

OGÓLNE CHARAKTERYSTYKI WYBRNYCH WÓD MINERALNYCH BUTELKOWANYCH, MINERALNYCH I LECZNICZYCH NA BIAŁORUSI

Natalia Ushko¹, Nguyen Dinh Chau¹

¹ Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków, ul. Reymonta 19, 30-059 Kraków, e-mail: natalia.ushko.1986@gmail.com

STRESZCZENIE

Praca prezentuje własności fizyczne, skład chemiczny i zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych oraz względnych wartości $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ wybranych wód butelkowanych mineralnych, mineralnych i leczniczych z ujęć zlokalizowanych w różnych uzdrowiskach rehabilitacyjnych na Białorusi. Wody te zostały zebrane w okresie od 2012 do 2015 roku i analizowane w laboratoriach Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH oraz Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH. W większości badanych wód dominują jony Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ i Ca^{2+} , a ich mineralizacja zmienia się w szerokim zakresie od kilku set mg/dm^3 aż do około $150 \text{ g}/\text{dm}^3$, pH od 6.6 do 9.1 a Eh od -283 do 259 mV. Stężenia izotopów radu zmieniają się od $\leq 5 \text{ mBq}/\text{dm}^3$ aż do $17.6 \text{ Bq}/\text{dm}^3$, a aktywność właściwa ^{228}Ra zwykle jest wyższa od ^{226}Ra . Stężenia izotopów uranu są zawarte w zakresie od poniżej $0.5 \text{ mBq}/\text{dm}^3$ do $75 \text{ mBq}/\text{dm}^3$ dla ^{238}U i do ok. $300 \text{ mBq}/\text{dm}^3$ dla ^{234}U . Zawartości izotopu trytu są poniżej 1.1 UT, wartości $\delta^{18}\text{O}$ są w zakresie od -10.9‰ do -7.8‰ i $\delta^2\text{H}$ od -84‰ do -59,4‰. Te wartości wykazują, że w badanych wodach przeważa woda zasilana z okresu holocenu. Niektóre wody mineralne zawierają składniki swoiste (Rn, Br, Fe) które nadają im własności farmakodynamiczne.

Słowa kluczowe: izotopy promieniotwórcze i stabilne, skład chemiczny, mineralne, butelkowane, lecznicze wody, Białoruś

GENERAL CHARACTERISTICS OF SELECTED BOTTLED MINERAL WATERS, MINERAL AND THERAPEUTIC WATERS IN BELARUS

ABSTRACT

This work presents the physical properties, chemical composition, natural radionuclides' concentrations and the relative values of $\delta^{18}\text{O}$, $\delta^2\text{H}$ of selected bottled mineral, mineral and therapeutic waters of some water intakes localized at different therapeutic centers in Belarus. The water samples were collected in the period from January 2012 to June 2015 and analyzed at the Faculty of Geology, Geophysics and Environmental Protection and Faculty of Physics and Applied Computer Science laboratories, AGH University of Science and Technology in Kraków Poland. The results show that the dominating ions in the majority of waters are Cl^- , SO_4^{2-} , Na^+ and Ca^{2+} , the total dissolved solids (TDS) of the investigated waters ranges from several hundred mg/L to near $150 \text{ g}/\text{L}$, pH from 6.6 to 9.2 and Eh from -283 to 259 mV. The radium isotopes concentration ranges from below the limit of detection to $17 \text{ Bq}/\text{L}$, and the specific activity of ^{228}Ra is often higher than those of ^{226}Ra . The uranium concentration range from below $0.5 \text{ mBq}/\text{L}$ to $75 \text{ mBq}/\text{L}$ for ^{238}U and to $300 \text{ mBq}/\text{L}$ for ^{234}U . In some waters the uranium activity ratio ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) is very high. The tritium concentrations are below 1.1 UT, $\delta^{18}\text{O}$ range from -10.9‰ to -7.8‰ and $\delta^2\text{H}$ from -84‰ to -59.4‰. These values indicate that groundwaters are dominated by components which were recharged during the Holocene. Due to the presence of specific elements such as iron, bromine and radon, as well as hydrogen sulfide, some mineral waters are classified as therapeutic.

Keywords: radioactive and stable isotopes, chemical composition, mineral, bottled, therapeutic waters, Belarus

WPROWADZENIE

Białoruś jest krajem bogatym w wody mineralne, wody te od długiego czasu są wykorzystywane nie tylko dla konsumpcji, ale również jako środki lecznicze w sanatoriach zdrowotnych [Kudelskij i in. 2001]. Oprócz składników korzystnie działających na organizm człowieka, w wodach mineralnych mogą występować również pierwiastki ciężkie w tym promieniotwórcze, które mogą spowodować ujemne skutki dla zdrowia człowieka. Pod tym względem w wielu krajach Unii Europejskiej istnieją przepisy prawne określające kryteria dla wód mineralnych i leczniczych w obiegu komercyjnym [98/83/EC z dnia 3 października 1998]. Problemem naturalnych nuklidów promieniotwórczych zawartych w wodach mineralnych w różnych krajach Europy i Ameryki zajmowało wielu badaczy np. Asikainen i Kahlos [1979] pomierzyli zawartości izotopów uranu, radu i radonu w wodach podziemnych ze studni i odwiertów we Szwecji, Lucivjanski [1999] zajmował się naturalną promieniotwórczością wód mineralnych w Karpatach Słowackich, Mielnikow i in. [2000], Kozłowska [2009], Nguyen [2010], którzy oznaczyli zawartości izotopów radu, uranu i radonu w wodach kopalnianych, mineralnych polskich, Somlai i in. [2002] zbadali wody na Węgrzech, a Wallner i Steininger [2007] oznaczyli izotopy radonu, radu Austriackich wód mineralnych itp. Natomiast w literaturze światowej nie ma dostępnych danych dotyczących badań promieniotwórczości białoruskich wód mineralnych i leczniczych. Dlatego autorzy spróbowali zajmować się problemem związanym z naturalną promieniotwórczością niektórych wód butelkowanych mineralnych w obiegu komercyjnym i wód mineralnych i leczniczych z wybranych uzdrowisk rehabilitacyjnych na Białorusi.

