

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI STUDIJ KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Smjer: Ekoinženjerstvo

Mirzet Velagić

RADIOAKTIVNOST RADIJA U TERMALNIM VODAMA

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: Dr.sc. Vladimir Dananić, izv.prof.

Članovi povjerenstva:

Dr.sc. Vladimir Dananić, izv. prof. FKIT

Dr.sc. Dinko Babić, viši znan.sur. IMI

Dr.sc. Krešimir Košutić, izv. prof. FKIT

Zagreb, srpanj 2013.

Zahvala

Zahvaljujem se svojem mentoru dr.sc. Vladimiru Dananiću na ukazanom vremenu i pomoći prilikom pisanja i izrade ovog rada.

Također, iskrene zahvale Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) u Zagrebu što su mi ustupili i odobrili boravak, laboratoriju i druženje unutar njega.

Posebno se zahvaljujem dr.sc. Dinku Babiću i dr.sc. Tomislavu Bituhu sa Instituta što su se maksimalno potrudili i zauzeli prilikom analiza i obrade podataka u radu i na vremenu što su utrošili na pomoć.

I za kraj se zahvaljujem svojoj obitelji i prijateljima koji su me podržavali kroz cijelo moje školovanje.

Hvala!

SAŽETAK

Radionuklidi su prisutni svuda oko nas. Prirodna radioaktivnost sastavni je dio tla, zraka, vode, hrane, naših tijela i svijeta u kojem živimo i radimo. Postoje: prirodni radionuklidi (koji su stvoreni pri nastanku Zemlje, a potječu iz tri niza radioaktivnih raspada; ^{238}U , ^{232}Th i ^{235}U), kozmički radionuklidi (nastali kao rezultat djelovanja kozmičkih zraka) i fisijski radionuklidi koji su umjetno stvoreni. Gotovo sva prirodna radioaktivnost u vodama potječe od urana i njegovih potomaka, osobito ^{226}Ra koji je značajan zbog svojeg dugog vremena poluraspada (1600 godina). Republika Hrvatska bogata je s termalnim i mineralnim vodama, stoga je nužno neprekidno praćenje izloženosti ljudi tijekom korištenja tih voda.

U ovom radu određene su koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u termalnim i mineralnim vodama, kao i u vodovodnim vodama uzorkovanim na području Hrvatske te Bosne i Hercegovine. Korištena je metoda radiokemijske separacije (metoda precipitacije), a uzorci su mjereni alfaspektrometrijski.

Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u mineralnim vodama kretale su se od 34 ± 6 mBq/L do 465 ± 25 mBq/L, u termalnim vodama od 78 ± 1 mBq/L do 5437 ± 77 mBq/L, dok su u vodovodnim vodama grada Zagreba bile 13 ± 4 mBq/L i Bihaća 14 ± 4 mBq/L.

Ključne riječi: radioaktivnost, ^{226}Ra u vodama, radiokemijska separacija, alfaspektrometrija

ABSTRACT

Radionuclides are present all around us. Natural radioactivity is a part of the soil, air, water, food, our bodies and the world in which we live and work. There are: natural radionuclides (which are created in the Earth, and comes from three radioactive decay chains; ^{238}U , ^{232}Th and ^{235}U), cosmic radionuclides (incurred as a result of cosmic rays) and fissile radionuclides, which are artificially created. Almost, the entire natural radioactivity in the water comes from uranium and its progenies, especially ^{226}Ra which is significant because of its long half-life (1600 years). The Republic of Croatia is rich in thermal and mineral waters, so it is necessary to continuously monitor human exposure during the use of these waters.

This paper defined the activity concentration of ^{226}Ra in thermal and mineral water, as well as tap water sampled in Croatia and Bosnia and Herzegovina. Radiochemical separation was performed (precipitation method), and the samples were measured by alpha spectrometry.

Measured activity concentrations of ^{226}Ra in mineral waters ranged from 34 ± 6 mBq/L to 465 ± 25 mBq/L, in thermal waters of 78 ± 1 mBq/L to 5437 ± 77 mBq/L, while activity concentrations in the tap water of Zagreb were 13 ± 4 mBq/L, and the tap water of Bihać were 14 ± 4 mBq/L.

Key words: radioactivity, ^{226}Ra in waters, radiochemical separation, alfa spectrometry

SADRŽAJ

1.0. UVOD	1
2.0. OPĆI DIO.....	2
2.1. Povijest radioaktivnosti.....	2
2.2. Priroda radioaktivnih zraka.....	4
2.3. Teorija alfa, beta i gama zraka.....	5
2.4. Izvori radioaktivnog (ionizirajućeg) zračenja i njihova primjena.....	7
2.4.1 Prirodni radionuklidi ili radioizotopi.....	9
2.4.2. Zakon radioaktivnog raspada i vrijeme poluraspada.....	11
2.4.3. Prirodni radioaktivni nizovi	12
2.4.3.1. Karakteristike uran-radijevog niza (^{238}U).....	12
2.4.3.2. Karakteristike uran-aktinijevog niza (^{235}U).....	13
2.4.3.3. Karakteristike torijevog niza (^{232}Th)	15
2.4.4. Sekularna ravnoteža	16
2.4.5. Dozimetrija zračenja	16
2.5. Radij i njegova svojstva.....	17
2.6. Prirodna radioaktivnost vode	19
2.7. Izvori termalnih voda.....	20
2.8. Radij u termalnim vodama.....	21
2.9. Metode određivanja radionuklida u vodama	23
2.9.1. Određivanje ^{226}Ra u uzorcima voda	24
2.10. Zdravstveni učinci radija	25
3.0. EKSPERIMENTALNI DIO	28
3.1. Određivanje koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima voda – metoda precipitacije	28
3.2. Princip metode, postupak, reagensi i aparatura	28

3.2.1. Postupak određivanja ^{226}Ra	29
3.3. Uzimanje uzoraka	31
4.0. REZULTATI	33
4.1. Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima voda	33
4.2. Izračun doze	36
5.0. RASPRAVA	38
6. ZAKLJUČAK	43
7.0. LITERATURA	44
ŽIVOTOPIS	48

1.0. UVOD

Radioaktivnost je svojstvo atoma nekih elemenata (radionuklida) da se njihova jezgra spontano raspada i prelazi u jezgre atoma manjih atomskih težina uz emisiju radioaktivnih zraka. Radionuklidi su prisutni svuda oko nas. Postoje: prirodni radionuklidi (koji su stvoreni pri nastanku Zemlje, a potječu iz tri niza radioaktivnih raspada, ^{238}U , ^{232}Th i ^{235}U), kozmički radionuklidi (nastali kao rezultat djelovanja kozmičkih zraka) i fisijski radionuklidi koji su umjetno stvoreni.

