

Návrh aplikované metodiky

Metodika rozkladu chromitů, chemická separace chromu ze vzorků s malým obsahem Cr (karbonáty) a stanovení jeho izotopových poměrů na multikolektorovém hmotnostním spektrometru MC ICP MS

Projekt TAČR 01021055

Odpovědný řešitel:

Vladislav Chrastný, Juraj Farkaš, Eva Čadková, Martin Novák, Eva Přechová, Jan Čuřík

Předkládá ředitel České geologické služby Zdeněk Venera

Česká geologická služba / Czech Geological Survey

Praha 2014

OBSAH

Abstrakt.....	3
1. Úvod.....	4
2. Srovnání novosti postupů oproti původní metodice.....	5
3. Metody rozkladu vzorků	6
3.1. Alkalická oxidativní tavba.....	6
3.2. Rozklad pomocí kyseliny bromičné.....	7
4. Výsledky.....	9
4.1. Alkalická oxidativní tavba.....	9
4.2. Rozklad chromitů kyselinou bromičnou.....	9
4.3. Shoda mezi oběma testovanými metodami.....	12
5. Chemická separace a izotopové analýzy chromu ze vzorků karbonátů	15
5. Oponentské posudky.....	17
6. Uplatnění certifikované metodiky v praxi.....	17
7. Závěr.....	18
Použitá literatura.....	19

ABSTRAKT

Předložená metodika popisuje rozklad chromitů na základě oxidace kyselinou bromičnou nebo jejími solemi (bromičnan sodný nebo draselný) při laboratorní teplotě. Na rozdíl od klasického rozkladu pomocí alkalické oxidativní tavby nebo sintrování má tato metoda dvě velké výhody: rozklad kyselinou bromičnou může probíhat v uzavřených nádobách, tím se podstatně snižuje riziko kontaminace. Druhou výhodou je bezesporu to, že kyselinu bromičnou ve vysoké čistotě lze připravit přímo v laboratoři. Další část metodiky se zabývá chemickou separací a izotopovými analýzami chromu ($\delta^{53/52}\text{Cr}$) ze vzorků s malým obsahem chromu (karbonáty). Tento postup je založen na kationtové výměnné chromatografii.

1. Úvod

Metodika rozkladu chromitů, chemická separace chromu ze vzorků s malým obsahem Cr (karbonáty) a stanovení jeho izotopových poměrů na multikolektorovém hmotnostním spektrometru MC ICP MS jsou výsledkem výzkumného projektu *TA01021055*, financovaného Technologickou agenturou České republiky (TAČR). Projekt používá izotopy chromu jako indikátor **samočištění kontaminovaných podzemních vod**.

Izotopová geochemie tradičně užívala dvou metod hmotnostní spektrometrie: IRMS pro stanovení izotopového složení lehkých prvků (H, C, N, O, S) a TIMS pro stanovení izotopového složení těžkých prvků (Rb-Sr, U-Pb, K-Ar, Sm-Nd, Os-Re). Po celá desetiletí převládal názor, že izotopové frakcionace těžkých prvků jsou zanedbatelně malé. Tento názor vycházel z jednoduchého výpočtu: jeden nebo dva neutrony navíc v jádře atomu lehkého prvku tvoří poměrně velké procento celkové hmotnosti jádra a projeví se v rychlostech jednosměrných reakcí. Jeden nebo dva neutrony navíc v jádře těžkého prvku naproti tomu tvoří zanedbatelné procento celkové hmotnosti a frakcionace nejsou měřitelné. S příchodem multikolektorového hmotnostního spektrometru s plazmovým zdrojem (MC ICP MS) se stalo technicky schůdným měřit a interpretovat ony „malé“ frakcionace těžkých prvků. Začala nová kapitola v rozvoji geochemie. Z 83 v přírodě se vyskytujících chemických prvků mají celé tři čtvrtiny dva nebo více izotopů. Variací v izotopovém složení těchto prvků lze užít v celé řadě geovědních disciplín (biogeochemie, globální změny, disperze polutantů v životním prostředí, paleoklimatologie, lékařská geologie, planetární geologie, vznik a vývoj života, vývoj zemského pláště a kůry, geneze nerostných surovin). Převážná část periodické tabulky prvků se díky MC ICP MS stala předmětem zájmu izotopové geochemie.

Kvantitativní rozklad chromitů má zásadní význam při zpracování chromových rud a v analytické chemii. V současnosti se izotopové složení chromu stalo nedílnou součástí studia metalurgie (Mandal et al. 1979, 1981, Chattopadhyay and Mistry 1996), biochemie a geomedicíny (Ellis et al. 2002, Bullen 2007, Izbicki et al. 2008, Schoenberg et al. 2008). S příchodem multikolektorového hmotnostního spektrometru s indukčním plazmatem (MC ICP MS) slouží izotopy Cr jako stopovač znečištění v životním prostředí a ekosystémech. Například stabilní izotopy Cr mohou být indikátorem samočištění šestimocné formy Cr

v přírodních rezervoárech. Ukazují na doprovodné redoxní změny během mikrobiálního a abiotického čištění průmyslově znečištěných vod v přírodních podmínkách (Ellis et al. 2002, Bullen 2007, Izbicki et al. 2008, Schoenberg et al. 2008).

Předkládaná metodika rozkladu chromitů a chemická separace Cr ze vzorků s malým obsahem chromu (karbonáty) byla vyvinuta v první environmentální laboratoři ve střední Evropě, která je vybavena přístrojem MC ICP MS. Tato laboratoř byla uvedena do provozu v České geologické službě v roce 2010.

Je určena jak pro výzkumné laboratoře, tak i pro komerční sféru.

