

## ANALIZA IZOTOPOWA LITU W WODACH I OSADACH

### LITHIUM ISOTOPE ANALYSIS IN WATERS AND SEDIMENTS

STANISŁAW HAŁAS<sup>1</sup>, JÓZEF DĄBEK<sup>1</sup>, ADRIAN PACEK<sup>1</sup>

**Abstrakt.** Celem badań opisanych w niniejszym artykule było opracowanie metody wydzielenia litu z roztworów wodnych na kolumnie kationowymiennej oraz pomiar stosunku izotopowego litu  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  w uzyskanych próbkach metodą TIMS (*Thermal Ionisation Mass Spectrometry*). Opracowana metoda pomiaru stosunku izotopowego litu nie wymaga skomplikowanej obróbki chemicznej badanych próbek, jak również dużych ilości badanej substancji, co sprawia, że należy do najprostszych spośród wszystkich metod analizy izotopowej litu. Metodą tą zostały przebadane próbki wody morskiej pochodzącej z Morza Śródziemnego, próbki wody mineralnej pochodzącej z otworu Zuber I w Krynicy-Zdroju oraz próbka osadu z tej wody.

Wartości  $\delta^7\text{Li}$  w badanych próbkach uzyskano z powtarzalnością rzędu jednego promila. Wynik uzyskany dla wody morskiej ( $32,2 \pm 1,9\%$ ) mieści się w ramach niepewności pomiarowych w zakresie aktualnych danych literaturowych. Wartości  $\delta^7\text{Li}$  w wodzie mineralnej Zuber I ( $-17,3\%$ ) oraz w osadzie wytworzonym w tej wodzie ( $-1,5\%$ ), według wiedzy autorów, są publikowane i dyskutowane po raz pierwszy.

**Słowa kluczowe:** geochemia litu, frakcjonowanie, izotopy litu, żywice kationowymienne, spektrometria mas, jonizacja termiczna.

**Abstract.** The purpose of the present study was to develop a method of lithium extraction from water solutions on a cation exchange column and to determine its isotope ratio by thermal ionization mass spectrometry. This method of lithium isotope determination requires neither complicated chemical preparation of the investigated samples, nor large quantities of material, thus being one of the simplest methods. The following samples have been investigated using this method: seawater from the Mediterranean Sea, mineral water from the Zuber I borehole in Krynica-Zdrój, and a sediment sample from this water.

The values of  $\delta^7\text{Li}$  for all the samples were achieved with reproducibility of the order of 1‰. The result obtained for seawater ( $32.2 \pm 1.9\%$ ) falls into the range known from literature. The delta values for the Zuber I mineral water ( $-17.3\%$ ) and the sediment precipitated from this water ( $-1.5\%$ ) are, according to the best knowledge of the authors, published and discussed for the first time.

**Key words:** lithium geochemistry, fractionation, lithium isotopes, cation-exchange resins, mass spectrometry, thermal ionization.

### WSTĘP

Lit jest pierwiastkiem chemicznym należącym do grupy metali alkalicznych, czyli do pierwiastków pierwszej grupy układu okresowego, w której zajmuje drugie miejsce. Od jego nazwy pochodzi alternatywna nazwa metali alkalicznych – litowce. Lit jest metalem bardzo aktywnym chemicz-

nie, ma silne właściwości redukcyjne, na powietrzu pokrywa się warstewką tlenku i azotku.

Wśród pierwiastków lekkich lit jest jednym z najmniej rozpowszechnionych we Wszechświecie. Rzadziej od atomów litu występują tylko atomy berylu (Polański, 1979).

<sup>1</sup> Zakład Spektrometrii Mas, Instytut Fizyki UMCS; pl. M. Curie-Skłodowskiej 1, 20-031 Lublin; e-mail: stanislaw.halas@umcs.lublin.pl, jozef.dabek@umcs.lublin.pl, rheed@o2.pl

Także na Ziemi lit należy do pierwiastków rzadko spotykanych – jego związki dość wyjątkowo występują w większych stężeniach. Lit jest typowym pierwiastkiem oksyfilnym, występuje w niewielkich ilościach w rudach ze skał magmowych, głównie w skałach kwaśnych, np. w granitach. W skałach tych głównym minerałem zawierającym lit jest biotyt. Największe koncentracje litu występują w utworach pegmatytowo-pneumatolitycznych, gdzie pierwiastek ten tworzy minerały własne: spodumen, łyszczki litowe (lepidolit i cynwaldyt), fosforany (ambligonit i tryfylin) oraz lito-filit (Polański, 1961). Lit wchodzi w skład około 30 minerałów krzemianowych (np. petalitu), a jako domieszka występuje w około 150 minerałach. Minerały te stanowią materiał wyjściowy do produkcji ważnych związków litu oraz litu metalicznego do zastosowań laboratoryjnych i technicznych, np. szeroko stosowane do produkcji odczynników spodumen i lepidolit (tab. 1).