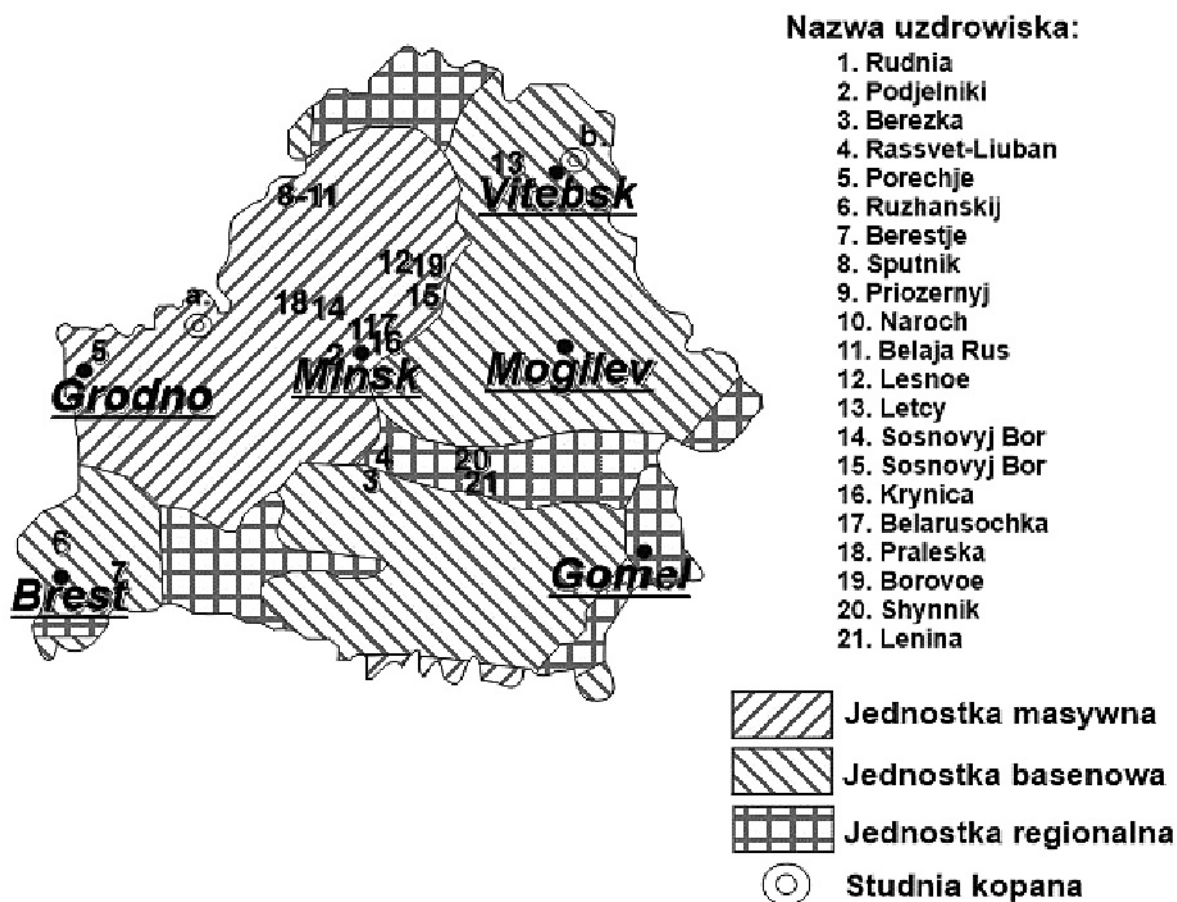
Badane wody zostały pobrane z 34 ujęć w 22 uzdrowiskach, taka relacja między liczbą ujęć a liczbą uzdrowisk pochodzi z faktu, że w niektórych ośrodkach rehabilitacyjnych są dwa odwierty eksploatujące z dwóch poziomów wodonośnych: głębszy i płytszy. Woda eksploatowana z głębszego poziomu jest wykorzystywana jako woda lecznicza kąpielowa, natomiast woda z płytszego poziomu jako woda pitna. Do badania zebrano również 10 butelkowanych wód mineralnych o różnych nazwach komercyjnych znajdujących się w obiegu handlowym na Białorusi. Do wyjaśnienia genezy oznaczono również zawartości trytu (^3H) i względne wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ dla

wody z niektórych źródeł oraz ze studni kopanej znajdującej przy wschodniej granicy (miasto Witebsk) oraz przy zachodniej granicy (miasto Lida), odległość między dwoma miastami w linii równoleżnikowej wynosi ponad 700 km.

PRZEGLĄD GEOLOGII I HYDROGEOLOGII BIAŁORUSI

Z punktu widzenia geologicznego Białoruś jest zbudowana z dwóch kondygnacji: fundamentu krystalicznego oraz pokrywy osadowej. Fundament krystaliczny jest reprezentowany przez skały metamorficzne (gnejsy, granulity) i magmowe (granity, gabra) wieku Archaik-Proterozoik. Górna powierzchnia fundamentu jest sfałdowana i w niektórych miejscach zanurza się aż na głębokości 6000 m, a na południu przy granicy z Ukrainą wysłania się na powierzchnię. Nadkład jest zbudowany z utworów Paleozoiczno-Mezozoicznych reprezentowanych głównie przez piaskowce, gliny, margle, dolomity o grubości od kilku dziesięciu do kilku tysięcy metrów. W niektórych regionach występują pokłady soli kamiennej i potasowej oraz warstwy kredy jeziornej. W licznych miejscach warstwy nadkładu są przecięte żyłami intruzyjnymi. Prawie cała powierzchnia Białorusi jest przekryta osadami czwartorzędowymi pochodzenia lodowcowego [Kudelskij & Jasovev, 1994; Machnac & Garieckij, 2001].

Woda słodka występuje często w płytkich utworach czwartorzędowych i rzadko w trzeciorzędowych, a jej mineralizacja nie przekracza 1000 mg/dm^3 . Wody mineralne i lecznicze raczej występują w głębszych warstwach piaskowców, wapieni i konglomeratów wieku Paleozoiczno-Mezozoicznego. Mineralizacja wody mineralnej butelkowanej nie przekracza 4000 mg/dm^3 , natomiast mineralizacja wody leczniczej nieraz dochodzi do kilkunastu gramów na dm^3 . Z punktu widzenia budowy hydrogeologicznej, obszar Białorusi jest podzielony na regiony o strukturze masywnej, basenowej i regionalnej (rys. 1). Obszary o strukturze masywnej są to obszary, w których dominują skały krystaliczne czy metamorficzne, a role wodonośne odgrywają ich szczeliny i pęknięcia. W obszarach struktury basenowej występują osadowe warstwy wodonośne o grubości od kilku set do kilku tysięcy metrów. Trzecia struktura jest to podrzędna regionalna struktura, w której woda podziemna występuje w znacznie mniejszej ilości w porównaniu z dwoma wyżej wymienionymi strukturami [Kudelskij i in. 2001].