2. Srovnání novosti postupů oproti původní metodice

Chromity, turmalíny, staurology a další odolné minerály mohou být rozloženy pomocí horkých kyselin, alkalickou oxidativní tavbou (tavením) nebo sintrováním. Tyto metody rozkladu mohou být používány odděleně nebo mohou být zkombinovány do jedné procedury. První krok obsahuje rozložení silikátové matrice použitím horkých kyselin (směs kyseliny fluorovodíkové a sírové nebo kyseliny chloristé), pak následuje tavení zbytku (Šulcek a Povondra 1989).

Chromity (obecně FeCr_2O_4) obsahují skupinu spinelů, minerálů (přírodních nebo syntetických), které se špatně rozkládají v horkých kyselinách (Šulcek a Povondra 1989). V některých případech mohou být chromity rozpuštěny kyselinou chloristou a sírovou, doporučenou metodou je alkalická oxidativní tavba s peroxidem sodným (Šulcek a Povondra 1989).

Tavení vyžaduje velký nadbytek tavidla, což může způsobovat různé potíže během následných analytických postupů a může vést ke korozi tavicích kelímků. Kontaminace z tavicí směsi nebo prostřednictvím laboratorní atmosféry může být dalším zdrojem chyb v analytických postupech. I když sintrování s peroxidem sodným může lehce snížit množství tavidla, probíhá při teplotě pod 500°C a minimalizuje korozi (Šulcek a Povondra 1989), riziko kontaminace v otevřených rozkladných nádobkách zůstává. Kromě toho jsou pro izotopová

stanovení doporučovány výhradně plastové nádobky, ale tavení či sintrování vyžaduje kovové laboratorní nádobí. Další, velmi podstatnou nevýhodou tavicích technik, jsou obecně velmi vysoké požadavky kladené na čistotu všech použitých tavidel. Příslušně čistá tavidla nemusí být komerčně dostupná, a pokud jsou na trhu, jedná se o velmi drahé chemikálie. Cena v tomto případě oprávněně odráží nároky na čisticí procedury. Tavidla se obecně používají ve významném nadbytku proti rozkládanému vzorku, takže vedle hrozící kontaminace i ze stopového znečištění tavidla, jsou významné i ekonomické náklady na chemikálie pro tavnou proceduru.

Přicházíme s novou metodou rozkladu chromitů a Cr_2O_3 , založenou na dvou krocích v kapalně fázi, prováděnou v uzavřených plastových nádobkách při laboratorní teplotě. V prvním kroku se rozloží silikátová matrice pomocí kyseliny fluorovodíkové. Ve druhém kroku se trojmocný chrom oxiduje na šestimocný kyselinou bromičnou. Ve srovnání s tavnými technikami je rozklad chromitových vzorků ve směsích s kyselinou bromičnou či jejími solemi méně náchylný ke kontaminaci. Kyselina fluorovodíková ultravysoké čistoty je komerčně snadno dostupná a nejedná se o velmi drahou chemikálii. Bromičnan sodný či draselný jsou rovněž dostupné v požadované čistotě p.a. či vyšší.

3. Metody rozkladu vzorků

3.1. Alkalická oxidativní tavba

Vzorky chromitů jsme získali z několika veřejných a soukromých sbírek. Bylo vybráno 5 vzorků, jedná se o chromitové akumulace v ultrabazických horninách. Vzorky jsou z těchto lokalit: 1 - Kraubath, sz. od Štýrského Hradce, Rakousko, 2 - Duboštica, ssz. od Sarajeva, Bosna a Hercegovina, 3 - Lake Sevan, Arsujanská SSR, 4 - San Serapio, ophiolitový komplex Camaquey, největší Cr ložisko na Kubě, Kuba, 5 - Selukwe, jv. od města Gwelo, Zimbabwe. Vzorky byly homogenizovány v achátovém planetovém mlýně na analytickou jemnost (velikost částic pod 0,063 mm). Srovnávali jsme dvě metody rozkladu: kyselinou bromičnou a jednou vybranou klasickou metodou rozkladu – alkalickou oxidativní tavbou. Alkalická oxidativní tavba byla provedena v sintrkorundových tavicích kelímcích. K odváženému

množství (0,2g) vzorku bylo přidáno 0,3g Na_2CO_3 a 1g Na_2O_2 a dobře promícháno. Smíchaná směs v kelímku byla převrstvena vrstvičkou tavidla. Kelímek byl zahříván na kahanu s regulovatelným plamenem (Meckerův hořák), tak „aby nic neprskalo“ a směs se roztavila za míchání do temně rudé barvy taveniny (přibližně 1250 °C). Míchá se pomocí železných nebo niklových kleští (nepochromovaných). Taví se krátce, s taveninou zhruba dvě minuty, aby se co nejméně poškodil kelímek. Tavenina v kelímku se nechá vychladnout a pak opatrně louží v přiměřeně velké kádince s destilovanou vodou, pod sklíčkem, s tyčinkou. Po vyloužení se kelímek opláchne stříčkou a roztok se sraženinou se převede do 100 ml odměrky. Po ochlazení se doplní, promíchá a nechá usadit do druhého dne. Chrom je v alkalickém roztoku jako chroman sodný a je ve stabilní formě. Část extraktu (25 ml) byla neutralizována dvakrát destilovanou HNO_3 v nadbytku 2 ml a převedena do 100 ml odměrné baňky.

3.2. Rozklad pomocí kyseliny bromičné

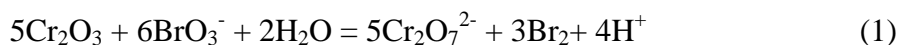
Tato metoda založená na přidání kyseliny bromičné byla testována s činidly připravenými v laboratoři.

