ocean Water	SMOW
S	Troilite (FeS) from the Canyon Diablo iron meteorite	CD
N	Air	N ₂ (atm.)



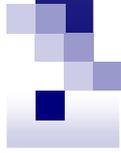
Zusammensetzung der Standards

Isotopen- verhältnis	Verhältnis der Isotope in Standard- substanzen ($\times 10^6$) $\pm 95\%$ Vertrauensbereich	atom % des schweren Isotops	Standardsubstanzen (δ - Wert = 0‰)
D/H	$155,76 \pm 0,10$	0,0156	SMOW (Ozeanwasser)
$^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$	$3.676,50 \pm 8,1$	0,365	Luftstickstoff
$^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$	$11.237,20 \pm 2,9$	1,11	PDB (Karbonatgestein)
$^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$	$2.005,10 \pm 0,43$ 373 ± 15	0,1995 (^{18}O) 0,0375 (^{17}O)	SMOW (Ozeanwasser) oder PDB (Karbonatgestein)
$^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$	$45.004,50 \pm 9,3$	4,51	CDT (Triolithmineral)

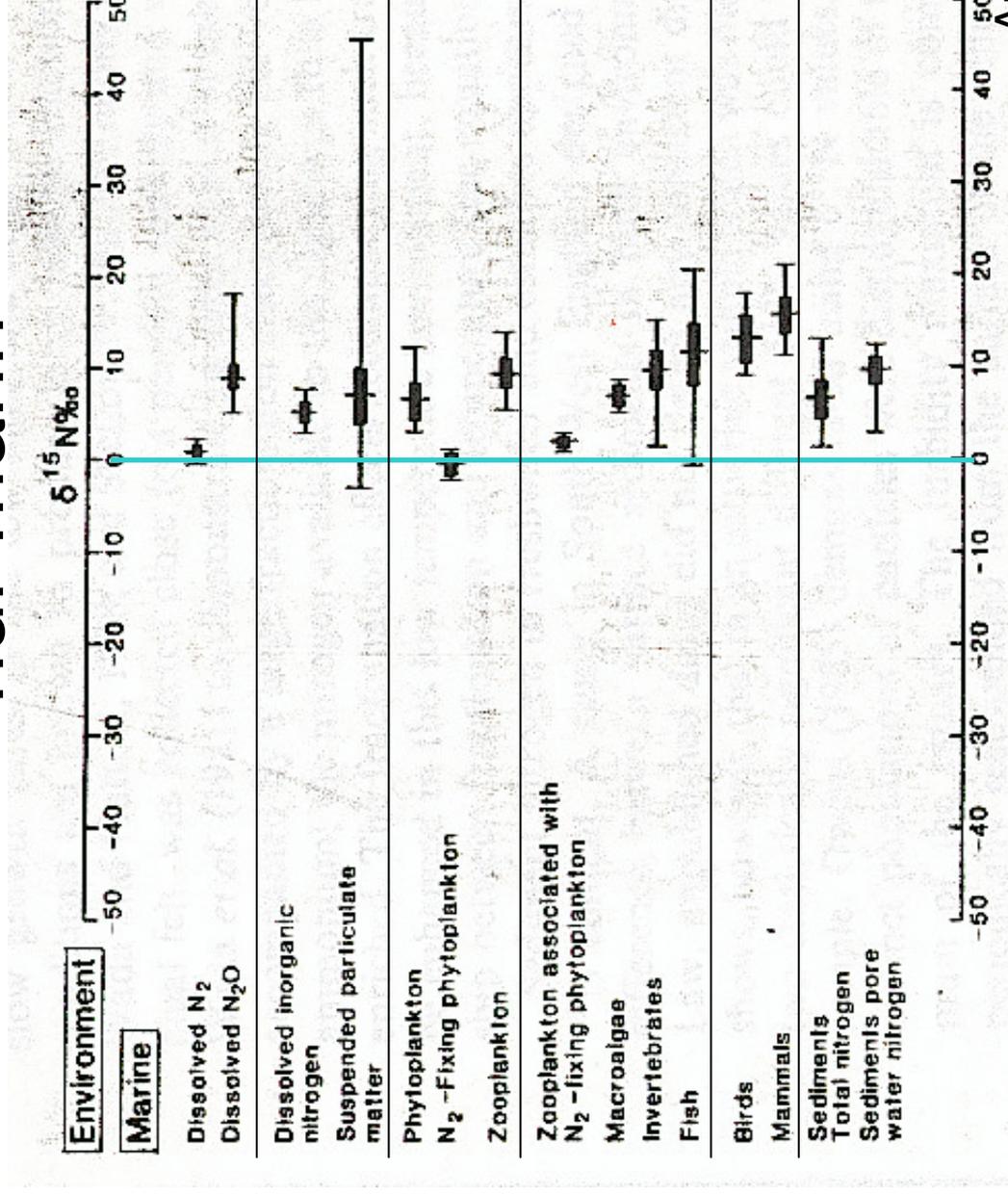


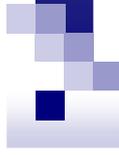
Neue Standards - Kriterien

- Sie müssen weltweit als Nullwerte benutzt werden.
- Sie müssen homogen sein
- In großen Mengen verfügbar
- Einfach zu handhaben (keine schwierige Präparation)
- Das eigentliche Isotopenverhältnis (nicht der δ -Wert) sollten in der Mitte der natürlichen Schwankungsbreite liegen.



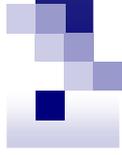
Schwankungsbreite von $\delta^{15}\text{N}$ -Werten - nur marin





Festhalten möchte ich:

- Messung stabiler Isotopenverhältnisse in einem IRMS.
- Man mißt immer das Verhältnis des schweren zum leichten Isotop z.B. $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$
- Messung nur von Gasen möglich
- Neben der Probe wird immer zugleich ein Referenzgas (laborintern) gemessen.
- Das Referenzgas ist gegen internationale Standards kalibriert, deren δ -Werte gleich Null gesetzt werden