Rys. 1. Lokalizacja białoruskich uzdrowisk na tle jednostek hydrogeologicznych
 Fig. 1. Localization of the therapeutic centers against the background sketch of the Belarus hydrogeological structure

METODYKA POMIAROWA

Przy każdym ujęciu zanotowano głębokość formacji wodonośnej, mierzono temperaturę, przewodność elektrolityczną właściwą, pH i potencjał redoks (Eh) wody za pomocą przyrządu WTW pH 340/ION połączonego odpowiednio z elektrodami pH-Electrode Sentix 41® i ORP SENTEK 01/PT.DISC/S7®. Przyrząd ten wraz z elektrodami skalibrowano za pomocą buforowych roztworów standardowych „Trace” i „RH 28”, co pozwoliło przyjąć jego wskazania jako skorygowane [WTW, 2001]. Natomiast dla analizy składu chemicznego i zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych jak i składu izotopów stabilnych pobrano wody w odpowiednich butelkach szklanych i kanistrach plastikowych dokładnie umytych i przepłukanych kwasem HCl 1M i wodą badaną. Ilość wody pobranej do oznaczania składu chemicznego wynosiła 200 ml, a do analizy radionuklidów i składu izotopów stabilnych była siedem litrów. Dla oznaczania ra-

donu pobrano strzykawką 10 ml wody i dodano do wcześniej przygotowanego szklanego naczynia pomiarowego zawierającego 10 ml ciekłego scyntylatora przeznaczonego do pomiaru Rn w wodzie firmy PerkinElmer®. Data i godzina poboru każdej próbki zostały zanotowane z dokładnością do minuty.

Dla butelkowanych wód mineralnych oznaczono tylko skład chemiczny i zawartości izotopów uranu i radu.

Skład chemiczny wody został oznaczony przy stosowaniu atomowego spektrometru emisyjnego z wzbudzeniem plazmowym ICP-AES-40® kalibrowanego wzorcowym roztworem wielopierwiastkowym firmy Merck™.

Izotopy radu i uranu były oznaczone zgodnie z metodami radiochemicznymi opisanymi w pracy Nguyen'a [2010]. Izotopy radu zostały współstrącone z dwóch litrów wody w postaci siarczanu razem z barem. Otrzymane osady były odczyszczane od innych izotopów i przeniesione do naczynia pomiarowego i wymieszane z scyn-

tylatorem żelującym a następnie zmierzone na α/β spektrometrze Wallac Guardian1414™.

Z dwóch litrów wody izotopy uranu były współstrącone razem z dwutlenkiem manganu, otrzymana próbka była odczyszczona rozpuszczeniem w roztworze HCl 9M i przepuszczeniem przez kolumny chromatograficzne jonitowe, a na końcu powtórnie wytrącone dodawaniem chlorku neodymu. Otrzymany osad został umieszczony na plastikowym filtrze membranowym o porowatości 0,1 μm i zmierzony α spektrometrem Canberra modelu 7401™. Dla określenia zawartości izotopów uranu w próbce wody, na początku procesu preparatyki dodano do badanej próbki znaną ilość standardowego roztworu zawierającego izotopu ^{232}U jako znacznika.

Próbki do pomiaru Rn były bezpośrednio mierzone na spektrometrze z ciekłym scyntylatorem. Zgodnie z procedurą ISO 9698 [2010] zawartość izotopu trytu była oznaczona z 1,5 litra wody, która zredukowana do 8 ml w systemie elektrolitycznym. Otrzymana próbka zmieszana z 12 ml ciekłego scyntyлятора Ultima Gold i zmierzona na spektrometrze Packard 1600 TR™.

Dla pomiaru izotopów stabilnych, próbki wody zostały przygotowane metodą równowagi izotopowej z gazem dwutlenku węgla dla $\delta^{18}\text{O}$ i redukcji na dysku cynkowej dla $\delta^2\text{H}$ zgodnie z procedurami opisanymi w pracach Różańskiego in. [1987] oraz Uemura i in. [2007]. Otrzymane próbki były zmierzone na spektrometrze masowym Finnigan MAT252™.

WYNIKI POMIARÓW I Dyskusja

Wody mineralne i lecznicze

Badane wody występują na głębokości od kilku dziesięciu do 1300 m pod powierzchnią terenu, ich temperatura waha się w granicach od 9 do 15 °C, pH w zakresie od 6,6 do 7,9 a Eh od -258 do 259 mV (tab. 1). Na ogół nie ma korelacji pomiędzy w/w parametrami, fakt ten świadczy o różnorodności badanych wód. W większości badanych wód dominują jony Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- oraz SO_4^{2-} , ich mineralizacja waha się od 1.08 do 145 g/dm^3 . Niektóre wody mineralne zawierają brom i/lub żelazo, i zgodnie z klasyfikacją [Dz.U.2011 nr 85 poz. 466] wody te zaliczone do wód leczniczych, jednak ich mineralizacje często są wysokie ponad 10 g/dm^3 .

