

Wydawca:

CREATIVETIME

Materiały Konferencyjne

WPŁYW MŁODYCH NAUKOWCÓW NA OSIĄGNIĘCIA POLSKIEJ NAUKI

WPŁYW MŁODYCH NAUKOWCÓW NA OSIĄGNIĘCIA POLSKIEJ NAUKI - V EDYCJA

doktorant.com.pl

Poznań

30.11.2013

-nauki inżynieryjne
1.12.2013
-nauki przyrodnicze

Wrocław

14.12.2013

-nauki przyrodnicze
15.12.2013
-nauki inżynieryjne

Kraków

11.01.2014

-nauki przyrodnicze
-nauki inżynieryjne
-nauki humanistyczne
i społeczno-ekonomiczne

Zakopane

23.11.2013

Metodologia badań
-nauki inżynieryjne i przyrodnicze



Materialy Konferencji Młodych Naukowców nt.:
WPLYW MŁODYCH NAUKOWCÓW NA OSIĄGNIĘCIA POLSKIEJ NAUKI
- V Edycja –
Zakopane 23.11.2013, Poznań 30.11.2013 i 1.12.2013, Wrocław 14 i 15.12.2013
oraz Kraków 11.01.2014

Wpływ Młodych Naukowców na Osiągnięcia Polskiej Nauki (7)

Nauki przyrodnicze
(chemia, fizyka)

Wydawca: CREATIVETIME

Kraków 2014

WYKORZYSTANIE IZOTOPOWEJ SPEKTROMETRII MAS DO REKONSTRUKCJI ZMIAN TEMPERATURY – IRMS+MULTIFLOW SYSTEM

Alicja Gabryś, Natalia Piotrowska

Politechnika Śląska, Instytut Fizyki-CND,
Zakład Zastosowań Radioizotopów
Opiekun naukowy: Prof. dr hab. inż. Andrzej Bluszczyk

Streszczenie: W Laboratorium Spektrometrii Mas w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów na Politechnice Śląskiej realizowane są pomiary $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^{13}\text{C}$ mające na celu zbadanie zmian klimatu jakie zaszły w okresie ostatniego 1000 lat na obszarze północnej Polski.

Stosunki izotopowe tlenu i węgla wyznaczone są w próbkach osadu i wody jeziora Żabińskiego (1000 lat) oraz w próbkach pobranych z 50 polskich jezior leżących wzdłuż gradientu temperatury (zachód-wschód). Pomiary wykonywane są za pomocą jonowego spektrometru masowego połączonego z przystawką Multiflow, w której odbywa się preparatyka chemiczna próbek.

Słowa kluczowe: klimat, spektrometria, delta izotopowa

1. Wstęp

Badania opisane w poniższym artykule mają na celu zrekonstruowanie zmian temperatury jakie zaszły w okresie ostatniego 1000 lat na obszarze północnej Polski. Wyniki nie mają jedynie ukazać jak rozwijał się klimat Polski w przeszłości ale mają stanowić podstawę do stworzenia modelu pozwalającego na prognozowanie zmian klimatu w przyszłości. Prace nad „powiązaniem przyszłości z przeszłością” prowadzone są w ramach projektu CLIMPOL, którego temat brzmi „Klimat północnej Polski w ostatnim 1000 lat: Powiązanie przyszłości z przeszłością”. Projekt ten realizowany jest w ramach współpracy polsko-szwajcarskiej i uczestniczą w nim naukowcy z szeregu uczelni, badając różnorakie wyznaczniki zmian klimatycznych, dzięki którym możliwe będzie stworzenie obiektywnego modelu zmian klimatu.

