



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

Τεχνική αναφορά μεθοδολογίας επεξεργασίας δειγμάτων σταθερών ισοτόπων, ολικού οργανικού άνθρακα και πετρελαϊκού δυναμικού

1. Αναλύσεις σταθερών ισοτόπων

1.1 Αναλύσεις ισοτόπων άνθρακα και οξυγόνου

Τα κονιοποιημένα δείγματα αναλύθηκαν για την ισοτοπική τους σύσταση σε $\delta^{13}\text{C}$ και $\delta^{18}\text{O}$ σε φασματογράφο μάζας Finnigan Delta E. Στο όργανο τα κονιοποιημένα δείγματα αντιδρούν με άνυδρο ορθοφωσφορικό οξύ στους $50\text{ }^\circ\text{C}$ για την εξαγωγή (extraction) του CO_2 . Οι ισοτοπικές τιμές του οξυγόνου και του άνθρακα εκφράζονται σε ποσοστό επί τις χιλίους, σύμφωνα με τη διεθνή αναφορά V-PDB. Η επαναληψιμότητα των standards είναι συνήθως καλύτερη από 0,1% για το $\delta^{18}\text{O}$ και 0.05% για τα $\delta^{13}\text{C}$.

Το σύμβολο του δ , με βάση το στάνταρ PDB (Pee Dee Formation, Belemnite), υπολογίζεται με βάση την παρακάτω φόρμουλα:

$$\delta X = \frac{R_x(\text{δείγμα}) - R_x(\text{στάνταρ})}{R_x(\text{στάνταρ})} \times 1000 = \frac{R_x(\text{δείγμα})}{R_x(\text{στάνταρ})} \times 1000(\text{‰})$$

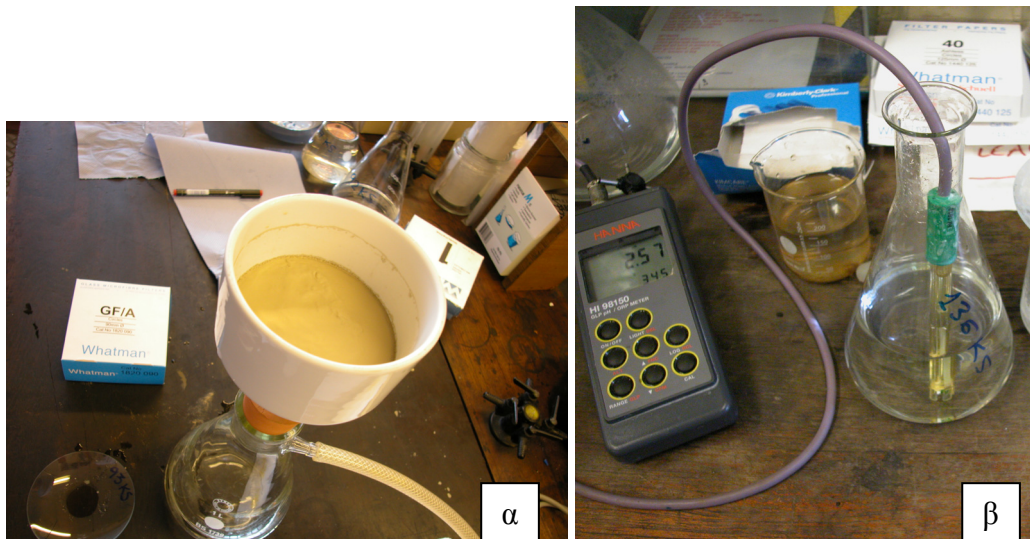
όπου $R_x = (^{13}\text{C}/^{12}\text{C}), (^{18}\text{O}/^{16}\text{O})$

συνεπώς:

$$\delta^{18}\text{O} = \frac{\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}(\text{δείγμα})}{\delta^{18}\text{O}/\delta^{16}\text{O}(\text{στάνταρ})} \times 1000(\text{‰})$$

1.2 Αναλύσεις ισοτόπων του θείου $\delta^{34}\text{S}$ και του οξυγόνου $\delta^{18}\text{O}$ στο CAS καθώς και ποσότητα του CAS

