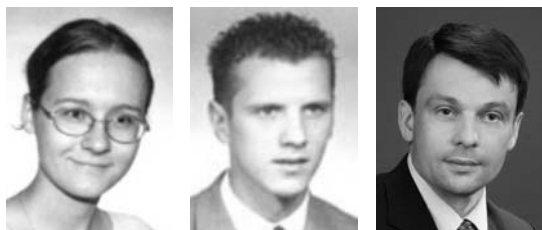


Metodyka analiz izotopowych rozpuszczonego węgla nieorganicznego (DIC) i ich zastosowania w badaniach hydrogeologicznych i środowiskowych

Anna Szykiewicz*, Wojciech Drzewicki*, Mariusz Orion Jędrysek*



A. Szykiewicz W. Drzewicki M.O. Jędrysek

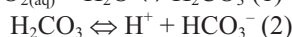
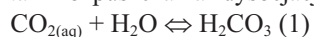
Methodology and application of stable isotope analysis of dissolved inorganic carbon (DIC) in hydrogeology and environmental studies. Prz. Geol., 54: 797–806.

S u m m a r y . The analysis of carbon isotope composition of dissolved inorganic carbon (DIC) is widely applied in hydrogeology and environmental studies. The method of analysis is simple and based on conversion of all DIC species to gaseous CO₂ under acidic conditions. However, the analytical procedure may involve significant carbon isotope fractionation. Our experimental analysis showed that increasing the time of CO₂ extraction influences the increase of δ¹³C(DIC) value as a result of re-dissolution of CO₂ in the water expanded on the vacuum line or/and carbon isotope exchange

between the extracted CO₂ and the atmospheric CO₂. The long time of sample storage yields an increase of δ¹³C(DIC) value and decrease of DIC concentration. The analytical precision up to ± 0,1‰ may be achieved in the case of waters being analyzed few days after sampling. DIC concentration was evaluated according to height of peak 44 in the mass spectrum. The analytical precision of this method was ± 2 mg CO₂ per dm³. This method is very useful because the measurements of the height of peak 44 and carbon isotope composition of DIC can be performed simultaneously. However, this method is reliable for waters containing more than 4 mg CO₂ per dm³.

Key words: DIC (dissolved inorganic carbon), carbon isotopes

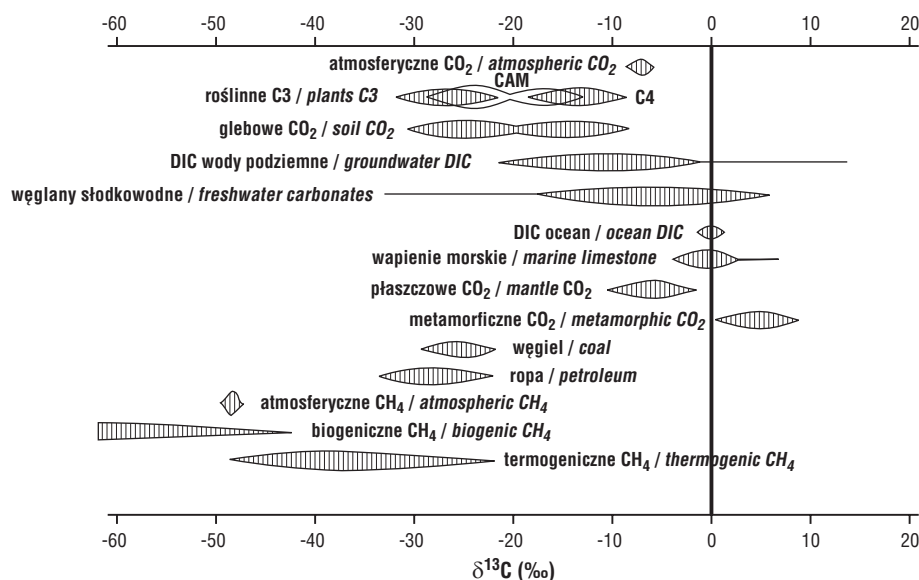
Stężenie i skład izotopowy rozpuszczonego w wodzie węgla nieorganicznego (*dissolved inorganic carbon* — DIC) są ważnymi wskaźnikami geochemicznymi, informującymi o jakości i wieku wód, stopniu ich interakcji ze skałami osłony, przez które przepływają, oraz drogach i głębokościach przepływu tych wód. W środowiskach wodnych znane są trzy formy DIC: H₂CO₃, HCO₃⁻ i CO₃²⁻, które są produktami rozpuszczania i dysocjacji gazowego CO₂ w wodzie:



W warunkach równowagi chemicznej o stężeniu każdej z tych form decydują głównie: temperatura, pH roztworu oraz ciśnienie parcjale CO₂ nad zwierciadłem wody, w mniejszym stopniu zaś stężenia molowe kationów.

Zmiana każdego z tych parametrów powoduje szybkie zmiany w proporcjach pomiędzy poszczególnymi formami DIC i ustalanie nowego stanu równowagi. Układ ten jest dynamiczny, a nowy stan równowagi może być osiągnięty w ciągu kilku godzin bądź dni. Dlatego też analizy ilościowe DIC wymagają szczególnej precyzji i kontrolowania czynników mogących wpłynąć na zmiany stężenia DIC zachodzące po pobraniu próby wody do badań.

Skład izotopowy DIC wyrażany jest jako δ¹³C — czyli różnica stosunku izotopów ¹³C/¹²C w próbce względem międzynarodowego wzorca NBS-127, którego δ¹³C = 1,95‰. Węgiel wchodzi w skład wielu związków organicznych i nieorganicznych, znajdujących się w litosferze, hydrosferze i atmosferze. Charakteryzują się one dużą zmiennością wartości δ¹³C, zwykle od - 80 do + 20‰ (ryc. 1). Dlatego



Ryc. 1. Zakresy zmienności δ¹³C różnych związków znajdujących się w litosferze, hydrosferze i atmosferze (wg Clarka & Fritza, 1997)

Fig. 1. Ranges for δ¹³C values of selected natural compounds in lithosphere, hydrosphere and atmosphere (after Clark & Fritz, 1997)

*Wydział Nauk Przyrodniczych, Uniwersytet Wrocławski, ul. Cybulskiego 30, 50-204 Wrocław, e-mail: szyna@ing.uni.wroc.pl, dicek@ing.uni.wroc.pl, morion@ing.uni.wroc.pl

też istotnym uzupełnieniem informacji o źródłach DIC w wodach powierzchniowych i podziemnych są analizy składu izotopowego DIC. W wodach o ciągłym przepływie wartość $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) zależy głównie od udziału ilościowego każdego ze źródeł DIC. Dlatego też izotopowy bilans mas może wnieść istotne informacje dotyczące kierunków przepływu oraz procesów mieszania się wód o różnej genezie. W Polsce badania składu izotopowego DIC były stosowane między innymi przez Staniaszka i in. (1986) na Wyżynie Lubelskiej oraz Wachniewa i Różyckiego (1997) nad jeziorem Gościąg.

Są dwie metody analizy składu izotopowego DIC:

- przez zobojętnianie roztworu i wytrącanie węgla do osadu BaCO_3 lub SrCO_3 (Hassan, 1982; Bishop, 1990; Taylor & Fox, 1996) lub
- zakwaszenie roztworu i odprowadzanie z niego CO_2 (np. Games & Hayes, 1976; Graber & Aharon, 1991).

Pierwsza metoda charakteryzuje się dużym błędem analitycznym ze względu na niekompletne wytrącanie DIC do osadu i (lub) współwytrącanie innych związków chemicznych, a także interakcję DIC z innymi substancjami rozpuszczonymi w wodzie, w tym z odczynnikami użytymi do alkalizacji (Szynkiewicz, 2003; Szynkiewicz i in., 2006). Powoduje to istotne efekty izotopowe i ostatecznie uzyskiwane są nieprawdziwe wartości stężeń DIC oraz błędne wyniki analiz stosunków izotopowych $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ w DIC. Powszechnie stosowana jest analiza $\delta^{13}\text{C}$ (DIC) polegająca na obniżaniu pH badanych roztworów do najniższych wartości i odgazowywaniu ich, tj. przeprowadzaniu całego węgla związanego w DIC do postaci gazowej, czyli CO_2 . Metoda ta charakteryzuje się zdecydowanie mniejszymi błędami analitycznymi. Jednakże istnieje niewiele publikowanych danych o wymaganym czasie odgazowania czy wpływie czasu przechowywania próbek wody na prawidłowość analizy składu izotopowego DIC.

