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

# Nguyen Dinh Chau<sup>1</sup>, Lucyna Rajchel<sup>1</sup>, Nowak Jakub<sup>2</sup>

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

A b s t r a c t. The paper presents, the chemical composition and the activity concentrations of natural radionuclides (<sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U,<sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>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/dm<sup>3</sup> and 11 mBq/dm<sup>3</sup> for <sup>238</sup>U and <sup>234</sup>U, respectively. In the case of radium isotopes (<sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>Ra), their activity concentrations varied in a wide range from ca. 150 to ca. 1500 mBq/dm<sup>3</sup>. The total mineralization of the analyzed waters varied from 3.5 to ca. 24 g/dm<sup>3</sup>. A significant variation of both chemical composition and radium concentrations were observed in the water from Warzelnia intake. For the remaining waters, variation of <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>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 (synsedymentacyjne, 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 ciągły ich monitoring, także związany z badaniami izotopowymi. Analizy składu chemicznego oraz aktywności stężeń radionuklidów naturalnych (<sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U, <sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>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 dm<sup>3</sup> i przekazywane do laboratorium.

Stężenia jonów w próbkach wody były oznaczone metodą atomowej spektrometrii emisyjnej ze wzbudzaniem 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 <sup>226, 228</sup>Ra w badanych wodach wykonano metodą spektrometrii ciekłoscyntylacyjnej. W celu separacji radu od izotopów przeszkadzających w pomiarze pierwiastek ten współstrącano na siarczanie baru z próbek wody o objętości 2 dm<sup>3</sup>. Otrzymany osad mieszano z 0,012 dm<sup>3</sup> żelowego scyntylatora "Insta-Gel Plus" firmy PelkinElmer i zmierzono spektrometrem ciekłoscyntylacyjnym "Wallac Guardian  $\alpha/\beta$  Liquid Scintillation Counter®". Równolegle z próbkami badanych wód w identyczny sposób były preparowane próbki wzorca i tła. Próbka wzorcowa, sporządzana na bazie roztworu radu o znanej ak-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>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.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> 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.

tywności, posłużyła za wskaźnik wydajności procedury. Druga, na bazie wody destylowanej, miała pomóc w określeniu całkowitego tła pomiarowego, uwzgledniajac m.in. wpływ od promieniotwórczych zanieczyszczeń odczynników chemicznych. Zawartości 226Ra w badanych próbkach wody zostały wyznaczone na podstawie krzywej zależności częstości zliczeń netto, zmierzonej w kanale alfa w funkcji czasu, jaki upłynał od chwili wytracenia osadu. Zawartość <sup>228</sup>Ra w próbce określano na podstawie częstości zliczeń netto w kanale beta, po uwzględnieniu udziału impulsów pochodzących od izotopów beta-promieniotwórczych z grupy <sup>226</sup>Ra. Szczegółowy opis zastosowanej metody pomiarowej radu w próbkach wody znajduje się w pracach Nguyen i in. (1997) oraz Nguyen (2010). Próg oznaczalności stosowanej metody wynosi 5 mBq/dm3 dla 226Ra i 30 mBq/dm3 dla 228Ra. Niepewność względna oznaczania izotopów radu jest zależna od ich stężenia w próbce i waha się od kilku do ok. kilkunastu procent.

Pomiar aktywności izotopów uranu był wykonywany techniką spektrometrii promieniowania alfa. W celu określenia wydajności procedury chemicznej już w trakcie poboru prób dodawano do wód w ściśle określonej ilości izotop <sup>232</sup>U pochodzenia reaktorowego. Uran współstrącono na dwutlenku manganu z próbek wody o objętości 2 dm3. Otrzymany osad rozpuszczano w 9M HCl i przepuszczano przez kolumnę jonowymienną wypełnioną żywicą "DO-WEX 100-200 mesh". Po wymyciu uranu był on współstrącony przez dodawanie chlorku neodymu. Powstały osad umieszczano na filtrze membranowym o porowatości 0,1µm i zmierzono przy użyciu krzemowego detektora typu PIPs. Stężenie izotopów uranu (234U i 238U) w analizowanej próbce wody określano przez porównanie liczby zliczeń pod pikiem dla danego izotopu uranu z liczbą zliczeń pod pikiem dla znacznika – <sup>232</sup>U. Szczegółowy opis metody pomiarowej izotopów uranu można znaleźć w pracach Skwarca (1997) oraz Mietelskiego (2000). Próg oznaczalności metody wynosi 0,5 mBq/dm3 dla obu izotopów uranu, a niepewność względna pomiaru wynosi kilka procent.

## WYNIKI BADAŃ I DYSKUSJA

W tabelach 1 i 2 przedstawiono wyniki przeprowadzonych badań: całkowitej mineralizacji (TDS), temperatury (T), pH, stężenia głównych jonów (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup>) i izotopów radu oraz uranu (<sup>226</sup>Ra, <sup>228</sup>Ra, <sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U), wykonanych w latach 2008 i 2016.