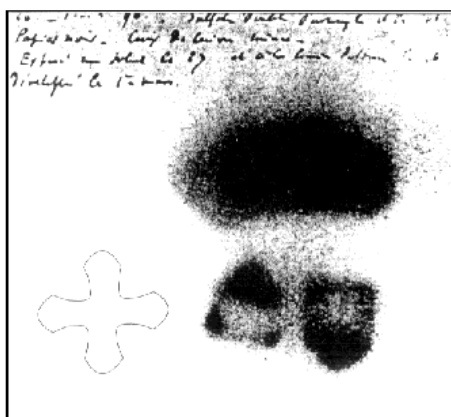
Radionuklidi su prisutni u svim površinskim i podzemnim vodama. Gotovo sva prirodna radioaktivnost u vodama potječe od urana i njegovih potomaka, osobito ^{226}Ra koji je značajan zbog svojeg dugog vremena poluraspada (1600 godina). Republika Hrvatska bogata je s termalnim i mineralnim vodama, koje se često koriste u medicinske i turističke svrhe. Kako termalne i mineralne vode sadrže prirodno povišene količine ^{226}Ra , nužno je neprekidno praćenje izloženosti ljudi tijekom korištenja tih voda.

U ovom radu mjerene su koncentracije aktivnosti. ^{226}Ra u termalnim i mineralnim vodama uzorkovanim u Hrvatskoj te u Bosni i Hercegovini. ^{226}Ra određen je metodom radiokemijske separacije, a uzorci su mjereni alfa brojanjem.

2.0. OPĆI DIO

2.1. Povijest radioaktivnosti

Pojava da Rendgenove (ili X) zrake izazivaju fluorescenciju (zračenje svjetlosti) navela je (1896.) fizičara *Henrija Becquerela* na ideju da ispita emitiraju li tvari, koje jako fosforesciraju i fluoresciraju, same po sebi X-zrake. Ovu ovisnost Becquerel je htio ispitati na uranovim rudama, za koje je tvrdio da u mraku stalno svijetle tj. ostavljaju trag na fotografskoj ploči. Za tu svrhu upotrijebio je čistu sol *kalij-uranil-suflat* [$K_2UO_2(SO_4)$], koja u mraku stalno svijetli slabom zelenkastom svjetlošću. Djelovanjem na fotografsku ploču (prethodno uvijen u crni papir) iznad kojeg se slučajno nalazila uranova sol, Becquerel je utvrdio da je ploča na tom mjestu pocrnila, iako je nije izložio svjetlosti (**slika 1**). Na osnovu toga zaključio je, da uranova sol emitira neke nevidljive zrake, koje prolaze kroz papir i djeluju na fotografsku ploču.¹⁻³



Slika 1. Becquerelova fotografska ploča izložena radioaktivnom uranu

Daljnjim istraživanjem Becquerel je utvrdio da zrake koje emitiraju uranovi spojevi izazivaju ionizaciju zraka i fluorescenciju, te prolaze kroz papir, tanke pločice aluminija i bakra. Kroz zatvorenu kutiju one djeluju na fotografsku ploču, a također djeluju i na našu kožu te klice raznih biljaka. Na osnovu toga zaključio je da ove zrake, koje uran i njegovi spojevi emitiraju spontano, imaju slična svojstva kao X-zrake. Međutim, već u početku njihovog istraživanja ove su zrake za razliku od X-zraka nazvane Becquerelovim zrakama (kasnije radioaktivnim zrakama).¹

Godine 1899. Becquerel je utvrdio da ove zrake skreću od svoga pravca širenja kad se nalaze u magnetskom polju. Ovom činjenicom je neosporno dokazano da se

Becquerelove zrake sastoje od naelektriziranih čestica i shodno tome drukčije su prirode od X-zraka. Uzrok Becquerelovim zrakama nije tada bio poznat. To je dalo povoda pariškoj kemičarki *Mariji Sklodowskoj-Curie* da i ona započne istraživanje urana, pa i drugih elemenata, koji emitiraju ovakve zrake. Već poslije godinu dana ona je utvrdila da mineral *pehblenda (uraninit)* - UO_2 emitira pet puta jače zrake nego čisti element uran. U suradnji sa svojim suprugom *Pierreom Curieom*, profesorom fizike u Parizu, i asistentom *Bemonetom*, Marija Curie započela je istraživanje sastojaka uraninita kemijskom analizom. Ona je utvrdila da se uraninit uglavnom sastoji od uranovog oksida U_3O_8 (75%), uz još neke spojeve (PbS , CaO , SiO_2 , FeO , MgO) i elemente među kojima se nalazi i bizmut (Bi). Pomoću osjetljivog elektroskopa i ionizacije zraka mjerila je zračenje pojedinih frakcija dobivenih iz uraninita. Mjerenjem je utvrdila da bizmut dobiven iz pehblende ima 60 puta jače zračenje od čistog urana (uranovi minerali zrače snažnije od samog urana). Uz pomoć supruga i G. Bemoneta u uraninitu nalazi dva nova i nepoznata kemijska elementa. Jedan su nazvali polonijem (Po), a drugi radijem (Ra).