W niniejszej pracy chcielibyśmy przedstawić metodę analiz izotopowych DIC, które zostały wykonane przy użyciu linii próżniowej do odgazowywania (skonstruowanej w Pracowni Geologii Izotopowej i Geoekologii UW.) oraz wyniki eksperymentalnych prac wykonanych na tej linii w odniesieniu do efektów izotopowych węgla, jakie

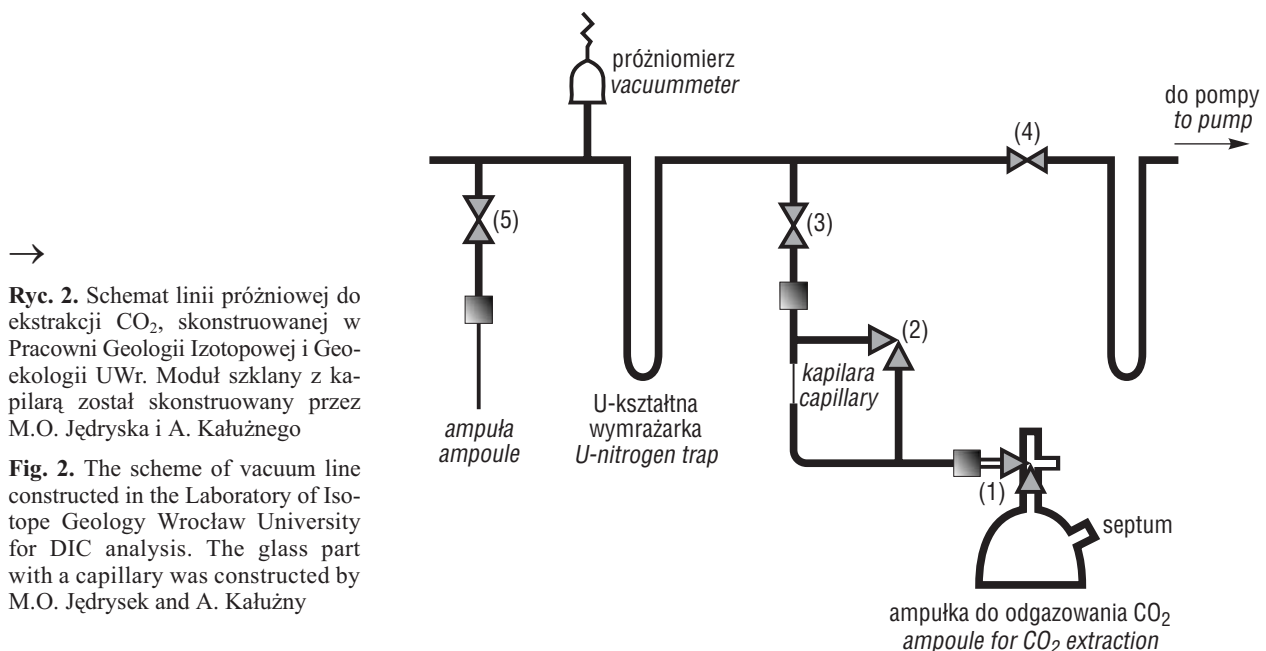
mogą wystąpić w wodach śródlądowych i morskich podczas izotopowych procedur analitycznych. Nasze dane pozwalają sądzić, że najlepszy czas odgazowania wynosi od 20 do 30 minut, a dłuższe, wielotygodniowe przechowywanie próbek wody może wpływać na zmiany w porcjach ilościowych poszczególnych form DIC oraz zmiany w składzie izotopowym DIC. W artykule opisaliśmy także prostą metodę wykonywania podczas analizy składu izotopowego DIC pomiarów jego stężenia za pomocą spektrometru mas.

Metodyka

Linia preparacyjna. Do analiz składu izotopowego DIC skonstruowano próżniową linię szklaną, której schemat przedstawiono na ryc. 2. Linia składa się z: 1) ampułki szklanej o pojemności 50 ml z gumowym septum i zaworem teflonowym, w której przeprowadzane jest odgazowywanie, 2) kapilary szklanej, 3) U-kształtnej wymrażarki oraz 4) ampułki szklanej o średnicy 6 mm i długości 14,8 cm. Linia preparacyjna podłączona jest gumowym węzłem do olejowej pompy próżniowej.

Do ampułki reakcyjnej wkłada się mieszadełko magnetyczne i dozuje 0,5 ml H_3PO_4 . Następnie, po wytworzeniu w ampułce próżni rzędu 10^{-3} Torra, wprowadzana jest do ampułki próbka wody o pojemności 20 ml. Dokonuje się tego za pomocą strzykawki przez gumowe septum przy zamkniętych zaworach 1, 2 i 4 (patrz ryc. 2). Ruch mieszadełka magnetycznego powoduje przyspieszenie odgazowywania wody podczas reakcji DIC z H_3PO_4 . Wydzielane CO_2 jest zmrzane przy użyciu ciekłego azotu w U-kształtnej wymrażarce (w tym czasie zawór 2 jest zamknięty; ryc. 2). Na drodze pomiędzy ampułką reakcyjną a wymrażarką ustawiona jest kapilara, która w znacznym stopniu ogranicza przechodzenie pary wodnej poza ampułkę reakcyjną i zapobiega zanieczyszczeniu wodą całej linii preparacyjnej. Następnie, przy użyciu mieszanki etanolu z suchym lodem, CO_2 jest oczyszczany i zmrzany w ampułce w celu wykonania analizy spektrometrycznej.

Czas odgazowania (eksperymenty 1 i 2). Czas odgazowania jest rozumiany przez autorów jako czas potrzebny



do pełnego rozkładu DIC, czyli konwersji wszystkich form DIC znajdujących się w badanej próbce wody do gazowego CO₂. W eksperymencie 1 jedną porcję wrocławskiej wody wodociągowej podzielono na 10 próbek zamkniętych w 10 szczelnych ampułkach o pojemności 20 ml. W eksperymencie tym odgazowanie przeprowadzano przy stałym otwartym zaworze nr 1 (ryc. 2) w ciągu 10, 20 i 30 minut. Zauważono, że podczas odgazowania duża ilość wody osadzała się na ściankach ampułki reakcyjnej i module szklanym przed kapilarą.

W eksperymencie 2 jedną porcję wrocławskiej wody wodociągowej podzielono na 18 próbek zamkniętych w 18 szczelnych ampułkach o pojemności 20 ml. W eksperymencie tym wydłużono czas odgazowania do 60 minut. Ponadto, przez pierwsze 10, 15 lub 30 minut (w zależności od czasu odgazowania) analizę przeprowadzano przy zamkniętym zaworze nr 1, natomiast w dalszym etapie (odpowiednio 10, 25 i 30 minut) odgazowanie zachodziło przy otwartym zaworze nr 1. Z tego powodu w drugim eksperymencie zastosowano następujący opis czasu odgazowania: 10 + 10, 15 + 25, 30 + 30 itd. Oznacza to, że w pierwszym etapie ekstrakcja CO₂ zachodziła przy zamkniętym zaworze nr 1, natomiast w drugim etapie zawór nr 1 był otwarty w celu zmrażania odprowadzanego CO₂ w U-kształtnej wymrażarce.

