

Marek Janiga

Instytut Nafty i Gazu

Oznaczenie składu trwałych izotopów tlenu w kalcycie metodą termicznego rozkładu EA-IRMS

Stosowaną zazwyczaj metodą dekompozycji kalcytu na potrzeby badań izotopowych jest trawienie kwasem ortofosforowym. Laboratorium Geochemii Nafty i Gazu wyposażone jest w izotopowy spektrometr masowy połączony on-line z analizatorem elementarnym, za pośrednictwem którego węglan wapnia może ulegać rozkładowi w temperaturze 1450°C. W celu oceny metody wykonano eksperyment walidacyjny. Termiczny rozkład kalcytu jest skuteczną metodą analizy składu izotopowego tlenu. $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach może być analizowana za pośrednictwem EA-IRMS, ale wymagane jest spełnienie odpowiednich warunków: próbki węglanu muszą być czyste (bez dodatku substancji organicznej), a na próbkę węglanu musi się składać wyłącznie kalcyt (bez udziału innych minerałów).

Słowa kluczowe: skład izotopowy tlenu, kalcyt, IRMS, $\delta^{18}\text{O}$.

Determining the composition of stable isotopes of oxygen in calcite using thermal decomposition EA-IRMS

The most commonly used method of calcium carbonate decomposition for isotopic studies is treatment with phosphoric acid. The Oil and Gas Geochemistry Laboratory is equipped with an elemental analyzer, through which calcite can undergo decomposition at a temperature of 1450°C. To evaluate the method, a validation experiment was performed. Thermal decomposition of calcite is an effective method to analyze the isotopic composition of oxygen. $\delta^{18}\text{O}$ in carbonates can be analyzed using EA-IRMS but under specific conditions: carbonate samples must be pure (without the addition of organic matter) and carbonate samples must contain only calcite (without any content of other minerals).

Key words: oxygen isotope composition, calcite, IRMS, $\delta^{18}\text{O}$.

Wstęp

Odkrycie izotopów oraz promieniotwórczości miało duży wpływ na rozwój nauk o Ziemi. Powstała nowa dziedzina wiedzy nazywana „geochemią izotopową”. Dodatkowo zaczęto wykorzystywać skład izotopowy w geologii, szczególnie w datowaniu izotopowym (radiowęglowym, uranowo-torowym,

potasowo-argonowym, rubidowo-strontowym i ołowiowym). Dzięki opanowaniu technik oznaczania składu trwałych izotopów możliwości badawcze geochemii znacznie się zwiększyły. Szczególne znaczenie jest przywiązywane do oznaczeń stosunku izotopów tlenu $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ w węglanach [3, 10].

Izotopowa paleotermometria

Skład izotopowy tlenu oraz węgla w węglanach może dostarczyć szerokiej wiedzy paleogeograficznej. Znając skład izotopowy tlenu, można szacować paleotemperatury wód oraz ilości lodu na Ziemi, natomiast skład izotopowy węgla

jest związany z produktywnością ekosystemów i innymi warunkami biologicznymi.

Frakcjonowanie izotopowe pomiędzy wodą a kalcylem jest funkcją temperatury, więc różnice wartości $\delta^{18}\text{O}$ wody i kalcytu

mogą być wykorzystane do określenia temperatury oceanu w czasie formowania kalcytu. W wyniku doświadczeń i kalibracji wykorzystującej rzeczywiste próbki otrzymano wzór:

$$T(^{\circ}\text{C}) = 15,75 - 4,3(\delta^{18}\text{O}_{\text{c-PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w-SMOW}}) + 0,14(\delta^{18}\text{O}_{\text{c-PDB}} - \delta^{18}\text{O}_{\text{w-SMOW}})^2 \quad (1)$$

gdzie: $\delta^{18}\text{O}_{\text{c-PDB}}$ jest wartością $\delta^{18}\text{O}$ kalcytu wyrażoną w skali PDB, a $\delta^{18}\text{O}_{\text{w-SMOW}}$ jest wartością $\delta^{18}\text{O}$ wody oceanicznej wyrażoną w skali SMOW.

