



Referat wygłoszony w dniu 15 stycznia 2025r. na posiedzeniu
Komisji Nauk Geologicznych PAN Oddział w Krakowie

Polska Akademia Nauk
Oddział w Krakowie
Komisja Nauk Geologicznych

Dr hab. inż. Dariusz Dobrzyński, prof. uczelni

Katedra Hydrogeologii i Geofizyki

Wydział Geologii

Uniwersytet Warszawski

ul. Żwirki i Wigury 93

02-089 Warszawa

E-mail: d.r.dobrzynski@uw.edu.pl

German i jego izotopy w wodach leczniczych i termalnych

Kotliny Jeleniogórskiej

German (^{32}Ge), obecny w górnej skorupie kontynentalnej w średnim stężeniu $1,4 \mu\text{g/g}$, w wodach podziemnych należy do pierwiastków śladowych, to jest takich których stężenia zwykle wynoszą poniżej $0,1 \text{ mg/L}$. Średnie stężenie Ge w wodzie morskiej szacowane jest na około $0,04 \mu\text{g/L}$, zaś stężenia w wodach powierzchniowych często nie przekraczają tej wartości. W zwykłych wodach podziemnych (o mineralizacji do 1 g/L) stężenie Ge zazwyczaj wynosi poniżej $0,1 \mu\text{g/L}$. Podwyższone stężenia Ge, rzędu kilku–kilkunastu i więcej $\mu\text{g/L}$, znaleźć można w wodach termalnych lub mineralnych, tak zasadowych, jak i kwaśnych, a najczęściej w zasadowych wodach termalnych bogatych w sód, wodach zawierających metan i/lub bogatych w azot, termalnych szczawach, kwaśnych wodach strefy wietrzenia siarczków (Bernstein, 1985; Ivanov, 1996; Rosenberg, 2009). Jak dotąd, największe stężenie Ge ($276 \mu\text{g/L}$) stwierdzono w wodzie podziemnej z kopalni złota w RPA (Duane et al., 1997).

German wykazuje złożone zachowanie z uwagi na jego litofilne, chalkofilne, syderofilne i biofilne cechy i preferencje ujawniające się zależnie od warunków geochemicznych w środowisku. Należy on do tak zwanych pierwiastków krytycznych technologicznie, wykorzystywany jest głównie w przemyśle optycznym i elektronicznym, a także produkcji katalizatorów. German ma udokumentowane korzystne działanie dla zdrowia. Szeroko badany i doceniany jest pod tym względem w Japonii i Republice Korei (Dobrzyński et al., 2018, i odnośniki tamże). Jednak, dla porównania, w Europie jest on w tym aspekcie prawie nieznan, a w europejskiej balneologii niedoceniany i niebadany.

German jest bardzo rzadko badany w wodach podziemnych, co częściowo można wytłumaczyć jego bardzo małymi stężeniami. Ma on cztery izotopy trwałe (^{70}Ge , ^{72}Ge , ^{73}Ge , ^{74}Ge) i jeden naturalny izotop nietrwały (^{76}Ge) o tak długim czasie połowicznego zaniku ($1,78 \times 10^{21}$ lat), że jest on również traktowany jak izotop trwały. Badania izotopów Ge w kontynentalnych wodach podziemnych dopiero się rozpoczynają. Jak dotąd, pod tym względem zbadane zostały: wody termalne w Oregonie (z 6 źródeł; Siebert et al., 2006, 2011), zwykłe wody podziemne (2 wody ze strefy wietrzenia w tropikach w Kostaryce; Baronas et al., 2020), wody lecznicze i termalne Kotliny Jeleniogórskiej (8 ujęć; Dobrzyński et al., 2024), a ostatnio wody mineralne i lecznicze polskiej części Karpat zewnętrznych i zapadliska przedkarpackiego (37 ujęć i źródeł; Dobrzyński et al., *w przygotowaniu*).