Przechowywanie prób (eksperymenty 3, 4 i 5). Do przechowywania próbek wody wykorzystano szczelne ampułki szklane o pojemności 20 ml, zamykane gumowym bądź silikonowym korkiem z aluminiową nakrywką zaciskaną za pomocą kapsłownicy. Przed waniem próbki wody do ampułki dodawano do niej 1 ml nasyconego roztworu HgCl₂. Każdą z ampulek wypełniano badaną wodą maksymalnie do wylotu ampułki, aby zapobiec powstawaniu przestrzeni gazowej (pęcherzyk powietrza) nad zwierciadłem wody w ampulce, co sprzyjałoby ulatnianiu się CO₂ z badanych wód i wymianie izotopowej pomiędzy CO₂ rozpuszczonym w wodzie i tym znajdującym się w powietrzu. Próbkę wody do analizy izotopowej pobierano za pomocą strzykawki przez gumowy lub silikonowy korek kilka sekund przed rozpoczęciem preparatyki. Zwiększająca się w ampulce przestrzeń była uzupełniana powietrzem.

W celu sprawdzenia szczelności ampulek dublowane próbki wody pochodzące z różnych miejsc (Mongolia, Teneryfa) analizowano w dwóch odstępach czasu: dwumiesięcznym (eksperyment 3) i jednodniowym (eksperyment 4).

Aby sprawdzić, jaki wpływ może mieć wymiana izotopowa węgla pomiędzy DIC a CO₂ atmosferycznym, wykonano eksperyment 5, w którym wrocławską wodę wodociągową pobrano do ampułki o pojemności 200 ml. Następnie każdorazowo pobierano z tej ampułki po 20 ml wody do analizy, co wpływało na zwiększanie ilości powietrza nad zwierciadłem wody w ampulce. W ten sposób wykonano 9 analiz składu izotopowego DIC tej samej próbki wody.

Stężenia DIC (eksperyment 6). Stężenie DIC analizowano przy użyciu spektrometru mas. W tym celu wykonano pomiary prądów jonowych we wzorcowym CO₂, którego ilość była znana. Do przygotowania wzorcowego CO₂ wykorzystano czysty kalcyt, którego różne ilości (od 1 do 12 mg) rozkładano do CO₂ w reakcji z nasyconym H₃PO₄

w próżni 10⁻³ Torra (McCrea, 1950). W stałych warunkach źródła jonów i układu detekcji wysokość wierzchołka 44 w widmie masowym CO₂, mierzona jako napięcie na wyjściu elektrometru (I⁴⁴), zależy od ciśnienia wprowadzanego gazu oraz objętości układu dozującego. Aby można było porównywać różne ilości gazów względem siebie, wszystkie ampułki szklane, w których przechowywane było gazowe CO₂ przed pomiarem (zarówno wzorce, jak i analizowane próbki), miały tę samą objętość i kształt (długość 14,8 cm, średnica wewnętrzna 3 mm). W celu zwiększenia precyzji analiz stężenia DIC, pomiar I⁴⁴ wykonywany był zawsze przy najniższym ciśnieniu, gdy mieszek w układzie dozującym spektrometru mas był maksymalnie rozarty. Zapewniało to bardziej powtarzalną objętość gazu w układzie dozującym.

Pomiary składu izotopowego DIC. Pomiary składu izotopowego wykonano przy użyciu spektrometrów masowych *Finnigan Mat DeltaE* oraz *MI 1305*. Dokładność pomiaru wynosiła ± 0,1‰. Dokładność analiz wartości δ¹³C(DIC) oceniano na podstawie maksymalnego błędów analitycznego — tj. na podstawie dwu- lub trzykrotnych analiz izotopowych tej samej próbki wody.

Wyniki

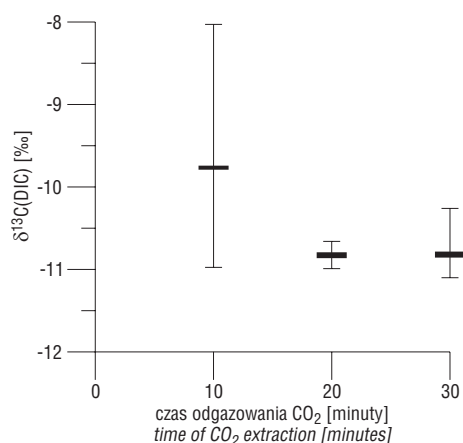
Czas odgazowania (eksperymenty 1 i 2). W eksperymencie 1 zastosowano trzy różne czasy odgazowania (10, 20 i 30 minut) tej samej próbki wody. Wraz z wydłużeniem czasu odgazowania zaobserwowano spadek wartości δ¹³C(DIC) — tab. 1, ryc. 3. Mimo to, po obliczeniu średnich wartości dla każdego z czasów największą powtarzalność otrzymano dla 20 i 30 minut (tab. 1). Błąd analityczny ekstrakcji prowadzonej przez 10 i 30 minut wyniósł odpowiednio ± 1,48‰ i ± 0,42‰, natomiast najlepszą powtarzalność uzyskano dla 20 minut, tj. ± 0,17‰ (tab. 1).

W eksperymencie 2 czas odgazowania wydłużono do 60 minut i wykonano kilka doświadczeń na tej samej

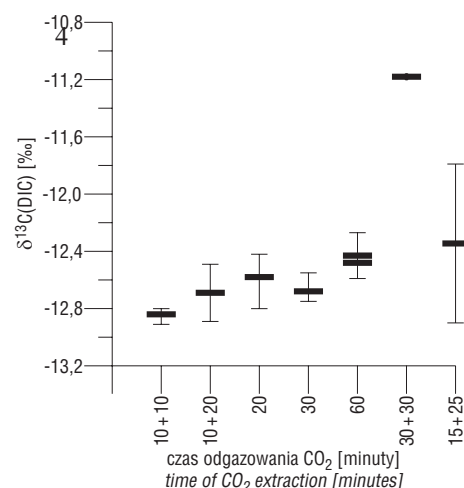
Tab. 1. Eksperyment 1 — dotyczący czasu ekstrakcji CO₂. Próbę wodociągowej wody wrocławskiej podzielono na 10 próbek do 10 szklanych ampulek o pojemności 20 ml

Table 1. Experiment 1 — time of CO₂ extraction. Wrocław tap water was divided into 10 samples and closed in 10 glass ampoules of 20 ml capacity each

Czas ekstrakcji [minuty] <i>Time of extraction</i> [minutes]	δ ¹³ C(DIC) [‰]	Średnia δ ¹³ C(DIC) [‰] <i>Average δ¹³C(DIC)</i> [‰]
10	- 10,29	- 9,77 (± 1,48)
	- 8,03	
	- 10,98	
20	- 10,85	- 10,83 (± 0,17)
	- 10,66	
	- 10,99	
30	- 10,81	- 10,82 (± 0,21)
	- 11,10	
	- 10,26	
	- 11,10	



Ryc. 3. Eksperyment 1. Zmienność wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ względem czasu ekstrakcji CO_2
Fig. 3. Experiment 1. Variation in $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ values relative to the time of CO_2 extraction



Ryc. 4. Eksperyment 2. Zmienność wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ względem czasu ekstrakcji CO_2
Fig. 4. Experiment 2. Variation in $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ values relative to the time of CO_2 extraction

próbie wody, uwzględniających odgazowanie przy okresowo zamykanym zaworze nr 1 (ryc. 2). Zaobserwowano wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ wraz z wydłużeniem czasu odgazowania (tab. 2, ryc. 4). Najmniejszą powtarzalność otrzymano w czasie odgazowania 15 + 25 minut ($\pm 0,56\%$), natomiast przy pozostałych czasach ekstrakcji błąd analityczny wahał się od $\pm 0,06$ do $\pm 0,20\%$. Najwyższą war-

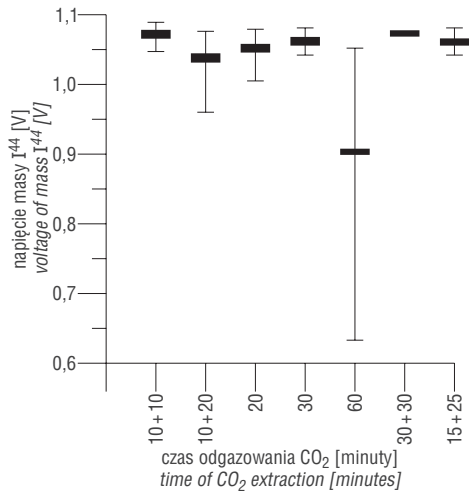
tość $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, zdecydowanie odbiegającą od pozostałych, otrzymano w czasie odgazowania 30 + 30 minut (tab. 2, ryc. 3). Nie obserwowano istotnego wpływu czasu odgazowania na ilość uzyskanego CO_2 (ryc. 5), jednakże po dłuższym czasie odgazowania zaobserwowano wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ wraz ze wzrostem I^{44} wprost proporcjonalny do wzrostu ciśnienia CO_2 (ryc. 6).