Dana 26. prosinca 1898. godine Marija Curie objavila je da talog barij-sulfata (BaSO_4) dobiven iz uraninita ima još veću moć zračenja od polonija uslijed prisutnosti jednog nepoznatog elementa. Ona je tom elementu dala ime Radij (lat. *radiare* = zračiti) i predložila da se elementi koji zrače Becquerelove zrake nazovu *radioaktivni elementi*, a to njihovo svojstvo *radioaktivnost*. Zrake koje emitiraju radioaktivni elementi, tj. Becquerelove zrake, od tada se nazivaju *radioaktivne zrake*. Tek 1910. godine Marie Curie uspjela je elektrolizom RaCl_2 dobiti radij-amalgam (mješavina) i njegovom destilacijom u struji vodika izdvojiti čisti element radij (Ra). Značajna je činjenica da je radioaktivnost radija bila milijun puta veća od radioaktivnosti urana. Iz radija i njegovih spojeva stalno se razvija plin koji je također radioaktivan, a naziva se radijeva emanacija (istjecanje) ili radon (Rn), čija je relativna atomska masa 222 za razliku od radijeve koja iznosi 226. Radij, kao i svi ostali radioaktivni materijali, razvija toplinu. Otkriveno je da se iz 1 g radija svakog trenutka oslobađa 138 cal topline, odnosno 574 J, za 1 sat. Iz ove činjenice proizlazi da se radij, a tako i ostali radioaktivni elementi, pretvaraju u druge elemente s manjom težinom (atomske) i pri tome procesu spontano zrače. Uočeno je također da je ta prirodna radioaktivnost svojstvo atoma najvećih atomskih težina i da je to proces koji se događa u unutrašnjosti atoma, tj. u njihovoj jezgri nezavisno od vanjskih utjecaja, npr. tlaka, temperature ili nekog kemijskog djelovanja. Dakle, radioaktivnost je svojstvo atoma nekih elemenata da se njihova jezgra spontano, tj. bez ikakvih vanjskih utjecaja, raspada i prelazi u jezgre atoma manjih atomskih težina uz emisiju radioaktivnih zraka. Opće

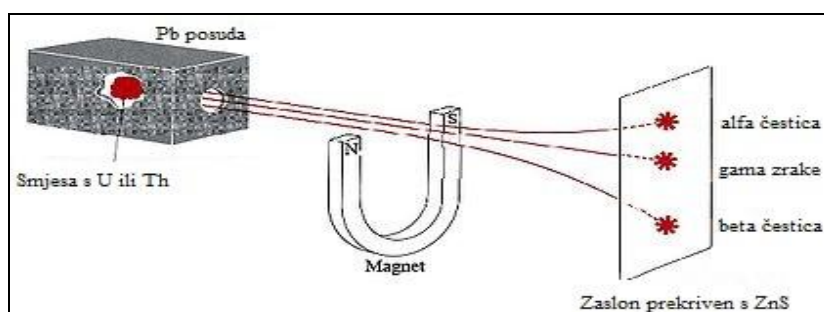
svojstvo radioaktivnih zraka je da prodiru kroz materijale određenih debljina, da izazivaju ionizaciju plinova i fluorescenciju raznih tijela. Odnosno, radioaktivnost je spontani prijelaz nestabilnih izotopa nekog kemijskog elementa u izotope drugog elementa, koji se odvija uz emisiju manjih čestica.¹

Uz pojam radioaktivnost također se veže i pojam *radioaktivne zrake* (α , β , γ zrake) koje emitiraju radioaktivni elementi.

2.2. Priroda radioaktivnih zraka

Iako su opća svojstva radioaktivnog zračenja bila poznata odmah po otkriću radioaktivnosti, o njihovoj prirodi tada se nije ništa znalo. Becquerel je utvrdio da se radioaktivno zračenje može otkloniti jakim magnetom, tj. da radioaktivna zračenja skreću u magnetskom polju. Paralelno je novozelandski fizičar *Ernest Rutherford* - dobitnik Nobelove nagrade za kemiju 1908. otkrio da se u radioaktivnom zračenju nalaze najmanje dvije vrste zraka, koje je nazvao α i β zrakama. Francuz *Paul Ulrich Villard* uskoro je otkrio i treću vrstu zraka, γ zrake.

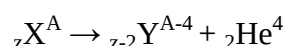
Različite se vrste zraka u magnetskom polju različito ponašaju: α -zrake otklanjaju se na jednu stranu, β -zrake na drugu stranu, dok se γ -zrake ne otklanjaju (ne mijenjaju pravac) (**slika 2**). Temeljem smjera otklona u magnetskom polju utvrđeno je da su α zrake pozitivno a β -zrake negativno nabijene. Drugim riječima, β -zrake su struja elektrona koja izlazi iz radioaktivnog elementa. Rutherford je otkrio da su α -zrake pozitivno nabijeni dijelovi atoma helija. Naime, Rutherford je ustvrdio da se u posudi, kroz čiju vrlo tanku metalnu stjenku prolaze α -zrake, nakon nekog vremena stvara element helij (He). Nadalje je utvrđeno da su γ -zrake identične rendgenskim zrakama, ali najčešće imaju kraću valnu dužinu (0.001 – 0.1 nm).¹



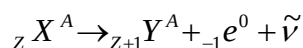
Slika 2. Otklon α - i β -zraka u magnetskom polju

2.3. Teorija alfa, beta i gama zraka

Alfa (α) čestice su jezgre helija ${}_2\text{He}^4$ koje nastaju pri radioaktivnom raspadu. Mogu biti opasne samo ako uđu u organizam ili ako dođemo u izravan kontakt s izvorom. Mogu se lako zaustaviti komadom papira ili kartona. U zraku dostižu udaljenost od tek 3 cm, a u vodi 0.2 mm. Energija alfa čestica ovisi o prirodi radioaktivnog izvora, a može iznositi 4-10 MeV. Općenito alfa raspad može se predstaviti prema shemi:

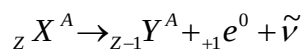


Postoje tri različita tipa *beta* (β) raspada. U prvom slučaju jezgra koja se raspada emitira elektron, u drugom pozitron, a u trećem slučaju koji se zove K-uхват (ili elektronski uхват) jezgra apsorbira jedan od elektrona K elektronske ljuske. Prvi oblik raspada nazivamo *beta minus raspad* (β^-) koji možemo prikazati shematski:

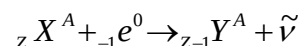


Kad radioaktivna jezgra emitira elektron, atomski broj joj se poveća za jedan, dok se maseni broj ne mijenja. Uz elektron emitira se i *antineutrino* $\tilde{\nu}$.