Vodný roztok kyseliny bromičné byl získán na iontové výměnné koloně z bromičnanu sodného. 30 g bromičnanu sodného bylo rozpuštěno ve vodě (100 ml) při pokojové teplotě. Tento roztok byl eluován na koloně plněné katexem v H^+ cyklu, naplněné přibližně 50 ml DOW 50WX8. Kyselá frakce obsahující kyselinu bromičnou byla jímána a uchována ve žlutohnědé skleněné láhvi při teplotě 0°C.

Za prvé jsme testovali novou metodu na oxidu chromitém, připraveném synteticky z dichromanu amonného. Dichroman amonný byl exotermicky rozložen, konečný produkt oxid chromitý je nerozpustný ve vodě a silných anorganických kyselinách. Rozklad kysličníku chromitého probíhal ve skleněné zkumavce. K množství přibližně 0,2 g jsme přidali 1 ml kyseliny bromičné a doplnili deionizovanou vodou na 5 ml a ponechali v uzavřené nádobce při laboratorní teplotě. Reakce postupně ustávala, směs žloutla a na konci reakce byl všechen oxid chromitý úplně rozpuštěn. Rozklad čistého oxidu chromitého nevyžaduje žádné další reagenty, produkty reakce jsou brom a vodíkové ionty. Reakce je autokatalytická a je urychlována vznikajícími protony. Brom z roztoku vytěká po povaření a žádná další chemikálie nezůstane v roztoku. V jednoduchém případě je možný rozklad oxidu

chromitého bromičnanem sodným. V tomto případě může být reakce urychlena uvedením směsi do bodu varu, neboť tato sůl je mnohem stabilnější než kyselina bromičná. Za varu reakce netrvá déle než 5 minut. Reakce musí probíhat v digestoři, protože brom je toxický. Nabohacené izotopy Cr jsou často prodávány v oxidické formě (Isoflex, USA). Naše nová metoda založená na kyselině bromičné dovoluje úplné rozložení této fáze bez rizika kontaminace. Předchozí metoda rozkladu (tavení) vnášela nečistoty do drahých, izotopově nabohacených materiálů.

Za druhé jsme testovali rozklad chromitů. 0,05 g na analytickou jemnost namletého chromitu bylo naváženo přímo do jednorázové polystyrenové zkumavky, uzavřeno a promícháno. Ke vzorku byla přidána kyselina bromičná v množství 2 ml (molárně v přebytku) při laboratorní teplotě. Suspence byla míchána pomocí magnetického míchadélka a byla přidána kyselina fluorvodíková v množství 2 ml (koncentrovaná, ultračistá). Zkumavka byla pevně uzavřena a ponechána 15 dní při pokojové teplotě. Obsah byl každý den zhruba 5 minut míchán. Žlutá barva roztoku dichromanu byla pozorována první dny, postupně se měnila na tmavě žlutou. Postupně se měnila i barva pevného vzorku v průběhu 15 dnů – od černé k šedo-bílé. Po 15 dnech byl vzorek zředěn vodou, filtrován přes teflonový filtr 0,45 μm a povařen přibližně 5 minut, aby se odstranilo nadbytečné množství kyseliny bromičné, která je při vyšších teplotách nestabilní a rozkládá se na těkavý brom a vodíkové ionty. Rozklad chromitů probíhá podle následující rovnice:



Dichroman byl redukován v kyselém prostředí (HCl, $\text{pH} < 1$). Reakce probíhá rychle. Následně byla provedena kationtová separace. Tato separace je výhodná při nízkých koncentracích Cr (zbavíme se např. velkého nadbytku Ca v případě karbonátové matrix). Dichroman lze také separovat přímo aniontovou chromatografií (viz certifikovaná metodika z r. 2012).

