

Czynniki określające stężenia i stosunki aktywności izotopów radu w wodach podziemnych

Nguyen Dinh Chau¹, Mariusz Kopec¹



N.D. Chau

M. Kopec

Factors controlling concentrations and activity ratios of radium isotopes in groundwaters. Prz. Geol., 58: 499–505.

Abstract. Factors controlling concentration and activity ratios of radium isotopes in groundwaters are presented. The influence of lithology, hydrological conditions and chemical composition of groundwaters on radium content is discussed. Based on simple model of adsorption/desorption processes in the rock-water system, the numerical model of evolution of radium isotopes content was developed using Monte-Carlo (MC) method. Assuming that the waters are of similar age and occur under similar conditions, one can state that concentrations of radium isotopes are the highest in Na-Cl type waters, intermediate in waters with predominant carbonate mineralization, and the lowest in sulfate-type waters. In water with predominant Na-Cl mineralization the ²²⁶Ra concentration should be higher than that of ²²⁸Ra, whereas in sulfate waters this relation is inverse.

Key words: groundwater, radium isotopes, Monte-Carlo method, ion composition, lithology

Występowanie izotopów radu ²²⁸Ra, ²²⁶Ra i ²²⁴Ra oraz wzajemne stosunki ich aktywności w wodach podziemnych są przedmiotem zainteresowania badaczy z różnych dziedzin nauki: hydrogeologii, fizyki, geochemii. I tak np. Moore (2007), opierając się na analizie wyników pomiaru stosunku aktywności ²²⁶Ra/²²⁸Ra w wodach podziemnych Florydy, wyznaczył strefy mieszania wody powierzchniowej z wodą podziemną oraz kierunki przepływów w tym regionie. King i inni (1982) stwierdzili, że istnieje dobra liniowa korelacja pomiędzy $\log(^{228}\text{Ra})$ i $\log(^{226}\text{Ra})$ w wodach podziemnych występujących w regionach Piemont i Coastal Plain południowej Karoliny w USA oraz że średnie wartości stosunków aktywności ²²⁶Ra/²²⁸Ra w wodach podziemnych są prawie odpowiednio równe średnim wartościom stosunku aktywności ²³⁸U/²³²Th skał wodonośnych w tych rejonach. Dukat & Kuehl (1995), badając zmiany stosunków aktywności ²²⁶Ra/²²⁸Ra w osadach, wyznaczyli prędkość podnoszenia się dna szelfu kontynentalnego w Amazonce. Krishnaswami i inni (1982), na podstawie badań stężenia izotopów radu w wodach występujących w regionie Connecticut, zbudowali model procesów wpływających na zawartości izotopów radu w wodzie i stwierdzili, że wartości współczynnika adsorpcji izotopów radu z wody do osadu (k_{ad}) są znacznie większe niż wartości współczynnika desorpcji (k_{ds}) tych izotopów ze skał do wody oraz, że wartości k_{ds} wahają się w przedziale od stałej rozpadu ²²⁸Ra do stałej rozpadu ²²⁴Ra ($\lambda_{\text{Ra-228}} < k_{ds} < \lambda_{\text{Ra-224}}$). Na podstawie analizy odrzutu jądrowego i wymiany jonowej Davidson & Dickson (1986) wyznaczyli graniczne wartości stosunków aktywności pomiędzy poszczególnymi izotopami radu występującymi w wodach podziemnych. Webster i inni (1995), opierając się na modelu wymiany pomiędzy jonami sodu występującymi w wodzie i jonami radu z powierzchni skały, stwierdzili, że zawartość izotopów radu w wodzie wzrasta wraz z zasoleniem. Zaobserwowano również podwyższenie stężenia izotopów radu w solankach towarzyszących złożom ropy i gazu ziemnego (Rajaretnam & Spitz, 2000).

W Polsce, w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (GZW) występują dwa typy solanki, określane jako A i B (Tomza, 1991). Zasadnicza różnica między nimi polega na tym, że w wodzie typu A stężenie jonów baru jest wysokie i wynosi około 2000 mg/l przy jednoczesnym braku jonów siarczanowych, natomiast w wodzie typu B sytuacja jest odwrotna. Zawartość izotopów radu w wodzie typu A zwykle jest wysoka (od kilku do kilkuset Bq/l), a stosunek aktywności ²²⁶Ra/²²⁸Ra jest większy niż 1. W wodzie typu B zawartość izotopów radu jest znacznie niższa (od kilku dziesiątych do kilku Bq/l), a stosunek aktywności ²²⁶Ra/²²⁸Ra jest mniejszy niż 1 (Pluta & Tomza, 1988; Tomza, 1991). W tabeli 1 przedstawiono, za Chałupnikiem (2004), średnie stężenia głównych jonów wód kopalnianych typu A i B na obszarze GZW oraz aktywności izotopów radu.

Tab. 1. Średnie stężenia głównych jonów oraz aktywności izotopów radu w wodach kopalnianych typu A i B występujących w Górnośląskim Zagłębiu Węglowym (Chałupnik, 2004)
Table 1. Average concentrations of major ions and specific activities of radium isotopes in mine waters of A and B types occurring in the Upper Silesia Coal Basin (Chałupnik, 2004)

| | Woda typu A <i>Water of A type</i> | Woda typu B <i>Water of B type</i> |
|---------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|
| Średnie stężenia głównych jonów [mg/l] <i>Average concentrations of major ions</i> | | |
| Na ⁺ | 34720 | 28050 |
| Ca ²⁺ | 6500 | 1840 |
| Mg ²⁺ | 3750 | 1980 |
| Ba ²⁺ | 1480 | brak /no |
| Cl ⁻ | 77350 | 50380 |
| SO ₄ ²⁻ | brak /no | 2140 |
| HCO ₃ ⁻ | 2,0 | 3,5 |
| Suma / Sum | 124370 | 85350 |
| Aktywności izotopów radu <i>Specific activities of radium isotopes</i> | | |
| ²²⁶ Ra [Bq/l] | 62,8 | 3,4 |
| ²²⁸ Ra [Bq/l] | 34,7 | 5,1 |
| ²²⁶ Ra/ ²²⁸ Ra | 1,8 | 0,7 |

¹Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków; chau@novell.ftj.agh.edu.pl

pów ^{226}Ra i ^{228}Ra . Z danych wynika, że mineralizacja oraz zawartości izotopów radu w wodzie typu A (bez jonów siarczanowych) są znacznie wyższe niż wartości tych parametrów w wodzie typu B. Na podstawie analizy wyników pomiarów wód kopalnianych GZW oraz bilansu zawartości izotopów radu stwierdzono, że zmiany stosunku aktywności izotopów radu w wodach kopalnianych są spowodowane obecnością w nich jonów baru (Chałupnik, 2004).