Tab. 2. Eksperyment 2 — dotyczący czasu ekstrakcji CO_2 . Próbkę wrocławskiej wody wodociągowej podzielono na 18 próbek do 18 szklanych ampulek o pojemności 20 ml

Table 2. Experiment 2 — time of CO_2 extraction. Wrocław tap water was divided into 18 samples and closed in 18 glass ampoules of 20 ml capacity

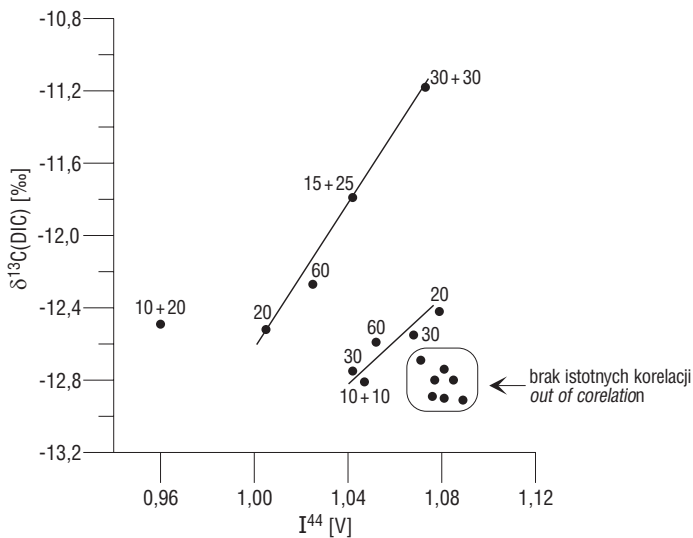
Czas ekstrakcji [minuty] Time of extraction [minutes]	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ [‰]	Średnia $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ [‰] Average $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ [‰]	I^{44} [V]	Średnie I^{44} [V] Average I^{44} [V]
10 + 10	-12,80	-12,84 ($\pm 0,06$)	1,085	1,074 ($\pm 0,021$)
	-12,91		1,089	
	-12,81		1,047	
10 + 20	-12,89	-12,69 ($\pm 0,20$)	1,076	1,036 ($\pm 0,058$)
	-12,49		0,960	
	-12,69		1,071	
20	-12,80	-12,58 ($\pm 0,19$)	1,077	1,054 ($\pm 0,036$)
	-12,52		1,005	
	-12,42		1,079	
30	-12,74	-12,68 ($\pm 0,10$)	1,081	1,064 ($\pm 0,020$)
	-12,55		1,068	
	-12,75		1,042	
60	-12,58	-12,48 ($\pm 0,16$)	0,633	0,903 ($\pm 0,210$)
	-12,59		1,052	
	-12,27		1,025	
30 + 30	-11,18	n.a.	1,073	n.a.
15 + 25	-11,79	-12,34 ($\pm 0,56$)	1,042	1,062 ($\pm 0,020$)
	-12,90		1,081	

n.a. — nie analizowano; not analysed



Ryc. 5. Eksperyment 2. Zmienność I^{44} względem czasu ekstrakcji CO_2

Fig. 5. Experiment 2. Variation in I^{44} relative to the time of CO_2 extraction



←

Ryc. 6. Eksperyment 2. Zmienność wartości I^{44} względem $\delta^{13}C(DIC)$. Obok symboli podano czas ekstrakcji CO_2 . Linia prostą podkreślono kierunek zmian $\delta^{13}C(DIC)$ względem I^{44} . Na wykresie nie uwzględniono pomiaru I^{44} po ekstrakcji trwającej 60 minut, gdyż uzyskano wówczas najniższą wartość I^{44} (0,633 V)

Fig. 6. Experiment 2. Variation in I^{44} relative to $\delta^{13}C(DIC)$ values. Time of CO_2 extraction is given next to points. The straight line shows the direction of variation in $\delta^{13}C(DIC)$ value relative to the I^{44} . The plot does not show the measurement with extraction time of 60 minutes — it yielded the lowest value of I^{44} (0,633 V)

Tab. 3. Eksperyment 3 — dotyczący czasu przechowywania wody. Czas ekstrakcji: 10 + 20 minut. Próbkę wody pobierano 09.08.2004 r. w strumieniu na bazaltowym płaskowyżu w SE Mongolii

Table 3. Experiment 3 — time of sample storage. Extraction time: 10 + 20 minutes. Samples were taken from a stream over a basaltic plateau in SE Mongolia at 9.08.2004

Numer próby Sample number	Data preparatyki Date of preparation	$\delta^{13}C(DIC)$ [‰]	Średnia $\delta^{13}C(DIC)$ [‰] Average $\delta^{13}C(DIC)$ [‰]	I^{44} [V]	Średnie I^{44} [V] Average I^{44} [V]
MW7-1	30.08.2004	- 11,99	- 11,72 (\pm 0,28)	7,212	6,960 (\pm 0,252)
	02.11.2004	- 11,44		6,708	
MW7-2	30.08.2004	- 9,55	- 9,45 (\pm 0,10)	6,007	5,799 (\pm 0,208)
	02.11.2004	- 9,35		5,591	
MW7-3	30.08.2004	- 9,76	- 9,63 (\pm 0,13)	3,616	3,485 (\pm 0,132)
	02.11.2004	- 9,50		3,353	
MW7-4	30.08.2004	- 9,67	- 9,60 (\pm 0,07)	3,559	3,488 (\pm 0,071)
	02.11.2004	- 9,53		3,417	
MW7-5	30.08.2004	- 9,65	- 9,38 (\pm 0,28)	3,763	3,298 (\pm 0,466)
	02.11.2004	- 9,10		2,832	

Tab. 4. Eksperyment 4 — dotyczący czasu przechowywania wody. Czas ekstrakcji: 10 + 20 minut. Próbkę wody pobierano w okresie 15–17.12.2004 r. na Teneryfie — największej wyspie archipelagu Wysp Kanaryjskich. Próby T4 i T14 — Ocean Atlantycki, T5 do T7 — strumień i T9 — źródło w kanionie Masca (najstarsze potoki lawowe na wyspie)

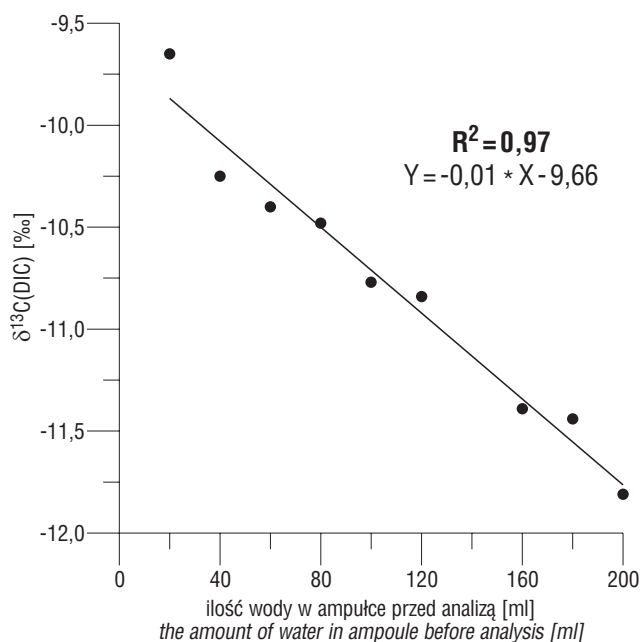
Table 4. Experiment 4 — time of sample storage. Extraction time: 10 + 20 minutes. Samples were taken on the Tenerife Island between 15th and 17th December, 2004. Samples T4 and T14 — Atlantic Ocean, T5 to T7 — creek and T9 — stream located in Canyon Masca (a part of the oldest lava flow on the island)