4. Výsledky

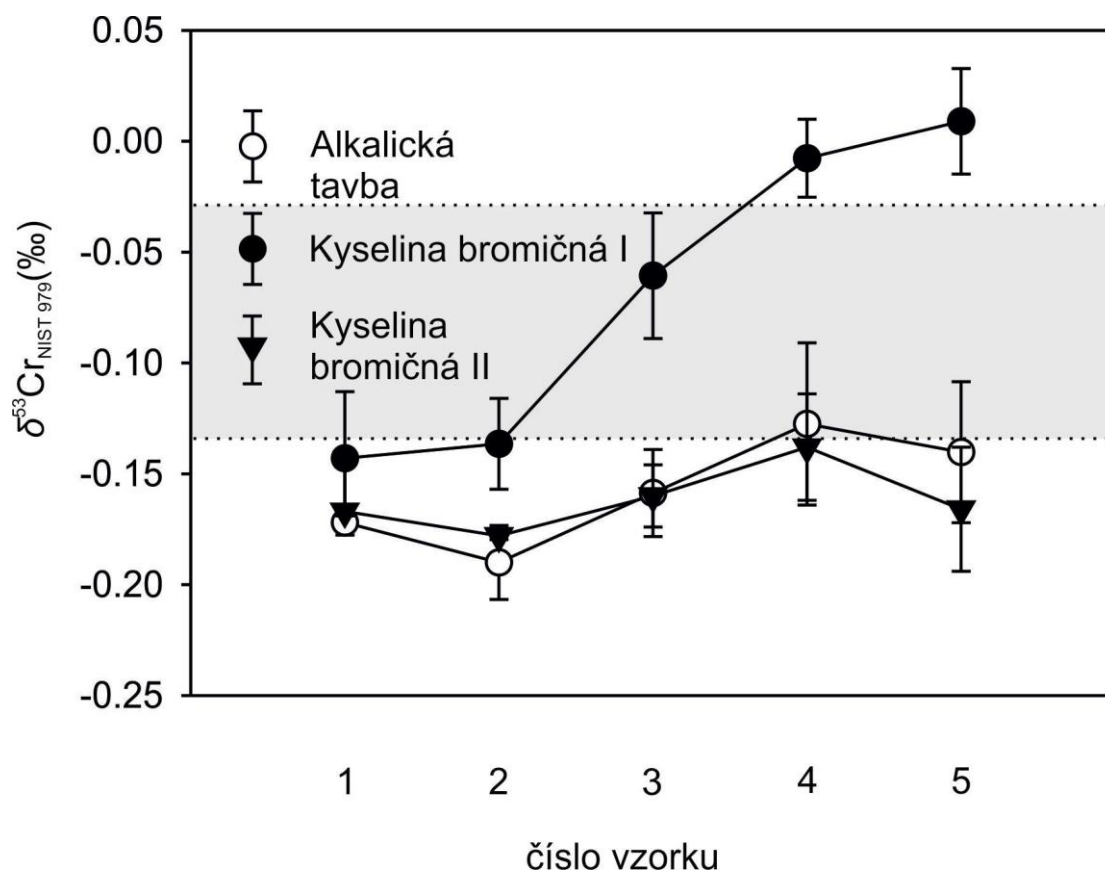
4.1. Alkalická oxidativní tavba

Výsledky izotopového složení chromitů po alkalické oxidativní tavbě a použitím kyseliny bromičné I a II jsou ukázány na obr. 1. Výsledky kyseliny bromičné II proti koncentracím chromu jsou na obr. 2. Je známo z literatury, že chromity mají izotopové složení blízko ke standardu SRM NIST 979 (Ellis et al., 2002; Johnson et al., 2004; Schoenberg et al., 2008), ale některé z těchto těžších hodnot jsou pravděpodobně způsobeny metamorfním procesem. S přírodní izotopovou variabilitou chromitů podle Schoenberga et al. (2008) jsme porovnávali naše data ukázaná na obr.1. Pro všechna data $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{NIST 979}}$ prezentovaná na obr. 1 nebyla použita nulová normalizace. V práci Schoenberga et al. (2008) jsou přírodní hodnoty $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{NIST 979}}$ v rozmezí $-0,082\pm 0,053$ ‰. Naše hodnoty leží těsně pod tímto intervalem s výjimkou vzorku 4 (San Serapio, Camagüey, Kuba). Zjevně, Schoenberg et al (2008) dělal korekci $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{NIST 979}}$ dat na nulu. Když provedeme korekci na nulu u našich původních dat z obr.1 a obr.2 dostaneme hodnoty $\delta^{53}\text{Cr}_{\text{NIST 979}}$ -0.104, -0.122, -0.091, -0.060 a -0.072 pro vzorky 1, 2, 3, 4 a 5. Všechny tyto korigované hodnoty nalezneme v práci Schoenberga et al. (2008). Navíc, vezmeme-li v úvahu do současnosti omezené množství analyzovaných chromitů a dosaženou analytickou přesnost, zjištěné rozdíly mohou být způsobeny několika geochemickými proměnnými jako je např.: složení taveniny, těkavost plášťového kyslíku nebo rovnovážná teplota. Proto se domníváme, že alkalická oxidativní tavba je dobrou srovnávací metodou při kvantitativním rozkladu chromitů.

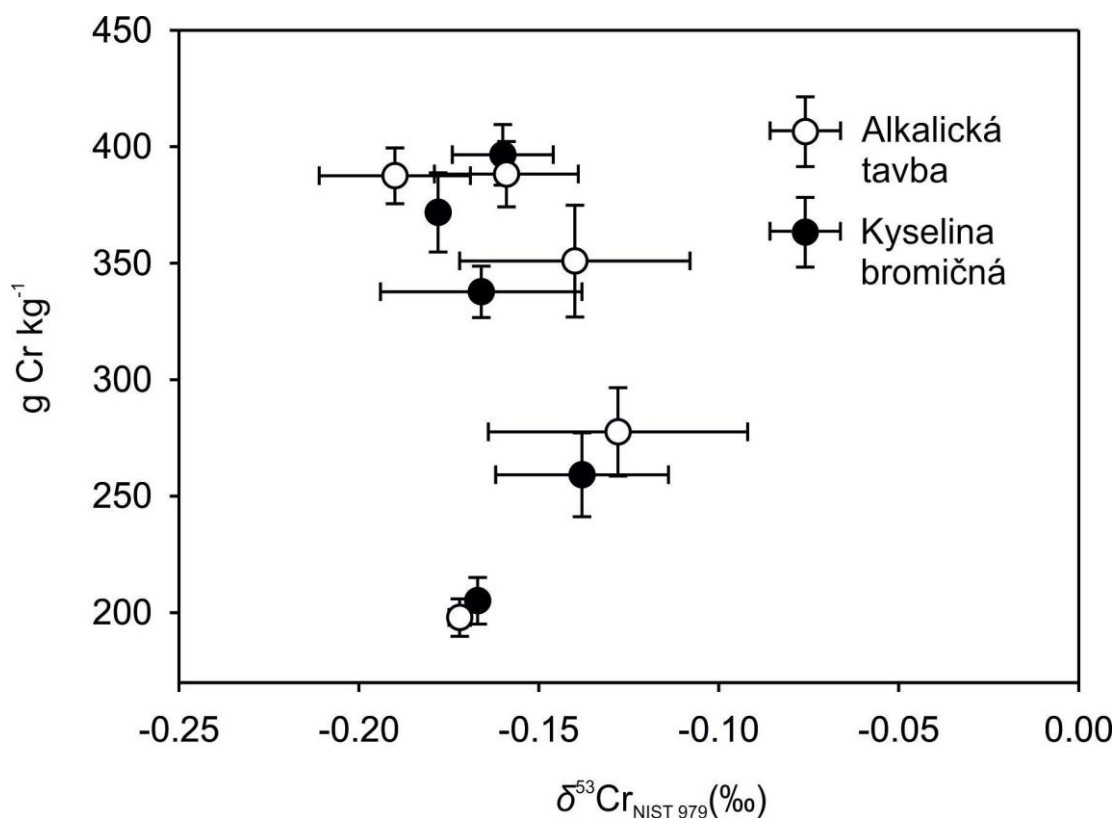
4.2. Rozklad chromitů kyselinou bromičnou

