

Joanna Pociask-Karteczka¹, Mirosława Jasińska², Jerzy W. Mietelski²

¹ Uniwersytet Jagielloński, Instytut Geografii

² Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczańskiego, Kraków

KONCENTRACJA RADU RA-226 W WODACH GÓRNEJ WISŁY I JEJ DOPŁYWÓW

Streszczenie: Celem pracy jest zbadanie stężenia Ra-226 transportowanego przez rzeki w formie rozpuszczonej i nierozpuszczonej przy zastosowaniu alfa-spektrometrycznej metody oznaczania koncentracji radu w wodzie. Próby wody pobrano z Wisły na odcinku od Goczałkowic do Krakowa oraz z kilku dopływów Wisły – płynących głównie z obszaru Górnośląskiego Zagłębia Węglowego. Po przefiltrowaniu prób analizowano koncentrację Ra-226 w wodzie oraz frakcji stałej. Koncentracja Ra-226 w Wiśle oraz w jej niektórych dopływach nie przekracza normy dla wody pitnej. Największą koncentracją Ra-226 odznacza się woda Potoku Goławieckiego (334 ± 11 mBq l⁻¹). Podwyższoną promieniotwórczością charakteryzuje się sucha pozostałość wód Chechła i Przemszy; koncentracja Ra-226 wynosi odpowiednio 350 ± 50 Bq kg⁻¹ i 200 ± 14 Bq kg⁻¹, co około dziesięciokrotnie przekracza średnie stężenie Ra-226 w glebach.

