

## Referat wygłoszony na posiedzeniu Komisji Nauk Geologicznych PAN Oddział w Krakowie w dniu 14 kwietnia 2021 r.

Dr hab. inż. Nguyen Dinh Chau, prof. AGH  
Katedra Geofizyki  
Wydział Geologii, Geofizyki i Ochrony Środowiska,  
Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica w Krakowie,  
cnd@agh.edu.pl  
ORCID: [0000-0003-1538-6658](https://orcid.org/0000-0003-1538-6658)

### Występowanie izotopów promieniotwórczych w wybranych wodach mineralnych i termalnych Polski oraz ich wpływ na zdrowie w wyniku konsumpcji i terapii

W ostatnich latach przemysł rozlewniczy wody mineralnej i leczniczej bardzo szybko się rozwija na całym świecie, a zwłaszcza w krajach europejskich, w tym Polsce. Zgodnie ze statystyką podawaną przez Główny Urząd Statystyczny, każdy mieszkaniec w Polsce przeciętnie spożywał 56 litrów w roku 2006, w r. 2008 już 68 litrów, a w roku 2017 aż 101,6 litrów butelkowanej wody mineralnej (Bizoń 2018). Taki szybki wzrost popytu jest niewątpliwie związany ze specyficznymi właściwościami wody mineralnej, która zawiera pewne ilości pierwiastków biofilnych, takich jak: magnez, wapń, potas, żelazo i in. Woda mineralna nie tylko zaspokaja pragnienie ale również uzupełnia niedobór niektórych pierwiastków potrzebnych organizmowi. Biofilne pierwiastki zabezpieczają organizmowi prawidłowe funkcjonowanie układów krążenia, nerwowego czy pokarmowego oraz moczowego. U sportowców woda mineralna uzupełnia wiele pierwiastków utraconych podczas ciężkich ćwiczeń zawodowych i pomaga w szybkim wracaniu do stanu normalnego. W przypadku, kiedy woda mineralna posiada co najmniej jedną z właściwości, np. ilość jodu  $\geq 1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , siarczków  $\geq 1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  czy żelaza  $\geq 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , lub fluorków  $\geq 2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , czy  $R_n \geq 70 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , temperaturę  $\geq 20 \text{ }^\circ\text{C}$ , taka woda jest zaliczana do wód leczniczych (RMZ, 2006).

Wody mineralne i termalne zwykle występują głęboko (od kilkudziesięciu do kilkuset metrów, a nawet do kilku km) pod powierzchnią Ziemi. Wody te pochodzą głównie z wody opadowej, która przesiąka przez powierzchnię Ziemi i migruje w głąb przez warstwy geologiczne ługując minerały. W rezultacie zawiera pewne ilości pierwiastków korzystnych (wyżej wymienionych) ale również pierwiastki ciężkie, w tym promieniotwórcze, których pochłanianie ma negatywne skutki dla organizmu.

Izotopy uranowe należą do ciężkich aktywności, które w organizmie kumulują się w nerkach i mogą powodować choroby nowotworowe układu moczowego. Izotopy radu należą do grupy wapniowców, które często gromadzą się w kościach i wywołują choroby kości. Radon i krótko-życiowe produkty jego rozpadu są najczęściej pochłaniane drogą oddechową i kumulują się w tchawicy i oskrzelach wywołując choroby dróg oddechowych. Zgodnie z UNSCEAR radon i krótko-życiowe produkty jego rozpadu stanowią ponad 50% efektywnej dawki obciążającej, wywołanej ze wszystkich rodzajów naturalnego promieniowania i prześwietlenia medycznego dla populacji (UNSCEAR, 2000).

W pracy autor przedstawia wyniki badania występowania naturalnych izotopów promieniotwórczych w wodach podziemnych z szczególną uwagą zwróconą na wody mineralne i termalne, a zwłaszcza na butelkowane wody mineralne. Zawartości wszystkich naturalnych izotopów promieniotwórczych w wodach mineralnych i termalnych wahają w bardzo szerokim zakresie, od kilku  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  aż do

kilkudziesięciu, a nawet setek tysięcy  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  i zależą od zawartości uranu i toru w formacjach wodonośnych oraz warunków geologicznych i hydrogeologicznych.