Jemně namleté vzorky chromitů byly dány do polystyrenových zkumavek. Správný výběr materiálu je nesmírně důležitý; brom vznikající při reakci (1) reaguje se stěnou zkumavky (extrakce pevné fáze), což posunuje rovnováhu směrem k produktům (výsledným sloučeninám). Stěna zkumavky zežloutla (bromace) a stala se křehkou. Nejdříve jsme provedli rozklad jednou dávkou HF a HBrO₃. Zjistili jsme, že výsledky, které byly získány z

tohoto postupu neodpovídaly těm získaným alkalickou oxidativní tavbou, ale spíše přinášely systematicky vyšší hodnoty $\delta^{53}\text{Cr}$ (obr.1, kys. bromičná I). Role kyseliny fluorovodíkové spočívá v rozrušení silikátové matrice na povrchu částic chromitů. Stabilita kyseliny bromičné je omezená a je proto možné, že během oxidace Cr (III) na Cr (VI) mohlo dojít k rozkladu kyseliny bromičné. V polovině doby rozkladu jsme proto přidali další dávku kyseliny bromičné ve stejném množství jako na začátku. Výsledky tohoto dvoustupňového (dvoukrokového) postupu jsou uvedeny na obr.1 (kys. bromičná II). Hodnoty $\delta^{53}\text{Cr}$ při rozkladu kyselinou bromičnou II odpovídají velmi dobře hodnotám získaným alkalickou oxidativní tavbou. Rozdíly mezi jednostupňovým a dvoustupňovým postupem mohou být vysvětleny jinými minerálními fázemi jako příměsi v chromitech, které obsahují Cr s jiným izotopickým složením. Na základě těchto zjištění byl vznesen požadavek na úplný rozklad chromitových vzorků před izotopovou analýzou. Drobné odchylky v izotopovém složení mezi našimi výsledky a výsledky uváděnými v práci Schoenberg et al. (2008) (obr.1- šedé pole) mohou být vysvětleny těmito různými metodami rozkladu. Klasický postup založený na dvoustupňovém rozkladu (první krok v HF/HNO₃, druhý krok v 6N HCl při 30°C) vyžaduje ve srovnání s naším postupem odpaření silných anorganických kyselin před druhým krokem. Výsledky získané neúplným rozkladem chromitů (kyselina bromičná I) jsou v mezích přirozeného izotopového rozpětí zjištěného Schoenbergem et al. (2008), zatímco výsledky při použití kyseliny bromičné II a alkalické oxidativní tavby jsou na dolní hranici tohoto rozmezí (obr.1). Jinak je také možné, že zjištěné rozdíly mezi našimi výsledky a výsledky uváděnými v práci Schoenberg et al. (2008) mohou být způsobeny použitím jiné série standardu SRM NIST 979. Nakonec tyto malé rozdíly ve výsledcích mohou být také způsobeny výše uvedenými korekcemi na nulu.



Obr. 1 Porovnání izotopového složení vzorků 1-5 klasickou metodou (alkalická oxidativní tavba) a metodou za použití kyseliny bromičné. Šedý pás definuje přirozenou variabilitu izotopového složení chromitů dle Schoenberga et al. (2008)



Obr. 2 Porovnání izotopového složení a koncentrace klasickou metodou (alkalická oxidativní tavba) a za použití kyseliny bromičné

4.3. Shoda mezi oběma testovanými metodami

Obr. 2 ukazuje výsledky izotopů Cr z alkalické oxidativní tavby a kyseliny bromičné II oproti koncentracím Cr. Pro všechny výsledky hodnot $\delta^{53}\text{Cr}$ uvedené na obr. 2 byla použita nulová normalizace. Obsah Cr v našich vzorcích chromitů se pohyboval od 198 mg Cr kg⁻¹ (vzorek 1, alkalická tavba, obr.1, tab.1) do 396 mg Cr kg⁻¹ (vzorek 3, kys.bromičná II, obr.1, tab.1). Izotopové složení vyjádřené jako $\delta^{53}\text{Cr}$ se pohybovalo v rozmezí -0,178 (vzorek 2, kys. bromičná II, obr.1, tab.1) až -0,128 ‰ (vzorek 4, alk.tavba, obr.1, tab.1). Převodem obsahů

