

IZOTOPY URANU ^{234}U I ^{238}U W ŚRODOWISKU POŁUDNIOWEGO BAŁTYKU

Alicja Boryło, Bogdan Skwarzec
Wydział Chemii, Uniwersytet Gdańsk



PL0201691

Abstract

URANIUM ^{234}U AND ^{238}U ISOTOPES IN THE SOUTHERN BALTIC ENVIRONMENT

The concentration and distribution of uranium in water and sediment of selected basins of the southern Baltic Sea have been analysed. It was observed that the concentration of uranium in sediments increases with core depth. This is probably connected to diffusion processes from sediments to water through interstitial water where uranium concentration is much higher than in bottom water. The measurements of $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ activity ratios indicate that sedimentation of terrigenous material and transport through the Vistula river are the major sources of uranium in sediments of the southern Baltic Sea. Estimation of the $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ ratios in reduction areas of the Baltic Deep and the Bornholm Deep suggest that the processes of reduction of U (VI) to U (IV) and of removal of authogenic uranium from seawater to sediments do not play major roles in the Gdansk Deep.

Uran naturalny składa się z trzech izotopów promieniotwórczych o następującym składzie: ^{238}U (99,2745%), ^{235}U (0,7200%), ^{234}U (0,0055%) [1]. Izotopy uranu ^{234}U i ^{238}U w środowisku morskim nie znajdują się w stanie równowagi promieniotwórczej, tzn. że aktywności obu tych radionuklidów nie są sobie równe. Większa nierównowaga występuje w wodzie morskiej niż w osadach dennych. Wyróżnia się dwie zasadnicze przyczyny nierównowagi promieniotwórczej:

- różnice we właściwościach chemicznych produktów rozszczepienia ^{234}U (głównie toru ^{234}Th i protaktynu ^{234}Pa);
- odrzut cząstki alfa z sieci krystalicznej, który powoduje łatwiejsze przechodzenie izotopu ^{234}U do wody.

Na obszarze południowego Bałtyku występują rejony, gdzie stwierdza się obecność siarkowodoru (warunki redukcyjne). Są to Głębia Gdańska oraz Głębia Bornholmska. W roku 1958 Koczy wraz ze współpracownikami [2] wysunął hipotezę o możliwej redukcji U(VI) do U(IV) oraz usuwaniu słabo rozpuszczalnej formy U(IV) z wody morskiej i jej depozycji w osadach dennych [3, 4]. Wyniki dotychczasowych badań wskazują, że stosunek aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w wodzie bałtyckiej przyjmuje wartość ok. 1,17, podczas gdy w osadach dennych jego wielkość oscyluje wokół 1,00. Gdyby opisany charakter redukcji oraz depozycji autogenicznego uranu w redukcyjnych rejonach Morza Bałtyckiego zachodził rzeczywiście, wówczas należy oczekiwać podobnych wartości stosunku aktywności

$^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w wodzie przydennej, wodzie porowej oraz powierzchniowych osadach dennych i powinny być one zbliżone do wartości charakterystycznej dla wody bałtyckiej (1,17) [5].

Próbki osadów dennych oraz wody powierzchniowej, porowej i przydennej z różnych rejonów południowego Bałtyku pobrano podczas rejsów statkiem naukowo-badawczym Instytutu Oceanologii PAN r/v „Oceania”. Osady denne pobrano w latach 1996-1998, a próbki wody w latach 1997-1998.

Analiza radiochemiczna obejmowała następujące etapy: współstrącanie uranu na „matrycy” nieorganicznej MnO_2 w próbkach wody powierzchniowej, przydennej i porowej, mineralizację próbki badanego osadu dennego, wyizolowanie i oczyszczanie frakcji uranu na żywicach jonowymiennych oraz przygotowanie i pomiar preparatów zawierających izotopy uranu ^{234}U i ^{238}U [6, 7]. Pomiaru aktywności preparatów zawierających izotopy uranu dokonano za pomocą spektrometru alfa firmy Canberra-Packard (USA). Dokładność metody radiochemicznego oznaczania uranu ^{234}U i ^{238}U określono uczestnicząc w badaniach interkalibracyjnych organizowanych przez Międzynarodową Agencję Energii Atomowej i oszacowano odpowiednio na poniżej 2,4% oraz na poniżej 3%.