Σε ποσότητα ίση με περίπου 50 gr κονιοποιημένου δείγματος προστίθεται διάλυμα υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl) 5% σε περίσσεια. Τα δείγματα παραμένουν στο διάλυμα αυτό για περισσότερο από 24 ώρες και στη συνέχεια φιλτράρονται με glass fibre φίλτρα σε αντλία πίεσης (Εικόνα 1α). Τα φίλτρα με το ίζημα τοποθετούνται στο φούρνο για να στεγνώσουν, ενώ στο υγρό διάλυμα του υποχλωριώδους νατρίου γίνεται καθίζηση του BaSO_4 . Για όλα τα γυαλικά που χρησιμοποιούνται για τις παρακάτω διαδικασίες πριν τη χρήση τους ακολουθείται η διαδικασία της παλαιώσης. Κατά τη διαδικασία αυτή τα γυαλικά είτε πλένονται με βασιλικό νερό (Aqua Regia, περίπου 1: 3 αναλογία νιτρικού με υδροχλωρικού οξέως), είτε αφήνονται για τουλάχιστον μισή ώρα σε «μπάνιο οξέως» (περίπου 30% HCl).



Εικόνα 1. Βήματα της αναλυτικής διαδικασίας για τον υπολογισμό του CAS

Η καθίζηση του BaSO_4 γίνεται με τον ακόλουθο τρόπο. Στο υγρό διάλυμα ρυθμίζεται το pH στο 2.5-3 με διάλυμα HCl 30% (Εικόνα 1β) και στη συνέχεια τοποθετείται σε θερμή πλάκα έως ότου ζεσταθεί (Εικόνα 2α). Μόλις ανέβει η θερμοκρασία προστίθεται διάλυμα 10 % BaCl_2 (wt/vol) σε αναλογία 10% από την ποσότητα του διαλύματος (δηλαδή για 200 ml διαλύματος, προστίθενται 20 ml διαλύματος χλωριούχου βαρίου) και τα διαλύματα παραμένουν στη θερμαινόμενη πλάκα για 1 ακόμα ώρα. Μετά το πέρας της μιας ώρας, η θερμαινόμενη πλάκα σβήνει και τα διαλύματα αφήνονται για περίπου 8 ώρες. Την επόμενη μέρα το BaSO_4 φιλτράρεται με φίλτρα 0,45 μm . Τα φίλτρα ζυγίζονται πριν και μετά το φιλτράρισμα ώστε να υπολογιστεί η ποσότητα του BaSO_4 που υπάρχει στο διάλυμα.

Για τον υπολογισμό του CAS (Carbonate Associated Sulphate) και των ισοτόπων αυτού ακολουθείται η παρακάτω διαδικασία. Σε αναερόβιες συνθήκες προστίθεται διάλυμα HCl 50%, στα φίλτρα με το ίζημα, έως ότου να σταματήσει η αντίδραση, για να απελευθερωθεί το CAS από τον κρύσταλλο του ασβεστίτη (calcite) χωρίς να οξειδωθεί κάποιο από τα τυχόν εναπομείναντα θειώδη ορυκτά (Εικόνα 2β). Το διάλυμα φιλτράρεται με φίλτρα Whatman 40. Τα διαλύματα μόλις έρθουν σε επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα, φιλτράρονται άμεσα μέσα από διαμέτρου 47 mm 0,45 μm φίλτρα. Το pH του διαλύματος ρυθμίζεται με διάλυμα συμπυκνωμένης αμμωνίας σε >10 και τα διαλύματα αφήνονται σε αναδευόμενες πλάκες για τουλάχιστον 24 ώρες (Εικόνα 3α). Σκοπός της διατήρησης του pH πάνω από 10 είναι να οξειδωθούν όλα τα μέταλλα και να κατακαθίσουν στο διάλυμα. Μετά τις 24 ώρες διαχωρίζονται τα μέταλλα από το υπόλοιπο διάλυμα, μέσω φίλτρων 40 Whatman (Εικόνα 3β). Στο διάλυμα γίνεται η καθίζηση του