Drugi oblik beta raspada je *beta plus raspad* (β^+). Neke nestabilne jezgre koje imaju manjak neutrona emitiraju pozitivne čestice mase jednake masi elektrona, ali pozitivnog naboja i tako postaju stabilnije. To je, ustvari, beta plus raspad pri kojem se jedan proton pretvara u neutron, a iz jezgre izlazi pozitron (e^+) i *neutrino* ν . Shema β^+ izgleda ovako:



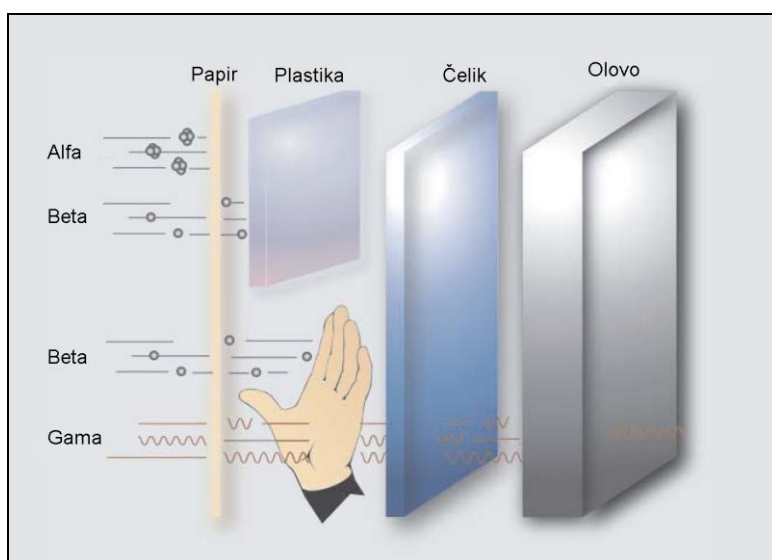
Treći oblik beta raspada je *K-uхват* koji se sastoji u tome da jezgra apsorbira jedan od K-elektrona svog atoma, a kao rezultat toga, jedan proton prelazi u neutron emitirajući pri tome neutrino:



Beta čestice mogu se zaustaviti metalnom folijom ili tanjim slojem stakla. Međutim, da bismo zaustavili vrlo brze beta čestice, koje imaju više energije, potreban je

deblji sloj plastike. Beta zrake dosežu udaljenost do 3 m u zraku i tek nekoliko cm u vodi. Energija beta čestica iznosi 0.025-3.15 MeV.

Gama (γ) zrake ili fotoni su elektromagnetske zrake. Poslije alfa ili beta raspada jezgra potomka može biti u nekom od pobuđenih stanja. Taj isti potomak (jezgra) vraća se u svoje osnovno stanje emitirajući pri tome gama zračenje (fotone) odgovarajuće energije. Gama zrake imaju vrlo kratku valnu duljinu i prema tome posjeduju vrlo veliku energiju. Da bismo zaustavili gama zrake (gama čestice) potreban je debeli betonski zid, čelična ili još bolje olovna izolacija. Gama zrake u zraku dosežu udaljenost od nekoliko stotina metara, u vodi 10 m, u betonu 1 m i u olovu 30 cm. Energija gama zraka ovisi o prirodi radioaktivnog elementa koji ih emitira i iznosi 0.03-3.1 MeV.^{4,5}



Slika 3. Prodornost radioaktivnih zraka

Radioaktivni elementi emitiraju ili samo α -zrake ili samo β -zrake, uz koje mogu emitirati i γ -zrake. Iznimno, nekoliko radioaktivnih elemenata emitiraju sve tri vrste zraka, kao na primjer Ra, Th i Ac što što je vidljivo u **tablici 1**.

U početku istraživanja radioaktivnosti uranovih preparata, zaključeno je da oni emitiraju sve tri vrste zraka, α , β i γ zbog toga što se uz prirodne uranove spojeve nalaze primjese drugih radioaktivnih elemenata.

Tablica 1. Učestali α , β i γ emiteri⁶

<i>α-zrake</i>	<i>β-zrake</i>	<i>γ-zrake</i>
Americij-241	Ugljik-14	Americij-241
Kalifornij-252	Cezij-137	Barij-133
Polonij-210	Kobalt-60	Iridij-192
Plutonij-236	Tricij-3	Plutonij-94
Radij-226	Jod-129	Selen-75
Radon-222	Radij-226	Kadmij-109
Torij-232	Stroncij-90	Radij-226
Uran-238	Tehnecij-99m	Uran-92

2.4. Izvori radioaktivnog (ionizirajućeg) zračenja i njihova primjena

Postoje dva izvora radioaktivnog zračenja koji mogu djelovati direktno odnosno indirektno na čovjeka i okoliš, te stoga postoje: prirodni izvori zračenja i umjetni izvori zračenja. Prirodna radioaktivnost je pojava raspadanja jezgara atoma koja postoje u prirodi, bez vanjskih utjecaja. U prirodne izvore zračenja pripadaju:

- zemaljski
- svemirski ili kozmički
- radioaktivni elementi u našem organizmu
- materijali za gradnju
- prirodno zračenje radioaktivnih materijala
- *termalni izvori*
- radon

Kozmičko zračenje dolazi iz svemira i uključuje protone, elektrone, gama zrake i X-zrake. Primarni radioaktivni elementi u prirodi su uran, torij, kalij i njihovi radioaktivni derivati. Međutim, većina prirodnog zračenja potječe od plina radona, koji je produkt raspada urana i torija.