Mineralizacja badanych wód waha się od 3,52 do ok. 26 g/dm<sup>3</sup>. Z porównania chemizmu badanych wód w latach 2008 i 2016 jest zauważalna stałość składu chemicznego, a niewielkie różnice ilościowe niektórych jonów należy traktować jako naturalną dopuszczalną zmienność. Jedynie wody chlorkowe z odwiertu Warzelnia w Rabce charakteryzują się wahaniami składu chemicznego. Mineralizacja wody z tego ujęcia w 2008 i 2016 r. wynosiła odpowiednio 13,1 g/dm3 i 20,56 g/dm<sup>3</sup>, przy czym stężenia jonów Cl<sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> i K<sup>+</sup> w 2008 r. były prawie 1,5 razy mniejsze w porównaniu ze stężeniami tych jonów w 2016 r. Jedynie stężenie anionu SO42- w 2008 r. było ok. 2 razy większe od stężenia obserwowanego w 2016 r. Zmienność chemizmu wód z odwiertu Warzelnia w 2008 r. była związana ze zwiększoną domieszka wód pochodzenia infiltracyjnego, co prawdopodobnie było spowodowane zwiększona ilościa eksploatowanych mineralnych wód leczniczych w tym okresie.

0,2100,019 0,018 0,017 0,180 0,1300,080 0,1000,011 $\mathbf{k}^{\dagger}$ 0,0100,4500,038 0,036 0,035 0,020 0,6300,231 0,001  $Mg^{2+}$ Concentrations of principal ions [g/dm<sup>3</sup>] 0,1450,212 0,088 0,013 0,058 0.052 0,0300,046 0,050  $Ca^{2+}$ Stężenie głównych jonów 5,2100,288 4,400 7,200 8.300 8,380 3,700 1,900 1,800 $\mathbf{N}\mathbf{a}^{+}$ Wyniki badań z 2016 r. HCO,-16,401,62Results from 2016 14,70 5,701,602,69 1,401,53 1,560,700 12,800 CI-0,260 0,011 11,100 12,900 2,5802,0902,090 SO.2-0,039 0,035 0.003 0,033 0,007 0,065 0,0310,003 0,009 7,6 7,1 6,9 6,4 7,9 7,4 7,1 6,5 7,3 μd L  $\odot$ 21,011,3 7,0 7,5 20,5 6,2 n/a n/a 9,0 12,2 [<sup>g</sup>/dm<sup>3</sup>] 20,503,52 20,60 23.50 23,80 12,20 5,9223,2 5,80Table 1. Temperature, pH and concentrations of the principal ions in selected therapeutic waters of the Polish Carpathians 0,015 0,0130,1000,100 0,052 0,230 0,200 0,011 0,023 Ż 0,012 0,470 0,700 0,290 0,023 0,0470,0300,007 0,041 ${\rm Mg}^{2_+}$ [ab. 1. Wyniki pomiarów temperatury, pH i składu chemicznego w wybranych wodach leczniczych] Concentrations of principal ions [g/dm<sup>3</sup>] 0,107 0,032 0,0400,180 0,2400,046 0,078 0,0360,041 Stężenie głównych jonów  $Ca^{2+}$ 5,1009.200 4,000 1,7001,5804,400 0,3004,800 7,880  $\mathbf{Na}^{+}$ Wyniki badań z 2008 r. HCO<sub>3</sub>-15,90Results from 2008 15,303,00 1,55 6,201,301,361,500,840,6300,270 0,007 6,600 11,380 1,930 13.800 2,6001,880Ū  $SO_{2}^{2-}$ 0,072 0,003 0,009 0,017 0,0050,0300,065 0,0060,0117,6 7,5 7,0 7,0 7,0 6,4 7,8 7,2 7,2 Hq 21,0 12,8 2 ,0 9,7 9,6 9,7 11,0 10,7 12,012,5 °C T 13,103,92 25,60 12,805,30TDS [g/dm<sup>3</sup>] 22,60 21,00 21,40 4,51 Klimkówka/Klimkówka 27 Krynica-Zdrój/Słotwinka Rabka-Zdrój/Rabka IG-2 Nazwa odwiertu/źródła Iwonicz-Zdrój/Emma 7 Krynica-Zdrój/Zuber 2 Rabka-Zdrój/Warzelnia Iwonicz-Zdrój/Elin 7 Rabka-Zdrój/Krakus Name of well/spring Krynica-Zdrój/Zuber 1 Lubatówka/Lubatówka

Karpat polskich

0,130

0,630

0,130

4,400

14,70

0,025

0,030

6,9

19,70

0,200

0,700

0,040

4,400

15,3

0,026

0,070

7,0

19,50

12

Tab. 2. Zmierzone stężenia naturalnych radionuklidów (226Ra, 228Ra, 238U i 234U) 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

Norma a davi su ta /ta i dia	Stężenie naturalnych radionuklidów Activity concentrations of natural radionuclides [mBq/dm³]						
Name of well/spring	<sup>226</sup> Ra	<sup>228</sup> Ra	<sup>238</sup> U	<sup>234</sup> U	<sup>226</sup> Ra	<sup>228</sup> 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/Słotwinka	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	$192 \pm 14$	$362 \pm 28$	$0,5 \pm 0,1$	2,5 ±0,2	231 ±17	186 ±19	
Lubatówka/Lubatówka 12	$1300 \pm 200$	$1100 \pm 300$	2,7 ±0,3	4,2 ±2,6	1545 ±88	752 ±61	