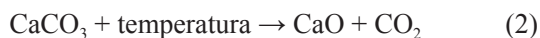
Równanie temperatury formowania kalcytu posiada trzy zmienne: $\delta^{18}\text{O}$ kalcytu, $\delta^{18}\text{O}$ wody oceanicznej oraz temperaturę. Określamy temperaturę z pomierzonej wartości $\delta^{18}\text{O}$ kalcytu. Wartość $\delta^{18}\text{O}$ wody oceanicznej musi być założona przy wzięciu pod uwagę warunków geologicznych. Skład izotopowy wody oceanicznej ulega wahaniom związanym z głębokością, dopływem wody słodkiej, intensywnością

parowania oceanu oraz ilością lodu zgromadzonego w lodowcach. Czasami możliwe jest określanie $\delta^{18}\text{O}$ przy użyciu stopnia zasolenia wody oceanicznej (skład izotopowy tlenu jest ściśle skorelowany z zasoleniem). Bada się wtedy stosunki odpowiednich kationów lub strontu i wapnia w węglanie, które są skorelowane z zasoleniem zbiornika, w którym powstał węglan. Należy również brać pod uwagę rodzaj organizmu, z którego utworzył się węglan (ang. *vital effects*). Dodatkowym czynnikiem, który może zmieniać skład izotopowy węglanu, jest proces diagenety. Węglan, który uległ cementacji, ma skład izotopowy tlenu będący średnią ze składu izotopowego pierwotnego kalcytu oraz cementu. Dodatkowo trzeba brać pod uwagę rodzaj płynu diagenetycznego.

Większość morskich węglanów formuje się w stanie równowagi z rozpuszczonym nieorganicznym węglem (głównie jonem HCO_3^-). Skład izotopowy węgla w węglanach jest związany z bioproduktywnością i może być doskonałym narzędziem dla paleoekologii [1].

Zasada oznaczeń

Pierwsza metodyka oznaczeń składu izotopowego kalcytu została opracowana przez Johna McCrea [8]. Początkowo próbował on zastosować termiczną dekompozycję kalcytu:



jednak powtarzalność wyników była niezadowalająca. Następnie zaczął testować kwasowy rozkład. Dwoma branymi pod uwagę kwasami były H_2SO_4 oraz H_3PO_4 . Wybór padł na kwas ortofosforowy. W warunkach próżni węglan wapnia jest trawiony kwasem, a następnie wydzielony CO_2 jest zamykany w ampułce i dozowany bezpośrednio na źródło jonów

spektrometru. Jest to metoda do dzisiaj stosowana w wielu laboratoriach. W Laboratorium Geochemii Nafty i Gazu nie ma możliwości bezpośredniego dozowania do źródła jonów izotopowego spektrometru masowego, próbki są analizowane on-line za pośrednictwem analizatora elementarnego. Węglan wapnia może ulegać pirolizie w temperaturze 1450°C . Minusem tej metody jest to, że termicznej dekompozycji ulegają również inne minerały. W reakcji z kwasem ortofosforowym najpierw rozkładowi ulega kalcyt, a dopiero po kilku godzinach dolomit lub syderyt. Z tego względu próbki powinny zawierać w swoim składzie tylko kalcyt [2, 11].

Eksperyment walidacyjny

Podczas oznaczeń składu izotopowego tlenu wykorzystywano dwa wzorce zakupione w Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej (Wiedeń). Były to: NBS-18 (kalcyt) oraz IAEA-601 (kwas benzoowy). Specyfika oznaczeń IRMS nie pozwala na tworzenie wielopunktowych krzywych kalibracyjnych. Kalibracja jednopunktowa jest wykonywana dla danej serii oznaczeń przy wykorzystaniu wzorca o podobnej matrycy oraz zbliżonym składzie izotopowym do tego, jakiego spodziewamy się w próbkach. W związku z tym do wykonania kalibracji użyto wzorca NBS-18 (kalcyt). Powtarzalność metody została zbadana przy użyciu odczynnika firmy POCH S.A. (węglan wapnia cz.d.a.). Dokładność pomiaru była badana z wykorzystaniem certyfikowanego materiału odniesienia IAEA-601 (kwas benzoowy). Mieszany charakter oznaczeń składu izotopowego (ilościowo-jakościowy)

nie pozwala na określenie: granicy oznaczalności, granicy wykrywalności oraz obciążenia metody [5, 6, 7].

Kalibracja została wykonana poprzez sześciokrotną analizę wzorca NBS-18 o wartości $\delta^{18}\text{O}$ wynoszącej $-23,00\text{‰}$ (PDB) i odchyleniu standardowym $0,1\text{‰}$ (rysunek 1).