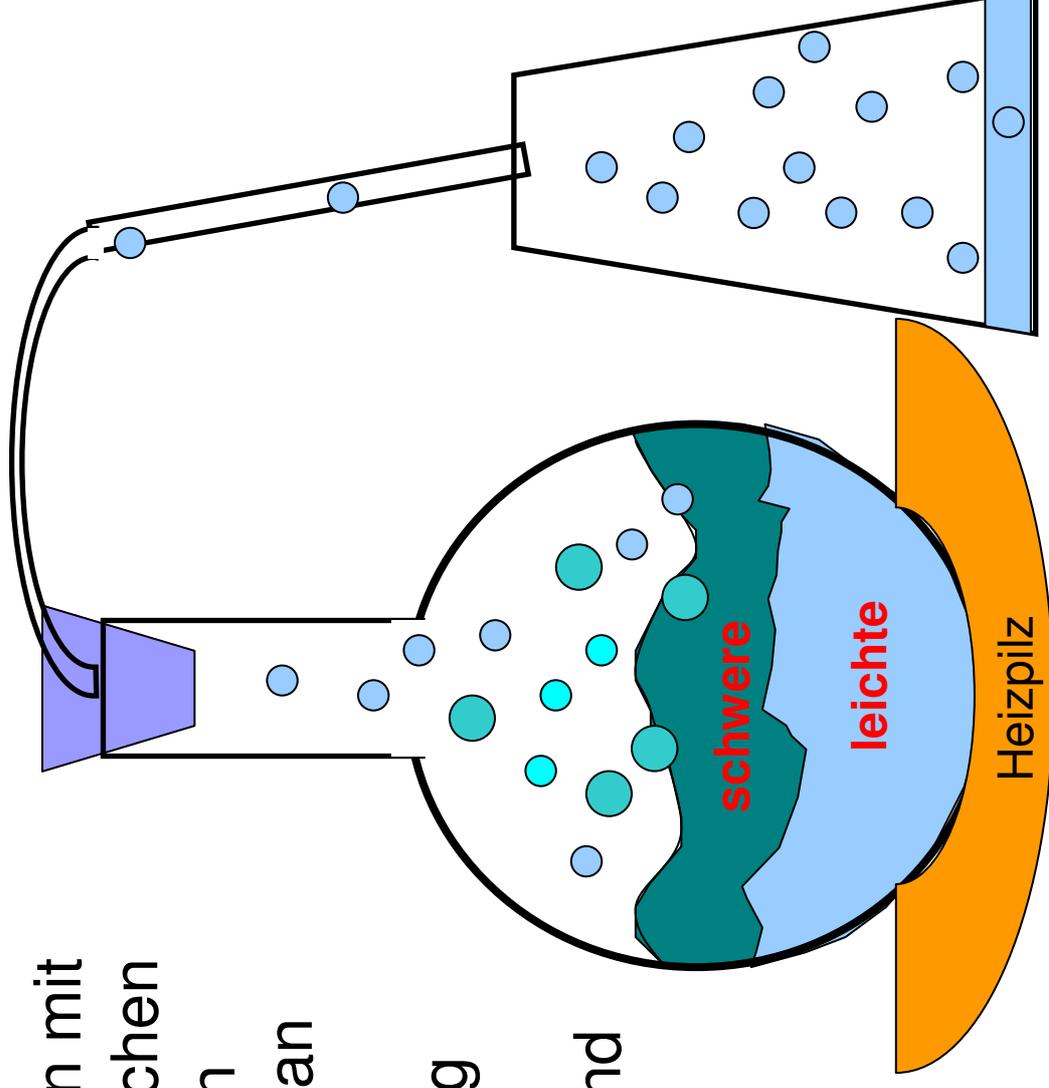


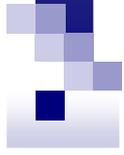
Fraktionierung

- Ist der Prozeß, der zur ungleichen Verteilung von Isotopen bei Reaktionen führt.
- Es gibt verschiedene Arten von Prozessen, die mit Gleichgewichtseinstellung (reversible Reaktionen) und die ohne Gleichgewicht (irreversible bzw. kinetische Reaktionen).
- Letztere sind die biologisch relevanten.