Analizowane osady denne południowego Bałtyku charakteryzują się bardzo zróżnicowaną zawartością uranu. Najmniejsze wartości stężenia uranu wykryto w osadach dennych pobranych w Głębi Gdańskiej (0,56-4,36 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.). Tylko dla rdzenia osadu pobranego na terenie omawianego akwenu w roku 1998 uzyskano zdecydowanie wyższe stężenie uranu (0,90-5,22 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.) oraz wyższą wartość stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (1,18-1,27). Wzrost zawartości uranu w osadach morskich jest tutaj powiązany z gwałtownym napływem wód słodkich (rzecznych i opadowych) i przypuszczalnie ma to związek z gwałtowną powodzią, która wystąpiła w lipcu 1997 roku oraz z wysokimi, ale już nie tak gwałtownymi, opadami w roku 1998. Stosunkowo najmniejszym stężeniem uranu charakteryzują się osady pobrane z Zatoki Gdańskiej i Puckiej (3,16-4,20 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.). Również w Głębi Bornholmskiej otrzymano małe stężenia uranu od 0,54 do 3,77 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Największe wartości stężenia uranu występują w osadzie dennym z Rynny Słupskiej (0,66-7,11 $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m.). Stężenie uranu w osadach dennych południowego Bałtyku wzrasta wraz z głębokością rdzeni, co może świadczyć o możliwości jego pionowej dyfuzji z osadów dennych do wody przydennej za pośrednictwem wody porowej i na skutek zmian diagenetycznych w materiale osadowym. Ważną rolę w procesie migracji uranu w południowym Bałtyku odgrywa woda porowa, która penetrując powierzchniowe warstwy osadu podwyższa w nich wartość stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, jak również powoduje wypłukiwanie uranu z

osadu do wody morskiej. Wynika to ze znacznie wyższego poziomu stężenia uranu w wodzie porowej ($20 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) w porównaniu z jego koncentracją w wodzie przydennej. Szczególny wpływ wody porowej zaznacza się wyraźnie w osadach dennych z obrzeży Ławicy Słupskiej, gdzie wartości stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ mieszczą się w szerokim zakresie od 0,98-1,00 w segmentach górnych do 0,48-0,49 w segmentach dolnych. Również opadający na dno materiał terygeniczny oraz penetrująca górne warstwy osadów dennych woda morska mają wpływ na podwyższenie wartości stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w górnych segmentach rdzeni osadów z Ławicy Słupskiej.

Uzyskane w toku badań wartości stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ pozwalają na weryfikację wspomnianej hipotezy Koczego. Przeprowadzone badania wykazały, że nie ma dowodów na intensywne wytrącanie uranu autogenicznego z wody przydennej do osadu w tych akwenach południowego Bałtyku, gdzie występują okresowo warunki redukcyjne, a główną rolę w migracji tego pierwiastka odgrywa sedymentacja materiału lądowego oraz zawiesiny rzecznej. Analizowane osady denne charakteryzują się wartościami stosunku aktywności oscylującymi wokół jedności (od 0,77 do 0,99 dla Zatoki Gdańskiej, od 0,94 do 1,12 dla Głębi Gdańskiej, od 0,82 do 1,10 dla Głębi Bornholmskiej i od 0,93 do 1,04 dla Rynny Słupskiej). Jedynie w osadach dennych z Głębi Gdańskiej oraz z Głębi Bornholmskiej sporadycznie osiągały one wartości 1,10-1,12, co może wskazywać na nieznaczną tylko możliwość opisanej redukcji U(VI) do U(IV).

Stężenie uranu w analizowanych próbkach wody porowej mieści się w zakresie od $21,9 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ w Głębi Gdańskiej do $31,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ w Głębi Bornholmskiej. Wartości stężenia uranu w wodzie interstycjalnej obu akwenów są prawie dziesięciokrotnie wyższe od odpowiednich wielkości stężenia uranu w próbkach wody przydennej. W analizowanych próbkach wody porowej wartości stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ wynoszą od 1,17 do 1,18 i są zbliżone z wartością odnotowaną dla wody bałtyckiej. Nie oznacza to jednak, że uran zawarty w wodzie interstycjalnej jest głównie pochodzenia hydrogenicznego, ponieważ jego stężenie w wodzie porowej jest znacznie wyższe niż w wodzie przydennej. Uaktywnienie uranu do wody porowej jest możliwe dzięki procesom diagenetycznym zachodzącym w materiale osadowym, na skutek uwolnienia części zaadsorbowanego przez materię organiczną uranu. Uzyskane wartości stężenia uranu w osadach dennych, z których wyplukano wodę porową w obu analizowanych akwenach są zbliżone i wynoszą $3,52\text{-}3,86 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. w Głębi Gdańskiej oraz $3,40 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. w Głębi Bornholmskiej. Otrzymane wyniki stężenia uranu w analizowanych rdzeniach wyplukanych osadów są zgodne z zawartościami uranu uzyskanymi dla segmentów osadu leżących

na głębokości 16-17 cm w przypadku Głębi Gdańskiej i głębokości 15-16 cm w przypadku Głębi Bornholmskiej. Oznacza to, że w trakcie procesu wypłukiwania z osadów wody porowej nastąpiło zubożenie osadów dennych o tę część uranu, która jest rozpuszczona w fazie wodnej zawartej pomiędzy ziarnami osadu. Wartości stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w wypłukanych osadach mieszczą się w wąskim zakresie od 1,12 do 1,14 i są niższe od odpowiednich wartości tego stosunku oznaczonego w wodzie porowej pozyskanej z tych osadów. Wskazuje to na ważną rolę wody porowej w dyfuzji izotopu ^{234}U z osadów dennych, która jest możliwa dzięki procesom diagenetycznym zachodzącym w osadach dennych.

