

Zmienność czasowa stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych w wybranych wodach leczniczych Karpat polskich

Nguyen Dinh Chau¹, Lucyna Rajchel¹, Nowak Jakub²

Temporary variation of natural radionuclides' concentrations in selected mineral therapeutic waters of the Polish Carpathians.
Prz. Geol., 65: 1031–1034.

Abstract. The paper presents, the chemical composition and the activity concentrations of natural radionuclides (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra and ^{228}Ra) in selected therapeutic mineral waters from: Krynica-Zdrój (Zuber I, Zuber II and Słotwinka), Rabka-Zdrój (Krakus, Warzelnia and Rabka IG-2), Iwonicz-Zdrój (Elin 7 and Emma 7), Klimkówka (Klimkówka 27) and Lubatówka (Lubatówka 12). The analyses were carried out for water samples collected twice in 2008 and in 2016. The analyzed waters are used mainly for crenotherapy and therapeutic bathing. Some waters are also bottled and used for production of cosmetics and medicinal waters. The measured uranium activity concentrations in the studied groundwater were very low, below 3 mBq/dm³ and 11 mBq/dm³ for ^{238}U and ^{234}U , respectively. In the case of radium isotopes (^{226}Ra and ^{228}Ra), their activity concentrations varied in a wide range from ca. 150 to ca. 1500 mBq/dm³. The total mineralization of the analyzed waters varied from 3.5 to ca. 24 g/dm³. A significant variation of both chemical composition and radium concentrations were observed in the water from Warzelnia intake. For the remaining waters, variation of ^{226}Ra and ^{228}Ra concentrations was observed in three (Zuber I, Słotwinka, Emma 7), and six intakes (Zuber I, Słotwinka, Krakus, Klimkówka 27, Emma 7, Elin 7), respectively.

Keywords: therapeutic mineral waters; chemical composition; natural radionuclides; temporary variation; Polish Carpathians

Do badania zmienności czasowej chemizmu i naturalnej promieniotwórczości wód leczniczych Karpat polskich wybrano mineralne wody w utworach fliszowych płaszczowiny magurskiej i śląskiej, które zostały zbadane i udokumentowane. Są to wody chlorkowe z Rabki (odwierty: Warzelnia, Rabka IG-2 i Krakus), wody typu szczawy z Krynicy (źródło Słotwinka, odwierty: Zuber I, Zuber II), oraz wody typu szczawy i wody kwasowęglowe z Iwonicza (odwierty: Emma 7, Elin 7), Lubatówki (odwiert Lubatówka 12) i Klimkówki (odwiert Klimkówka 27).

Wszystkie analizowane wody to wody diagenetyczne (syndymentacyjne, paleoinfiltracyjne, dehydratacyjne), zmieszane w różnych proporcjach z wodami infiltracyjnymi, a te, które zostały nasycone na drodze migracji dwutlenkiem węgla, to szczawy i wody kwasowęglowe (Czop, Rajchel, 2012; Rajchel, 2012).

Badane wody są wykorzystywane do kąpieli leczniczych (Emma 7, Elin 7 i Klimkówka 27, Rabka IG-2), do krenoterapii (Słotwinka, Zuber I oraz Zuber II), produkcji kosmetyków i parafarmaceutyków (Lubatówka 12) oraz w przemyśle rozlewniczym, jako wody lecznicze (Słotwinka, Zuber I, Zuber II, Rabka IG-2, Krakus). Wody te są wodami leczniczymi, wykorzystywanymi w balneoterapii, stąd powinno się prowadzić ciągle ich monitoring, także związany z badaniami izotopowymi. Analizy składu chemicznego oraz aktywności stężeń radionuklidów naturalnych (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra i ^{228}Ra) w wytypowanych wodach przeprowadzono w latach 2008 i 2016. Zasadniczym celem pracy było poznanie, czy skład chemiczny, jak i stężenia

naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w badanych wodach leczniczych wykazują istotne zmiany z punktu widzenia statystycznego na przestrzeni zadanego okresu.

METODY ANALITYCZNE

Próbki wód do analizy były pobierane bezpośrednio ze źródeł lub odwiertów do plastikowych butli o pojemności 5 dm³ i przekazywane do laboratorium.

Stężenia jonów w próbkach wody były oznaczone metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzeniem plazmowym (ICP-AES). W pracy wykorzystano spektrometr atomowy Perkin-Elmer Optima-7300-DV® kalibrowany przy pomocy wielopierwiastkowego roztworu standardowego firmy Merk® „HC54852580”. Próg oznaczalności zastosowanej metody ICP-AES wynosi 1 ppm dla głównych jonów i 3 ppb dla jonów śladowych. Niepewność względna oznaczania stężenia jonów wynosi ok. 3% (Oliveira, Sarkis 2002).