Stężenia izotopów uranu są niskie (tab. 2) i wahają się od 0,5 do 75 mBq/dm^3 dla ^{238}U i od 0,5 do 290 mBq/dm^3 dla ^{234}U . Takie niskie stężenia uranu w badanych wodach są związane z niską zawartością uranu w formacjach wodonośnych oraz pH większości wody jest w zakresie od 7,0 do 8,5, w takim zakresie pH wartości współczynnika podziału jonów uranowych K_d między osadem a wodą są zawarte w zakresie od 10^4 do 10^6 [Payne 2010]. W większości badanych wód aktywność właściwa ^{234}U jest wyższa od aktywności właściwej ^{238}U , a iloraz ich aktywności ($^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$) maleje z wzrastaniem ^{238}U (rys. 2). Związano to z efektem odrzutu jądrowego, jak również z panującymi warunkami redukcyjnymi w warstwie wodonośnej (ujemne Eh), które ograniczają możliwość migracji uranu w wodzie podziemnej oraz większość formacji wodonośnych składa się ze skał krystalicznych nie wywietrzonych o niskiej zawartości uranu. Zawartości izotopów radu zmieniają się w szerokich zakresach od 5 do 17.600 mBq/dm^3 dla ^{226}Ra i do 4500 mBq/dm^3 dla ^{228}Ra . Choć te izotopy należą do różnych szeregów promieniotwórczych, jednak często razem występują i ich zawartości wzrastają z mineralizacją. Zauważono, że w wodach białoruskich aktywność właściwa ^{228}Ra często jest większa od ^{226}Ra (rys. 3), fakt ten najprawdopodobniej wynika z pochodzenia lądowego utworów wodonośnych, gdzie zawartości izotopów z szeregu torowego (^{232}Th) zwykle są większe od izotopów z szeregu uranowego [Al-Hassani i in., 2004]. W niektórych wodach mineralnych stężenia izotopów radu jak również i mineralizacja są bardzo wysokie, na przykład w wodach mineralnych kąpielowych z uzdrowisk Krynica ($^{226}\text{Ra}=621 \text{ mBq}/\text{dm}^3$, $^{228}\text{Ra}=329 \text{ mBq}/\text{dm}^3$, TDS = 43 g/dm^3) i Letcy ($^{226}\text{Ra}=17.600 \text{ mBq}/\text{dm}^3$, $^{228}\text{Ra}=2520 \text{ mBq}/\text{dm}^3$, TDS=102 g/dm^3). Wody te zalegają na głębokościach 473 m i 850 m. Takie wysokie mineralizacje i stężenia izotopów radu mogą być związane z (i) długim wymywaniem minerałów ze skał do wody, [Krishnaswami i in. 1982; Sturchio i in 2001]; (ii) długą wymianą jonową między skałami a wodą [Dickson 1990; Webster i in. 1995]. Rad należy do wapniowców i współwystępuje z głównymi kationami Ca i Mg, dlatego często obserwuje się wzrost zawartości izotopów radu wraz ze wzrostem mineralizacji, która z kolei wzrasta z głębokością zalegania formacji wodonośnej. Taka prawidłowość zachodzi prawie we wszystkich ośrodkach leczniczych, w których występują dwa odwierty wody o róż-

nych głębokościach (Priozernyj, Naroch, Belaja Rus, Sosnovyj Bor, Krynica, Letcy, Shynnik i Lenin). W ośrodku „Berezka” sytuacja odstaje od wymienionej reguły, mianowicie (i) – mineralizacje wód w obydwóch ujęciach są stosunkowo duże (6,3 i 145,6 g/dm³) jednak zawartości izotopów radu są małe i porównywalne z wodami o niskiej mineralizacji (1,0 g/dm³); (ii) – w ujęciu „Berezka 2” mineralizacja wody wynosi 145,6 g/dm³ i głębokość formacji wodonośnej wynosi 720 m, jednak zawartości ²²⁶Ra jest niższa od wody w ujęciu „Berezka 1”, mimo mineralizacja wody i głębokość formacji wynosi odpowiednio 6,3 g/dm³ i 362 m. Takie zjawisko może przypuszczalnie być związane z formacjami o bardzo niskiej zawartości izotopów promieniotwórczych

lub panują warunki sprzyjające wytrącania radu z wody, czy występują mieszania z wodą świeżą (Eh >0 a ³H dla „Berezka 2” wynosi 0,4 UT, Eh=50 i 248 mV).

Stężenie ²²²Rn było zmierzone dla kilku badanych wód i na ogół jego stężenie jest rzędu kilku do kilkudziesięciu Bq/dm³ z wyjątkiem wody z Sosnovyj-Bor 2 i Krynica-2, gdzie stężenie Rn wynosiło odpowiednio 110 i 74 Bq/dm³. Niskie stężenie radonu w wodach podziemnych jest parametrem charakterystycznym dla wodonośnych formacji sedymentacyjnych, które występują powszechnie na Białorusi. Podwyższone stężenie Rn w wodzie z ujęć Krynica 2 i Sosnowyj-Bor 2 może być związane z miejscami występowania żył skał intruzyjnych (formacje wodonośne oby-

Tabela 1. Analiza in-situ wód mineralnych i leczniczych wybranych białoruskich uzdrowisk

Table 1. In-situ measurements of mineral and therapeutical waters from selected belorussian sanatoriums

Nazwa uzdrowiska	Nr.odwiertu	Głębokość	Temperatura	pH	Eh	PEW
		[m]	°C			[mV]
Rudnia	1	479	10.3	8.21	169.5	5.69
Podjelniki	1	420	10.5	8.3	259	1.503
Berezka	1	362	-	7.22	248	7.93
	2	720	-	6.61	50.6	187.3
Rassvet-Liuban	1	434	12.5	8.48	159.4	3.97
Porechje	1	446	14	7.44	-141	8.85
Ruzhanskij	1	284	-	7.14	-110.6	6.51
Berestje	1	505	9	7.85	-163.4	30.2
Sputnik	1	370	-	8.09	46.4	0.352
	2	530	11.8	7.5	-103.1	29.6
Priozernyj	1	304	11.6	7.8	-160.5	9.62
	2	503	11.7	7.71	-104.9	27.4
Naroch	1	300	10.7	7.89	-192.3	9.96
	2	500	12.3	7.44	-95	23.5
Belaja Rus	1	320	12.2	7.73	-204	8.12
	2	525	10.2	7.78	-202	20.8
Lesnoe	1	439	10.5	7.65	150.4	2.68
	2	530	-	7.7	206	16.5
Letcy	1	420	15.2	7.32	-163	29
	2	850	15.5	7.19	-133.3	132.3
Sosnovyj Bor	1	-	9.1	9.12	-283	11.35
	2	1300	9.5	8.74	-262	31.1
Sosnovyj Bor	3	107	11.9	8.49	-175.1	3.63
	4	390	12.6	8.43	-111.6	6.13
Krynica	1	374	10.3	8.52	-206	5.1
	2	473	11	8.17	-210	16.6
Belarusochka	1	470	13.1	8.56	-210	5.29
Praleska	1	488	-	7.85	11.3	8.73
Borovoje	1	580	14.5	7.7	-63.2	2.04
Shynnik	1	270	11.3	8.12	-258	4.26
	2	400	14.4	8.02	-238	44.8
Lenin	1	191	14	8.32	-105.5	9.32
	2	366	16	7.13	-143.9	40.6