Przydenne wody południowego Bałtyku wykazują małe zróżnicowanie zawartości uranu. Na całym badanym obszarze wartości stężenia uranu mieściły się w zakresie $1,81\text{-}3,81\ \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, a zaobserwowane różnice stężenia pomiędzy poszczególnymi akwenami były niewielkie. Stężenie uranu w wodzie przydennej Głębi Gdańskiej było nieznacznie wyższe ($2,36\text{-}2,82\ \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) w porównaniu z Głębią Bornholmską ($1,81\text{-}2,18\ \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) i Rynną Słupską ($1,84\ \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Wartości stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ są porównywalne dla wszystkich analizowanych próbek wody przydennej i wynoszą odpowiednio: w Głębi Bornholmskiej 1,16-1,19, w Głębi Gdańskiej 1,18 i w Rynnie Słupskiej 1,19. Tylko dla wody przydennej pobranej po powodzi w 1997 roku wartość tego stosunku jest znacznie wyższa i wynosi 1,34. Wyższe jest również stężenie uranu w zawieszynie, które osiąga $4,95\ \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ s.m. Procentowy udział uranu zawartego w zawieszynie przydennej południowego Bałtyku stanowi od 9,8 do 13,1%, podczas gdy zawieszina wiąże od 0,003 do 0,08% uranu zawartego w wodach mórz i oceanów [8]. Skład i stopień zasilania wód morskich i oceanicznych materiałem osadowym jest uzależniony przede wszystkim od pory roku i to prawdopodobnie stanowi przyczynę wysokiej zawartości uranu w przydennej zawieszynie bałtyckiej. Próbkę wody przydennej zebrano w miesiącach letnich, w których udział form zawieszonych (organicznych i mineralnych) uranu w warstwie głębinowej wody bałtyckiej jest znacznie większy niż w próbkach pobranych w okresie zimowym. Otrzymane wartości stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ w próbkach wody przydennej są porównywalne z wartością charakterystyczną dla wody bałtyckiej (1,17). Otrzymana wyższa wartość stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ 1,34 oraz nieco wyższe stężenie uranu w fazie rozpuszczonej ($3,31\ \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$) dla próbek pobranych w 1997 roku jest zbliżona do wartości tego stosunku w wodzie wiślanej. Przypuszczalnie ma to również związek z opadami deszczu na obszarze zlewni Wisły w 1998 roku. Poza tym miejscem pobrania próbek trudno jest uchwycić istotne różnice w stężeniu uranu pomiędzy pozostałymi badanymi akwenami, co zdaje się

potwierdzać tezę, że jedynie czynniki fizyczne (mieszanie się wód) mają znaczenie na różnicowanie zawartości uranu w Bałtyku.

Niewielkie zmiany stężenia uranu zaobserwowano również w próbkach niesączonej wody powierzchniowej. Najwyższe stężenie uranu otrzymano dla Głębi Gdańskiej ($6,11 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), nieco niższe dla Głębi Bornholmskiej ($3,96 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$), a najniższe dla Rynny Słupskiej ($3,69 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Stosunkowo wysokie stężenie uranu w Głębi Gdańskiej jest prawdopodobnie, tak jak w przypadku wód przydennych, związane z silnymi opadami notowanymi w 1998 roku na obszarze zlewni Wisły. Zatem stężenie uranu w wodach powierzchniowych Głębi Gdańskiej wyznaczone jest proporcją, w jakiej mieszają się wody bałtyckie z wodami rzeczными. Rynna Słupska jest bardziej oddalona od obszaru wzajemnego oddziaływania wód Bałtyku i Morza Północnego niż Głębia Bornholmska, zatem stopniowo zmniejsza się w niej udział wód o większej zawartości uranu.

Z punktu widzenia przeprowadzonych badań cenna wydaje się być również budowa geologiczna dna morskiego. Najwyższe stężenie uranu oznaczono w osadach dennych Rynny Słupskiej oraz Ławicy Słupskiej, co jest związane z obecnością konkrekcji żelazowo-manganowych dyskooidalnych w kształcie pierścienia na otoczaku barwy brunatnej oraz elipsoidalnych w kształcie prążka, barwy brunatnej [9]. W Głębi Gdańskiej mamy do czynienia z wpływem wód rzecznych zawierających nie tylko uran pochodzący z wietrzenia materiału skalnego, ale również uran związany z gospodarczą działalnością człowieka realizowaną w górnictwie i rolnictwie na obszarze zlewni Wisły, co powoduje wzrost stężenia tego pierwiastka w górnych segmentach osadów. Wisłą transportowany jest także uran pochodzący z nawozów fosforowych rozsiewanych na polach uprawnych oraz uran zawarty w słonych wodach kopalnianych [10, 11].