W niniejszej pracy przedstawiono następujące zagadnienia:

- czynniki wpływające na zawartości izotopów radu ^{228}Ra , ^{226}Ra i ^{224}Ra oraz wzajemne stosunki ich aktywności w wodach podziemnych;
- modelowanie procesów wpływających na izotopy radu w wodach podziemnych;
- obliczenie aktywności właściwych izotopów radu (^{228}Ra , ^{226}Ra i ^{224}Ra) oraz wzajemnych stosunków ich aktywności w wodach, przy różnych parametrach procesów adsorpcji/desorpcji metodą Monte-Carlo (MC);
- porównanie i interpretację zawartości izotopów radu obliczonych teoretycznie i zmierzonych dla wód mineralnych o różnym składzie chemicznym.

Czynniki wpływające na występowanie izotopów radu w wodach podziemnych

Wzrost zawartości izotopów radu w wodzie powodowany jest występowaniem następujących procesów: wymywania izotopów radu ze skał wodonośnych, rozpadu prekursorów (izotopów toru) zawartych w wodzie, odrzutu jądrowego (efekt Szlilara-Chalmersa) w odniesieniu do izotopów znajdujących się blisko granicy woda-skała. Natomiast obniżenie zawartości izotopów radu jest wynikiem ich wytrącania z wody na powierzchnię skały oraz rozpadu tych izotopów. Zmianę liczby jąder izotopu radu (N) w wodzie w jednostce czasu można opisać następującym równaniem (Krishnaswami i in., 1982):

$$\frac{dN}{dt} = a + k_{ds} \cdot C_{os} - k_{ad} \cdot N - \lambda \cdot N = a + k_{ds} \cdot C_{os} - (k_{ad} + \lambda)N \quad (1)$$

gdzie:

- a — czynnik opisujący odrzut jądrowy, charakteryzuje się prawdopodobieństwem przejścia jądra radu do wody po rozpadzie prekursora znajdującego się w skale w momencie rozpadu, fizycznie jest to liczba jąder radu przechodzących ze skały do wody na skutek odrzutu jądrowego zachodzącego przy rozpadach jąder prekursora w jednostce objętości na jednostkę czasu;
- t — czas retencji wody w obrębie skał;
- k_{ds} , k_{ad} — odpowiednie współczynniki desorpcji i adsorpcji izotopu radu ze skały do wody i odwrotnie;
- λ — stała rozpadu rozpatrywanego izotopu;
- C_{os} — ilość atomów radu w jednostce objętości skały przy granicy woda-skała.

Z równania (1) wynika, że współczynniki adsorpcji i desorpcji powinny być wyrażone w takiej samej jednostce jak stała rozpadu (1/s), a zatem mają one charakter prawdopodobieństwa. Takie podejście pozwala rozwiązywać równanie (1) metodą Monte-Carlo (Kalos & Whitlock), o czym będzie mowa w następnym paragrafie.

Rozwiązaniem analitycznym równania (1) jest funkcja:

$$N = \frac{a + k_{ds} + C_{os}}{k_{ad} + \lambda} (1 - e^{-(k_{ad} + \lambda)t}) \quad (2)$$

Aktywność (A) otrzymuje się po pomnożeniu obu stron równania (2) przez stałą rozpadu:

$$A = \lambda \cdot \frac{a + k_{ds} \cdot C_{os}}{k_{ad} + \lambda} (1 - e^{-(k_{ad} + \lambda)t}) \quad (3)$$

Ze wzorów (2) i (3) wynika, że aktywność danego izotopu w wodzie podziemnej zależy od odrzutu jądrowego, zawartości tego izotopu w skałach, współczynników desorpcji i adsorpcji, stałej rozpadu i czasu retencji wody w skałach wodonośnych. Dla wód zalegających na większych głębokościach czas retencji może być bardzo długi w porównaniu z okresami półrozpadu i przebywania izotopów radu w wodzie (k_{ad} – duży), a wtedy czynnik w nawiasie we wzorze (3) dąży do jedności i stosunek aktywności izotopów radu może być wyrażony następującym wzorem (np. dla izotopów ^{226}Ra i ^{228}Ra):

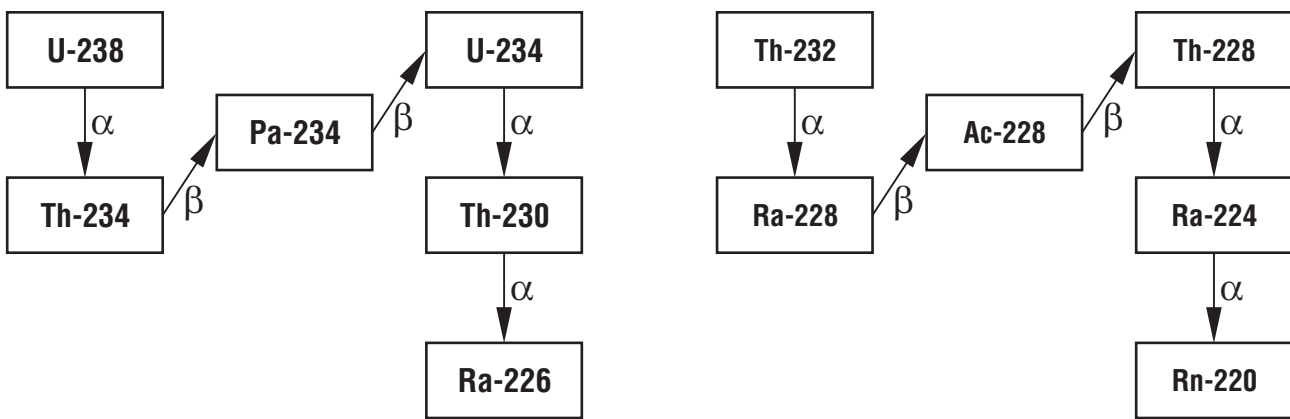
$$\frac{A_{\text{Ra-226}}}{A_{\text{Ra-228}}} = \frac{\lambda_{\text{Ra-226}} (a_{\text{Ra-226}} + k_{ds} C_{os}^{\text{Ra-226}}) / (k_{ad} + \lambda_{\text{Ra-226}})}{\lambda_{\text{Ra-228}} (a_{\text{Ra-228}} + k_{ds} C_{os}^{\text{Ra-228}}) / (k_{ad} + \lambda_{\text{Ra-228}})} \quad (4)$$

Jak wskazują wzory, w wodach podziemnych o długim czasie retencji stosunek aktywności izotopów radu zależy nie tylko od parametrów rozpadu, ale również od parametrów związanych z odrzutem jądrowym każdego izotopu oraz od współczynników desorpcji/adsorpcji. W dalszej części artykułu przedstawiono wpływ poszczególnych czynników na zawartość izotopów radu w wodach.

Odrzut jądrowy. Średnia energia kinetyczna cząstek alfa emitowanych z rozpadu alfa od izotopu ^{238}U do ^{226}Ra wynosi około 4,5 MeV a od izotopu ^{232}Th około 4 MeV (Browne & Firestone, 1986). Zgodnie z prawem zachowania pędu, powstałe jądro zostaje odrzucone w kierunku przeciwnym do kierunku wylotu cząstki alfa. Energia przejmowana przez jądro wynosi średnio 75 keV w przypadku szeregu uranowego i około 70 keV dla izotopu ^{228}Ra , energia ta jest parę rzędów wielkości większa od przeciętnej energii wiązań chemicznych. Powoduje to, że jądro powstałego izotopu zrywa wiązania chemiczne i przemieszcza się na pewną odległość od miejsca, w którym znajdowało się przed rozpadem. Przeciętna długość przemieszczenia wynosi około 10^{-7} m w wodzie i 10^{-8} m w skale (Kigoshi, 1971).

Rycina 1, przedstawiająca początkowe fragmenty schematu rozpadu szeregu uranowego i torowego, pokazuje, że w szeregu uranowym izotop ^{226}Ra znajduje się na szóstym miejscu i jest produkowany z ^{238}U w wyniku trzech rozpadów alfa. W szeregu torowym ^{228}Ra i ^{224}Ra są odpowiednio na miejscu drugim i piątym, a ich produkcja wymaga odpowiednio jednego i dwóch rozpadów alfa. Ponieważ odrzut jądra po każdym rozpadzie ma charakter izotropowy, największe prawdopodobieństwo przejścia z fazy stałej (skała) do fazy ciekłej (woda) poprzez odrzut jądrowy będzie wykazywał ^{226}Ra (3 rozpady alfa), a najmniejsze ^{228}Ra (1 rozpad alfa).

Litologia. Zawartość naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w wodach podziemnych zależy przede wszystkim od promieniotwórczości skał zbiornikowych,



Ryc. 1. Początkowe fragmenty schematu rozpadu szeregu uranowego (^{238}U) i torowego (^{232}Th)
Fig. 1. The initial parts of decay schemes of uranium and thorium series

tektoniki i czasu retencji wody w skale. Prędkość przepływu wody podziemnej waha się od około 0,05 do 1 m/dzień, a okresy półrozpadu ^{228}Ra i ^{226}Ra wynoszą odpowiednio 5,75 lat i 1620 lat. Można więc sądzić, że ^{228}Ra mógłby migrować niedaleko od miejsca swego powstania, tak więc jego zawartości w wodzie są ściśle związane z litologią. Pozwala to wyjaśnić, dlaczego w skałach węglanowych, takich jak wapień czy dolomit, zawartości ^{228}Ra w wodach są znikome i sięgają kilku mBq/l (Michel, 1988). Niewielkie stężenie tego izotopu obserwuje się również w wodach występujących w skałach metamorficznych, przekrystalizowanych zasadowych, jak gnejsy, bazalty, gabro itp. Natomiast można się spodziewać, że zawartości ^{228}Ra będą znacznie wyższe w przypadku wód występujących w obrębie takich skał jak zwietrzałe granitoidy, piaskowce ilaste i muły, które mają wysokie zawartości toru (Lauria i in., 2005).

Izotop ^{226}Ra , zajmujący szóste miejsce w szeregu uranowym, powstaje po trzech rozpadach alfa i posiada stosunkowo długi okres półrozpadu. Z tego względu relacja pomiędzy jego zawartością w wodzie a litologią jest mniej wyraźna. Izotop ten jest powszechnie spotykany we wszystkich wodach podziemnych, jednak w tych występujących w obrębie skał wapiennych czy dolomitowych jego zawartości są małe i sięgają do kilku do kilkunastu mBq/l (Michel, 1988). Zawartości ^{226}Ra i ^{228}Ra zwykle są powiązane ze sobą i najczęściej małym ilościom ^{228}Ra towarzyszą niewielkie ilości ^{226}Ra (i odwrotnie). Tak więc w wodach występujących w obrębie skał węglanowych i metamorficznych zawartość izotopów radu jest nieznaczna. W wodach występujących w zwietrzałych skałach pochodzenia magmowego, piaskowcach ilastych i w solankach zawartość ta jest zwykle znacznie wyższa.

Skład chemiczny. Ten ważny czynnik wpływa nie tylko na zawartości izotopów, ale również na wzajemne stosunki ich aktywności. Jak opisano we wstępie, w solankach występujących w obrębie GZW średnie zawartości izotopów radu w wodach typu A są prawie o rząd wielkości wyższe niż w wodach typu B, a wartości stosunku aktywności $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ w tych wodach są do siebie odwrotne proporcjonalne, mimo że zawartość naturalnych pierwiastków promieniotwórczych skał zbiornikowych dla wód obydwóch typów jest na takim samym poziomie (Pindel, 2002). Zawartość izotopów radu generalnie wzrasta ze wzrostem mineralizacji (Bonotto, 2004; Chałupnik, 2004; Chau & Fajak, 2007; Chau i in., 2008). Na podstawie wyni-

ków pomiarów przedstawionych we wcześniejszej pracy (Chau i in., 2008), sporządzono wykresy zależności pomiędzy aktywnościami właściwymi izotopów ^{226}Ra i ^{228}Ra a mineralizacją wód karpacczych (ryc. 2 i 3). Z rycin wynika, że jest wyraźna korelacja pomiędzy zawartościami obu izotopów radu a mineralizacją ($R = 0,77$ i $0,65$). Na rycinach 4 i 5 przedstawiono zależności aktywności właściwej izotopu ^{226}Ra odpowiednio od stężenia jonów sodowych i wodorowęglanowych. Z rycin 4 wynika, że zawartość radu w wodzie jest wyraźnie zależna od stężenia jonów sodu. Natomiast nie obserwuje się korelacji między radem a jonami wodorowęglanowymi (ryc. 5).

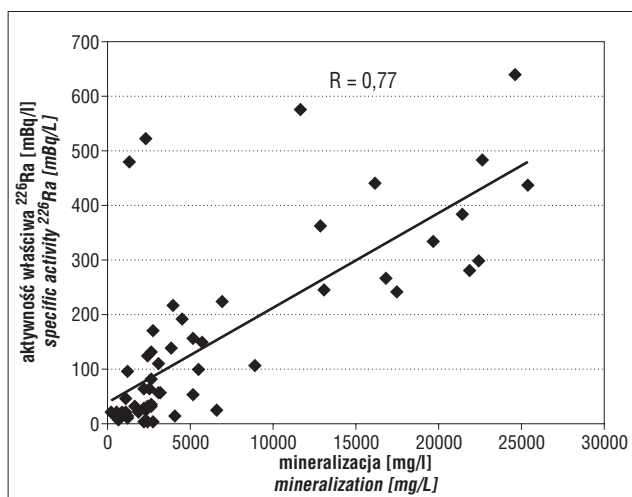
Na rycinie 6 przedstawiono zależności pomiędzy zawartościami ^{226}Ra i ^{228}Ra a zawartością jonu siarczanowego SO_4^{2-} . Zawartość izotopów radu w wodach maleje ze wzrostem zawartości jonów siarczanowych. Zgodnie z oczekiwaniem, aktywności ^{226}Ra są niemal wszędzie wyższe niż ^{228}Ra i jedynie przy najwyższych koncentracjach jonów SO_4^{2-} sytuacja ta ulega zmianie.

Symulacja procesów wpływających na występowanie izotopów radu (^{226}Ra , ^{228}Ra i ^{224}Ra) w wodach podziemnych za pomocą metody Monte-Carlo

Model obliczeniowy. Koncentracja izotopów promieniotwórczych w wodach podziemnych zależy jednocześnie od wielu parametrów fizycznych oraz chemicznych ośrodka i z tego względu podanie ogólnej formuły matematycznej, pozwalającej na jej precyzyjne określenie, jest praktycznie niemożliwe. Wzory matematyczne funkcjonują jedynie przy założeniu daleko idących uproszczeń np. dotyczących rodzaju ośrodka, czy też mineralizacji wody. Interesującą alternatywą dla podejścia analitycznego może być komputerowa symulacja zachowań i ewolucji izotopów w ośrodku, oparta na metodzie Monte-Carlo (MC) (Kalos & Whitlock, 2008).

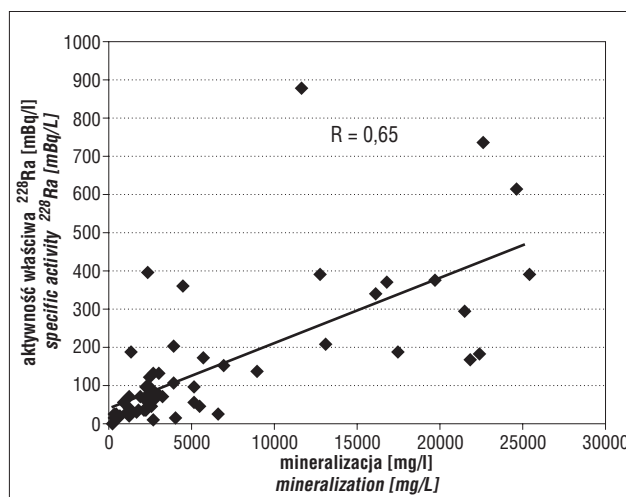
W tej metodzie śledzone są historie pojedynczych atomów, wybranych z pewnej, odpowiednio dużej, populacji początkowej, a wynik końcowy określany jest metodami statystycznymi. Historie takie obejmują kolejne rozpady poczynając od zlokalizowanego w skale izotopu ^{232}Th lub ^{238}U oraz związane z nimi ewentualne zmiany położenia atomu.

Każdemu procesowi, który może prowadzić do zmiany koncentracji izotopów przypisywane jest pewne prawdopodobieństwo. Sekwencja liczb losowych dostarczanych przez odpowiedni generator decyduje o tym, co dzieje się



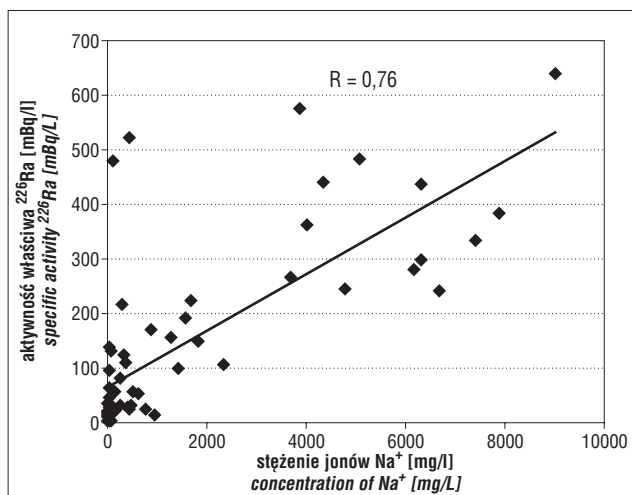
Ryc. 2. Zależność pomiędzy aktywnością właściwą izotopu ^{226}Ra a mineralizacją wód

Fig. 2. Relation between specific activity of ^{226}Ra and water mineralization



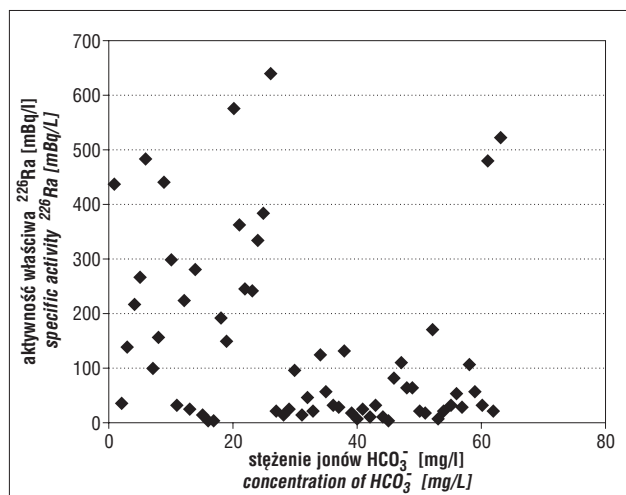
Ryc. 3. Zależność pomiędzy aktywnością właściwą izotopu ^{228}Ra a mineralizacją wód

Fig. 3. Relation between specific activity of ^{228}Ra and water mineralization



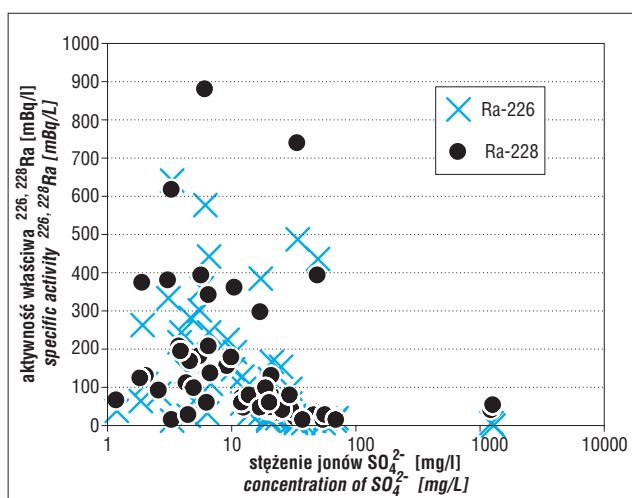
Ryc. 4. Zależność pomiędzy aktywnością właściwą izotopu ^{226}Ra a stężeniem jonów Na^+ w wodach mineralnych Karpat

Fig. 4. Specific activity of ^{226}Ra vs concentration of Na^+ ions in Carpathian mineral waters



Ryc. 5. Zależność pomiędzy aktywnością właściwą izotopu ^{226}Ra a stężeniem jonów HCO_3^- w wodach mineralnych Karpat

Fig. 5. Specific activity of ^{226}Ra vs concentration of HCO_3^- ions in Carpathian mineral waters



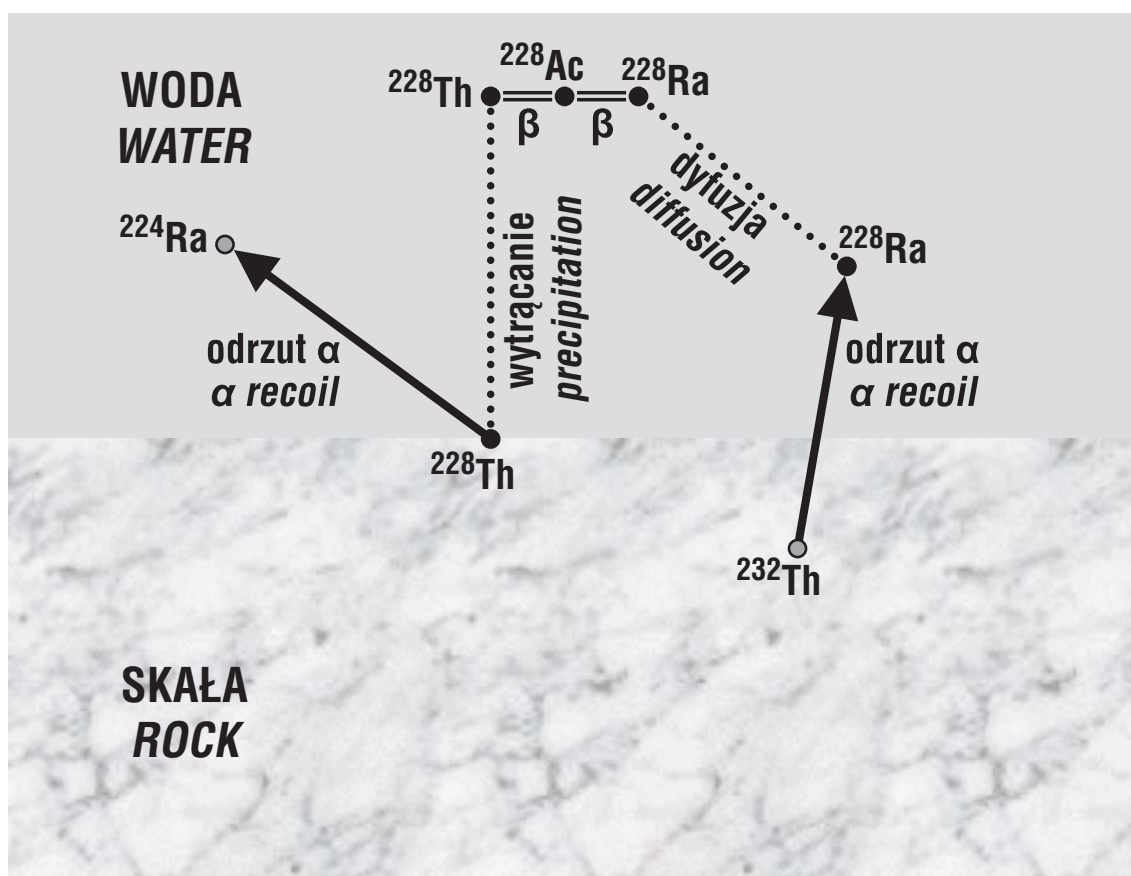
Ryc. 6. Zależność pomiędzy aktywnością właściwą ^{226}Ra i ^{228}Ra a stężeniem jonów SO_4^{2-}

Fig. 6. Relation between specific activities of ^{226}Ra and ^{228}Ra and concentration of SO_4^{2-}

z danym atomem w każdym kolejnym zdarzeniu. W takiej sytuacji zgodność otrzymywanych wyników z rzeczywistością będzie zależec z jednej strony od dokładności modelowania zachodzących procesów, a z drugiej od liczby prześlizgniętych historii. Rzecz jasna, oba te czynniki przekładają się na czas obliczeń. Akceptowalny poziom błędów statystycznych wymaga zazwyczaj śledzenia od 10^6 do 10^8 historii (czasami nawet więcej). Metody MC stosowane są powszechnie w przypadkach, gdy występuje możliwość przedstawienia skomplikowanych procesów jako ciągów zdarzeń, charakteryzowanych odpowiednimi prawdopodobieństwami, którym przypisać można proste interpretacje. Przykładowa historia rozpoczynająca się od atomu ^{232}Th została zilustrowana na rycinie 7.