Kompleksowe, pierwsze tego rodzaju, badania germanu i jego izotopów przeprowadzono w jeleniogórskim systemie geotermalnym (Dobrzyński et al., 2023, 2024). Poza termalnymi i zwykłymi wodami podziemnymi, badania te obejmowały także różne odmiany granitów i skał hybrydalnych oraz ich główne minerały skałotwórcze (kwarc, skalenie alkaliczne, plagioklasy, biotyt). Były to pierwsze badania izotopów Ge w skałach hybrydalnych i wskazanych wyżej minerałach krzemianowych. Zbadano wody termalne z czterech głębokich ujęć (C-1 w Cieplicach – o głębokości 2002 m, C-2 w Cieplicach – 750 m, KT-1 w Karpnikach – 1997 m, ST-1 w Stanisławowie – 1501 m) i pięciu płytkich ujęć w Cieplicach (o głębokości od 5,2 do 52,3 metra). Na podstawie badań znacznikowych, głównie radiowęglą, trytu oraz stabilnych izotopów tlenu i wodoru, wiek wód termalnych z głębokich ujęć szacowany jest na koniec ostatniego zlodowacenia (m.in. Ciężkowski et al., 1992). Wody termalne w płytkich ujęciach są mieszaniną ascendujących ku powierzchni przed-holocenijskich wód termalnych głębokiego krążenia ze współczesnymi chłodnymi zwykłymi wodami podziemnymi. Ich średni wiek oceniany jest na ostatnie kilkadziesiąt lat. W wodach termalnych stwierdzono stężenia Ge w przedziale 2,7–6,3 $\mu\text{g/L}$. W zwykłych wodach podziemnych opróbowanych w Rudawach Janowickich, w strefie zasilania jeleniogórskiego systemu geotermalnego, stężenie Ge wynosiło poniżej 0,05 $\mu\text{g/L}$.

Modelowanie geochemiczne wód prowadzi do wniosku, że stężenie Ge w wodach termalnych głębokiego krążenia w Karpnikach i Cieplicach (o temperaturze 47–79 °C) najprawdopodobniej kontrolowane jest przez rozpuszczalność germanonośnego kwarcu o zawartości Ge około 1,5 $\mu\text{g/g}$ (Dobrzyński et al., 2023). Przed-holocenijska, podobnie jak dwie wyżej wymienione, woda termalna w Stanisławowie ($T = 25\text{--}38$ °C) prezentuje zupełnie inny obraz geochemiczny. Zmienne stężenie Ge w tej wodzie (2,7–6,0 $\mu\text{g/L}$) oraz relacje Ge z innymi pierwiastkami (Si, Fe, As, Zn) wskazują na nieznaczny wpływ krzemianowych faz mineralnych i decydującą rolę rozkładu minerałów siarczkowych zachodzącego najprawdopodobniej w bliskim sąsiedztwie ujęcia ST-1. Wody termalne z płytkich ujęć w Cieplicach (o temperaturze 19–38 °C) zawdzięczają swój skład chemiczny mieszanin się wód o różnej temperaturze i składzie. W efekcie, wody te prezentują brak równowagi z głównymi minerałami wodonośca, a stężenia Ge są mniejsze niż wymagałaby tego równowaga z kwarcem przy obniżonych temperaturach.

Wszystkie badane wody termalne wykazują bardzo duże wzbogacenie w Ge względem Si, w porównaniu do średniego składu górnej skorupy kontynentalnej. Stosunek Ge/Si ($\mu\text{M/M}$) w wodach termalnych wynosi od 45,5 do 151,3 $\mu\text{M/M}$, i spada ze wzrostem temperatury wody. Podczas, gdy średni stosunek Ge/Si w górnej skorupie kontynentalnej oceniany jest na około 1,74 $\mu\text{M/M}$, a w badanych minerałach granitu karkonoskiego i jego skał hybrydalnych Ge/Si wynosi: 0,59–0,64 $\mu\text{M/M}$ (w kwarcu), 1,48–2,07 (skalenie alkaliczne), 1,46–1,70 (plagioklasy), 6,94–16,03 (biotyty).