Pomiar stężenia izotopów ^{226}Ra , ^{228}Ra w badanych wodach wykonano metodą spektrometrii ciekłoscyntylicyjnej. W celu separacji radu od izotopów przeszkadzających w pomiarze pierwiastek ten współstrącano na siarczanie baru z próbek wody o objętości 2 dm³. Otrzymany osad mieszano z 0,012 dm³ żelowego scyntylatora „Insta-Gel Plus” firmy PelkinElmer i zmierzono spektrometrem ciekłoscyntylicyjnym „Wallac Guardian α/β Liquid Scintillation Counter®”. Równolegle z próbkami badanych wód w identyczny sposób były preparowane próbki wzorca i tła. Próbką wzorcowa, sporządzana na bazie roztworu radu o znanej ak-

¹ AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Geologii Geofizyki i Ochrony Środowiska, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; Nguyen.Chau@fis.agh.edu.pl, lucynar@agh.edu.pl.

² AGH Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie, Wydział Fizyki, i Informatyki Stosowanej, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; Jakub.Nowak@fis.agh.edu.pl.

Tab. 2. Zmierzone stężenia naturalnych radionuklidów (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U i ^{234}U) w wybranych wodach leczniczych Karpat polskich
Table 2. Activity concentration of natural radionuclides (^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U and ^{234}U) in selected therapeutic waters of the Polish Carpathians

| Nazwa odwiertu/źródła Name of well/spring | Stężenie naturalnych radionuklidów Activity concentrations of natural radionuclides [mBq/dm ³] | | | | | |
|--|--|-------------------|------------------|------------------|---|-------------------|
| | ^{226}Ra | ^{228}Ra | ^{238}U | ^{234}U | ^{226}Ra | ^{228}Ra |
| | Wyniki pomiaru w 2008 r. Measurement results from 2008 | | | | Wyniki pomiaru w 2016 r. Measurement results from 2016 | |
| Krynica-Zdrój/Zuber 1 | 485 ±32 | 736 ±51 | ≤0,5 | ≤0,5 | 568 ±24 | 530 ±38 |
| Krynica-Zdrój/Zuber 2 | n/a | n/a | n/a | n/a | 447 ±23 | 312 ±34 |
| Krynica-Zdrój/Slotwinka | 216 ±16 | 205 ±19 | ≤0,5 | ≤0,5 | 284 ±19 | 362 ±30 |
| Rabka-Zdrój/Warzelnia | 246 ±18 | 207 ±19 | 0,9 ±0,1 | 0,9 ±0,1 | 314 ±19 | 312 ±25 |
| Rabka-Zdrój/Rabka IG-1 | 638 ±43 | 616 ±47 | ≤0,5 | ≤0,5 | 619 ±25 | 598 ±39 |
| Rabka-Zdrój/Krakus | 384 ±27 | 376 ±32 | ≤0,5 | 0,5 ±0,1 | 442 ±30 | 485 ±41 |
| Klimkówka/Klimkówka 27 | 361 ±26 | 391 ±32 | 2,5 ±0,3 | 10,8 ±0,9 | 333 ±15 | 215 ±25 |
| Iwonicz-Zdrój/Emma 7 | 156 ±14 | 100 ±26 | n/a | n/a | 213 ±8 | 203 ±18 |
| Iwonicz-Zdrój/Elin 7 | 192 ±14 | 362 ±28 | 0,5 ±0,1 | 2,5 ±0,2 | 231 ±17 | 186 ±19 |
| Lubatówka/Lubatówka 12 | 1300 ±200 | 1100 ±300 | 2,7 ±0,3 | 4,2 ±2,6 | 1545 ±88 | 752 ±61 |

Zmierzone stężenia izotopów ^{226}Ra , ^{228}Ra , ^{238}U i ^{234}U zmieniły się odpowiednio w granicach od 156 do 1545 mBq/dm³, od 100 do 1100 mBq/dm³, od ≤ 0,5 do 2,7 mBq/dm³ oraz od ≤ 0,5 do 10,8 mBq/dm³ (tab. 2). Z uwagi na panujące warunki redukcyjne, w badanych wodach stężenia uranu są znacznie niższe niż stężenia radu. Z tego powodu analizy uranu wykonano tylko w 2008 r. Jedynie w przypadku czterech wód aktywności ^{238}U i ^{234}U przekraczały limit detekcji zastosowanej metody pomiarowej (0,5 mBq/dm³). Największe stężenia uranu odnotowano w wodzie z odwiertu Klimkówka 27, w której stężenie ^{238}U wyniosło 2,5 mBq/dm³, a ^{234}U – 10,8 mBq/dm³.