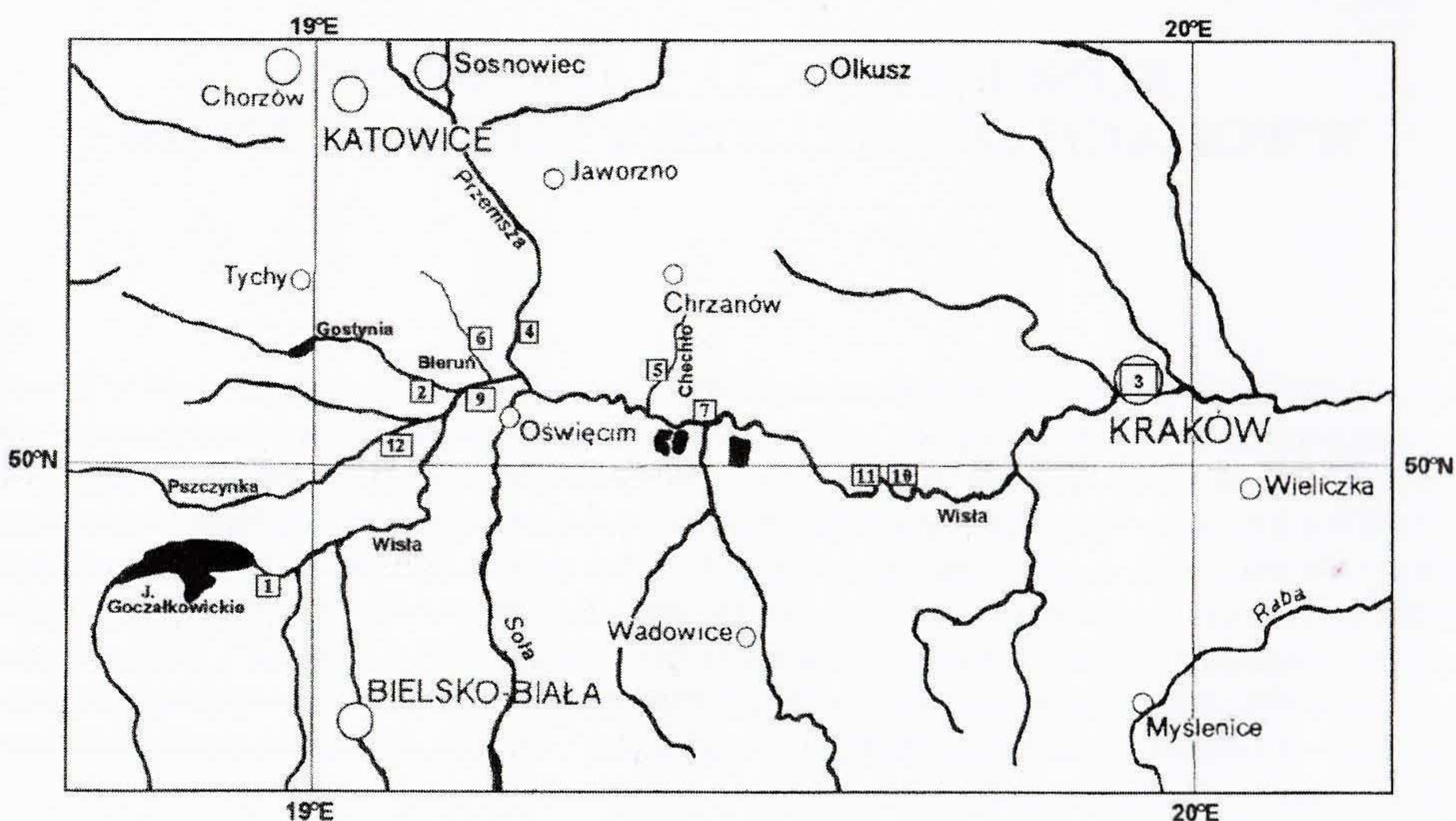
Wstęp

Wraz z wodami dołowymi, pompowanymi z niektórych kopalń śląskich, na powierzchnię wydostają się znaczne ilości Ra-226. Część Ra-226 transportowana jest w postaci rozpuszczonej, część zaś wytrąca się w postaci siarczanów baru, strontu i radu. Siarczany wytrącające się z wód kopalnianych występują w postaci nierozpuszczalnej zawiesiny zawierającej ślady radu, która może gromadzić się w osadach dennych zbiorników oraz kanałów i rzek odprowadzających wody dołowe. Na przykład, pomiary osadów z Rowu Chwałowickiego (kopalnia Jankowice) ujawniły stężenia radu dochodzące do 157 kBq kg⁻¹. W bezpośrednim sąsiedztwie rowu moc dawki promieniowania gamma była miejscami aż 1000 razy większa od wartości średnich tła naturalnego. Innym przykładem jest zbiornik Rontok (kopalnia Silesia) – dno i brzegi tego zbiornika pokrywają osady, w których stężenia Ra-226 osiągają wielkość 70 kBq kg⁻¹ (Wiktorowski, 1989).

Celem pracy jest zbadanie stężenia Ra-226 transportowanego przez niektóre rzeki w obrębie dorzecza górnej Wisły w formie rozpuszczonej i nierozpuszczonej oraz przetestowanie nowej spektrometrycznej metody oznaczania koncentracji radu w wodzie.

Metoda badań

Próby wody zostały pobrane w maju 1997 r.: 6 prób pobrano z Wisły na odcinku od Goczałkowic do Krakowa oraz 5 prób z dopływów Wisły z rejonu Śląska (ryc. 1). Wodę pobrano także z Dunajca w celu porównania zanieczyszczonych wód kopalnianych z wodami z rejonu pozbawionego kopalń. Stan Wody na Wiśle i jej dopływach podczas poboru prób kształtował się w strefie stanów średnich. Średni przepływ Wisły w rejonie Śląska (profil Bieruń Nowy) wynosi $22,7 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$, natomiast w Krakowie $96,6 \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$.