Najważniejsze procesy wpływające na frakcjonowanie izotopów Ge w wodach podziemnych poznane są jak dotąd w niewielkim stopniu (Rouxel & Luaïs, 2017). Badane wody termalne wzbogacone są wyraźnie w ciężkie izotopy Ge ($\delta^{74/70}\text{Ge}$ od 1,21‰ do 2,78‰; $U = 0,15\%$) względem granitowej skały wodonośnej ($\delta^{74/70}\text{Ge}$ od 0,43‰ do 1,27‰), co zwraca uwagę, gdyż rozkład pierwotnych minerałów krzemianowych powinien prowadzić do wzbogacenia roztworów w lekkie izotopy Ge (Li et al., 2009). Podobnie, rozkład minerałów siarczkowych, rozproszonych lokalnie w badanym systemie, również winien sprzyjać wzbogaceniu wód w lekkie izotopy Ge (Luaïs, 2007; Li et al., 2009; Rouxel & Luaïs, 2017). Stwierdzone wzbogacenie badanych wód termalnych w ciężkie izotopy Ge wynika najprawdopodobniej z dominującego wpływu procesów zachodzących z udziałem wtórnych faz mineralnych, tj. preferencyjnego usuwania lekkich izotopów Ge z roztworu na drodze ich absorpcji i wbudowywania we wtórne fazy tlenków i tleno/wodorotlenków Fe oraz sorpcji przez minerały ilaste. German jest silnie adsorbowany na goethycie czemu towarzyszy preferencyjna retencja jego lekkich izotopów (Galy et al., 2002; Pokrovsky et al., 2006; Li & Liu, 2010), przy wskaźniku frakcjonowania wynoszącym między 1,7 a 4,4‰ (Pokrovsky et al., 2014). Skala frakcjonowania izotopów Ge przez poszczególne minerały ilaste nie została jeszcze scharakteryzowana ilościowo. Jednak, udokumentowano wyraźne wzbogacenie utworów bogatych w minerały ilaste w lekkie izotopy Ge (Qi et al., 2019), co prowadzi do wzbogacenia wód podziemnych i powierzchniowych w ciężkie izotopy tego pierwiastka (np., Baronas et al., 2020).

Pod względem warunków hydrogeochemicznych, jeleniogórski system geotermalny można traktować jako obszar o mozaikowej charakterystyce, z istotnym wpływem lokalnych warunków występujących w strefach zasilania poszczególnych ujęć (Dobrzyński et al., 2017, 2023). Poza zmiennością litologiczną wodonośca, wpływ na to mają warunki hydrogeologiczne związane z rozkładem przestrzennym i charakterem dyslokacji tektonicznych.

Obserwuje się niemalejące zainteresowanie dalszymi poszukiwaniami zasobów wód termalnych w Kotlinie Jeleniogórskiej. Relacje między Ge a innymi składnikami wód, w tym stan równowagi chemicznej wód z Ge-nośnym kwarcem, mogą być wskaźnikami użytecznymi przy poszukiwaniach wód w tym systemie geotermalnym i ocenie stabilności ich składu chemicznego.

Ostatnio przeprowadzono również badania Ge i jego izotopów w wodach mineralnych i leczniczych z Karpat zewnętrznych i zapadliska przedkarpackiego. Zbadane zostały wody podziemne z ujęć i źródeł znajdujących się w Tyrawie Solnej, Rabem, Rymanowie, Wysowej, Krynicy, Krościenku, Łapczycy, Rabce, Soli, Zabłociu, Drogomyślu i Ustroniu. Wyniki tych badań są na etapie przygotowania publikacji.

Podziękowania

Badania germanu i jego izotopów w wodach podziemnych, skałach i minerałach wykonano przy zastosowaniu zmodyfikowanej metody MC-ICP-MS (Karasiński et al., 2021) w Centrum Nauk Biologiczno-Chemicznych Uniwersytetu Warszawskiego, w ramach projektów IDUB (501-D113-20-0004316-1130000 i 501-D113-20-1004310).

Serdeczne podziękowania kieruję do Koleżanek i Kolegów, którzy na różnych etapach uczestniczyli w badaniach wód z Sudetów i Karpat: dr. Jakuba Karasińskiego (UW), mgr Klaudii Tetfejer (UW), prof. Ewy Słaby (ING PAN), dr. Marcina Stępnia (UW), dr. Andrzeja Tupysa (UW), prof. Marka Dulińskiego (AGH) i dr. Katarzyny Wątor (AGH).