Numer próby Sample number	Data preparatyki Day of preparation	Przewodnictwo elektryczne Electric conductivity	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ [‰]	Średnia $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ [‰] Average $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ [‰]	I^{44} [V]	Średnie I^{44} [V] Average I^{44} [V]
T4	21.12.2004	n.a.	1,35	1,23 ($\pm 0,12$)	0,956	0,954 ($\pm 0,003$)
	22.12.2004		1,11		0,951	
T5	21.12.2004	525 $\mu\text{S}/\text{cm}$	- 8,80	- 8,82 ($\pm 0,02$)	1,261	1,277 ($\pm 0,016$)
	22.12.2004		- 8,84		1,293	
T6	21.12.2004	530 $\mu\text{S}/\text{cm}$	- 9,31	- 9,38 ($\pm 0,07$)	1,346	1,341 ($\pm 0,006$)
	22.12.2004		- 9,45		1,335	
T7	21.12.2004	486 $\mu\text{S}/\text{cm}$	- 10,46	- 10,77 ($\pm 0,31$)	1,349	1,348 ($\pm 0,002$)
	22.12.2004		- 11,08		1,346	
T9	21.12.2004	264 $\mu\text{S}/\text{cm}$	- 12,60	- 12,62 ($\pm 0,02$)	0,721	0,746 ($\pm 0,025$)
	22.12.2004		- 12,64		0,771	
T14	21.12.2004	21,6 $\mu\text{S}/\text{cm}$	1,30	1,26 ($\pm 0,04$)	0,964	0,947 ($\pm 0,020$)
	21.12.2004		1,27		0,925	
	22.12.2004		1,22		0,953	

n.a. — nie analizowano; *not analysed*

mineralizacji (tab. 4), mieściły się w zakresie tego samego błędu analitycznego, tj. $\pm 0,1\%$.

W eksperymencie 5, dotyczącym wymiany izotopowej węgla pomiędzy DIC a CO_2 atmosferycznym, zaobserwowano ciągły wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ wraz ze zwiększającą się nad zwierciadłem próbki wody ilością powietrza ($R^2 = 0,97$; ryc. 7, tab. 5).



Ryc. 7. Eksperyment 5. Zmiany wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ względem ilości wody w ampulce przed analizą izotopową

Fig. 7. Experiment 5. Variation in $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ values relative to the amount of water in the ampoule before isotope analysis

Stężenia DIC (eksperyment 6). Wyniki zmian I^{44} przy różnych odważkach wzorcowych próbek kalcytu analizowanych na dwóch spektrometrach mas przedstawiono w tab. 6 i na ryc. 8. W obu przypadkach otrzymano dodat-

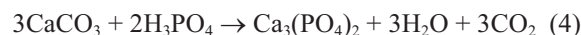
Tab. 5. Eksperyment 5 — dotyczący metod przechowywania wody. Wykonano 9 analiz wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ tej samej próbki wrocławskiej wody wodociągowej. Wodę wiano do 200 ml ampulki, z której każdorazowo pobierano do analizy 20 ml wody. W wyniku tego wzrastała wolna przestrzeń powietrza pomiędzy zwierciadłem wody a otworem ampulki i była wypełniana powietrzem atmosferycznym

Table 5. Experiment 5 — method of sample storage. Wrocław tap water was sampled to the ampule of 200 ml capacity and 9 analyses of $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ have been undertaken. Each time, 20 ml of water was taken from the ampule. This procedure caused the increase of air headspace between water table and the outlet of the bottle

Ilość wody w butelce przed analizą $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ [ml] The amount of water in the bottle before $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ analysis [ml]	$\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ [‰]
200	- 11,81
180	- 11,44
160	- 11,39
120	- 10,84
100	- 10,77
80	- 10,48
60	- 10,40
40	- 10,25
20	- 9,65

nie korelacje ($R^2 = 0,99$) pomiędzy wartością I^{44} a użytą odważką kalcytu, co świadczy o poprawności założeń i ścisłej zależności wartości napięcia na kolektorze masy 44 od ciśnienia wprowadzanego do układu pomiarowego CO_2 , niezależnie od typu spektrometru.

Próbki wzorcowe przygotowano stosując metodę rozkładu kalcytu w H_3PO_4 w warunkach próżni według reakcji (McCrea, 1950):



Z reakcji tej wynika, że 3 mole CaCO_3 rozpadają się na 3 mole CO_2 , stąd można obliczyć, że z 300 mg CaCO_3 powstają 132 mg CO_2 . Do przygotowania próbek wzorcowych użyto od 1 do 12 mg kalcytu, a ilość uzyskanego w ten sposób CO_2 obliczono według proporcji:

$$\begin{aligned} 300 \text{ mg CaCO}_3 \div 132 \text{ mg CO}_2 \\ \text{masa CaCO}_3 \div x \end{aligned} \quad (5)$$

gdzie:

x oznacza ilość CO_2 [mg] uzyskaną podczas reakcji danej ilości CaCO_3 z H_3PO_4 .

Z proporcji tej wynika, że z rozkładu od 1 do 12 mg kalcytu otrzymano odpowiednio od 0,44 do 5,28 mg gazowego CO_2 .

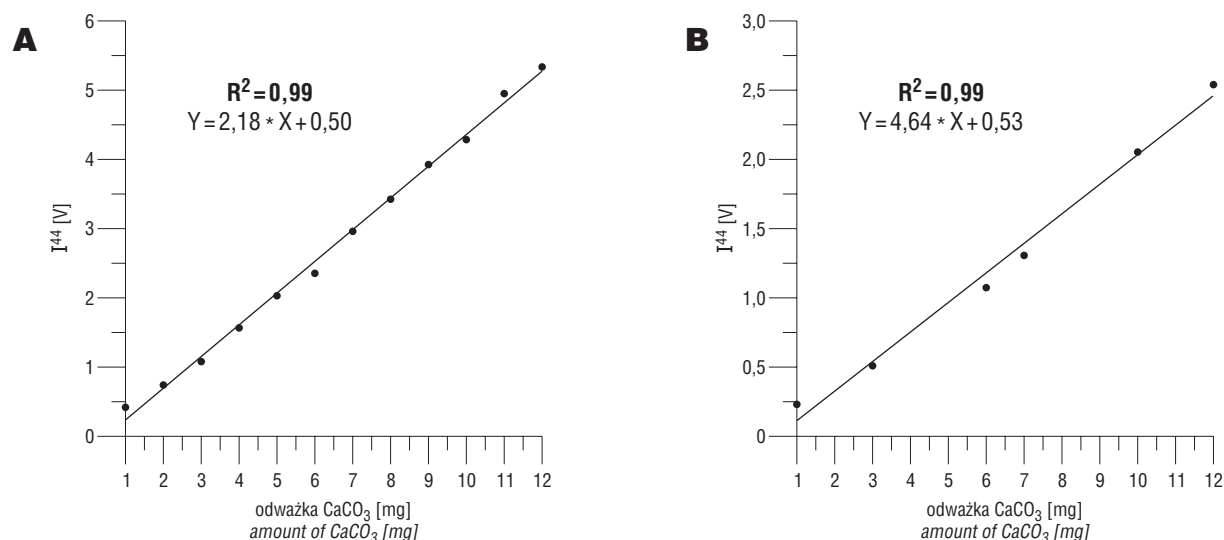
Procedurę obliczania stężenia DIC na podstawie I^{44} omówiono na przykładzie analiz eksperymentu 4 (tab. 2), w którym uzyskano największą powtarzalność analiz izotopowych i pomiarów I^{44} . W tym eksperymencie równolegle do pomiarów wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ i I^{44} (tab. 4) wykonywano także pomiary I^{44} w próbkach wzorcowych (tab. 7, ryc. 7b). Z równania prostej najlepszego dopasowania, wykonanej dla próbek wzorcowych (ryc. 7b), obliczono, jakim ilościom CaCO_3 odpowiada zmierzone I^{44} w analizowanych próbkach z eksperymentu 4 (kolumna 2 w tab. 7). Znając masę CaCO_3 obliczono z proporcji (5) ilość odgazowanego CO_2 (kolumna 3 w tab. 7). Wartość ta odnosi się jednak do

