

Analiza izotopowa tlenu w mikroobszarze: krzemiany i tlenki

Mariusz O. Jędrysek*, Anita Weber-Weller*

Laserowa aparatura próżniowa do preparatyki tlenu z krzemianów i tlenków w mikroobszarze została skonstruowana w Pracowni Geologii Izotopowej i Biogeochemii (Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski). Głównymi elementami opisywanej aparatury są: laser gazowy (CO₂), reaktor, metalowy układ próżniowy do destylacji BrF₅ i oczyszczania tlenu, oraz szklany układ próżniowy do konwersji O₂-CO₂. Preparatyka izotopowa na opisanej aparaturze polega na stopieniu i odparowaniu wybranego fragmentu próbki, przy pomocy promieniowania laserowego, w atmosferze BrF₅. W wyniku reakcji z fluorem powstaje gazowy tlen, który jest oczyszczany i konwertowany do postaci CO₂ w reakcji spalania grafitu. Eksperymentalne wyniki analiz wzorców oraz wybranych próbek skał pokazują zadowalającą powtarzalność preparatyki (rzędu 0,1%).

Wdrożone zostały dwie techniki preparatyki tlenu: in situ, w celu wykonania oznaczeń składu izotopowego tlenu pojedynczych ziaren mineralnych oraz ze sproszkowanej próbki skały (całej skały). Głównymi zaletami opisanej techniki laserowej, w porównaniu z technikami konwencjonalnymi, są: możliwość analizy składu izotopowego pojedynczych ziaren minerałów, kompletna reakcja, ze związkami fluoru, minerałów zawierających magnez, mniejsza ilość próbki konieczna do analizy, skrócenie czasu preparatyki i analizy składu izotopowego z 24 godzin (techniki konwencjonalne) do 1 godziny.

Słowa kluczowe: laserowa ekstrakcja tlenu, izotopy tlenu, krzemiany, tlenki, analiza izotopowa

Mariusz O. Jędrysek & Anita Weber-Weller — **Oxygen isotope microanalysis of silicates and oxides.** Prz. Geol., 48: 619–624.

Summary. The aim of this paper is to describe the laser fluorination system (LFS) for oxygen isotope preparation from silicates and oxides, constructed in the Laboratory of Isotope Geology and Biogeochemistry (Institute of Geological Sciences, the University of Wrocław). The main parts of this equipment are: CO₂ laser, stainless steel reaction chamber, metal vacuum system for distillation of BrF₅ and purification of extracted oxygen, and glass system for O₂ to CO₂ conversion. The sample material is ablated with the laser radiation and the evaporated products react with the reagent BrF₅. Oxygen is then separated from the reaction by-products and converted to the CO₂ during reaction with the hot graphite. Experimental results show good preparation reproducibility (0.1%) tested by several preparations of standards.

Two preparation techniques have been applied: in situ analysis of mineral grains, and analysis of oxygen isotope composition from the whole rock sample (powdered). Compared to the conventional techniques, the main advantages of the LFS are: determination of oxygen isotope composition of single mineral grains in rocks, isotope mapping of single grains, complete reaction in the case of Mg-rich minerals, smaller amount of sample, required to determine the value, reducing time of preparation and analysis from 24 h to 1 h.

Key words: laser fluorination technique, oxygen isotopes, silicates, oxides, isotope analysis

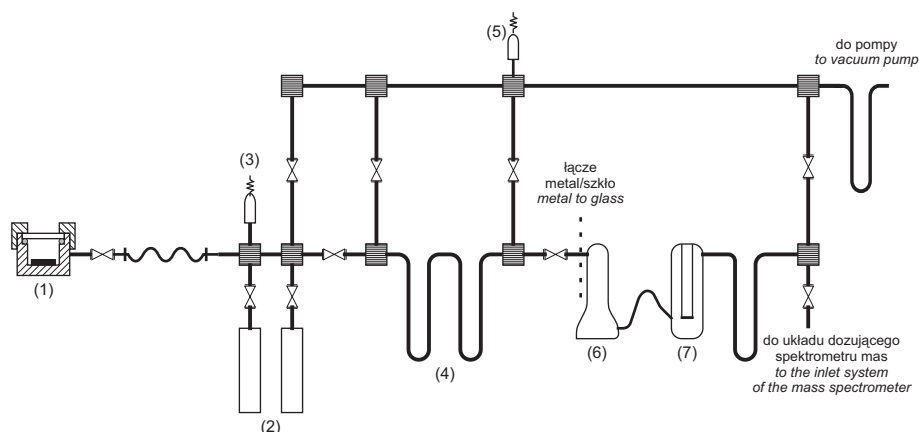
Badania stosunków lekkich izotopów trwałych znajdują szerokie zastosowanie w takich dziedzinach, jak np: ochrona środowiska, geologia, hydrologia i hydrogeologia, meteorologia, klimatologia, paleogeografia, limnologia, oceanografia, biologia, biochemia, medycyna, rolnictwo, energetyka, kryminologia.