W celu określenia dokładności pomiaru użyto wzorca IAEA-601 o wartości $\delta^{18}\text{O}$ wynoszącej $-7,38\text{‰}$ (PDB) i odchyleniu standardowym $0,3\text{‰}$. Wzorec był analizowany sześciokrotnie (tablica 1). Wartość średnia $\delta^{18}\text{O}$ wynosi $-7,45\text{‰}$, a odchylenie standardowe $0,33\text{‰}$. Wykorzystując wzór 3, wyliczono dolną granicę przedziału, wynoszącą $-8,12\text{‰}$, oraz górną granicę przedziału, wynoszącą $-6,78\text{‰}$. Wartość rzeczywista wzorca ($-7,38\text{‰}$) znajduje się w przedziale, co oznacza, że metoda nie jest obciążona błędem grubym (tablica 2).

Tablica 1. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ sześciokrotnego badania wzorca IAEA-601 [‰ vs. PDB]

Wartość oznaczona	-7,48	-7,99	-7,49	-6,94	-7,39	-7,40
-------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tablica 2. Wartości statystyczne sześciokrotnego badania wzorca IAEA-601

Wzorzec	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Względne odchylenie standardowe	Dolna granica przedziału	Górna granica przedziału	Wartość rzeczywista
IAEA-601	-7,45‰	0,33‰	4,49%	-8,12‰	-6,78‰	-7,38‰

$$\mu_x \in (x - 2 \cdot s; \bar{x} + 2 \cdot s) \quad (3)$$

gdzie:

μ_x – wartość nominalna wzorca,

s – odchylenie standardowe,

\bar{x} – wartość średnia.

Badanie powtarzalności zostało wykonane poprzez sześciokrotną analizę CaCO_3 cz.d.a. (rysunek 2). Wyniki kolejnych oznaczeń przedstawiono w tablicy 3. Wartość średnia $\delta^{18}\text{O}$ wynosi -5,64‰, a odchylenie standardowe 0,26‰. Względne odchylenie standardowe wynosi 4,64%. Jest to wysoka wartość, ale nieprzekraczająca dopuszczalnego poziomu 5% [4, 9].

W celu sprawdzenia wpływu obecności substancji organicznej w węglanach na skład izotopowy tlenu do odczynnika CaCO_3 cz.d.a. dodano kerogen (zawierający 10% wagowych

tlenu), który stanowił 1,4% wagowego próbki (rysunek 3). Następnie wykonano sześciokrotną analizę $\delta^{18}\text{O}$ tak przygotowanej próbki (tablica 4) i wyliczono wartości statystyczne, które porównano z wartościami otrzymanymi podczas badania powtarzalności metody (tablica 5). Odchylenia standardowe różnią się nieznacznie (0,06‰). Jednakże średnie arytmetyczne różnią się o 0,76‰, co wyklucza możliwość stosowania badanej metody do oznaczania składu izotopowego tlenu w węglanach posiadających w swoim składzie rozproszoną substancję organiczną (zawierającą tlen).

Tablica 3. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ sześciokrotnego badania węglanu wapnia cz.d.a. [‰ vs. PDB]