Tab. 6. Eksperyment 6 — dotyczący obliczania stężeń DIC. W tabeli zestawiono wartości I^{44} zmierzone w próbkach wzorcowych na dwóch różnych spektrometrach mas: *MI1305* i *Finnigan Mat DeltaE*

Table 6. Experiment 6 — concentration of DIC. The measurements of I^{44} relative to standards on the mass spectrometers: *MI1305* and *Finnigan Mat DeltaE*

Odważka CaCO_3 [mg] The amount of CaCO_3 [mg]	I^{44} [V]	
	MI 1305	Delta E
1	0,419	0,231
2	0,742	n.a.
3	1,080	0,509
4	1,565	n.a.
5	2,030	n.a.
6	2,355	1,073
7	2,961	1,306
8	3,425	n.a.
9	3,925	n.a.
10	4,285	2,053
11	4,950	n.a.
12	5,335	2,540

n.a. — nie analizowano; not analysed



Ryc. 8. Wartość I^{44} mierzone na różnych spektrometrach mas w próbkach wzorcowych

Fig. 8. Variation in I^{44} relative to CO_2 standard

20 ml próbki wody, którą użyto do odgazowania. Stąd dalej przeliczono stężenie CO₂ na 1 litr wody według proporcji:

$$\frac{20 \text{ ml} \div \text{ilość CO}_2 \text{ (kolumna 3, tab. 7)}}{1000 \text{ ml} \div x_1} \quad (6)$$

gdzie:

x₁ oznacza stężenie CO₂ [g/l] w analizowanej próbce wody (kolumna 4 w tab. 7).

Na końcu wartość tę przeliczono na stężenia molowe [mol/l] według wzoru:

$$C_{mol} = \frac{m_s}{V \times M} \quad (7)$$

gdzie:

m_s — masa rozpuszczonego CO₂ [g],

V — objętość roztworu [l],

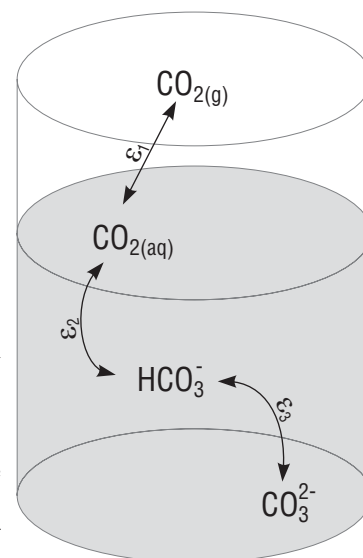
M — masa molowa CO₂ [g/mol].

Obliczone w ten sposób stężenie molowe CO₂ (kolumna 5 w tab. 7) odnosi się do sumy wszystkich form DIC, które były rozpuszczone w badanej próbce wody.

Dyskusja

Rozpuszczaniu i dysocjacji CO₂ w wodzie towarzyszą istotne efekty izotopowe węgla, które wpływają także na błędy analizy składu izotopowego DIC. Na ryc. 9 przedstawiono uproszczony model pokazujący wielkość frakcjonowania

izotopowego węgla pomiędzy różnymi formami DIC w warunkach równowagi izotopowej, w temperaturze 25°C (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001, oraz literatura tam cytowana). Najmniejsze frakcjonowanie izotopowe zachodzi pomiędzy gazowym CO_{2(g)} nad zwierciadłem wody a CO_{2(aq)}, które uległo rozpuszczeniu w wodzie. Wynosi ono od 1,03‰ (Szaran, 1998) do 1,19‰ (Zhang i in., 1995) w temperaturze 25°C, a rozpuszczane CO_{2(aq)} wzbogacane jest w izotop ¹²C w stosunku do tego, które pozostaje w fazie gazowej nad zwierciadłem wody. Inne frakcjonowanie izotopowe, tj. od 0,5‰ (Mook, 1986) do 3,0‰ (Zhang i in., 1995; Hałas i in., 1997), występuje pomiędzy jonami HCO₃⁻ i CO₃²⁻, przy czym jony HCO₃⁻ wzbogacane są w izotop ¹³C w stosunku do jonów CO₃²⁻. Największe frakcjonowanie izotopowe węgla zaobserwowano pomiędzy rozpuszczonym w wodzie CO_{2(aq)} a jonem HCO₃⁻. W temperaturze 25°C jony HCO₃⁻ są wzbogacane w izotop ¹³C względem rozpuszczonego CO_{2(aq)} o 9‰ (Mook, 1986; Zhang i in., 1995).



→

Ryc. 9. Uproszczony model przedstawiający wielkość frakcjonowania izotopowego węgla w układzie CO_{2(gaz)}/CO_{2(aq)}/H₂CO₃/HCO₃⁻/CO₃²⁻ w warunkach równowagi izotopowej i w temperaturze 25°C (Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001). ε₁ — pomiędzy CO_{2(aq)}–CO_{2(g)} (od 0,5 do 3‰), ε₂ — pomiędzy HCO₃⁻–CO_{2(aq)} (9‰), ε₃ — pomiędzy CO₃²⁻–HCO₃⁻ (od -0,5 do -3,0‰)

Fig. 9. The simplified model showing the magnitude of carbon isotope fractionation in the CO_{2(gas)}/CO_{2(aq)}/H₂CO₃/HCO₃⁻/CO₃²⁻ system under isotope equilibrium and temperature 25°C (after Zeebe & Wolf-Gladrow, 2001). ε₁ — between CO_{2(aq)}–CO_{2(g)} (from 1.03 to 1.19‰), ε₂ — between HCO₃⁻–CO_{2(aq)} (9‰), ε₃ — between CO₃²⁻–HCO₃⁻ (from -0.5 to -3.0‰)

Tab. 7. Przykład obliczania stężenia DIC na podstawie wartości I⁴⁴ względem wzorcowego gazu CO₂

Table 7. Calculation of DIC concentration on the basis of I⁴⁴ relative to standard CO₂

Czas ekstrakcji [minuty] Time of extraction [minute]	Napięcie masy 44 [V] Voltage of mass 44 [V]	Ilość CaCO ₃ [g] The amount of CaCO ₃ [mg]	Ilość CO ₂ [g] The amount of CO ₂ [g]	Ilość CO ₂ [g/l] The amount of CO ₂ [g/l]	Stężenie molowe CO ₂ [mol/l] Concentration of CO ₂ [mol/l]	Średnie stężenie molowe CO ₂ [mol/l] Average concentration of CO ₂ [mol/l]
	1	2	3	4	5	6
T4	0,956	0,00497	0,00219	0,10935	0,00249	0,00248 (± 0,00001)
	0,951	0,00495	0,00218	0,10884	0,00247	
T5	1,261	0,00639	0,00281	0,14051	0,00319	0,00323 (± 0,00004)
	1,293	0,00654	0,00288	0,14378	0,00327	
T6	1,346	0,00678	0,00298	0,14920	0,00339	0,00338 (± 0,00001)
	1,335	0,00673	0,00296	0,14807	0,00337	
T7	1,349	0,00680	0,00299	0,14950	0,00340	0,00339 (± 0,000005)
	1,346	0,00678	0,00298	0,14920	0,00339	
T9	0,721	0,00388	0,00171	0,08534	0,00194	0,00193 (± 0,000005)
	0,771	0,00386	0,00170	0,08493	0,00193	
T14	0,964	0,00501	0,00220	0,11017	0,00250	0,00247 (± 0,00005)
	0,925	0,00483	0,00212	0,10619	0,00241	
	0,953	0,00496	0,00218	0,10905	0,00248	