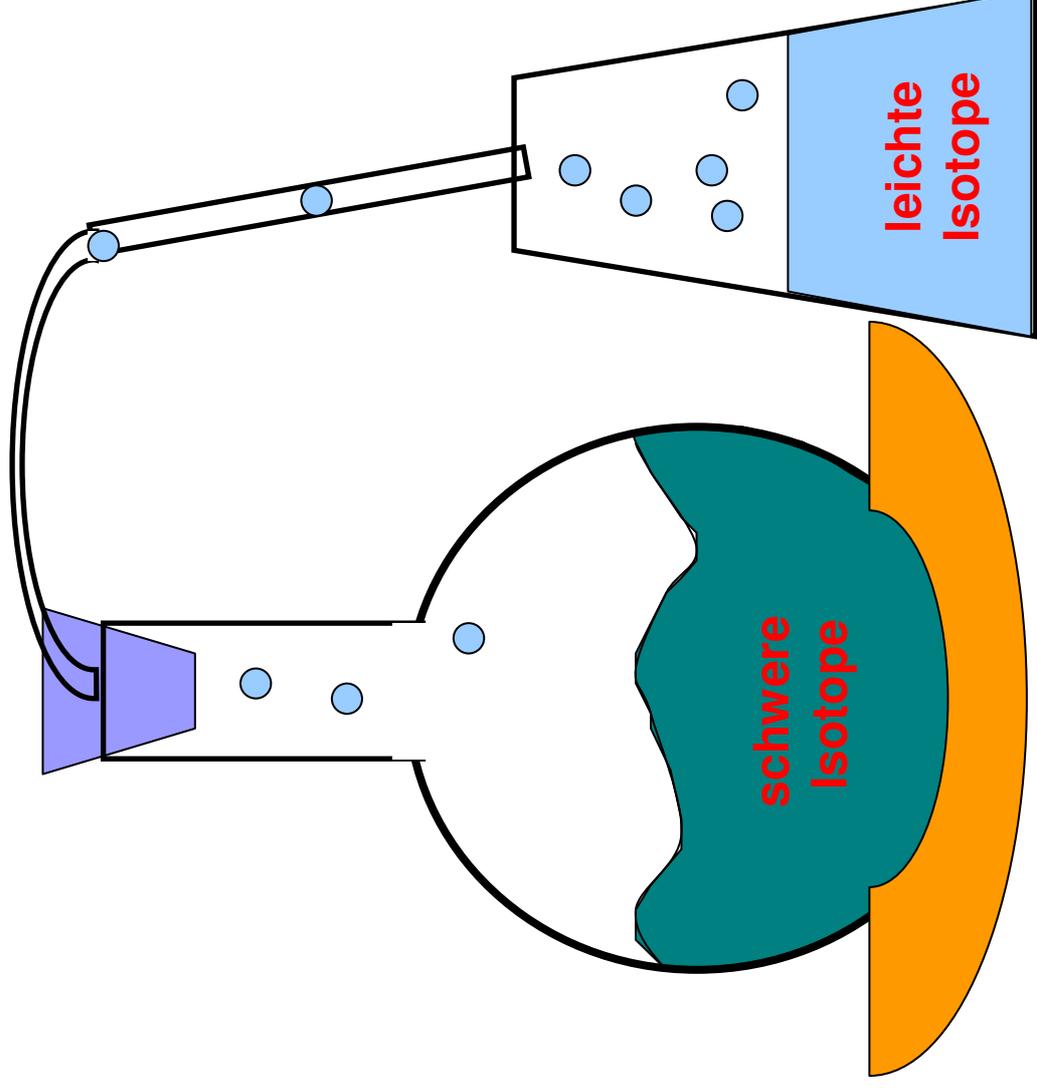
Fraktionierung nach Sir Rayleigh

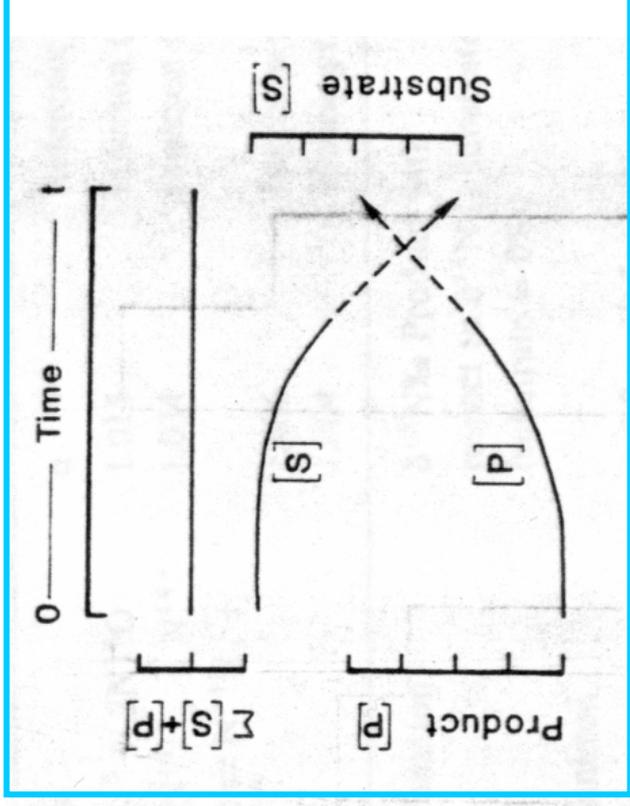
- 2 Substanzen mit unterschiedlichen Siedepunkten
- Kein Verlust an Substanz