Analiza izotopowa charakteryzuje się wysoką precyzją. Substancja podlegająca analizie jest przeprowadzana do postaci czystego gazu (wodór, dwutlenek węgla, azot, dwutlenek siarki) w wyniku, pracochłonnych i relatywnie drogich pod względem materiałowym, procesów chemicznych, z których ostatnim etapem są preparatyki w warunkach próżniowych. W zależności od stężenia badanego pierwiastka, ilość próbki potrzebna do analizy jest rzędu mikromoli, tj. miligram do kilku gramów próbki (standardowa preparatyka) lub nanomoli (np. analiza w mikroobszarze — do 25 analiz na 1 mm²). Czynności te stanowią najtrudniejszy etap badań izotopowych i mogą trwać, w przypadku jednej próbki, od kilku godzin do kilkunastu dni. Analizę stosunków izotopowych spreparowanych gazów przeprowadza się, przy pomocy spektrometru mas. Mierzone są, względem wzorców międzynarodowych stosunki prądów jonowych przynajmniej dwóch wiązek złożonych z cząsteczek o tej samej masie atomowej (w dużym uproszczeniu są to wiązki monoizotopowe). Analiza taka trwa do ok. 5 minut. Koszty badań zależą od jakości próbek, ich czystości, ilości, informacji o składzie fazowym (che-

micznym, mineralogicznym itp.), stężenia badanej substancji, rodzaju analizy izotopowej itp.

Badania stosunków izotopów trwałych pozwalają na charakterystykę genetyczną i dynamiczną substancji i środowiska, opis mechanizmów procesów powstawania substancji, itd. Wykorzystywane jest zjawisko efektu izotopowego polegające między innymi na tym, że różne izotopy tego samego pierwiastka mają różną skłonność do reakcji chemicznych, co odzwierciedla się w różnicach w szybkości reakcji, migracji, czy przejść fazowych. Prowadzi to do zróżnicowania stosunków izotopowych w środowisku. Wielkość i kierunek tego zróżnicowania zależy od intensywności i charakteru procesów zachodzących w tym środowisku. Substancje o tym samym składzie chemicznym mogą mieć różny skład izotopowy w zależności od sposobu i warunków powstawania, pochodzenia substratów oraz procesów i zjawisk modyfikujących ich skład izotopowy. Ostatecznie, każde źródło substancji (naturalne czy sztuczne) ma swoją charakterystykę izotopową zależną od wielu najdrobniejszych nawet czynników. Badania izotopowe pozwalają więc odpowiedzieć bardzo precyzyjnie na pytania dotyczące pochodzenia substancji, temperatury (i innych parametrów fizykochemicznych) jej powstania, warunków środowiskowych towarzyszących powstawaniu substancji, kierunków migracji, przyczyn wzrostu lub spadku stężenia substancji w środowisku, bilansu mas (ile substancji pozostało, a ile uciekło z układu), metabolizmu organizmu, typu fotosyntezy, charakteru procesów chorobotwórczych itd.

*Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski, ul. Cybulskiego 30, 50-205 Wrocław



Ryc. 1. Schemat próżniowej aparatury laserowej do ekstrakcji tlenu; 1 — komora reakcyjna z próbką, 2 — wymrażarki z Kel-F® do destylacji BrF₅, 3 — głowica konwekcyjna, 4 — wymrażarki metalowe, 5 — głowica Penninga, 6 — szklana rtęciowa pompa dyfuzyjna, 7 — konwerter O₂-CO₂

Fig. 1. Schematic layout of laser fluorination system for extracting of oxygen; 1 — reaction chamber, 2 — Kel-F® cold fingers for distillation of BrF₅, 3 — convection gauge, 4 — stainless-steel cold traps, 5 — Penning gauge, 6 — mercury glass diffusion pump, 7 — O₂-CO₂ converter

Badania izotopowe są bardzo przydatne w monitoringu zanieczyszczeń środowiska. Skład izotopowy zanieczyszczeń może zależeć, m.in., od pochodzenia surowców, technologii produkcji, metody oczyszczania ścieków czy spalin, itp. Gdy jest kilka źródeł zanieczyszczeń to, przy pewnej bazie danych izotopowych, można oszacować udział ilościowy każdego z takich źródeł (badając składniki powietrza, opadów atmosferycznych, gleby, organizmów, itp.).

Przedmiotem niniejszej pracy jest analiza izotopowa tlenu w mikroobszarze. Pozwala ona wykryć niehomogeniczność składu izotopowego, związaną np. z wielofazowym narastaniem kryształu, rozpuszczaniem i strącaniem, rekrytalizacją, migracją roztworów (wody, zanieczyszczeń). Tlen (wraz z krzemem) jest najbardziej rozpowszechnionym pierwiastkiem w litosferze. Występuje on prawie we wszystkich typach skał, wchodząc w skład wielu podstawowych minerałów skałotwórczych, takich, jak krzemiany i glinokrzemiany, tlenki, węglany, siarczany czy fosforany. Z racji powszechnego występowania tlenu w strukturach minerałów, oznaczenia zmienności jego składu izotopowego są nieocenioną metodą w nowoczesnych badaniach procesów formowania się i ewolucji formacji skalnych.

W badaniach izotopowych bierze się zwykle pod uwagę zmienność stosunków izotopowych ¹⁸O/¹⁶O. Skład izotopowy tlenu jest wyrażany jako wartość δ¹⁸O:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{próbki}} - {}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{wzorca}}}{{}^{18}\text{O}/{}^{16}\text{O}_{\text{wzorca}}} \times 1000[\text{‰}]$$

Wzorcem jest SMOW (*Standard Mean Ocean Water*) lub V-SMOW (woda o składzie izotopowym zbliżonym do składu SMOW, spreparowana przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej w Wiedniu).