Reasumując, za najistotniejsze wnioski wynikające z przeprowadzonych badań uznać należy, iż zawartości uranu w osadach dennych na obszarze południowego Bałtyku są bardzo zróżnicowane. Stężenie uranu w analizowanych osadach dennych południowego Bałtyku wzrasta wraz z głębokością rdzeni, a izotopy uranu ^{234}U i ^{238}U w osadach dennych z Basenu Gdańskiego, Rynny Słupskiej i Głębi Bornholmskiej znajdują się we względnej równowadze promieniotwórczej. Tylko w osadach dennych z obrzeży Ławicy Słupskiej nuklidy uranu nie znajdują się w stanie równowagi promieniotwórczej. Ponadto ważną rolę w procesie migracji uranu w osadach dennych południowego Bałtyku odgrywa woda porowa, która penetrując powierzchniowe warstwy osadu, podwyższa w nich wartość stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$, jak również powoduje dyfuzję uranu z osadu do wody przydennej. Badania wykazały też szczególną rolę wód słodkich opadowych w zwiększaniu zawartości uranu w wodzie morskiej

i osadach dennych. W próbkach osadów dennych i wody przydennej pobranych w 1998 roku (po powodzi w 1997 roku) stwierdzono bowiem wysokie wartości stosunku aktywności $^{234}\text{U}/^{238}\text{U}$ (dla wody również przydennej 1,34, a dla osadu dennego 1,27). Ważnym źródłem uranu zarówno pochodzenia naturalnego, jak i antropogenicznego w Zatoce Gdańskiej jest transport rzeczny związany z ługowaniem tego pierwiastka z materiału koryta Wisły, odprowadzaniem do niej wód kopalnianych oraz spływem z jej dorzecza nawozów fosforowych stosowanych w uprawach pól. Główną zaś drogą migracji uranu w ekosystemie południowego Bałtyku jest sedimentacja materiału lądowego (terygenicznego) oraz zawiesiny rzecznej (głównie wiślanej).

Badania zostały częściowo sfinansowane z projektów badawczych KBN DS-8210-0086-2 oraz w ramach badań własnych BW/8000 na rok 2002.

LITERATURA

- [1]. Browne E., Firestone F.B.: Table of radioactive isotopes. Ed. V.S. Shirley. John Willey and Sons, New York 1986.
- [2]. Koczy F.F., Tomic E., Hecht F.: Zur Geochemie das Urans im Ostseebecken. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 11 (1/2), 86-102 (1958).
- [3]. Cowart J.B.: The relationship of uranium isotopes to oxidation/reduction in the Edwards Carbonate Aquifer of Texas. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 48, 277-283 (1980).
- [4]. Deutsch W.J., Serne R.J.: Uranium mobility in the natural environment: evidence from sedimentary roll-front deposits. W: *Geochemical behaviour of disposed radioactive waste*. Ed. G.S. Barney, J.D. Navratil, W.W. Schulz. ACS Symp., Ser. No. 246, Am. Chem. Sci., 287-302 (1984).
- [5]. Skwarzec B.: Polon, uran i pluton w ekosystemie południowego Bałtyku. *Rozprawy i monografie*, 6. Instytut Oceanologii PAN, Sopot 1995.
- [6]. Skwarzec B.: Polonium, uranium and plutonium in the Baltic Sea. *Ambio*, 26, 113-117 (1997).
- [7]. Skwarzec B.: Radiochemical methods for the determination of polonium, radiolead, uranium and plutonium in the environmental samples. *Chem. Anal.*, 42, 107-115 (1997).
- [8]. Kuzniecowa J.W., Legin W.K., Lisicyn A.P., Simoniak Z.I.: Radioaktywnost okieanicznych wzwiesiej. Uran w okieanicznych wzwiesiach. *Radiochimija*, 4, 489 (1967).
- [9]. Trokiewicz D.: Geneza konkretacji żelazowo-manganowych Morza Bałtyckiego. Praca doktorska, Instytut Geologii Morza, Sopot 1996.

- [10]. Alam M.N., Chowdhury M.I., Kamal M., Ghose S., Hamida B., Chakraborty D.: Radioactivity in chemical fertilizers used in Bangladesh. *Appl. Radiat. Isot.*, 48, 1165-1168 (1997).
- [11]. Hussein E.M.: Radioactivity of phosphate ore, superphosphate and phosphogypsum in Abu-Zaabal phosphate plant, Egypt. *Health Phys.*, 67, 280-282 (1994).