Cr (alk. oxid. tavba) na Cr_2O_3 (%) jsme získali 29,57,57,41 a 52% pro vzorky 1-5. Kreshimir et al. (2003) uvádí složení chromitů v rozmezí 54-56,5% v masivu Kraubath v Rakousku. Složení chromitů může být proměnlivé v regionálním měřítku a je proto obtížné získat jeden reprezentativní vzorek. Na druhé straně existuje mnohem lepší shoda mezi údaji v literatuře a obsahem Cr_2O_3 v našich vzorcích. Naše hodnota 57% Cr_2O_3 v Bosenské Dubošnici (vzorek 2) je přesně uprostřed rozsahu 56-58%, který uvádí Economou-Eliopoulos (1996) pro Brezovici v Bosně. Hodnota 41% Cr_2O_3 leží uvnitř intervalu 34-56%, uváděném v práci Proenza et al. (1999) na Kubě. Složení vzorku 5 ze Zimbabwe bylo 52% Cr_2O_3 , když Duke (1983) zjistil rozpětí 46-47%. Hodnotili jsme také obě metody za použití t-testu pro nezávislé vzorky (párový t-test). Statistické výsledky jsou shrnuty v tab.1. U obou testovaných metod – alkalické oxidativní tavby a metody kys. bromičné II nebyl nalezen statisticky významný rozdíl v koncentracích a izotopovém složení (t a náhodnost p) v hodnotách -1,09 a 0,34 pro koncentrace a -0,61 a 0,58 pro izotopové složení. Zjistili jsme statisticky významné rozdíly mezi metodou kys. bromičné I a alk. oxid. tavbou a dokonce mezi kys. bromičnou I a kys. bromičnou II (tab.1). Ačkoliv metoda kys. bromičné I poskytla výsledky spadající do intervalu přírodní izotopové proměnlivosti (obr.1) zjištěné Schoenbergem et al. (2008), neúplný rozklad vzorků mohl nakonec vést k mírnému navýšení těžších izotopů Cr uvolněných z dalších minerálních fází přimísených v chromitech a tím ke snížení zjištěných hodnot. Při použití metod kys. bromičné II a alkalické oxidativní tavby jsme získali téměř shodné výsledky koncentrace Cr a izotopového složení (obr.2, tab.1).

Sample Nr.	mg Cr kg ⁻¹		$\delta^{53}\text{Cr}_{\text{SRM 979}}$	
AOF				
1	198±8.0		-0.172±0.003	
2	388±12		-0.190±0.021	
3	388±14		-0.159±0.020	
4	278±19		-0.128±0.036	
5	351±24		-0.140±0.032	
BA I				
1	<i>n.a.</i>		-0.143±0.030	
2	<i>n.a.</i>		-0.137±0.021	
3	<i>n.a.</i>		-0.061±0.028	
4	<i>n.a.</i>		-0.008±0.018	
5	<i>n.a.</i>		0.009±0.024	
BA II				
1	205±10		-0.167±0.002	
2	372±17		-0.178±0.002	
3	396±13		-0.160±0.014	
4	259±18		-0.138±0.024	
5	338±11		-0.166±0.028	
Statistical treatment – t-test (p<0.05)				
	<i>t</i>	<i>p</i>	<i>t</i>	<i>p</i>
AOF versus BAI	-1.093	0.34	-0.608	0.58
BAI versus AOF	<i>n.e.</i>	<i>n.e.</i>	4.126	0.01
BAI versus BAI	<i>n.e.</i>	<i>n.e.</i>	3.371	0.03
<i>n.a.</i> – not analysed; <i>n.e.</i> – not evaluated				

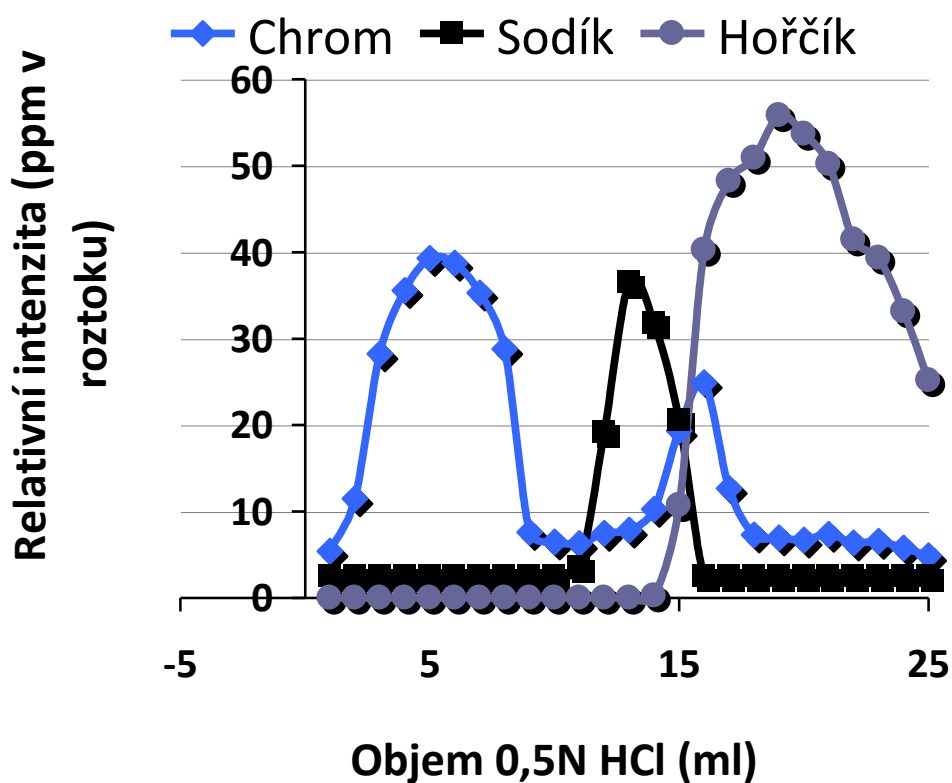
Tab.1 Statistické vyhodnocení výsledků metod rozkladu chromitů: AOF-alkalická oxidativní tavba, BAI-kyselina bromičná I, BAII-kyselina bromičná II