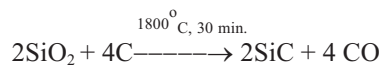
Metody ekstrakcji tlenu z minerałów krzemianowych i tlenkowych

Analiza izotopowa wymaga wprowadzenia do źródła jonów spektrometru mas gazów zawierającego dany pierwiastek. Jest to możliwe dzięki preparatykom w warunkach próżniowych. Techniki preparatyki tlenu z minerałów krzemianowych i tlenkowych można podzielić na dwie główne grupy:

1. Metody oparte na redukcji tlenu w obecności grafitu (Baertschi & Schwander, 1952; Schwander, 1953; Clayton & Epstein, 1958; Dontsova, 1959),

2. Metody z użyciem związków fluoru (np. Silverman, 1951; Baertschi & Silverman, 1953; Clayton & Mayeda, 1963; Sharp, 1990).

Redukcja tlenu w obecności grafitu przebiega w temperaturze 1600–1800°C według równania:



CO jest utleniany do CO₂ w obecności aktywowanego Ni lub w wyniku wyładowania elektrycznego pomiędzy elektrodami platynowymi. Redukcja na węglu nie zachodzi jednak kompletnie w przypadku minerałów zawierających gliny, metale alkaliczne oraz wapniowce (Clayton & Epstein, 1958). Poprawne wyniki natomiast uzyskiwane są dla minerałów grupy kwarcu preparowanych tą metodą.

Metody wykorzystujące związki fluoru wprowadzono nieco później niż opisana wcześniej metoda redukcji na węglu. Ze względu na większą skuteczność zupełnie wyparły one techniki redukcji węglowej. Metody z użyciem związków fluoru umożliwiają uwolnienie jonu O²⁻, związanego w strukturze krzemianów i tlenków, w formie wolnego tlenu O₂ (Baertschi & Silverman, 1951; Clayton, 1955; Clayton & Mayeda, 1963).

Aniony O²⁻ są związane w minerałach krzemianowych silnym wiązaniem jonowym z kationem krzemu Si⁴⁺, tworząc czworościan krzemotlenowy, będący podstawowym elementem strukturalnym krzemianów. W minerałach tlenkowych tlen występuje również w postaci anionu O²⁻, związanego bezpośrednio z kationami metali (np. Bolewski & Manecki, 1993).

Ze względu na przeważający jonowy charakter wiązania pomiędzy tlenem (O) a krzemem (Si) lub metalami (Me) oraz bardzo trwałą konfigurację elektronową orbitali walencyjnych jonu O²⁻, niezbędne jest użycie bardzo silnych związków utleniających, żeby rozerwać wiązanie O-Si oraz O-Me. Możliwość przeprowadzenia tlenu do postaci gazowej mają tylko pierwiastki o elektroujemności większej niż tlen. Położenie tlenu w układzie okresowym (szósta grupa) sprawia, że warunki takie spełnia tylko fluor

Tab. 1. Porównanie właściwości fizycznych niektórych związków fluoru wykorzystywanych do ekstrakcji tlenu z minerałów krzemianowych i tlenkowych (Borthwick & Harmon, 1982)

Właściwości fizyczne	F ₂	BrF ₃	BrF ₅	ClF ₃
Ciężar cząsteczkowy	38,0	136,9	174,9	92,5
Temperatura wrzenia [°C, przy ciś. 1 Bar]	-188,3	127	41,3	11,8
Temperatura krzepnięcia [°C, przy ciś. 1 Bar]	-219,6	8,8	-62,5	-76,3
Ciśnienie pary nasyconej [Bar, 20°C]	27,6	9x10 ⁻³	4,32x10 ⁻¹	1,4
Temperatura krytyczna [°C]	-129	327	197	153,5

oraz jego związki. Najczęściej wykorzystywane do ekstrakcji tlenu związki fluoru to:

□ pentafluorek bromu (BrF₅, np. Clayton & Mayeda; 1963; Sharp, 1990; Durakiewicz i in., 1998);

□ trójfluorek bromu (BrF₃, np. Clayton & Mayeda, 1962; Borthwick & Harmon, 1982);

□ trójfluorek chloru (ClF₃, np. Borthwick & Harmon, 1982);

□ fluor (F₂, np. Clayton & Epstein, 1958; Taylor & Epstein, 1962; Wiechert & Hoefs, 1995; Rumble i in., 1997).

Wymienione wyżej odczynniki są bardzo silnymi utleniaczami o dość zróżnicowanych właściwościach fizycznych (tab. 1).

Metody wykorzystujące związki fluoru w ekstrakcji tlenu z krzemianów i tlenków można podzielić na dwie grupy: techniki konwencjonalne (reaktorowe) i techniki laserowe.

Techniki konwencjonalne zostały zastosowane jako pierwsze w badaniach izotopowych w latach pięćdziesiątych i w oparciu o nie rozwinięto pod koniec lat osiemdziesiątych oraz na początku lat dziewięćdziesiątych techniki ekstrakcji laserowej (np. Franchie i in., 1989; Giletti & Shimizu 1989; Sharp, 1990).

