

Naturalna promieniotwórczość wód termalnych z niecki pohalańskiej – wstępne wyniki

Chau Nguyen Dinh¹, Lucyna Rajchel², Jakub Nowak¹

¹ Katedra Zastosowań Fizyki Jądrowej

² Katedra Geologii Żyłowej i Górniczej

Akademia Górniczo-Hutnicza im Stanisława Staszica w Krakowie, al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków,

e-mail: chau@novell.fjz.agh.edu.pl

Słowa kluczowe: naturalna promieniotwórczość, mineralizacja, geotermalne wody, niecka podhalańska

Keywords: natural radioactive nuclides, mineralization, geothermal waters, Podhale Trough

Streszczenie

W pracy przedstawiono wyniki pomiaru naturalnych pierwiastków promieniotwórczych w próbkach wód termalnych pobranych z wytypowanych ujęć znajdujących się w niecce podhalańskiej.

Wyniki wykazały, iż stężenia naturalnych izotopów promieniotwórczych w badanych wodach zmieniają się w szerokich zakresach od poniżej 0,4 mBq/l do ponad 1000 mBq/l dla uranu i od kilku mBq/l do ok. 700 mBq/l dla radu. Stężenie radonu ²²²Rn w wodzie z jednego ujęcia sięgało 80 Bq/l. Mineralizacja badanych wód jest zawarta w przedziale od kilkuset mg/l do ok. 2500 mg/l. Można stwierdzić, że stężenia izotopów uranu, radu i radonu (²³⁸U, ²³⁴U, ²²⁶Ra, ²²⁸Ra i ²²²Rn) i ich przedziały zmienności w wodach termalnych z niecki podhalańskiej są zdecydowanie wyższe niż w mineralnych wodach z obszaru Karpat Zewnętrznych o podobnej mineralizacji.

Wstęp

Niecka podhalańska to klasyczny basen artezyjski usytuowany między Tatrami, które są głównym obszarem zasilania wód podziemnych a pienińskim pasem skałkowym w polskich Karpatach Wewnętrznych. Na obszarze niecki podhalańskiej udokumentowano wody termalne, które zostały udostępnione 14 odwiertami (Kępińska 1997; Chowaniec 2003; Małecka 2003). Pierwszy ich obecność w tym rejonie zauważył Ludwik Zejszner (1844) badając i opisując źródło w Jaszczurówce, gdzie wypływała woda o temperaturze 20,4°C. Wodę termalną po raz pierwszy uzyskano otworem Zakopane IG-1 o temperaturze 36°C (Sokołowski 1973).

Gradient geotermiczny, czyli przyrost temperatury na jednostkę głębokości jest zróżnicowany i dla Karpat wynosi średnio 2,35°C/100 m, a dla niecki podhalańskiej i jej podłoża, waha się w zakresie 1,9 do 2,1°C/100 m (Plewa 1994).

Niecka podhalańska uformowana w czasie fazy sawskiej i styryjskiej (około 26 mln lat BP) to rozległa asymetryczna synklina. Wypełniona jest serią eoceńskich i oligoceńskich skał fliszowych (zlepieńce, piaskowce gruboławicowe, wapień organodetrytyczne, dolomity, wapień numulitowe, mułowce i łupki ilaste), które przykrywają mezozoiczne węglanowe jednostki tatrzańskie. Decydujący wpływ na stosunki hydrogeologiczne niecki podhalańskiej wywiera masyw tatrzański. Obecność wód termalnych związana jest głównie z zasilaniem wodami meteorycznymi mezozoicznych i eoceńskich, spękanych i skrasowiałych skał węglanowych budujących Tatry, częściowo na kontakcie z krystalinikiem tatrzańskim. Utwory te zapadają w kierunku północnym pod nieprzepuszczalną i słabo przepuszczalną osadę fliszu podhalańskiego. Pieniński pas skałkowy stanowi dla wód nieprzepuszczalną barierę, która zamyka od północy nieckę podhalańską (Chowaniec 2003). Na obszarze pienińskiego pasa skałkowego występują jedynie nieliczne źródła wód siarczkowych (Rajchel 2000).