5. Chemická separace a izotopové analýzy chromu ze vzorků karbonátů

Postup je založen na kationtové výměnné chromatografii. Konkrétně jsme použili resin Bio-Rad AGW-X8 (200-400 mesh), kterým jsme naplnili 30 ml teflonové kolony. V našem postupu je čistá frakce Cr (III) vymývána slabou 0,5M HCl a zbylé kationty jsou následně vymyty silnější 6M HCl. Tyto přibližné výsledky jsou v typické „double peak“ Cr eluční křivce (tento tvar křivky byl pozorován také Bonnandem et al. 2011), kde kolem 70% celkového Cr je vyloučeno v prvním píku (obr.3), který také reprezentuje frakci sbíranou pro pozdější izotopové analýzy Cr. Co je však důležité, toto neúplné zpětné zužitkování Cr v kolonách a s tím související procedurální izotopová frakcionace, může být účinně „napraveno“ použitím metody double-spike (Farkaš et al. 2007, Farkaš et al. 2013). Double-spike i vzorek Cr je přítomen v prosté iontové formě. Druhý pík při vymývání může být tvořen komplexy Cr a Cl, které nebyly podrobněji studovány. Tato skutečnost však neovlivní správnost výsledku, neboť vzorek i double-spike prošly stejnou procedurální frakcionací. V předkládané metodice použijeme izotopový značkovač, obohacený o izotopy ^{50}Cr a ^{54}Cr , který je přidán ke vzorku před chemickým vyčištěním kolon. Co se týká četnosti výskytu $\delta^{53/52}\text{Cr}$ v současných a středně paleozoických mořských karbonátech, ty jsou analyzovány na multikolektorovém hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem MC ICP MS, který byl v České geologické službě instalován v roce 2010. Tento přístroj pracuje v režimu vysokého rozlišení, aby vyřešil polyatomické interference vybraných izotopů Cr (např. $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$ s ^{52}Cr , $^{40}\text{Ar}^{14}\text{N}$ s ^{54}Cr a $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$ s ^{56}Fe), za použití následující konfigurace detektorů: ^{49}Ti , ^{50}Cr , ^{51}V , ^{52}Cr , ^{53}Cr , ^{54}Cr a ^{56}Fe . Prvky budou v tomto pořadí sbírány do detektorů: L3, L2, L1, C, H1, H2 a H4.

Robustnost a spolehlivost našeho analytického postupu $\delta^{53/52}\text{Cr}$ (včetně separace, korekce double-spike a sestavení kolony) jsme testovali na vybraných certifikovaných referenčních materiálech, pro které byly publikovány hodnoty $\delta^{53/52}\text{Cr}$ (viz data Bonnand et al. 2011). Je důležité, že naše předběžné analýzy izotopů $\delta^{53/52}\text{Cr}$ dvou karbonátových standardů ((JDo-1, CRM 513) a referenčního materiálu NIST 979 poskytly hodnoty $\delta^{53/52}\text{Cr}$ identické s těmi, které publikoval Bonnand et al. 2011. ($R^2 = 0.9987$, $n = 3$). Jsou v rozsahu naší analytické chyby (2SD) v hodnotě 0,05 per mil. Tato vynikající shoda mezi našimi a publikovanými

hodnotami $\delta^{53/52}\text{Cr}$ ukazuje, že naše separační metoda a izotopová analytická data $\delta^{53/52}\text{Cr}$ měřená na přístroji MC ICP MS v karbonátech jsou správná.



Obr. 3 Eluční křivky vybraných prvků (Cr, Mg a Na) z naší kalibrační procedury, která byla dělána na standardu dolomitu (JDo-1) s charakteristickým dvojitým píkem pro chrom Cr (III), který byl zjištěn Bonnandem et al. (2011). Pro izotopovou analýzu Cr jsme odebrali pouze první pík v prvních 10 ml indikovaný svislou čarou

6. Oponentské posudky

Oponentské posudky výše popsané metodiky vypracovali:

1) Ing. Jana Ďurišová, Ph.D.

Laboratoř geologických procesů

Geologický ústav AV ČR

Rozvojová 269, 165 00 Praha 6 – Lysolaje

2) Prof., Ing. Ondřej Šrámek, Ph.D., M.Sc.

Katedra geologie

Přírodovědecká fakulta Univerzity Palackého v Olomouci

17. listopadu 1192/12

771 46 Olomouc

7. Uplatnění certifikované metodiky v praxi

Tuto metodiku je možné uplatnit stejnou měrou v privátním sektoru i v oblasti státních zakázek, např. v případech, kdy ze zákona stát zodpovídá za staré ekologické zátěže. Praktické uplatnění izotopových stanovení Cr jako nástroje k rozhodování o sanační strategii je možno realizovat na trhu poradenských služeb v oboru ochrany životního prostředí, na trhu hydrogeologických a inženýrsko-geologických prací, na trhu vrtných prací a na trhu sanačních technologií. Konkrétně bude tato metodika využita na Technické univerzitě v Liberci, v Ústavu pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace, na pracovišti doc. Miroslava Černíka. Protože klíčoví pracovníci z řešitelských institucí (ČGS a ČZU) aktivně

spolupracují v aplikovaném výzkumu s řadou zahraničních odborníků (společné publikace se zástupci 7 zemí – USA, Velká Británie, Německo, Izrael, Kanada, Francie a Švédsko), je naší ambicí proniknout s touto aplikací izotopové biogeochemie rovněž na zahraniční trhy.