Tab. 2. Eksperymentalne wyniki analiz izotopowych tlenu

Numer próbki	Minerał/skała	δ ¹⁸ O SMOW [‰]	Błąd analizy spektromet.	Powtarzalność preparatyki*
Wzorzec SES/1	kwarc	10,05	0,06	
Wzorzec SES/2	kwarc	10,41	0,04	0,20
Wzorzec SES/3	kwarc	10,36	0,03	
Wzorzec Göttingen/1	kwarc	12,03	0,04	0,05
Wzorzec Göttingen/2	kwarc	12,16	0,03	
1/a	gabro	4,13	0,07	
1/b	gabro	3,88	0,03	0,15
2/a	piroksen	5,12	0,05	
2/b	piroksen	5,61	0,04	0,20
3/a	gabro oliwinowe	4,69	0,03	
3/b	gabro oliwinowe	4,92	0,04	0,15

*powtarzalność preparatyki zależy w głównej mierze od homogeniczności składu izotopowego próbki oraz od zawartych w niej zanieczyszczeń. Czysty kwarc o homogenicznym składzie izotopowym pozwala na najlepszą powtarzalność analizy

W technice konwencjonalnej sproszkowana próbka minerału lub skały reaguje ze związkami fluoru w próżni w reaktorze niklowym w temperaturze od 200 do 650°C. Czas reakcji wynosi od kilku do kilkunastu godzin. Po zakończeniu reakcji tlen jest oczyszczany kriogenicznie z resztek odczynnika i innych zanieczyszczeń (np. z inkluzji). Następnie czysty O₂ konwertowany jest do postaci CO₂ w reakcji spalania grafitu w temperaturze 400–600°C. Uzyskany CO₂ jest gazem gotowym do analizy składu izotopowego tlenu na spektrometrze mas.

Zasadniczym problemem związanym z techniką konwencjonalną jest konieczność umieszczania dużej ilości próbki w tyglu niklowym (minimum 5 mg). Jest to podyktowane tym, że podczas reakcji z odczynnikiem ogrzewany jest cały reaktor niklowy, którego materiał nie jest zupełnie obojętny chemicznie w kontakcie ze związkami fluoru. W czasie reakcji powstają niewielkie ilości NiF₂, który reaguje z tlenem uwalnianym z próbki. Fakt ten ma małe znaczenie dla wydajności reakcji, lecz pociąga za sobą niesprecyzowaną wielkość efekt izotopowy tlenu. W przypadku małej ilości próbki (rzędu 1–5 mg), proces ten wpływa w sposób istotny na skład izotopowy tlenu (Sharp, 1990) i wymaga uwzględnienia odpowiednich poprawek. Innym problemem w metodzie konwencjonalnej jest trudność w ekstrakcji tlenu z minerałów zawierających w swojej strukturze Mg (szczególnie forsteryt i peryklaz).

Technika laserowa pozwala uniknąć tych problemów. Zasadniczą różnicą w porównaniu z technikami konwencjonalnymi jest sposób ogrzewania próbki. W technice laserowej ogrzanie próbki do wysokiej temperatury odbywa się przy pomocy promieniowania laserowego skupionego w wybranym mikroobszarze próbki. Proces ten przebiega w atmosferze związków fluoru. Reakcji z odczynnikiem podlega jedynie wzbudzony laserem materiał próbki. Dalsze etapy preparatyki są identyczne, jak w technice konwencjonalnej. Techniki laserowe różnią się między sobą głównie: rodzajem stosowanego lasera (laser gazowy CO₂ lub ekscymerowy UV) oraz rodzajem odczynnika wykorzystywanego przy ekstrakcji tlenu.

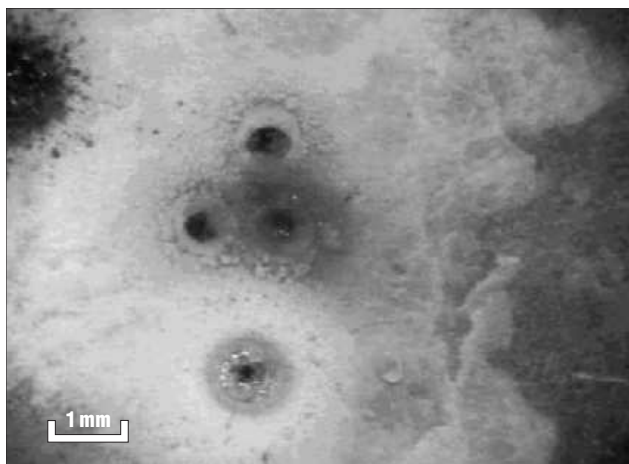
Ponieważ promieniowanie UV lasera ekscymerowego jest częściowo absorbowane przez BrF₅, dlatego zwykle stosuje się fluor (F₂). Natomiast dla promieniowania podczerwonego lasera gazowego (CO₂) każdy ze stosowanych odczynników jest przezroczysty, dlatego wykorzystywany jest BrF₅ lub ClF₃. Związki te mają niższe ciśnienie pary nasyconej niż czysty fluor (tab. 2) i z tego względu są bezpieczniejsze przy preparatyce.