Stężenia izotopów radu (^{226}Ra i ^{228}Ra) w 2008 r. wahały się od 156 do 1300 mBq/dm³ dla ^{226}Ra oraz od 100 do 1100 mBq/dm³ dla ^{228}Ra . W 2016 r. stężenia tych radionuklidów w analizowanych próbkach wód leczniczych zmieniły się odpowiednio w zakresie od 213 do 1545 mBq/dm³ i od 183 do 752 mBq/dm³. Największe stężenia radu odnotowano w wodzie z odwiertu Lubatówka 12, a najniższe w wodzie z odwiertu Emma 7. Analizy chemiczne i izo-

topowe badanych wód wskazują na brak istotnych zależności pomiędzy składem chemicznym wód a zawartością naturalnych pierwiastków promieniotwórczych.

Dla dwóch izotopów radu ^{226}Ra oraz ^{228}Ra przeprowadzono analizę zmienności czasowej (tab. 3), wykorzystując wyniki zmierzone w 2008 i 2016 r. Zgodnie z teorią niepewności pomiarowych (Zięba, 2002), wyniki dwóch pomiarów (tej samej wielkości fizycznej) są ze sobą równe, jeśli jest spełniona następująca nierówność:

$$|x_2 - x_1| \leq k \cdot \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2} \quad [1]$$

gdzie:

x_1 i x_2 – wyniki pierwszego i drugiego pomiaru,
 $u(x_1)$ i $u(x_2)$ – niepewność standardowa odpowiednio pierwszego i drugiego pomiaru,
 k – współczynnik rozszerzenia, który zazwyczaj przyjmuje wartość 2.

Przeprowadzona analiza zmienności czasowej wykazała, że w przypadku ^{226}Ra dla pięciu wód z odwiertów: Rab-

Tab. 3. Zmienność czasowa zawartości izotopów radu ^{226}Ra i ^{228}Ra zmierzonych w 2008 i 2016 roku w wybranych wodach leczniczych Karpat polskich

Table 3. Temporary variation of ^{226}Ra and ^{228}Ra contents measured in 2008 and 2016 in selected therapeutic waters of the Polish Carpathians

| Nazwa odwiertu/źródła Name of well/spring | Ocena zgodności wyników na podstawie analizy statystycznej ¹ Assessment of consistency of results based on statistic analysis ¹ | | Rodzaj zmiany ² Type of change ² | |
|--|--|-------------------|---|-------------------|
| | ^{226}Ra | ^{228}Ra | ^{226}Ra | ^{228}Ra |
| Krynica-Zdrój/Zuber 1 | 0 | 0 | ↑ | ↓ |
| Krynica-Zdrój/Zuber 2 | n/a | n/a | n/a | n/a |
| Krynica-Zdrój/Slotwinka | 0 | 0 | ↑ | ↑ |
| Rabka-Zdrój/Warzelnia | 0 | 0 | ↑ | ↑ |
| Rabka-Zdrój/Rabka IG-1 | 1 | 1 | – | – |
| Rabka-Zdrój/Krakus | 1 | 0 | – | ↑ |
| Klimkówka/Klimkówka 27 | 1 | 0 | – | ↓ |
| Iwonicz-Zdrój/Emma 7 | 0 | 0 | ↑ | ↑ |
| Iwonicz-Zdrój/Elin 7 | 1 | 0 | – | ↓ |
| Lubatówka/Lubatówka 12 | 1 | 1 | – | – |

¹ Oceny zgodności stężeń ^{226}Ra i ^{228}Ra zmierzonych w 2008 i 2016 roku zgodnie z podanym wzorem [1]; w tabeli użyto następujących oznaczeń: 0 – brak zgodności, 1 – zgodność wyników; ² znak ↓ oznacza spadek; znak ↑ oznacza wzrost; znak – oznacza nie było zmiany

¹ Assessment of consistency of ^{226}Ra and ^{228}Ra activity concentrations measured in 2008 and 2016 using equation [1]; the following signs was used: 0 – non-consistency of results; 1 – consistency of results; ² symbol ↑ indicates the increase; symbol ↓ indicates decrease, symbol – increase 'no change'

ka IG-2, Krakus, Klimkówka 27, Elin 7 oraz Lubatówka 12 stężenia tego izotopu nie zmieniły się (tab. 3). Natomiast w pozostałych wodach zaobserwowano wzrost stężenia tego izotopu. W przypadku ^{228}Ra , stężenia pozostały stałe tylko dla wód z odwiertu Rabka IG-2 oraz Lubatówka 12. W wodach z odwiertu Zuber I, Klimkówka 27 oraz Elin 7 stężenie ^{228}Ra zmalało, a dla wód ze źródła Słotwinka i odwiertów Warzelnia, Krakus oraz Emma 7 – wzrosło. Obserwowane zmiany stężeń ^{226}Ra i ^{228}Ra w badanych wodach leczniczych prawdopodobnie odzwierciedlają mieszanie się w różnych proporcjach wód z różnych poziomów wodonośnych. W szczególności mogą być spowodowane zmiennym udziałem wód pochodzenia infiltracyjnego w całkowitym dopływie do ujęć.