Czas odgazowania (eksperymenty 1 i 2). Podczas zakwaszania roztworu wszystkie formy DIC przechodzą do $\text{CO}_{2(\text{aq})}$, gdyż jest ono dominującą formą w roztworach o niskich wartościach pH. Powstająca w ten sposób nadwyżka CO_2 rozpuszczonego w roztworze przechodzi do formy gazowej $\text{CO}_{2(\text{g})}$ i ulatnia się z roztworu. W prezentowanej przez nas metodzie proces ten wykorzystywany jest do analizy DIC. Jednakże niekompletnemu odgazowaniu CO_2 mogą, zdaniem autorów, towarzyszyć istotne efekty izotopowe, wpływające na zawyżanie wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, gdyż rezydualne $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ wzbogacane jest w lekkie izotopy węgla (ryc. 9). Proces ten potwierdzają wyniki analiz wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ w eksperymencie 1 (tab. 1, ryc. 3). Wraz z wydłużeniem czasów odgazowania zaobserwowano spadek wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, który można tłumaczyć zwiększeniem wydajności tego procesu. Mimo to, podczas 30 minutowego odgazowania CO_2 uzyskano dla jednej z prób zdecydowanie wyższą wartość $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, tj. — 10,26‰, w stosunku do pozostałych prób (średnia — 11,10‰), co może świadczyć o niekompletnym odgazowaniu CO_2 (tab. 1). Należy jednak zaznaczyć, że wydłużenie czasu odgazowania powodowało zwiększenie parowania wody i jej adsorpcję na części linii preparacyjnej, w szczególności przed kapilarą i na ściankach ampułki reakcyjnej. Mogło to wpływać na wynik analizy, bowiem CO_2 mogło ulegać ponownemu rozpuszczaniu w wodzie na ściankach linii próżniowej. Procesom tym powinny towarzyszyć efekty izotopowe prowadzące do wzrostu wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, ze względu na preferencyjne rozpuszczanie CO_2 wzbogacone go w lżejsze izotopy węgla.

W celu rozważenia wpływu ponownego rozpuszczania CO_2 w wodzie na wydajność odgazowania i wartość $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ przeprowadzono eksperyment 2, w którym analizowano tę samą próbkę wody, uwzględniając dłuższe czasy odgazowania CO_2 i zamykając zawór nr 1 podczas pierwszych kilkunastu minut odgazowania (ryc. 2). Najniższe wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ otrzymano po najkrótszych czasach odgazowania, przy najmniejszym rozprzestrzenieniu wody na linii preparacyjnej oraz na ściankach ampułki reakcyjnej. Wraz z wydłużeniem czasu odgazowania obserwowano wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, od — 12,91 do — 11,18‰ (tab. 2). W tym eksperymencie wydajność odgazowania analizowano poprzez pomiar I^{44} . Nie zaobserwowano jednak istotnej zależności ilości uzyskanego CO_2 od czasu odgazowania (ryc. 5). Mimo to, porównując wyniki analiz $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ i I^{44} (tab. 2), można zaobserwować, że w większości analiz niższym wartościom I^{44} odpowiadają wyższe wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$. Jako że w eksperymencie 2 analizowano tę samą próbkę wody, o takim samym stężeniu DIC i wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, można wnioskować, że niekompletne odgazowanie CO_2 ma istotny wpływ na zawyżanie wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$.

Drugim istotnym czynnikiem, który mógł wpływać na wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ podczas odgazowania, jest nie szczelność linii preparacyjnej. Zwykle najwięcej trudności sprawia utrzymanie szczelności linii w miejscu, gdzie znajduje się septum, przez które dozowana jest próbka wody do analizy. Znajdujące się w powietrzu atmosferyczne CO_2 charakteryzuje się wyższymi wartościami $\delta^{13}\text{C}$ (ryc. 1) w porównaniu do DIC znajdującego się w wodociągowej wodzie wrocławskiej (tab. 1 i 2). Dlatego też dostawianie się powietrza atmosferycznego do linii preparacyjnej podczas odgazowywania może wpływać na wzrost wartości

$\delta^{13}\text{C}$ w badanym CO_2 oraz wzrost I^{44} . Proces ten zaobserwowano podczas niektórych analiz w eksperymencie 2 — dłuższy czas odgazowania wpływał na wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, któremu towarzyszył wzrost wartości I^{44} (ryc. 6).

Zarówno w pierwszym (tab. 1), jak i drugim (tab. 2) eksperymencie największą powtarzalność analiz oraz najniższe wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ zaobserwowano po czasie odgazowania wynoszącym 20 minut. Z przeprowadzonych analiz wynika, że czas ten jest wystarczający do całkowitego odpróżnienia CO_2 , a wpływ nie szczelności linii na ostateczną wartość $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ jest najmniejszy. Wyniki przeprowadzonych eksperymentów wskazują na to, że wydłużenie czasu odgazowania wpływa głównie na:

- 1) zawyżanie wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ wynikające z ponownego rozpuszczania CO_2 w wodzie adsorbowanej na ściankach linii preparacyjnej i ampułki reakcyjnej lub (i)
- 2) mieszanie się CO_2 pochodzącego z rozkładu DIC z CO_2 atmosferycznym.

Przechowywanie prób (eksperymenty 3, 4 i 5). Ze względu na łatwość i szybkość wymiany izotopowej węgla pomiędzy różnymi formami DIC istotne staje się zapobieganie wszelkim efektom izotopowym związanym z niewłaściwym pobieraniem i przechowywaniem prób do analiz izotopowych. We wszystkich eksperymentach zastosowaliśmy ampułki szklane o pojemności 20 ml, w których gumowy bądź silikonowy korek zaciskany był dodatkowo przy użyciu kapsłownicy pokrywką aluminiową. Jednakże w dublowanych próbkach przywiezionych z Mongolii, analizowanych w dwumiesięcznym odstępie czasu (eksperyment 3), wraz z upływem czasu przechowywania prób zauważono wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ i spadek wartości I^{44} (tab. 3). Wpłynęło to na zwiększenie błędów analitycznych do $\pm 0,28\%$. Spadek wartości I^{44} może być związany z degazacją wody i ulatnianiem się CO_2 z ampułki. Temu procesowi powinien towarzyszyć także spadek wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ w wodzie pozostającej w ampułce, gdyż w temperaturze 25°C $\text{CO}_{2(\text{g})}$ jest wzbogacane w izotop ^{13}C względem $\text{CO}_{2(\text{aq})}$ o około 1,1‰ (ryc. 9). Jest to jednak sprzeczne z wynikami uzyskanymi w eksperymencie 3 (tab. 3). Z drugiej strony nie szczelność ampulek mogłaby powodować dyfuzję CO_2 z wody do atmosfery. Wpływałoby to na wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$, co jest zgodne z wynikami eksperymentu 3. Obserwowany w tym eksperymencie wzrost wartości $\delta^{13}\text{C}(\text{DIC})$ wraz ze spadkiem napięcia masy 44 nie jest dla nas do końca zrozumiałą. Prawdopodobnie na wynik eksperymentu mogło wpłynąć jednocześnie odgazowanie CO_2 i wymiana izotopowa pomiędzy CO_2 atmosferycznym a DIC rozpuszczonym w próbce wody, dlatego że oba procesy mogą zachodzić, gdy woda jest przechowywana w nie szczelnej ampułce.

Zmniejszenie odstępu czasu pomiędzy preparatami do 1 dnia wpłynęło na zwiększenie powtarzalności analiz (błąd analityczny od $\pm 0,02$ do $\pm 0,12\%$) prób wody pobieranych na Teneryfie (eksperyment 4, tab. 4). W tych analizach zwrócono dodatkowo uwagę na możliwość wpływu mineralizacji wody na wielkość błędów analitycznych testowanej metody. Mimo dużej różnicy w przewodnictwie elektrycznym próbek wody z Oceanu Atlantyckiego (21,6 mS/cm) w porównaniu do przewodnictwa wód słodkich pobranych na wyspie (od 264 do 530 $\mu\text{S}/\text{cm}$) nie zaobserwowano istotnego wpływu na zmniejszenie powtarzalności analiz (tab. 4).