W porównaniu z technikami konwencjonalnymi, metody laserowe umożliwiają znacznie bardziej precyzyjny wybór obiektu badań w skali mikroskopowej, bez konieczności jego fizycznej separacji. Możliwości techniczne metod laserowych pozwalają na:

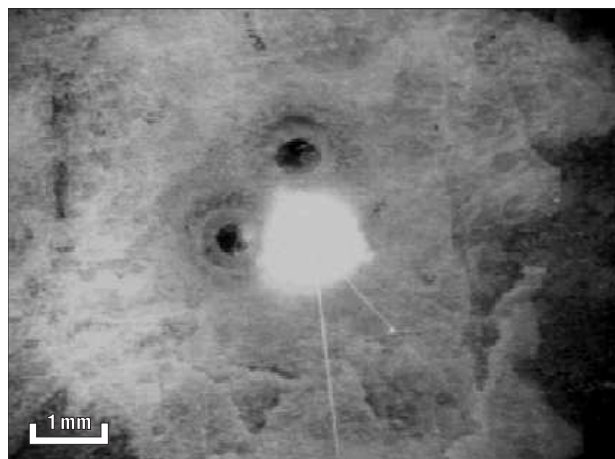
□ analizę składu izotopowego tlenu pojedynczych ziaren minerałów w skale (w przypadku większych ziaren możliwe jest też zbadanie zmienności δ¹⁸O w ich obrębie),

□ analizę składu izotopowego z całej skały. Promieniowanie laserowe wykorzystuje się w tym przypadku do stopienia i odparowania sproszkowanej próbki w atmosferze związków fluoru.

Uniwersalność techniki laserowej i jej możliwości analityczne oraz znacznie krótszy czas reakcji próbki ze związkami fluoru (rzędu kilkunastu do kilkudziesięciu sekund) sprawiają, że metoda ta jest coraz częściej



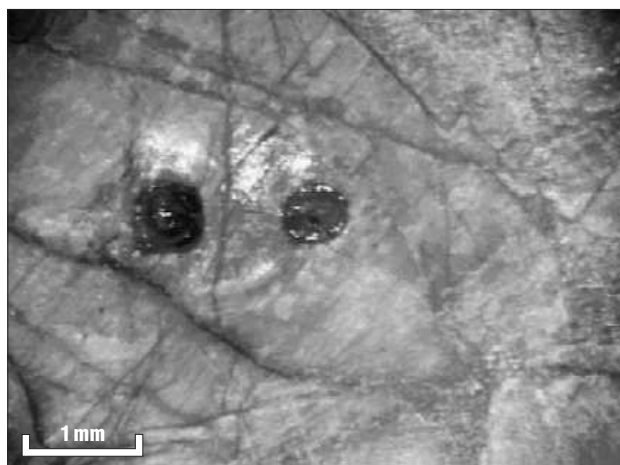
Ryc. 2. Kratery ablacyjne w plagioklazach
Fig. 2. Ablation holes in plagioclases



Ryc. 4. Ablacja promieniowaniem lasera CO₂
Fig. 4. Ablation with the CO₂ laser beam



Ryc. 3. Kratery ablacyjne w minerałach grupy serpentynu
Fig. 3. Ablation holes in serpentine group minerals



Ryc. 5. Kratery ablacyjne w ziarnie piroksenu
Fig. 5. Ablation holes in a pyroxene grain

wdrażana w laboratoriach izotopowych (np. Sharp, 1990; Wiechert & Hoefs, 1995; Rumble i in., 1997).

Aparatura

Budowa pierwszej w Polsce aparatury do preparatyki tlenu z krzemianów **metodą konwencjonalną** (wzorowaną na wybudowanej i opisanej w 1963 r. przez Claytona i Mayedę) została rozpoczęta pod koniec lat osiemdziesiątych przez S. Hałasa i M. O. Jędryska w Pracowni Spektrometrii Mas w Instytucie Fizyki UMCS w Lublinie. Reaktory niklowe, łączniki oraz zawory próżniowe zostały wykonane przez [Zdzisława Jędryska], ojca M. O. Jędryska. Budowa linii krzemianowej w Lublinie została zakończona w 1997 r. (Durakiewicz i in., 1998).

Skonstruowana w Pracowni Geologii Izotopowej i Biogeochemii Uniwersytetu Wrocławskiego próżniowa aparatura do analizy izotopowej tlenu w mikroobszarze **metodą ablacji laserowej** (ryc. 1), której pierwowzorem jest aparatura opisana przez Sharpa (1990), składa się ona z trzech głównych części:

- lasera CO₂ (© Merchantek EO), sterowanego komputerowo wraz z cyfrowym układem wideo,
- metalowego układu próżniowego do oczyszczania tlenu,
- układu szklanego do konwersji O₂-CO₂.

W omawianej aparaturze wykorzystano laser gazowy (CO₂), o długości fali promieniowania 10,6 μm. Taka długość fali jest absorbowana przez wszystkie minerały krzemianowe i tlenkowe. Moc wyjściowa promieniowania laserowego, z możliwością płynnej regulacji, waha się od 0,5 do 30 W. Laser jest sterowany komputerowo poprzez program Ablation Station Controller v. 2.7.1 (© Merchantek EO) oraz dodatkowo sprzężony z kamerą wideo, umożliwiającą podgląd obrazu próbki na ekranie monitora.