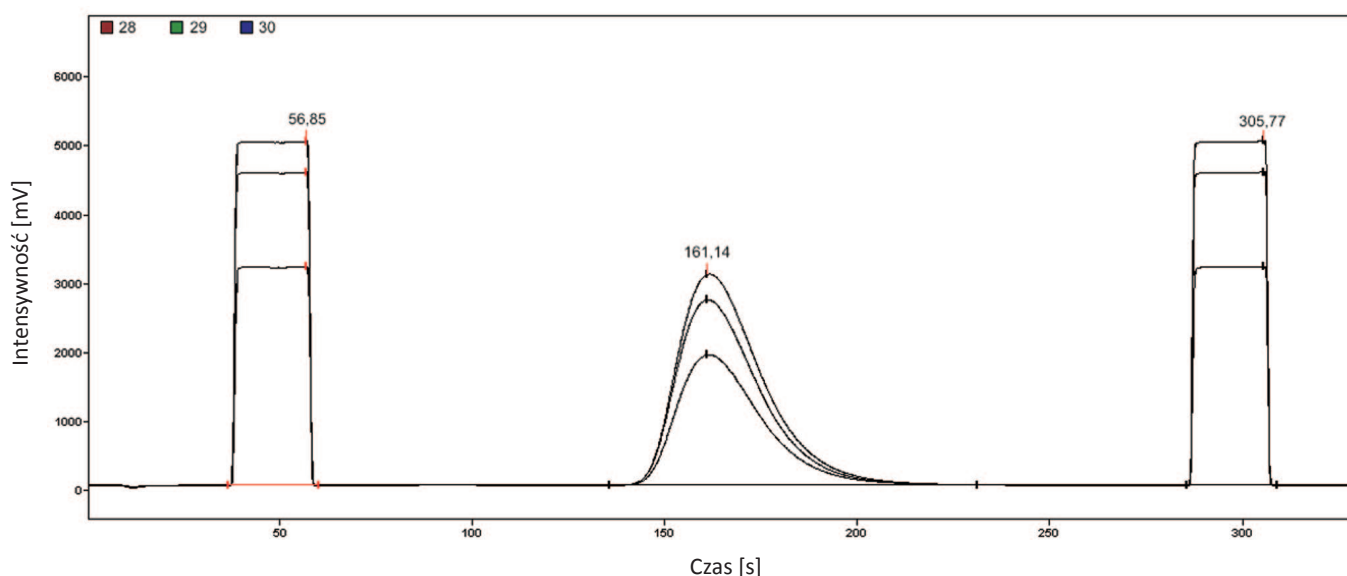
Wartość oznaczona	-5,29	-5,97	-5,38	-5,65	-5,81	-5,76
-------------------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

Tablica 4. Wartości $\delta^{18}\text{O}$ sześciokrotnego badania węglanu wapnia cz.d.a. z dodatkiem kerogenu [‰ vs. PDB]

Wartość oznaczona	-5,21	-4,88	-4,79	-4,3	-5,05	-5,06
-------------------	-------	-------	-------	------	-------	-------

Tablica 5. Wartości statystyczne sześciokrotnego badania $\delta^{18}\text{O}$ węglanu wapnia cz.d.a. oraz węglanu wapnia cz.d.a. z dodatkiem kerogenu (1,4% wag.) [‰ vs. PDB]

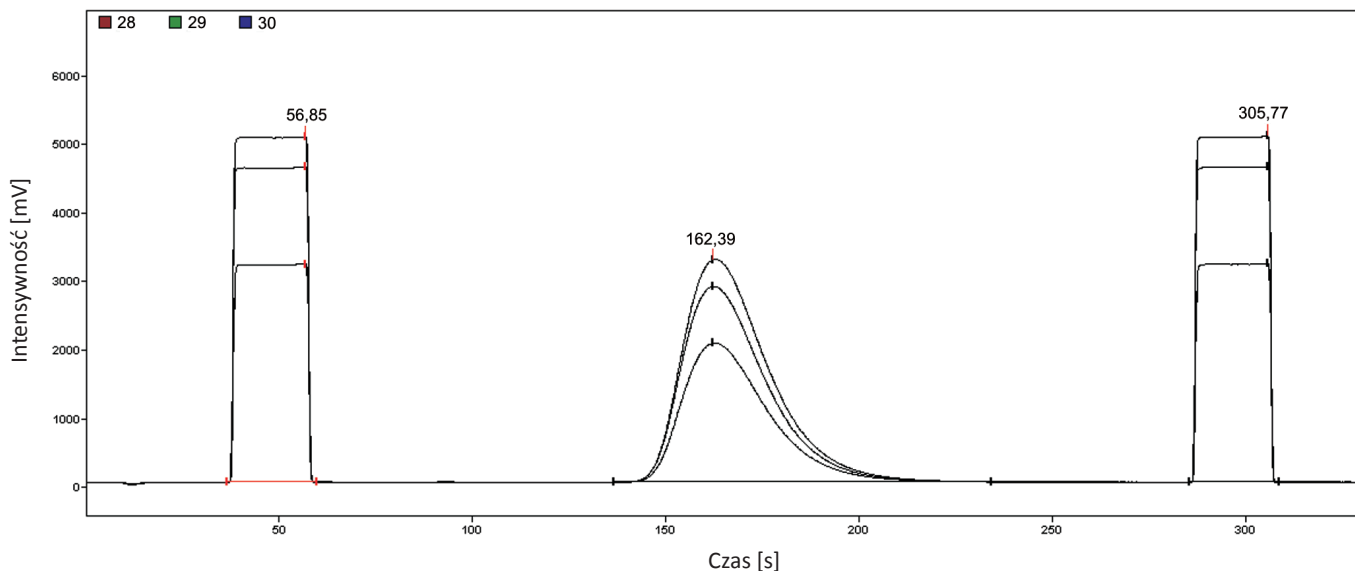
	Średnia arytmetyczna	Odchylenie standardowe	Względne odchylenie standardowe
CaCO_3	-5,64‰	0,26‰	-4,64%
CaCO_3 + kerogen (1,4% wag.)	-4,88‰	0,32‰	-6,57%