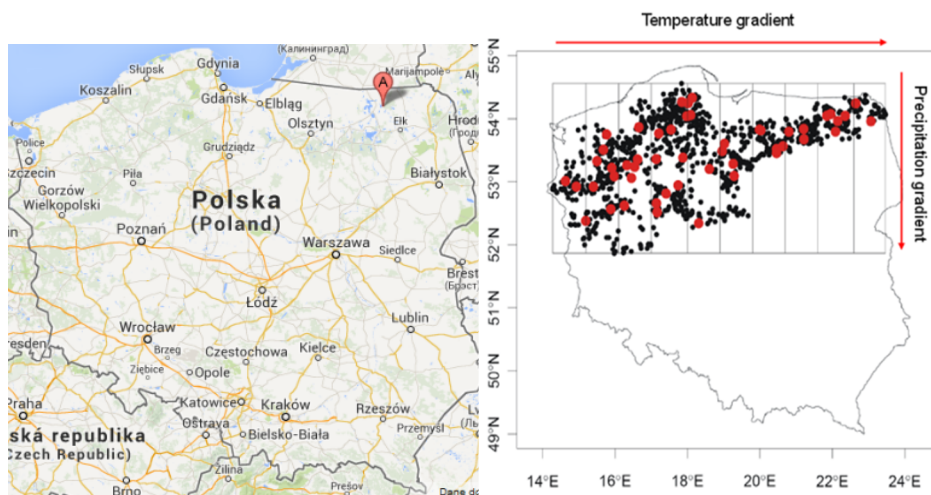
W Zakładzie Zastosowań Radioizotopów, Instytutu Fizyki-CND Politechniki Śląskiej, przy użyciu izotopowej spektrometrii mas, wykonywane są pomiary składu izotopów stabilnych węgla i tlenu, który zależy od czynników klimatycznych, takich jak temperatura i opady atmosferyczne oraz zmian środowiskowych.

2. Materiał i metody

Pomiary składu izotopów stabilnych wykonywane są w osadzie pochodzącym z jeziora Żabińskiego (1000 lat) [ryc.1.], próbkach wody pobranej z 50 polskich jezior leżących wzdłuż gradientu klimatycznego (zachód-wschód) [ryc.2.] oraz w próbkach osadów zgromadzonych w pułapkach sedymentacyjnych umieszczonych w tychże jeziorach. Osady jeziorne są jednymi z najcenniejszych archiwów paleoklimatycznych. W nauce wykorzystywane są nie tylko do badań izotopowych ale również fizycznych, biologicznych i geochemicznych [Róžański K., Klisch M. i in. 2010]. O procesach i czynnikach mających wpływ na skład chemiczny osadów jeziornych można przeczytać

w pracy [Borówka R. 2007]. Zmiany klimatu odzwierciedlone są w zmianach koncentracji izotopów stabilnych w poszczególnych sferach Ziemi.

Cechą charakterystyczną jeziora Żabińskiego jest wyraźna roczna laminacja osadu, dzięki czemu możliwe jest podzielenie rdzenia osadów na fragmenty odpowiadające poszczególnym latom i wykonanie analiz z roczną rozdzielczością.



Ryc. 1. Mapa obrazująca usytuowanie jeziora Żabińskiego 54°07'54.5'' N; 21°59'01.1'' E.

Ryc. 2 Mapa 50 jezior usytuowanych wzdłuż gradientu temperatury. <http://www.climpol.ug.edu.pl>

Za pomocą izotopowej spektrometrii mas możliwy jest pomiar składu izotopowego pierwiastków, który według konwencji podaje się poprzez wartość tzw. delty izotopowej. Jest ona miarą różnicy, wyrażoną w ‰, pomiędzy stosunkiem izotopów w próbce (R_{sample}) a ich stosunkiem w standardzie ($R_{standard}$) [Debajyoti P., Skrzypek G. 2007] i opisana jest równaniem:

$$\delta(sample) = \left(\frac{R_{sample}}{R_{standard}} - 1 \right) \times 1000 \text{ ‰},$$

gdzie R wyrażone jest jako $\frac{^{13}\text{C}}{^{12}\text{C}}$ dla węgla i $\frac{^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}}$ dla tlenu. Wartość wyznaczonej delty przeliczana jest względem delty izotopowej gazu o znanym składzie.