Do ekstrakcji tlenu z krzemianów i tlenków wykorzystywany jest pentafluorek bromu (BrF₃). W warunkach pokojowych jest to łatwo parująca ciecz, o żółtawym zabarwieniu. Ze względu na bardzo silne właściwości utleniające, pentafluorek bromu jest przechowywany w aparaturze próżniowej w stalowych i teflonowych (Kel-F[®]) wymrażarkach. Aparatura próżniowa do preparatyki tlenu (ryc. 1) składa się z dwóch części: metalowej, w której podczas preparatyki jest obecny pentafluorek bromu, oraz szklanej, do której odczynnik ten się nie dostaje.

Komora reakcyjna (1) jest wykonana ze stali nierdzewnej. W górnej części komory reakcyjnej jest umieszczone okienko wykonane z fluorku baru (BaF₂), który jest przezroczysty dla wiązki promieniowania laserowego oraz, jako związek nie zawierający tlenu, nie wchodzi w reakcję z pentafluorkiem bromu (BrF₃). Szczelne próżniowe połączenie

okienka z komorą jest zapewnione dzięki miękkiej uszczelce z Kel-Rez[®], odpornej działanie fluoru i jego związków. Objętość komory reakcyjnej wynosi ok. 23 cm³.

Preparatyka

Przygotowanie odczynnika. Przed nadozowaniem do reaktora pentafluorek bromu jest destylowany i oczyszczany kriogenicznie. Destylacja odczynnika odbywa się poprzez przemrożenie w próżni w temperaturze ciekłego azotu kolejno w dwóch wymrażarkach wykonanych z Kel-F i stali nierdzewnej. Czysty przedestylowany odczynnik jest bezbarwny lub o lekko żółtawym zabarwieniu, pochodzącym od domieszek wolnego bromu. Destylacji poddaje się zwykle większą ilość BrF₅, po czym po oczyszczeniu odczynnik może być przechowywany w wymrażarce z Kel-F, z której jest bezpośrednio dozowany do reaktora z umieszczoną wewnątrz próbką.

Przygotowanie próbki do preparatyki. próbka do preparatyki tlenu może być przygotowana w dwóch postaciach, w zależności od celu analizy. W przypadku konieczności wykonania analiz składu izotopowego tlenu badanych ziaren mineralnych (analiza *in situ*), próbka ma postać wypolerowanej płytki o grubości kilku milimetrów. Jeżeli celem preparatyki jest wykonanie analizy składu izotopowego tlenu z całej skały lub wyseparowanych frakcji mineralnych, badaniom poddaje się sproszkowaną próbkę skały lub minerału.

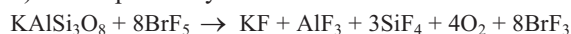
Przed właściwą ekstrakcją tlenu do reaktora dozowany jest odczynnik pod niewielkim ciśnieniem (do 10 mTorr), aby usunąć wodę zaadsorbowaną na powierzchni próbki. Czas trwania tej reakcji wynosi ok. 10 min. Następnie, po zmrożeniu produktów reakcji, do reaktora dozowane są pary BrF₅ pod ciśnieniem rzędu 30–100 mTorr. Reaktor jest odłączany od reszty aparatury próżniowej i po wybraniu odpowiedniego punktu w próbce uruchamiany jest laser.

Podczas naświetlania ciała stałego promieniowaniem generowanym przez laser CO₂, energia kwantów promieniowania laserowego jest zamieniana na energię drgań sieci krystalicznej (fononów). Wzrost amplitudy tych drgań prowadzi do wzrostu temperatury i w efekcie do stopienia oraz ablacji napromieniowanego obszaru próbki. Wzrost temperatury inicjuje reakcję próbki z BrF₅. Reakcje przykładowych, pospolitych minerałów krzemianowych i tlenkowych z BrF₅ zachodzą według schematu:

a) kwarc:



b) skałen potasowy:



c) oliwin:



c) magnetyt:



W wyniku reakcji brom redukuje się z postaci pięciodo trójwartościowej, przechodząc w trójfluorek bromu (BrF₃), fluor wiąże się z krzemem oraz metalami tworzącymi krzemiany lub tlenki, natomiast tlen zostaje uwolniony do postaci cząsteczki dwuatomowej O₂. Należy pamiętać, że próbka praktycznie nigdy nie jest idealnie czysta i oprócz wymienionych w równaniach produktów reakcji powstają również inne związki fluoru i bromu, głównie w wyniku reakcji z substancjami pochodzącymi z

inkluzy ciekłych i gazowych oraz stałych wrostków w kryształach.

Moc wyjściowa lasera jest ustawiana na ok. 10–20% mocy maksymalnej (ok. 6W). Czas reakcji jest równy czasowi ablacji i wynosi 10–30 sekund. Po upływie tego czasu jest odkręcany zawór odcinający komorę reakcyjną (1) z próbką, resztki BrF₅, który nie przereagował z próbką oraz inne gazowe produkty reakcji są zmrażane w wymrażarkach (4), natomiast tlen przepompowywany jest przez rtęciową pompę dyfuzyjną do części szklanej aparatury. Pompa rtęciowa pełni dodatkową funkcję — opary rtęci reagują z resztkami związków fluoru i bromu, które nie zmroziły się w wymrażarkach (4). Tlen następnie jest konwertowany do CO₂ w procesie reakcji z rozgrzanym grafitem, nasączonym roztworem chlorku platyny, który pełni rolę katalizatora zapobiegającego powstawaniu tlenku węgla.