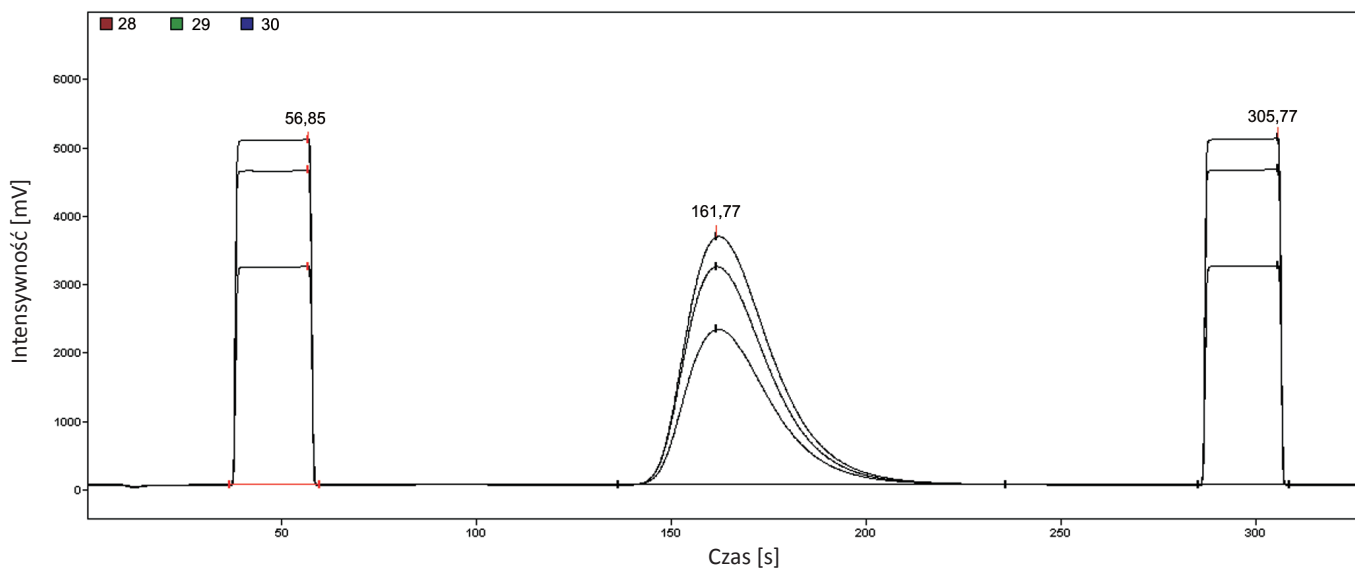
Rys. 1. Przykładowy chromatogram wzorca NBS-18 (kalcyt)

Piki dwutlenku węgla z dekompozycji kalcytu dla wzorca NBS-18, węglanu wapnia cz.d.a. oraz węglanu wapnia cz.d.a. z dodatkiem substancji organicznej (kerogen) mają ten sam czas retencji. We wszystkich przypadkach pik jest strzelisty i symetryczny, nie widać zaburzeń linii bazowej (rysunki 1÷3). Świadczy to o skutecznym termicznym roz-

kładzie węglanu wapnia. Niemniej jednak dodatek substancji organicznej nie powoduje zmiany wyglądu piku. Dodatkowo dolomit lub syderyt obecny w próbce będzie interferował z kalcytem, dając zaburzony wynik oznaczenia składu izotopowego tlenu. W związku z tym metoda jest nieselektywna i niespecyficzna.



Rys. 2. Przykładowy chromatogram próbki węglanu wapnia cz.d.a.



