

Instytut Fizyki UMCS
Zakład Fizyki Jądrowej
Kierownik: prof. dr Włodzimierz Żuk

Longin GŁADYSZEWSKI

Skład izotopowy potasu i litu w meteorycie „Pułtusk”

Измерение изотопного состава калия, лития и содержания калия
в метеорите „Пултуск”

The Measurements of Isotopic Composition of Potassium and Lithium
and Potassium Content in "Pułtusk" Meteorite

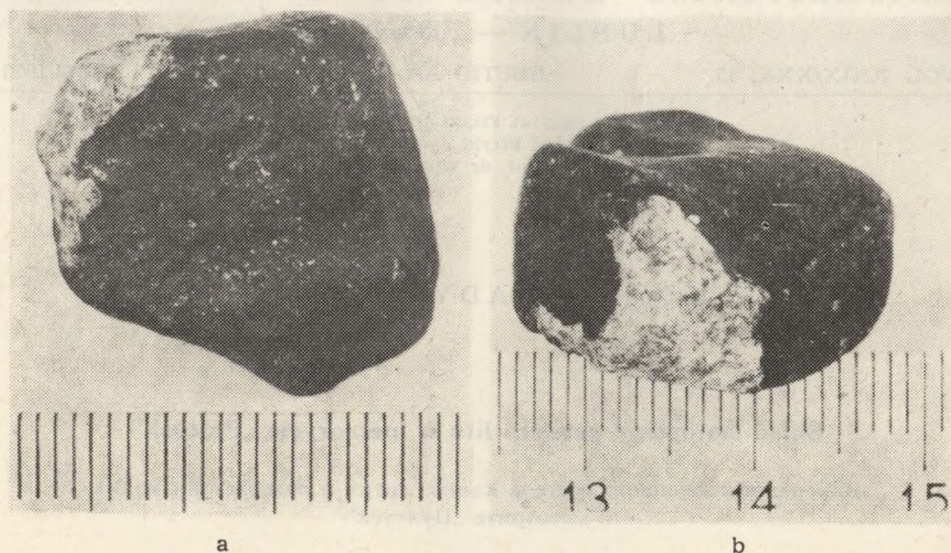
WSTĘP

Spadek meteorytów pułtuskich nastąpił 30 I 1868 r. W deszczu meteorytów spadło na Ziemię kilkadziesiąt tysięcy odłamków, stanowiących właściwie indywidualne, typowe okazy, z charakterystycznym otopieniem warstwy zewnętrznej.

Meteoryty te zaliczane są do grupy zwykłych, kamiennych chondrytów. Pokrzywicki [1] określa je jako „szare, żyłkowate chondryty typu Cga”. Inni meteorytycy [2] zaliczają meteoryty pułtuskie do grupy „chondrytów bronzytowych typu H-5”. Czternastogramowy okaz meteorytu „Pułtusk” pochodzi ze zbiorów Zakładu Nauk Geologicznych Polskiej Akademii Nauk w Warszawie.

Przedmiotem badań był skład izotopowy potasu i litu w meteorycie. Pierwiastki te w skałach ziemskiego pochodzenia wykazują znaczne zróżnicowanie składu izotopowego w wyniku naturalnych procesów geologicznych [3—6]. W meteorytach kamiennych wahania składu izotopowego są mniejsze, co wskazuje na bardziej uproszczoną wymianę izotopową w tych pierwiastkach [7, 8].

Niniejsza praca otwiera cykl komunikatów dotyczących składu izotopowego niektórych pierwiastków w meteorycie „Pułtusk”, dlatego poprzedzona jest obszernym wstępem, zawierającym dane o stosowanej metodzie.



Ryc. 1. Czternastogramowy okaz meteorytu "Pułtusk", pokazany z dwu stron (a—b)

METODA WZORCÓW WEWNĘTRZNYCH

Metoda wzorców wewnętrznych, zwana też metodą rozcieńczania izotopowego, stanowi jedną z najdokładniejszych i najczulszych metod pomiaru zawartości nuklidów w meteorytach. Polega ona na pomiarze zmiany składu izotopowego pierwiastka w badanej próbce w wyniku domieszanania znanej ilości tego samego pierwiastka, ale o zmienionym i znanym składzie izotopowym, tak zwanego „wzorca” [9].