W większości laboratoriów w aparaturze tego typu w konwerterze O₂–CO₂ grafit jest ogrzewany prądem. Nie jest to jednak jedyna metoda podwyższenia temperatury grafitu. W opisywanej aparaturze wykorzystano zjawisko ogrzewania grafitu do ok. 700°C poprzez promieniowanie świetlne. Jeżeli grafit umieszczony w próżni jest oświetlany promieniowaniem z zakresu światła widzialnego, w wyniku absorpcji padające promieniowanie jest zamieniane na ciepło. Proces taki jest opisany przez równanie Stefana-Boltzmana:

$$P = S\epsilon\sigma(T^4 - T_0^4)$$

gdzie:

P — moc promieniowania emitowanego lub pochłoniętego, S — powierzchnia ciała, ϵ — wielkość opisująca właściwości emisyjne ciała (przyjmuje wartości z zakresu od 0 do 1, σ — stała Stefana-Boltzmana, T — temperatura ciała w °K, T₀ — temperatura otoczenia.

Zjawisko konwekcji, które przy ciśnieniu atmosferycznym jest odpowiedzialne za odprowadzanie większości ciepła do otoczenia, w warunkach próżni odgrywa znacznie mniejszą rolę, ponieważ ze spadkiem ciśnienia ośrodku maleje również jego przewodnictwo cieplne.

Otrzymany dwutlenek węgla jest wprowadzany do układu dozującego spektrometru mas (Varian MAT CH7 ze zmodyfikowanym układem detekcji) w celu określenia stosunku izotopowego ¹⁸O/¹⁶O.

Wyniki badań eksperymentalnych

W celach przetestowania powtarzalności preparatyki wykonano analizy serii wzorców oraz próbek skał. Preparatyki były wykonywane na sproszkowanych próbkach skał (analiza z całej skały) oraz *in situ* z pojedynczych minerałów. Dotychczas wykonano ok. 300 analiz w krzemianach i tlenkach. Wykonane analizy wykazują zadowalającą powtarzalność analityczną. Małe błędy pomiarów składu izotopowego, nie przekraczające 0,1%, dobrze świadczą o czystości CO₂ poddawanego analizie (przykłady w tab. 2).

Preparatyka tlenu ze sproszkowanej próbki skały jest związana z koniecznością całkowitej ablacji próbki promieniowaniem laserowym. W przypadku preparatyki *in situ* są odparowywane tylko wybrane fragmenty ziaren mineralnych w wypolerowanej płytce wykonanej z próbki skały (ryc. 2–5).

W zależności od struktury wewnętrznej, składu chemicznego minerałów, zogniskowania wiązki laserowej oraz czasu naświetlenia, krater powstałe w wyniku ablacji laserem gazowym (CO₂) różnią się średnicą (zwykle nie

przekraczającą 1 mm) oraz głębokością. Wszystkie jednak charakteryzują się występowaniem obwódki reakcyjnej, którą tworzy w większości szkliwo powstałe w wyniku stopienia części materiału skalnego. Eksperymenty z ablacją różnych typów minerałów przy różnym zogniskowaniu wiązki laserowej pozwoliły stwierdzić, że:

1. Szerokość otoczki reakcyjnej jest zwykle większa przy ablacji minerałów jasnych (skalenie, kalcyt), mniejsza jest natomiast dla minerałów ciemnych, takich jak pirokseny, oliwiny, minerały tlenkowe (magnetyt, ilmenit). Jest to związane z różną temperaturą topnienia (wyższą dla minerałów ciemnych). Przy ablacji wtórnych minerałów uwodnionych, takich jak serpentyn czy amfibole, obserwuje się nieco większą średnicę krateru niż w minerałach bezwodnych.

2. W obwódkach reakcyjnych w minerałach uwodnionych (w tym także w minerałach wtórnie przeobrażonych, np. w skaleniach), można wyróżnić dwie strefy (ryc. 2, 3): strefę stopioną w bezpośrednim sąsiedztwie krateru strefę zewnętrzną, charakteryzującą się wyraźną zmianą barwy. Zmiana barwy oraz szerokość tej strefy są tym większe, im dłuższy jest czas ablacji. Strefa ta powstaje w wyniku dehydratacji fragmentu minerału sąsiadującego z punktem ablacji.

3. Słabo zogniskowana wiązka powoduje powstanie kraterów ablacyjnych płytszych, o większej średnicy, podczas gdy silne zogniskowanie wiązki promieniowania w punkcie kontaktu z próbką prowadzi do zmniejszenia średnicy krateru (rzędu 0,2–0,3 mm) oraz zwiększenia jego głębokości nawet do 1,5 mm.

Podsumowanie

Metoda ekstrakcji laserowej tlenu z krzemianów i tlenków jest pomocnym narzędziem wszędzie tam, gdzie niezbędna jest znajomość zmienności składu izotopowego tlenu w skali pojedynczych minerałów. Wielką zaletą tej metody jest zmniejszenie ilości analizowanej próbki potrzebnej do analizy, co ma duże znaczenie przy badaniu, np. materiału pozaziemskiego czy cienkich lamin i warstwek w skałach. Metoda ekstrakcji laserowej zapewnia całkowitą reakcję z odczynnikami, minerałów bogatych w magnez (peryklaz, forsteryt, serpentyn, granaty), które bardzo trudno wchodzi w reakcję w metodzie konwencjonalnej.