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



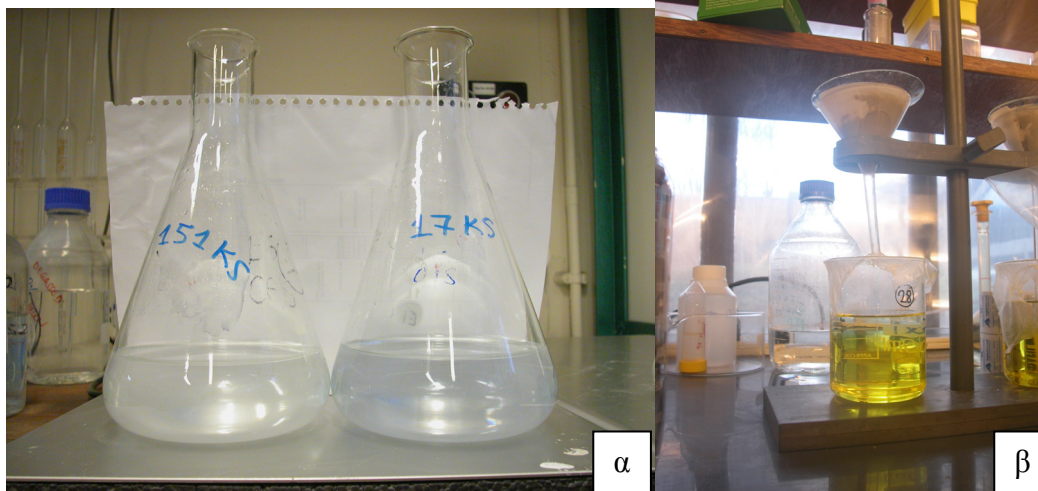
ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης

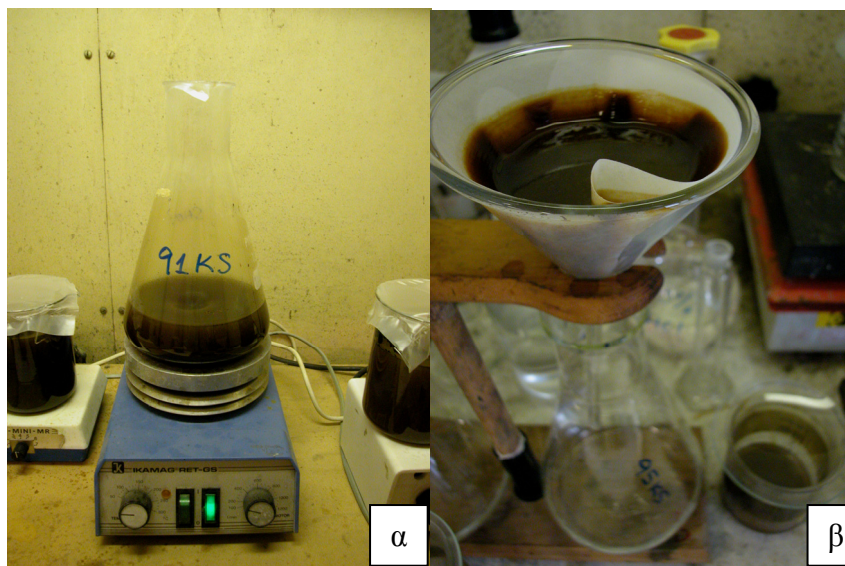


ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

BaSO_4 όπως περιγράφηκε και παραπάνω. Η ποσότητα του BaSO_4 που ζυγίζεται αποτελεί την ποσότητα του CAS του δείγματος και οι περαιτέρω αναλύσεις γίνονται με αυτό.



Εικόνα 2. Βήματα της αναλυτικής διαδικασίας για τον υπολογισμό του CAS



Εικόνα 3. Βήματα της αναλυτικής διαδικασίας για τον υπολογισμό του CAS

1.3 Ισότοπα $\delta^{34}\text{S}_{\text{CAS}}$

Για την μέτρηση των ισοτόπων του θείου ζυγίζεται ποσότητα 0,150 έως 0,240 mg BaSO_4 από το κάθε δείγμα. Για τα στάνταρ η ποσότητα που ζυγίζεται είναι 0,050



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

έως 0,100 mg. Χρησιμοποιούνται δύο διαφορετικά στάνταρ για αυτήν την ανάλυση, το SWS 3A και το CP1.

Τα δείγματα και τα στάνταρ τοποθετούνται στο μηχάνημα όπου θερμαίνονται στους 1200°C παρουσία οξυγόνου και μετατρέπονται σε SO₂. Η περίσσεια ποσότητα του οξυγόνου αφαιρείται με την αντίδραση ζεστού χαλκού στους 650°C. Το μη καθαρό SO₂ αφαιρείται με αέρια στρωματογραφική στήλη. Αέριο Ήλιο (He) χρησιμοποιείται σαν μεταφορικό αέριο. Στο δείγμα SO₂ το ³⁴S/³²S προκύπτει από τα σήματα των μαζών τους 64 και 66 αντίστοιχα, συγκρινόμενα με τα σήματα του αντίστοιχου σήματος του αερίου αναφοράς. Η βαθμονόμηση αυτών των αναλογιών σε σχέση με τα διεθνή στάνταρ σε τιμές δ έγινε σε σχέση με την κλίμακα Vienna-Canyon Diablo Troilite (V-CDT). Η ακρίβεια της ανάλυσης υπολογίζεται σε 0,3 % ή και καλύτερη.