Istnieją dwa naturalne izotopy litu:  ${}^6\text{Li}$  i  ${}^7\text{Li}$ . Charakteryzują się tym, że ich względna różnica mas ( ${}^7\text{Li}-{}^6\text{Li}$ )/ ${}^7\text{Li}$  jest wśród metali największa i wynosi 1/7, czyli około 16%. Ta cecha litu jest przyczyną występowania dużego frakcjonowania izotopowego, towarzyszącego różnorodnym procesom fizycznym, chemicznym i biologicznym, jakie zachodzą w przyrodzie. Wśród procesów fizycznych, prowadzących do frakcjonowania izotopów, można wymienić: parowanie lub kondensację, rozpuszczanie lub wytrącanie do/z roztworu, topnienie lub krystalizację, dyfuzję oraz reakcje wymiany izotopowej zachodzące w przemianach fazowych.

Frakcjonowanie izotopowe, czyli zjawisko polegające na zróżnicowaniu stosunków izotopowych pomiędzy różnymi związkami chemicznymi lub fazami danego pierwiastka, jest bezpośrednim skutkiem różnicy mas atomowych lub energii wiązania atomów w cząsteczkach. Z reguły atom izotopu cięższego jest związany silniej, niż atom izotopu lżejszego. Zatem skład izotopowy pierwiastka nie jest stałym parametrem we wszystkich próbkach i w zależności od pochodzenia lub historii danej próbki, może ulegać znacznym wahaniom.

Za wzorzec w określaniu stosunku izotopowego litu przyjmuje się uznaną przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej (IAEA) wartość L-SVEC, określoną pierwotnie w 1973 r. dla węglanu litu –  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Flesch i in., 1973). W najnowszym wydaniu katalogu IAEA z 2005 r. dla  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  wynosi ona  $0,08215 \pm 0,00023$  (IAEA, 2005). Skład izoto-

powy litu oraz masy atomowe poszczególnych izotopów w próbce węglanu litu, badanej przez H.J. Sveca, przedstawia tabela 2.

Odchylenie stosunku izotopowego litu względem wzorca L-SVEC definiowane jest wzorem [1]:

$$\delta^7\text{Li} = \left( \frac{R_{\text{próbki}}}{R_{\text{L-SVEC}}} \right) \cdot 1000 \text{‰} \quad [1]$$

gdzie:

$$R_{\text{próbki}} = \left( \frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{próbki}}$$

$$R_{\text{L-SVEC}} = \left( \frac{{}^7\text{Li}}{{}^6\text{Li}} \right)_{\text{L-SVEC}}$$

Zakresy wartości  $\delta^7\text{Li}$  w naturalnie występujących materiałach podaje się w promilach [‰] (fig. 1). Wartość  $\delta^7\text{Li}$  dla wzorca L-SVEC wynosi 0‰.

Z analizy zmienności składu izotopowego litu (fig. 1) wynika, że w próbkach wód naturalnych oraz skał przeważają dodatnie wartości  $\delta^7\text{Li}$ , natomiast w wodach gruntowych i termalnych oraz w minerałach zawierających lit wartości  $\delta^7\text{Li}$  rozkładają się prawie symetrycznie. Z badań izotopowych litu wynika również, że podczas procesów wietrzenia skał zachodzi intensywniejsze wypłukiwanie izotopu  ${}^7\text{Li}$ , tym samym materiał skalny wzbogacany jest w izotop lżejszy  ${}^6\text{Li}$ .

Ujmując całościowo wyniki badań krążenia litu w przyrodzie i zmienności jego składu izotopowego można stwierdzić, że duża różnica mas między izotopami  ${}^6\text{Li}$  i  ${}^7\text{Li}$  w stosunku do średniej masy pierwiastka sprzyja frakcjonowaniu litu w przyrodzie. Wykonując prosty eksperyment, polegający na przesączaniu roztworu litu przez kolumnę zeolitu, już w 1938 r. Taylor i Urey stwierdzili wyraźną zmianę (rzędu 25%) w stosunku izotopowym litu cieczy przesączonej (Taylor, Urey, 1938). Eksperyment ten wyraźnie ilustruje opisane już wyżej zjawisko, zachodzące zarówno w warunkach laboratoryjnych, jak i podczas procesów samorzutnie przebiegających w przyrodzie, a polegające na tym, że izotop  ${}^6\text{Li}$  jest w większym stopniu zatrzymywany, zaś izotop  ${}^7\text{Li}$  – wypłukiwany.

**Tabela 1**

**Minerały litu najczęściej występujące w przyrodzie**

Most frequent lithium minerals in nature

Minerał	Wzór sumaryczny
Petalit	(Li,Na)[AlSi <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]
Lepidolit	KLi <sub>2</sub> Al(F,OH) <sub>2</sub> [Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]
Spodumen	LiAl[Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ]
Tryfylin	LiFePO <sub>4</sub>
Ambligonit	(Li,Na)Al[(F,OH)PO <sub>4</sub> ]

**Tabela 2**

**Skład izotopowy litu we wzorcu L-SVEC (Coplen, 2002)**

Isotopic composition of lithium in the standard L-SVEC (Coplen, 2002)

Izotop	Masa atomowa [u]	Zawartość w próbce [% molowy]
${}^6\text{Li}$	6,015 1223(5)	0,075 91(20)
${}^7\text{Li}$	7,016 0041(5)	0,924 09(20)