Dodatkowym korzystnym aspektem prezentowanej techniki jest skrócenie czasu pomiędzy momentem włożenia próbki do reaktora a wykonaniem analizy izotopowej tlenu, do ok. 1 godziny, co jest niemożliwe w metodzie konwencjonalnej, ze względu na długi czas reakcji próbki ze związkami fluoru.

Podobnie jednak, jak przy preparatykach wykonywanych metodami konwencjonalnymi, niezbędne są wcześniejsze szczegółowe badania petrograficzne próbek skał, stopnia czystości, przeobrażeń i form wykształcenia minerałów poddawanych analizie. Pozwalają one przede

wszystkim na stworzenie kryteriów uzasadniających wybór próbek do analizy izotopowej, jak również są źródłem informacji niezbędnych przy późniejszej interpretacji wyników.

Autorzy niniejszej pracy pragną złożyć serdeczne podziękowania Panu dr Tomaszowi Durakiewiczowi (Pracownia Spektrometrii Mas, UMCS, Lublin) za cenną pomoc w wykonaniu niektórych elementów aparatury próżniowej, zakupie lasera, jak również za wielogodzinne dyskusje nad szczegółami konstrukcyjnymi. Panu Prof. dr hab. J. Hoefowi dziękujemy za konsultacje w zakresie konstrukcji linii. Budowa opisanej w pracy aparatury została sfinansowana z projektu badawczego KBN nr 9T12B00212.

Literatura

- BAERTSCHI P. & SCHWANDER H. 1952 — Ein neues Verfahren zur Messung der Unterschiede im O^{18} -Gehalt von Silikatgesteinen. *Helv. Chim. Acta*, 35: 1748–1751.
- BAERTSCHI P. & SILVERMAN S.R. 1951 — The determination of the relative abundance of the oxygen isotopes in silicate rocks. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 1: 317–328.
- BOLEWSKI A. & MANECKI A. 1993 — *Mineralogia szczegółowa*. Wyd. PAE.
- BORTHWICK J. & HARMON R.S. 1982 — A note regarding ClF_3 as an alternative to BrF_3 for oxygen isotope analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1665–1668.
- CLAYTON R.N. 1955 — Variations in oxygen isotope abundances in rock minerals. Ph.D. Thesis, California Institute of Technology.
- CLAYTON R.N. & EPSTEIN S. 1958 — The relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in co-existing quartz, carbonate and iron oxides from various geological deposits. *J. Geol.*, 66: 352–373.
- CLAYTON R.N. & MAYEDA T.K. 1963 — The use of bromine pentafluoride in the extraction of oxygen from oxides and silicates for isotope analysis. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 27: 43–52.
- DONTSOVA E.I. 1959 — Method of determination of oxygen isotope ratios in igneous rocks and minerals. *Geokhimiya*, 8: 669–678.
- DURAKIEWICZ T., MIGASZEWSKI Z.M. & HAŁAS S. 1998 — Badania izotopów tlenu w minerałach grupy kwarcu. *Prz. Geol.*, 46: 167–170.
- EPSTEIN S. & TAYLOR H.P. 1967 — Variation of $^{18}O/^{16}O$ in minerals and rocks. *Researches in Geochemistry*, 2: 29–62.
- FRANCHI L.A., WRIGHT I.P., GIBSON E.K.JR & PILLINGER C.T. 1989 — The laser microprobe: a technique for extracting carbon, nitrogen and oxygen from solid samples for isotopic measurements. *Proc. Lunar Planet. Sc. Conf. 16th; J. Geophys. Res.*, 91: 514–524.
- GILETTI B. J. & SHIMIZU N. 1989 — Use of the ion microprobe to measure natural abundances of oxygen isotopes in minerals. *US Geol. Surv. Bull.*, 1890: 129–136.
- RUMBLE D., FARQUHAR J., YOUNG E.D. & CHRISTENSEN C.P. 1997 — In situ oxygen isotope analysis with an excimer laser using F_2 and BrF_3 reagents and O_2 as a gas analyte. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 4229–4234.
- SCHWANDER H. 1953 — Bestimmung des relativen Sauerstoffisotopen-Verhältnisses in Silikatgesteinen und Mineralien. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 4: 261–291.
- SHARP Z.D. 1990 — A laser-based microanalytical method for the in situ determination of oxygen isotope ratios of silicates and oxides. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 54: 1353–1357.
- SILVERMAN S.R. 1951 — The isotope geology of oxygen. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2: 26–42.
- TAYLOR H.P. & EPSTEIN S. 1962 — The relationship between $^{18}O/^{16}O$ ratios in coexisting minerals of igneous and metamorphic rocks. *Bull. Geol. Soc. Amer.*, 73: 461–480.
- WIECHERT U. & HOEFS J. 1995 — An excimer laser-based microanalytical preparation technique for in-situ oxygen isotope analysis of silicate and oxide minerals. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 4093–4101.