1.4 Ισότοπα δ¹⁸O_{CAS}

Η σύσταση του δ¹⁸O_{CAS} υπολογίζεται από την ποσότητα του CO₂ που παράγεται από την μίξη περίπου 6 mg από το δείγμα με περίπου 13 mg γραφίτη και θέρμανση αυτών σε πλατινένια foils σταδιακά μέχρι τους 1100°C. Το μονοξείδιο του άνθρακα μετατρέπεται σε διοξείδιο από την εφαρμογή υψηλής τάσης μέσω πλατινένιων ηλεκτροδίων. Νερό και άλλες μη καθαρές μορφές αερίου απομακρύνονται με την ψύξη υγρού αζώτου. Η αναλογία ¹⁸O/¹⁶O μετράται στο αέριο CO₂ χρησιμοποιώντας φασματογράφο μάζας VG SIRA 10 dual inlet, 90° magnetic sector source. Τα αποτελέσματα διορθώνονται, ώστε οι τιμές να είναι σύμφωνες τις Vienna Standard Mean Ocean Water (V-SMOW), με βάση την παρακάτω εξίσωση:

$$\delta^{18}\text{O}_{\text{δείγμα}} (\%) = 1000 \times \frac{R_{\text{δείγμα}} - R_{\text{στάνταρ}}}{R_{\text{στάνταρ}}}$$

όπου R είναι η αναλογία ¹⁸O/¹⁶O του δείγματος ή του στάνταρ. Το στάνταρ που χρησιμοποιήθηκε είναι ένα εσωτερικό δείγμα, το οποίο βαθμονομήθηκε χρησιμοποιώντας το παγκόσμιο στάνταρ NBS-127. Η αναλυτική ακρίβεια της ανάλυσης είναι ± 0,4%.

2. Αναλύσεις ολικού οργανικού άνθρακα και πετρελαϊκού δυναμικού

Με την Rock Eval είναι δυνατός ο υπολογισμός ολικού οργανικού άνθρακα (Total Organic Carbon, TOC) και του οργανικού περιεχομένου σε υδρογονάνθρακες (S1), πυρολυμένα οργανικά (S2), περιεχόμενο οξυγόνου (S3) και σε char που μένει μετά την πυρόλυση (S4). Οι τιμές S1, S2, S3 και S4 αντιπροσωπεύουν τον τύπο και το περιεχόμενο του οργανικού υλικού καθώς και τον χρόνο και τη θερμοκρασία που έχει υποστεί στο υπέδαφος.

Ποσότητα ~100mg από τα κονιοποιημένα δείγματα αναλύονται σε ένα σύστημα RE II-TOC (Delsi Inc.) συνδεδεμένο με A/D acquisition system, SRI-



Ευρωπαϊκή Ένωση
Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο



ΕΠΙΧΕΙΡΗΣΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ
ΕΚΠΑΙΔΕΥΣΗ ΚΑΙ ΔΙΑ ΒΙΟΥ ΜΑΘΗΣΗ
επένδυση στην κοινωνία της γνώσης
ΥΠΟΥΡΓΕΙΟ ΠΑΙΔΕΙΑΣ ΚΑΙ ΘΡΗΣΚΕΥΜΑΤΩΝ
ΕΙΔΙΚΗ ΥΠΗΡΕΣΙΑ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ

Με τη συγχρηματοδότηση της Ελλάδας και της Ευρωπαϊκής Ένωσης



ΕΣΠΑ
2007-2013
πρόγραμμα για την ανάπτυξη
ΕΥΡΩΠΑΪΚΟ ΚΟΙΝΩΝΙΚΟ ΤΑΜΕΙΟ

302. Μετά από 2 λεπτά όπου τα δείγματα καθαρίζονται με He, θερμαίνονται στους 300°C στα 3 λεπτά. Στη συνέχεια πυρολύονται σε θερμοκρασία μέχρι 600°C, όπου για να φτάσει εκεί η θερμοκρασία αυξάνεται 50°C/min. Η παγίδα του CO₂ λειτουργεί έως τους 390 °C. τα πυρολυμένα δείγματα συνεχίζουν να καίγονται σε φούρνο οξείδωσης στους 600°C. Οι τιμές S1, S2, S3, S4 υπολογίζονται μέσω του λογισμικού PeakSimple 3.29, το οποίο έχει βαθμονομηθεί από στάνταρτ.