Zmierzone stężenia izotopów 226 Ra, 228 Ra, 238 U i 234 U zmieniały się odpowiednio w granicach od 156 do 1545 mBq/dm3, od 100 do 1100 mBq/dm<sup>3</sup>, od  $\leq 0.5$  do 2,7 mBq/dm<sup>3</sup> oraz od  $\leq 0.5$  do 10.8 mBq/dm<sup>3</sup> (tab. 2). Z uwagi na panujace 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 <sup>238</sup>U i <sup>234</sup>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/dm<sup>3</sup>, a  $^{234}$ U – 10,8 mBq/dm<sup>3</sup>.

Stężenia izotopów radu (226Ra i 228Ra) w 2008 r. wahały się od 156 do 1300 mBq/dm3 dla 226Ra oraz od 100 do 1100 mBq/dm3 dla 228Ra. W 2016 r. stężenia tych radionuklidów w analizowanych próbkach wód leczniczych zmieniały się odpowiednio w zakresie od 213 do 1545 mBq/dm3 i od 183 do 752 mBq/dm<sup>3</sup>. Największe stężenia radu odnotowano w wodzie z odwiertu Lubatówka 12, a najniższe w wodzie z odwiertu Emma 7. Analizy chemiczne i izotopowe badanych wód wskazują na brak istotnych zależności pomiędzy składem chemicznym wód a zawartością naturalnych pierwiastków promieniotwórczych.

Dla dwóch izotopów radu 226Ra oraz 228Ra przeprowadzono analize 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:

$$|x_2 - x_1| \le \mathbf{k} \cdot \sqrt{u(x_1)^2 + u(x_2)^2}$$
[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 <sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra zmierzonych w 2008 i 2016 roku w wybranych wodach leczniczych Karpat polskich

Table 3. Temporary variation of <sup>226</sup> Ra and <sup>2</sup>	<sup>28</sup> Ra contents measured in 2008 and 2016 in selected	d therapeutic waters of the Polish	Carpathians
1 2		1	1

Nazwa odwiertu/źródla Name of well/spring	Ocena zgodności wyników na Assessment of consistency of r	Rodzaj zmiany <sup>2</sup> <i>Type of change</i> <sup>2</sup>		
	<sup>226</sup> Ra	<sup>228</sup> Ra	<sup>226</sup> Ra	<sup>228</sup> Ra
Krynica-Zdrój/Zuber 1	0	0	↑	Ļ
Krynica-Zdrój/Zuber 2	n/a	n/a	n/a	n/a
Krynica-Zdrój/Słotwinka	0	0	↑	↑
Rabka-Zdrój/Warzelnia	0	0	↑	↑
Rabka-Zdrój/Rabka IG-1	1	1	-	-
Rabka-Zdrój/Krakus	1	0	-	↑
Klimkówka/Klimkówka 27	1	0	-	$\downarrow$
Iwonicz-Zdrój/Emma 7	0	0	↑	↑
Iwonicz-Zdrój/Elin 7	1	0	-	Ļ
Lubatówka/Lubatówka 12	1	1	-	-

<sup>1</sup> Oceny zgodności stężeń <sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra zmierzonych w 2008 i 2016 roku zgodnie z podanym wzorem [1]; w tabeli użyto następujących oznaczeń: 0 – brak zgodności, 1 – zgodność wyników; <sup>2</sup> znak ↓ oznacza spadek; znak ↑ oznacza wzrost; znak – oznacza nie było zmiany <sup>1</sup> Assessment of consistency of <sup>226</sup>Ra and <sup>228</sup>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 <sup>228</sup>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 <sup>228</sup>Ra zmalało, a dla wód ze źródła Słotwinka i odwiertów Warzelnia, Krakus oraz Emma 7 – wzrosło. Obserwowane zmiany stężeń <sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>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 (<sup>238</sup>U, <sup>234</sup>U,<sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>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<sup>3</sup> oraz 11 mBq/dm<sup>3</sup> odpowiednio dla <sup>238</sup>U i <sup>234</sup>U, natomiast stężenia izotopów radu (<sup>226</sup>Ra i <sup>228</sup>Ra) są względnie wysokie i wahają się od ok. 150 mBq/dm<sup>3</sup> do ponad 1500 mBq/dm<sup>3</sup>. Mineralizacja badanych wód waha się od 3,5 (źródło Słotwinka) do ok. 24 g/dm<sup>3</sup> (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-Zdrój 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 <sup>226</sup>Ra w przypadku czterech wód (Zuber I, Słotwinka, Warzelnia, Emma 7), a w przypadku <sup>228</sup>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 czastek typu paliwowego" w środowisku leśnym. [Pr. hab.]. Instytut Fizyki Jądrowej PAN; Kraków.

NGUYEN D.C., NIEWODNICZAŃSKI J., DORDA J., OCHOŃSKI A., CHRUŚCIEL 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.

NGUYEŇ 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.

RAJCHÉL 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.