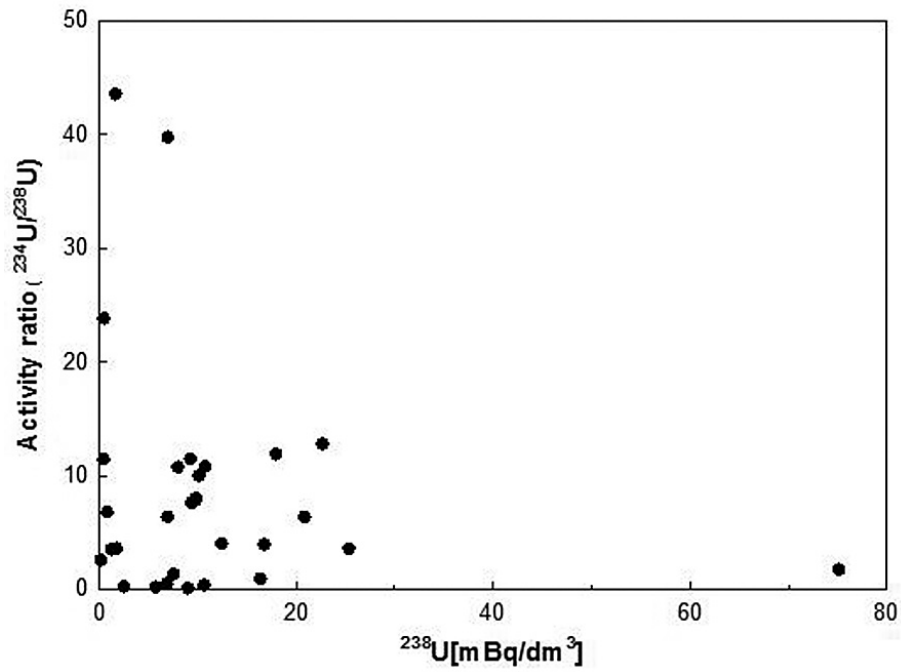
Tabela 2. Jony główne i izotopy promieniotwórcze w wodach butelkowanych oraz mineralnych i leczniczych białoruskich uzdrowisk.

Table 2. Major ions and radionuclides in bottled, therapeutical and mineral water from Belarusian Spas