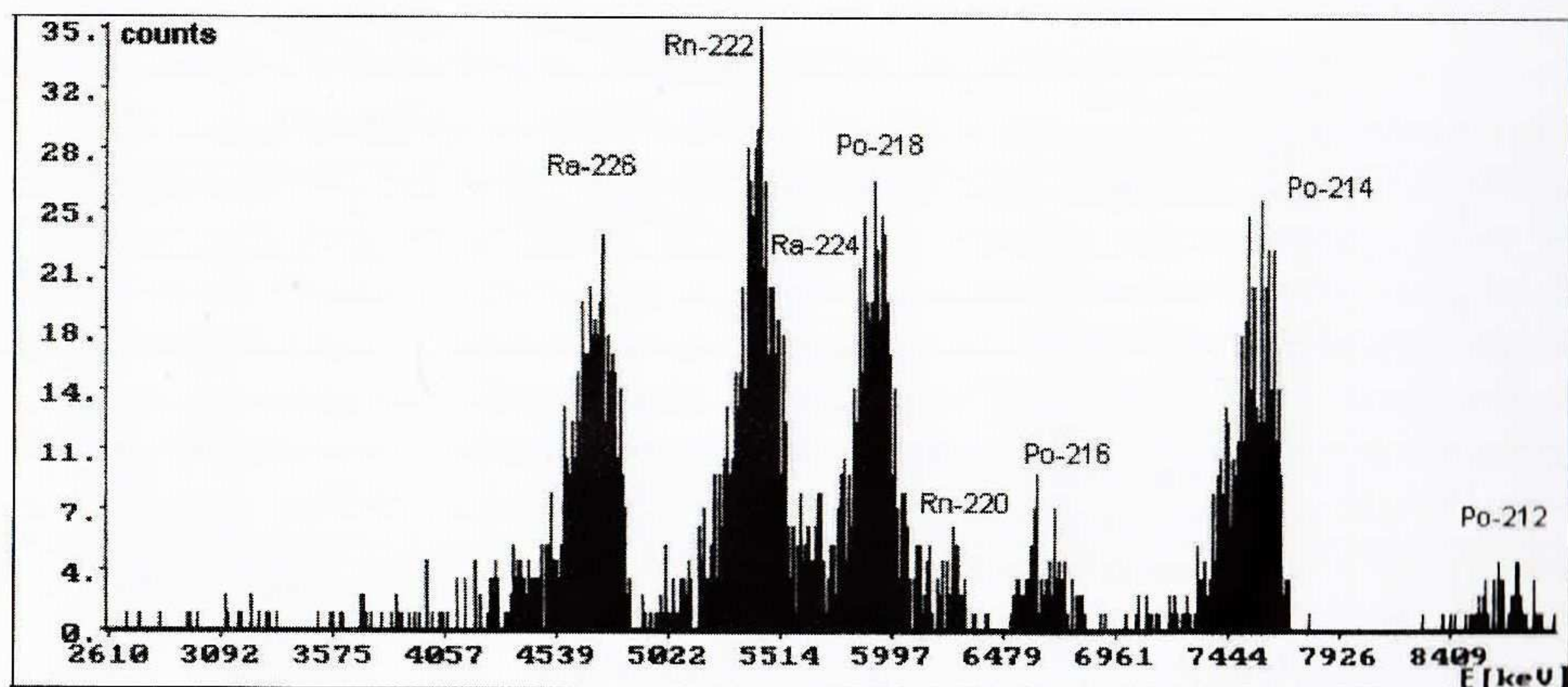


Ryc. 1. Położenie punktów poboru prób

Fig. 1. Location of sampling sites

Metoda radiochemicznej analizy wzorowana była na pracy C.W. Silla (Sill, 1987). Próby odfiltrowano na filtrze bibułowym powolnego sączenia, uzyskując z każdej pierwotnej próby wodę wolną od zawiesiny i próbę zawiesiny. Próby stałe (zawiesinę) mineralizowano dwuetapowo: przez spopielenie w 600°C i następnie przez rozpuszczanie w kwasach nieorganicznych (HF , HNO_3 i HCl). Zmineralizowane próby rozpuszczano w roztworze HNO_3 o $\text{pH} = 2,5$. Przechłodzoną wodę zagęszczano, odparowując ją do objętości ok. 100 ml i ustalano jej $\text{pH} = 2,5$ za pomocą HNO_3 . Od tego momentu procedura dla prób wody i prób zawiesiny była jednakowa. Do roztworu zawierającego próbę dodawano znacznik izotopowy (Ba-133 , 100 Bq), nośniki Pb (1 mg) oraz Ba (0,2 mg) i 2,5 ml nasyconego roztworu KCrO_4 . Bar i rad współstrącano z PbCrO_4 przy $\text{pH} = 5$. Przepłukany