- Neuverteilung zwischen Flüssigkeit und Gasphase



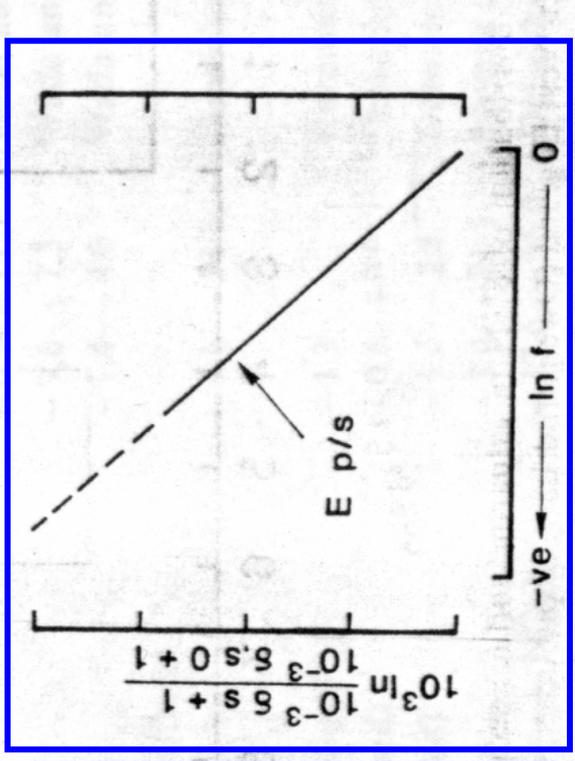


Fraktionierung nach Sir Rayleigh





Die Konzentration des Substrates plus Produktes bleibt im Verlauf der Reaktion konstant