Rys. 3. Przykładowy chromatogram próbki węglanu wapnia z dodatkiem kerogenu

Wnioski

Termiczny rozkład kalcytu bez dostępu tlenu (w temperaturze 1450°C) jest skuteczną metodą analizy składu izotopowego tlenu. $\delta^{18}\text{O}$ w węglanach może być analizowana za pośrednictwem EA-IRMS, ale muszą być spełnione odpowiednie warunki:

- próbki węglanu powinny być czyste (bez dodatku substancji organicznej),
- na próbkę węglanu musi się składać wyłącznie kalcyt (bez udziału innych minerałów, takich jak dolomit i syderyt).

Prosimy cytować jako: Nafta-Gaz 2013, nr 9, s. 659–663

Artykuł powstał na podstawie pracy statutowej na zlecenie Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego, numer archiwalny: DK-4100-45/12, zlecenie wewnętrzne INiG: 45/SG/2012.

Literatura

- [1] Andel van T.: *Nowe spojrzenie na starą planetę*. Wydawnictwo Naukowe PWN, 2010, wyd. I, s. 131–163.
- [2] Groot P.: *Handbook of stable isotope analytical techniques*. Elsevier B.V., 2009, ed. I, pp. 273–322.
- [3] Hoefs J.: *Stable Isotope Geochemistry*. Springer-Verlag, 2004.
- [4] Jakubowska M.: *Walidacja metod analitycznych*. Prezentacja Katedry Chemii Analitycznej, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza.
- [5] Kania M., Janiga M.: *Elementy walidacji metody analitycznej oznaczania w mieszaninie gazowej związków węglowodorowych oraz N₂, O₂, CO i CO₂ za pomocą dwukanałowego, zaworowego chromatografu gazowego AGILENT 7890A*. Nafta-Gaz 2011, nr 11, s. 817–824.
- [6] Kozak M.: *Elementy walidacji metody oznaczania sodu techniką płomieniowej atomowej spektrometrii absorpcyjnej, zgodnie z normą PN-EN 241:2007*. Nafta-Gaz 2010, nr 2, s. 128–136.
- [7] Magnusson B., Naykki T., Hovind H., Krysell M.: *Podręcznik obliczania niepewności pomiaru w laboratoriach środowiskowych*. Wydawnictwo POLLAB, 2008.
- [8] McCrea J.: *On the isotopic chemistry of carbonates and a paleotemperature scale*. Journal of Chemical Physics 1950, no. 18, pp. 849–857.
- [9] Michalski R., Mytych J.: *Akredytacja laboratoriów badawczych według normy PN-EN ISO/IEC 17025*. Wydawnictwo Elamed, 2008.
- [10] Polański A.: *Izotopy w geologii*. Wydawnictwo Geologiczne, 1979, wyd. I, s. 22–89.
- [11] Sharp Z.: *Principles of stable isotope geochemistry*. Pearson Prentice Hall, 2007, ed. I, pp. 120–148.



Mgr inż. Marek JANIGA
Asystent w Zakładzie Geologii i Geochemii.
Instytut Nafty i Gazu
ul. Lubicz 25A
31-503 Kraków
E-mail: janiga@inig.pl

ZAKŁAD GEOLOGII I GEOCHEMII

Zakres działania:

- analiza systemów naftowych (badania skał macierzystych, modelowanie generacji, ekspulsji i migracji węglowodorów, analiza dróg migracji, analiza parametrów zbiornikowych pułapek złożowych);
- badania prospekcyjne (trendy przestrzennego rozwoju parametrów zbiornikowych i filtracyjnych, analiza macierzystości, ranking stref zbiornikowych);
- konstrukcja statycznych modeli geologiczno-złożowych 3D;
- analiza procesów diagenetycznych i ich wpływu na parametry zbiornikowe skał;
- genetyczna korelacja płynów złożowych ze skałami macierzystymi;
- obliczanie zasobów złóż węglowodorów z analizą niepewności;
- modele przepływu płynów złożowych w skałach zbiornikowych;
- badania ekshalacji gazu;
- badania złóż typu *tight/shale gas*;
- specjalistyczne analizy: przestrzeni porowej, petrograficzne, geochemiczne RSO, płynów złożowych, biomarkerów, chromatograficzne, GC/MS oraz GC/MS/MS;
- interpretacja danych geofizyki wiertniczej.

Kierownik: dr inż. Grzegorz Leśniak

Adres: ul. Lubicz 25A, 31-503 Kraków

Telefon: 12 421-00-33 w. 262

Faks: 12 430-38-85

E-mail: grzegorz.lesniak@inig.pl