Ponieważ atmosferyczne CO₂ charakteryzuje się wyższymi wartościami δ¹³C niż DIC w wodach powierzchniowych i podziemnych występujących na kontynentach (ryc. 1), należy zwracać szczególną uwagę na możliwość wymiany izotopowej zachodzącej pomiędzy węglem rozpuszczonym w badanej wodzie a znajdującym się w powietrzu nad jej zwierciadłem. W eksperymencie 5 wrocławska woda wodociągowa przechowywana była w ampułce o pojemności 200 ml. Do każdej analizy składu izotopowego zawartego w niej DIC pobierano po 20 ml wody. Wraz ze zmniejszaniem się ilości wody w ampułce zwiększała się ilość powietrza nad zwierciadłem wody, co pociągało za sobą istotne zmiany w składzie izotopowym DIC (tab. 5, ryc. 7). Woda w ampułce nie miała styczności z innymi źródłami węgla poza powietrzem atmosferycznym. Dlatego też obserwowany wzrost wartości δ¹³C(DIC), od -11,81 do -9,65‰, należy wiązać z wymianą izotopową węgla pomiędzy DIC a CO₂ atmosferycznym. Trudno jednak powiedzieć, czy proces ten wpływał także na wzrost ilości DIC w badanej próbce wody, ponieważ nie wykonywano w tym eksperymencie pomiarów I⁴⁴.

Stężenia DIC (eksperyment 6). Proponowana w niniejszym artykule metoda analizy składu izotopowego DIC odnosi się do podania sumarycznej wartości δ¹³C, na którą składają się wszystkie formy DIC. Podobnie wartość I⁴⁴ odnosi się do sumy wszystkich form DIC, jakie znajdują się w analizowanej próbce wody. Przygotowanie gazu wzorcowego (na drodze rozkładu CaCO₃ w obecności H₃PO₄) oraz porównanie jego I⁴⁴ do napięcia w CO₂ uzyskanym z DIC umożliwia jedynie podanie całkowitej ilości CO₂, jaka uległa rozpuszczeniu i dysocjacji na różne formy DIC w badanej próbce wody.

Inną metodę przygotowania gazu wzorcowego podali Graber i Aharon (1991). Polega ona na rozpuszczaniu znanych ilości NaCO₃ w wodzie redestylowanej i odprowadzaniu z niej CO₂ metodą proponowaną w niniejszym artykule. Zdaniem autorów, dłuższe przechowywanie takich roztworów wzorcowych będzie wpływało na ich kontaminację, co może pociągać za sobą istotne zmiany w proporcjach ilościowych rozpuszczonego DIC i wpływać na niedokładność analiz stężeń DIC w badanych próbkach wody. Chociaż przygotowanie gazu wzorcowego przez rozkład CaCO₃ w H₃PO₄ wymaga więcej czasu, to jednak metoda ta gwarantuje lepszą precyzję analiz i pozwala zmniejszyć efekt kontaminacji gazu wzorcowego dwutlenkiem węgla zawartym w atmosferze.

Wielkość błędu analitycznego proponowanej metody wyznaczenia stężeń DIC obliczono na podstawie wyników analiz eksperymentu 4, gdyż w tym doświadczeniu uzyskano największą powtarzalność analiz wartości δ¹³C(DIC) oraz I⁴⁴. Błąd analityczny tych prób mieści się w zakresie od ±0,5 · 10⁻⁵ do ±5 · 10⁻⁵ mol/l CO₂, co w przeliczeniu na miligramy odpowiada zakresowi od ±0,2 do ±2 mg/l CO₂. Dlatego też można przyjąć, że maksymalny błąd analityczny tej metody wynosi ±2 mg CO₂ rozpuszczonego w 1 litrze wody. Metoda ta może być stosowana wtedy, gdy ilość CO₂ rozpuszczonego w wodzie jest większa niż 4 mg/l.

Wnioski

Metoda odprowadzania CO₂ przez obniżanie pH roztworów może być z powodzeniem stosowana do badania próbek wody o różnej mineralizacji. Optymalny czas odgazowania to 20–30 minut. Wówczas błąd analityczny wynosi ±0,1‰. Dłuższy czas odgazowania wpływa na wzrost wartości δ¹³C(DIC) na skutek ponownego rozpuszczania CO₂ w analizowanej wodzie lub (i) wymiany izotopowej z atmosferycznym CO₂ dostającym się do linii preparacyjnej w wyniku jej nieszczelności. Największą powtarzalność analiz składu izotopowego DIC można uzyskać wykonując analizy w krótkich odstępach czasu, najlepiej zaraz po pobraniu prób do badań.

W próbkach wody, w których stężenie rozpuszczonego CO₂ jest większe niż 4 · 10⁻³ g/l, można wykonywać analizę stężeń DIC opartą na pomiarze wartości I⁴⁴ w spektrometrze mas. Pomiar ten można wykonywać podczas pomiaru składu izotopowego DIC. Dokładność tej metody wynosi ±2 mg CO₂ rozpuszczonego w 1 litrze wody.

Literatura

- BISHOP P.K. 1990 — Precipitation of dissolved carbonate species from natural waters for ¹³C analysis — A critical appraisal. *Chem. Geol.*, 80: 251–259.
- CLARK I.D. & FRITZ P. 1997 — *Environmental Isotopes in Hydrology*. Lewis Publishers, New York.
- GAMES L.M. & HAYES J.M. 1976 — Isolation and quantitative analysis of the major carbon fractions in natural water samples. *Anal. Chem.*, 48: 130–135.
- GRABER E.R. & AHARON P. 1991 — An improved microextraction technique for measuring dissolved inorganic carbon (DIC), ¹³C(DIC) and ¹⁸O(H₂O) from milliliter-size water samples. *Chem. Geol.*, 94: 137–144.
- HAŁAS S., SZARAN J. & NIEZGODA H. 1997 — Experimental determination of carbon isotope equilibrium fractionation between dissolved carbonate and carbon dioxide. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 13: 2691–2695.
- HASSAN A.A. 1982 — Methodologies for extraction of dissolved inorganic carbon for stable carbon isotope studies: Evaluation and alternatives. *U.S. Geol. Surv., Water-Resour. Invest.*, No. 82–6, 51 pp.
- MOOK W.G. 1986 — ¹³C in atmospheric CO₂. *Netherland Jour. Sea Res.*, 20: 211–223.
- STANIASZEK P., TREMBACZOWSKI A., LIS J., SZARAN J. & HAŁAS S. 1986 — Zmienność składu izotopowego węgla rozpuszczonego w wodach węglanowych Wyżyny Lubelskiej. *Prz. Geol.*, 34: 159–163.
- SZARAN J. 1998 — Carbon isotope fractionation between dissolved and gaseous carbon dioxide. *Chem. Geol.*, 150: 331–337.
- SZYNKIEWICZ A., JĘDRYSEK M.O. & KURASIEWICZ M. 2006 — Carbon isotope effects during precipitation of barium carbonate: implication for environmental studies. *Environ. Chem. Lett.*, 4: 29–35.
- SZYNKIEWICZ A. 2003 — Produkcja i rozkład metanu w inkubowanych osadach słodkowodnych: badania izotopowe C-O-S. *Arch. Uniw. Wrocławskiego*, nr WV-4000.
- TAYLOR C.B. & FOX V.J. 1996 — An isotopic study of dissolved inorganic carbon in the catchment of the Waimakariri River and deep ground water of the North Canterbury Plains, New Zealand. *J. Hydrol.*, 186: 161–190.
- WACHNIEW P. & RÓŻAŃSKI K. 1997 — Carbon budget of a mid-latitude, groundwater-controlled lake: Isotopic evidence for the importance of dissolved inorganic carbon recycling. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61: 2453–2465.
- ZEEBE R.E. & WOLF-GRADOW D. 2001 — *CO₂ in Sea Water: Equilibrium, Kinetics, Isotopes*. Amsterdam, Elsevier.
- ZHANG J., QUAY P.D. & WILBUR D.O. 1995 — Carbon isotope fractionation during gas-water exchange and dissolution of CO₂. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59: 107–114.

Praca wpłynęła do redakcji 12.04.2005 r.
Akceptowano do druku 24.02.2006 r.