Literatura:

- Baronas, J.J., West, A.J., Burton, K.W., Hammond, D.E., Opfergelt, S., Pogge von Strandmann, P.A.E., James, R.H., Rouxel, O.J., 2020. Ge and Si isotope behavior during intense tropical weathering and ecosystem cycling. *Global Biogeochemical Cycles*, 34. E2019GB006522.
- Bernstein, L., 1985. Germanium geochemistry and mineralogy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 49, 2409–2422.
- Ciężkowski, W., Gröning, M., Leśniak, P.M., Weise, S.M., Zuber, A., 1992. Origin and age of thermal waters in Cieplice Spa, Sudeten, Poland, inferred from isotope, chemical and noble gas data. *Journal of Hydrology*, 140, 89–117.
- Dobrzyński, D., Boguszevska-Czubara, A., Sugimori, K., 2018. Hydrogeochemical and biomedical insights into germanium potential of curative waters: a case study of health resorts in the Sudetes Mountains (Poland). *Environmental Geochemistry and Health*, 40, 1355–1375.
- Dobrzyński, D., Gruszczyński, T., Birski, Ł., 2017. German jako wskaźnik warunków hydrogeochemicznych w jeleniogórskim systemie geotermalnym. *Przegląd Geologiczny*, 65, 946–950.
- Dobrzyński, D., Karasiński, J., Tettejer, K., Tupys, A., Słaby, E., Stępień, M., 2024. Germanium and its isotopes as indicators of hydrogeochemical conditions in a terrestrial geothermal system (Karkonosze granitoid, Sudetes, Poland). *Applied Geochemistry*, 174, 106138.
- Dobrzyński, D., Tettejer, K., Stępień, M., Karasiński, J., Tupys, A., Słaby, E., 2023. Geochemistry of germanium in thermal waters of the Jelenia Góra geothermal system (Sudetes, Poland): solute relationships and aquifer mineralogy. *Annales Societatis Geologorum Poloniae*, 93, 323–344.
- Duane, M.J., Pigozzi, G., Harris, C., 1997. Geochemistry of some deep gold mine waters from the western portion of the Witwatersrand Basin, South Africa. *Journal of African Earth Sciences*, 24, 1–2, 105–123.
- Galy, A., Pokrovsky, O.S., Schott, J., 2002. Ge-isotopic fractionation during its sorption on goethite: an experimental study. *Suppl. Geochemica et Cosmochimica Acta*, 66, p. A259.
- Ivanov, V.V., 1996. Redkiye p-elementy (Vol. 3). In: Buriykov, E. K. (ed.), *Ekologicheskaya geokhimiya elementov* – 6 volumes set. Nedra Publ., Moscow, 352 pp.
- Karasiński, J., Tupys, A., Halicz, L., Bulska, E., 2021. A novel approach for the determination of the Ge isotope ratio using liquid-liquid extraction and hydride generation by multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 93, 13548–13554.
- Li, X., Liu, Y., 2010. First-principles study of Ge isotope fractionation during adsorption onto Fe(III)-oxyhydroxide surfaces. *Chemical Geology*, 278 (1–2), 15–22.
- Li, X., Zhao, H., Tang, M., Liu, Y., 2009. Theoretical prediction for several important equilibrium Ge isotope fractionation factors and geological implications. *Earth and Planetary Science Letters*, 287, 1–11.
- Pokrovsky, O.S., Galy, A., Schott, J., Pokrovski, G.S., Mantoura, S., 2014. Germanium isotope fractionation during Ge adsorption on goethite and its coprecipitation with Fe oxy(hydr)oxides. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 131, 138–149.
- Pokrovsky, O.S., Pokrovski, G.S., Schott, J., Galy, A., 2006. Experimental study of germanium adsorption on goethite and germanium coprecipitation with iron hydroxide: X-ray absorption fine structure and macroscopic characterization. *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 70, 3325–3341.

- Qi, H.W., Hu, R.Z., Jiang, K., Zhou, T., Liu, Y.F., Xiong, Y.W., 2019. Germanium isotopes and Ge/Si fractionation under extreme tropical weathering of basalts from the Hainan Island, South China. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 253, 249–266.
- Rosenberg, E., 2009. Germanium: environmental occurrence, importance and speciation. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology*, 8, 29–57.
- Rouxel, O.J., Luaïs, B., 2017. Germanium isotope geochemistry. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 82, 601–656.
- Siebert, C., Hammond, D.E., Ross, A., McManus, J., 2011. Germanium isotope measurements of high-temperature geothermal fluids using double-spike hydride generation MC-ICP-MS (vol 70, pg 3986, 2006). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 75, 6267–6269.
- Siebert, C., Ross, A., McManus, J., 2006. Germanium isotope measurements of high-temperature geothermal fluids using double-spike hydride generation MC-ICP-MS. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70, 3986–3995.