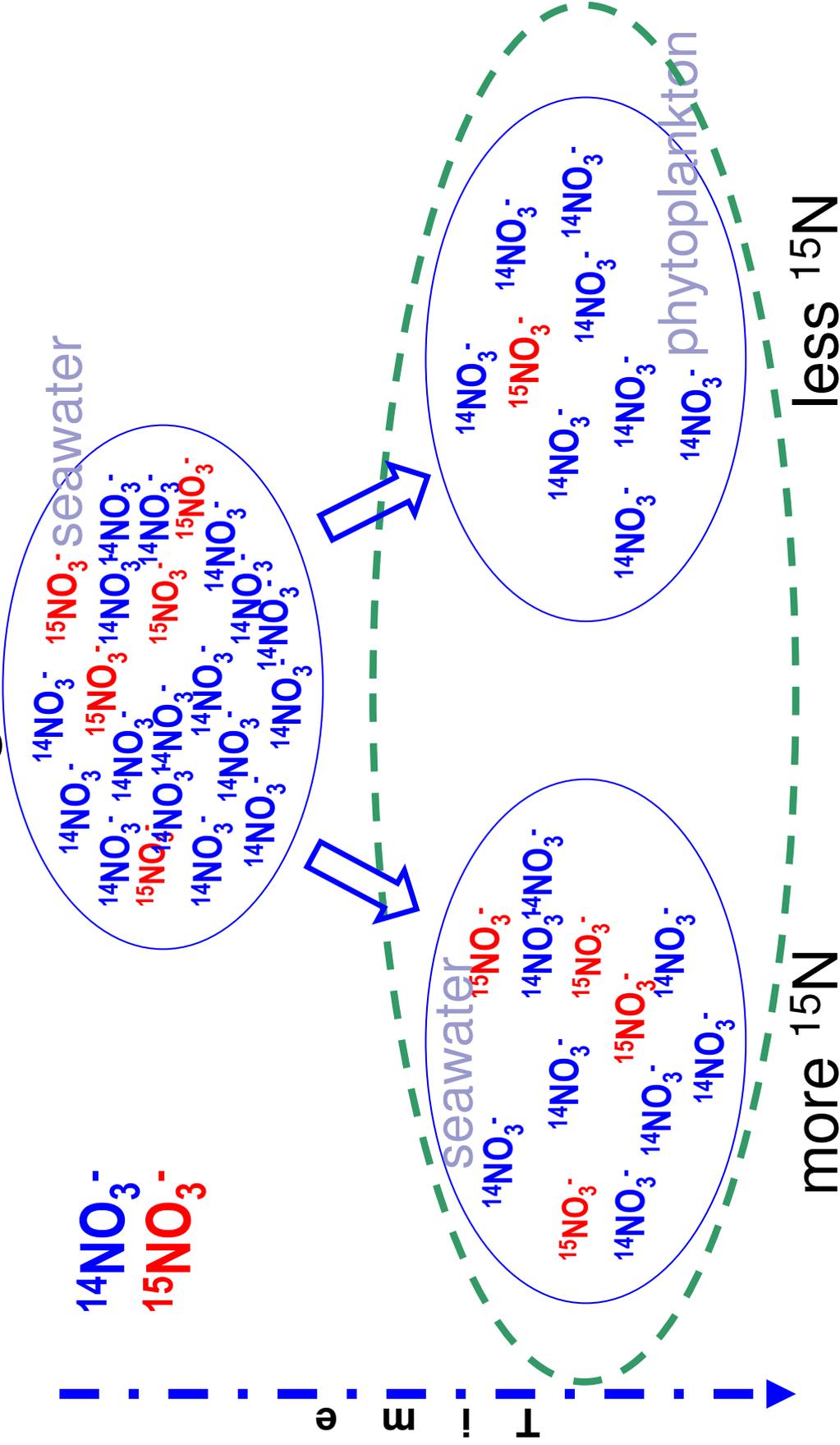


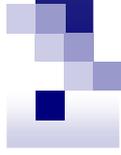
Berechnung des Fraktionierungsfaktors:

$E_{p/s}$ = Fraktionierung
 $\delta_{s,0} = \delta^{15}N$ des Substrates bei t_0
 $\delta_s = \delta^{15}N$ des Substrates bei t
 f = übrigbleibendes Substrat