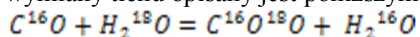
Izotopowa spektrometria mas (IRMS, ang. Isotope Ratio Mass Spectrometry) polega na uzyskaniu z próbki wiązki jonów, rozseparowaniu poszczególnych jonów w zależności od ich masy, a następnie zmierzeniu natężenia prądów jonowych odpowiednich mas. Sercem spektrometru masowego jest elektromagnes, stanowiący źródło stałego pola magnetycznego. W polu tym, na umieszczone w nim jony, działa siła Lorentza, która powoduje zakrzywienie toru ruchu cząstek. Promień krzywizny toru ruchu jonów zależy od masy jonu – m , jego prędkości – v , ładunku jonu – q oraz indukcji pola magnetycznego – B :

$$r_m = \frac{mv}{qB}.$$

Preparatyka chemiczna próbek w Laboratorium Spektrometrii Mas, w Zakładzie Zastosowań Radioizotopów na Politechnice Śląskiej odbywa się z wykorzystaniem systemu Multiflow. Urządzenie to wyposażone jest w automatyczny podajnik próbek (Gilson autosampler). Element ten połączony jest ze spektrometrem masowym, dzięki czemu proces pomiarowy odbywa się bez konieczności kontaktu z próbką.

Preparatyka chemiczna osadu jeziornego polega na ekstrakcji węgla i tlenu w postaci dwutlenku węgla poprzez rozłożenie węglanu zawartego w próbce przy użyciu 103% kwasu ortofosforowego. Wysokie stężenie kwasu jest konieczne by wyeliminować wymianę izotopową tlenu w CO_2 z tlenem, który mógłby pochodzić z wody zawartej w kwasie.

Cechą charakterystyczną systemu Multiflow jest fakt, że analiza składu izotopowego tlenu w wodzie jest wykonywana w CO_2 będącym w równowadze termodynamicznej z próbką. Tlen ^{18}O zawarty w próbkach wody ulega wymianie izotopowej z tlenem ^{16}O zawartym w dwutlenku węgla, wprowadzonym uprzednio do fiolek próbek. Proces wymiany tlenu opisany jest poniższym równaniem:



Istotną rolę w procesie ustalania się równowagi izotopowej odgrywa temperatura, wobec czego tak, w której umieszczone są fioleki z próbkami, wyposażona jest w układ zapewniający jej grzanie do wybranej, zadanej przez użytkownika, temperatury. Temperatura w jakiej preparowane są próbki uwzględniana jest przy analizie wyników, poprzez wprowadzenie odpowiedniej korekty.

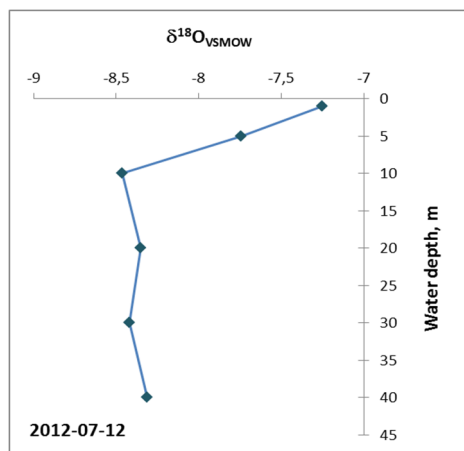
3. Wyniki

Rezultatem pomiarów i odpowiednich obliczeń są wartości delt izotopowych, wyrażone w ‰. Wyniki te wymagają normowania do międzynarodowej skali: VPDB (dla węglanów, skrót od nazwy standardu *Vienna Pee Dee Belemnite*) lub SMOW (dla wody, skrót od *Standard Mean Ocean Water*). Normowanie wykonuje się przeliczając wyniki względem próbek wzorcowych o znanym składzie izotopowym.