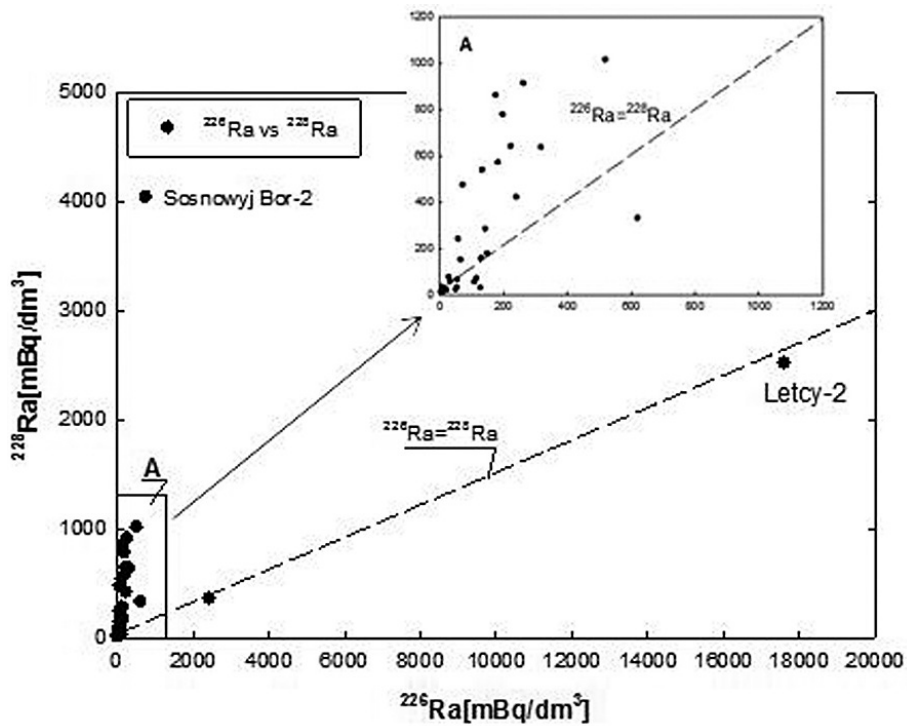
Wody pobrane z uzdrowisk	Jony główne							TDS	Izotopy				
	mg/dm ³								mg/dm ³	mBq/dm ³			
	Na ⁺	K ⁺	Ca ⁺²	Mg ⁺²	Cl ⁻	SO ₄ ⁻²	HCO ₃ ⁻	²²⁶ Ra		²²⁸ Ra	²³⁸ U	²³⁴ U	²²² Rn
Hydrogeologiczna jednostka masywna													
Rudnia	1150	12	57	26	1388	672	410	3720	8.0	32.0	1.7	74.0	n/a
Podjelniki	346	2	12	4	272	20	431	1086	5.0	10.0	<0.5	11.9	n/a
Porechje	1101	26	560	100	2929	58	240	5015	2700.0	4500.0	<0.5	156.9	38.9
Sputnik-2	4051	63	844	308	9680	2682	180	17807	520.0	1014.0	9.8	75.9	n/a
Priozernyj-1	1487	35	146	61	2686	691	238	5342	150.0	176.0	7.0	278.0	n/a
Priozernyj-2	3922	58	837	287	9055	2900	170	17228	224.0	640.0	8.0	86.0	n/a
Naroch-1	1920	32	267	90	2644	1229	285	6466	73.0	473.0	7.0	44.2	n/a
Naroch-2	3904	60	877	283	7378	3197	183	15881	198.0	777.0	18.0	213.0	n/a
Belaja Rus-1	1706	32	132	64	2270	889	188	5280	134.0	538.0	5.8	0.9	n/a
Belaja Rus-2	3656	56	777	257	6463	2912	152	14272	176.0	861.0	7.6	9.7	n/a
Lesnoe-1	475	17	122	28	655	444	196	1937	59.0	239.0	9.1	<0.5	n/a
Lesnoe-2	2692	45	660	236	4257	3186	71	11147	263.0	912.0	10.8	116.0	n/a
Sosnovyj Bor-1	2013	56	582	162	4259	3262	65	10399	54.0	29.0	2.6	<0.5	n/a
Sosnovyj Bor-2	4902	96	975	322	9985	3502	39	19820	760.0	4040.0	10.7	3.2	n/a
Sosnovyj Bor-3	948	15	29	14	727	657	295	2686	23.0	18.0	10.2	101.2	24
Sosnovyj Bor-4	1572	17	82	37	1436	1186	212	4541	241.0	420.0	9.3	106.1	110
Krynica-1	1274	17	40	21	1325	455	300	3431	34.0	57.0	22.7	289.0	17.9
Krynica-2	3469	47	336	130	36813	2331	138	43263	621.0	329.0	16.8	65.7	73.3
Belarusochka	1221	20	70	34	1555	716	290	3905	56.0	63.0	9.4	70.9	4.2
Praleska	2047	25	103	47	2591	1007	204	6025	110.0	54.0	20.9	132.3	25.3
Borovoje	17	18	527	86	61	1430	240	2380	129.0	29.0	16.4	14.2	8.2
Hydrogeologiczna jednostka basenowa													
Berezka-1	1000	66	475	357	1394	2906	57	6256	30.0	74.0	1.8	6.4	n/a
Berezka-2	44000	531	1865	714	94434	3911	104	145606	24.30	360.0	<0.5	<0.5	n/a
Ruzhanskij	1003	24	230	73	2033	218	60	3639	67.0	150.0	0.9	5.8	n/a
Berestje	4313	50	985	65	10663	421	39	16535	183.0	570.0	75.2	126.7	n/a
Lecy-1	4484	99	889	266	9146	3202	94	18180	131.0	156.0	<0.5	5.7	n/a
Lecy-2	31310	320	3944	1779	61431	3117	71	101972	17600.0	2520.0	12.5	49.7	n/a
Hydrogeologiczna jednostka regionalna													
Rassvet-Liuban	388	33	280	201	871	1416	94	3282	16.0	27.0	1.3	4.5	n/a
Shynn timer-1	655	41	346	151	128	1503	118	2940	116.0	70.0	25.1	23.6	0.5
Shynn timer-2	10769	147	2115	837	2221	3206	86	19381	144.0	282.0	9.9	79.0	12.9
Lenin-1	1570	71	769	256	218	3036	50	6023	52.0	21.0	6.9	3.2	n/a
Lenin-2	9864	145	2253	798	2020	3255	112	18448	319.0	635.0	25.4	89.4	7.6
Wody butelkowane													
Nazwa komercyjna													
Kstati	18	1	39	10	16	8	209	301	10	11	23.9	28.4	n/a
Zhyva	282	5	44	19	229	138	209	926	40	110	47	73.7	n/a
Minskaja-4	1345	22	48	24	1819	375	231	3864	52	92	39.4	43.3	n/a
Frost	578	9	11	6	621	56	401	1681	13.6	<10	44.6	252	n/a
Aura Premium	87	3	12	3	64	25	193	387	<5	<10	18.7	18.5	n/a
Darida	1174	16	42	22	1443	365	313	3376	57	78	74.6	110.2	n/a
Borovaja	14	14	442	72	17	11	335	905	104	68	33.3	32.8	n/a
Akvilija	726	26	296	100	878	1294	201	3520	24	20	34.7	34.8	n/a
Brestskaja	635	21	397	34	1711	4	251	3053	622	2080	15.4	14.9	n/a
Molodechenskaja	610	9	92	38	610	320	9	1689	36	67	34.7	53.2	n/a

n/a – nie analizowano

TDS – Total dissolved solids



Rys. 2. Stosunki aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ i ^{238}U
 Fig. 2. Relation between $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and ^{238}U



Rys. 3. Relacja pomiędzy stężeniami izotopów radu w badanych wodach mineralnych i leczniczych
 Fig. 3. Relation between concentrations of radium isotopes in the studied waters

dwóch w/w wód występują w strukturze masywu i na dość dużych głębokościach 473 i 1300 m cf tab. 1). W badanych wodach stężenie trytu są poniżej 1.1 UT, $\delta^{18}\text{O}$ zmienia się od -10,9‰ do -7,8‰ i $\delta^2\text{H}$ od -84‰ do -59,4‰ (rys. 4). Dla interpretacji wyników pobrano dwie próbki z wody powierzchniowej, jedna z miasta Lida (a.) – zachód kraju, a druga z miasta Vitebsk (b.) przy północno – wschodniej granicy, te dwa miasta są odległe od siebie ok. 700 km. Dla wód podziemnych z Vitebsku uśrednione wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ wynoszą -11,017‰ i -79,317‰, a dla Lidy -10,003‰ i -73,2554‰ odpowiednio. W układzie współrzędnych $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ punkty z Lidy i Vitebsku leżą na linii opadowej (rys. 4) i wskazują na strefową zmienność składu izotopowego dla wód infiltracyjnych. Wyniki pokazują, że klimat w Vitebsku jest chłodniejszy niż klimat w Lidzie i można sugerować, że wartości $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ wód podziemnych pochodzenia infiltracyjnego z północno-wschodniej części kraju będą bardziej ujemne w stosunku do podziemnych wód infiltracyjnych na zachodzie Białorusi.