Wprowadźmy oznaczenia:

x — poszukiwana ilość gramów pierwiastka w próbce;

y — ilość gramów dodanego wzorca;

n_1, n_2 — procentowa zawartość izotopu pierwszego i drugiego w próbce naturalnego pochodzenia;

w_1, w_2 — procentowa zawartość odpowiednich izotopów we wzorcu;

m_1, m_2 — procentowa zawartość izotopów w powstałej mieszaninie;

N — masa atomowa pierwiastka o normalnym składzie izotopowym;

W — masa atomowa wzorca;

M_1 — liczba masowa i -tego izotopu.

Podane wielkości wiążą się ze sobą w następujący sposób:

$$\left. \begin{aligned} n_1 \frac{x}{N} + w_1 \frac{y}{W} &= \left(\frac{x}{N} + \frac{y}{W} \right) m_1 \\ n_2 \frac{x}{N} + w_2 \frac{y}{W} &= \left(\frac{x}{N} + \frac{y}{W} \right) m_2 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Z powyższych równań wyliczamy:

$$x = y \cdot \frac{m_1 \cdot w_2 - w_1 \cdot m_2}{n_1 \cdot m_2 - m_1 \cdot n_2} \cdot \frac{N}{W} \quad (2)$$

Ponieważ metodą spektrometru mas określa się stosunki wysokości linii widma masowego, wygodniej jest stosować dalszą postać równania (2):

$$x = y \frac{\frac{m_1}{n_1} - \frac{w_1}{m_1}}{\frac{m_2}{n_2} - \frac{w_2}{m_2}} \cdot \frac{w_2}{n_2} \cdot \frac{N}{W} \quad (3)$$

$$x = y \frac{\frac{m_1}{n_1} - \frac{w_1}{m_1}}{\frac{m_2}{n_2} - \frac{m_1}{m_2}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^k \frac{n_i}{n_2} \cdot M_i}{\sum_{i=1}^k \frac{w_i}{w_2} \cdot M_i} \quad (4)$$

Zalety metody wzorców wewnętrznych są oczywiste. Nie zachodzi konieczność wydzielania badanego pierwiastka z próbki, należy jedynie dokładnie zmieszać znaną ilość wzorca z badaną próbką. Stosunki izotopowe są znane lub mogą być wyznaczone przy pomocy spektrometru mas, a stosunek w_1/w_2 podany jest zwykle przez producenta wzorca.

Czułość metody rozcieńczania izotopowego określa się jako minimalną ilość pierwiastka o naturalnym składzie izotopowym, niezbędną do mierzalnej zmiany składu izotopowego wzorca po zmieszaniu. Zależy ona od czułości samego spektrometru; można ją zwiększyć przez zastosowanie powielaczy elektronowych do pomiaru bardzo słabych prądów jonowych. Czułość ta dla szeregu pierwiastków jest następująca: U : 10^{-13} g, Th : 10^{-11} g, Cs : 10^8 atomów, Xe : $5 \cdot 10^5$ atomów.

Błędy popełnione przy analizie metodą rozcieńczania izotopowego są określone przez błędy pomiaru składu izotopowego mieszaniny. Te ostatnie zależą od wielkości zmiany składu izotopowego po zmieszaniu próbki i wzorca. Istnieje pewna optymalna ilość dodawanego wzorca, kiedy błędy przypadkowe pomiaru są minimalne: zachodzi to wtedy, gdy:

$$\frac{m_1}{m_2} = \sqrt{\frac{w_1 \cdot n_1}{w_2 \cdot n_2}}$$

Trudniejsze do oszacowania są błędy systematyczne wnoszone przez spektrometr. W wyniku działania szeregu czynników następuje w spektrometrze efekt dyskryminacji mas. Można wyliczyć poprawkę na ten efekt, jeśli badamy pierwiastek trzy- lub wieloizotopowy. Metoda prowadząca do

znalezienia tej poprawki nosi nazwę „metody podwójnych wzorców wewnętrznych” [10].

Jeśli badany pierwiastek ma kilka izotopów, można wybrać spośród nich dwie pary izotopów. Wtedy dla tej samej mieszaniny próbki naturalnej i wzorca można napisać równanie (3) w postaci:

$$\frac{\frac{m_1}{m_2} - \frac{w_1}{w_2}}{\frac{n_1}{n_2} - \frac{m_1}{m_2}} = \frac{\frac{m_3}{m_2} - \frac{w_3}{w_2}}{\frac{n_3}{n_2} - \frac{m_3}{m_2}} \quad (5)$$

W rzeczywistości wyznaczamy stosunki izotopowe m_1/m_2 i m_3/m_2 obarczone nieznanym błędem.