wodą osad rozpuszczano w 0,1 M DTPA (pH = 10), a następnie dodawano Na_2SO_4 i kwas octowy (do pH = 4,5) celem współstrącenia Ra wraz z mikroilościami BaSO_4 . Strącone mikroskopijne kryształki BaSO_4 (łączna masa osadu rzędu 0,1 mg) odfiltrowywano na filtrze jądrowym o średnicy porów 50 nm, uzyskując cienkie i jednorodne źródła alfa-spektrometryczne. Wydajność chemiczną wyznaczano na podstawie gamma spektrometrycznego pomiaru względnego stężenia Ba-133. Dla oznaczenia stężeń Ra-226 wykonywano pomiary alfa-spektrometryczne uzyskanych źródeł na spektrometrze promieniowania alfa Silena AlphaQuattro (detektor SBSi). Uzyskane widma analizowano za pomocą programu ALF umożliwiającego numeryczne rozdzielanie częściowo pokrywających się linii widmowych (Mietelski, Wąs, 1995). Przykład widma przedstawiono na rycinie 2. Oprócz linii widmowej Ra-226, widoczne są linie widmowe niektórych pochodnych jego rozpadu (Rn-222, Po-218, Po-214) oraz niektórych pochodnych rozpadu Ra-228 (Ra-224, Rn-220, Po-216, Po-212). Izotop Ra-228 nie jest alfa-promieniotwórczy i jego stężenia nie były przedmiotem badań w niniejszej pracy.



Ryc. 2. Przykład widma promieniowania alfa próbki wody z Wisły (próba nr 11); 0,5 dm³ objętości, czas pomiaru 117 h, detektor SBSi 300 mm², źródło współstrącone z BaSO_4

Fig. 2. Example of radium alpha spectrum for a sample of Vistula river water (sample no. 11); 0.5 dm³ of volume, measurement time 117 h, detector SBSi 300 mm², source preparation: co-precipitation with BaSO_4 .

Wyniki

Koncentracja Ra-226 w wodzie oraz w materiale zawieszonym w stosunku do objętości wody przedstawiona jest w tabeli 1 w Bq l⁻¹. Dodatkowo wyznaczono także koncentrację Ra-226 w zawieszynie i przedstawiono ją w Bq na jednostkę suchej masy zawiesiny (tab. 1).

Najwyższą koncentracją Ra-226 odznaczała się woda Potoku Goławieckiego oraz Gostyni i wynosiła odpowiednio 334±11 mBq l⁻¹ i 244±7 mBq l⁻¹. Najmniejszą

Tab. 1. Wyniki pomiarów alfa-spektrometrycznych stężenia Ra-226 w wodzie rzecznej

Tab. 1. Results of the alpha-spectrometric measurements of Ra-226 activity concentration in river water samples

Numer próby Sample number	Lokalizacja Location	Woda Water	Osad przefiltrowany Filtered sediment	
		Bq l ⁻¹	Bq l ⁻¹	Bq kg ⁻¹ popiołu Bq kg ⁻¹ of ash
1	Wisła poniżej zapory w Goczałkowicach Vistula at Goczałkowice, below the dam	0,013 ± 0,001	<0,001	<19
2	Gostynia poniżej kopalni Czczott Gostynia below The Czczott Coal Mine	0,244 ± 0,007	0,041 ± 0,002	92 ± 4
3	Wisła w Krakowie Vistula at Kraków	0,034 ± 0,002	0,002 ± 0,001	28 ± 14
4	Przemsza koło Chełmka Przemsza near Chełmek	0,002 ± 0,001	0,029 ± 0,002	200 ± 14
5	Potok Chechło Chechło Stream	0,015 ± 0,001	0,007 ± 0,001	350 ± 50
6	Potok Goławiecki Goławiecki Stream	0,334 ± 0,011	0,020 ± 0,001	60 ± 3
7	Wisła w Zatorze Vistula at Zator	0,052 ± 0,004	*	*
8	Dunajec w Nowym Targu Dunajec at Nowy Targ	<0,001	*	*
9	Wisła w Nowym Bieruniu Vistula at Nowy Bieruń	0,057 ± 0,003	0,065 ± 0,004	190 ± 12
10	Wisła w Łączanach, poniżej zapory Vistula at Łączany, below the dam	0,053 ± 0,002	<0,001	<15
11	Wisła w Łączanach powyżej zapory Vistula at Łączany, above the dam	0,071 ± 0,003	0,005 ± 0,001	125 ± 25
12	Pszczynka Pszczynka Stream	0,003 ± 0,001	*	*