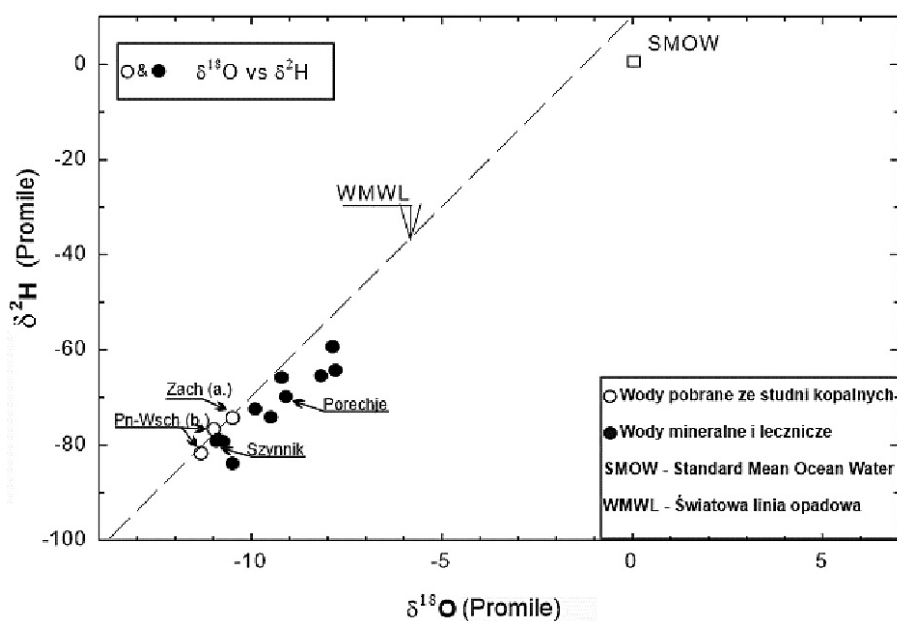
Z rysunku 4 widać, że wszystkie badane wody mineralne pobrane z uzdrowisk są przesunięte w prawo od linii opadu światowego, wskazuje to na możliwość częściowego odparowania, jednak amplitudy przesunięcia w prawo $\delta^{18}\text{O}$ tylko 3‰. Jednak zgodnie z badaniami Różańskiego i Chmury [2008] takie przesunięcie od odparowania powinno być w zakresie od 10 do 20‰, co amplituda 3‰ jest trudno do akceptowania. W takim

przypadku hipoteza mieszania się wód podziemnych z wodami sedimentacyjnymi też jest możliwa zwłaszcza dla wód o wysokiej mineralizacji [Ushko i in. 2016]. Trzy analizowane wody Podjelniki, Sosnovyj Bor-3 i Sosnovyj Bor-4 prawdopodobnie zasilane w zimniejszym klimacie ostatniego zlodowacenia [Żuber, 2007]. W przypadku wody z Sosnovy Bor-4, zawartość trytu wynosi 1.1 TU, wykazuje, że woda ta może być mieszana z nowoczesną wodą. Koncentracja trytu w innych wodach prawie jest zerowa co świadczy o tym, że te wody były zasilane przed okresem testowania nuklearnego (przed 1952 AD).

BUTELKOWANE WODY MINERALNE

Oznaczone skład chemiczny oraz pierwiastki promieniotwórcze dla butelkowanych wód w obiegu handlowym na Białorusi są zebrane w tabeli 2 [Ushko i Nguyen, 2014].

Podobnie jak naturalne wody mineralne, w białoruskich butelkowanych wodach mineralnych dominują jony Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} i HCO_3^- , ich mineralizacja jest zawarta od około 0,3 do prawie 3,9 g/dm³. Białoruskie wody butelkowane są dość bogate w wapń i magnez, a ich iloraz masowy Mg/Ca w badanych wodach często przekracza 1/3. Zawartości izotopów radu zmieniają się w zakresie ≤ 5 mBq/dm³ do 622 mBq/dm³ dla ²²⁶Ra i ≤ 10 mBq/dm³ do 2080 mBq/dm³ dla ²²⁸Ra. W badanych wodach stężenie aktywności izoto-



Rys. 4. Zależność pomiędzy zmierzonymi $\delta^{18}\text{O}$ i $\delta^2\text{H}$ dla wybranych wód mineralnych i leczniczych
Fig. 4. Dependence of $\delta^{18}\text{O}$ and $\delta^2\text{H}$ in the selected mineral and therapeutic waters

pu ^{228}Ra jest często większe od stężenia izotopu ^{226}Ra . Fakt ten jest zgodny z obserwowanymi zakresami izotopów radu dla naturalnych wód mineralnych. Zawartości izotopów uranu wahają się od $15,4 \text{ mBq/dm}^3$ do $74,6 \text{ mBq/dm}^3$ dla ^{238}U i od $14,9 \text{ mBq/dm}^3$ do 252 mBq/dm^3 dla ^{234}U i ilaraz aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ powyżej 1 co jest zgodne z wartościami białoruskich wód mineralnych [Ushko i in. 2016].

Większość mineralnych wód butelkowanych jak również wód z uzdrowisk na Białorusi są typu Cl-Na, natomiast ich mineralizacja różni się w szerokim zakresie od $0,3$ do $3,9 \text{ g/dm}^3$. Stężenie ^{238}U jest mniejsze od ^{234}U , a ilorazy aktywności $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ są zmienne i wahają się wokół wartości 1. Fakt ten jest inny w porównaniu z wodami mineralnymi i prawdopodobnie podczas uzdatnienia wody butelkowane zostają mieszane.

WNIOSKI

Białoruskie wody mineralne butelkowane, mineralne i lecznicze prezentują różnorodny skład chemiczny i izotopowy gdy zostały one pobrane z odwiertów rozmieszczonych na całym terytorium kraju. Wśród wód mineralnych i leczniczych zarówno jak i w wodach butelkowanych dominują jony Na^+ , Cl^- i SO_4^{2-} , a ich mineralizacja zmienia się od kilkuset do $3,9 \text{ g/dm}^3$ dla wód butelkowanych i od 1 do 145 g/dm^3 dla wód pobranych z białoruskich uzdrowisk. Zawartości izotopów radu zmieniają się w szerokim zakresie i dla wód butelkowanych wynoszą maksymalnie 2080 mBq/dm^3 i 622 mBq/dm^3 dla ^{226}Ra i ^{228}Ra , a dla wód pobranych z uzdrowisk wynoszą maksymalnie 17600 mBq/dm^3 i 4500 mBq/dm^3 dla ^{226}Ra i ^{228}Ra odpowiednio. Zawartość izotopów uranu wynosi maksymalnie dla wód butelkowanych $74,6 \text{ mBq/dm}^3$ i 252 mBq/dm^3 dla ^{238}U i ^{234}U oraz 75 mBq/dm^3 i 290 mBq/dm^3 dla ^{238}U i ^{234}U dla wód mineralnych i leczniczych.