8. Závěr

Testovali jsme novou metodu rozkladu vzorků chromitů při laboratorních teplotách. Naše metoda používá kyselinu bromičnou jako oxidační činidlo, trvá 15 dní a má 2 výhody oproti klasickým metodám rozkladu chromitových vzorků.

Rozklad kyselinou bromičnou může probíhat v uzavřených plastových nádobkách (polystyren nebo polypropylen jsou vhodnější než PTFE) – tím se riziko kontaminace minimalizuje. Naše činidlo – kyselina bromičná – může být připravena ve vysoké čistotě přímo v laboratoři a tím se nevnáší žádné další příměsi (nečistoty) do výsledné reakce. Jedna nevýhoda navrhované metody spočívá v poměrně delším trvání celého procesu (15 dní). Zahříváním by bylo možné celou reakci urychlit, tomu však brání malá stabilita kyseliny bromičné při vyšších teplotách. Zahřívání reakční směsi reakci spíše ukončí než by ji urychlilo. Tento problém lze vyřešit nahrazením kyseliny bromičné jejími stabilnějšími solemi – bromidem draselným nebo bromidem sodným. Když po rozkladu chromitů následuje analýza stabilních izotopů, je třeba výhradně použít vysoce čistý bromid draselný.

Další cestou, jak dosáhnout vyšší reakční rychlosti je jemnější nadrcení původních vzorků chromitů. Na rozdíl od tradičních metod jako je např. tavení, je náš nový postup jednoduchý a snižuje nebezpečí kontaminace. Tyto přednosti převažují nad nevýhodou relativně dlouhého reakčního času.

Tato vynikající shoda mezi našimi a publikovanými hodnotami $\delta^{53/52}\text{Cr}$ ukazuje, že naše separační metoda a izotopová analytická data $\delta^{53/52}\text{Cr}$ měřená na přístroji MC ICP MS v karbonátech jsou správná.

Použitá literatura

- Bonnand P., Parkinson I.J., James R.H., Karjalainen A-M and Fehr M.A. (2011): Accurate and precise determination of stable Cr isotope compositions in carbonates by double spike MC-ICP-MS. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26, 528-535.
- Bullen, T.D., Wang Y. (eds) (2007): Chromium stable isotopes as a new tool for forensic hydrology at sites contaminated by anthropogenic chromium. *Proceedings of the 12th International Symposium on Water-Rock Interaction, Kunming, China, 31 July - 5 August, 2007*, London, Taylor and Francis CRC Press.
- Duke J.M. (1983): Ore deposits models 7. Magmatic segregation deposits of chromite. *Geoscience Canada*, 10, 15-24.
- Economou-Elipoulos M. (1996): Platinum-group element distribution in chromite ores from ophiolite complexes: implications for their exploration. *Ore Geology Reviews*, 11, 363-381.
- Ellis A.S., Johnson T.M., Bullen T.D. (2002): Chromium isotopes and the fate of hexavalent chromium in the environment. *Science*, 295, 2060-2062.c.
- Farkaš J., Böhm F., Wallmann K., Blenkinsop J., Eisenhauer A., van Geldern R., Munnecke A., Voigt S. and Veizer J. (2007): Calcium isotope record of Phanerozoic oceans: Implications for chemical evolution of seawater and its causative mechanisms, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71, 5117-5134.
- Farkaš J., Chrastny V., Novák M., Čadkova E., Pašava J., Chakrabarti R., Jacobsen S. B., Ackerman L., and Bullen T. D. (2013): Chromium isotope variations ($\delta^{53}/^{52}\text{Cr}$) in

mantle-derived sources and their weathering products: Implications for environmental studies and the evolution of $\delta^{53}/^{52}\text{Cr}$ in the Earth's mantle over geologic time. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 123, 74-94.

Chattopadhyay P., Mistry M. (1996): Rapid chromite dissolution using manganese dioxide-lithium-sulphate-sulphuric acid mixture-estimation of alumina in chromite for quality control assessment. *Mikrochimica Acta*, 122, 167-173.

Izbicki J.A., Ball J.W., Bullen T.D., Sutley S.J. (2008): Chromium, chromium isotopes and selected trace elements, western Mojave Desert, USA. *Applied Geochemistry*, 23, 1325-1352.

Johnson C.M., Beard B.L., Albarède, F. (2004): Geochemistry of non-traditional stable isotopes. Mineralogical Society of America (Washington), 454pp.

Kreshimir N.M., Oskar A.R., Thalhammer V., Knauf V., Melcher F. (2003): Diversity of platinum-group mineral assemblages in banded and podiform chromitite from the Kraubath ultramafic massif, Austria: evidence for an ophiolitic transition zone? *Mineralium Deposita*, 38, 282-297.

Mandal S.K., Rao, S.B., Sant B.R. (1979): Determination of chromium in chrome ores. *Talanta*, 26, 135-136.

Mandal S.K., Rao, S.B., Sant B.R. (1981): Decomposition of ores by manganese dioxide: Analysis of chrome ore. *Talanta*, 28, 771-773.

Proenza J., Gervilla F., Melgarejo J.C., Bodinier J.L. (1999): Al- and Cr-rich chromitites from the Mayarí-Baracoa ophiolitic belt (Eastern Cuba): Consequence of interaction

between volatile-rich melts and peridotites in suprasubduction mantle. *Economic Geology*, 94, 547-566.

Schoenberg R., Zink S., Staubwasser M., Blackenburg F. (2008): The stable Cr isotope inventory of solid Earth reservoirs determined by double spike MC-ICP-MS. *Chemical Geology*, 249, 294-306.

Šulcek Z., Povondra P. (1989) : *Methods of decomposition in inorganic analysis*. CRC Press (Boca Raton), 325pp.