Pored radioaktivnih izotopa koji postoje u prirodi od samog njenog nastanka, različitim nuklearnim reakcijama stvaraju se različiti umjetni radioaktivni izotopi (radioizotopi).

Umjetni izvori su:

- primjena zračenja u medicini:
 - ❖ radiobiologija
 - ❖ nuklearna medicina
 - ❖ radioterapija
- pokusne nuklearne eksplozije (probe, testiranje nuklearnog oružja)
- nuklearne elektrane/reaktori, akceleratori
- nuklearni akcidenti

Umjetna radioaktivnost okoliša posljedica je globalne radioaktivne kontaminacije, prvenstveno rada nuklearnih objekata, eksploatacije i tehnologije urana, nuklearnih proba, kao i posljedica tehnološki povišene prirodne radioaktivnosti. Promatrano s radioekološkog aspekta, najveći značaj pridaje se kontaminaciji biosfere radioaktivnim *falloutom* (suha i mokra oborina) koji nastaje uslijed nuklearnih eksperimentalnih eksplozija (potencijalna je opasnost i od primjene nuklearnog oružja), kao i akcidenata u nuklearnim elektranama. Izloženost zračenju prosječne osobe iznosi otprilike 2.4 mSv godišnje, od čega 81% dolazi iz prirodnih izvora.⁴⁸ Preostalih 19% dolazi iz umjetnih izvora zračenja. Neki umjetni izvori zračenja utječu na čovjeka kroz direktno zračenje, dok drugi poprimaju oblik radijacijskog trovanja i ozračuju organizam iznutra. Najznačajniji izvori umjetnog zračenja kojima su ljudi izloženi dolaze iz medicinskih postupaka, kao što su dijagnostičke X-zrake, nuklearna medicina i terapija zračenjem. Glavni radionuklidi (radioaktivni elementi) koji se koriste u medicini su ^{131}I , $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ^{60}Co , ^{192}Ir i ^{137}Cs i oni se rijetko ispuštaju u okolinu. Ljudi su također izloženi zračenju iz potrošačkih proizvoda, kao što su duhan (^{210}Po), građevinski materijali, televizori, rendgenski sustavi u zračnim lukama, detektori dima (americij), elektronske cijevi itd. U manjem stupnju ljudi su izloženi i zračenju koje potječe iz ciklusa nuklearnog goriva, koji uključuje čitav niz od iskopavanja i obrade urana, preko nuklearnih reaktora pa sve do odlaganja radioaktivnog otpada, međutim učinci takve izloženosti još uvijek nisu pouzdano izmjereni.⁷

Pozadinsko zračenje (eng. *background radioactivity*) je sveprisutno ionizirajuće zračenje kojem su ljudi na zemlji izloženi, uključujući i prirodne i umjetne izvore koji variraju ovisno od lokacije.

2.4.1 Prirodni radionuklidi ili radioizotopi

Prirodni radioaktivni izotopi koji su prisutni u biosferi Zemlje dijele se u četiri osnovne grupe:⁸

a) Kozmogeni prirodni radioaktivni izotopi, koji su nastajali u svim fazama evolucije Zemlje i čije nastajanje traje i danas. Stvaranje ovih izotopa događa se stalnom interakcijom kozmičkih zraka s jezgrama elemenata koji ulaze u sastav Zemljine kore i atmosfere. Nastaju u procesima direktne ili indirektne interakcije kozmičkog zračenja s gornjim i, u nešto manjoj mjeri, donjim slojevima atmosfere. Kozmogeni radionuklidi srednjeg ili malog atomskog broja su emiteri β , γ i X - zraka, čije se vrijeme poluraspada kreće od nekoliko sekundi do 5.7×10^3 godina. S dozimetrijskog stanovišta glavni doprinos dolazi od četiri nuklida: ^{14}C , ^3H , ^7Be i ^{22}Na .

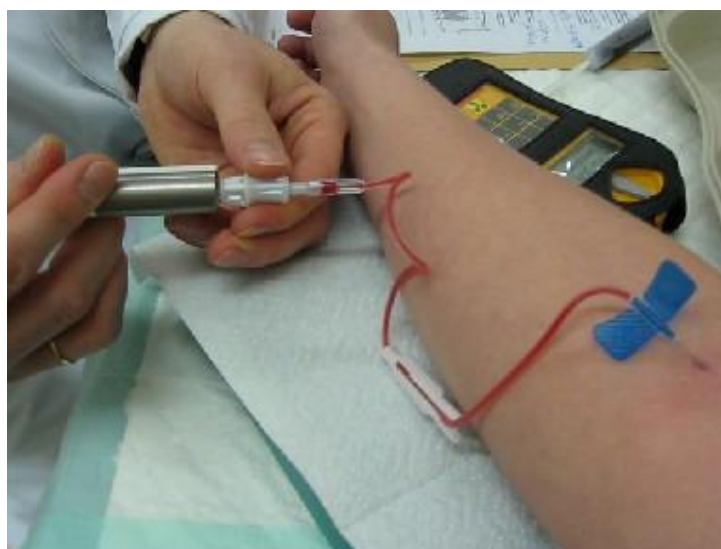
b) Prirodni radioaktivni izotopi koji su članovi radioaktivnih obitelji, odnosno tri prirodna radioaktivna niza (imena su tradicionalna): uran–radijevog (^{238}U), uran–aktinijevog (^{235}U) i torijevog niza (^{232}Th). Obično se radionuklidi kojima počinju ova tri radioaktivna niza nazivaju praiskonski ili primarni prirodni radionuklidi. Njihovo porijeklo je u eksplozijama supernova i stari su koliko i naša galaksija ili pak Sunčev sustav. Vremena poluraspada su im dovoljno duga u usporedbi sa životima ovih kozmičkih formacija, pa ih zato nalazimo na Zemlji i danas. Njihova koncentracija u biosferi postupno se smanjuje, analogno opadanju količine rodonačelnika (roditeljski izotopa) niza. Karakteristike radionuklida ove skupine bit će razmotrene u poglavlju o prirodnim radioaktivnim nizovima (p. 2.4.3.)