Na podstawie zmierzonych stężeń izotopów radu i uranu można stwierdzić, że promieniotwórczość mineralnych wód butelkowanych, mineralnych i leczniczych na Białorusi na ogół jest niska. Obserwuje się podobieństwo stężenia aktywnościowego izotopów uranu dla wszystkich wód. Rozmaitość stężeń izotopów radu wynika z różnicy w mineralizacji badanych wód, gdy stężenie izotopów radu wzrasta wraz ze wzrostem mineralizacji, a ta z kolei wzrasta razem ze wzrostem głębokości zalegania warstwy wodonośnej.

W większości badanych wód aktywności ^{226}Ra są mniejsze od ^{228}Ra co może być związana z tym, że w formacjach wodonośnych koncentracja ^{232}Th jest większa od ^{238}U .

Ze względu na przeprowadzoną analizę wód mineralnych i leczniczych na zawartość izotopów wodoru i tlenu możemy sugerować, że badane wody mają różne pochodzenia, część z nich powstały w okresie ostatniego zlodowacenia inne były zmieszane z wodami nowoczesnymi. Niektóre wody mineralne zostały określone jako lecznicze pod względem zawartości składników swoistych takich jak Rn, Br czy Fe.

Podziękowania

Praca została w części sfinansowana w ramach działalności badań statutowych Wydziału Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska AGH (umowa nr 15.11.140.639 i 11.11.140.797) oraz Wydziału Fizyki i Informatyki Stosowanej AGH (umowa nr 11.11.220.01).

LITERATURA

1. Al-Hassani S.R., Elbaz Elsaid A., El-Mongy S.A., Dennis J. 2004. Analysis and Evaluation of Uranium and Thorium in Marine Sediments around Abu Dhabi Island of UAE. Proc. VII Radiation Physics & Protection Conference, 27–30 November 2004, Ismailia-Egypt, EG0500286.
2. Asikainen M., Kahlos H. 1979. Anomalously high concentration of uranium, radium and radon in water from drilled wells in Helsinki region. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 44, 1681–1686
3. Chau N.D. 2010. Promieniotwórczość naturalna wybranych wód mineralnych Karpat Polskich. JAK, Kraków.
4. Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998 on the quality of water intended for human consumption.
5. Chmura L., Róžański K., Nęcki J.M., Zimnoch M., Korus A., Pycia M., 2008. Atmospheric concentration of carbon dioxide in Southern Poland: comparison of mountain and urban environments. *Polish Journal of Environmental Studies*; ISSN 1230–1485, Vol 17 no. 6, 859–867.
6. Dickson, B.L. 1990. Radium in groundwater. In the *Environmental Behaviour of Radium*. IAEA Technical Reports Series No. 310. Vol. 1. IAEA Vienna 1990, Vol. 1, 335–725.
7. ISO 9698:2010 Water quality. Determination of tritium activity concentration. Liquid scintillation counting method, pp. 24.

8. Kozłowska B. 2009. Promieniotwórczość naturalna wód źródlanych uzdrowisk południowej Polski. Wyd. Uniw. Śląskiego, Katowice.
9. Somlai J., i in. 2002. Concentration of ^{226}Ra in Hungarian bottled water. *J Radioact. Environ.* 62, 235–240.
10. Krishnaswami S., Graustein W.C., Turekian K.K. 1982. Radium, thorium and radioactive lead isotopes in groundwaters: Application to the in situ determination of adsorption – desorption rate constants and retardation factors. *Water Resources Research*, 18(6), 1633–1675.
11. Kudelskij A.V., Jacoveev M.G. 1994. Mineralna woda na Belarusi. Białoruski Instytut Geologiczny. 280 str. (w języku rosyjskim).
12. Kudelskij A.V., Pashkievish V.I., Kapora M.S., 2001. *Hydrogeologia [W:] Geologia Białorusi* (red. Machnac A.S. i in.), Białoruska Akademia Nauk, Mińsk, 635–651 (w języku rosyjskim).
13. Machnac A.C., Garićekij R.G. 2001. Budowa Geologiczna Białorusi. [W:] *Geologia Białorusi* (red. Machnac A.S. i in.) Białoruska Akademia Nauk, Minsk, 28–34 (w języku rosyjskim).
14. Mielnikow A., Skowronek J., Michalik B. 2000. Izotopy radu w wodach mineralnych. *Post. Tech. Jąd.* 43(1), 15–18.
15. Payne T.E. 2010. Uranium [In:] *Radionuclides in the Environment* (ed. Atwood D.A.). WILEY, 261–272.
16. Przylibski T. A. 2005. Radon – skład swoisty wód leczniczych Sudetów. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.
17. Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 31 marca 2011 r. W sprawie naturalnych wód mineralnych, wód źródlanych i wód stołowych. Dz.U.2011 nr 85 poz. 466
18. Róžański K., Duliński M., Rzepka J. 1987. D and ^{18}O analysis of milligram water samples. *Appl. Radiat. Isot.* 38. 713–716.
19. Sturchio N.C., Banner J.L., Binz C.M., Heraty L.B., Musgrove M., 2001. Radium geochemistry of ground waters in Paleozoic carbonate aquifers, midcontinent, USA. *Appl. Geochem.* 16, 109–122
20. Uemura R. i in. 2007. Deuterium and Oxygen-18 determination of microliter quantities of a water sample using an automated equilibrator. *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 21(11), 1783–1790.
21. Ushko N., Chau N.D., Duliński M. 2016. Chemical and isotope composition of the selected belorussian mineral and therapeutic water. *ENVIRA 2015 Proceeding Review ID 272*
22. Ushko N., Chau N.D. 2014. Radioactivity and chemical composition of some selected commercial bottled waters in Belarus. *International Journal of Nuclear Energy Science and Engineering*, Vol.4 Iss.1 2014, PP.1–8, DOI: 10.14355/ijnese.2014.0401.01
23. Wallner G., Steininger G. 2007. Radium isotopes and ^{222}Rn in Austrian drinking waters. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 274(3), 511–516.
24. Webster I., Hancock G., Murray A. 1995. Modelling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59(12), 2469–2476.
25. Żuber A., Róžański K., Ciężkowski W. 2007. Metody znacznikowe w badaniach hydrogeologicznych. Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej.