

# Wpływ budowy geologicznej na aktywność $^{222}\text{Rn}$ w wodzie

## Effect of geological structure on $^{222}\text{Rn}$ activity in water

Monika Metryka-Telka, Agnieszka Dołhańczuk-Śródka, Robert Kowalik, Marta Styś-Maniara, Jarosław Gawdzik\*

**Słowa kluczowe:** radon, jakość wody, stabilność chemiczna wody,  $^{222}\text{Rn}$ , budowa geologiczna

### Streszczenie

Radon jest znany jako pierwiastek radioaktywny, który rozpuszcza się w wodzie. Warto zauważyć, że jest on dostępny we wszystkich możliwych zbiornikach. Jego stężenie nie może być mierzone bezpośrednio, a jedynie na podstawie emitowanego promieniowania. W badaniu przeanalizowano jakość wody i zawartość  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie wodociągowej i powierzchniowej w rezerwacie przyrody Święta Katarzyna. Wyniki zostały szczegółowo przeanalizowane, między innymi pod kątem dopuszczalnych stężeń. Określono wpływ położenia geologicznego na zawartość radonu w wodzie wodociągowej i powierzchniowej.

**Keywords:** radon, water quality, chemical stability of water,  $^{222}\text{Rn}$ , geological structure

### Abstract

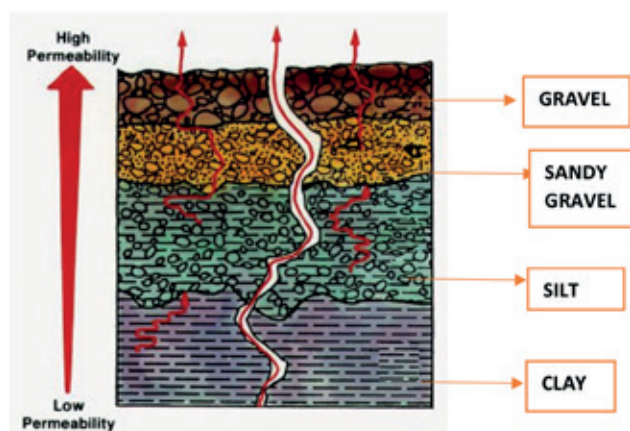
Radon is known as a radioactive element that dissolves in water. It is worth noting that it is available in all possible reservoirs. Its concentration cannot be measured directly, but only on the basis of emitted radiation. The study analysed water quality and  $^{222}\text{Rn}$  content for tap water and surface water at the Saint Catherine Nature Reserve. The results were analysed in detail, among other things, in terms of permissible concentrations. The influence of geological location on radon content in tap and surface water was determined.

## 1. Wstęp

Radon  $^{222}\text{Rn}$  w wodach podziemnych powstaje głównie na skutek rozpadu atomów  $\alpha$  radu  $^{226}\text{Ra}$ . Jego stężenie w wodzie jest powiązane ze stężeniem radu w skałach zbiornikowych. Stąd też stężenie radonu będzie większe, jeżeli woda znajduje się w obrębie skał krystalicznych w szczególności granitów. Niższą aktywność radonu odnotowano dla wód obrębie skał osadowych [15]. Przylibski dowiódł, że w wodach podziemnych z obszaru Sudetów, 99% atomów radonu pochodzi z rozpadu  $^{226}\text{Ra}$ , który jest włączony w struktury minerałów lub  $^{226}\text{Ra}$  znajdującego się bezpośrednio w porach oraz na powierzchni ziaren skał zbiornikowych [14,16]. Natomiast Zagórska i inni w pracy na temat wpływu zawartości minerałów ciężkich na naturalną promieniotwórczość skał miocenu zapadliska przedkarpackiego ustalili, że w miejscach gdzie dodatkowo występują minerały ciężkie typu cyrkon, rutyl, granit czy tytanit, promieniotwórczość gamma jest zawyżona i pojawia się podwyższone stężenie uranu oraz toru. Warto zaznaczyć, że wyższe stężenie pierwiastków promieniotwórczych odnotowano w skałach, zaś w wodzie do której przenikają pierwiastki te ulegające rozpadowi [22].

Radon jako gaz radioaktywny naturalnie występuje w naszym środowisku. Może gromadzić się w glebie, skąd trafia do atmosfery i jego zwiększone ilości mogą pojawić się w powietrzu oraz śladowe ilości w wodzie wodociągowej, co wynika z prowadzonych badań. Zwiększone ilości radonu odnotowuje się głównie tam, gdzie występują skały łupkowe oraz granity. Radon jako gaz szlachetny, ma niską zdolność do wiązania się z ciałami stałymi, co jest jedną

z przyczyn wydobywania się go ze skał. Stąd też jego większe stężenia odnotowuje się w terenach górzystych [12,18]. Przepuszczalność radonu w różnych formacjach geologicznych przedstawiono na rys. 1.



Rys. 1. Przepuszczalność radonu w różnych formacjach geologicznych [6]

Fig. 1. The permeability of radon in different geological formations [6]

Łatwość i efektywność z jaką radon porusza się w przestrzeni porowej, także uskokach, eksterminują ile radonu dostanie się np. do budynków, a także wód wodociągowych. To, z jaką szybkością

\* Monika Metryka-Telka, Agnieszka Dołhańczuk-Śródka, Robert Kowalik, Marta Styś-Maniara, Jarosław Gawdzik m1Studenckie Koło Naukowe Inżynierów Środowiska EKOLOG, Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej, Politechnika Świętokrzyska, al. Tysiąclecia Państwa Polskiego 7, 25-314 Kielce. Instytut Inżynierii Środowiska I Biotechnologii, Uniwersytet Opolski, Plac Kopernika 11a, 45-040 Opole. Katedra Inżynierii Sanitarnej, Wydział Inżynierii Środowiska, Geodezji i Energetyki Odnawialnej, Politechnika Świętokrzyska. Monika Metryka-Telka; email: mtelka@tu.kielce.pl, Agnieszka Dołhańczuk – Śródka; email: agna@uni.opole.pl, Marta Styś-Maniara; email: mmaniara@tu.kielce.pl, Robert Kowalik; email: rkowalik@tu.kielce.pl, Jarosław Gawdzik; email: jgawdzik@gmail.com

będzie przenikał radon do gleb, zależy od jej wilgotności (ile wody jest zawarte w przestrzeni porowej), porowatości oraz przepuszczalności (zdolność gleby do transportu wody i powietrza). Warto dodać, że zawartość różnych kationów wymiennych ma znaczny wpływ na zmianę właściwości gruntów, a tym samym na skład wody [10].

Radon powstaje w wyniku rozpadu uranu  $^{238}\text{U}$  i toru  $^{232}\text{Th}$ . Budowa geologiczna oraz koncentracja uranu i toru w mediach skalnych to dominujące czynniki wpływające na wielkość emisji radonu. Głównymi nośnikami uranu i toru w skałach magmowych są minerały akcesoryczne, np. monacyt czy ksenotym. Są to minerały odporne na wietrzenie, stąd też tworzą niekiedy dość bogate nagromadzenia w piaskowcach plażowych i rozsypiskach. Zawartości pierwiastków promieniotwórczych w skałach oraz wpływ tektoniki na możliwość ich wędrówki czy przenikania to dwa główne czynniki mające wpływ na wielkość emisji radonu.

Radon w wodzie porusza się wolniej niż w powietrzu. Do momentu rozpadu radon przenika nie dalej jak ok 2.5 cm w wilgotnych skałach lub glebach zaś do ok. 180 cm w skałach suchych. Warto zaznaczyć, że woda porusza się wolniej przez pory w glebie i uskoki w skałach, więc radon zanim się rozpadnie przebywa krótsze dystanse w wilgotnych formacjach geologicznych [10,11].

Tabela 1. Koncentracja uranu i radu w skałach [13]

Table 1. Concentration of uranium and radium in rocks [13]

Rodzaj skały	$^{235}\text{Uran}$ [g/t]	$^{226}\text{Rad}$ [Bq/kg]
Piaski	0,45	1-27
Gliny	1,8	77-124,1
Wapień	2,2	27,8
Granity	3,0	59,2
Bazalty	1,0	11,4
Apatyty	100-200 max 650	490

Bodzentyń, Święta Katarzyna oraz Wola Kopcowa to 3 miejscowości położone w otulinie Gór Świętokrzyskich. Ich umiejscowienie charakteryzuje się ciekawą budową geologiczną, która to określa rodzaj skał i wiek z jakiego one pochodzą [5]. Występowanie pierwiastków promieniotwórczych bywa zwiększone w glebach, czy wodach mających kontakt z różnymi skałami oraz minerałami [3,13].

Miejsca poboru próbek były tak dobrane, aby porównać czy podłoże geologiczne może wpływać na aktywność radonu w wodzie. Próbkę pobierane były z dwóch ujęć sieci wodociągowych oraz ze źródła „Wiosna”.

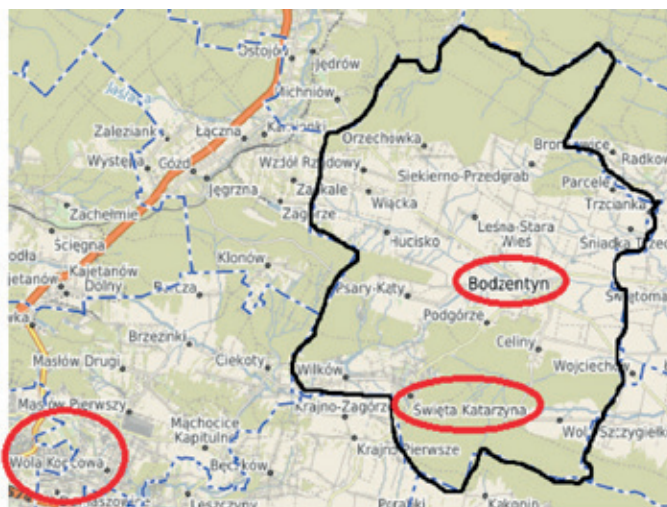
Woda została zbadana pod kątem aktywności radonu; pod kątem jakościowym: parametry fizyko-chemiczne: pH, żelazo, wapń, magnez, fosforany, chlorki, amonowy jon, azotyny oraz azotany. Równie istotnym wskaźnikiem jakości wody jest jej twardość, będąca funkcją stężenia kationów wapnia i magnezu [19,20]. Na podstawie uzyskanych wyników wyznaczono indeksy stabilności chemicznej badanych wód. Stabilność chemiczna wody to jeden z podstawowych problemów związanych z jakością wody wodociągowej nie tylko dla omawianych ujęć. Stabilność ta określana jest zazwyczaj w oparciu o jej stan równowagi węglanowo-wapniowej. Woda posiadająca skłonność do wytrącania  $\text{CaCO}_3$  jest niestabilna i ma tendencję do odkładania złogów znacznych ilości osadów na ścianach rurociągów. Natomiast woda posiadająca tendencję do rozpuszczania znaczących ilości  $\text{CaCO}_3$  określana jest jako agresywna, co świadczy o jej korozyjnych właściwościach [8,9].

## 2. Obszar badań i metodologia

Obszarem badań zostały objęte 3 ujęcia – Bodzentyń, Wola Kopcowa oraz Święta Katarzyna. Miejscowości te położone są w otulinie Świętokrzyskiego Parku Narodowego. Stąd też w skład ich budowy wchodzi

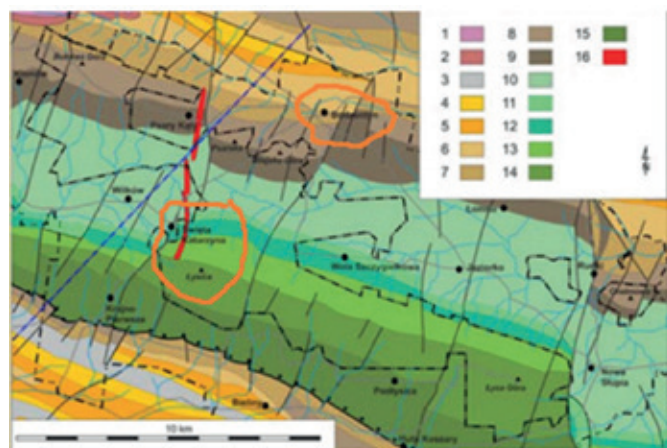
pozostałości po różnych erach. Historia tego regionu Polski obejmuje 540 milionów lat. Warto zaznaczyć, że nie zawsze były one górami, czy łądem, a jako ciekawostka można dodać, że ich położenie na kuli ziemskiej też nie było identyczne jak obecnie. Najstarsze skały występujące na terenie Gór Świętokrzyskich to skały kambryjskie, dostępne w wielu miejscach m.in. w Łysogórach. Morskie skały powstałe w ordowiku i sylurze zostały pojawiają się głównie w Mójczy, ale także w różnych punktach północnych Kielc. Devon dla pasma Gór Świętokrzyskich początkowo był okresem łądowym. Sfałdowane szarogłazami syluru i przykrywające je zlepieńce dewonu dolnego są jeszcze widoczne np. w wąwozie Prągowiec. Wyższa część dewonu to znów morze (osiąga maksimum głębokości w karbonie) gdzie rozwijały się rafy koralowe. Skały z tego okresu to m.in. wzgórze Kadzielni. Karbon to ruchy górotwórcze zwane też hercyńskimi lub warsycyjskimi. Region świętokrzyski staje się łądem na miliony lat. Warto zaznaczyć, że obecny kształt Gór Świętokrzyskich to głównie pozostałości po ruchach w tym okresie. Dolny kambr reprezentują łądowce z wkładkami piaskowców i szarogłazy [5,7].

Miejscowości z których pobierane zostały próbki wody do badań z racji swojego położenia w Górach Świętokrzyskich charakteryzują się zróżnicowanymi formacjami skalnymi, występują tam odsłone-



Rys.2. Miejsca poboru próbek [4]

Fig. 2. Sampling locations [4]



Rys.3. Mapa geologiczna gminy Bodzentyń [6] 1 – trias dolny; 2 – perm górny; 3 – karbon dolny; 4,5 – dewon górny; 6,7 – dewon środkowy; 8,9 – dewon dolny; 10 – środkowy sylur; 11 – dolny sylur; 12 – ordowik; 13 – kambr górny; 14 – kambr dolny; 15 – kambr środkowy; skały magmowe intruzyjne

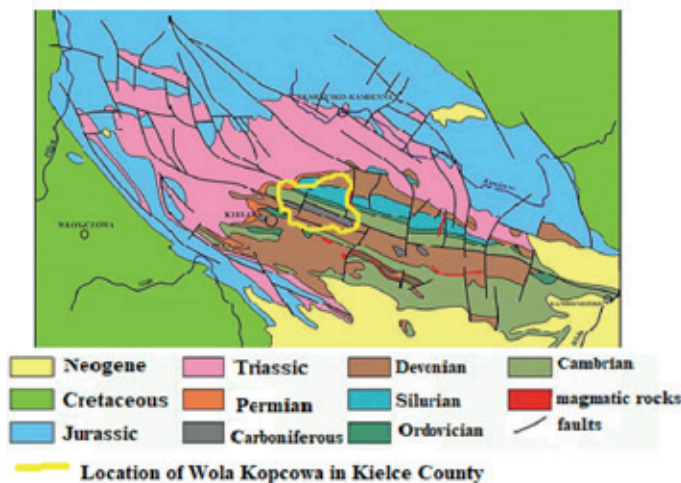
Fig. 3. Geological map of the municipality of Bodzentyń [6] 1 – Lower Triassic; 2 – Upper Permian; 3 – lower Carboniferous; 4,5 – upper Devonian; 6,7 – middle Devonian; 8,9 – lower Devonian; 10 – middle Silurian; 11 – lower Silurian; 12 – Ordovician; 13 – upper Cambrian; 14 – lower Cambrian; 15 – Middle Cambrian; intrusive magmatic rocks



cia z licznymi skamieniałościami, mineralizacja struktury tektonicznej oraz formy krasowe o dużym potencjale geoturystycznym. Stąd też na tych terenach występuje wiele rezerwatów czy pomników przyrody [18,19].

Święta Katarzyna, gdzie mieści się źródło, znajdują się niemalże w środkowej części Gór Świętokrzyskich. Bodzentyn jest oddalony od niej o ok. 7km na północ, zaś miejscowość Wola Kopcowa ok. 15km na południowy zachód.

Pomimo niewielkiej odległości między Bodzentynem, a Świętą Katarzyną, warto odnotować, że ich budowa geologiczna tych terenów nieco się różni. Tereny Świętej Katarzyny to głównie pozostałości po sylurze dolnym, środkowym, ordowiku oraz kambrze. Natomiast Bodzentyn to głównie pozostałości po dewonie. Wola Kopcowa odnajdziemy pozostałości po kambrze, sylurze, dewonie, a także karbonie, co można odczytać z rys. 4.



Rys.4. Mapa geologiczna powiatu kieleckiego [1]  
Fig. 4. Geological map of Kielce county [1]

### 2.1. Zarys budowy geologicznej – Bodzentyn

Gmina Bodzentyn położona jest w obrębie paleozoicznego trzonu Gór Świętokrzyskich, a także ich mezozoicznego obniżenia. Tereny miasta i gminy Bodzentyn są położone w rozległej Dolinie Bodzentyńskiej, na malowniczo ukształtowanych północnych stokach zachodniej części Pasma Łysogór oraz Pasma Klonowskiego, a także na południowych stokach Wzgórz Michniowsko–Sieradowickich. Większość obszaru gminy, bo aż 73,18 km<sup>2</sup>, zajmują lasy należące do Świętokrzyskiego Parku Narodowego. Obszar charakteryzuje się występowaniem skał paleozoicznych należących do kambru, ordowiku, syluru, dewonu (dominujący), karbonu i permu; skały mezozoiczne – trias, paleogenu-neogenu i czwartorzędu. Najstarszymi osadami stwierdzonymi na obszarze arkusza Bodzentyn są osady kambru. W Bodzentynie odnajdziemy również pozostałości po dewonie (wapień, dolomity, piaskowce), a także dewonie dolnym i środkowym (różnorodne skały od wapieni po łupki), a w mniejszym stopniu po sylurze (skały wapienne, łupki graptolitowe, mułowce, skały krystaliczne) i ordowiku (piaskowce, mułowce) [2,5].

### 2.2. Zarys budowy geologicznej – Św. Katarzyna

Święta Katarzyna to miejscowość położona w gminie Bodzentyn, z której możliwe jest wejście na najwyższy szczyt Gór Świętokrzyskich – Łysicę (614 m n.p.m.). W Koronie Gór Polski prezentuje się jednak jako jeden z niższych szczytów. Wierchołek wschodni Łysicy, zwany również Skałą Agaty, to skalna grań, która jest wychodnią kwarcytów mającą ok. 0,5km. Zachodni wierchołek mieści się w okolicach 700m od wschodniego i jest zaledwie o 1m

n.p.m. od niego niższy. Budowa Łysicy to głównie kwarcyty i łupki kambryjskie. Szczyt otaczają gołoborza. Warto zaznaczyć, że prawie całkowicie porośnięty jest lasem. Najwyższe partie to jodła, zaś poniżej również buk. Stok południowy mieści torfowisko. Natomiast północny występują liczne źródła strumieni [1]. Budowa geologiczna charakteryzuje się głównie pozostałościami po kambrze oraz sylurze. Stąd też duża ilość skał łupkowych w tym ilaste, czy graptolitowe, które sprzyjają wyższej aktywności <sup>222</sup>Rn.



Rys.5. Źródło w Świętej Katarzynie [fotografia własna]  
Fig. 5. Spring in Święta Katarzyna [personal photograph]

### 2.3. Zarys budowy geologicznej – Wola Kopcowa

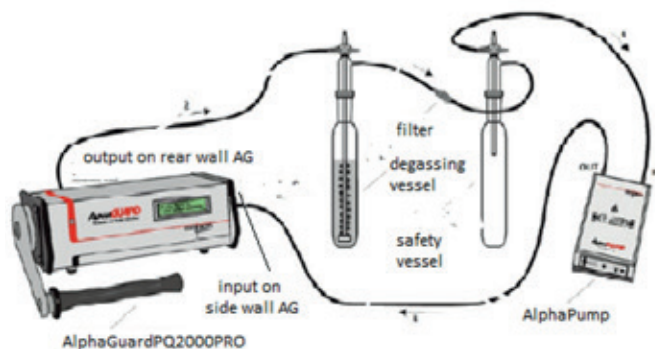
Wola Kopcowa leży w gminie Masłów, w obrębie trzonu paleozoicznego Gór Świętokrzyskich. Kambryjskie piaskowce kwarcytowe oraz łupki kwarcytowe i ilaste to najstarsze utwory. Ordowik i sylur przedstawiają piaskowce, łupki i szarogłazy. Dewon to głównie osady węglanowe, dolomity, wapień oraz margle. Łupki krzemionkowe i ilaste to pozostałości po karbonie. Zaś perm charakteryzują pozostałe zlepieńce i wapień. Osady czwartorzędowe mieszczą się na paleozoicznym podłożu, tworząc przy tym nieciągłą pokrywę o zróżnicowanym wykształceniu (gliny, ropy, mułki, żwir, piaski, less, torfy i namuły). Jeśli chodzi o kopaliny występujące na tym terenie to głównie piaskowce, wapień, surowce ilaste, pisaki i zlepieńce. Jeśli chodzi o gospodarkę największe korzyści czerpie z kambryjskich piaskowców kwarcytowych (wykorzystywane jako kruszywo drogowe, a także materiał ogniotrwały), które wydobywane są ze złoża Wiśniówka. Jeśli chodzi o pozyskiwanie innych surowców na obszarze gminy Masłów, nie są do końca wykorzystywane z racji ograniczeń np. ze strony Świętokrzyskiego Parku Narodowego. Charakter rolniczy oraz turystyczny gminy powoduje, że rozwój przemysłu wydobywczego surowców skalnych nie jest na ten moment planowany [2].

### 3. Metodyka badań

Próbki wody pobierane były z trzech miejsc w województwie świętokrzyskim z dwóch ujęć sieci wodociągowych Bodzentyn oraz Wola Kopcowa (po 3 próbki z ujęcia – początek, środek oraz koniec sieci), a także próbki wody powierzchniowej ze źródła w Św. Katarzynie. Wodę była pobierana w kwietniu, sierpniu oraz listopadzie 2023 r.

Woda do badań na zawartość <sup>222</sup>Rn pobierana była do szklanych butelek o pojemności 500ml i nalewana do pełna (pod kork), aby uniemożliwić powstawanie pęcherzyków powietrza. Badania aktywności <sup>222</sup>Rn w wodzie prowadzi się z wykorzystaniem specjalistycznego sprzętu przedstawionego na rys. 6 – AquaKIT (produkcji Genitron GmbH), który połączony jest z komorą jonizacyjną AlphaGUARD PQ200PRO przedstawioną na rys.4. Aby uzyskane

wyniki badań były poprawne należy pamiętać, że połowiczny rozpad radonu –  $^{222}\text{Rn}$  wynosi zaledwie 3,825 doby. Stąd też pobrana próbka wody musi jak najszybciej trafić do laboratorium. Woda znajdująca się w sieci wodociągowej została pobrana do pomiaru aktywności radonu po 2min swobodnego spływu.



Rys. 6. Zestaw do pomiaru stężenia  $^{222}\text{Rn}$  w próbkach wody [10,16]  
 Fig. 6. Kit for measuring  $^{222}\text{Rn}$  concentration in water samples [10,16]

Zestaw służący do pomiaru stężenia  $^{222}\text{Rn}$  w próbkach wody przedstawiono na rys. 6. Składa się z przenośnego monitora radonowego (AlphaGUARD<sup>TM</sup>); gazoszczelnej pompki o skokowo regulowanym przepływie gazu w zakresie od 0,03 do 1,0 [dm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>] (AlphaPUMP<sup>TM</sup>) oraz gazoszczelny zestaw służący do odgazowania próbki wody, a co najważniejsze, do uwolnienia rozpuszczonego w niej radonu. Wyżej wymienione elementy są połączone w hermetycznie zamknięty obieg. W skład stanowiska pomiarowego wchodzi również termometr zanurzeniowy (mierzy temperaturę wody w czasie wykonywanego pomiaru); stoper odmierzający dokładny czas pomiaru; „doker” (dzięki niemu możliwe jest włączenie w system strzykawki z pobraną próbką wody, a także strzykawkę wchodzącą w zestaw AquaKIT<sup>TM</sup> o objętości 100cm<sup>3</sup>. Dzięki połączeniu monitora AlphaGUARD<sup>TM</sup> z komputerem przesyłane i gromadzone są wszystkie dane z pomiaru a następnie wykonywane są potrzebne obliczenia. Monitor ten jest podstawowym urządzeniem występującym na stanowisku pomiarowym, ponieważ wykonuje on właściwy pomiar stężenia  $^{222}\text{Rn}$ . Pomiar następuje w komorze jonizującej, wyposażonej w filtry zatrzymujące radioaktywne produkty rozpadu radonu, a także zanieczyszczenia. Do komory radon dostaje się wraz z powietrzem atmosferycznym dzięki pompce AlphaPUMP<sup>TM</sup>. Powietrze, przed dostaniem się do komory, pompowane jest przez szklane naczynie, mające na celu odgazowanie próbki wody, po czym przez naczynie asekuracyjne, zwane też osuszającym, gdzie zatrzymywany jest nadmiar wilgoci – istnieje możliwość skraplania się pary wodnej (chroni to komorę jonizacyjną przed uszkodzeniem) Badaną próbkę wody umieszcza się bezpośrednio w naczyniu odgazowującym, poprzez przyłączenie do „dokera” wylotu strzykawki i delikatne wstrzyknięcie wody, w taki sposób, aby nie wywołać turbulentnego przepływu, co mogłoby spowodować częściową ucieczkę radonu. Niezwłocznie po wprowadzeniu próbki wody o objętości 100 cm<sup>3</sup> do naczynia odgazowującego, zamykane są zawory, w tym naczyniu oraz w naczyniu asekuracyjnym, w celu hermetycznego zamknięcia układu pomiarowego. Po przeniesieniu próbki wody o objętości 100 cm<sup>3</sup> do układu pomiarowego i jego hermetycznym zamknięciu oraz włączeniu AlphaGUARD<sup>TM</sup> a<sup>TM</sup> w jednonminutowym cyklu pomiarowym, w trybie przepływowym, następuje właściwy pomiar stężenia radonu w próbce wody, a właściwie w powietrzu komory jonizacyjnej, do którego  $^{222}\text{Rn}$  został z wody wyekstrahowany. W ciągu pierwszych 10 minut

pomiaru pracuje AlphaPUMP<sup>TM</sup> przepompowując 0,3 [dm<sup>3</sup>·min<sup>-1</sup>] powietrza w obiegu zamkniętym: AlphaPUMP<sup>TM</sup>–AlphaGUARD<sup>TM</sup>–AquaKIT<sup>TM</sup>. Po upływie 10 minut pomiaru pompka jest wyłączana, a pomiary są wykonywane nadal, przez kolejne 20 minut. Po 30 minutach od rozpoczęcia pomiaru (włączenia pompki) wyłączany jest AlphaGUARD<sup>TM</sup>, co kończy pomiar. Podczas obróbki uzyskanych danych wykorzystane jest oprogramowanie AlphaEXPERT<sup>TM</sup>. W programie tym możliwa jest także wstępna obróbka danych, m.in. odczytanie średnich wartości stężenia  $^{222}\text{Rn}$  i niepewności jego oznaczenia dla każdego 30-minutowego pomiaru. Średnie stężenie  $^{222}\text{Rn}$  wraz z niepewnością oznaczenia podawane są w Bq/l. Przeliczenie tej wartości na stężenie  $^{222}\text{Rn}$  w próbce wody możliwe jest przy wykorzystaniu równania zaproponowanego przez producenta zestawu [10,16].

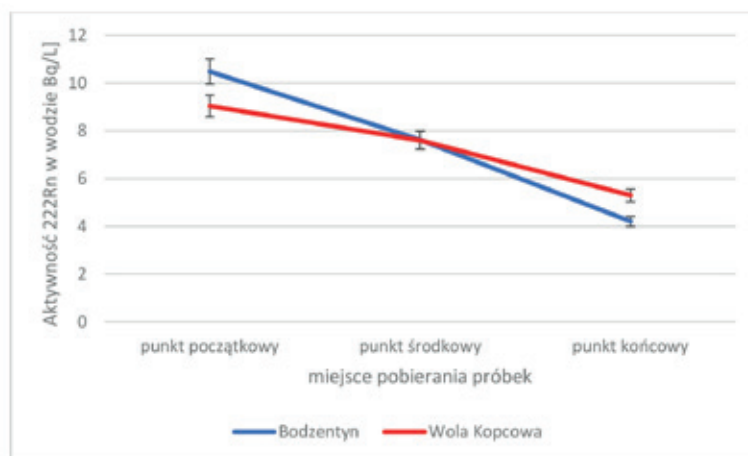
W badanej wykonano ponadto badania pH, twardości ogólnej, w celu ustalenia ilości wapnia oraz magnezu, żelaza, zasadowości ogólnej, chlorków, fosforanów, jonu amonowego, azotanów i azotynów. W tym celu pobrano wodę w szklanych, litrowych butelkach w kwietniu, sierpniu oraz listopadzie. Badania te przeprowadzono w laboratorium. Pomiaru pH dokonano za pomocą pH-metru Elmetron CP-551. Twardość ogólną zmierzono poprzez miareczkowanie wersenianem disodowym. Zasadowość ogólną zmierzono poprzez miareczkowanie kwasem solnym o stężeniu 0,1kmol/m<sup>3</sup>. Pomiaru chlorków dokonano metodą MOHRA. Żelazo fosforany, jon amonowy i azotyny mierzono metodą kolorymetryczną. Azotany mierzono metodą kolorymetryczną z kwasem fenolodisulfonowym. Uzyskane wyniki pozwoliły na określenie jakości wody w danej miejscowości.

Wprowadzenie wartości pH, oraz zawartości wapnia, magnezu, żelaza, chlorków, fosforanów, jonu amonowego, azotanów oraz azotynów przy założeniu temperatury 10C do programu PHREEQC pozwoliło na obliczenie indeksów stabilności chemicznej badanych wód. Program PHREEQC jest intuicyjnym programem komputerowym w którym można przeprowadzać symulacje stabilności chemicznej wody przy zróżnicowanym składzie. Biorąc pod uwagę powyższe dane, uzyskano informację na temat minerałów, które mogą się z wody wytrącać, pozostawać w niej w równowadze oraz się w niej rozpuszczać. Należą do nich m.in. arganit, kalcyt, dolomit, getyt, hematyt, hydroksyapatyt, syderyt oraz wiwianit.

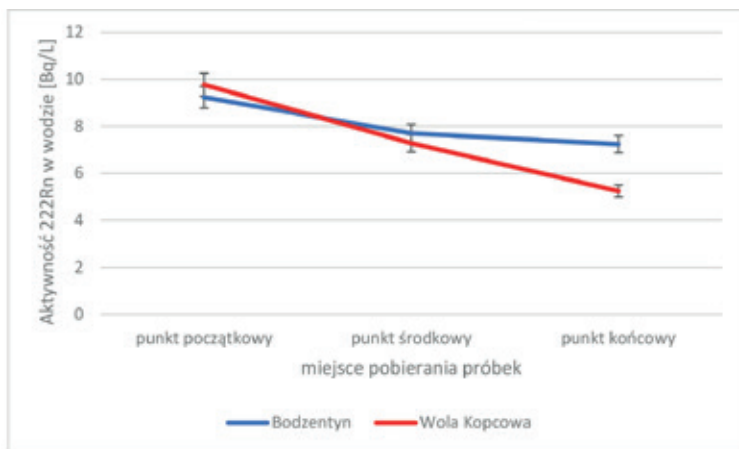
## 4. Wyniki

### 4.1. Zestawienie wyników aktywności radon w wodzie

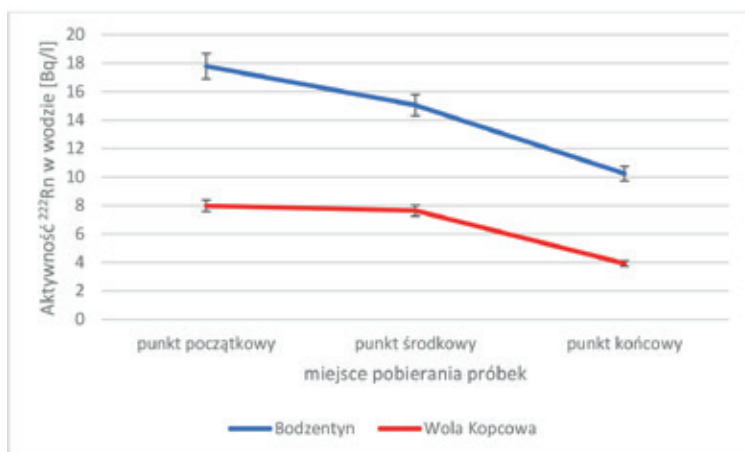
Na rys. 7–9 przedstawiono wyniki aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie w kwietniu, sierpniu oraz listopadzie dla ujęć sieci wodociągowych w Bodzentynie oraz Woli Kopcowej. Można zauważyć, że największą



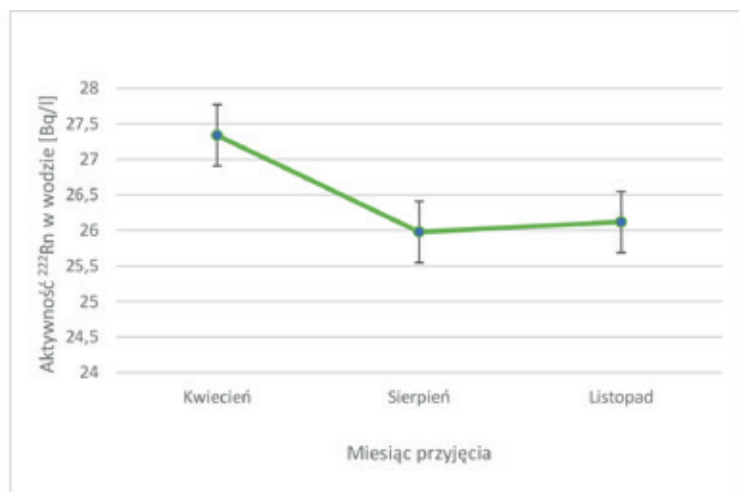
Rys. 7. Aktywność  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie dla wybranych punktów ujęcia w kwietniu  
 Fig. 7.  $^{222}\text{Rn}$  activity in water for selected points at the intake during April



Rys.8. Aktywność  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie dla wybranych punktów ujęcia w sierpniu  
 Fig. 8.  $^{222}\text{Rn}$  activity in water for selected points at the intake during August



Rys.9. Aktywność  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie dla wybranych punktów ujęcia w listopadzie  
 Fig. 9.  $^{222}\text{Rn}$  activity in water for selected points at the intake during November



Rys.10. Aktywność  $^{222}\text{Rn}$  w wodach powierzchniowych Świętej Katarzyny w kwietniu, sierpniu i listopadzie  
 Fig. 10.  $^{222}\text{Rn}$  activity in surface water from Święta Katarzyna in April, August and November

aktywność dla obu miejscowości odnotowuje się na początku ujęcia, a najmniejszą na końcu danego ujęcia. Może mieć to związek z szybkim rozpadem  $^{222}\text{Rn}$  i jego ekshalacją do powietrza. Większe wartości aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w większości przypadków odczytujemy dla Bodzentyna. Położenie w otulinie

Świętokrzyskiego Parku Narodowego sprawia, że ma on bogatą w rozmaite skały, w tym łupkowe budowę geologiczną, która sprzyja zwiększonej promieniotwórczości. Przedstawione wyniki nie przekraczają wartości 100 [Bq/l], które WHO zakłada jako największe dopuszczalne stężenie  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie. Stąd też nie stanowi zagrożenia dla zdrowia i życia ludzkiego.

## 4.2. Wyniki jakości wody

Na rys. 11–12 zestawione zostały wyniki parametrów jakościowych wody. Dla każdej z badanych miejscowości został zmierzony również odczyn pH. Wyniki przedstawiały się następująco: Bodzentyn – 6,86; Wola Kopcowa – 6,73; Źródło – 5,94. Wartość dla źródła przekroczyła dolny próg dopuszczalny dla wody przeznaczonej do picia (6,5) sprawiając, że woda miała odczyn kwasowy, a tym samym nie powinna być przeznaczona do spożycia. Zważając na znaczną liczbę osób korzystających ze źródła, odczyn pH tej wody zbadano również po zagotowaniu. Gotowanie wody poprawiło ten wskaźnik do tego stopnia, iż pH wody wzrosło do wartości 8,12.

Żelazo oraz azotyny nie zostały wykryte w wodzie wodociągowej z Bodzentyna oraz w wodzie ze źródła w Świętej Katarzynie. Ujęcie wody w Bodzentynie nie wykazało również zawartości fosforanów oraz amonowego jonu. Dla ujęcia wody wodociągowej Wola Kopcowa parametry fosforanów, amonowego jonu oraz azotynów są niskie i nie przekraczają 0,15 [mg/dm<sup>3</sup>]. Obawy może budzić relatywnie wysoka zawartość żelaza dla tego ujęcia, która wynosi 0,3 [mg/dm<sup>3</sup>], tak więc przekracza o blisko 0,1 [mg/dm<sup>3</sup>] dopuszczalną zawartość żelaza w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

Wartości zasadowości ogólnej, wapnia, magnezu oraz azotanów dla badanych wód wodociągowych mieściły się na podobnym poziomie, nie przekraczającym dopuszczalnych stężeń dla wód przeznaczonych do spożycia przez ludzi. W przypadku źródła obserwujemy duży spadek tych wartości z wyjątkiem azotanów. Zawartość azotanów z wynikiem 102,2 [mg/dm<sup>3</sup>] ponad dwukrotnie przekraczają ich dozwoloną zawartość w wodzie przeznaczonej do spożycia przez ludzi.

## 4.3. Stabilność chemiczna

Woda stabilna chemicznie to woda, która pozostaje w równowadze, a to oznacza, że jest wyrównany jest bilans zawartych w niej kationów oraz anionów [21].

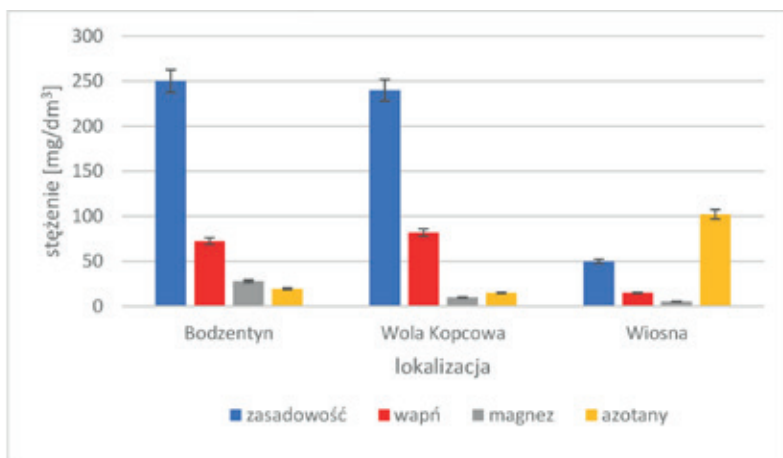
Wytrącanie danej soli z roztworu zachodzi, gdy iloczyn stężeń jonów wchodzący w skład danego związku zostanie przekroczony. Przeanalizujemy to na przykładzie wytrącania węglanu wapnia zachodzącego według reakcji:



Reakcję (1) charakteryzuje stała zwana iloczynem rozpuszczalności jonowej zdefiniowana wyrażeniem [8]:

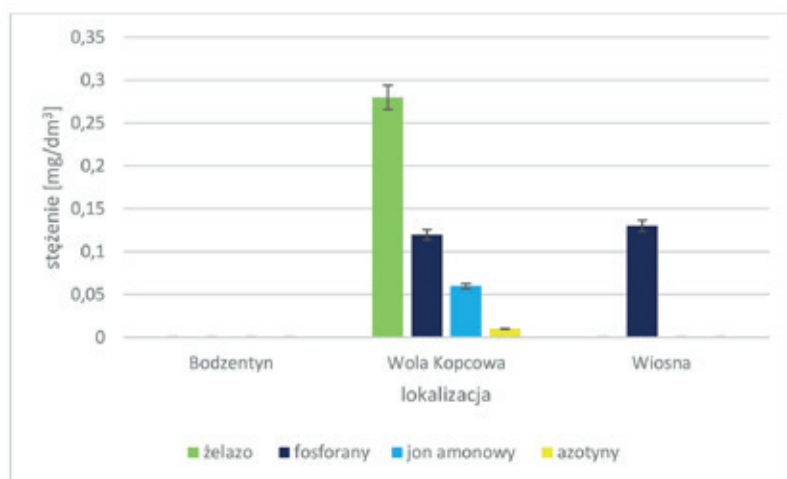
$$K_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}] \cdot [\text{CO}_3^{2-}] \quad (2)$$





Rys.11. Podsumowanie zawartości zasadowości, wapnia, magnezu i azotanów w wodzie z wytypowanych ujęć

Fig. 11. Summary of alkalinity, calcium, magnesium and nitrates values for the studied intakes



Rys.12. Podsumowanie zawartości żelaza, fosforanów, jonu amonowego i azotynów w wodzie z wytypowanych ujęć

Fig. 12. Summary of alkalinity, calcium, magnesium and nitrates values for the studied intakes

w którym  $[Ca^{2+}]$  i  $[CO_3^{2-}]$  oznaczają stężenia molowe jonów wapnia i węglanów w wodzie. Dla warunków ogólnych iloczyn rozpuszczalności  $K_p$  związku  $P$  definiowany jest formułą [8]:

$$K_p = \prod_{i=1}^n c_i^{a_i} \quad (3)$$

gdzie:

$C_i$  – stężenia molowe jonów biorących udział w reakcji strącania,  
 $a_i$  – współczynniki stechiometryczne reakcji strącania.

W obliczeniach termodynamicznych wprowadza się dwa pojęcia: indeks nasycenia oraz indeks stabilności. Indeks nasycenia definiowany jest wzorem [8,9]:

$$IN_p = -\log \prod_{i=1}^n c_i^{a_i} \quad (4)$$

a indeks stabilności [8,9]:

$$I_s = \log \frac{\prod_{i=1}^n c_i^{a_i}}{K_p} \quad (5)$$

## Minerały rozpuszczające się w wodzie i wytrącające się z niej

Indeks stabilności wody można najprościej określić na 3 poziomach [8,9]:

- rozpuszczalności – minerał ma indeks ujemny;
- stabilności – minerał ma indeks z wartością bliską bądź równą zero ( $-0,5 < I_s < 0,5$ );
- wytrącania – minerał ma indeks z wartością dodatnią

W tab. 2-4 zostały przedstawione indeksy stabilności chemicznej dla badanych ujęć.

Tabela 2 Wartości indeksu stabilności chemicznej wody wodociągowej w Bodzentynie

Table 2 Chemical stability index values for tap water from Bodzentyn

Minerał	Wzór chemiczny	Stabilność chemiczna
Aragonit	$CaCO_3$	-0,60
Kalcyt	$CaCO_3$	-0,45
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	-1,19

Tabela 3 Wartości indeksu stabilności chemicznej wody wodociągowej w Woli Kopcowej

Table 3 Chemical stability index values for tap water from Wola Kopcowa

Minerał	Wzór chemiczny	Stabilność chemiczna
Aragonit	$CaCO_3$	-0,72
Kalcyt	$CaCO_3$	-0,57
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	-1,93
$H_2O$ (g)	$H_2O$	-1,92
Getyt	$FeOOH$	5,65
Hematyt	$Fe_2O_3$	13,24
Hydroksyapatyt	$Ca_5(PO_4)_3OH$	-3,90
Syderyt	$FeCO_3$	-0,91
Wiwanit	$Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$	-4,61

Tabela 4 Wartości wskaźnika stabilności chemicznej wód powierzchniowych ze Świętej Katarzyny

Table 4 Chemical stability index values for surface water from Swieta Katarzyna

Minerał	Wzór chemiczny	Stabilność chemiczna
Aragonit	$CaCO_3$	-3,81
Kalcyt	$CaCO_3$	-3,66
Dolomit	$CaMg(CO_3)_2$	-7,65
Hydroksyapatyt	$Ca_5(PO_4)_3OH$	-18,87

Wykazano, że w wodzie z Bodzentyna wszystkie minerały będą się rozpuszczać, ponieważ indeks stabilności jest ujemny dla każdego z nich.

## LITERATURA

Aragonit oraz kalcyt są bliskie równowadze z badana wodą, ponieważ ich wartości nieznacznie odbiegają od wartości 0,5 która jest górnym progiem tolerancji. Woda ta będzie rozpuszczać głównie minerały z zawartością wapnia.

W Woli Kopcowej aragonit, kalcyt, ditlenek węgla, dolomit, hydroksyapatyt, syderyt oraz wiwianit będą się rozpuszczać w wodzie. Getyt oraz hematyt będą się z niej wytrącać. Niestety żaden minerał nie pozostaje z wodą w równowadze. Z racji tego, że woda z tego ujęcia wykazuje istotną zawartość takich pierwiastków jak wapń, magnez, żelazo czy też w niewielkich ilościach fosfor, minerały pojawiające się w niej posiadają w swoim składzie ich domieszki.

W wodzie ze źródła również nie wykazano stabilności chemicznej. Wszystkie minerały będą się w niej rozpuszczać. Woda ta jest bogata w minerały posiadające w składzie wapń, magnez oraz fosfor.

## 5. Wnioski

Na budowę geologiczną Bodzentyna składają się głównie pozostałości po dewonie (wapienie, dolomity, piaskowce), a także dewonie dolnym i środkowym (różnorodne skały od wapieni po łupki), a w mniejszym stopniu po sylurze (skały wapienne, łupki graptolitowe, mułowce, skały krystaliczne) i ordowiku (piaskowce, mułowce). Budowa geologiczna Świętej Katarzyny to odpowiednio: sylur, dewon, ordowik oraz kambr (piaskowce i łupki ilaste). Wola Kopcowa to mieszanka m.in. kambru, dewonu, syluru oraz karbon (węgiel kamienny oraz złoża granitów).

Najwyższe stężenia radonu w wodzie dla trzech wybranych ujęć: Bodzentyn, Wola Kopcowa (wody wodociągowe) oraz źródło w Świętej Katarzynie po przeprowadzonych badań w kwietniu, sierpniu oraz listopadzie odnotowano w każdym przypadku dla wody źródlanej. Przeprowadzona charakterystyka budowy geologicznej miejscowości w których dokonano poboru próbek wody wskazuje, że w pobliżu źródła występują skały łupkowe, które sprzyjają większej aktywności  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie. Największą aktywność  $^{222}\text{Rn}$  w wodzie źródlanej obserwuje się w kwietniu – 27,34 [Bq/l]. W przypadku wód wodociągowych większe wartości  $^{222}\text{Rn}$  odczytuje się dla miejscowości Bodzentyn, który jest zaledwie 7km oddalony od Świętej Katarzyny i również występują na jego terenie skały łupkowe.

Wyniki badań wody źródlanej nie pozwalają stwierdzić, że jest to woda dobra w aspekcie jakościowym. Pobrana woda ma wartość pH = 5,94 dając jej odczyn kwasowy, a tym samym sprawia, że nie mieści się w normach dla wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi. Po przegotowaniu, kiedy desporcji ulega w zasadzie cały zawarty w niej ditlenek węgla, odczyn pH wzrasta do 8,1. Woda ta nie zawiera w swoim składzie żelaza, jonu amonowego czy azotanów. Jest bardzo miękka. Natomiast stężenie azotanów jest w niej ponad dwukrotnie przekroczone w odniesieniu zaleceń WHO.

Woda z ujęć sieci wodociągowych w Bodzentynie oraz Woli Kopcowej ma ogólnie dobrą jakość. Zawartość radonu w niej nie jest szkodliwa dla życia i zdrowia.

Uzyskane indeksy stabilności chemicznej dla wód wodociągowych wykazują powiązanie twardości ogólnej z tendencją w większości przypadków do rozpuszczania się w niej minerałów. Wyjątkiem jest getyt oraz hematyt, które posiadają w swojej budowie żelazo mające zdolności do wytrącania się z wody. Stąd też ich wartości indeksów są dodatnie.

Najlepszą stabilność chemiczną wykazano w próbkach wody wodociągowej z Bodzentyna. Indeksy stabilności dla występujących w niej kluczowych minerałów są bliskie wartości  $\pm 0,5$  co odpowiada stanowi bliskiemu równowagi chemicznej w wodzie.

- [1] Filonowicz Piotr. 1963. „Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1:50 000”. Arkusz Bodzentyn (0816) Instytut Geologiczny. Warszawa.
- [2] Filonowicz Piotr. 1978. „Szczegółowa mapa geologiczna Polski w skali 1:50 000” Arkusz. Skarżysko Kamienna (779). Wydawnictwo Geologiczne. Warszawa.
- [3] <https://bip.kielce.wios.gov.pl/Artykul-Stan-srodowiska-w-województwie-swietokrzyskim-w-roku-2005--pdf-ok-60-Mb-.156.html> [dostęp 18.11.2024]
- [4] <https://bodzentyn.e-mapa.net/> [dostęp 20.12.2023]
- [5] <http://geoinfo.amu.edu.pl/spp/LA/LA40/landfana-040-004.pdf> [dostęp 18.11.2024]
- [6] <http://www.if.pw.edu.pl/~ttaluc/GeologyRadon/available> [dostęp 21.02.2022]
- [7] <https://www.pgi.gov.pl/kielce/oddzial-swietokrzyski/sep1-kielce/geologia-regionu/6479-gory-swietokrzyskie-w-pigulce.html> [dostęp 18.11.2024]
- [8] Łomotowski Janusz, Magdalena Radosz. 2002. „Stability of water in water supply systems”. Materiały konferencyjne „Computer support in design and operation of water supply and sewerage systems”. Świnoujście-Kopenhaga.
- [9] Metryka-Telka Monika, Robert Kowalik, Jarosław Gawdzik, Barbara Gawdzik, Alicja Gawdzik. 2020. „Application of the Phreeqc program to assess the chemical stability of tap water in Kielce”. *Structure and Environment*. 12(1): 41-46.
- [10] Metryka-Telka Monika, Marta Styś-Maniara, Agnieszka Dolhańczuk-Śródka. 2022. „Activity of  $^{222}\text{Rn}$  in tap water in Kielce County”. *Structure and Environment*. 15(11): 55-62.
- [11] Nartowska Edyta, Tomasz Kozłowski. 2022. „The Effect of the Concentration of Copper Ions on the Unfrozen Water Content in Bentonites Measured with the Use of DSC Method”. *Minerals*. 632:2-3.
- [12] Pachocki Krzysztof. 1995. „Radon in the environment.” Warsaw.
- [13] Pawula Adam. 2021. „The Problem of Natural Radioactive Elements”. *Journal of Geoscience and Environment Protection*. 09 (04): 176-194
- [14] Przylibski Tadeusz Andrzej. 2005. „Concentration of  $^{226}\text{Ra}$  in rocks of the southern part of Lower Silesia (SW Poland)”. *Journal of Environmental Radioactivity* 75 (2): 171–191.
- [15] Przylibski Tadeusz Andrzej. 2000. „Estimating the radon emanation coefficient from crystalline rocks into groundwater”. *Applied Radiation and Isotopes* 53 (3): 473–479.
- [16] Przylibski Tadeusz Andrzej. 2005. „Radon. A specific component of the healing waters of the Sudetes.” Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław.
- [17] Schumann R. Randall, Linda C. Gundersen, and A. B. Tan. 1994. „Geology and occurrence of radon”. *American Society for Testing and Materials*. 14(6): 83-96.
- [18] Sidło Paweł, Mirosław Stachurski, Bolesław Wójtowicz. 2000. *Przyroda województwa świętokrzyskiego*. Kielce.
- [19] Widlak Małgorzata, Renata Stoińska, Robert Kowalik. 2020. „Assessment of physical and chemical pollution of urban agglomeration soils”. *Desalination and Water Treatment* 199: 137–143.
- [20] Widlak Małgorzata, Robert Kowalik, Szymon Sobura. 2021. „Quality of the soil and water environment in the immediate vicinity of the Barania Góra Forest Reserve”. *Desalination and Water Treatment* 232: 404–413.
- [21] Wolska Małgorzata, Marek Molczan. 2015. „Stability Assessment of Water Introduced into the Water Supply Network”. *Ochrona Środowiska*. 37(4): 51-56.
- [22] Zagórska Urszula, Aleksandra Sikora, Grażyna Łykowska. 2019. „Study on the impact of heavy minerals to natural radioactivity of the Miocene rocks in the Carpathian Foredeep”. *Nafta-Gaz* 2: 77-82.