Obecnie wody termalne odgrywają ważną rolę w gospodarowaniu regionalnym (Papiernik i in. 2008), co wymaga pełnej dokumentacji dla każdego ujęcia wody. W zakres dokumentacji wchodzi również badanie promieniotwórczości wód. W pracy podano wyniki badań zawartości izotopów uranu (²³⁸U, ²³⁴U), radu (²²⁶Ra, ²²⁸Ra) i radonu (²²²Rn) dla wytypowanych ujęć wód termalnych z obszaru niecki podhalańskiej (Chau i in. 2010).

Metody pomiarowe

Przy każdym ujęciu dokonywano pomiaru temperatury, pH, Eh i przewodności wody. Analiza składu

fizyko-chemicznego i zawartości pierwiastków promieniotwórczych wód została wykonana w laboratoriach AGH.

Do oznaczania aktywności izotopów uranu (U-234 oraz U-238), próbkę wody o objętości 5 litrów odparowano do około 1 litra, następnie uran współstrącono razem z dwutlenkiem manganu w postaci uranylowego amonu zgodnie z procedurą opisaną w pracy Skwarzec i in. (1997). Aby oddzielić uran od innych izotopów osad rozpuszczono w kwasie solnym o stężeniu 9M i przepuszczono przez kolumnę jonitową. Następnie kolumnę przemywa się przez dodawanie kwasu solnego 9M, a później uran przemywano z kolumny kwasem solnym o stężeniu 0,1M. Eluat odparowywano do stałej masy. Pozostałość po odparowaniu rozpuszczono w roztworze HCl 1M i wytrącono uran powtórnie poprzez dodawanie soli Mohra i chlorku neodymu. Osad z uranem osadzono na filtrze membranowym o średnicy 25 mm i porowatości 100 η m produkcji Eichrome™. Próbkę zmierzono na spektrometrze alfa. Dla oznaczenia wydajności odzysku uranu i określenia zawartości izotopów uranu dodawano do próbki wody przed odparowaniem znaną ilość roztworu izotopu uranowego ^{232}U o aktywności około 100 mBq. Czas pomiaru każdej próbki trwał tak długi, żeby niepewność liczby zliczeń pod pikiem ^{232}U była mniejsza niż 2%. Przy w/w objętości wody i procedurze pomiarowej próg oznaczania izotopów uranu (^{238}U , ^{234}U) wynosi 0,5 mBq na próbkę.

W celu oznaczenia zawartości radu (Ra-226 oraz Ra-228), próbkę wody o objętości 3l odparowywano do objętości ok. 0,7 l. Następnie izotopy radu współstrącono razem z barem w postaci siarczanu (Tomza 1977).

Po oczyszczeniu osadu od innych izotopów przeszkadzających takich jak ^{210}Pb i ^{210}Po wodą destylowaną i wirowaniem, próbkę przeniesiono do szklanego naczynia pomiarowego o objętości 22 ml i mieszano ją z 12 ml żelowego scyntylatora. Pomiar preparowanych próbek i określanie zawartości izotopów radu w próbce przeprowadzono na α/β spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym zgodnie z procedurą opisaną w pracy Chau i in. (1997). Próg oznaczenia metody zastosowanej w pracy wynosi 2 mBq/l i 10 mBq/l odpowiednio dla ^{226}Ra i ^{228}Ra .

Radon jest gazem, co wymaga specyficznej procedury pobrania i przygotowania próbek do pomiaru. Próbkę wody należy pobierać do pełna szklanego pojemnika o objętości ok. 0,5 litra spokojnym strumieniem, zapisać czas poboru i jak najszybciej (do 12 godz.) dostarczyć do laboratorium. Następnie strzykawką pobierać 10 ml wody i mieszać z 10 ml ciekłego scyntylatora typu „Mineral Oil for Radon” Packarda® przygotowanego wcześniej w naczyniu pomiarowym. Pomiar promieniowania α/β emitowanego z próbki na spektrometrze ciekłoscyntylacyjnym i określenie zawartości radonu ze zmierzonych intensywności przeprowadza się zgodnie ze sposobem opisanym przez Chau i in. (2009). Próg oznaczania radonu metodą zastosowaną w pracy wynosił 0,5 Bq/l.

Pomiar składu chemicznego próbek wody został dokonany metodą ICP-AES przy spektrometrze Elan 7500®. Próg oznaczania metodą ICP-AES zależy od rodzaju pierwiastka i waha się od kilku ppb do kilku dziesiętnych ppm.

Tabela 1. Zmierzone parametry fizyko-chemiczne badanych wód i ich głębokości formacji zbiornikowych

Table 1. Measured physical and chemical parameters of the investigated thermal waters and depths of their collector formations

Dane	Zakopane IG-1	Zakopane IG-2	Zakopane Szymbarkowa GT-1	Bukowina Tatrzańska PIG/PNGiG-1	Bańska Niżna PGP-1
Typ wody	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	HCO ₃ -Ca-Mg	SO ₄ -Ca-Na	SO ₄ -Cl-Na-Ca
Głębokość [m]	3073,2	1113	1737	3780	3242
PH	7,4	7,2	7,6	7,1	6,9
Temperatura [°C]	31,0	26	25,9	44,3	83
Mineralizacja [mg/l]	268	367	378	1353	2352
Cl ⁻	1,6	3,6	45,9	43,7	492
SO ₄ ²⁻	5,6	39,1	16,9	696,4	655
HCO ₃ ⁻	193	220	218	198	385
Na ⁺	10,3	10,1	29,8	115,9	421
Ca ²⁺	38,2	45,4	38,4	215,3	224
Mg ²⁺	12,3	20,5	22,4	38,2	45,4
K ⁺	1,7	3,3	4,7	16,1	53,7
Ba ²⁺	0,08	0,12	0,2	0,05	0,07
Fe ^{2+,3+}	0,06	0,07	0,6	0,11	0,26
Br ⁻	0,025	0,01	0,004	0,35	1,35
I ⁻	0,0	0,008	0,003	0,11	0,45

Tabela 2. Stężenia aktywnościowe naturalnych izotopów promieniotwórczych w analizowanych wodach termalnych

Table 2. The measured activities of the natural radioactive nuclides in the investigated thermal waters

Nazwa otworu	Radon [Bq/l]	Rad [mBq/l]		Uran [mBq/l]	
		²²⁶ Ra	²²⁸ Ra	²³⁴ U	²³⁸ U
Zakopane IG-1	1	23	110	6,1	2,9
Zakopane IG-2	na*	27	17	4,1	2,8
Zakopane Szymoszkowa GT-1	81	686	401	1000	1050
Bukowina Tatrzańska PIG/PNiG-1	2,7	480	170	2,6	0,4
Bańska Niżna PGP-1	1,3	522	395	148	205

* na – nie zmierzono

Wyniki pomiarów i dyskusje

Do wstępnych badań fizyko-chemicznych i promieniotwórczości naturalnej wód termalnych z obszaru niecki podhalańskiej wytypowano wody z odwiertu: PIG/PNiG -1 w Bukowinie Tatrzańskiej; IG-1; IG-2; Szymoszkowa GT-1 w Zakopanem i PGP-1 w Bańskiej Niżnej. W tabeli 1 przedstawiono szczegółowe dane analiz fizyko-chemicznych badanych wód termalnych, natomiast zmierzone stężenia naturalnych pierwiastków promieniotwórczych są przedstawione w tabeli 2. Temperatura wód waha się w zakresie od 25,9 do 83°C, przy mineralizacji od 0,27 do 2,4 g/l. Obecnie wody te są wykorzystywane do ogrzewania mieszkań oraz do celów rekreacyjnych.

Stężenia poszczególnych radionuklidów wahają się w bardzo szerokich zakresach: dla ²³⁸U od 0,4 do 1050 mBq/l, ²³⁴U od 2,6 do 1000 mBq/l; ²²⁶Ra – od 23 do 686 mBq/l; ²²⁸Ra od poniżej 10 do 400 mBq/l i dla ²²²Rn od 1 do 81 Bq/l. Naturalna promieniotwórczość w wodzie z odwiertu „Szymoszkowa GT-1” jest najwyższa.

