



UNIVERSITATEA „BABEȘ-BOLYAI”
DIN CLUJ-NAPOCA
Facultatea de Știința și Ingineria Mediului

- TEZĂ DE DOCTORAT –
REZUMAT

STUDII ȘI CERCETĂRI ASUPRA RADIULUI DIN APE SUBTERANE

Conducător de doctorat:

Prof. univ. dr. Constantin COSMA

Doctorand:

Ioan ENCIAN

CLUJ NAPOCA

2014

1

CUPRINS

INTRODUCERE	4
Capitolul 1. - RADIUL – DATE GENERALE	7
1.1 – Radiul - denumire și descoperire	7
1.2 - Radiul - Caracteristici fizice.....	7
1.3 - Radiul - Caracteristicile chimice și compușii radiului.....	8
1.4 - Izotopii radiului.....	8
Capitolul 2. - SERII RADIOACTIVE NATURALE	9
Capitolul 3. DEZECHILIBRELE SERIILOR RADIOACTIVE NATURALE	11
3.1 – Mecanisme de generare a dezechilibrului radioactiv	11
3.1.1 – <i>Reculul de dezintegrare</i>	11
3.1.2 – <i>Transformarea chimică</i>	11
3.1.3 – <i>Advecția</i>	12
3.1.4 – <i>Dispersia</i>	12
3.1.5 – <i>Difuzia</i>	12
3.1.6 – <i>Procese cuplate</i>	13
3.1.7 - <i>Solubilizarea selectivă</i>	13
3.1.8 – <i>Absorbția</i>	13
3.1.9 - <i>Schimbul de ioni</i>	13
3.1.10 – <i>Precipitarea</i>	14
3.1.11 - <i>Formarea coloizilor naturali</i>	14
3.1.12 – <i>Biofixația</i>	14
3.1.13 - <i>Interacțiunile radionuclizilor cu materia organică naturală</i>	14
3.1.14 - <i>Excluderea anionică</i>	15
3.1.15 - <i>Formarea de complexe organice</i>	15
Capitolul 4 – GEOCHIMIA RADIULUI ÎN APE ȘI SOLURI	15
Capitolul 5 – MIGRAREA RADIULUI ÎN APELE SUBTERANE	17
5.1 - Căile de migrare ale radiului în hidrosfera terestră.....	17
5.2 - Eliberarea radiului în apele subterane.....	19
5.3 - Eliberarea radiului în apele de drenare a minelor.....	20

5.4 - Factori care influențează migrarea radiului în apele subterane.....	20
5.4.1 - <i>Procesele de schimb de ioni</i>	20
5.4.2 - <i>Precipitarea pe barită</i>	21
5.4.3 - <i>Absorbția</i>	21
5.4.4 - <i>Transportul coloidal și transportul de particule minerale</i>	22
5.4.5 - <i>Mediile redox și pH-ul apei subterane</i>	22
5.4.6 - <i>Gradul de salinitate al apei subterane</i>	22
Capitolul 6 - DETERMINĂRI DE RADIU ÎN APELE SUBTERANE	
MINIERE DIN ROMÂNIA	23
6.1 - Metode aplicate pentru măsurarea radiului din apa subterană.....	24
6.1.1 – <i>Măsurarea Radiului folosind celule Lucas mari (1000 ml)</i>	26
6.1.2 – <i>Măsurarea Radiului folosind celule Lucas mici (145 ml)</i>	28
6.2 – Rezultate și discuții.....	30
Capitolul 7 - DETERMINĂRI ALE CONCENTRAȚIEI DE RADIU	
ÎN APELE MINERALE ÎMBUTELIATE DIN ROMÂNIA	32
7.1 – Introducere.....	32
7.2 - Metode de măsurare și evaluări.....	33
7.3 – Rezultate și discuții.....	34
CONCLUZII	39
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ	41
MULȚUMIRI	45

Cuvinte cheie:

- | | |
|----------------------------|-------------------------|
| - radioactivitate, | - radu, |
| - radon, | - serii radioactive |
| - dezechilibru radioactiv, | - concentrația radiului |
| -migrarea radiului, | - apă subterană, |
| -celule Lucas, | - doză efectivă. |

INTRODUCERE

Distribuția și comportamentul izotopilor de rادیu în apa subterană sunt subiecte de importanță atât practică, cât și științifică. Importanța practică provine din riscurile pentru sănătatea umană asociate atât cu ingestia de rادیu, cât și cu inhalarea de radon sau a produșilor de dezintegrare ai acestuia.

Importanța științifică derivă în mare măsură de aplicațiile potențiale ale izotopilor de rادیu în urmărirea mecanismelor și ratelor de interacțiune la suprafața apă-sol sau apă-rocă și a mecanismelor de transport a diferitelor elemente prin acvifere.

Obiectivul acestei lucrări este studierea geochimiei rادیului, generarea și migrarea acestuia în natură, dar în mod special în apele naturale subterane, și în mod specific în apele subterane provenite din galeriile de mină dezafectate și în apele minerale îmbuteliate și consumate în România.

Prima parte a lucrării constituie un amplu studiu documentar a datelor din literatura de specialitate referitoare la rادیu și descendenții săi radioactivi, în special gazul radioactiv radon, prezența acestuia în sol, dar mai ales în apa subterană, factorii care influențează migrarea lui în apele subterane și pericolul pe care îl prezintă pentru populație.

În partea a doua a lucrării sunt prezentate modul de prelevare a probelor de apă subterană, caracteristicile zonei geografice de unde au fost prelevate acestea, metodele experimentale utilizate de autor la măsurarea concentrației de rادیu din apele subterane, rezultatele obținute și raportarea acestora la alte măsuratori de rادیu menționate în diferite studii efectuate pe plan internațional.

Primul capitol al lucrării este un capitol introductiv în care sunt prezentate proprietățile fizice și chimice ale elementului rادیu, sunt sintetizate date în legătură cu originea și generarea acestuia. De interes poate să fie tabelul care sintetizează principalele caracteristici ale tuturor izotopilor cunoscuți ai rادیului la data elaborării acestei lucrări.

În capitolul al doilea al lucrării sunt prezentate mecanismul dezintegrării radioactive și caracteristicile principale ale celor trei serii naturale de dezintegrare. Fiecare dintre aceste trei serii radioactive au pe lângă capul de serie de unde se generează întregul lanț radioactiv și elementul final

stabil al seriei, și elementul numit radium, element care generează singurul element gazos din seriile respective, adică radonul. Sunt prezentate schemele de dezintegrare pentru toate cele trei serii radioactive, timpii de înjumătățire și modul de dezintegrare al fiecărui element component, energia și abundența radiațiilor emise.

Dacă din punct de vedere al dezintegrării radioactive elementele unei serii radioactive sunt în echilibru secular, în natură sunt întâlnite multe situații în care se constată apariția unui dezechilibru radioactiv între aceste elemente. Descrierea apariției dezechilibrului radioactiv, a mecanismelor și proceselor care influențează acest dezechilibru, sunt descrise în capitolul al treilea al lucrării. Accentul s-a pus pe dezechilibrul radioactiv manifestat în sol, roci, dar în mod special în apele subterane.

Capitolul patru al lucrării conține elemente de geochimie a radiului dar și a radonului în diferite tipuri de soluri și de ape naturale. Sunt prezentate succint principalele caracteristici fizice și chimice ale radonului, modul de generare al acestuia din elementul părinte, radiumul. Este prezentat fenomenul de transport de la locul de formare, în grăunțele mineral din sol, în rocă sau în materialul de construcție, spre aerul atmosferic sau aerul din interiorul locuințelor, dar și în apele subterane.

Deasemenea sunt prezentate rezultatele multor studii efectuate atât în țară cât și pe plan mondial cu privire la prezența radiului și a radonului în diferite tipuri de soluri și de roci existente pe teritoriul multor țări, dar și în diferitele tipuri de ape naturale care străbat solurile și rocile respective. Sunt făcute referiri la modul de pătrundere în interiorul organismului uman a radiului și a radonului provenit din apa ingerată, dar și la acumularea în diferite organe interne a acestor doi radionuclizi.

În capitolul cinci al lucrării sunt prezentate elemente legate de migrarea radiului în apele subterane, principalele căi de intrare a acestuia în apele subterane și principalele căi de migrare prin hidrosfera terestră. Astfel sunt evidențiate modul de eliberare a radiului din apele uzate provenite din prelucrarea primară a uraniului și fosfatului, din apele de drenare a minelor, din izvoarele de ape cu conținut radioactiv, din rocile spălate de apele subterane, etc. Nu în ultimul rând sunt menționați factorii cu o influență deosebită asupra migrării radiului prin apele subterane, factori cum ar fi absorbția și desorbția pe minerale, procesele de schimb ionic, precipitarea în soluțiile apoase, transportul coloidal și transportul de particule, mediile oxido-reducătoare și pH-ul apelor subterane, gradul de salinitate al acestora.

Capitolul al șaselea conține rezultatele obținute de autor și de colectivul din care a făcut parte în realizarea studiului cu privire la prezența radiului în apele subterane provenite din galeriile de mină, galerii situate în zona Munților Rodnei, Gutâiului și Maramureșului, regiuni muntoase din partea de nord și nord-vest a României. Pentru acest studiu au fost selectate numai galerii de mină în care orice gen

de activitate umană a fost sistată de mai mulți ani de zile pentru ca aceste activități umane să nu influențeze rezultatele măsurării radiului din apa subterană.

Pentru că abundența radiului în sol și roci variază în funcție de caracteristicile geologice ale acestora s-a prezentat o asemenea descriere a regiunilor din care au fost prelevate apele provenite din galeriile de mină incluse în acest studiu.

Plecând de la faptul că între radiul și urmașul său de dezintegrare, radonul, se realizează starea de echilibru secular, s-a folosit o metodă indirectă de măsurare a radiului. S-a determinat mai întâi concentrația radonului din probele de apă subterană cu o metodă bazată pe scintilațiile produse de celulele Lucas, iar apoi s-a determinat concentrația radiului din probele respective ținând cont de starea de echilibru secular între acesta și radonul din apă. Este prezentat principiul care stă la baza metodei de măsurare a radonului (implicit a radiului, cu care acesta a fost adus în starea de echilibru secular), modul de prelevare și de pregătire a probelor de apă, componența și rolul fiecărui element din schema experimentală de măsură, rezultatele obținute. Pornind de la două variante constructive ale celulelor Lucas sunt prezentate două modele experimentale de realizare a instalațiilor de măsurare a concentrației radonului din apele subterane.

Metoda care presupune folosirea celulelor de tip Lucas, cu volumul util de 145 ml, a stat la baza determinării radiului prezent și în 23 de tipuri diferite de ape minerale îmbuteliate și oferite spre consumul populației, în România. Rezultatele obținute sunt prezentate în capitolul șapte al lucrării. Pentru fiecare tip de apă minerală îmbuteliată sau efectuat câte două, trei sau cinci determinări separate, într-o perioadă de un an de zile.

Ținând cont de nivelul raportat al consumului de apă minerală îmbuteliată din România, de factorii de conversie ai dozei de radiații, a fost estimată doza efectivă datorată ingerării de apă minerală de populația din țara noastră, pe diferite grupe de vârstă. Capitolul conține și aceste valori ale dozei efective datorate consumului de apă minerală.

Sunt prezentate deasemenea, comparativ, numeroase date din literatură referitoare la concentrațiile de radium măsurate în apele minerale îmbuteliate și la dozele efective sau colective datorate consumului acestor ape în întreaga lume.

Partea finală a tezei o constituie concluziile extrase din rezultatele obținute precum și considerații legate de problemele rămase deschise, probleme datorate radiului prezent în apele subterane.

1. - RADIUL – DATE GENERALE

1.1 - Radiul: denumire și descoperire

Radiul este un element chimic cu simbolul Ra și numărul atomic 88 situându-se în Tabelul periodic al elementelor în grupa a doua și în coloana a șaptea. Radiul este un metal alcalino – pământos, care în stare pură este de culoare albă, dar care se oxidează ușor la expunerea în aer, devenind de culoare neagră. Făcând parte din grupa a doua a sistemului periodic al elementelor, radiul are caracteristicile specifice acestui grup de metale: au în general culoare albă, sunt maleabile, extrudabile, se pretează la prelucrări mecanice, pot fi trase sub formă de bare sau plăci, sunt mai puțin reactive decât pământurile alcaline din prima grupă a sistemului periodic, și au punctele de topire și de fierbere mai ridicate decât acestea.

În natură, radiul este găsit în minereurile de uraniu în cantități foarte mici, aproximativ șapte grame per tona de uranit. Radiul nu este necesar pentru organismele vii, și are efecte adverse asupra sănătății atunci când este încorporat în procese biochimice, din cauza radioactivității și a reactivității sale chimice.

Radiul (din latinescul *radius* - rază), a fost descoperit de Marie Skłodowska - Curie și soțul ei Pierre, la 21 decembrie 1898, într-o probă de uranit. Soții Curie au anunțat descoperirea lor la Academia Franceză de Științe la 26 decembrie 1898. Denumirea de radium provine din anul 1899, de la cuvântul francez *radium*, format din latinescul *radius* -raza, numit astfel pentru puterea sa de a emite energie sub formă de raze.

1.2 - Radiul - Caracteristici fizice

Atomul de radium are o rază de 1,43 angstromi, un număr de 88 de electroni ce gravitează în jurul unui nucleu în care se găsesc un număr de 88 protoni și un număr de 138 neutroni, în cazul izotopului Ra-226 (Stwertka, A., 1998). Radiul are proprietăți similare cu a omologul său mai stabil, bariul.

Radiul pur este un metal de culoare albă, argintie, care se topește la 700° C și fierbe la 1737° C, similar cu bariul. Radiul are o densitate de 5,5 g/cm³ ; raportul densității radium - bariu este

comparabil cu raportul maselor atomice radiu - bariu, ceea ce face ca aceste elemente să aibe structuri cubice centrale foarte asemănătoare (Kirby, H. W, 1964).

1.3 - Radiul - Caracteristicile chimice și compușii radiului

Radiul este cel mai greu metal alcalino pământos, iar proprietățile sale chimice se aseamănă mai ales cu ale bariului. Când este expus la aer, radiul reacționează violent cu acesta, formând nitru de radiu, care provoacă închiderea la culoare a acestui metal alb. Acesta prezintă doar starea de oxidare +2, în soluție. Ionii radiului nu formează complecși chimici cu ușurință, datorită caracterului bazic ridicat al ionilor. Cei mai mulți compuși ai radiului coprecipitează cu toți compușii bariului, cu cei mai mulți ai stronțului, și cu cei mai mulți ai plumbului, și sunt săruri ionice. Ionul de radiu este incolor, formând săruri de radiu albe atunci când sunt proaspăt preparate (Kirby, H. W, 1964).

Compușii radiului ard cu flacără roșu – violet și dau un spectru caracteristic. Ca și alte metale alcalino - pământoase, radiul reacționează violent cu apa pentru a forma hidroxid de radiu și este puțin mai volatil decât bariul (Holden, N., E., 2004). Datorită timpului de înjumătățire geologic scăzut și radioactivității intense, compușii radiului sunt destul de rari, găsindu-se aproape exclusiv în minereul de uraniu.

Radiul poate fi dizolvat în soluții având un pH cu valori foarte variat, de la cele acide (pH = 3), până la cele bazice (pH = 10). Radiul dizolvat se găsește într-o stare dublu ionizată, Ra^{2+} (Smith, B., 2006). Clorura de radiu, bromura de radiu, hidroxidul de radiu și azotatul de radiu sunt solubile în apă, cu solubilitățile ușor mai scăzute decât cele ale bromurii și clorurii de bariu, și mai mare decât a nitrului de bariu. Hidroxidul de radiu este mai solubil decât hidroxizii altor metale alcalino-pământoase, ai actiniului și toriului, și mult mai bazic decât hidroxidul de bariu. Compușii insolubili ai radiului includ sulfatul de radiu, radiul cromat, radiul iodat, carbonatul de radiu, și radiul tetrafluoroberilat. Sulfatul de radiu este sulfatul cel mai insolubil dintre sulfații cunoscuți (Kirby, H. W., 1964).

1.4. - Izotopii radiului

Radiul are 25 izotopi cunoscuți, dintre care patru se găsesc în natură, izotopul Ra-226 fiind cel mai frecvent întâlnit. Radiul nu are izotopi stabili, toți prezentând fenomenul de dezintegrare radioactivă. Izotopii Ra-223, Ra-224, Ra-226 și Ra-228 sunt generați în mod natural ca urmare a dezintegrării uraniului (U-238) sau toriului (Th-232). Toți izotopii radiului sunt extrem de radioactivi, izotopul cel mai stabil fiind radiu-226, care are timpul de înjumătățire cel mai mare, de 1600 ani, și se dezintegrează în radon, care este un gaz natural; următorul este Ra=228, un produs al dezintegrării Th-232, cu un timp de înjumătățire de 5,75 ani (Stwertka, A., 1998).

Dintre acești patru radioizotopi ai radiului aflați în natură, abundența cea mai mare o au radioizotopii Ra-226 și Ra-228, care au și timpii de înjumătățire cei mai mari, 1600 ani, respectiv, 5,75 ani (Tabelul 1.1).

Tabelul 1.1: Izotopii naturali ai Radiului

IZOTOPUL	TIMP DE ÎNJUMĂTĂȚIRE	MODUL DE DEZINTEGRARE	SERIA RADIOACTIVĂ	NUCLIDUL PĂRINTE	NUCLIDUL FIICĂ
Ra-228	5,75 ani	Beta	Th-232	Th-232	Ac-228
Ra-226	1600 ani	Alfa, gamma	U-238	Th-230	Rn-222
Ra-224	3,66 zile	Alfa, gamma	Th-232	Th-228	Rn-220
Ra-223	11,44 zile	Alfa, gamma	U-235	Fr-223	Rn-219

Din punct de vedere al sănătății organismului uman, impactul cel mai important îl au tot acești doi radioizotopi ai radiului, care au radiotoxicitatea cea mai mare, și care odată intrați în organism, au tendința de a se acumula în sistemul osos. Comportarea radiului în interiorul organismului uman este similară cu cea a calciului.

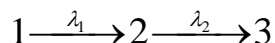
Până în prezent, 34 de izotopi ai radiului au fost sintetizați, variind de la un număr de masă de 202 la 234. S-au raportat cel puțin 12 izomeri nucleari; cel mai stabil dintre ei este radium - 205m, cu un timp de înjumătățire de 180 ms.

2. – CARACTERISTICILE SERIILOR RADIOACTIVE

Deși există elemente radioactive naturale dintre cele mai diferite, cele mai multe au fost observate ca provenind din elementele grele U și Th care, de altfel, nu au izotopi stabili. Toate elementele radioactive cuprinse între Bi-83 (ultimul element din tabelul lui Mendeleev care mai are izotopi stabili) și U-92 se grupează în trei familii radioactive numite serii naturale radioactive.

Într-o serie radioactivă, dintr-un nuclid părinte, numit și elementul generator, rezultă prin dezintegrare un alt nuclid, numit “nuclid fiică” sau “element derivat”, care la rândul lui este el însuși radioactiv, devenind nuclid părinte sau element generator pentru un alt nuclid, ș.a.m.d.

Acest lucru poate fi reprezentat prin relația



unde λ_1 și λ_2 sunt constantele de dezintegrare pentru cei doi nuclizi “părinte”.

Toate cele trei serii naturale prezente în scoarța terestră au ca și caracteristici comune faptul că încep cu câte un cap de serie care are un timp de înjumătățire foarte mare, fiind contemporani cu formarea Pământului ($T_{1/2}=4,468 \times 10^9$ ani pentru U-238, $T_{1/2}=1,4 \times 10^{10}$ ani pentru Th-232 și $T_{1/2}=7,0 \times 10^8$ ani pentru U-235), și faptul că se termină cu un izotop al Plumbului (Pb-82) care este unul dintre cele mai stabile elemente din sistemul periodic.

În tabelul 2.1. sunt prezentați capii de serie împreună cu nucleul stabil rezultat, precum și timpul de înjumătățire al capului de serie:

Tabelul 2.1 Caracteristici principale ale seriilor radioactive

Numele Seriei	Tipul	Nucleul final	Capul seriei	$T_{1/2}$ (ani)
Thoriul	4n	Pb-208	Th-232	$1,41 \times 10^{10}$
Uraniul	4n+2	Pb-206	U-238	$4,47 \times 10^9$
Actiniul	4n+3	Pb-207	U-235	$7,04 \times 10^8$
Neptuniul	4n+1	Bi-209	Np-237	$2,14 \times 10^6$

Se observă că pe ultima linie a acestui tabel a fost introdusă și seria de tipul 4n+1 care, din cauza timpului de înjumătățire mic (2,14 milioane de ani) nu se mai găsește în natură. Întreaga serie a Neptuniului poate fi însă produsă artificial (Lederer, M. C., 1978).

Fiecare serie radioactivă are pe lângă capul de serie și elementul stabil de final și un element radioactiv gazos (emanație). Astfel pentru seria Uraniului ($^{238}_{92}\text{U}$) elementul gazos este radonul Rn-222, pentru seria Thoriului ($^{232}_{90}\text{Th}$) elementul gazos este thoronul Rn-220, iar pentru seria Actiniului ($^{235}_{92}\text{U}$) elementul gazos este actinul Rn-223.

O altă caracteristică a seriilor radioactive este aceea că radionuclizii componenți se află în echilibru secular. În această situație, numărul nucleelor tuturor descendenților scade similar cu cel al capului de serie, iar activitatea corespunzătoare fiecărui nuclid este aceeași, egală cu cea a capului de serie. Această proprietate a seriilor radioactive este folosită în practică pentru estimarea concentrațiilor radionuclizilor din seria respectivă. Dacă se presupune existența echilibrului secular, ajunge să determinăm activitatea specifică doar pentru un singur element al seriei, activitatea acestuia fiind egală cu a oricărui element al seriei.

Nucleele din aceste serii se obțin din capul de serie printr-un șir de dezintegrări alfa și beta (+ sau -). Din legile de deplasare știm că numărul de masă A scade cu 4 la o dezintegrare alfa și rămâne neschimbat la o dezintegrare beta. Rezultă că diferența dintre numerele de masă a două nuclee din aceeași serie diferă printr-un multiplu de 4. Se pot astfel imagina patru serii radioactive care pleacă din aceeași

zonă a nucleelor aproape stabile cu masa peste 230; acestea vor fi caracterizate de numere de masă de forma $(4n+0)$, $(4n+1)$, $(4n+2)$ și $(4n+3)$, unde n este un număr natural.

În fiecare serie radioactivă există ramificații cauzate de competiția dintre dezintegrarea α și dezintegrarea β . În seriile pare (de forma $4n$ și $4n+2$) ramificația principală este dată de secvența $\alpha - \beta - \beta - \alpha$, pe când în seriile impare (de forma $4n+1$, $4n+3$) ramura principală este dată de secvența de dezintegrare $\alpha - \beta - \alpha - \beta$. Aceste ramificații principale au abundența relativă cea mai mare.

3 – DEZECHILIBRELE SERIILOR RADIOACTIVE NATURALE

3.1 – Mecanisme de generare a dezechilibrului radioactiv

Dezechilibrul radioactiv apare atunci când un produs de dezintegrare este mult mai mobil decât altul. Acest dezechilibru poate fi observat în special la granița dintre două medii, cum ar fi granița lichid/solid, gaz/solid și solid/solid. Mobilitatea diferită a radionuclizilor induce un transport al acestora de la locul de formare, transport care presupune existența unui fluid, fie apa fie aerul. În ambele cazuri radionuclidul poate exista fie în soluție, fie asociat cu particulele solide. Dealtfel, soluțiile și precipitatele sunt de departe cele mai importante în apariția dezechilibrului radioactiv, iar cele mai multe exemple de dezechilibre radioactive observate în natură își au originea în hidrosferă. De o importanță deosebită este apa subterană și mediile acvifere unde apa și mineralele sunt intim amestecate.

Dezechilibrul radioactiv este indus de o serie de mecanisme care sunt specifice dezintegrării radioactive, dar și de o serie de procese de natură fizică sau chimică specifice agentului de transport al radionuclizilor (apa sau aerul), dar și radionuclidului însuși.

3.1.1 – *Reculul de dezintegrare*

Reculul este procesul prin care un radionuclid fiică poate fi fizic scos din locul radionuclidului părinte prin procesul de dezintegrare. Acest lucru poate duce la un transfer direct al radionuclidului fiică de pe suprafața mineralului în soluție sau transferul radionuclidului fiică într-un alt loc din mineral. Acest fapt care poate provoca pierderea ulterioară a radionuclidului fiică în soluție deoarece matricea este acum deteriorată și astfel radionuclidul fiică poate fi mai ușor antrenat de pe minerale.

În sistemele geochimice, deplasarea de recul poate fi un proces semnificativ în măsurarea dezechilibrului acolo unde există elemente ale stărilor de agregare de dimensiuni mici, cum ar fi microcristalele provenite din roci vulcanice aflate în solurile argiloase, în precipitatele diseminate în acvifer, sau unde gradientii de concentrație sunt mari între două faze adiacente, cum ar fi grăunțele mineral radioactiv în contact cu apa subterană.

3.1.2 – *Transformarea chimică*

În cadrul *transformării chimice* procesul de dezintegrare poate produce un radionuclid fiică a cărei caracteristici geochimice diferă semnificativ față de cele ale radionuclidului mamă. Un exemplu foarte bun este Ra-226 și radionuclidul fiică Rn-222, dar și un radionuclidul de tip ”nepot”. În apele subterane bogate în sulfat, de exemplu, Ra-226 poate fi prezent ca $\text{Ra}_{226}\text{SO}_4$ și astfel poate fi coprecipitat în gips (ca $\text{CaRa}_{226}\text{SO}_4$) sau barită (sare de bariu $\text{BaRa}_{226}\text{SO}_4$) (Alexander, W. R., 2003). Cu toate acestea, după dezintegrare, radionuclidul fiică Rn-222, în formă gazoasă, difuzează de obicei din structura de minerale, caz în care poate fi transportat în apele subterane unde se dezintegrează printr-o serie de radionuclizi fiică dând naștere la Pb-210 care este relativ insolubil.

3.1.3 - *Advecția*

Advecția este procesul prin care radionuclizi, care sunt asociați, de exemplu, cu specii dizolvate sau coloizi, sunt transportați de mișcarea în masă a apelor subterane și cauzează dezechilibrul radioactiv prin transportarea radionuclizilor departe de locul în care au fost eliberați din particulele de material. Gradienți de presiune care guvernează fluxul de apă subterană pot apărea din variațiile presiunii hidraulice (ca urmare a variațiilor pe înălțime a masei de apă, de exemplu), și din variațiile în densitatea asociate cu salinitatea și contrastele de temperatură.

3.1.4 - *Dispersia*

Soluțiile au tendința de a ocupa întreaga cantitate de apă printr-o mișcare în toate direcțiile. Acest fenomen se numește *dispersie hidrodinamică*. Dispersia cauzează o diluare a soluției și a conținutului radioactiv al acesteia datorită variației spațiale a vitezei de curgere a apei subterane și a amestecării mecanice din timpul advecției fluidului.

Dispersia poate determina unii radionuclizi (în stare diluată) să se deplaseze mai repede decât viteza medie de curgere a apei subterane. Acest lucru poate fi semnificativ pentru radionuclizii cu un timp de înjumătățire relativ mic: dacă unii radionuclizi sosesc relativ repede într-un anumit mediu, datorită dispersiei, ei vor determina o radioactivitate mai mare în mediul respectiv și vor induce un dezechilibru radioactiv mai pronunțat în mediul din care au plecat.

Dispersia este cel mai important mecanism responsabil de procesul de diluție din apa subterană, dar este, în general, puțin important în apa de suprafață și în aer.

3.1.5 - *Difuzia*

Difuzia este procesul prin care radionuclizi migrează la gradienti mici de potențial chimic. Difuzia determină o răspândire a substanțelor dizolvate transportate sau coloidale. Rata de difuzie este determinată de mărimea gradientului de concentrație, și, de asemenea, de coeficientul de difuzie al fiecărei soluții. Coeficientul de difuzie este el însuși o funcție care depinde de proprietățile chimice

intrinseci ale speciei respective, dar și de proprietățile rocilor, cum ar fi sinuozitatea spațiilor porilor, proprietățile apelor subterane și, în special, temperatura lor, și proprietățile de speciilor de difuzie, cum ar fi sarcina și mărimea lor.

3.1.6 - *Procese fizice cuplate*

În plus față de procesele directe de advecție, dispersie și difuzie, o serie *procese cuplate*, care includ osmoza electrică, chimică și termică, difuzia termică, hiperfiltrarea și electroforeza, pot transporta apa din pori și radionuclizii din soluții ca reacție la gradientii de temperatură, presiune, de concentrație a soluției și de potențial electric (Alexander, R., 2003). Deși astfel de cuplări sunt, în general, neglijabile pentru majoritatea aplicațiilor practice, unele dintre aceste procese, inclusiv osmoza chimică și hiperfiltrarea, pot fi semnificative în sedimentele argiloase, în cazul în care straturile de difuzie dublu suprapuse ale argilei acționează ca o membrană semipermeabilă.

3.1.7 - *Solubilizarea selectivă*

Unul dintre cele mai comune procese care induc un dezechilibru radioactiv este *solubilizarea selectivă* de către apa subterană, prin dizolvare, a unor minerale solide. Unele dintre elementele seriei uraniului sunt mult mai solubile decât celelalte, în aceleași condiții precizate de potențial de oxidare, pH, etc. Rezultatul este că în hidrosferă este un exces de elemente aparținând seriilor radioactive, iar în solide un deficit de asemenea elemente. Elementele dizolvate în apă produc prin dezintegrare alte elemente ficiă care pot fi mult mai puțin solubile decât elementele din care provin.

3.1.8 – *Absorbția*

Absorbția înglobează toate interacțiile soluție – rocă, interacții care cauzează o migrare încetă a radionuclizilor prin apa subterană. Capacitatea de absorbție a rocilor depinde atât de proprietățile chimice ale apei subterane, cât și de cele ale rocilor. Întrucât unele reacții chimice sunt relativ încete, absorbția poate fi descrisă și ca o funcție de timp.

Tendența radionuclizilor dizolvați în apa subterană de a fi absorbiți de către faza solidă a acviferului, poate fi caracterizată de o mărime stabilită empiric, numită coeficient de distribuție K_d și definită ca raportul dintre concentrația de izotopi adsorbiți și cei dizolvați. Această mărime, coeficientul de distribuție, este cea mai simplă cale de a exprima fenomenul de absorbție al radionuclizilor din apa subterană.

3.1.9 - *Schimbul de ioni*

Schimbul de ioni este unul dintre posibilele procese de absorbție, cu rol important pentru radionuclizii cationici. Cel mai important mecanism de încetinire a transportului radionuclizilor, în sistemele de apă subterană este schimbul de ioni și precipitarea. Schimbul de ioni se aplică în primul rând

la cationi, cu toate că și la anioni este posibil ca acesta să devină un proces de încetinire a transportului și deci un proces de influențare a dezechilibrului radioactiv.

Sarcinile ionice de pe suprafața exterioară a mineralelor provin din substituirile cationice din rețeaua cristalină și din disocierea ionică de suprafață. Ionii din stratul exterior pot fi negativi sau pozitivi, în funcție de pH – ul mediului învecinat. La un pH scăzut, vor prevala ionii pozitivi, iar la un pH neutru sau mare, vor prevala ionii negativi (Freeze, R.A., 1979). Cele mai multe sisteme de ape subterane au un pH neutru, cu tendință spre creștere. Ca urmare ionii din stratul exterior vor fi predominant negativi (cationi).

3.1.10 - *Precipitarea*

Schimbările de temperatură, de pH și de alți constituienți chimici ai apei subterane, vor determina precipitarea (separarea) radionuclizilor dizolvați în apa subterană. Solubilitatea multor radionuclizi variază direct cu temperatura, iar nivelul de aciditate al apei subterane poate fi deasemenea afectat de solubilitate (Sposito, G., 1981). Spre deosebire de formarea de complexe chimice, care este întotdeauna un proces de echilibru, procesul de precipitare nu este un proces de echilibru sau de echilibru metastabil.

Coprecipitarea se referă la un grup de procese cu ajutorul cărora se precipită în același timp mai mulți constituienți dizolvați în apa subterană.

3.1.11 - *Formarea coloizilor naturali*

Particulele coloidale, având un diametru de până la 0,5 μm, rămân suspendate în soluție o lungă perioadă de timp și pot migra odată cu apa subterană. Particulele ce conțin radionuclizi se pot forma prin absorbția radionuclizilor dizolvați în apă pe particulele neradioactive. Pentru a estima cantitatea de radionuclizi ce poate fi transportată de către suspensiile coloidale, trebuie ținut cont de mărimea particulelor coloidale, de rata de absorbție a radionuclizilor pe aceste particule coloidale, de stabilitatea acestor coloizi, precum și de gradul de filtrare sau de absorbție de particule de către structura de roci prin care trece apa subterană.

Radiocoloizii sunt creditați ca având un rol semnificativ în transportul radionuclizilor prin diferite medii acvifere și deci în inducerea unui dezechilibru radioactiv în mediile respective (Avogadro, A., 1982).

3.1.12 - *Biofixația*

Biofixația este un mecanism care afectează transportul radionuclizilor datorită fixării microbiale (West, J., M., 1984). Radionuclizii pot fi imobilizați și/sau deplasați de către microorganismele aflate în mediu. Imobilizarea poate avea loc când radionuclizii sunt încorporați în structura celulelor

microorganismelor sau plantelor, care sunt relativ staționare. Deasemenea radionuclizii pot fi transportați prin formarea de biocoloizi cu bacterii, spori și viruși.

3.1.13 - *Interacțiile radionuclizilor cu materia organică naturală*

Materia organică poate juca, în unele cazuri, un rol semnificativ, în inducerea unui dezechilibru radioactiv al radionuclizilor prezenți în mediile acvifere (Leventhal, J., S., 1979). Interacțiile radionuclizilor cu materia organică influențează transportul acestora prin:

- Mobilizare – Descompunerea materiei organice determină o creștere a presiunii CO₂ în apa subterană și în sol și mobilizează anumiți radionuclizi, de exemplu uraniul.
- Transport – Uraniul poate fi transportat ca anion bicarbonat sau ca un complex organic solubil în apa subterană.
- Concentrare – Acidul humic poate concentra uraniul aflat în apa subterană. El poate precipita în apă când aceasta devine mai acidă. Factorul de concentrare poate crește de până la 10 000 de ori dacă apa subterană conține materie organică.

3.1.14 - *Excluderea anionică*

Sarcina negativă prezentă pe mai multe suprafețe minerale poate respinge apropierea ionilor de suprafețele respective. Această excludere a ionilor poate limita difuzia acestora în matricea mineralului, permițând astfel anionilor să se deplaseze cu o viteză mai mare decât deplasarea apei prin centrul fracturilor matricei mineralelor sau prin spațiul porilor intergranulari, departe de suprafețele cu sarcină negativă. Același fenomen poate restricționa intrarea anionilor în porii și mai mici decât cei intergranulari. Acest proces este important pentru transportul radionuclizilor, deoarece radiocoloizii încărcăți negativ s-ar putea mișca mai repede decât viteza medie de deplasare a apelor subterane.

3.1.15 - *Formarea de complexe organice*

Coloizii organici naturali pot acționa ca un absorbant pentru radionuclizi în procesele de absorbție/desorbție și de schimb cationic. Datorită existenței unei suprafețe exterioare mari per unitatea de masă și asocierii suprafețelor anionice cu materia coloidală organică, radionuclizii au un potențial ridicat pentru a fi absorbiți. Dacă absorția are loc pe materia coloidală mobilă, atunci radionuclizii vor fi transportați odată cu aceasta.

Mărimea complexelor organice formate de radionuclizi cu materia organică crește cu creșterea pH-ului și cu concentrația de substanțe humice.

4 – GEOCHIMIA RADIULUI ÎN APE ȘI SOLURI

Radiul are patru izotopi naturali: Ra-223, Ra-224, Ra-226 și Ra-228. Dintre aceștia, cele mai multe informații privind comportamentul lor în diferiți factori de mediu sunt disponibile pentru izotopii Ra-226 și Ra-228. Cei mai abundenți izotopi naturali ai radiului sunt Ra-226 și Ra-228, având timpii înjumătățire de 1 600 ani, respectiv, 5,75 ani.

În apele subterane mai puțin saline, raportul abundenței Ra-226/Ra-228 variază într-o plajă de valori foarte largă. Astfel au fost identificate valori ale acestui raport cuprinse între 0,07 și 41. În apele subterane saline raportul abundenței Ra-226/Ra-228 variază mult mai puțin, având valorile cuprinse între 0,44 și 4 (Vesterbacka, P., 2005).

Ra-226, nuclid urmaș al Th-230, se găsește în apele naturale, în general, în exces față de nuclidul părinte datorită solubilității mai ridicate a radiului în comparație cu cea a thoriului și difuziei din sedimente în coloana de apă situată deasupra acestora. El este colectat din apă în special de către impuritățile pe bază de siliciu, dar este redizolvat în adâncime.

În apele dulci, radiul se găsește în concentrațiile cele mai mari în regiunile calcaroase, unde este mai solubil.

În soluri și sedimente, Ra-226 se găsește, în general, în exces față de Th-230 și mult mai în exces decât U-238, datorită faptului că amândoi sunt depozitați prin schimb de ioni pe argile și substanțe organice din apele pătrunse în sol, sau prin extragere preferențială a U-238 din sol sau roci precursorare.

Izotopul Ra-228 (provenit din Th-232), se găsește deasemenea în exces față de nuclidul părinte în apele naturale. Și în acest caz excesul se datorează în principal difuziei din sedimente.

Concentrația radiului din apa subterană depinde în primul rând de concentrația acestuia din straturile de roci străbătute de apa subterană, precum și de o serie de mecanisme care afectează fenomenul de transport prin apă al radiului (absorbția - desorbția, precipitarea – disoluția, formarea de complexe chimice). Aceste procese sunt asociate cu compoziția chimică a apei subterane.

Radiul dizolvat ca ion de rادیu dublu ionizat, poate fi absorbit de către particulele de sol prin schimb de ioni. Mărimea acestei interacții, pentru o plajă variată de condiții chimice ale apei și de proprietăți ale solului, poate fi cuantificată cu ajutorul coeficientului de distribuție K_d , definit ca raportul dintre concentrația de izotopi de rادیu absorbiți pe particulele de sol și concentrația izotopilor de rادیu dizolvați în apă (Smith, B., 2006):

$$K_d \left(\frac{l}{kg} \right) = \frac{C_a}{C_d}$$

în care C_a – concentrația de izotopi de rادیu absorbiți (Bq/kg)

C_d – concentrația de izotopi de rادیu dizolvați în apă (Bq/l)

Un coeficient de distribuție K_d mare înseamnă mai mulți radioizotopi absorbiți pe particulele de solid și mai puțini în apă.

Radiul este cunoscut ca fiind ușor absorbit de către argile și mineralele oxidate prezente în sol, în special în condițiile unei ape cu proprietăți neutre și alcaline. Absorbția radiului este cea mai puternică dintre toate metalele alcalino – pământoase.

Nivelul pH-ului unui sistem apă – sol poate avea un puternic efect asupra absorbției speciilor cationice așa cum este radiul. Când un ion este absorbit pe particula de sol, el este eliberat în mod obișnuit, ca un ion de hidrogen (H^+). Această eliberare este favorizată de condițiile alcaline ale sistemului și este inhibată de către condițiile acide a acestuia. Astfel, radiul va deveni mult mai mobil în solurile și apele acide. Acest efect devine mult mai puternic când scăderea pH-ului solului sau apei are loc în prezența acizilor organici.

Radiul este din punct de vedere chimic, similar cu calciul, și este absorbit din sol de către plante, ajungând la om prin intermediul alimentelor. Cantitatea de calciu din sol influențează rata de absorbție a radiului de către plante. O parte din radiul ingerat este transferat la nivelul intestinului mic către organism și este fixat în oase. Sistemul osos înglobează între 70 – 95 % din radiul total conținut de întregul organism.

5 – MIGRAREA RADIULUI ÎN APELE SUBTERANE

5.1 – Căile de migrare ale radiului în hidrosfera terestră

Radiul în apele subterane poate să apară din surse naturale, ca rezultat a interacției apelor subterane cu diferitele materiale naturale care conțin radiu, cum ar fi rocile, solul, minereurile și alte materii prime. Procesul de concentrare a radiului și a nuclizilor săi părinți în apa subterană este afectat de disponibilitatea și solubilitatea nuclizilor din roci care pătrund în apele subterane, precum și de permeabilitatea rocilor, prezența materialelor cu caracter ionic, aciditatea mediu, etc. Toți acești parametri variază foarte mult și pot explica și variația concentrațiilor de radiu din apele subterane.

Radiul dar și alți radionuclizi naturali pot fi, de asemenea, în mod indirect eliberați în apele subterane prin exploatarea minereurilor radioactive (de exemplu, U, Th) care sunt parte din ciclul de combustibil nuclear. Acest lucru este valabil și pentru exploatarea și prelucrarea altor minerale convenționale de importanță comercială, cum ar fi mineralele fosfatice, cuprul, aurul, lignitul, cărbunele și a altor astfel de minereuri - datorită prezenței uraniului și a produșilor săi de dezintegrare cu un timp de înjumătățire mare.

Izvoarele geotermale și producția de energie geotermală sunt o altă sursă de radiu pentru

apele subterane. Radium este ușor solubil și, prin urmare, poate să pătrundă ușor în apele subterane și poate fi co-precipitat cu săruri de Ba și Ca iar apoi depus pe suprafețele interioare ale echipamentelor de foraj și de producție, la fel ca în cazul producției de petrol și gaze naturale. Nămolurile se formează prin precipitare și sedimentare, iar dispunerea lor cât și a depunerilor în diferite facilități de depozitare a deșeurilor are pe termen lung un potențial mare pentru transportul radionuclizilor prin apele subterane, în cazul în care nu există bariere corespunzătoare.

O situație relativ recentă care naște îngrijorare este utilizarea de apă amestecată cu nisip și substanțe chimice, la presiuni mari, pentru a fractura formațiuni de rocă și a elibera gazul natural, proces cunoscut sub numele de fracturare hidraulică. O mare parte a apei injectate poate reapare la suprafață în primele săptămâni ale procesului. Această apă poate să conțină activități mari de radium, de până la 620 Bq/l pentru Ra-226 și 95 Bq/l pentru Ra-228 (Rowan, E.L., 2011).

Apele acide de mină sau apele acide în general, constituie o altă sursă de contaminare cu radium, datorită solubilității mai mari a radionuclizilor, la valori scăzute ale pH-ului. Astfel s-au raportat concentrații crescute de radionuclizi apărute frecvent în astfel de ape.

Principalele căi de migrare ale radiului în hidrosfera terestră sunt prezentate în Fig.5.1.

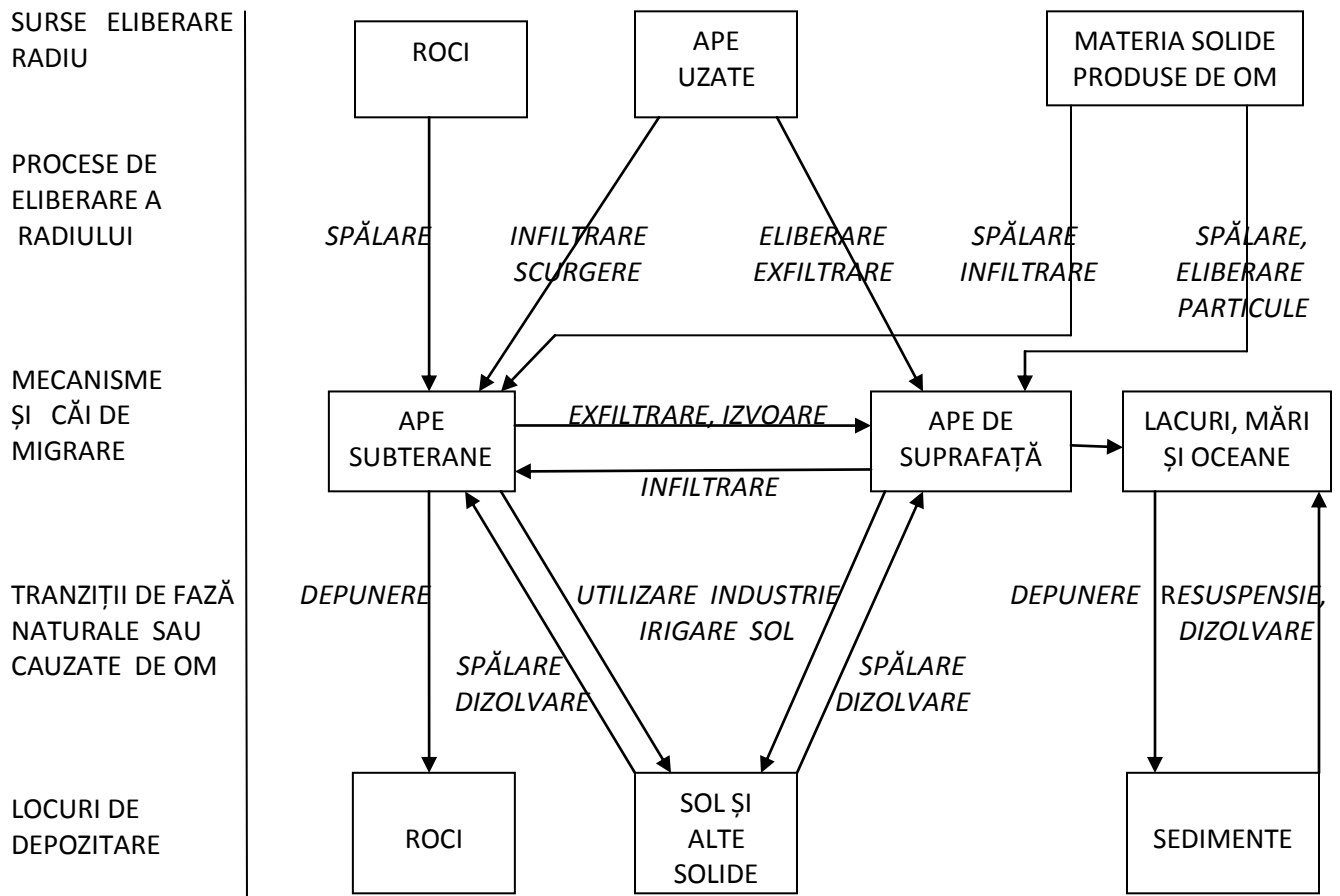


Fig. 5.1. - Căi de migrare ale radiului în hidrosfera terestră

Aceste căi de migrare reprezintă un complex de factori, în care există un număr semnificativ de combinații posibile.

Radiu eliberat prin aceste procese contaminează apele subterane și de suprafață, caz în care acesta poate suferi diverse transformări, poate fi fixat pe acvifer, depozitat în sedimente sau transportat până în mare. Migrarea radiului presupune o combinație de procese naturale care nu sunt, totuși, puternic influențat de om. Transportul prin intermediul apelor de suprafață este sensibil la schimbările induse de contaminarea industrială sau municipală a acestor ape și prin utilizarea lor în scopuri tehnologice sau de irigare.

5.2 - Eliberarea radiului în apele subterane

Radiu poate intra în apa subterană pe mai multe căi cum ar fi dezintegrarea izotopilor părinte dizolvați în apă, reculul dezintegrărilor alfa a izotopilor părinte din minerale, desorbția de pe suprafețele acvifere, dizolvarea materialelor solide, schimb de ioni și leșierea din structurile cristaline ca urmare a deteriorării acestora în urma unei dezintegrări. (Dickson, B.L., 1990).

Fărămițarea mărunță a mineralelor care conțin radiu poate oferi o continuă aprovizionare subterană cu radiu de-a lungul unui acvifer. Mineralele primare care conțin U și Th au izotopii de radiu în echilibru secular cu părinții seriilor de dezintegrare, la fel ca și alte minerale cu un timp de viață suficient de mare, mai mare de 10^5 ani. În acest caz, nuclizii de radiu vor avea o rată de intrare a activității în apele subterane egală cu rata activității capilor de serie de dezintegrare, de exemplu $U-238/Ra-226 = 1$. Mineralele având un timp de viață mai mic, care sunt bogate în Th-232 și, de asemenea, încorporează nuclizi ai Th-230 din seria U-238, vor avea izotopii de Ra-224 și Ra-228 aproape la echilibru secular cu Th-232, dar conținutul de Ra-226 va fi mult mai mic. Astfel, izotopi de radiu din diferitele serii de dezintegrare pot fi eliberați în apele subterane cu rate diferite, în funcție de rata de eliberare în aceeași apă a capilor de serie. În schimb, nuclizi care sunt eliberați în apele subterane cu aceeași rată, vor avea rate diferite de eliminare din apele respective în funcție de specificitatea comportamentului fiecăruia în apele subterane (Carvalho, F. 2014).

Aportul de radiu pentru apa subterană ca urmare a dezintegrării nuclizilor părinte dizolvați în apă este, în general, neglijabil deoarece izotopii toriului sunt aproape insolubili în apa subterană (Langmuir, D., 1980).

Însă aportul de radiu în apa subterană provenit din dezintegrarea toriului absorbit pe suprafețele din acvifer poate fi semnificativ (Davidson, M.R., 1986).

Intrarea radiului în apa din porii mineralelor, prin reculul dezintegrărilor alfa ale nuclizilor părinte, depinde de activitatea și localizarea acestora relativ la interfața solid - fluid. Mărimea unui nucleu

de recul este de ordinul a 0,02 - 0,05 μm în cele mai multe structuri minerale (Fleischer, R.L., 1975), astfel că atomii de radium pot fi scoși din solide în fluidul din pori dacă atomii toriului, elementul părinte, se află la o distanță de 0,02 - 0,05 μm față de interfața mineral-fluid. În plus, daunele cauzate de energia recul în structura de matrice a mineralului ar putea spori prin leșiere aportul de radium solid din apa subterană.

Prezența unor niveluri ridicate de radium în apele subterane, presupune existența unei surse de radium (de exemplu, U, Th) și mecanisme care să limiteze solubilitatea acestuia, care nu trebuie să fie semnificativă. Uranium și Torium pot fi prezenți în cadrul structurilor minerale sau absorbiți pe suprafețele minerale. Dezintegrarea uraniului propulsează nucleii de torium în soluție. Acesta poate, la rândul lui, să elibereze radium direct în apa subterană.

Torium este foarte insolubil, și se absoarbe puternic pe suprafețele minerale încărcate negativ, cum ar cele ale minerale silicate (Langmuir, D., 1980). Dezintegrarea toriului prezent pe suprafețele minerale poate genera cantități semnificative de radium în soluție. Reacțiile de dezintegrare au tendința de a slăbi legăturile chimice care mențin nucleii în matricea, crescând astfel potențialul de percolare în soluție (Fleischer, R.L., 1980).

5.3 - Eliberarea radiului în apele de drenare a minelor

Apele de mină generate în galeriile de mină și eliberate în apele de suprafață conțin diferiți radionuclizi, printre care și radium, datorită interacțiunii apelor respective cu rocile și solul pe care îl străbat. Compoziția chimică și radiologică a apelor de mină variază în funcție de locație și este dependentă de geochimia minereului și a zonei înconjurătoare.

Compoziția și caracteristicile chimice ale apelor de drenaj sunt variabile și depind de mineralul extras prin minerit, de mediul geologic și hidrologic, de metodele și etapele activităților miniere.

Radium sub formă de particule din apele miniere reprezintă, în principal, radium legat de particulele în suspensie sau radium adsorbit pe rocile dispersate. S-a găsit o bună corelație între conținutul de particule de radium și cel de solide în suspensie în apele miniere provenite de la o mină subterană (Sebesta, F., 1981).

Activitatea umană de extragere și de procesare a diferitelor minerale poate provoca, de asemenea, un transfer al radiului din apele subterane în cele de suprafață și apoi în sedimente. Cantități mari de Ra-226 sunt eliberate în mediu odată cu apele uzate din minele de cărbune. Aceste ape uzate conținând radium și bariu sub formă de Ra^{2+} și Ba^{2+} , amestecate cu ape naturale care la rândul lor conțin SO_4^{2-} , conduc la co-precipitarea Ra și Ba, care se vor regăsi în diferite depuneri și sedimente. Cantități

mari de astfel de sedimente s-au observat în unele mine, pe canalele de colectare a acestor ape și la baza iazurilor de decantare.

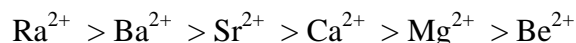
5.4 - Factori care influențează migrarea radiului în apele subterane

5.4.1 - Procesele de schimb de ioni

Procesele de schimb de ioni și de adsorbție sunt deosebit de importante în determinarea vitezei de transport a radiului în orice sistem de tipul apă subterană-sol. Echilibrul de schimb cationic este dominat de:

- (a) interacțiunile de natură coulombiană dintre cationi (în diferite stadii de hidratare) și grupurile fixe ale materialului schimbător;
- (b) efecte de hidratare ionică cauzate de interacțiuni ion-dipol cu molecule de apă (Eisenmann, G., 1962).

Când efectele de hidratare ionice predomină, ionii cu rază mică de hidratare tind să deplaseze ionii cu rază mare de hidratare, iar afinitatea seriei de adsorbție (sau de schimb de ioni), urmează ordinea:



deoarece Ra^{2+} este cel mai mic ion hidratat (Essington, M.E., 2003).

5.4.2 - Precipitarea pe barită

Radiul poate fi precipitat în soluție de mineralele de Ca și Ba. Bariul este elementul cel mai important care controlează nivelul concentrației de radiu din apele subterane. În prezența ionilor de sulfat reacția de precipitare este dată de relația



Cel mai comun mineral care precipită din apele subterane și încorporează radiul este barita, BaSO_4 (Langmuir, D., 1985), Aceasta controlează astfel și nivelul concentrației bariului din apele subterane. Deși precipitarea pe barită a radiului determină o îndepărtare a acestuia din soluție, dizolvarea ulterioară a baritei, ca urmare a schimbării condițiilor geochemice, poate să devină o sursă de radiu în apa subterană. Și precipitarea pe gips poate elimina, deasemenea, radiul din soluție.

5.4.3 - Adsorbția

Absorbția exercită un control puternic asupra radiului diluat din apele subterane, în funcție de tipul substanței, compoziția soluției și temperatura acesteia. Potențialul de desorbție al Ra-226 de pe suprafețe depinde de tăria ionică a apei, crescând odată cu creșterea tăriei ionice. Astfel, concentrațiile mai mari de Ra-226 se găsesc în general în soluțiile sărate decât în apa diluată.

Cele mai bune absorbții ale radiului sunt, în general, pe oxihidroxidul de Fe și Mn și argile (Vengosh, A., 2009).

Adsorbția și desorbția se produc foarte rapid, în intervale de timp de la ordinul secundelor până la al orelor (Langmuir, D., 1985; Gonnee, M.E., 2008).

5.4.4 - Transportul coloidal și transportul de particule minerale

Coloizii prezenți în apele subterane absorb diferiții radionuclizi prezenți și cresc astfel viteza de migrare a acestora prin apă. Compozițiile coloizilor variază extrem de mult putând include pe lângă argilă și constituenții anorganici, cum ar fi oxihidroxidul de Fe și Mn, și coloizi organici și microorganisme. Coloizii au de obicei suprafețe mari pentru formarea de complecși chimici și pentru reacțiile schimbătoare de ioni, și transportă în mod eficient o mare varietate de elemente constitutive.

Radiul poate fi ușor atașat la coloizi datorită afinității sale ridicate la suprafețele, astfel că atât coloizii dar și particulele de argilă și cele de hidroxizi de fier pot avea un rol în transportul radiului (Short, S.A., 1988).

5.4.5 - Mediile redox și pH-ul apei subterane

Radiu este prezent într-o singură stare de oxidare, în calitate de Ra^{2+} , și deci nu este afectat în mod direct de schimbările mediilor de tip redox din acvifer. Cu toate acestea, alte specii de minerale care au un impact asupra comportamentului Ra pot fi afectate. În condiții de reducere, ionii sulfat pot fi reduși, astfel că saturația în barită nu este atinsă.

Pentru unele ape subterane din Brazilia, cu valori ale pH-ului foarte mici, s-au determinat concentrații mari de Ra-226 și Ra-228 (Almeida, R.M.R., 2004). Acest lucru a fost din cauză că a scăzut absorbția pe suprafețele oxihidroxidului de Fe, care are o sarcină pozitivă la un nivel de pH scăzut. În condiții anoxice, compușii de Fe și Mn pot fi dizolvați, și astfel nu mai sunt disponibili pentru absorbția radiului.

5.4.6 - Gradul de salinitate al apei subterane

Comportamentul radiului în apele saline a fost, în general, explicat prin procesele de absorbție pe mineralele prezente în apa subterană și este influențat de:

- Concurența pe suprafețele de absorbție a altor cationi, mai abundenți;
- Dizolvarea constituenților pe bază de Fe și Mn din apele saline anoxice, scăzând astfel disponibilitatea suprafețelor de absorbție;
- Creșterea suprafețelor mineralelor ca urmare a scăderii pH-ului;
- Creșterile stabilități complecșilor anorganici cum sunt clorurile;

- Solubilitatea crescută a mineralelor de tip sulfat care conduce la o creștere a nivelului radiului, dar și la o limitare a eliberării sale în apă ca urmare a precipitării sulfatilor respectivi.;
- Prezența complexelor organice dizolvate (Carvalho, F., 2014).

6 - DETERMINĂRI DE RADIU ÎN APELE SUBTERANE MINIERE DIN ROMÂNIA

Activitățile de exploatare minieră, indiferent de materia primă extrasă din scoarța terestră (minereu de fier, cărbune, minereu neferos, uraniu, etc) au drept rezultat aducerea la suprafață a unor mari cantități de steril. Atât materia primă respectivă, cât și sterilul rezultat pot avea efecte puternice de afectare a mediului ambiant terestru. Chiar dacă activitatea de exploatare minieră propri-zisă a fost închisă, materialele aduse la suprafață precum și cele care încă ajung la suprafața terestră după oprirea activității miniere (apele de mină, în special), pot influența și afecta în continuare mediul înconjurător. Pe lângă diferitele substanțe care ajung la suprafață, sub diferite forme chimice și fizice, substanțele cu conținut radioactiv pot cauza o creștere a concentrației de radioactivitate naturală din diferiți factori de mediu, cu influență asupra dozei de radiații încasate de organismul uman pe cale naturală, influență datorată acestei activități umane care este mineritul de diferite materii prime (UNSCEAR, 2000).

Dintre aceste elemente radioactive naturale, un rol important îl au uraniul și toriul, dar mai ales produși lor de dezintegrare, cum sunt: Ra-226, Ra-228, Rn-222, Pb-210 și Po-210, unii dintre ei fiind emițători de radiații alfa (Lehto, J., 2011). Dintre aceștia izotopul Ra-226 joacă un rol important în contaminarea internă, în situația îngerării sale în organismul uman, pe de o parte datorită emisiei de radiație alfa pe care o produce la dezintegrare, dar și datorită timpul mare de înjumătățire radioactivă, de 1600 ani, și produșilor săi de dezintegrare.

Apariția radiului în apele subterane, precum și a altor compuși chimici, se datorează interacțiunii apei cu rocile subterane cu care aceasta vine în contact, un proces influențat de mai mulți factori, cum ar fi solubilitatea sa și modul de dezintegrare radioactivă. Radium, care apare în urma unei dezintegrări alfa, este dislocat din rețeaua cristalină a mineralelor și se acumulează în spațiile libere din roci, unde intră mai ușor în contact direct cu apele subterane. Concentrația radiului în apele subterane depinde de concentrația acestuia în sol, de proprietățile fizice și chimice ale apei și solului, de caracterul și structura porilor din sistemul de roci și nu în ultimul rând, de proprietățile fizico - chimice ale radiului.

Odată intrat în organism, din alimente sau din apă, Ra-226 are tendința de a se acumula în sistemul osos. Peste 70% din radiul din organismul uman este conținut în oase și dinți, restul de fracțiune

fiind distribuit destul de uniform în țesuturile moi (Loyd, E., 1961). Comportarea metabolică a radiului în interiorul organismului uman este similară cu cea a calciului. În același timp, Ra-226 se constituie ca nuclidul părinte al Rn-222, care este un gaz radioactiv ușor de inhalat de organismul uman și care constituie a doua cauză, după fumat, în apariția cazurilor de cancer pulmonar (Baias, P.F., 2010; Cosma, C., 1997; Cosma, C., 2009).

Rezultă de aici importanța măsurării concentrației Ra-226 din apă pentru protecția sănătății umane.

În cele ce urmează sunt prezentate rezultatele determinării concentrației Ra-226 din apele de mină, ape care ies în mod natural din galeriile de mină închise, galerii în care activitățile de exploatare au fost sistate de mai mulți ani de zile. Au fost selectate numai galerii de mină în care orice gen de activitate economică și umană, în general, a fost sistată de mai mulți ani de zile pentru ca aceste activități să nu influențeze rezultatele măsurării radiului din apa subterană.

Zona de studiu aleasă o constituie munții din partea de nord și nord – vest a României. În zona respectivă s-au desfășurat de-a lungul mai multor secole intense activități de minerit. În Munții Gutin, Munții Maramureșului și Munții Rodnei au fost exploatare minereuri polimetalice cu conținut bogat în plumb, zinc, argint, aur, cupru, stibiu, etc. În prezent aceste activități de exploatare minieră au fost sistate, iar galeriile de mină rezultate se găsesc în diferite stadii de închidere.

Odată ieșite din galeriile de mină, apele rezultate fie se varsă direct în emisar, fie trec în prealabil printr-o stație de epurare și apoi sunt deversate în emisar. De menționat că scopul epurării apelor de mină respective, nu este o reducere a concentrației de radionuclizi naturali conținuți în ele, ci o reducere a conținutului de elemente chimice nemetalice care ar putea ajunge în apele de suprafață.

Au fost recoltate probe de apă subterană din 19 galerii de mină din Munții Gutin, Munții Maramureșului și Munții Rodnei, conform hărții din figura 6.1.

6.1- Metode aplicate pentru măsurarea radiului din apa subterană

Probele de apă au fost prelevate chiar de la ieșirea din galerie, în recipiente tip PET, închiși ermetic, cu volumul de 2l și 2,5l. După recoltare în fiecare recipient cu probă de apă a fost adăugată o cantitate de 2 mm³ de acid clorhidric pentru a împiedica aderarea radiului pe pereții recipientului respectiv, pentru a inhiba activitatea biologică pe perioada păstrării apei în recipientii respectivi și pentru a împiedica o distribuție neomogenă a radiului în apa din recipienti. Toate probele de apă de mină au fost recoltate în lunile aprilie și mai, anul 2012.

Au fost recoltate probe de apă numai din acele galerii de mină în care exista un debit ferm și constant de apă dinspre interiorul spre exteriorul galeriei respective, evitându-se galeriile în care

apa era stătătoare cu un foarte posibil aport de apă din exteriorul minei. Din majoritatea galeriilor de mină apa ieșea în mod natural, dar au fost galerii de mină din care apa ieșea prin intermediul unor conducte montate în vederea epurării apelor respective înainte de evacuare în emisar. În toate galeriile de mină din

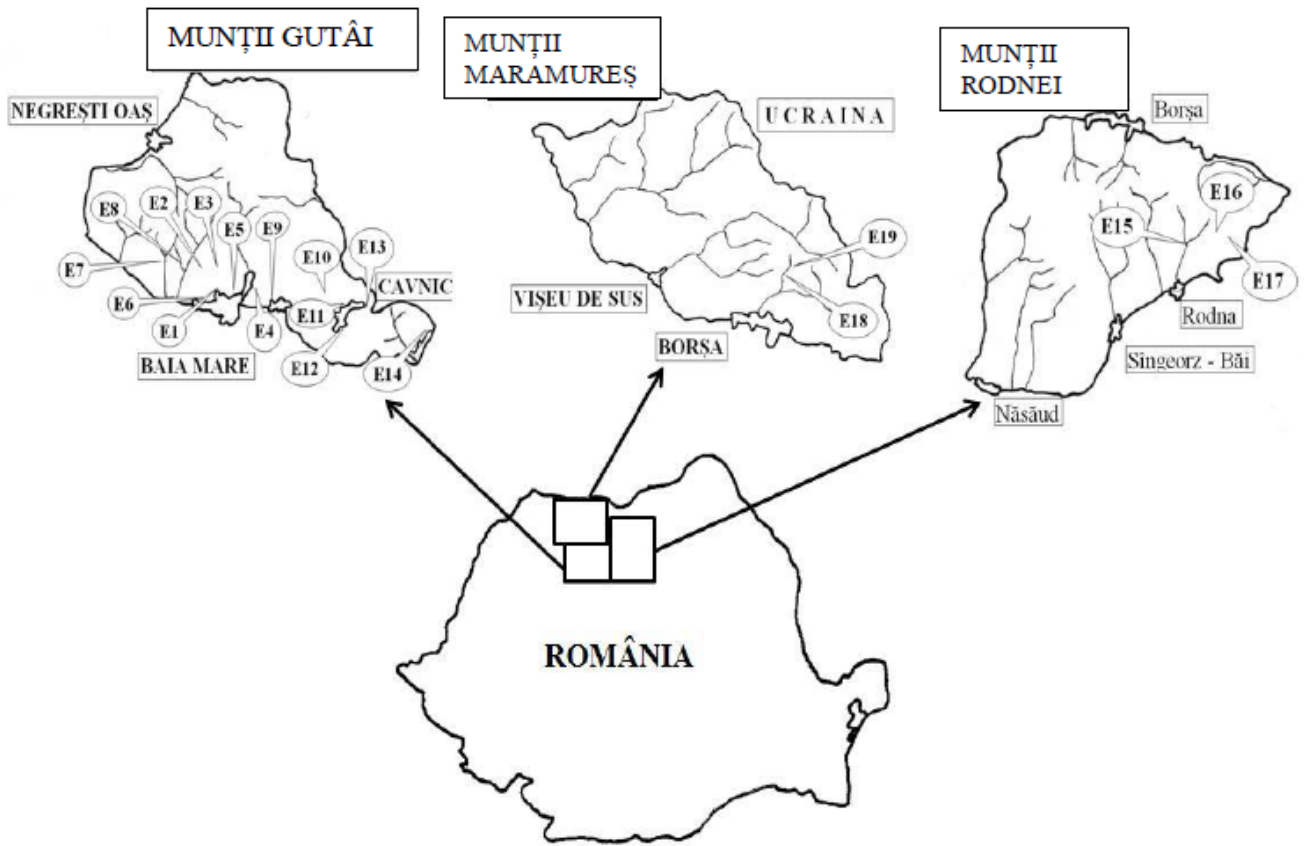
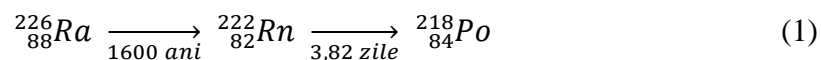


Figura 6.1 – Zonele de prelevare a apelor de mină

care au fost prelevate probe de apă nu se mai desfășoară nici un fel de activitate de cel puțin cinci ani de zile.

Principiul care stă la baza determinării concentrației de Ra-226 din apele prelevate este realizarea echilibrului secular între acesta și produsul său de dezintegrare Rn-222.

Dezintegrarea Ra-226 în Rn-222 și apoi în Po-218 este dată de relația (Cosma, C., 1996):



Astfel, pentru un timp t mult mai mic decât timpul de înjumătățire al Ra-226 ($T_{1/2}(\text{Ra})=1600$ ani), și notând constanta de dezintegrare a radiului cu λ_{Ra} , numărul de atomi de radium la momentul t este

$$N_{Ra}(t) = N_{0Ra}e^{-\lambda_{Ra}t} \cong N_{0Ra} = constant \quad \text{pentru } t \ll T_{\frac{1}{2}}(Ra) \quad (2)$$

adică activitatea radiului este constantă

$$\Delta_{Ra} = \lambda_{Ra}N_{Ra} \cong \lambda_{Ra}N_{0Ra} = constant \quad (3)$$

Tot la momentul t numărul de atomi de radon rezultați în urma dezintegrării radiului este

$$N_{Rn} \approx N_{Ra} \frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_{Rn}} (1 - e^{-\lambda_{Rn}t}) \quad (4)$$

unde λ_{Rn} este constanta de dezintegrare a radonului.

Pentru un timp t mai mare decât timpul de înjumătățire al radonului ($T_{1/2}=3,82$ zile), atunci $e^{-\lambda_{Rn}t} \approx 0$, iar relația (4) devine

$$N_{Rn} = N_{Ra} \frac{\lambda_{Ra}}{\lambda_{Rn}} \quad \text{sau} \quad \lambda_{Rn} N_{Rn} = \lambda_{Ra} N_{Ra} \quad (5)$$

Adică, la momentul de timp t , activitatea radonului $\Delta_{Rn} = \lambda_{Rn} N_{Rn}$, este egală cu activitatea radiului

$$\Delta_{Ra} = \lambda_{Ra} N_{Ra}, \quad \text{deci } \Delta_{Rn} = \Delta_{Ra} \quad (6)$$

În acest caz echilibrul secular se obține după un timp de 30 de zile, astfel că probele de apă prelevate au fost păstrate închise ermetic un timp mai mare de 30 de zile, pentru realizarea echilibrului secular între radionuclizii radiului și cei ai radonului prezenți în probele respective. Măsurând activitatea radonului prezent în probele recoltate se determină practic activitatea radiului, considerând că între radonul și radiul din probele respective s-a realizat echilibrul secular (Moldovan, M., 2009).

Determinarea concentrației de radium Ra-226 se bazează pe extragerea radonului, ca produs de dezintegrare al radiului prezent în probele de apă, și măsurarea lui prin două metode, prin scintilație, cu ajutorul unor celule Lucas de volume diferite, de 1000 ml, respectiv, 145 ml.

6.1.1 - Măsurarea Radiului folosind celule Lucas mari (1000 ml)

În cazul primei metode dispozitivul de măsurare este asamblat dintr-o celulă Lucas de 1000 ml, atașată la un fotomultiplicator și apoi la un spectrometru monocanal, fig. nr. 6.2. Celula Lucas are pe suprafața sa interioară un strat subțire de sulfura de zinc, care transformă energia cinetică a particulelor

alfa la impactul cu acesta, în radiații luminoase. Aceste radiații trec printr-o fereastră aflată la capătul superior al celulei Lucas, într-un tub fotomultiplicator, strâns legat de aceasta. Semnalul generat de fotomultiplicator este apoi măsurat cu ajutorul unui analizor monocanal.

După realizarea echilibrului radioactiv, radonul sub formă de gaz este extras din proba de apă și este transferat într-o celulă Lucas (camera de scintilație), cu volumul util de 1 litru, volum care a

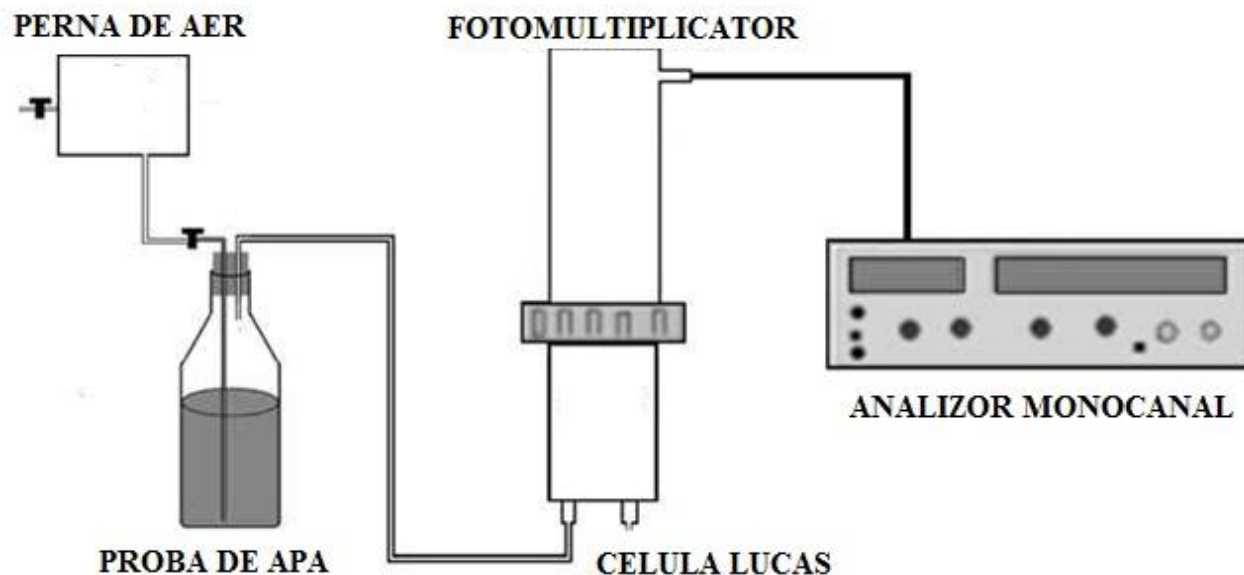


Fig. 6.2. Schema metodei de măsurare a radiului folosind celula Lucas mare (1 000 ml)

fost vidat în prealabil. Extragerea radonului din apă se face prin barbotarea unui aer mai vechi în care nu mai există radon. Pentru a elimina prezența radonului din aerul care barbotează proba de apă și pentru a preveni introducerea de radon natural din aerul din camera de lucru, transferul radonului din probă în interiorul celulei Lucas a fost făcut prin utilizarea unei cantități de aer închis mai din timp, într-un recipient de volum mare, în care radonul a dispărut prin dezintegrare radioactivă, datorită timpului său de înjumătățire mic (3,82 zile). Radiațiile alfa produse prin dezintegrarea radonului extras din apă determină apariția scintilațiilor la impactul cu stratul interior al celulelor Lucas, scintilații care apoi sunt amplificate de fotomultiplicator și măsurate de analizorul monocanal. Timpul de măsurare a fost stabilit la 100 secunde (Begy, R., 2012).

Determina concentrația radonului din apă folosind această metodă se face cu ajutorul relației (Begy, R., 2012):

$$C_{Rn}(Bq/l) = C_{Luc} \left(k + \frac{V_A}{V_W} \right) \quad (7)$$

Unde C_{Rn} – concentrația radonului din apă;

$$C_{Luc} = \frac{N_S - N_B}{\varepsilon \cdot t \cdot e^{-\lambda_{Rn} t}} - \text{concentrația radonului din celula Lucas};$$

k – coeficientul de solubilitate al radonului în apă (coeficientul Ostwald);

V_A = volumul de aer din sistemul de măsurare ($V_A = V_S + V_D$, unde V_S – volumul din tuburile de conectare, V_D – volumul celulei Lucas);

$V_W = 0,5$ l – volumul probei de apă;

N_S – numărul de impulsuri la măsurarea probei;

N_B – numărul de impulsuri la măsurarea fondului;

ε - eficiența celulei Lucas;

$t = 100$ sec. – timpul de măsurare;

λ_{Rn} - constanta de dezintegrare a radonului.

La măsurarea probelor de apă s-a folosit un set de 5 celule Lucas cu volumul util de 1 litru având eficiența cuprinsă între 66 – 87%, eficiență determinată prin introducerea în fiecare celulă Lucas a unei cantități cunoscute de radon. Limita de detecție pentru determinarea radonului folosind metoda cu celule Lucas de 1 000 ml este de 20 mBq/l.

Pentru o temperatură a camerei (implicit a apei) de 20° C, coeficientul de solubilitate al radonului în apă este de 0.254 (Clever, H. L., 1979), iar pentru alte temperaturi de lucru se poate utiliza următoarea relație (Hunyadi, I., 1999):

$$k = 0,105 \cdot 0,405 e^{-0,0502 \cdot T} \quad (8)$$

unde T este temperatura apei (° C)

Rezultatele măsurărilor sunt menționate în Tabelul nr. 6.2.

6.1.2 - Măsurarea Radiului folosind celule Lucas mici (145 ml)

În cazul celei de-a doua metode probele de apă de mină au fost obținute tot din probele prelevate inițial și păstrate în modul arătat mai sus. Radonul din apă a fost măsurat cu ajutorul unor celule Lucas având volumul de 145 ml și aparatul de tipul LUK-3A, special adaptat pentru măsurarea radonului în apă. Echipamentul de măsură, numit LUK-VR, are în componență un vas de sticlă (scruber) cu volumul de 500 ml în care este introdusă o cantitate cunoscută din proba de apă (300 ml) având volumul $V_w = 300$ ml și concentrația de radon A (fig. 6.3).

Aerul cu conținut de radon aflat deasupra apei din scruber este transferat prin intermediul unor tuburi de cauciuc, prevăzute cu doi robineti de închidere, în camera de scintilație (celule Lucas). Camera de scintilație se afla în interiorul aparatului LUK - 3A, fiind cuplată la un fotomultiplicator.

Înainte de măsurare, proba de apă a fost adusă la temperatura camerei, și prin agitare puternică, timp de un minut, s-a realizat un echilibru între radonul din apă și cel aflat în spațiul de deasupra apei. Scruberul a fost cuplat pe de o parte la celula Lucas, anterior vidată, cu ajutorul unei pompe și închis de un robinet, iar pe de altă parte la o seringă Janet ce conținea o cantitate de 150 ml de apă distilată, apă care nu conține radon. Prin introducerea apei din seringă Janet și prin deschiderea robinetului de cuplare a celulei Lucas, aerul cu conținut de radon din scruber este forțat să treacă în celula

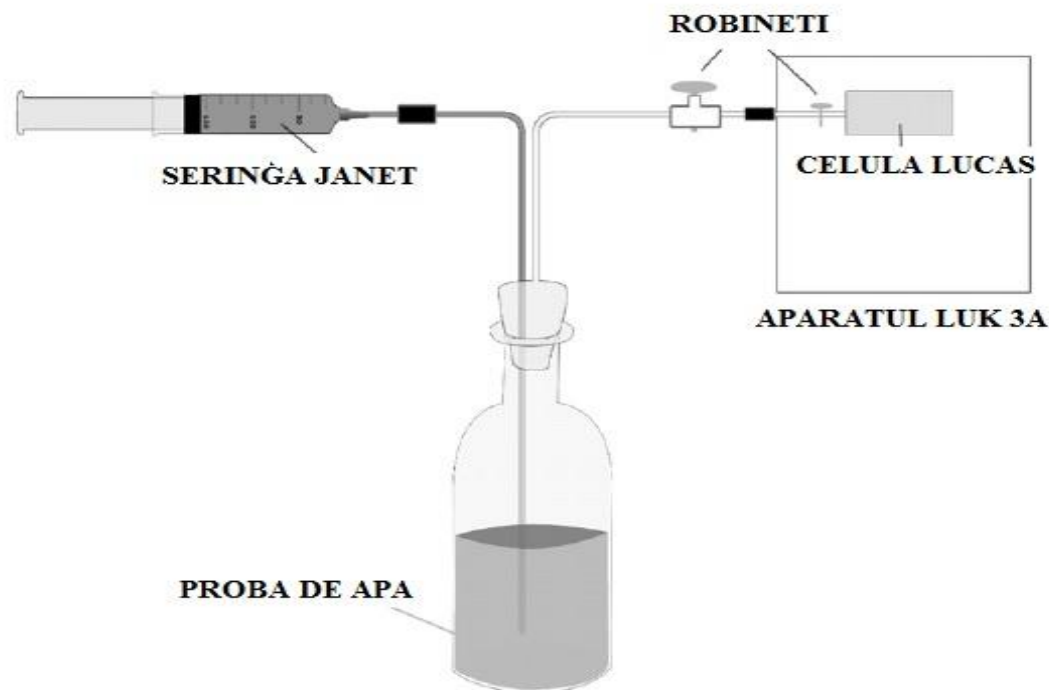


Fig. 6.3. Schema metodei de măsurare a radiului folosind celula Lucas mică (145 ml)

Lucas, care are un volum util de 145 ml, datorită diferenței de presiune. Celula Lucas este cuplată la un tub fotomultiplicator cu ajutorul căruia scintilațiile din celulă sunt numărate. Descendenții radonului sunt împiedicați să pătrundă în volumul util al celulei Lucas prin inserarea unui filtru între aceasta și scruberul cu proba de apă.

Măsurarea activității celulelor Lucas a fost făcută prin cuplarea directă a celulelor la un fotomultiplicator inclus în dispozitivul LUK-3A și apoi la un numărător de impulsuri.

Raportul dintre concentrația radonului A_w rămas în apa din scruber, care ocupă volumul V_w și concentrația A_a a radonului aflat deasupra apei, în aerul de volum V_a , este dată de coeficientul de solubilitate (Permyakov, V.M., 1963):

$$\alpha = \frac{A_w V_a}{A_a V_w} \quad (1)$$

unde α este coeficientul de solubilitate al radonului în apă.

Concentrația radonului rămas în apă A_w poate fi scrisă ca o diferență între concentrația radonului din proba de apă inițială A și concentrația radonului care a ieșit din apă A_a și a ocupat spațiul aflat deasupra apei, adică

$$A_w = A - A_a \quad (2)$$

Atunci relația (1) devine, după transformări și ținând cont de valorile coeficientului de solubilitate, de temperatura camerei în care au fost efectuate măsurătorile, de volumele ocupate de aer (scruber, furtune de conectare, celula Lucas), de volumul probei de apă, precum și de intervalul de timp scurs de la introducerea aerului în celula Lucas și începerea măsurării:

$$A(\text{Bq/l}) = 5,3 \times N (\text{imp/s}) \quad (3)$$

unde A este concentrația radonului din apă, iar N este numărul de impulsuri dat de numărător.

Eficiența de detecție este de 1.46 impulsuri/Bq pentru un timp de întârziere de 15 minute între umplerea celulei Lucas cu aer și începerea măsurării.

S-a folosit o eficiență constantă de 1,24 impulsuri/Bq, determinată de o măsurare de 5 minute, care a început la 2 minute de la realizarea transferului aerului din scruber în celula Lucas. Această constantă a fost găsită cu ajutorul unei soluții standard de clorură de radium RaCl_2 (STANDARD 12051 ARE, România). Diminuarea timpului de întârziere a permis o creștere a numărului de probe analizate pe oră.

6.2 – Rezultate și discuții

Rezultatele măsurătorilor concentrației de Ra-226 din 19 probe de ape subterane de mină, folosind ambele protocoale de măsurători descrise mai sus, sunt menționate în Tabelul 6.1. Limita de detecție determinată este de 20 mBq/l pentru celulele Lucas mari (1 000 ml) și respectiv de 50 mBq/l pentru celulele Lucas mici, de 145 ml.

Diferențele relativ mari apărute între valorile măsurate prin cele două metode prezentate, cu celule Lucas de 1 000 ml, respectiv, de 145 ml, se datorează erorilor de măsurare și erorilor statistice implicate. Diferența medie dintre cele două metode utilizate este de aproximativ 18%.

Cele mai mici valori ale concentrației de radium măsurate prin cele două metode, au fost găsite în apele de mină din Baia Sprie – Galeria Boului, județul Maramureș, ambele sub limitele de detecție ale metodelor respective.

Cele mai mari valori ale concentrației de radium au fost de 510 mBq/l pentru metoda cu celule Lucas de 1 litru, respectiv, de 501 mBq/l pentru metoda cu celule Lucas de 145 ml. Aceste valori au fost determinate în apa de mină provenită din Galeria Nistru, județul Maramureș.

Valorile medii ale concentrației radiului măsurate prin cele două metode au fost de 138 mBq/l pentru metoda cu celule Lucas de 1 litru, respectiv de 171 mBq/l pentru metoda cu celule Lucas de 145 ml

Doar în patru probe analizate (E4, E7, E8, și E12), care reprezintă un procent de 21% din totalul probelor, valorile determinate ale concentrației de radium au fost mai mari decât valoarea stabilită în SUA ca valoare maxim admisă pentru nivelul radiului în apa potabilă, de 185 mBq/l (US EPA, 2000). Restul valorilor concentrației de radium s-au situat sub această valoare care reprezintă un procent de 79% din numărul total de probe analizate..

Tabelul nr.6.1 – Valorile concentrației radiului din apele de mină, măsurate prin cele două metode

Proba de apă – denumire și localizare	Concentrația de Radium (mBq/L)	
	Celula Lucas (1000ml)	Celula Lucas (145 mL)
E1 - Baia Mare – Galeria SCHWEITZER	150 ± 15	186 ± 30
E2 - Baia Mare – Galeria Valea Roșie 1	70 ± 4,9	75 ± 7
E3 - Baia Mare – Galeria Valea Roșie 2	98 ± 7	98 ± 8
E4 - Baia Mare – Galeria Mina Herja	410 ± 40	463 ± 51
E5 - Baia Mare – Galeria Dealu Crucii	51 ± 5	<50
E6 - Baia Mare – Galeria Săsar	112 ± 10	122 ± 11
E7 - Nistru – Galeria din localitate	510 ± 40	501 ± 46
E8 - Băița – Galeria stația de epurare	212 ± 21	254 ± 31
E9 - Baia Sprie – Galeria Boului	<20	<50
E10 - Șuior – Galeria Mina Șuior	116 ± 12	148 ± 25
E11 - Cavnic – Galeria REINER (spital)	141 ± 15	113 ± 23
E12 - Cavnic – Galeria Stația de flotare	325 ± 30	286 ± 27
E13 - Cavnic – Galeria ROATA	72 ± 6	70 ± 7
E14 - Băiuț – Galeria din localitate	45 ± 4	50 ± 6
E15 - Valea Vinului – Galeria Izvorul Roșu	74 ± 6	66 ± 8
E16 - Valea Blaznei – Galeria Mina Valea Blaznei	60 ± 6	<50
E17 - Valea Mare – Galeria Mina Făget	57 ± 6	69 ± 7
E18 - Baia Borșa – Galeria EMERICH	53 ± 4	59 ± 6
E19 - Baia Borșa – Galeria Mina 23 August	56 ± 5	<50
Valoarea medie	138	171

Valorile concentrației radiului măsurate prin cele două metode sunt comparabile ca ordin de mărime cu valorile concentrației radiului măsurate în apele minerale din Transilvania, folosind metoda cu celulele LUK – VR.

Radiul conținut în apele de mină studiate prezintă valori mai mici decât valorile măsurate în alte țări tot în ape prelevate din galeriile miniere. Astfel în Polonia au fost măsurate valori ale radiului Ra-226 de 62,76 Bq/l și ale Ra-228 de 34,67 Bq/l, în apele subterane provenite din minele de cărbune, ape cu conținut de bariu. În alte ape, în care conținutul de bariu era foarte scăzut, valorile măsurate ale Ra-226 au fost de 3,45 Bq/l, iar ale Ra-228 de 5,1 Bq/l (Chalupnik, S., 2005).

Rezultatele obținute în cadrul acestui studiu conduc la concluzia că activitatea radiului din apele din galeriile de mină studiate, galerii închise în prezent și situate în partea de nord a Transilvaniei, România, nu prezintă un risc semnificativ pentru mediul înconjurător.

Ca urmare concentrația scăzută de radium măsurată în apele de mină din zona studiată nu prezintă nici un risc semnificativ pentru sănătate, pentru persoanele care folosesc apă de suprafață contaminată cu ape de mină provenite din galeriile miniere studiate.

7 - DETERMINĂRI ALE CONCENTRAȚIEI DE RADIU ÎN APELE MINERALE ÎMBUTELIATE DIN ROMÂNIA

7.1 - Introducere

Radiu-226 și produșii săi de dezintegrare sunt responsabili pentru o fracțiune importantă din doza internă primită de oameni de la radionuclizii naturali. Multe izvoare minerale conțin concentrații relativ ridicate de radium și radon. Valorile Ra-226 în apele minerale, valori determinate și publicate, s-au situat mult peste valorile raportate pentru apa potabilă din sistemele publice (Eisenbud, M., 1997).

Apele minerale imbuteliate au fost întotdeauna considerate ca fiind bune pentru organismul uman, ceva între o băutură răcoritoare și un ajutor alimentar sau medical, cu o importanță limitată în dieta omului. În prezent, consumul de ape minerale imbuteliate a devenit foarte popular. Un segment considerabil din populație consumă apa minerală aproape numai ca apă potabilă, consum care este de aproximativ 1 litru/zi. După cum se știe, unele tipuri de ape minerale conțin radionuclizi în mod natural în concentrație mai mare decât în apa de băut obișnuită.

În ultimii ani, consumul de apa minerala imbuteliata a crescut în toate țările, de asemenea și în România. De exemplu, în perioada 1990-2000, consumul de apa minerala a crescut cu 50% în Germania și cu 130% în SUA.

În România sunt peste 2000 de izvoare cu ape minerale, a căror diversitate chimică reflectă condițiile geologice deosebit de complexe care și-au pus amprenta asupra genezei lor. Cele mai multe izvoare prezintă ape minerale carbogazoase, a căror origine este legată de fenomenele post vulcanice asociate magmatismului neogen. În mod particular, fenomenele post vulcanice din Munții Carpați se manifestă pe una dintre cele mai extinse arii din Europa.

Cele mai importante zăcăminte de ape minerale din România, care fac obiectul imbutelierii, se situează în zone montane și în depresiuni intramontane, departe de sursele de poluare caracteristice zonelor industriale sau în care se practică o agricultură intensivă.

Urmărind litologia rocilor colectoare, se constată că peste 45% din acumulările de apă minerală naturală sunt legate de rocile carbonatice (calcare, conglomerate calcaroase), aproximativ 25% sunt localizate în piroclastite și andezite, 25% în depozite sedimentare detritice și 5%, în gresii și șisturi cristaline (Feru, A., 2012).

În ciuda potențialului ridicat al resurselor de apă minerală și a tradiției îndelungate privind consumul lor, România a produs în cursul anului 2011 ceva mai puțin de 1,1 miliarde litri de apă minerală, ceea ce se traduce într-un consum mediu anual de 58 de litri pe cap de locuitor.

Apele minerale îmbuteliate sunt ape subterane provenite din izvoare naturale sau din foraje de diferite adâncimi. Au fost determinate concentrații ale Ra-226 în apele minerale îmbuteliate disponibile în comerț, în România, concentrații măsurate folosind o metoda ce utilizează celula Lucas. Au fost investigate probe de apă minerală îmbuteliate în diferiți ani (2006 – 2007). Luând ca bază valorile medii ale concentrației și un consum mediu de 1 litru/zi, au fost estimate dozele interne care ar putea fi atribuite consumului acestui tip de apă.

7.2. - Metode de măsurare și evaluări

În general, Ra-226, precursorul direct al radonului Rn-222, este în echilibru secular cu acesta. Principiul care stă și la baza determinării concentrației de Ra-226 din apele minerale este realizarea echilibrului secular între acesta și produsul său de dezintegrare Rn-222 dizolvat în apă. Metoda de lucru este metoda cu celule Lucas mici, descrisă în capitolul 6, paragraful 6.2.2 - *Măsurarea Radiului folosind celule Lucas mici (145 ml)*. Astfel și în cazul determinării radiului din apele minerale, în situația realizării echilibrului radioactiv, se consideră că concentrația de radon din apă este egală cu concentrația de radu dizolvat din proba de apă. Practic măsurând concentrația de radon din apă se măsoară implicit concentrația radiului.

Concentrația de radon este egală cu concentrația de radu, acest lucru se întâmplă după o perioadă de 30 de zile atunci când radiul poate fi considerat în echilibru secular cu radonul. În toate

calcularele folosite ne vom referi la măsurarea concentrației de radon, care este, de fapt concentrația radiului.

Radonul în apă a fost măsurat tot cu ajutorul unui dispozitiv LUK-3A, special adaptat pentru măsurarea radonului în apă. Acest echipament numit LUK-VR conține, (figura 6.2), un epurator de 500 ml în care se introduce o cantitate cunoscută de apă (300 ml). Înainte de măsurare, temperatura apei a fost adusă la temperatura camerei.

Un volum de doi litri de apă minerală a fost evaporat până la un volum de 0,5 l, după care a fost închis ermetic în sticle timp de o lună de zile. Radonul aflat în echilibru cu radiul a fost măsurat apoi după metoda descrisă în paragraful 6.2.2. Având în vedere toate tipurile de erori (statistica, măsurători) de aproximativ 25%, limita de detecție pentru măsurarea conținutului de radon din apă a fost stabilită la 0,05 Bq/l.

7.3 - Rezultate și discuții

Concentrația radiului a fost determinată pentru 23 de tipuri de ape minerale imbuteliate, disponibile în comerțul din România, iar pentru fiecare tip de apă în parte s-au făcut un număr de două, trei sau cinci măsurători (numărul trecut în paranteză) pe o perioadă de 12 luni de zile. Valorile măsurate sunt trecute în tabelul 7.1.

Tabelul 7.1. – Activitatea Radiului în apele minerale imbuteliate din România

Tip de apă (număr de probe)	Concentrația Ra-226 (mBq/l)				
	Media aritmetică	Minim	Maxim	Deviația standard	Valoare medie
Borsec (5)	132.8	108	156	18.4	132
Tușnad (5)	116.8	100	136	14.8	120
Borșa (5)	119.2	116	104	12.7	116
Perla Hraghitei (2)	84	80	88	5.6	86
Steaua Nordului (3)	130.6	116	148	16.1	128
Izvorul Minunilor (3)	198.4	172	228	21	196
Bucovina (3)	440.8	404	476	33.1	440
Izvorul Harghitei (3)	84	60	96	16.3	90
Biborțeni (3)	185.3	168	208	20.5	180
Alpina Borșa (3)	158.6	148	172	12.2	156
Roua (3)	61.3	52	72	10	60

Carpatica (3)	77.3	60	88	15.1	84
Cristalul Munților (3)	62.6	56	68	6.1	64
Briza Lipovei (3)	443.2	360	488	49.5	452
Vitalinea (3)	69.3	64	76	6.1	68
Gura Căinarului (3)	96	92	100	4	96
Dorna (3)	94.6	88	100	6.1	96
Cezara (3)	277.3	252	296	22.7	284
Aquatique (3)	349.3	332	368	18	348
Zizin (3)	78.6	72	84	6.1	80
Stânceni (2)	62	60	64	2.8	61
Poiana Negri (3)	<LD				
Izvorul Alb (3)	<LD				

Distribuția valorilor concentrației de radium în diferite tipuri de apă minerală imbuteliată este prezentată în fig. 7.2.

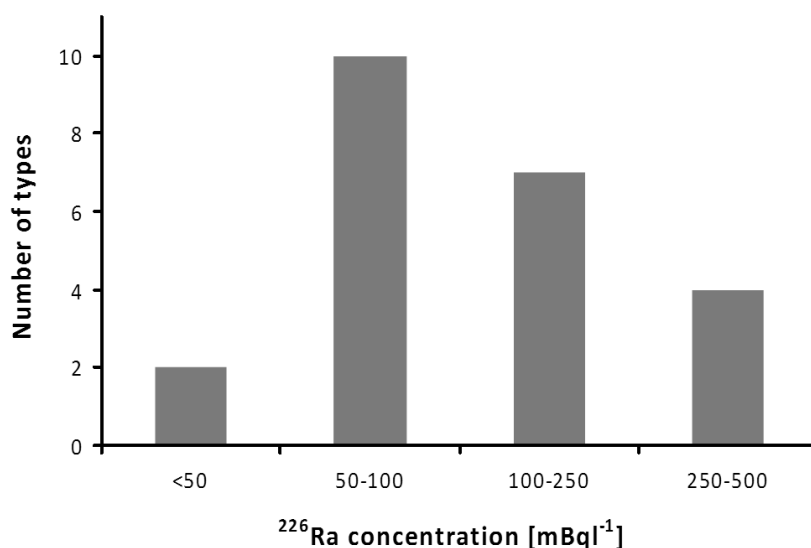


Figura 7.2: Distribuția concentrației Ra-226 în diferite tipuri de ape minerale imbuteliate

În douăsprezece cazuri concentrația radiului-226 este mai mică de 100 mBq/l, valoare care este caracteristică pentru apele minerale potabile în România (Begy, R., 2006; Botezatu, E., 2005). În alte unsprezece probe concentrația radiului-226 este mai mare de 100 mBq/l. În toate cazurile concentrația radiului-226 este mai mică de 500 mBq/l. Dintre apele minerale măsurate doar pentru două valorile măsurate s-au aflat sub limita de detecție a instalației de măsură, astfel că pentru acestea nu s-a putut preciza valoare concentrației de radium.

Există patru producători mari care la nivelul anului 2008 dețineau aprox. 55% din producția și distribuția de apă minerală îmbuteliată. Aceștia sunt: A - Borsec, cu 20%, F - European Drinks, cu 17%, R - Dorna, cu 10% și D - Perla Harghitei cu 8% (Feru, A., 2012).

Cum se poate observa din tabelul 7.1, doar două tipuri de apă care aparțin producătorilor mari au o concentrație a radiului-226 de peste 100 mBq/l.

În cazul unei rate a consumului de apă minerală de 1 litru/zi, evaluarea dozei eficace datorate radiului ingerat într-un an de zile se obține prin înmulțirea concentrației radiului din apa minerală cu factorul de conversie corespunzător al dozei, conform cu relația

$$\text{Doza efectivă (mSv/an)} = \text{Activ. (Bq/l)} \times \text{Factor de conv. (Sv/Bq)} \times \text{Consumul anual de apă (l/an)} \times 1000$$

În calculele s-au utilizat factorii de conversie prezentați în tabelul 7.3.

Tabelul 7.3: Factorii de conversie ai dozei de radiații

Organizația	Grupa de vârstă	Factor de conversie (Sv/Bq)
OMS	adulti	$2,2 \times 10^{-7}$
AIEA	2 – 7 ani	$6,2 \times 10^{-7}$
	7 – 12 ani	8×10^{-7}
	12 – 17 ani	$1,5 \times 10^{-6}$
	adulti	$2,8 \times 10^{-7}$

(WHO, 1993; IAEA, 1995)

În Tabelul 7.4 este prezentată doza anuală efectivă datorată radiului, pentru diferite categorii de vârstă, presupunând un consum zilnic de 1 l/zi de apa minerala, cu mai mult de 100 mBq/l concentrație a radiului-226. În calcularea dozei efective anuale s-au avut în vedere numai cele 11 ape minerale, dintre cele studiate, pentru care concentrația de radium a fost mai mare decât valoarea de 100 mBq/l. Această valoare era la data efectuării măsurătorilor valoarea recomandată de Organizația Mondială a Sănătății (W.H.O.), în cazul apelor minerale îmbuteliate pentru consum (WHO, 1993).

Acest lucru a fost modificat prin noile recomandări ale OMS, care sugerează acum ca doza efectivă anuală cauzată de consumul de apă să fie mai mică de 0,1 mSv. Valoarea din urmă este recomandată de Uniunea Europeană (Council Directive 98/83/EC, 1998). Folosind factorii de conversie ai dozei din standardele Agenției Internaționale pentru Energie Atomică (AIEA) această valoare se traduce printr-un conținut al radiului-226 de 489 mBq/l la un consum zilnic de 2 l apa pentru adulți. În cazul

grupeii de vârstă 12-17 ani, valoarea de 0,1 mSv a dozei se obține dintr-o concentrație a radiului de 91 mBq/l.

Rate diferite de consum de apă minerală vor determina doze proporțional diferite. În mai multe țări concentrația radiului-226 conținut în apa de băut este limitată la 100 mBq/l.

Tabelul 7.4: Doza efectivă estimată pentru diferite grupe de vârstă datorată radiului conținut într-o cantitate de 1 litru de apă minerală îmbuteliată băută într-o zi, doză estimată folosind coeficienții de conversie ai dozei ingerate IAEA (1995) și WHO (1993)

Tip de apă	Doza efectivă anuală (mSv)				
	IAEA (1995)			WHO (1993)	
	Grupa de vârstă 2-7 ani	Grupa de vârstă 7-12 ani	Grupa de vârstă 12-17 ani	Adulți	Adulți
Borsec	0.030	0.038	0.072	0.013	0.010
Tușnad	0.026	0.034	0.064	0.011	0.009
Borșa	0.027	0.035	0.065	0.012	0.009
Steaua Nordului	0.030	0.038	0.071	0.013	0.01
Izvorul Minunilor	0.045	0.058	0.108	0.020	0.015
Bucovina	0.099	0.128	0.241	0.045	0.035
Biborțeni	0.041	0.054	0.101	0.018	0.014
Alpina Borșa	0.035	0.046	0.087	0.016	0.012
Briza Lipovei	0.100	0.129	0.242	0.045	0.035
Cezara	0.062	0.080	0.151	0.028	0.022
Aquatique	0.078	0.101	0.191	0.035	0.028

Concentrația medie a activității radiului-226 măsurată în apele minerale îmbuteliate din România, prezentată în această lucrare (155,7 mBq/l) este similară cu cea stabilită în apele minerale îmbuteliate din Argentina, 180 mBq/l (Bomben, A. M., 1996). Un alt studiu (Sanchez, A.M., 1999) prezintă o concentrație a radioactivității Ra-226 în 43 probe de ape minerale îmbuteliate consumate în Franța, Portugalia și Spania, care variază între 60 - 1860 mBq/l. În 35 eșantioane analizate de apă minerală îmbuteliată, în Brazilia, s-au obținut concentrații medii ale activității Ra-226 similare, cu o

medie aritmetică a activității care a variat între 2.2 și 647 mBq/l (de Oliveira, J., 2001).

Având în vedere valoarea medie a activității Ra-226 din apele minerale îmbuteliate în România, de 155,7 mBq/l, doza efectivă corespunzătoare acesteia este de 0,067 mSv/an. Această valoare reprezintă mai puțin de 2,8% din doza medie efectivă atribuită anual radiației fondului natural pentru populația din România. Doza colectivă datorată consumului acestor ape a fost evaluată la 66 om x Sv. Pentru acest calcul sa considerat că producția din România, de apă minerală îmbuteliată, este de aproximativ $1,1 \times 10^9$ l/an.

În ultimii ani, consumul de apă minerală în România a crescut într-o mare măsură. În marea majoritate a apelor minerale (52%) concentrația Ra-226 nu depășește valoarea de 100 mBq/l.

Dozele datorate consumului de apă minerală în România sunt ne semnificative în comparație cu alte surse naturale de radiații (cum ar fi radonul în aerul de interior, K-40, etc.)

Conform rezultatelor prezentate mai sus, este evident faptul că activitatea radiului, măsurată în apa minerală, nu prezintă nici un risc semnificativ pentru populația care consumă această apă minerală. Concentrațiile și dozele efective datorate aportului de Ra-226 conținut în apa minerală îmbuteliată sunt similare cu rezultatele prezentate în unele lucrări publicate în alte părți ale lumii (Kovacs, T., 2003; Amrani, D., 2002; Bettencourt, A.O., 1988).

În Ungaria, într-un alt studiu s-a obținut valoarea medie a concentrației de radium de 185 mBq/l, în ape minerale îmbuteliate și în băuturi obținute din aceste ape (Somlai et al, 2002). Scopul acestor determinări a fost de a stabili dacă apele minerale îmbuteliate din Ungaria sunt sub limita recomandată de W.H.O. Pentru apele cu concentrații mai mari se propune un consum controlat și limitarea consumului.

În Italia s-a determinat concentrația de radium (41 mBq/l) și doza dintr-un număr de 21 de ape minerale îmbuteliate, obținându-se o valoare medie a dozei de $0,26 \times 10^{-2}$ mSv/an (Rusconi et al, 2004). Scopul acestor măsurători pe lângă acela de a determina doza la care este expusă populația în urma consumului acestor ape a fost și acela de a găsi o corelație între concentrația radiului și compoziția chimică a apei.

În Spania s-a determinat activitatea radiului în majoritatea apelor minerale prin spectrometrie alfa, obținându-se valoarea medie de 180 mBq/l (Bayes et al., 1996). Doza echivalentă obținută în acest studiu nu depășește 5 mSv/an acesta fiind și limita reglementată de legislația Spaniei.

Pentru un număr de 43 tipuri de ape minerale din Franța, Portugalia și Spania concentrația de radium determinată prin spectrometrie alfa a avut valorile cuprinse între 0,06 Bq/l și 1,86 Bq/l, iar doza o valoare medie de $9,5 \times 10^{-2}$ mSv/an (Sanchez et al., 1999). În urma acestui studiu s-a concluzionat că există o strânsă legătură între conținutul de radium al apelor și originea acestora. Mineralizarea acestor

apelor are loc la adâncimi mari ele fiind îmbogățite și cu radium.

În Brazilia, concentrația de radium din 17 probe de ape minerale îmbuteliate și comercializate a avut valoarea medie de 63 mBq/l, cu o valoare maximă de 647 mBq/l, doza anuală estimată fiind de $1,3 \times 10^{-2}$ mSv/an. Doza colectivă datorată consumului de apă minerală a fost stabilită la valoarea de 90 om x Sv (Oliveira et al., 2001).

În Argentina, unei valori medii de 180 mBq/l a concentrației de radium măsurată din majoritatea apelor minerale îmbuteliate, doza colectivă evaluată a fost de 1,4 om x Sv, iar doza efectivă de 0,4 μ Sv pe an, (Bomben, A.M., 1996).

CONCLUZII

Pentru determinarea concentrației de radium din apele subterane s-a luat în considerare principiul existenței echilibrului secular între nuclizii de radium Ra-226 și cei de radon Rn-222 existenți în probele de apă prelevate.

Din categoria de ape subterane au fost selectate pentru acest studiu apele provenite din galeriile de mină din partea de nord a Transilvaniei, România, și apele minerale îmbuteliate și comercializate în toată România.

Determinarea concentrației de radium Ra-226 se bazează pe extragerea radonului, ca produs de dezintegrare al radiului prezent în probele de apă, și măsurarea lui prin două metode, prin scintilație, cu ajutorul unor celule Lucas de volume diferite, de 1000 ml, respectiv, 145 ml.

La măsurarea radiului din probele de apă, a fost dezvoltată o metodă care se bazează pe celulele Lucas cu volumul util de 1 000 ml, în care s-a folosit un set de 5 asemenea celule, având eficiența cuprinsă între 66 – 87%, eficiență determinată prin introducerea în fiecare celulă Lucas a unei cantități cunoscute de radon. Limita de detecție pentru determinarea radonului folosind metoda cu celule Lucas de 1 000 ml este de 20 mBq/l. Timpul de măsurare a fost stabilit la 100 secunde.

S-a perfecționat și o metodă de măsurare a radonului din ape bazate pe o aparatură consacrată, utilizată în mai multe laboratoare din lume (LUK 3A-VR) și care se bazează pe tehnica celulelor Lucas cu volumul util de 145 ml, și pe atingerea echilibrului între radonul dizolvat în apă și aerul de deasupra apei.

Prin reetalonarea sistemului s-a micșorat timpul de măsură necesar pentru o probă de la 20 minute la 5 minute ceea ce a permis măsurarea unui număr mai mare de probe într-un timp acceptabil.

În lucrare s-au făcut referiri legate de măsurători: reetalonarea aparaturii, vasul în care este prelevată proba, transferul probei în scrubber, precizia măsurătorilor, inclusiv limita de detecție (50 mBq/l

Au fost prelevate probe de apă din 19 galerii de mină în care activitatea de exploatare sau de efectuare a anumitor activități specifice închiderii și conservării unei galerii de mină era sistată de mai mulți ani pentru ca apa respectivă să fie cât mai caracteristică pentru starea naturală a acestor ape și aceasta să nu fie influențată de activitatea umană desfășurată în interior.

La data prelevării probelor existau stații de epurare a apelor provenite din galeriile de mină numai în două situații, probele notate în tabel cu E8 și E15, stații construite din considerente de concentrații mărite în apă de alte substanțe chimice, nu cele cu conținut radioactiv. Aproape orice metodă folosită la epurarea apelor de mină cu conținut ridicat de substanțe chimice periculoase va contribui indirect la o scădere a concentrației de radium deversat de apele de mină epurate în emisar. În caz de concentrații mărite de substanțe cu conținut radioactiv, în cadrul acestor stații de epurare sau a celor preconizate a se construi în viitor, se poate aplica și o metodă de îndepărtare a substanțelor radioactive (radium, de exemplu) din apele subterane provenite din galeriile de mină.

Cele mai mici valori ale concentrației de radium din apele subterane miniere măsurate prin cele două metode, au fost găsite în apele de mină din Baia Sprie – Galeria Boului, județul Maramureș, ambele sub limitele de detecție ale metodelor respective. Cele mai mari valori ale concentrației de radium au fost de 510 mBq/l pentru metoda cu celule Lucas de 1 litru, respectiv, de 501 mBq/l pentru metoda cu celule Lucas de 145 ml. Aceste valori au fost determinate în apa de mină provenită din Galeria Nistru, județul Maramureș. Valorile medii ale concentrației radiului măsurate prin cele două metode au fost de 138 mBq/l, pentru metoda cu celule Lucas de 1 litru, respectiv de 171 mBq/l pentru metoda cu celule Lucas de 145 ml.

În scopul estimării expunerii populației la consumul de apă minerală s-a măsurat conținutul de radium din apele minerale folosind metoda bazată pe celulele Lucas cu volumul de 145 ml și s-a calculat doza datorată ingestiei radiului pentru 23 de tipuri de ape minerale românești îmbuteliate.

În douăsprezece cazuri concentrația radiului-226 este mai mică de 100 mBq/l, iar în alte unsprezece probe concentrația radiului-226 este mai mare de 100 mBq/l. În toate cazurile concentrația radiului-226 este mai mică de 500 mBq/l. Dintre apele minerale măsurate doar pentru două valorile măsurate s-au aflat sub limita de detecție a instalației de măsură, astfel că pentru acestea nu s-a putut preciza valoarea concentrației de radium.

Dozele datorate radiului primite prin consumul acestor ape minerale sunt comparabile ce cele din alte state europene și reprezintă o contribuție minoră (2,8 %) la expunerea naturală la radiație (2,4 mSv/an) în comparație cu expunerea la radonul din interior (1,3 mSv/an). Doza colectivă este de 66 omSv.

Valorile concentrației radiului din apele subterane miniere, măsurate prin cele două metode, sunt comparabile ca ordin de mărime cu valorile concentrație radiului măsurate în apele minerale din România, folosind metoda cu celulele LUK – VR.

Rezultatele obținute în cadrul acestui studiu conduc la concluzia că activitatea radiului prezent în apele din galeriile de mină studiate, galerii închise în prezent și situate în partea de nord a Transilvaniei, România, nu prezintă un risc semnificativ pentru mediul înconjurător sau pentru sănătatea persoanelor care folosesc apă de suprafață în care sunt deversate apele de mină provenite din galeriile miniere studiate.

Dozele datorate radiului prezent în apa minerală consumată în România sunt ne semnificative în comparație cu alte surse naturale de radiații (cum ar fi radonul în aerul de interior, K-40, etc.)

Conform rezultatelor prezentate mai sus, rezultă că activitatea radiului, măsurată în apa minerală studiată, nu prezintă nici un risc semnificativ pentru populația care consumă această apă minerală. Concentrațiile și dozele efective datorate aportului de Ra-226 conținut în apa minerală imbuteliată sunt similare cu rezultatele prezentate în unele lucrări publicate în alte părți ale lumii.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Avogadro, A., Lanza, F., 1982 - Relationship Between Glass Leaching Mechanism and Geochemical Transport of Radionuclides, Scientific Basis Proceedings, Berlin, Germany, W. Lutze (ed.), Vol. 5, North-Holland, Elsevier Science Publishing Co., Inc., New York, p. 103-112.

Alexander. W. R., Smith, P.A., McKinley, I.G, 2003 - "Modelling radionuclide transport in the geological environment: a case study from the field of radioactive waste disposal" in MODELLING RADIOACTIVITY IN THE ENVIRONMENT, Scott, E. M. (Editor), Elsevier Science Ltd., p. 109 - 145.

Almeida, R.M.R., Lauria, D.C., Ferreira A.C., Sracek O., 2004 - Groundwater radon, radium and uranium in Região dos Lagos, Rio de Janeiro State, Brazil. Journal of Environmental Radioactivity; 73 (3): p. 323–334.

Amrani, D., 2002 - Natural radioactivity in Algerian bottled mineral waters, J. Radioanal. Nucl. Chem. 252 (3), p. 597-600.

Baias, P.F., Hofmann, W., Winkler-Heil, R., Cosma C., Dului O.G., 2010 - Lung dosimetry for inhaled radon progeny in smokers, Radiation Protection Dosimimetry, 138, p. 111-118.

Bayes, J.C., Gomez, E., Garcias, F., Casas, M., Cerda , V., 1996 - Radium determination in mineral waters. Applied. Radiation. Isotopes. Vol. 47, p. 849-853.

- Begy, R.,** Cosma, C., 2006 - Determinarea concentrației de Ra226 a apelor minerale inbuteliate in Romania, *Environment&Progres*, vol. 6, p. 17-21.
- Begy R.,** Dreve S., Gabor Timar A., Rusu O. A., Cosma C., 2012 - Measurements of radium content in some spring waters from Romania, *Environmental Engineering and Management Journal*, 11, p. 247-251.
- Bettencourt, A.O.,** Teixeira, M.M.G.R., Faisca, M.C., Vieria, I.A., Ferrador, G.C., 1988 - Natural Radioactivity in Portuguese Mineral Waters, *Radiat Prot Dosimetry*, 24, p. 139-142.
- Bomben, A.M.,** Equillor, H.E., Oliveira, A.A., 1996 – Ra226 and natural uranium in argentinian bottled mineral waters. *Radiat. Prot. Dosim.*, vol. 67 (3), p. 221-224.
- Botezatu, E.,** Iacob, O., Elisei, G., Capitanu, O., 2005 - Exposure of the population through mineral water consumption, *Radioactivity in the Environment*, Volume 7, p. 1099–1107
- Carvalho, F.,** Chambers, D., Fesenko, S., Moore, W.S., Porcell, D., Vandenhoe, H., Yankovich, T., 2014 - ENVIRONMENTAL PATHWAYS AND CORRESPONDING MODELS, *The Environmental Behaviour of Radium: Revised Edition*, IAEA TECHNICAL REPORTS Series No. 476, Vienna. P. 106 - 172.
- Chalupnik, S.,** 2005 - Theoretical study of radium behaviour in aquifers, IAEA - Naturally occurring radioactive materials (NORM IV), p. 67-78
- Clever, H. L.,** 1979 - Krypton, Xenon and Radon, IUPAC Solubility Data Series, Vol. 2, Pergamon Press, Oxford, England, p. 227-234
- Cosma, C.,** 1996 – Fizică atomică și nucleară, Editura Universității Babeș - Bolyai, Cluj Napoca
- Cosma, C.,** Ristoiu, D., Poffijn, A., Meesen, G., 1997 - Radon in various environmental samples in the Herculane Spa, Cerna Valley, Romania, *Environment International*, 22, p. 383-838.
- Cosma, C.,** Szacsvai, K., Dinu, A., Ciorba, D., Dicu, T., Suciul L., 2009 - Preliminary integrated indoor radon measurements in Transylvania (Romania), *Isotopes Environ Health Stud.*, 45(3), p. 259-68.
- Council Directive 98/83/EC of 3 November 1998** on the quality of water intended for human consumption, *Official Journal of the European Communities*
- Davidson, M.R.,** Dickson, B.L., 1986 - A porous flow model for steady-state transport of radium in groundwaters, *Water. Resour. Res.*, 22, p. 34-44.
- Dickson, B.L.,** 1990 - Radium in groundwater, *The Environmental Behavior of Radium*, vol. 1. IAEA, Vienna, p. 335-372
- Eisenbud, M.,** Gesell, T., 1997 – Environmental Radioactivity from Natural, Industrial, and Military Sources, 4th ed., Academic Press, SUA, p. 134-172
- Eisenmann, G.,** 1962 - Cation selective glass electrodes and their mode of operation, *Biophysical Journal*, 2, p. 259–323

- Essington, M.E.**, 2003 - Soil and water Chemistry: An integrative approach, CRC Press, Boca Raton
- Feru, A.**, 2012 – Ghidul Apelor Minerale Naturale, APEMIN Patronatul Apelor Minerale, Societatea Națională a Apelor Minerale SNAM S.A., București, p. 37 – 41.
- Fleischer, R.L.**, Price, P.B., Walker, R.M., 1975 - Nuclear Tracks in Solids. University of California Press, Berkeley.
- Fleischer, R.L.**, 1980 - Isotopic disequilibrium of uranium: alpha-recoil damage and preferential solution effects, Science, vol. 207, p. 979-981.
- Freeze, R.A.**, Cherry, J.A., 1979 - Groundwater: Prentice-Hall, Englewood Cliffs, USA, p. 604.
- Gonneea, M.E.**, Morris, P.J., Dulaiova, H., Charrette, M.A., 2008 – New perspectives on radium behavior within a subterranean estuary, Marine Chem., 109, p. 250–267.
- Holden, N., E.**, 2004 - "Table of the Isotopes" în Lide, D., R., CRC Handbook of Chemistry and Physics (85th ed.). CRC Press. Section 11. ISBN 978-0-8493-0485-9.
- Hunyadi, I.**, Csige, I., Hakl, J., Baradacs, E., Dezso, Z., 1999 - Temperature dependence of the calibration factor of radon and radium determination in water samples by SSNTD, Radiation Measurements, vol.31, p. 301-306
- IAEA**, International Atomic Energy Agency, 1995 - International Basic Safety Standards for Protection against Ionizing Radiation and for the Safety of Radiation Sources, No. 115 IAEA Vienna.
- Kovacs, T.**, Bodrogi, E., Somlai, J., Jobbagy, V., Patak, G., Nemeth, C., 2003 - ²²⁶Ra and ²²²Rn concentrations of spring waters in Balaton upland of Hungary and the assessment of resulting doses, J. Radioanal. Nucl. Chem. v. 258, p. 191–194..
- Lederer, M. C.**, Shirley, V. S., 1978 - Table of isotopes, A Wiley-interscience publication, New York.
- Kirby, H. W.**, Salutsky, M. L., Grace, W.R., 1964 - The Radiochemistry of Radium, National Academy Sciences, National Research Council, NUCLEAR SCIENCE SERIES,
- Langmuir, D.**, Herman, J., 1980 - The mobility of Th in natural waters at low temperatures, Geochim. Cosmochim. Acta, 44, p. 1753-1766.
- Langmuir, D.**, Melchior, D., 1985 - The geochemistry of Ca, Sr, Ba, and Ra sulfates in some deep brines from the Palo Duro Basin, Texas, Geochim. Cosmochim. Acta, 49, p. 2423–2432.
- Lehto, J., Hou X.**, 2011 - Chemistry and Analysis of Radionuclides; WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1 – 4, p. 8.
- Leventhal, J.S.**, 1979. Organic Matter and Sandstone-type Uranium Deposits: A Primer, Open File Report, U.S. Dept. of the Interior, Geological Survey
- Lloyd E.**, 1961. The Distribution of Radium in Human Bone, British Journal of Radiology, 34, p.521-528.

- Moldovan, M.**, Cosma, C., **Encian, I.**, Dicu, T., 2009 – Radium–226 concentration in romanian bottled mineral waters – Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, vol. 279(2), p. 487–491
- de Oliveira, J.**, Mazzilli, B.P., da Costa, P., Tanigava, P.A., 2001- Natural radioactivity in Brazilian bottled mineral waters and consequent doses, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 249 (1), p. 173–176.
- Permyakov, V.M.**, 1963 - Radioactive Emanations, Izvestia. Akademii Nauk, SSSR, p. 20–21.
- Rowan, E.L.**, Engle, M.A., Kirby, C.S., and Kraemer, T.F., 2011 - Radium content of oil- and gas-field produced waters in the northern Appalachian Basin (USA)—Summary and discussion of data: U.S. Geological Survey Scientific Investigations Report 2011–5135
- Rusconi, R.**, Forte, M., Abbate, G., Gallini, R., Sgorbati, G., 2004 - Natural Radioactivity in Bottled Mineral Waters: A Survey in Northern Italy, Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Volume 260, Issue 2, p. 421-427
- Sanchez, A.M.**, Montero, R. M.P., Escobar, G.V., Vargas, J. V., 1999 - Radioactivity in bottled mineral waters, Appl. Radiat. Isot., 50(6), p. 1049-1055.
- Sebesta, F.**, Benes, P., Sedlacek, J., John, J., Sandik, R., 1981 - Behaviour of radium and barium in a system including uranium mine waste waters and adjacent surface wastes, Environmental Science & Technology. Vol 15 (1), p. 71-75.
- Short, S.A.**, Lawson, R.T., Ellis, J., 1988 - $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ and $^{230}\text{Th}/^{234}\text{U}$ activity ratios in the colloidal phases of aquifers in lateritic weathered zones, Geochim. Cosmochim. Acta, vol. 52, issue 11, p. 2555–2741.
- Smith, B.**, Amonette, A., 2006, – The Environmental Transport of Radium and Plutonium: A Review – Institute for Energy and Environmental Research, Maryland - USA, 8.
- Somlai, J.**, Horvath, G., Kanyar, B., Kovacs, T., Bodrogi, E., Kavasi, N., 2002 - Concentration of Ra226 in Hungarian bottled mineral water, Journal of Environmental Radioactivity, Volume 62, Issue 3, p. 235–240
- Sposito, G.**, 1981. The Thermodynamics of Soil Solutions, Oxford Clarendon Press, New York, p. 66-69
- Stwertka, A.**, 1998 – Guide to the Elements – Revised Edition. Oxford University Press. ISBN 0-19-508083-1. p. 965-971
- UNSCEAR 2000.** Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. UNSCEAR 2000 Report to the General Assembly, with scientific annexes, Volume I: SOURCES; p 125.
- US EPA - US Environmental Protection Agency**, 2000 – National Primary Drinking Water Regulations; Radionuclides; Final rule, 40CFR parts 141 and 142. Federal Register 65, No. 236.

Vengosh, A., Hirschfeld, D., Vinson, D., Dwyer, G., Raanan, H., Rimawi, O., Al-Zoubi, A., Akkawi, E., Marie, A., Haquin, G., Zaarur, S., Ganor J., 2009 - High Naturally Occurring Radioactivity in Fossil Groundwater from the Middle East, Environ. Sci. Technol., 43 (6), p. 1769-1775

Vesterbacka, P., 2005 - STUK – A213 – ^{238}U -series radionuclides in Finnish groundwater-based drinking water and effective doses – Radiation and Nuclear safety Authority (STUK), Finland, p. 14-71.

West, J.M., McKinley, I.G., 1984. -The Geomicrobiology of Nuclear Waste Disposal, Scientific Basis for Nuclear Waste Management VII, Materials Research Society Symposia Proceedings, Boston, Massachusetts, G.L. McVay (ed.), Vol. 26, Elsevier Science Publishing Co., New York, p. 487-494.

WHO, World Health Organization, 1993 - Guidelines for drinking-water quality, Recommendations, Vol. 1. Geneva.

Mulțumiri

*pentru întreg sprijinul acordat pe parcursul anilor ...
pentru că m-a susținut în momentele în care lucrurile nu ieșeau așa cum aș fi vrut...
pentru răbdare și încurajare...
pentru încrederea pe care mi-a acordat-o,*

*îi mulțumesc domnului profesor **Constantin COSMA***

*pentru ajutorul de neprețuit acordat în elaborarea acestei lucrări
îi mulțumesc domnului **Mircea Moldovan***

*...sincere mulțumiri și recunoștință profesorilor mei
Constantin DOBRESCU și **Constantin RUS**
care m-au ajutat să descoper **FIZICA***

mă consider norocos că i-am întâlnit.

...mulțumesc și sunt profund recunoscător familiei mele pentru înțelegerea și răbdarea manifestate constant.

... în gând mereu cu ei, părinții mei ...