Liczby w nawiasach oznaczają niepewność pomiarową ostatniej cyfry/cyfr wyniku

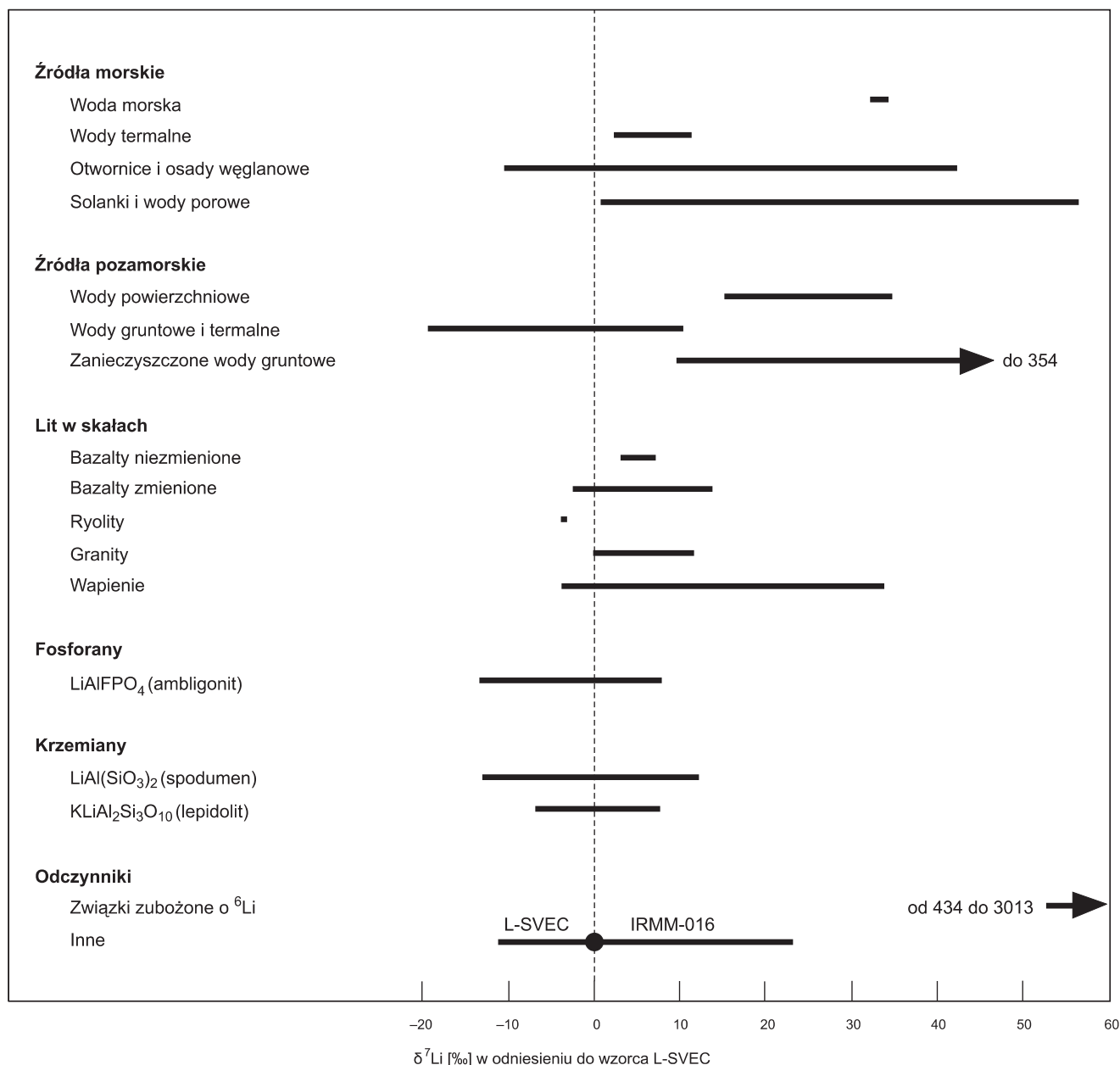


Fig. 1. Zakresy zmienności składu izotopowego litu w przyrodzie (Coplen i in., 2002)

Variability ranges of lithium isotope ratios in nature (Coplen *et al.*, 2002)

Celem niniejszego artykułu jest przedstawienie metody ekstrakcji litu z roztworów wodnych na kolumnie kationo-wymiennej oraz pomiar stosunku izotopowego litu  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  w uzyskanych próbkach metodą spektrometrii mas z joniza-

cją termiczną. Według tej procedury zostały przebadane próbki wody morskiej pochodzącej z Morza Śródziemnego, próbki wody mineralnej pochodzącej z odwiertu Zuber I oraz osadu pochodzącego z tej wody.

## PRACE BADAWCZE

Analizy izotopowe litu w spektrometrze mas przeprowadza się na jednokrotnie zjonizowanych jonach molekularnych odpowiednich związków litu lub na jednokrotnie zjonizowanych jonach atomowych:  $^6\text{Li}^+$  i  $^7\text{Li}^+$ . W celu

zminimalizowania efektu wyróżnienia izotopowego należy stosować spektrometry mas wyposażone w termoemisyjne, dwuwłóknowe źródło jonów (parownik i jonizator). Ważne jest, by preparowaną próbkę nanoszoną na włókno parowni-

ka stanowił związek chemiczny litu o możliwie dużej masie cząsteczkowej.

Z wielu prac eksperymentalnych wynika (You, Chan, 1996; Moriguti, Nakamura, 1993; Xiao i in., 1992), że najbardziej odpowiednim związkiem chemicznym do analizy izotopowej litu jest fosforan litu –  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Z powierzchni parownika, na której nałożona jest próbka w tej postaci, odparowuje się strumień molekuł  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ . Zjawiska dysocjacji molekuł oraz jonizacji atomów litu następują na powierzchni włókna jonizatora.  $\text{Li}_3\text{PO}_4$ , w porównaniu z innymi związkami chemicznymi litu, daje intensywne wiązki jonów  $\text{Li}^+$  w szerokim zakresie temperatur (1300–1700 K) włókna jonizującego (You, Chan, 1996). Dlatego ten sposób preparowania badanego materiału może być stosowany do próbek zawierających niewielkie ilości litu, rzędu 10 ng.

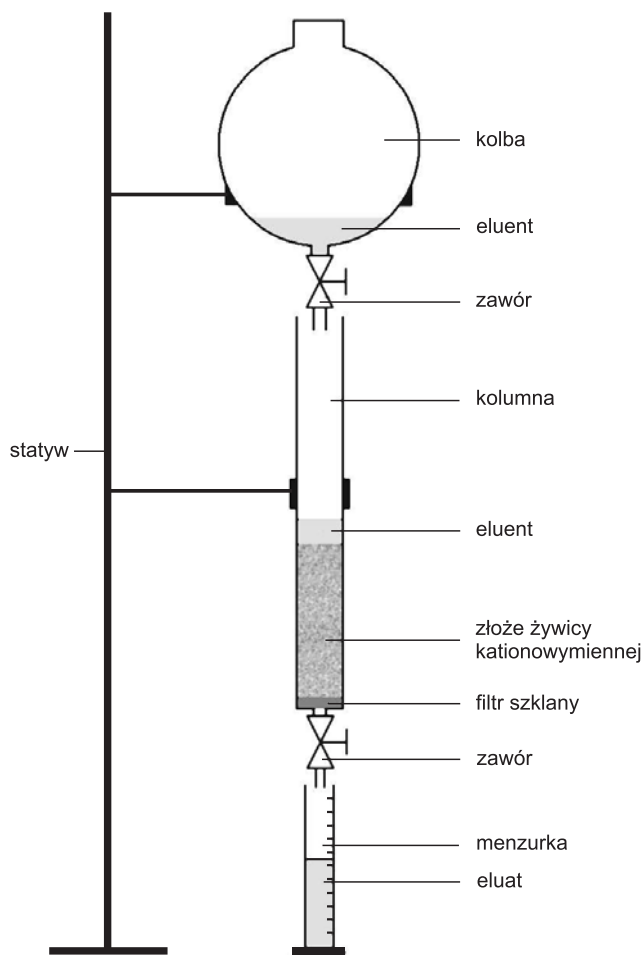


Fig. 2. Schemat zestawu do ekstrakcji litu z roztworów

Objętość kolby – 500 ml, średnica wewnętrzna kolumny – 2 cm, objętość menzurki – 10 ml

Schematic diagram of an apparatus for lithium extraction

Volume of the flask is 500 ml, inner diameter of the column is 2 cm, volume of measure is 10 ml

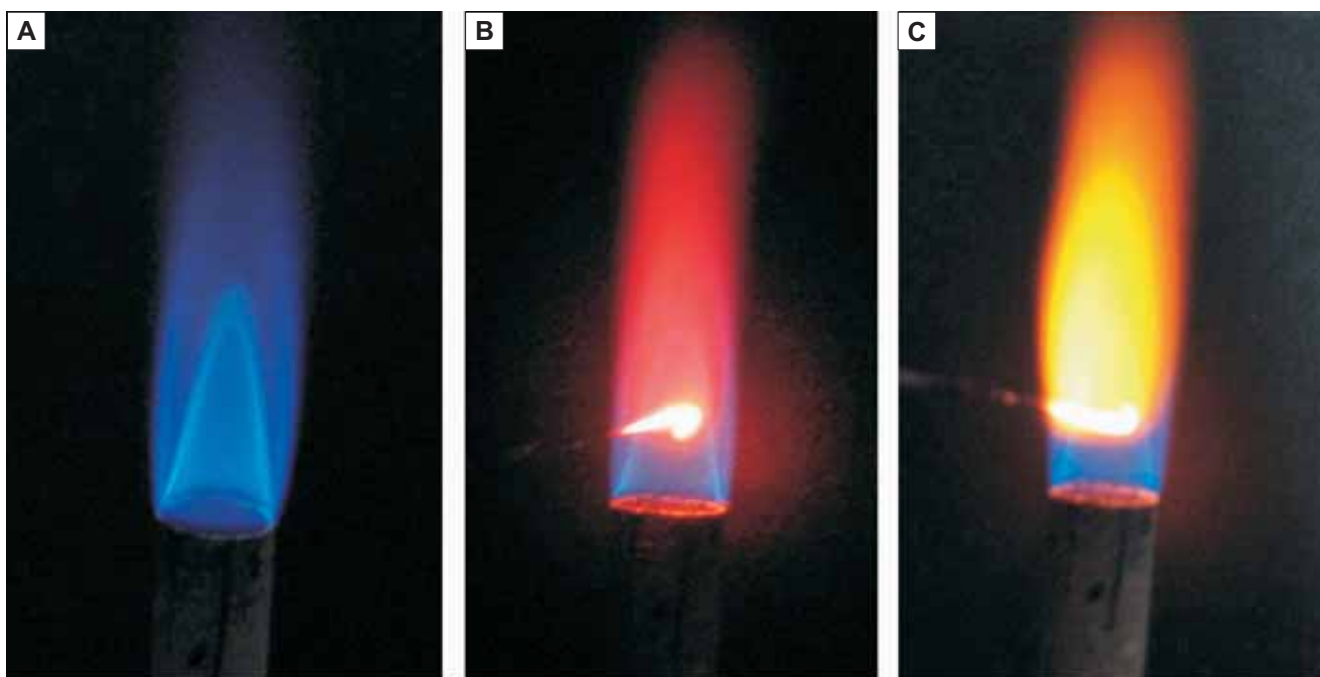
Użyty do pomiarów stosunku izotopowego litu  $^7\text{Li}/^6\text{Li}$  spektrometr mas typu TIMS był wyposażony w termoemisyjne (dwuwłóknowe) źródło jonów, elektromagnes z płynną regulacją pola magnetycznego, kolektor jonów (puszka Faradaya) oraz komputerowy system pomiaru i rejestracji widm masowych. Problem związany z optymalnym wykorzystaniem tego typu źródła jonów polegał na doborze odpowiednich temperatur włókien parownika i jonizatora. Długotrwałą i stabilną emisję jonów zapewniła dość niska temperatura włókna parownika (900–950 K) oraz znacznie wyższa jonizatora (1400–1450 K). Rozrzut energetyczny termoemisyjnych źródeł jonów jest względnie mały, rzędu ułamka elektronowolta, co pozwala na uzyskiwanie prawie monoenergetycznych wiązek jonowych (Żuk, 1980).

Ponieważ w warunkach naturalnych lit występuje tylko w postaci związanej, a sole litu są w większości dobrze rozpuszczalne w wodzie, podstawowym problemem było opracowanie prostej i jednocześnie wydajnej metody ekstrakcji litu z roztworów wodnych. Zastosowano tu technikę z wykorzystaniem żywicy kationowymiennej, w tym przypadku produktu firmy Bio-Rad, o technicznej nazwie AG 50W-X8 200–400 mesh. Żywica ta jest silnym wymiennikiem kationowym z sulfonowymi i kwasowymi grupami funkcyjnymi związanymi z siecią styrenowego kopolimeru dwuwinylobenzenowego. Stosowana jest do wymiany kationów soli i związków amfoterycznych (Wilson, Poole, 2009).

W dużym uproszczeniu, ekstrakcja litu z badanej próbki polega na napełnieniu szklanej kolumny chromatograficznej odpowiednią ilością żywicy, aktywacji żywicy w celu przygotowania jej do roli wymiennika kationów, kalibracji kolumny, przesączaniu przez warstwę granulatu badanej próbki oraz wypłukiwaniu litu z warstwy żywicy odpowiednią mieszaniną wody, kwasu azotowego i metanolu. Układ eksperymentalny i metodę ekstrakcji przedstawia figura 2. Eluentem jest tu mieszanina  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  i wody destylowanej w stosunku objętościowym 2:20:5, natomiast eluatem – roztwór wymywanego z żywicy azotanu litu ( $\text{LiNO}_3$ ).

Niezwykle ważnym etapem całej procedury ekstrakcji litu jest kalibracja kolumny chromatograficznej, polegająca na ustaleniu, w których frakcjach eluatu podczas przepłukiwania warstwy żywicy znajduje się lit odseparowany od innych pierwiastków, zwłaszcza od sodu. Dokładne odseparowanie litu od sodu ma istotne znaczenie przy analizie próbek wody morskiej, w której zawartość sodu jest o kilka rzędów wielkości wyższa od zawartości litu. Obecność litu lub sodu w kolejnych frakcjach eluatu, pobieranych w czasie kalibracji kolumny, była sprawdzana metodą spektroskopii emisyjnej w płomieniu palnika Bunsena. Po umieszczeniu platynowego drucika w płomieniu palnika, zanurzonego uprzednio w badanym eluacie, obserwuje się zmianę barwy płomienia. Lit barwi płomień na intensywny kolor karminowy, sód – na kolor żółty. Ilustrują to fotografie na figurze 3.

Ostatni etap preparatyki próbki polega na przeprowadzeniu reakcji stężonego azotanu litu, uzyskanego z eluatu



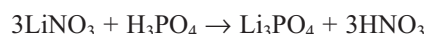
**Fig. 3. Zabarwienie płomienia palnika Bunsena**

A – czysty płomień, B – płomień w obecności atomów litu, C – płomień w obecności atomów sodu

Colours of the Bunsen torch flame

A – pure flame, B – lithium flame, C – sodium flame

metodą odparowania w parownicy platynowej, do fosforanu litu. Traktując azotan litu 85-procentowym kwasem ortofosforowym, otrzymuje się fosforan litu zgodnie z reakcją:



Kwas azotowy jako substancja lotna w większości odparowuje, pozostawiając stężony roztwór  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  z pewnym nadmiarem  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Próbkę w tej postaci jest nakładana na włókno parownika w źródle jonów spektrometru mas.

## WYNIKI POMIARÓW

Badaniom składu izotopowego litu zostały poddane próbki wody morskiej, wody mineralnej Zuber I oraz próbki osadu wytworzonego w tej wodzie. Próbka wody morskiej została pobrana przez jednego z autorów z Morza Śródziemnego na południowym wybrzeżu Francji we wrześniu 2008 r. Średnią koncentrację głównych kationów w wodzie morskiej przedstawia tabela 3 (Rosler, Lange, 1972). Należy zwrócić uwagę na skrajnie różne zawartości litu i sodu.

Woda mineralna Zuber I jest jedną z czterech wydobywanych w Krynicy-Zdroju wód leczniczych Zuber, uznawanych za najcenniejsze w Europie. Jej ujęcie znajduje się w Krynicy-Zdroju na południowo-zachodnim zboczu Góry Parkowej. Woda z otworu Zuber I to szczawa, czyli woda bogata w rozpuszczony dwutlenek węgla. Odwiert wykonano w latach 1912–1914. Siega on na głębokość 810 m i ujmuje wodę oraz dwutlenek węgla ze spękanych, gruboławicowych piaskowców formacji magurskiej – ogniwa piaskowców popradzkich. Są to tzw. piaskowce zuberowskie, przykryte serią utworów z dominacją łupków ilasto-marglistych (Duliński, 2009).

**Tabela 3**

### Średnie stężenia kationów głównych w wodzie morskiej

Average concentration of main cations in seawater

Kationy	Zawartość [mg/dm <sup>3</sup> ]	Zawartość [meq/dm <sup>3</sup> ]
Li <sup>+</sup>	0,1	14,4 · 10 <sup>-3</sup>
Na <sup>+</sup>	10 561	459,4
K <sup>+</sup>	380	9,72
Rb <sup>+</sup>	0,2	2,34 · 10 <sup>-3</sup>
Mg <sup>2+</sup>	1 272	26,2
Ca <sup>2+</sup>	400	4,98
Sr <sup>2+</sup>	13	74,2 · 10 <sup>-3</sup>
Suma	12 626,3	500,4

Woda Zuber I należy do wód wysokozmineralizowanych (mineralizacja powyżej 15 g/dm<sup>3</sup>). Jej skład chemiczny przedstawia tabela 4.

Woda Zuber I zaliczana jest do szczaw chlorkowych, których pochodzenie na obszarze Karpat polskich wciąż jest przedmiotem licznych dyskusji. Przez niektórych zaliczana jest do nieco zmodyfikowanych wód naftowych, czyli reliktowych wód nieodnawialnych (Świdziński, 1972). Inni sugerują obecność w szczawach chlorkowych składowych wód pochodzących prawdopodobnie z dehydratacji minerałów ilastych, zachodzącej w procesie metamorfizmu. Zakładają oni, że woda dehydratacyjna jest pierwotnie wodą słodką, a jej obserwowane zasolenie wynika z domieszki wód reliktowych pochodzenia morskiego (Dowgiało, 1980). Pojawiają się także sugestie, że wstępnie zmieszana woda podlega współcześnie mieszanii z lokalnymi wodami infiltracyjnymi, przy czym mogą to być wody paleoinfiltracyjne o składzie izotopowym odmiennym od wód współczesnej infiltracji (Duliński, 2009).

Zbadany na potrzeby niniejszej pracy osad pochodzi z próbki wody Zuber I, która w czasie poboru zawierała, oprócz sprężonego do kilkudziesięciu atmosfer gazu, również stałe składniki mineralne i drobne cząstki skalne por-

wane ze środowiska skalnego w pobliżu dna otworu przez wypływający z wielkim impetem gaz i wodę. Taką początkowo mętną 5-litrową próbkę wody Zuber I po odgazowaniu przechowywano w szczelnie zamkniętym szklanym pojemniku w Zakładzie Spektrometrii Mas IF UMCS przez około 30 lat. Osad z dna pojemnika miał więc szansę na zaadsorbowanie pewnej ilości litu z roztworu i osiągnięcie równowagi termodynamicznej (w temperaturze ok. 20°C) ze składnikami rozpuszczonymi w wodzie. Zaadsorbowany lit prawdopodobnie osiągnął równowagę izotopową z jodem Li<sup>+</sup> pozostałym w wodzie. Próbkę osadu pobrana z dna naczynia po odlaniu wody została najpierw dokładnie odsączona i osuszona, następnie lit z osadu wylugowywano wodą destylowaną, mieszając i podgrzewając wodę. Z otrzymanego roztworu, po przefiltrowaniu, przeprowadzono ekstrakcję litu na kolumnie jonowymiennej. Wcześniejsze próby całkowitego rozpuszczenia tego osadu w stężonych kwasach nieorganicznych (HF, HNO<sub>3</sub> i HCl) na gorąco w otwartej parownicy platynowej nie powiodły się. Dlatego przeprowadzono ekstrakcję litu tylko wodą destylowaną, która nie spowodowała widocznych zmian osadu.

Wyrażone w promilach wartości δ<sup>7</sup>Li (względem wzorca L-SVEC) wody Zuber, osadu z tej wody oraz wody morskiej wraz z ich niepewnościami pomiarowymi są przedstawione w tabeli 5. Niepewność oznaczenia δ<sup>7</sup>Li obliczano za pomocą wzoru:

$$\sigma_{\delta^7\text{Li}} = \sqrt{\left(\frac{\sigma_{\bar{R}_x}}{\bar{R}_x}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{\bar{R}_{\text{L-SVEC}}}}{\bar{R}_{\text{L-SVEC}}}\right)^2} \quad [2]$$

gdzie:

$\bar{R}_x$  – średni stosunek izotopowy <sup>7</sup>Li/<sup>6</sup>Li w danej próbce,

$\sigma_{\bar{R}_x}$  – niepewność standardowa wyznaczenia średniego stosunku izotopowego danej próbki,

$\bar{R}_{\text{L-SVEC}}$  – średni stosunek izotopowy <sup>7</sup>Li/<sup>6</sup>Li wzorca L-SVEC,

$\sigma_{\bar{R}_{\text{L-SVEC}}}$  – niepewność standardowa wyznaczenia średniego stosunku izotopowego L-SVEC.