c) Prirodni radioaktivni izotopi koji ne ulaze u radioaktivne obitelji. Njihov nastanak je vezan za nastanak Zemlje. Sadržaj im u biosferi opada s brzinom njihovog radioaktivnog raspada. Zajednička karakteristika ovih radionuklida je da se direktno raspadaju na stabilne nuklide. Glavni predstavnici ove grupe radionuklida su ^{40}K i ^{87}Rb .

Izotop ^{40}K je β i γ -emiter zračenja, a čiji je postotak u ukupnom prirodnom kaliju 0.0118%. Sadržaj nuklida ^{40}K prati geokemiju kalija, koji je jedan od glavnih elemenata magme. Kalij (i ^{40}K) kao tipičan topivi kation, lako je topiv i migrativan ali može se dijelom adsorbirati na česticama glina. Vrijeme poluraspada mu je 1.25×10^9 godina. On je jedan od najvažnijih prirodnih radionuklida, čiji je doprinos ukupnom radijacionom opterećenju u normalnim uslovima značajan. U biosferi je prisutna visoka dinamika kruženja ^{40}K , uz

različite koncentracije u pojedinim elementima biosfere, pri čemu se u organizam čovjeka unosi ishranom i uzrokuje interno ozračivanje. Specifična aktivnost ^{40}K je 31450 Bq/kg. Svi ostali radionuklidi iz ove grupe, uslijed dugog poluživota, koji su u intervalu od 4.3×10^{10} do 2×10^{18} godina, daju beznačajan doprinos ukupnoj radioaktivnosti biosfere Zemlje.⁸

d) Radionuklidi stvoreni ljudskom djelatnošću (umjetni radionuklidi) koriste se oko stotinu godina. Količine umjetnih radionuklida su manje od onih prirodnog i kozmičkog podrijetla i obično imaju kraće vrijeme poluraspada. Zabranom testiranja nuklearnog oružja, zabilježen je pad tako nastalih radionuklida. Svoju uporabu su našli u medicini (**slika 4**). Neki od radionuklida nastalih ljudskom djelatnošću prikazani su u **tablici 2**:



Slika 4. Ubrizgavanje tehneacija-99m (medicinske svrhe)

Tablica 2. Radionuklidi nastali ljudskim djelovanjem⁷

Nuklid	Vrijeme poluraspada	Izvor
tricij	12.3 god.	proizvodnja nuklearnog oružja
jod-131	8.04 dana	koriste se u medicinske svrhe
cezij-137	30.17 god.	testiranje oružja
stroncij-90	28.78 god.	testiranje oružja
tehneacij-99	2.11×10^5 god.	produkt raspada molibdena-99
plutonij-239	2.41×10^4 god.	produkt bombardiranja urana-238 neutronima

2.4.2. Zakon radioaktivnog raspada i vrijeme poluraspada

Vrijeme poluraspada ($T_{1/2}$) predstavlja onaj vremenski interval u kojem se raspadne polovina atomskih jezgara radioaktivnog elementa prema relaciji:

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda} = \frac{0.693}{\lambda} \quad (1)$$

Ta definicija slijedi iz vremenske (t) ovisnosti broja $N(t)$ radionuklida, koja je oblika

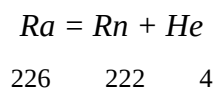
$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

gdje je N_0 koncentracija u početnom trenutku ($t=0$). Izraz (2) naziva se *zakon radioaktivnog raspada*. Aktivnost A je broj raspada po jedinici vremena, tj.

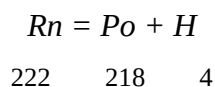
$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N \quad (3)$$

Koncentracija aktivnosti je A po jedinici volumena ili mase, te se izražava u Bq/kg, Bq/m³ ili Bq/L, ovisno o vrsti medija. Iz (3) je jasno da su koncentracija nekog radionuklida u tvari i pripadna koncentracija aktivnosti u linearnoj vezi, pa se jedna može računati iz druge.

Radioaktivni raspad može rezultirati stabilnim izotopom ili izotopom koji se dalje raspada. Npr., pri radioaktivnom raspadu element radij ne izdvaja iz sebe samo element helij (α -čestice), nego daje i još jedan radioaktivni element - inertni plin radon (Rn). Prema tome, radioaktivnim raspadom element radij daje dva nova elementa: helij i radon. Proces radioaktivnog pretvaranja radija u radon i helij odvija se prema shemi:⁴



Inertni plin radon također je radioaktivan, on emitira α -zrake i pretvara se u novi radioaktivni element polonij prema shemi:



Ako se radi o kaskadi radioaktivnih raspada, u kojoj se produkti raspada i sami raspadaju, izraz (2) zamjenjuje se sustavom vezanih diferencijalnih jednačbi. To je slučaj u prirodnim radioaktivnim nizovima.

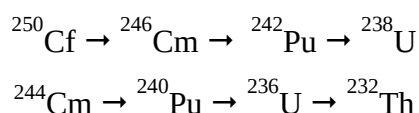
2.4.3. Prirodni radioaktivni nizovi

U prirodi teški radioaktivni elementi pripadaju jednom od tri radioaktivna niza (uran-radijev, torijev i uran-aktinijev) što je prikazano u **tablici 3**.

Tablica 3. Vrste prirodnih radioaktivnih nizova:⁵²

Niz	Roditelj niza	Vrijeme poluraspada
uran-radijev niz	²³⁸ U	4.5 x 10 ⁹ god.
torijev niz	²³² Th	1.32 x 10 ¹⁰ god.
uran-aktinijev niz	²³⁵ U	7.1 x 10 ⁸ god.

Svi članovi jednog niza su vezani i nastaju uzastopnim raspadom prvog člana niza dok ne nastane stabilan izotop. Smatra se da prirodni nizovi predstavljaju ostatke širih radioaktivnih obitelji. Pretpostavlja se da su roditelji današnjih nizova nastali raspadom teških radioizotopa kratkog poluživota na sljedeći način:⁸



2.4.3.1. Karakteristike uran-radijevog niza (²³⁸U)

Uran-radijev niz prikazan je na **slici 5**. Izotop ²³⁸U, je prvi član ove serije, čije je vrijeme poluraspada $T_{1/2} = (4.4683 \pm 0.0004) \times 10^9$ godina. Niz završava stabilnim ²⁰⁶Pb. Produkti raspada urana imaju različita kemijska svojstva i poluživote dovoljno duge da dopuštaju značajno odvajanje (raspadanje) njegovih članova. Stupanj tog odvajanja članova uranovog niza ne zavisi samo od relativne vremenske skale radioaktivnih raspada, nego i od geoloških, meteoroloških, kemijskih i bioloških procesa. Konačni stabilni izotopi ujedno su i najteže stabilne jezgre u prirodi, odnosno svaki teži nestabilni izotop morat će završiti u obliku nekog od stabilnih izotopa.⁸

U – 238 4,5 · 10 ⁹ g* 4,2 MeV**		U – 234 2,45 · 10 ⁵ g 4,7 MeV				
□ ↓	Pa-234m 1,2 min ↗ □	□ ↓				
Th – 234 24,1 d 0,1 MeV		Th – 230 7,8 · 10 ⁴ g 4,6 MeV				
		□ ↓				
		Ra – 226 1,6 · 10 ³ g 4,8 MeV				
		□ ↓				
		Rn – 222 3,82 d 5,5 MeV				
		□ ↓				
		Po – 218 3,05 min 6,0 MeV		Po-214 164 □s 7,7 MeV		Po-210 138 d 5,3 MeV
		□ ↓	Bi – 214 19,7 min ↗ □ 0,4–3,3 MeV	□ ↓	Bi – 210 5 d ↗ □ 1,2 MeV	□ ↓
		Pb – 214 27 min ↗ □ 0,7-1MeV		Pb-210 22 g ↗ □ <0, MeV		Pb -206 stabilan

Slika 5. Osnovna shema uran-radijevog (²³⁸U) niza

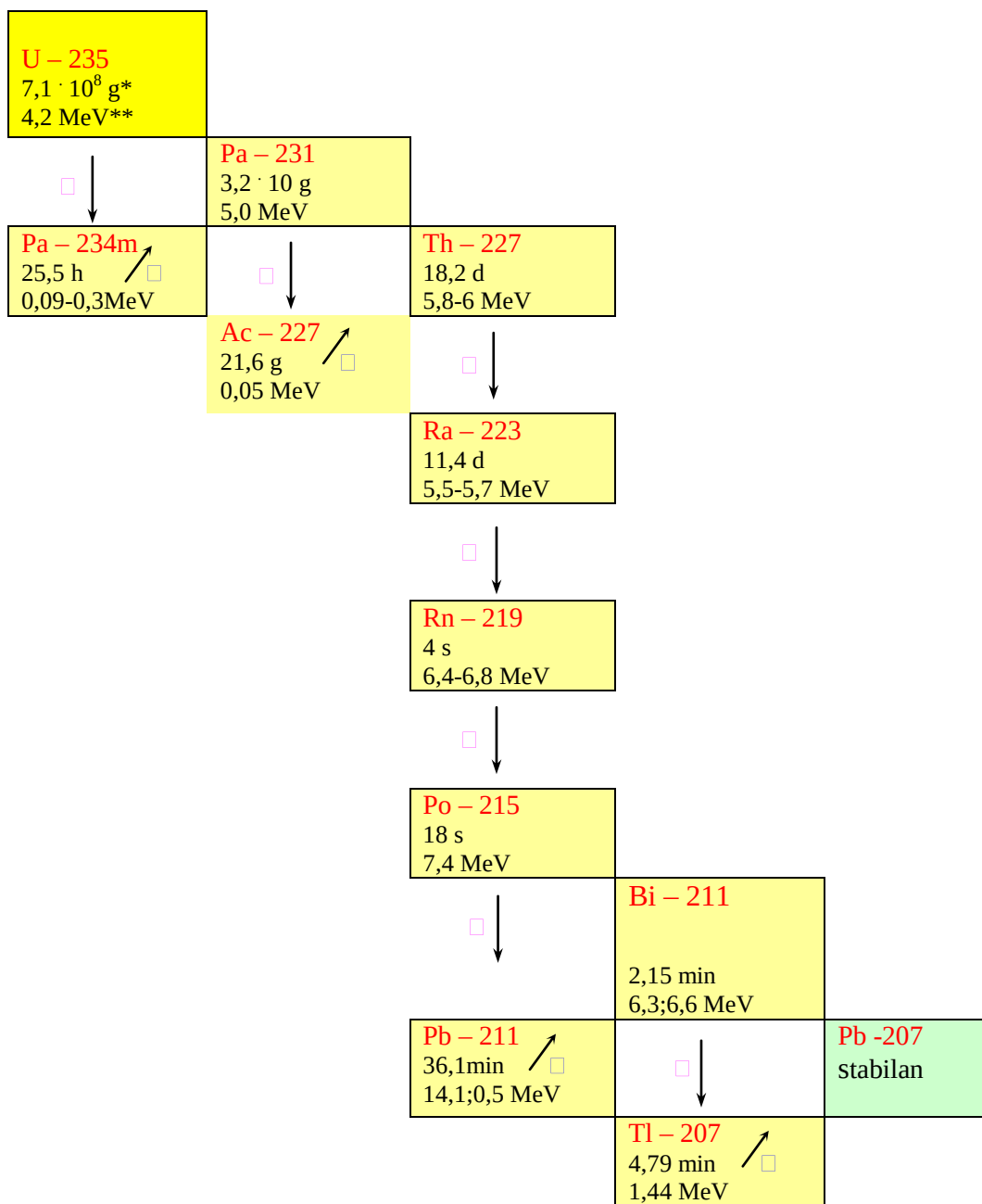
*vrijeme poluraspada određenog radionuklida u: g – godinama; d – danima; min – minutama; s - sekundama.