* nie wyznaczono z powodu zbyt małej wydajności chemicznej

* not determined because of too low chemical yield

koncentracją Ra-226 odznaczała się woda z Dunajca, Przemszy i Pszczynki i wynosiła odpowiednio <1 mBq l⁻¹, 2 ± 1 mBq l⁻¹, 3 ± 1 mBq l⁻¹. Koncentracja Ra-226 w pozostałych próbach wody wynosiła od 13 ± 1 mBq l⁻¹ do 71 ± 3 mBq l⁻¹.

Obliczone stężenia radu w zawieszynie, odniesione do objętości wody, w której ta zawiesina była zawarta, pozwalają porównać stężenia frakcji rozpuszczonej i nierozpuszczonej radu. W większości prób stosunek stężeń Ra-226 zaobserwowanych w zawieszynie do aktywności zawartej w wodzie jest mniejszy od 1. Tylko w dwóch próbach osiąga wyższe wartości: np. w przypadku próby z Przemszy stosunek ten równy jest prawie 15. Sugeruje to, że rad transportowany jest głównie w formie rozpuszczonej (lub koloidalnej zawiesiny), lecz w pewnych przypadkach nie można zaniedbywać transportu na ziarnach mineralnych.

Koncentracja Ra-226 w zawieszynie, obliczona w odniesieniu do jednostki masy popiołu pozostającego po jej spalaniu, była podwyższona. Najwyższą koncentracją odzna-

czała się zawieszona z Chechła, Przemszy i Wisły w Nowym Bieruniu oraz Łączanach powyżej stopnia wodnego i wynosiła odpowiednio 350 ± 50 Bq kg⁻¹, 200 ± 14 Bq kg⁻¹, 190 ± 12 Bq kg⁻¹, 125 ± 25 Bq kg⁻¹. Koncentracja Ra-226 w wodzie tych rzek kształtowała się na średnim lub niskim poziomie. Pozostałe zawiesiny odznaczały się koncentracją poniżej 100 Bq kg⁻¹, a więc nieznacznie przekraczającą lub zbliżoną do typowych koncentracji Ra-226 w glebach.

Wnioski

Metoda zastosowana w pracy okazała się dostatecznie czułą metodą służącą do oznaczania koncentracji Ra-226 w wodzie oraz materiale zawieszonym.

Na badanym odcinku Wisły koncentracja Ra-226 nie przekracza wielkości normy dla wody pitnej (0,11 Bq l⁻¹), jednakże w dopływach Wisły odprowadzających wody kopalniane jest ona kilkakrotnie większa. W wodzie Dunajca nie stwierdzono Ra-226. Wyniki te nawiązują do wcześniejszych badań pilotażowych prowadzonych na terenie kraju w 1993 r. (Wardaszko i in., 1996; Wysocka i in., 1996).

Na uwagę zasługuje wysokie stężenie Ra-226 w zawieszynie transportowanej przez Wisłę i jej dopływy. Jak dotąd nie zwracano uwagi na to zjawisko. Najwyższe wartości charakteryzują dopływy ze Śląska, jednakże duże wartości wykazują także próby wód Wisły z okolic Śląska, a nawet Łączan. Przewyższają one średnią koncentrację Ra-226 w glebie (25 Bq kg⁻¹). Materiał transportowany przez wodę może ulegać sedymentacji w korycie, wówczas osady denne rzeki odznaczają się podwyższoną promieniotwórczością. Potwierdziły to wcześniejsze badania osadów dennych Wisły, w których stwierdzono podwyższone koncentracje Ra-226 w osadach dennych w okolicach Śląska a także Krakowa (Pociask-Karteczka i in., 1996-1997; Pociask-Karteczka i in., 1997). Świadczy to o możliwości transportu promieniotwórczej zawiesiny na znaczne odległości od miejsca zrzutu.