Modele obliczeniowe zjawisk i procesów wykorzystywane w symulacjach stanowią zawsze pewne przybliżenie rzeczywistości. W opisywanym modelu przyjęte zostały następujące założenia upraszczające:

- ośrodek, w którym prowadzone są symulacje, składa się z dwóch odrębnych faz, tj. skały i wody (między



Ryc. 7. Przykładowa historia ewolucji izotopów szeregu ^{232}Th w obliczeniach metodą Monte-Carlo
 Fig. 7. Evolution history of the isotopes of thorium series — an example applied to numerical calculation by Monte-Carlo method

nimi nie występuje żadna dodatkowa faza, np. powietrze);

- ❑ izotopy w skale znajdują się w stanie równowagi promieniotwórczej;
- ❑ izotopy ^{238}U i ^{232}Th znajdują się początkowo tylko w skale (na początku symulacji nie ma izotopów w wodzie);
- ❑ izotopy mogą migrować pomiędzy skałą i wodą na skutek zjawiska odrzutu jądrowego (rozpad α) albo na drodze niejądrowych procesów fizycznych lub chemicznych; rozpad β nie zmienia położenia izotopu;
- ❑ odrzut jąder zachodzi izotropowo, a wynikające z niego przesunięcie ma zawsze tę samą długość;
- ❑ izotop przechodzący do wody, na skutek ruchów Browna oddala się od powierzchni skały;
- ❑ izotop migrujący z wody do skały na skutek procesów niejądrowych (adsorpcja, wytrącanie) pozostaje na powierzchni skały;
- ❑ prawdopodobieństwa zajścia procesów niejądrowych są podawane jako parametry wejściowe symulacji.

Na podstawie przedstawionych założeń skonstruowano model obliczeniowy, zaimplementowany w formie aplikacji napisanej w języku Java. Ze względu na intensywność obliczeń stosowanych w metodach MC odpowiednie programy pisane są zazwyczaj w językach kompilowanych (C, Fortran), jednak w tym przypadku wymagane dokładności pozwalały na zastosowanie wolniejszego języka, oferującego za to wygodniejszą obsługę grafiki.

Parametrami wejściowymi przeprowadzonych symulacji były prawdopodobieństwa przejścia izotopów z wody do skały i ze skały do wody na drodze procesów niejądrowych, określane dla wszystkich pierwiastków łańcuchów promieniotwórczych. W rzeczywistości, takie procesy powodowane mogą być przez kilka niezależnych (lub częściowo zależnych) mechanizmów. Zastosowane uproszczenie, polegające na ich łącznym traktowaniu, pomija pewne szczegóły, pozwalając jednak na ich późniejszą interpretację. Ze względu na konieczność wielokrotnego powtarzania obliczeń (dla różnych parametrów wejściowych) liczba śledzonych historii została ustalona na poziomie jednego miliona, pozwalając na uzyskanie błędu względnego na poziomie 0,1%. Przy tego rodzaju symulacjach wydaje się to całkowicie wystarczające.

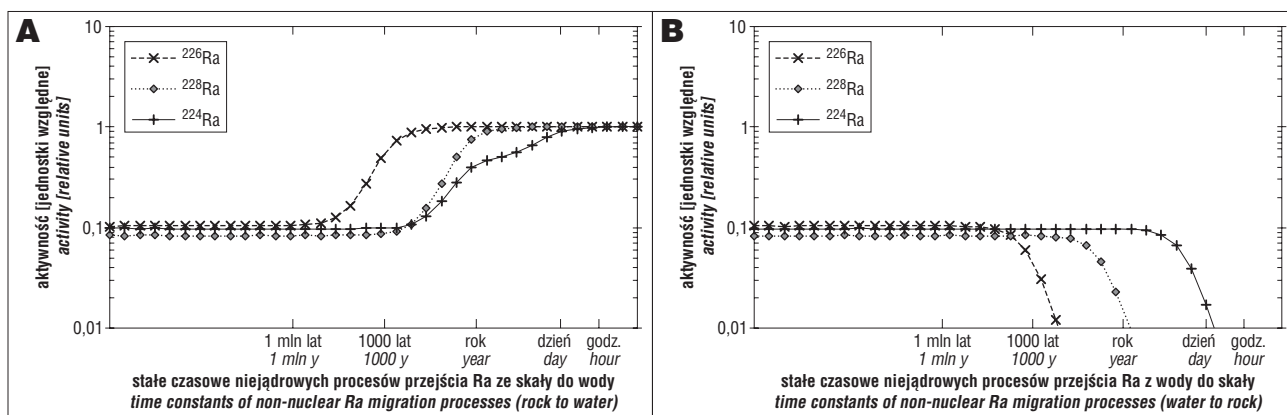
Wyniki symulacji i dyskusja. Symulacje wykonane zostały dla wszystkich pierwiastków występujących w szeregu uranowym od ^{238}U do ^{226}Ra i torowym od ^{232}Th do ^{224}Ra . W przypadku przyjętym jako referencyjny wszystkie migracje pierwiastków poprzez procesy niejądrowe były wyłączone. Jedyne wyjątek stanowił tor, który zawsze wytrącał się z wody. W następnych symulacjach, prowadzonych kolejno dla wszystkich pierwiastków szeregu, zmieniano tylko jedno z prawdopodobieństw niejądrowego przejścia danego nuklidu z wody do skały albo ze skały do wody. Przedstawiona na wykresach ilustrujących wyniki obliczeń oś czasu może być interpretowana poprzez odpowiednie współczynniki k_{ad} i k_{ds} , mające znaczenie stałych czasowych. Zatem punkty leżące na rycinach po lewej stronie osi czasu odpowiadają małym wartościom

współczynników k_{ad} lub k_{ds} , a po prawej – dużym. Porównanie aktywności izotopów radu z szeregu uranowego i torowego opierało się na założeniu takich samych aktywności ^{238}U i ^{232}Th w skale. Przeprowadzone symulacje pokazały, że koncentracje i stosunki aktywności izotopów radu w wodach zależą przede wszystkim od szybkości procesów odpowiedzialnych za niejądrowe procesy migracji radu. Wnioski takie są zresztą zgodne z oczekiwaniem, choć pewnym zaskoczeniem może być fakt, że szybkości analogicznych procesów odnoszących się do innych pierwiastków mają tu znaczenie zdecydowanie mniejsze.