Należy podkreślić, iż maksymalne stężenia uranu (²³⁸U) radu (²²⁶Ra) i radonu (²²²Rn) w wodach udokumentowanych na obszarze Karpat Zewnętrznych, o mineralizacji zawartej w wymienionym zakresie, są odpowiednio równe 56 mBq/l, 170 mBq/l i 32 Bq/l (Chau i in. 2009). Co można stwierdzić, że poziom naturalnej promieniotwórczości w badanych wodach termalnych jest znacząco wyższy niż w wodach z Karpat zewnętrznych o podobnym poziomie mineralizacji. Wstępne badania wskazują, iż zwiększona zawartość poszczególnych izotopów w wodach z obszaru niecki podhalańskiej jest związana z kontaktem wód ze skałami krystaliniku tatrzańskiego zbudowanego ze skał zmetamorfizowanych lub intruzyjnych: tonalitów, granodiorytów, paragnejsów, migmatytów, łupków, amfibolitów, gnejsów, granitów i diorytów.

Praca została zrealizowana w AGH w ramach badań statutowych: 11.11.220.01, 11.11.140.890 i MCP. ZS. 4110-29.1/2009.

Natural radioactivity of thermal waters of the Podhale trough – preliminary results

The paper presents the measurement results of natural radioactive elements in the samples collected from the some selected thermal water catchments localized in Podhale Trough. The results proved that the concentrations of natural radioactive nuclides vary in the broad ranges from 0.4 mBq/L to above 1000 mBq/L for uranium and from a few mBq/L to near 700 mBq/L for radium. The radon concentration in water from the one of catchments reached 80 Bq/L. The mineralization of the investigated waters is rather low and it is contained in the interval of a few hundreds mg/L to above 2500 mg/L. Following the results, one can state that the uranium, radium and radon concentrations of the thermal waters are significantly larger than these of Carpathian mineral waters of similar mineralization.

Literatura

- Chau N.D., 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. Chem.*, 222: 69–74.
- Chau N.D., Rajchel L., Nowak J., 2009. Natural radioactive elements and chemical composition of some mineral waters of Poland (Polish Carpathians and Carpathian foredeep). [W] Eikenberg J., Jäggi M. [red.], "Advances in Liquid Scintillation Spectrometry", Radiocarbon: 381–390.
- Chau N.D., Rajchel L., Nowak J., 2010. Natural radioactivity of thermal waters of Podhale trough – Preliminary Results. XXXVIII IAH Congress, Groundwater Quality Sustainability Kraków, 12–17 september 2010. Abstract book, vol. 2; University of Silesia press, 2010: 643–644.
- Chowaniec J., 2003. Wody podziemne niecki podhalańskiej. Współczesne Problemy Hydrogeologii, Uniw. Gdański, Gdańsk, t. 11, cz. 1: 45–53.
- Kępińska B., 1997. Model geologiczno-geotermalny niecki podhalańskiej. *Studia, Rozprawy, Monografie*, 48. Wyd. CPPGS-MiE PAN, Kraków.
- Małecka D., 2003. The thermal waters of Podhale, southern Poland: historic of research, genesis and utility. *Geol. Quart.*, 47(2): 195–209.
- Papiernik B., Sowizdzał A., Ciągło J., 2008. Możliwości zagospodarowania wód geotermalnych zbiornika cenomańskiego w rejonie Proszowice-Busko-Pińczów. *Biuletyn PIG*, 429: 131–138.
- Plewa S., 1994. Parametry geotermalne na obszarze Polski. CPPGS-MiE, PAN, Kraków.
- Rajchel L., 2000. Źródła wód siarczkowych w Karpatach Polskich. *Geologia*, t. 26, z. 3: 309–371.
- Skwarzec B., 1997. Radiochemical methods for the determination of polonium, radiolead, uranium and

- plutonium in environmental samples. *Chemical Analysis*, 42: 107–113.
- Sokołowski J., 1973. Geologia paleogenu i mezozoicznego podłoża południowego skrzydła niecki podhalańskiej w profile głębokiego wiercenia w Zakopanem. *Biul. IG*: 265: 5–74.
- Tomza I., 1977. Determination of low concentrations of radium isotopes in mineral waters. *Low Radioactivity Measurements and Application*, Bratislava: 387–390.
- Zejszner L., 1944. O temperaturze źródeł Tatrowych i pasm przyległych. *Bibl. Warsz*, t. 2, Warszawa: 257–281.