Serdecznie dziękujemy Dr. Jerome J. LaRosa (IAEA Marine Environmental Laboratory, Monaco) za cenne uwagi i sugestie dotyczące zastosowanej radiochemicznej metody analizy.

Literatura

- Mietelski J.W., Wąs B., 1995, *Plutonium from Chernobyl in Poland*, Proceedings of the International Symposium on Pu in the Environment, 6-8 July 1994, Ottawa, Applied Rad. and Isotopes, 46, 1203.
- Pociask-Karteczka J., Jasińska M., Mietelski J.W., 1996-1997, *Wpływ górnictwa na zawartość radionuklidów naturalnych w osadach górnej Wisły (od Goczałkowic do Niepołomic)*, Folia Geogr., ser. Geogr.-Phys. 27.
- Pociask-Karteczka J., Jasińska M., Mietelski J.W., 1997, *The influence of radionuclides released by Silesian coal mine activity on the natural environment in the Upper Vistula basin (Poland)*,

Proceedings of the Rabat Symposium S4, April-May 1997 [w:] B. Webb (ed.), *Freshwater Contamination*, IAHS Publications, 243.

Sill C. W., 1987, *Nuclear and Chemical Waste Management*, 7, 239.

Wardaszko T., Pietrzak-Flis Z., Radwan J., 1996, *Occurrence of ²²⁶Ra in river waters and bottom sediments and its relation to industrial activities in Upper Silesia*, Proc. of Int. Conference "Technologically Enhanced Natural Radiation Caused by Non-Uranium Mining", 16-19 October 1996, Szczyrk, Central Mining Institute, Katowice.

Wiktorowski W., 1989, *A rad wciąż płynie*, Przegl. Techn., 24.

Wysocka M., Lebecka J., Skubacz K., Mielnikow A., Chałupnik S., Michalik B., 1996, *Behaviour of radium isotopes released from coal mines to rivers*, Proc. of Int. Conference "Technologically Enhanced Natural Radiation Caused by Non-Uranium Mining", 16-19 October 1996, Szczyrk, Central Mining Institute, Katowice.

Wysocka M., Skowronek J., 1991, *Promieniotwórczość naturalna węgla w obszarze Rybnicko-Jastrzębskim*, Publ. Inst. Geophys. Pol. Acad. Sc., M-15, 235.

RADIUM RA-226 CONCENTRATION IN THE UPPER PART OF THE VISTULA RIVER AND ITS TRIBUTARIES

Summary

The coal mining activity in the region of Silesia constitutes a major source of the technologically enhanced natural radiation in the upper Vistula river and its tributaries. The objective of the research conducted was to find out the proportion rate between the Ra-226 content in the soluble (filtered water) and not soluble substances (i.e. suspended matter) in river waters in the Silesia region and in its vicinity. Ra-226 is a particularly significant nuclide because of its relatively high radio-toxicity. In May 1997, samples were collected from the Vistula river at 6 different locations, and from 6 smaller tributary rivers during a period when water levels were medium. The taken samples were filtered and underwent further analyses, water and solid phases were separately analysed. A co-precipitation process was applied to separate radium (with use of PbCrO_4 and BaSO_4). The obtained thin layers were examined in an alpha-spectrometer with silicon detectors and in a low-background gamma spectrometer (the recovery of radium was controlled by a Ba-133 tracer). Generally, no high Ra-226 concentrations were found in the Vistula river water or in its tributaries. The highest activity of Ra-226 in a water sample was $0.334 \pm 11 \text{ Bq l}^{-1}$, whereas the lowest results were below 1 mBq l^{-1} . There were two rivers in Silesia where Ra-226 concentrations exceeded the Polish standard (equalling 0.11 Bq l^{-1}). However, there is quite a high concentration of Ra-226 in ash obtained from a filtered sediment transported by the Vistula River and its tributaries, in particular in those flowing from Silesia and containing waters pumped up from coal mines. The highest concentrations of $350 \pm 50 \text{ Bq kg}^{-1}$ and $200 \pm 14 \text{ Bq kg}^{-1}$ respectively were recorded. The results suggest that radium is transported both as a soluble form and as very fine particles.