Rycina 8 przedstawia wyznaczone aktywności izotopów Ra w funkcji czasu (odwrotności współczynnika desorpcji lub adsorpcji) charakteryzującego niejądrowe procesy migracji radu ze skały do wody (wymywanie, desorpcja) oraz z wody do skały (wytrącanie, adsorpcja). Jeżeli wpływ takich procesów pominąć (lewa strona osi czasu), to koncentracje determinowane są wyłącznie poprzez procesy odrzutu jądrowego. Ustala się wówczas logiczna zmienność koncentracji związana z ilością odrzutów w rozpadach α : ^{226}Ra (3α), ^{224}Ra (2α) i ^{228}Ra (1α). Kiedy rośnie znaczenie procesów niejądrowych (prawa strona osi czasu), dochodzi w końcu do wyrównania aktywności izotopów radu w wodzie (ryc. 8A) albo do jego całkowitego usunięcia z wody (ryc. 8B). Jeżeli takie procesy zachodzą stosunkowo wolno, to zmiany obserwowane są głównie w koncentracjach ^{226}Ra . Wpływ na koncentracje

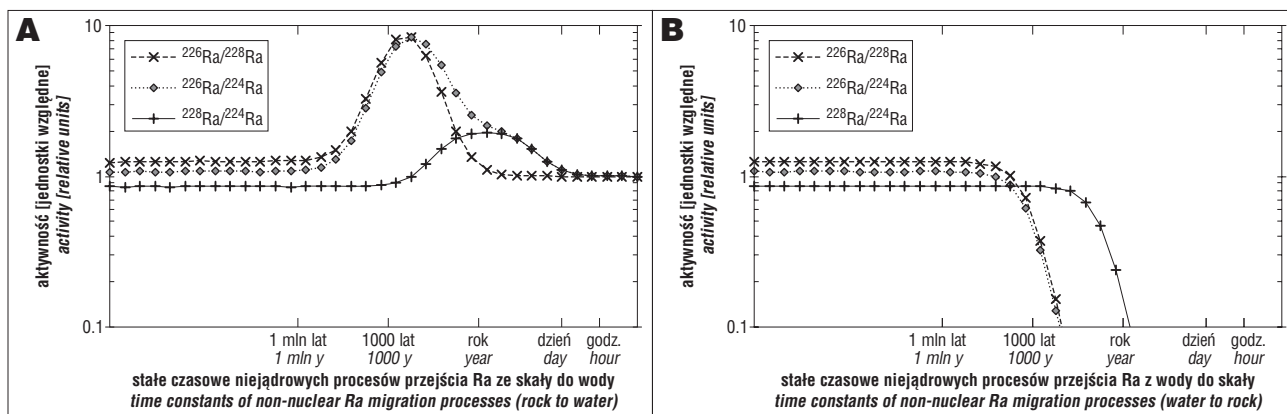
^{224}Ra będzie natomiast obserwowany jedynie wówczas, gdy odpowiednie procesy będą zachodzić bardzo szybko tj. w skali dni lub tygodni. Stosunki aktywności zostały pokazane na rycinie 9. Wynika z nich, że kiedy koncentracje radu w wodzie są duże (czyli istotną rolę odgrywają procesy przechodzenia radu ze skały do wody) to stosunek aktywności $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ jest praktycznie zawsze większy niż 1. Sytuacja taka spotykana jest często w wodach typu Na-Cl, zwłaszcza w solankach. Kiedy jednak koncentracje radu w wodzie są małe, co odpowiadać może zwiększonemu strumieniowi radu z wody do skały, to stosunek aktywności $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ może osiągać wartości znacznie niższe od 1. Taka sytuacja ma miejsce najczęściej w wodach siarczanowych.

Analogiczne wyniki, tym razem zależne od migracji uranu przedstawiono na rycinie 10. Kiedy w środowisku skała-woda panują warunki sprzyjające wymywaniu związków uranowych ze skały do wody (np. warunki utleniające), zawartości ^{226}Ra są wysokie natomiast ^{228}Ra i ^{224}Ra — niskie (prawa strona ryc. 10A). Natomiast w warunkach redukcyjnych uran wchodzi w związki trudno rozpuszczalne, a wtedy zawartości izotopów radu w wodzie są nieznaczne (lewa strona wykresu ryc. 10A). Proces odwrotny tj. migracja uranu z wody do skały nie wpływa praktycznie na zmiany stężeń izotopów radu (ryc. 10B). Wniosek ten nie uwzględnia wpływu procesów zachodzących z udziałem radu.



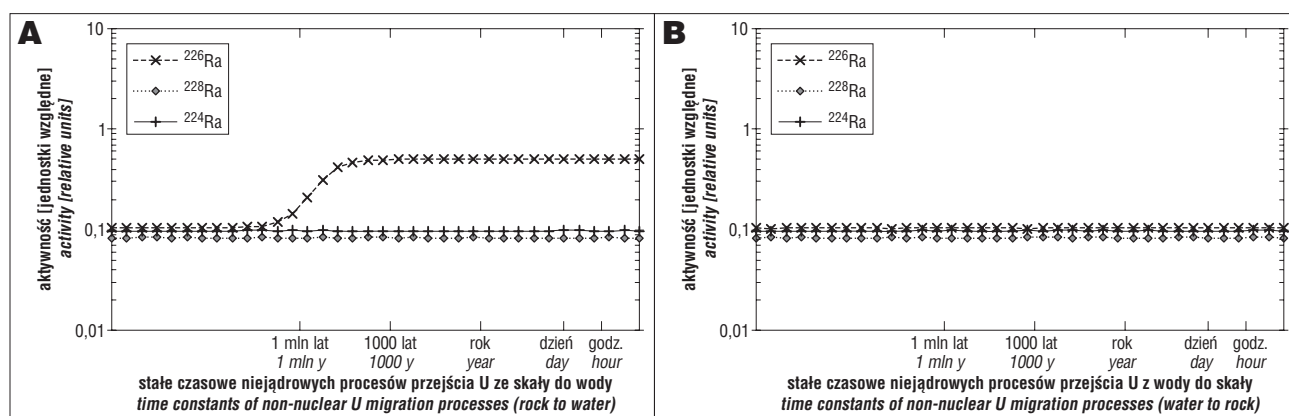
Ryc. 8. Obliczone aktywności izotopów radu w wodzie jako funkcje odwrotności współczynnika desorpcji radu ze skały do wody (A) i z wody do skały (B)

Fig. 8. Calculated activities of radium isotopes as a function of reciprocal of desorption factor for radium from rock matrix to water (A) and from water to rock matrix (B)



Ryc. 9. Stosunki aktywności izotopów radu w wodzie jako funkcje odwrotności współczynnika desorpcji radu ze skały do wody (A) i z wody do skały (B)

Fig. 9. Activity ratios of radium isotopes in water as function of the reciprocal of desorption factor of radium from the rock matrix to water (A) and adsorption factor from water to rock matrix (B)



Ryc. 10. Obliczone aktywności izotopów radu w wodzie jako funkcje odwrotności współczynnika desorpcji uranu ze skały do wody (A) i odwrotności współczynnika adsorpcji uranu z wody do skały (B)
Fig. 10. Calculated activities of radium isotopes in water as a function of the reciprocal of the desorption factor of uranium from rock into water (A) and adsorption factor of uranium from water on rock (B)

Wyniki uzyskane dla protaktynu (^{234}Pa) i aktynu (^{228}Ac) (nie pokazane na rycinach) wskazują, że procesy adsorpcji i desorpcji tych izotopów radu w wodzie. Rezultat ten nie może zaskakiwać, bowiem mają one bardzo krótkie okresy połowicznego rozpadu (odpowiednio 6,7 godz. i 6,13 godz.), przez co nie są samodzielnie geochemicznie i zawsze współlistnieją z pierwiastkami macierzystymi.