Wprowadźmy oznaczenia:

m'_1/m'_2 , m'_3/m'_2 — stosunki zawartości izotopów otrzymane z pomiarów, obarczone błędem;

k_{12} , k_{32} — współczynniki korekcji wprowadzające poprawkę na efekt dyskryminacji mas.

$$\frac{m_1}{m_2} = k_{12} \cdot \frac{m'_1}{m'_2}, \quad \frac{m_3}{m_2} = k_{32} \cdot \frac{m'_3}{m'_2}$$

Wstawiając ostatnie wielkości do równania (5) otrzymamy:

$$\frac{k_{12} \cdot \frac{m'_1}{m'_2} - \frac{w_1}{w_2}}{\frac{n_1}{n_2} - k_{12} \cdot \frac{m'_1}{m'_2}} = \frac{k_{32} \cdot \frac{m'_3}{m'_2} - \frac{w_3}{w_2}}{\frac{n_3}{n_2} - k_{32} \cdot \frac{m'_3}{m'_2}}$$

Jeśli zgrupujemy osobno stosunki izotopowe znane (np. w_1/w_2 , w_3/w_2), zmierzone (np. m'_1/m'_2 , m'_3/m'_2) i przyjęte za stałe w przyrodzie (n_1/n_2 , n_3/n_2), otrzymamy następującą postać równania:

$$k_{12} \cdot \frac{m'_1}{m'_2} + k_{32} \cdot \frac{m'_3}{m'_2} \cdot B = A \quad (6)$$

Wielkości A i B są wyrażone przez znane stosunki izotopowe:

$$A = \frac{\frac{n_1}{n_2} \cdot \frac{w_3}{w_1} - \frac{n_3}{n_2} \cdot \frac{w_1}{w_2}}{\frac{w_3}{w_2} - \frac{n_3}{n_2}} \quad (7)$$

$$B = \frac{\frac{n_1}{n_2} - \frac{w_1}{w_2}}{\frac{w_3}{w_2} - \frac{n_3}{n_2}} \quad (8)$$

Współczynniki korekcji można przedstawić w częściej spotykanej postaci: $k_{12} = 1 - \varepsilon \cdot \Delta M$, $k_{32} = 1 + \varepsilon \cdot \Delta M$.

Podstawiając je do równania (6) otrzymamy:

$$\varepsilon \cdot \Delta M = \frac{A - \left(\frac{m'_3}{m_2} \cdot B + \frac{m'_1}{m_2} \right)}{\frac{m'_3}{m_2} \cdot B - \frac{m'_1}{m_2}} \quad (9)$$

Ostatnie równanie jest podstawowe dla metody podwójnych wzorców wewnętrznych.

Warto podkreślić, że w metodzie tej nie zachodzi konieczność ważenia próbki i wzorca. Współczynnik korekcji ε wylicza się na podstawie znajomości stosunków n_1/n_2 , w_1/w_2 itd., które wchodzi do równania na stałe A i B i na podstawie zmierzonych stosunków m'_1/m'_2 i m'_3/m'_2 w mieszaninie wzorca i próbki.

Popełniane błędy zawarte są zwykle w granicach od 0,5 do 5%. Metoda rozcieńczania izotopowego ze względu na opisane zalety nadaje się szczególnie do badania pierwiastków o małej zawartości w meteorytach.

SKŁAD IZOTOPOWY I ZAWARTOŚĆ POTASU W METEORYCIE "PULTUSK"

Pomiary zostały przeprowadzone przy pomocy spektrometru mas z dziewięćdziesięciostopniowym sektorowym polem magnetycznym, zaopatrzone w dwunitkowe źródło jonów, pracujące na zasadzie jonizacji powierzchniowej. Dodatkowa elektroniczna aparatura pomiarowa [11] umożliwia zwiększenie dokładności pomiarów.

Badaną próbkę pokruszonego meteorytu nie poddawano obróbce chemicznej, lecz zwilżono wodą destylowaną i nanoszono na włókno wolframowe. W czasie wielogodzinnych pomiarów nie stwierdzono zmian składu izotopowego.