Uran w środowisku może występować w stanach 4+ lub 5+ lub 6+, zależnie od potencjału REDOX. W naturze są trzy izotopy uranu:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{235}\text{U}$  i  $^{234}\text{U}$ , przy czym  $^{234}\text{U}$  należy do szeregu uranowego ( $^{238}\text{U}$ ). Proporcja  $^{235}\text{U}$  do  $^{238}\text{U}$  jest stała we wszystkich materiałach środowiskowych.

W wodach zawartych w skałach intruzyjnych i wylewnych zawartości uranu są zazwyczaj wysokie, zwłaszcza w skałach magmowych zwietrzeniowych zawartości uranu mogą sięgać do kilkunastu  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Andrews et al., 1989; Lee et al., 2001). Natomiast, w wodach zawartych w krystalicznych skałach intruzyjnych zawartości uranu zwykle są niskie, maksymalnie do kilkunastu  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . W wodach, w formacjach osadowych i metamorficznych zawartość uranu jest zależna od skały, jej stanu zwietrzenia i potencjału REDOX. Zawartość uranu w wodzie w strefie zwietrzenia jest znacznie wyższa niż w strefie skał krystalicznych. W formacjach osadowych, na ogół zawartości uranu są niskie i zależne od rodzaju skał, najwięcej w skałach ilastych, a najmniej w skałach wapiennych. Zawartości izotopów uranu w polskich wodach mineralnych są raczej niskie, w karpackich i nawet w sudeckich wodach rzadko dochodzą do  $100 \text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Chau et al., 2011; Walencik-Łata et al., 2016).

Tor w przyrodzie ma pięć izotopów:  $^{234}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$  i  $^{228}\text{Th}$ ; izotopy  $^{234}\text{Th}$  i  $^{230}\text{Th}$  należą do szeregu uranowego,  $^{232}\text{Th}$  i  $^{228}\text{Th}$  - do torowego, a  $^{231}\text{Th}$  - do szeregu uranowo-aktynowego. Tor jest aktynowcem, zawsze występuje w wartościowości 4+, jego związki są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie, dlatego zawartości izotopów toru w wodach są znikomo niskie i jego izotopy są pominięte w badaniach promieniotwórczości wody.

Rad należy do wapniowców, w naturalnym środowisku występuje zawsze w drugim stanie walencyjnym. Promień jonowy radu (1,52 Å) jest bardzo bliski promienia baru (1,43 Å), co umożliwia tym pierwiastkom wzajemnie sobie towarzyszyć. W naturze są cztery izotopy radu:  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$ ,  $^{223}\text{Ra}$ .  $^{226}\text{Ra}$  jest alfa promieniotwórczy i należy do szeregu uranowego, Izotopy  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{224}\text{Ra}$  należą do szeregu torowego,  $^{228}\text{Ra}$  jest beta promieniotwórczy, a  $^{224}\text{Ra}$  jest alfa promieniotwórczy.  $^{223}\text{Ra}$  należy do szeregu uranowo-aktynowego. Zawartość tego izotopu jest bardzo niska w porównaniu z zawartościami innych izotopów radu, co powoduje, że w badaniach ten izotop zwykle jest pominięty. Zawartości izotopów radu w wodach mineralnych i termalnych mieszczą się w bardzo szerokim zakresie, od ułamków  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  do kilkadziesiąt  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . W wodach podziemnych jest wyraźna zależność stężenia izotopów radu od budowy geologicznej warstw wodonośnych i mineralizacji wody. Jest wyraźna tendencja rosnąca zawartości radu z temperaturą i głębokością zalegania formacji wodonośnej. Zawartości radu w wodach także zależą od czasu retencji wody w formacjach wodonośnych oraz od chemizmu wody (typu hydrochemicznego wody). W karpackich wodach mineralnych stężenie izotopu radu waha się w zakresie od kilku  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  do kilkuset  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Natomiast w Sudetach i bloku przedsudeckim zawartości izotopu radu są od kilku  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  do ponad  $1000 \text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Chau et al., 2012, Walencik-Łata et al., 2016)

Stosunek stężenia aktywności izotopu  $^{228}\text{Ra}$  do  $^{226}\text{Ra}$  ( $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ) zależy od wielu czynników takich jak: relacji zawartości toru w stosunku do uranu w formacji wodonośnej, od współczynników desorpcji i absorpcji wody podziemnej, od czasu retencji wody oraz od parametrów jądrowych izotopów radu. Obecnie czynniki kontrolujące iloraz stężenia aktywnościowego ( $^{228}\text{Ra}/^{226}\text{Ra}$ ) jeszcze są dyskutowane (Krishnaswami et al., 1982, Webster et al. 1995, Chałupnik, 2004, Chau et al., 2016).

W przyrodzie są trzy izotopy radonu:  $^{222}\text{Rn}$  z  $T_{1/2} = 3,82$  dni,  $^{220}\text{Rn}$  z  $T_{1/2} = 55$  s i  $^{219}\text{Rn}$  z  $T_{1/2} = 3,92$  s. Ze względu na okres rozpadu połowicznego tylko izotop  $^{222}\text{Rn}$  jest najbardziej interesujący. Radon należy do gazów szlachetnych, jego obecność w organizmie żywym jest głównie spowodowana poprzez drogę oddechową, jednak czas przebywania Rn w organizmie jest krótki i w rezultacie nie wywołuje znaczącego skutku na zdrowie. Najbardziej niebezpieczne są jego krótko-życiowe produkty, a zwłaszcza izotopy alfa promieniotwórcze, takie jak  $^{218}\text{Po}$  i  $^{214}\text{Po}$ . Te izotopy emitują cząstki alfa o dużej energii (6,0 i 7,7 MeV). W Raporcie UNSCEAR stwierdzono, że radon i jego produkty stanowią ponad 50 % sumarycznej dawki od naturalnego promieniowania i dawki od okresowego badania medycznego (UNSCERA, 2000).

Podobnie jak w przypadku innych naturalnych izotopów, zawartość Rn w wodzie podziemnej zależy od zawartości uranu w formacjach wodonośnych i ich własności fizycznych, takich jak porowatość i szczelinowatość) oraz systemu krążenia wody pod powierzchnią Ziemi, które wpływają na procesy emanacji i migracji radonu. Zawartość radonu w wodach podziemnych waha się w najszerszym zakresie, od ułamka  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  do setek tysięcy  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . W formacjach wapiennych zawartość Rn w wodzie sięga maksymalnie do kilkunastu  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , w formacjach piaskowcowych do kilkudziesięciu  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a w skałach magmowych do kilku tysięcy, a nawet do setek tysięcy  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ . W karpackich wodach stężenie radonu nie przekracza  $50 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , natomiast na Sudetach stężenie radonu osiąga nawet do kilku tysięcy  $\text{Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$ , a w niektórych wodach rurociągowych w Jeleniej Górze stężenie Rn sięga aż do  $150 \text{ Bq}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Przylibski 2002; Nowak & Chau, 2017).

Zawartości izotopów ołowiu i polonu w wodach mineralnych i termalnych są niewysokie, zawartości tych izotopów w wodach karpackich są rzędu kilku  $\text{mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$  i nie stanowią zagrożenia radiologicznego (Chau, 2010).

Ogólnie można stwierdzić, że nie istnieje równowaga promieniotwórcza między izotopami w wodach podziemnych, co oznacza, że występowanie każdego izotopu w wodzie pochodzi głównie z procesów ługowania ich z minerałów, natomiast bardzo mała część pochodzi z rozpadu poprzedniego izotopu zawartego w wodzie.

Zagrożenie radiologiczne powstałe w wyniku wchłonięcia poszczególnych izotopów drogą konsumpcyjną może być oszacowane w oparciu o ich zawartości w wodach oraz o współczynniki przeliczenia Sv/Bq, które są publikowane w Dzienniku Ustaw z dnia 3 lutego 2005 - W sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego (RRM, 2005).

Na podstawie wyników analiz wód mineralnych można stwierdzić, że generalnie roczna dawka efektywna dla dorosłych nie przekracza dopuszczalnej dawki ( $0,1 \text{ mSv/rok}$ ) przy założeniu, że maksymalna konsumpcja roczna wynosi 730 litrów wody o mineralizacji niższej od  $2500 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Zawartość  $^{238}\text{U}$  w wodach jest niższa od  $15 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  ( $180 \text{ mBq}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). W wyniku uzdatnienia butelkowane wody mineralne są pozbawione Rn, natomiast w wodach artezyjskich, bezpośrednio przeznaczonych dla populacji, dawka spowodowana radonem jest zauważalna i należy na to mieć uwagę. Udział izotopów radu prawie przekracza 70% całkowitej dawki, przy tym dawka od izotopu  $^{228}\text{Ra}$  znacznie przeważa nad izotopem  $^{226}\text{Ra}$ . Dzieci poniżej 2. lat i nastolatki nie powinny konsumować wody mineralizacji powyżej  $1000 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

Wody lecznicze i termalne mają pomijalną dawkę dla pacjentów i klientów SPA, natomiast dla pracowników zatrudnionych na stałe może stanowić problem związany z ochroną radiologiczną.

Praca została sfinansowana w ramach subwencji wydziałowej WGGIOŚ, AGH nr 11.11.140.645.

## Literatura

- Andrews J.N., Ford D.J., Hussain N., Trivedi T., Youngman M.J. (1989). Natural radioelement solution by circulating groundwaters in the Stripa granite. *Geochem. Cosmochem. Acta* 53(8): 1791-1802
- Bizoń St. (2018). Rynek wód butelkowanych i napojów bezalkoholowych w Polsce. *Źródło* Nr 2(56): 4-5.
- Chałupnik St. (2004) Theoretical study of radium behavior in aquifers. Proc. NORM IV Conference, May 2004, Szczyrk Poland. 696-713.
- Chau N.D. (2010) Promieniotwórczość naturalna wybranych wód mineralnych Karpat Polskich. Wyd. JAK. 206 p.
- Chau N.D., Duliński M., Jodłowski P., Nowak J., Rożanski K., Słęziak M., Wachniew P. (2011) Natural radioactivity in groundwater – a review. *Isot. In Environ. & Health Studies*. 47(4):415-437.
- Chau N.D., Lucyna R., Nowak J., Jodłowski P. (2012) Radium isotopes in the Polish Outer Carpathian mineral waters of various chemical composition. *J. Environ. Radioact.* 112: 38-44.
- Chau N.D., Kopec M., Nowak J. (2016) Factors controlling  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Ra}$  and their activity ratio in groundwaters – an application in Polish Carpathian mineral waters. *Geology, Geophysics and Environment*, 42(3): 357-351.
- 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 Res. Research*. 18(6): 1663-1674.
- Lee M.H., Choi G.S., Cho Y.H., Lee C.W., Shin H.S. (2001) Concentrations and activity ratios of uranium isotopes in the groundwater of the Okchun Belt in Korea. *J. Environ. Radioact.* 57: 105-116.
- Nowak J., Chau N.D. (2017) Radon as a potential health hazard for clients and workers of selected thermal spas in Poland. *Radiat. Protect. Dos.* 175(3): 373-377.
- Przylibski T.A. (2002) Radon w środowisku wód podziemnych i górnej części litosfery. *Wiadomości Chemiczne*, 56 (11,12): 1004-1032.
- RMZ (2006)- Rozporządzenie Ministra Zdrowia z dnia 13 kwietnia 2006 r w sprawie zakresu badań niezbędnych do ustalenia właściwości leczniczych naturalnych surowców leczniczych i właściwości leczniczych klimatu, kryteriów ich oceny oraz wzoru świadectwa potwierdzającego te właściwości.
- RRM (2005) – Rozporządzenia Rady Ministrów z dnia 18 stycznia 2005 r. poz. 168 w sprawie dawek granicznych promieniowania jonizującego. *Dz. U.* Nr 20.
- UNSCEAR (2000) – United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Report to the General Assembly, with Scientific Annexes. V1: Sources.
- Walencik-Łata A., Kozłowska B., Dorda J., Przylibski T. (2016) The detailed analysis of natural radionuclides dissolved in spa waters of the Kłodzko Valley, Sudety Mountains, Poland. *Science of the Total Environ.* 569-570: 1174-1189.

Webster I.T., Hancock G.J., Murray A. (1995) Modelling the effect of salinity on radium desorption from sediments. *Geochim. Cosmochim. Acta* 59(12): 2469-2476.