Podsumowanie

1) Na podstawie publikowanych danych pomiarowych oraz wyników symulacji numerycznych MC określono czynniki wpływające na zawartość izotopów radu w wodach podziemnych Karpat. Należy do nich zaliczyć:

- litologię utworów geologicznych, w obrębie których występują wody podziemne;
- skład jonowy wody podziemnej: w podobnych warunkach geologicznych zawartości izotopów radu są największe w wodach chlorkowo-sodowych, średnie w wodorowęglanowych, a najmniejsze w wodach siarczanowych;
- efekt odrzutu jądrowego (efekt Szilarda-Chalmersa), który odgrywa istotną rolę w tych wodach, gdzie wartości współczynników desorpcji/adsorpcji są małe.

2) Wyniki przeprowadzonych obliczeń Monte-Carlo wykazują, że w wodach o znaczących wartościach współczynnika desorpcji stosunek aktywności $^{226}\text{Ra}/^{228}\text{Ra}$ jest większy od 1, natomiast dla wód o wysokich wartościach współczynnika adsorpcji stosunek ten jest mniejszy od 1.

3) Zawartości jonów sodowych, chlorkowych i siarczanowych w wodach podziemnych mają znaczący wpływ na stężenia i stosunki aktywności izotopów radu w nich zawartych.

Autorzy pragną złożyć serdeczne podziękowania dr. inż. Markowi Dulińskiemu i anonimowym recenzentom za cenne uwagi dotyczące redagowania tekstu. Praca została wykonana w ramach grantu badawczego Nr N521 006 31/1137.

Literatura

- BONOTTO D.M. 2004 — Doses from ^{222}Rn , ^{226}Ra and ^{228}Ra in groundwater from Guarani aquifer South America. *J. Environment and Radioactivity*, 76: 319–335.
 BROWNE E. & FIRESTONE R. 1986 — Table of isotopes. John Wiley & Sons, New York.

CHAŁUPNIK S. 2004 — Theoretical study of radium behavior in aquifer. *Mat. of NORM IV International Conference*, May, 16–21, Szczyrk, Poland: 696–715.

CHAU N.D. & FUJAK M. 2007 — Naturalna promieniotwórczość butelkowanych wód mineralnych Polski Południowej, XIII Symp. „Współczesne Problemy Hydrogeologii”. 21–23 czerwca, Kraków–Krynica: 153–163.

CHAU N.D., RAJCHEL L. & CHRUSCIEL E. 2008 — Natural radioactivity in mineral waters occurring in Polish Carpathian mountains, *Mat. of International Conf.*, 25–30 May, Davos.

DAVIDSON M. & DICKSON B. 1986 — A porous flow model for steady state transport of radium in groundwaters. *Water Resources Research*, 22, 1: 24–44.

DUKAT D. & KUEHL S. 1995 — Non-steady-state ^{210}Pb flux and the use of $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ as a geochronometer on the Amazon continental shelf. *Marine Geology*, 125: 329–350.

KALOS M.H. & WHITLOCK P.A. 2008 — Monte Carlo Methods. 2nd, Revised and Enlarged Edition. Wiley-VCH.

KIGOSHI K. 1971 — Alpha recoil ^{234}Th : Dissolution into water and $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ disequilibrium in nature. *Science*, 173: 47–48.

KING P., MICHEL J. & MOORE W. 1982 — Ground water geochemistry of ^{228}Ra , ^{226}Ra and ^{222}Rn . *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46: 1173–1182.

KRISHNASWAMI S., GRAUSTEIN W., TUREKIAN K. & DOWD J. 1982 — Radium, thorium and radiocesium isotopes in groundwaters: application to the in situ determination of adsorption-desorption rate constants and retardation factors. *Water Resources Research*, 18, 6: 1633–1675.

LAURIA D., ALMEIDA R. & SRACEK O. 2005 — Radium in groundwater close to Buena lagoon in coastal zone of Rio de Janeiro State, Brazil. *IAEA-TECDOC-1472*: 331–344.

MICHEL J. 1988 — Relationship of radium and radon with geological formation. [In:] Cothorn R. & Rewers P. (ed.) *Radon, radium and uranium in drinking water*. Lewis Publisher: 83–95.

MOORE W. 2007 — Radon and radium isotopes as tracers of coastal mixing and submarine groundwater discharge. *Water & Environment News*, 23: 14–23.

PINDEL T. 2002 — Źródła promieniotwórczości naturalnej w wybranych kopalniach węgla kamiennego GZW. Arch. UŚ, Katowice.

PLUTA I. & TOMZA I. 1988 — Uran i rad ^{226}Ra w wodach z utworów karbońskich południowo-zachodniego obszaru GZW. [W:] *Geofizyka Stosowana*, Mat. II Krajowej Konf. Naukowo-Technicznej „Zastosowanie metod geofizycznych w górnictwie kopalni stałych”. 8–10 listopada, Wisła: 139–147.

RAJARETNAM G. & SPITZ B. 2000 — Effect of leachability on environmental risk assessment for naturally occurring radioactivity materials in petroleum oil fields. *Health Physics*, 78: 1991–1998.

TOMZA I. 1991 — Anomalia radiohydrogeologiczna Górnośląskiego Zagłębia Węglowego i jej wpływ na promieniotwórcze skażenie środowiska. [W:] *Mat. III Krajowej Konf. Naukowo-Technicznej „Zastosowanie metod geofizycznych w górnictwie kopalni stałych”*. Tom II. 28–31 listopada, Jaworzno: 159–168.

WEBSTER I., HANCOCK G. & MURRAY A. 1995 — Modeling the effect of salinity on radium desorption from sediment. *Geochem. & Cosmochim.*, 59, 12: 2469–2476.

Praca wpłynęła do redakcji 21.07.2009 r.

Po recenzji akceptowano do druku 05.01.2010 r.