Poniżej zestawiono otrzymane stosunki izotopowe. W trzeciej kolumnie tab. 1 umieszczono wartość stosunku izotopowego po wprowadzeniu poprawki na efekt wyróżnienia izotopowego w procesie parowania próbki z włókna [12]:

$$\left(\frac{[39]}{[41]} \right)_0 = \frac{[39]}{[41]} \cdot \alpha_1, \quad \alpha_1 = \sqrt{\frac{39}{41}} = 0,975$$

$$\left(\frac{[41]}{[40]} \right)_0 = \frac{[41]}{[40]} \cdot \alpha_2, \quad \alpha_2 = \sqrt{\frac{41}{40}} = 1,012$$

Tabela 1

Stosunek zawartości izotopów	(bez poprawki)	(z poprawką)	α	Liczba pomiarów
$\frac{[39]}{[41]}$	$13,83 \pm 0,02$	$13,48 \pm 0,02$	0,975	30
$\frac{[41]}{[40]}$	577 ± 9	584 ± 9	1,012	45

W tab. 2 zebrano wyniki pomiarów stosunków izotopowych [39]/[41] i [41]/[40] uzyskane przez różnych autorów dla meteorytów-chondrytów i dla próbek ziemskiego pochodzenia.

Tabela 2

Próbka	$\frac{[39]}{[41]}$	$\frac{[41]}{[40]}$	Autor
Pułtusk (chondryt)	$13,48 \pm 0,02$	584 ± 9	niniejsza praca
Padvarninkajaj (chondryt)	14,38	591	[13]
Mikroclin (Mongolia)	$14,11 \pm 0,04$	—	[4]
Muskowit (Karelska SRR)	$13,98 \pm 0,11$	—	[5]
Sylwin	$13,95 \pm 0,11$	—	[5]

Z powyższego zestawienia wynika, że skład izotopowy potasu w meteorycie „Pułtusk” nie odbiega zbyt od składu izotopowego minerałów pochodzenia ziemskiego.

Pomiary zawartości potasu w meteorycie zostały przeprowadzone metodą rozcieńczania izotopowego z wykorzystaniem wzorca potasowego produkcji ZSRR o następującym składzie izotopowym: [39]=4,2%, [41]=95,8%, [39]/[41]=0,043.

Jeden gram meteorytu starannie zmieszano z 11,12 mg wzorca. Uzyskana mieszanina posiadała skład izotopowy odpowiadający stosunkowi [39]/[41]= $0,116 \pm 0,001$ (średnia z 62 pomiarów).

Do wyliczeń wykorzystano podany uprzednio wzór (3):

$$x = y \frac{\frac{m_1}{m_2} \frac{w_1}{w_2}}{\frac{n_1}{n_2} \frac{m_1}{m_2}} \cdot \frac{w_2}{n_2} \cdot \frac{N}{W}$$

Dane: $y = 11,12$ mg, $m_1/m_2 = 0,116 \pm 0,001$, $w_1/w_2 = 0,043$, $n_1/n_2 = 13,48 \pm 0,02$, $w_2 = 95,8\%$, $n_2 = 6,91\%$, $N = 39,14$, $W = 40,92$.

Z danych tych wynika, że procentowa zawartość potasu w meteorycie „Pułtusk” wynosi $0,081 \pm 0,001\%$. Dane o zawartości potasu w chondrytach zestawiono w tab. 3.

Tabela 3

Meteoryt	% K	Autor
Pułtusk	0,081	niniejsza praca
Leighton D	0,071	[2]
Ochańsk	0,075	[2]
Beardsley	0,107	[2]

SKŁAD IZOTOPOWY LITU W METEORYCIE "PUŁTUSK"

Pomiary składu izotopowego litu zostały wykonane przy pomocy spektrometru mas typu M I 1201 produkcji radzieckiej. Jonizacja następowała w dwunitkowym źródle jonów z jonizatorem wolframowym.

Metoda nanoszenia próbki na włókno źródła jonów była identyczna z metodą stosowaną przy analizie potasu, Rejestracja widma masowego następowała przy pomocy typowego układu: kolektor jonów — elektrometr prądu stałego — samopis.

Stosunek zawartości izotopów litu: [7]/[6] wykazywał w czasie pomiarów powolny wzrost. Pomiarzy tego stosunku trwały 4 godziny i w tym czasie zarejestrowano 77 pełnych widm litu.