WNIOSKI

W pracy przedstawiono wyniki badań składu chemicznego i stężeń naturalnych izotopów uranu i radu (^{238}U , ^{234}U , ^{226}Ra i ^{228}Ra) w próbkach mineralnych wód leczniczych z Krynicy-Zdroju (odwiert: Zuber I, Zuber II, oraz źródło Słotwinka), Rabki-Zdroju (odwiert: Krakus, Warzelnia oraz Rabka IG-2), Iwonicza-Zdroju (odwiert: Elin 7 i Emma 7), Klimkówki (odwiert Klimkówka 27) i Lubatówki (odwiert Lubatówka 12). Badania zostały wykonane w latach 2008 i 2016.

Na podstawie przeprowadzonych badań stwierdzono, że w analizowanych wodach stężenia izotopów uranu są bardzo niskie i nie przekraczają 3 mBq/dm^3 oraz 11 mBq/dm^3 odpowiednio dla ^{238}U i ^{234}U , natomiast stężenia izotopów radu (^{226}Ra i ^{228}Ra) są względnie wysokie i wahają się od ok. 150 mBq/dm^3 do ponad 1500 mBq/dm^3 . Mineralizacja badanych wód waha się od $3,5$ (źródło Słotwinka) do ok. 24 g/dm^3 (odwiert Zuber I). Skład chemiczny badanych wód jest stabilny, a nieznaczne jego wahania są wywołane naturalną zmiennością warunków

zasilania lub eksploatacji poszczególnych ujęć. Jedynie woda z odwiertu Warzelnia z Rabki-Zdroju charakteryzuje się znaczną zmiennością składu chemicznego, co jest spowodowane zwiększonym dopływem wód pochodzenia infiltracyjnego.

Analiza zmienności czasowej stężenia izotopów radu wykazała istotną statystycznie zmianę dla ^{226}Ra w przypadku czterech wód (Zuber I, Słotwinka, Warzelnia, Emma 7), a w przypadku ^{228}Ra zmiana została zaobserwowana w siedmiu wodach (Zuber I, Słotwinka, Warzelnia, Krakus, Klimkówka 27, Emma 7, Elin 7).

Autorzy pragną podziękować anonimowym recenzentom za ich uwagi, które wniosły istotny wkład w poprawę artykułu. Praca została zrealizowana w ramach badań statutowych w Akademii Górniczo-Hutniczej im. S. Staszica w Krakowie nr 11.11.140.645 i 11.11.140.862.

LITERATURA

- CZOP M., RAJCHEL L. 2012 – Hydrogeochemical modeling of chloride mineral water from Rabka spa (Carpathians mountains, Poland). *Geol. Quart.*, 56 (4): 681–690.
- MIETELSKI J.W. 2000 – Spektrometria jądrowa w badaniu biodostępności radionuklidów z „gorących cząstek typu paliwowego” w środowisku leśnym. [Pr. hab.]. Instytut Fizyki Jądrowej PAN; Kraków.
- NGUYEN D.C., NIEWODNICZAŃSKI J., DORDA J., OCHOŃSKI A., CHRUSCIEL E., TOMZA I. 1997 – Determination of radium isotopes in mine waters through alpha- and beta-activities measured by liquid scintillation spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 222: 69–74.
- NGUYEN D.C. 2010 – Promieniotwórczość naturalna wybranych wód mineralnych Karpat Polskich. [Pr. hab.]. Wyd. JAK, Kraków.
- OLIVERIA JR O.P., SARKIS J.E.S. 2002 – Isotope measurements in uranium using a quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer (ICPMS). *J. Radioanal. Nucl. Ch.*, 253 (3): 345–350.
- RAJCHEL L. 2012 – Szczawy i wody kwasowęglowe Karpat polskich. Wyd. AGH, Kraków.
- SKWARZEC B. 1997 – Radiochemical methods for the determination of polonium, radiolead, uranium and plutonium in environmental samples. *Chem. Anal.*, 42: 107–113.
- ZIĘBA A. 2002 – Pracownia fizyczna Wydziału Fizyki i Techniki Jądrowej AGH, Część I, Wydanie trzecie zmienione. Wyd. AGH, Kraków.