**Tabela 4**

**Średni skład chemiczny wody z otworu wiertniczego Zuber I (Duliński, 2009)**

Average chemical composition of mineral water from the Zuber I borehole (Duliński, 2009)

Parametr	Wartość
pH	6,90
Ca <sup>2+</sup>	189,6 mg/dm <sup>3</sup>
Mg <sup>2+</sup>	477,8 mg/dm <sup>3</sup>
Na <sup>+</sup>	5 716 mg/dm <sup>3</sup>
K <sup>+</sup>	209,1 mg/dm <sup>3</sup>
Fe <sup>2+</sup>	7,32 mg/dm <sup>3</sup>
Mn <sup>2+</sup>	0,24 mg/dm <sup>3</sup>
Ba <sup>2+</sup>	0,49 mg/dm <sup>3</sup>
Sr <sup>2+</sup>	1,30 mg/dm <sup>3</sup>
Li <sup>+</sup>	17,4 mg/dm <sup>3</sup>
NH <sup>4+</sup>	11,5 mg/dm <sup>3</sup>
Cl <sup>-</sup>	702,2 mg/dm <sup>3</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	41,1 mg/dm <sup>3</sup>
Br <sup>-</sup>	6,05 mg/dm <sup>3</sup>
J <sup>-</sup>	1,45 mg/dm <sup>3</sup>
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	17 331 mg/dm <sup>3</sup>
CO <sub>2aq</sub>	2 415 mg/dm <sup>3</sup>
Charakterystyka wody	2,46% szczawa HCO <sub>3</sub> -Na-J-Br-B

**Tabela 5**

**Wartość δ<sup>7</sup>Li dla wody Zuber I, osadu z tej wody oraz wody morskiej wraz z odpowiednimi niepewnościami pomiarowymi**

δ<sup>7</sup>Li values for the Zuber I water, its sediment and sea water with analytical uncertainties shown

Próbka	$\bar{R}_x = {}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$	$\sigma_{\bar{R}_x}$	δ <sup>7</sup> Li	σ <sub>δ<sup>7</sup>Li</sub>
Wzorzec L-SVEC	12,18	0,02	0,0‰	–
Woda Zuber I	11,97	0,06	-17,3‰	5,2‰
Osad z wody Zuber I	12,17	0,02	-1,5‰	2,5‰
Woda morska	12,58	0,01	32,2‰	1,9‰

## PODSUMOWANIE

Opisana i zastosowana metoda wykonywania analiz izotopowych litu TIMS jest oparta na wymienionej wyżej literaturze przedmiotu. Otrzymany wynik pomiaru stosunku izotopowego  ${}^7\text{Li}/{}^6\text{Li}$  dla wzorca L-SVEC (tab. 5) potwierdza wysoką dokładność tej metody – wg IAEA (2005):  $12,173 \pm 0,034$ . Względne niepewności standardowe wyznaczenia stosunku izotopowego wynoszą: 1,6‰ w przypadku L-SVEC, 0,8‰ – wody morskiej i 5,0‰ – wody Zuber I. Są one porównywalne ze względnyimi niepewnościami standardowymi uzyskiwanymi w innych laboratoriach, ale wyższe od tych najlepszych (0,26‰ dla wzorca L-SVEC).

Wartość  $\delta^7\text{Li}$  wydzielonego z wody morskiej ( $32,2 \pm 1,9\%$ ; tab. 5) mieści się w granicach niepewności pomiaru w zakresie wartości otrzymanych w innych laboratoriach ( $32,4\text{--}33,9\%$ ). Uzyskany wynik świadczy o poprawnie przeprowadzonej chromatografii cieczowej wydzielania kationów litu i braku błędu systematycznego w pomiarze stosunku izotopowego.

Wartość  $\delta^7\text{Li}$  w wodzie z otworu Zuber I jest silnie ujemna ( $-17,3\%$ ), rzadko spotykana w przyrodzie. Podobne wartości występują w plutonicznych skałach ultramaficznych, pochodzących z dolnej skorupy ziemskiej (Tomascak, 1999). Jest to prawdopodobnie główne źródło litu w badanej wodzie mineralnej. Uzyskana wartość  $\delta^7\text{Li}$  jest również charakterystyczna dla wód gruntowych i termalnych (fig. 1). Na ogół oba rodzaje wód mają pochodzenie infiltracyjne, lub, jak w tym przypadku, raczej paleoinfiltracyjne ze względu na długi czas infiltracji z powierzchni na głębokość około 800 m. Jednakże koncentracja litu pochodzącego z tego źródła nie może być wysoka – jest z pewnością niższa, niż w wodzie morskiej.