Metodą najmniejszych kwadratów, przy pomocy maszyny cyfrowej „Odra” znaleziono interpolację do prostej:

$$\frac{[7]}{[6]} = 0,023 \cdot n + (11,30 \pm 0,12) \quad (10)$$

W równaniu tym wielkość n jest numerem kolejnym pomiaru; takie zastąpienie czasu przez kolejny numer pomiaru było możliwe, ponieważ zapis każdego widma był powtarzany okresowo.

Do uzyskanych wyników wprowadzono poprawkę na efekt wyróżnienia mas w procesie parowania [12]:

$$\left(\frac{[7]}{[6]}\right)_0 = \frac{[7]}{[6]} \cdot a, \quad a = \sqrt{\frac{71}{6}} = 1,08.$$

Problem wielkości współczynnika dyskryminacji a wymaga osobnego zbadania i przedyskutowania, ponieważ wielu autorów [3, 7] uzasadnia w swych pracach konieczność stosowania innych wartości a .

Tabela 4

Próbka	$\frac{[9]}{[7]}$ (bez poprawki)	$\frac{[7]}{[6]}$ (z poprawką)	a	Autor
Pułtusk (chondryt)	$11,30 \pm 0,12$	$12,20 \pm 0,12$	1,08	niniejsza praca
Próbka kontrolna (Li przemysłowy)	$12,26 \pm 0,06$	$13,24 \pm 0,06$	1,08	niniejsza praca (pomiar przed badaniem meteorytu)
Próbka kontrolna (Li przemysłowy)	$12,24 \pm 0,07$	$13,22 \pm 0,07$	1,08	niniejsza praca (pomiar wykonany po badaniu meteorytu)
Saratow (chondryt)	$11,87 \pm 0,06$	$12,46 \pm 0,06$	1,052	[7]
Elenowka (chondryt)	$11,73 \pm 0,13$	$12,32 \pm 0,13$	1,052	[7]
Amazonit (lepidolit)	$10,46 \pm 0,18$	—	—	[3]
Granit (biotyt)	$13,78 \pm 0,19$	—	—	[3]
Oliwin	$11,74 \pm 0,12$	$12,33 \pm 0,12$	1,052	[7]

W tab. 4 zebrane zostały w celach porównawczych wyniki pomiarów stosunku zawartości izotopów litu 6 i 7 w minerałach ziemskich i w chondrytach.

PIŚMIENNICTWO

1. Pokrzywnicki J.: *Meteoryty Polski*. *Studia Geologica Polonica* 15, Warszawa 1964.

2. Rieder R., Wanke H.: *Meteorite Research*. Ed. P. Millman, Dordrecht 1969, 75.
3. Исаков Я. А., Плюснин Г. С., Брандт С. Б.: *Геохимия* 6, 748 (1969).
4. Brandt S. B., Plusnin G. S., Perminov A. V.: 6 Arbeitstagung über Stabile Isotope. *ASTI* 69, 149 (1969).
5. Лебедев Я. В., Прокофьев Л. М., Кирилов А. С., Тарасов А. В.: *Геохимия* 10, 1255 (1966).
6. Schreiner G. D. i in.: *Recent Developments in Mass Spectroscopy*. Kyoto Conference. Ed. K. Ogata, Tokio 1970.
7. Левски Л. К. и др.: *Геохимия* 1, 3 (1969).
8. Bernas R., Gradstein E., Yaniv A.: *Meteorite Research*. Ed. P. Millman, Dordrecht 1969, 123.
9. Webster R. K.: *Advances in Mass Spectrometry*. Ed. Waldron, London 1959, 103.
10. Boelrijk N. A.: *Chemical Geology* 3 (4), 323 (1968).
11. Gładyszewski L.: *Folia Soc. Sci. Lubl., sectio C*, 11, 21, (1971).
12. Żuk W., Gładyszewski L., Zinkiewicz J.: *Ann. Univ. M. Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA* 16, 132 (1961).
13. Voshage H., Hintenberger H.: *Zeitschrift für Naturforschung*, B. 14a, 194 (1959).

РЕЗЮМЕ

При использовании масс-спектрометра был определен изотопный состав калия и лития в метеорите „Пултуск”. Методом изотопного разбавления измерено содержание калия в метеорите. Результаты измерений сопоставлены с данными для других метеоритов.

SUMMARY

The measurements of isotopic composition of potassium and lithium in Pultusk meteorite are presented. Using the isotopic dilution technique we have also determined the content of potassium in the meteorite under investigation. The results are compared with the data obtained by other authors in meteorites of a similar type.