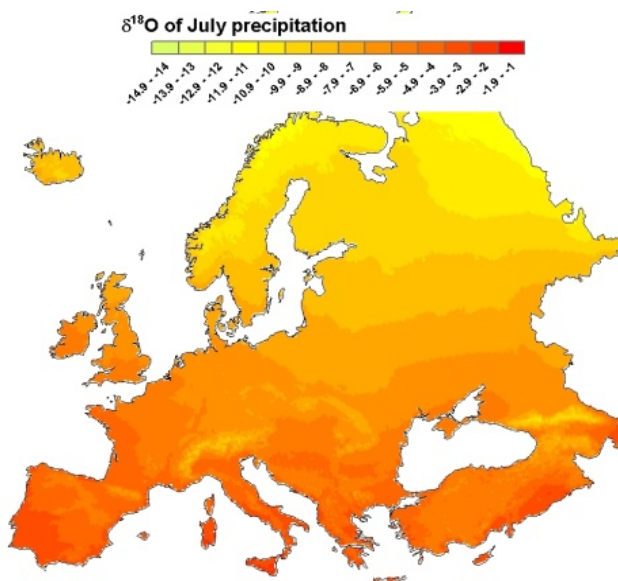
Poniżej przedstawione zostały wyniki pomiaru $\delta^{18}\text{O}$ [ryc. 3.] w próbkach wody pobranej z jeziora Żabińskiego w lipcu 2012 r. z głębokości 0; 5; 10; 30 i 40 m. Dzięki tego typu pomiarom uzyskujemy informację o zmienności delty izotopowej tlenu z głębokością.

Znając wartości $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie jeziornej można pokusić się o sprawdzenie, czy odzwierciedla ona skład izotopowy tlenu w opadach atmosferycznych.

Analizując mapę $\delta^{18}\text{O}$ w lipcowych opadach atmosferycznych dla obszaru Europy [ryc. 4.], można zauważyć, że skład izotopowy tlenu dla obszaru Polski zmienia się w przedziale: -7.9 ÷ -7.0 ‰. Biorąc pod uwagę powyższe wyniki widać, że dla głębokości 0-5 m skład izotopowy tlenu w opadzie lipcowym jest odzwierciedlony w wodzie z jeziora Żabińskiego.



Ryc. 3. Profil głębokościowy zmian $\delta^{18}\text{O}$ w wodzie pobranej z jeziora Żabińskiego 12.07.2012.



Ryc. 4. Wartość $\delta^{18}\text{O}$ w opadach atmosferycznych zanotowanych w lipcu 2012 na obszarze Europy. waterisotopes.org

4. Dyskusja i wnioski

Przy użyciu izotopowej spektrometrii mas możliwy jest pomiar delt izotopowych pierwiastków, których koncentracja w poszczególnych sferach Ziemi zależy w dużej mierze od zmian klimatu.

Skład izotopu tlenu w wodach jeziornych zależy od temperatury, która wpływa na proces parowania oraz od opadów dostarczających do wody tlen atmosferyczny. Nie jest to jednak prosta zależność, gdyż w dużej mierze opady i temperatura są ze sobą powiązane więc przy rekonstrukcji zmian klimatu należy uwzględnić funkcję zależną od obydwu parametrów.

Pomiar zmienności $\delta^{18}\text{O}$ w funkcji głębokości w wodzie pobranej z Jeziora Żabińskiego w lipcu 2012r pokazał, że delta tlenu w wodzie dla głębokości od 0-5m odpowiada delcie tlenu w opadzie atmosferycznym. W celu potwierdzenia tej zależności w ramach projektu CLIMPOL prowadzone są pomiary próbek wody pobranej w innych miesiącach. Pobierane są również próbki opadów atmosferycznych w celu uzyskania informacji o składzie izotopowym tlenu w bezpośrednim otoczeniu jeziora Żabińskiego.

5. Literatura

Debajyoti P., Skrzypek G. 2007. Assessment of carbonate-phosphoric acid analytical technique performed using GasBench II in continuous flow isotope ratio mass spectrometry. *International Journal of Mass Spectrometry* 262: 180-186.

Różański K., Klisch M., iinni. 2010. Oxygen-isotope geothermometers in lacustrine sediments: New insights through combined $\delta^{18}\text{O}$ analyses of aquatic cellulose, authigenic calcite and biogenic silica in Lake Gościąg, central Poland. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 74: 180-186.

Borówka R. 2007. Geochemiczne badania osadów jeziornych strefy umiarkowanej. *Stud. Lim. Et Tel* : 33-42.

Adres do korespondencji: Alicja.Gabrys@polsl.pl