Irreversible Reaktion bzw. kinetische

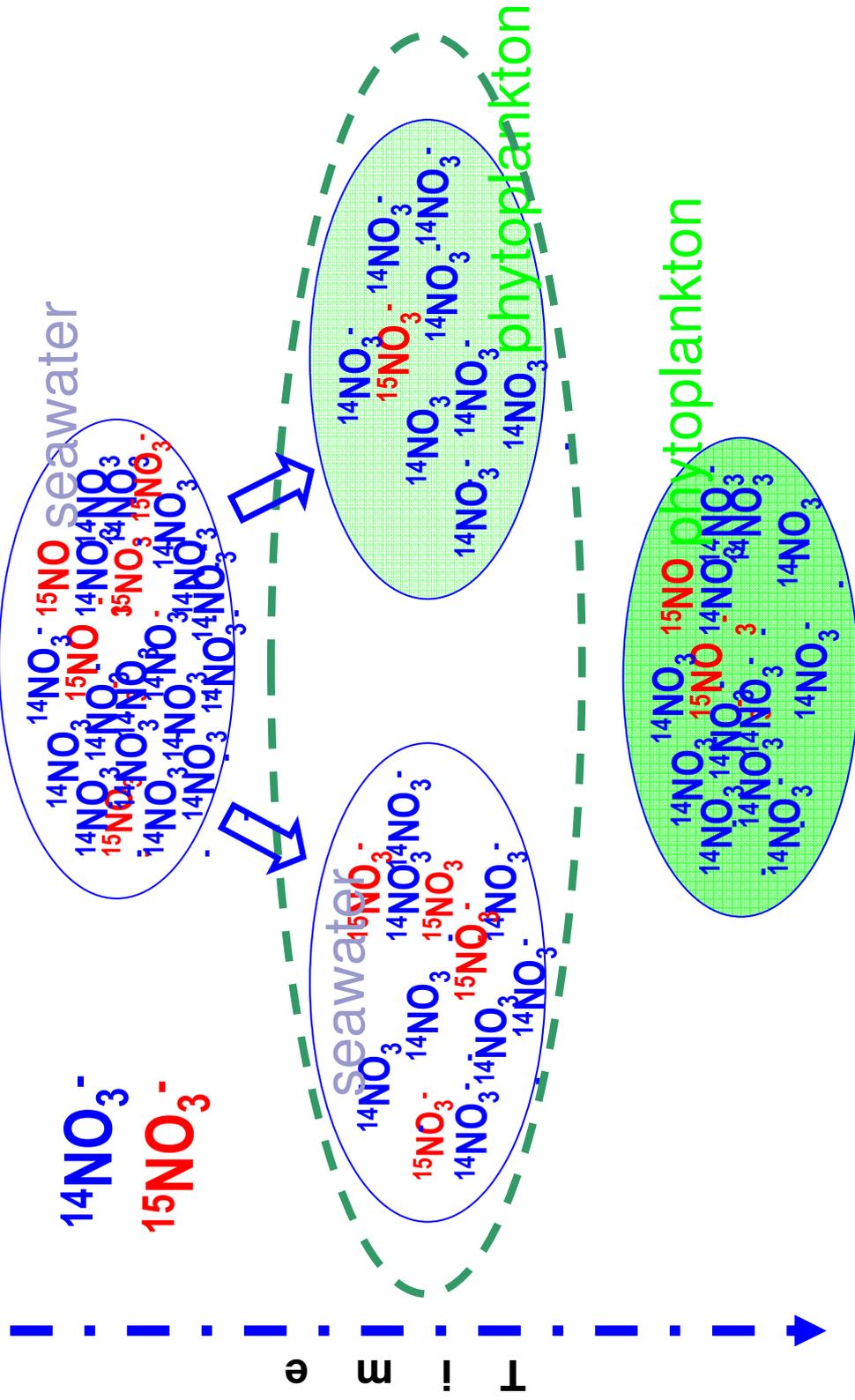
Fraktionierung z.B. Nitrataufnahme

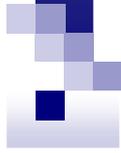




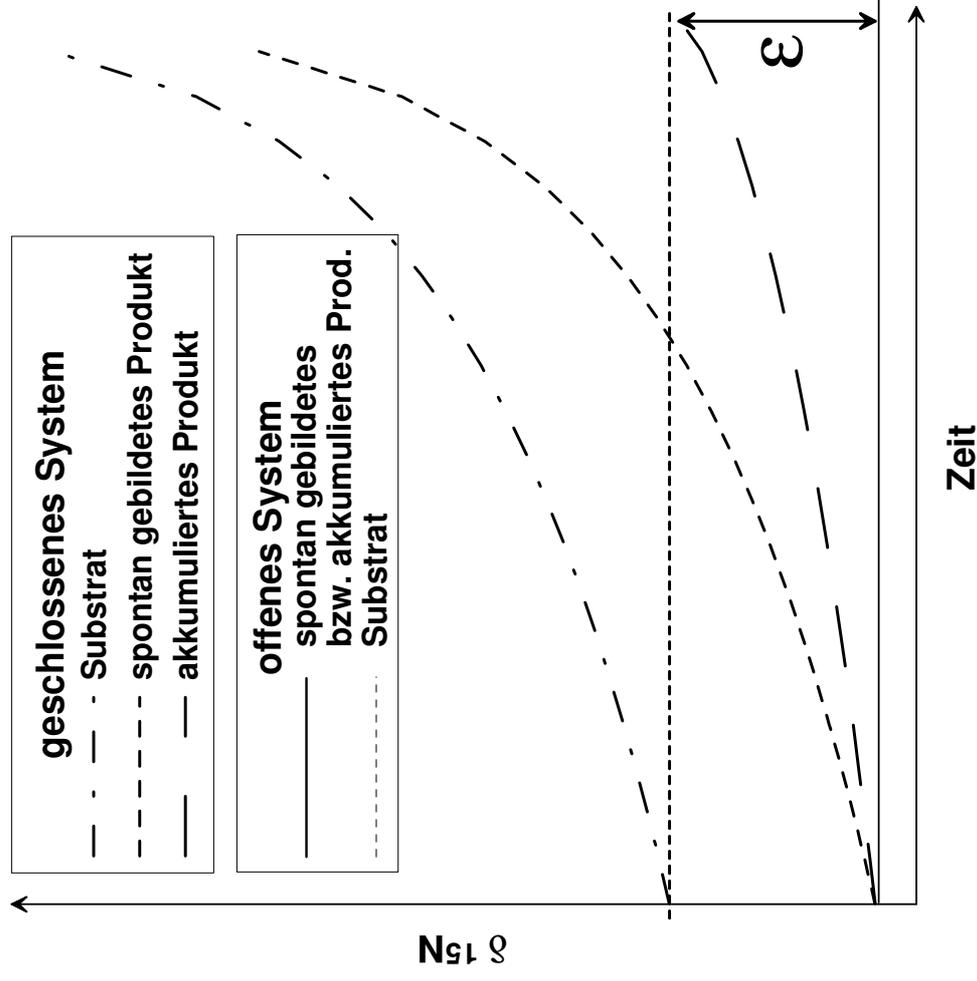
Keine Fraktionierung bei kompletter Umsetzung

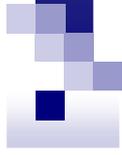
Umsetzung





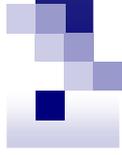
Irreversible Reaktionen





Kinetische Fraktionierung erlaubt:

- Die Details des Reaktionspfades zu erkennen.
- Die Reaktion am Fraktionierungsfaktor zu erkennen

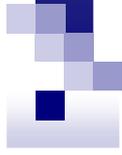


Anreicherungsfaktor ϵ

$$\epsilon \cong \delta_A - \delta_B$$

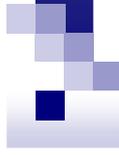
$$\epsilon \cong (\alpha - 1) * 1000$$

$$\Delta \cong \epsilon$$



Fraktionierungsfaktoren

Prozeß	Reaktion	Fraktionierungs- faktor α
Denitrification	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2$	1,017 – 1,029
Nitrification	$\text{NH}_4 \rightarrow \text{NO}_2$	1,019 – 1,036
DIN -uptake	$\text{NO}_3 \rightarrow \text{org.N}$	1,0009 – 1,0121
Decomposition	Org.N \rightarrow DIN	0,999 – 1,002



Festhalten möchte ich

- Biologische Prozesse werden immer von kinetischen Fraktionierungen begleitet.
- Fraktionierungsprozesse sind durch logarithmische Funktionen beschreibbar.
- Die Steigung der Funktion ist typisch für einen Prozess