Wysoka zawartość litu ( $17,4 \text{ mg/dm}^3$ ) i podwyższona koncentracja ciężkiego izotopu tlenu ( $\delta^{18}\text{O} = -7\%$ ) w porównaniu ze współczesną wodą infiltracyjną ( $-10,5\%$ ) w wodzie Zuber I może również świadczyć o uwalnianiu się litu oraz wody z minerałów ilastych podczas ich dehydratacji w procesie metamorfizmu (Duliński, 2009). Podwyższone zasolenie wody Zuber I może z kolei świadczyć o domieszcze wód reliktowych, wykazujących duże podobieństwo pod względem chemizmu do solanek naftowych (Świdziński, 1972).

Pewnym zaskoczeniem dla autorów jest uzyskany wynik  $\delta^7\text{Li}$  w osadzie z wody Zuber I. W literaturze podawane są na ogół bardziej ujemne wartości tego wskaźnika w przypadku litu rozpuszczonego w wodzie w porównaniu z litem zawartym w zawiesinie. Dotyczy to w szczególności wód rzecznych, z których zawiesiny odsączano i rozpuszczano w kwasach nieorganicznych (Rudnick i in., 2004). W tym przypadku, podczas długiego kontaktu osadu z wodą, mogła zajść na bardzo niewielką skalę wymiana izotopowa, natomiast podczas ługowania jonów litu z osadu doszło do wyraźnego ich wzbogacenia w izotop ciężki w wyniku jego niepełnej ekstrakcji wodą destylowaną. W dalszym ciągu pozostaje do zbadania  $\delta^7\text{Li}$  osadu (najlepiej świeżo pobranego) po jego całkowitym rozpuszczeniu, gdyż porwane cząstki skalne mogą w pewnym stopniu stanowić źródło litu w wodzie Zuber I.

**Podziękowanie.** Autorzy dziękują dr. Adamowi Porowskiemu za cenne uwagi oraz prof. dr hab. Katarzynie Jarmołowicz-Szulc za wnikliwą recenzję artykułu.

## LITERATURA

- COPLIN T.B., HOPPLE J.A., BÖHLKE J.K., PEISER H.S., RIEDER S.E., KROUSE H.R., ROSMAN K.J.R., DING T., VOCKE R.D. JR., RÉVÉSZ K.M., LAMBERTY A., TAYLOR P.D.P., DE BIÈVRE P., 2002 — Compilation of minimum and maximum isotope ratios of selected elements in naturally occurring terrestrial materials and reagents. Water Resources Investigations Report 01-4222. U.S. Geological Survey, Reston.
- DOWGIAŁŁO J., 1980 — Poligenetyczny model karpaccich wód chlorkowych i niektóre jego konsekwencje. *W: Współczesne problemy hydrogeologii regionalnej*. Wyd. Geol., Warszawa.
- DULIŃSKI M., 2009 — Termodynamiczny i izotopowy model wydobycia dwutlenku węgla w warunkach eksploatacji okresowej odwiertu Zuber I w Krynicy Zdroju. Wyd. JAK, Kraków.
- FLESCHE G.D., ANDERSON A.R. jr., SVECH H.J., 1973 — A secondary isotopic standard for  ${}^6\text{Li}/{}^7\text{Li}$  determinations. *International Journal of Mass Spectrometry Ion Physics*, **12**, 3: 265–272.
- IAEA (International Atomic Energy Agency), 2005 — Analytical quality control services. Reference materials catalogue 2004–2005. Vienna.
- MORIGUTI T., NAKAMURA E., 1993 — Precise lithium isotopic analysis by thermal ionization mass spectrometry using lithium phosphate as an ion source material. *Proc. Japan Acad. Sci.*, **69**: 123–128.
- POLAŃSKA A., 1979 — Izotopy w geologii. Wyd. Geol., Warszawa.
- POLAŃSKI A., 1961 — Geochemia izotopów. Wyd. Geol., Warszawa.
- RÖSLER H.J., LANGE H., 1972 — Geochemical tables. Elsevier, Amsterdam.
- RUDNICK R.L., TOMASCAK P.B., NJO H.B., GARDNER L.R., 2004 — Extreme lithium isotopic fractionation during continental weathering revealed in saprolites from South Carolina. *Chem. Geol.*, **212**: 45–57.
- ŚWIDZIŃSKI H., 1972 — Geologia i wody mineralne Krynicy. Wyd. Geol., Warszawa.
- TAYLOR T.I., UREY H.C., 1938 — Fractionation of the lithium and potassium isotopes by chemical exchange with zeolite. *J. Chem. Phys.*, **6**: 429–438.
- TOMASCAK P.B., CARLSON R.W., SCHIREY S.B., 1999 — Accurate and precise determination of Li isotopic composition by multi-collector sector ICP-MS. *Chem. Geol. Isotope Geosci.*, **158**: 145–154.

- WILSON I.D., POOLE C., 2009 — Handbook of methods and instrumentation in separation science, 1. Academic Press, London.
- XIAO Y.K., QI H.P., WANG Y.H., JIN L., 1992 — The comparison of loading forms in isotopic measurement of lithium by thermal ionization mass spectrometry. *Chin. Sci. Bull.*, **37**: 469–472.
- YOU C.F., CHAN L.H., 1996 — Precise determination of lithium isotopic composition in low concentration natural samples. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **60**, 5: 909–915.
- ŻUK W., 1980 — Spektrometria mas i elektromagnetyczna separacja izotopów. PWN, Warszawa.