**MeV - energija zračenja koju oslobađa određeni radionuklid prilikom radiokemijske transmutacije (alfa, beta ili gama zrakama).

2.4.3.2. Karakteristike uran-aktinijevog niza (²³⁵U)

Prvi član uran-aktinijevog niza je izotop urana ²³⁵U, čije je vrijeme poluraspada 7.1 x 10⁸ godina i kraće je oko šest puta od vremena poluraspada ²³⁸U. Na **slici 6** prikazan je uran-aktinijev niz. Slično ²³⁸U nizu, ²³⁵U niz uključuje radionuklide čije je vrijeme poluraspada dovoljno dugo, što dopušta da niz bude razdvojen u biosferi, gdje su geološki

procesi relativno brzi. Tijekom geološkog vremena, odnos masa $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ se smanjuje na račun brže raspadajućeg ^{235}U na vrijednost od 0.0073%. Jedan gram prirodnog urana sadrži: 12 kBq ^{238}U ; 0.55 kBq ^{235}U i 11 kBq ^{234}U .



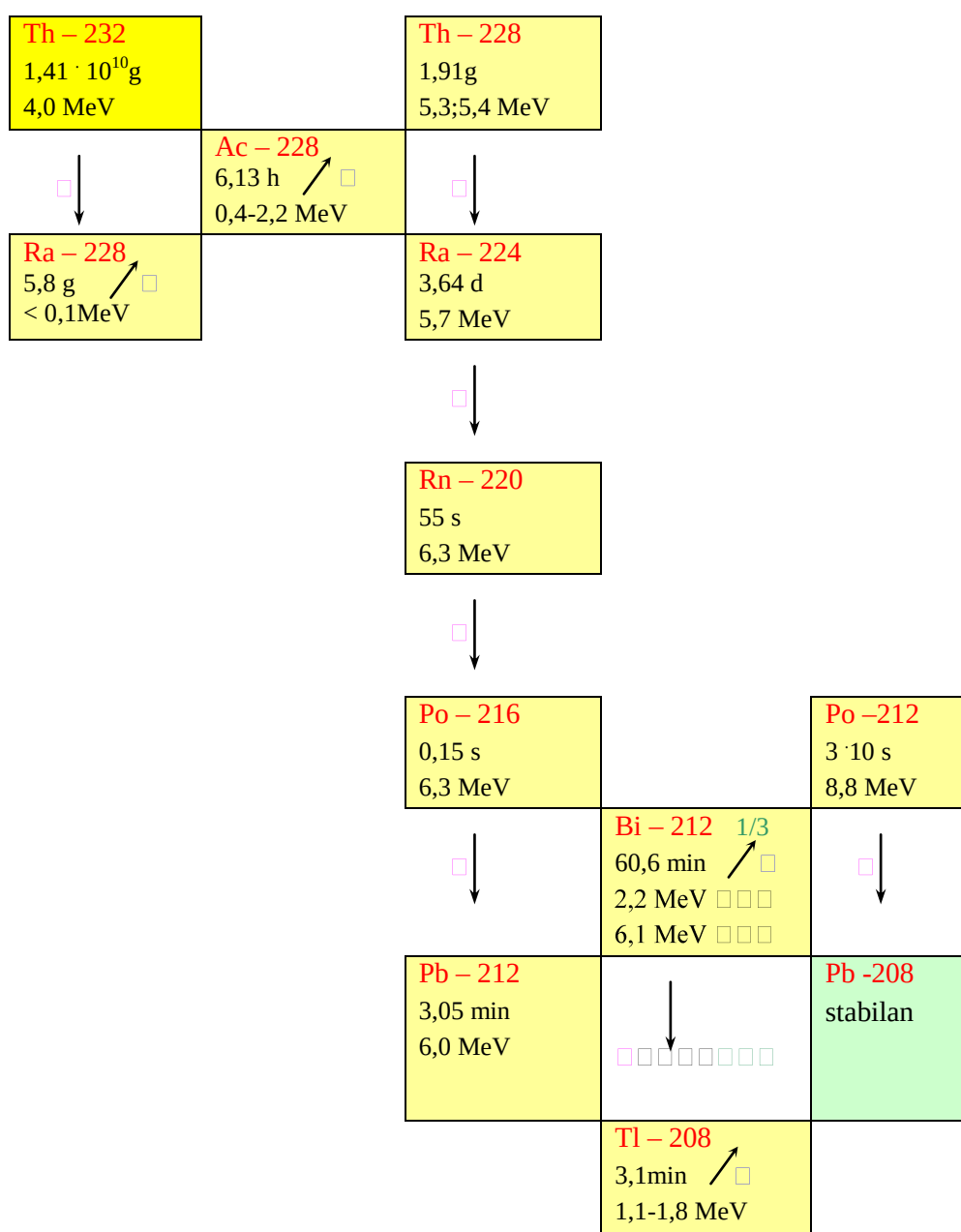
Slika 6. Osnovna shema uran-aktinijevog niza (^{235}U)

*vrijeme poluraspada određenog radionuklida u: g – godinama; d – danima; min – minutama; s – sekundama.

**MeV - energija zračenja koju oslobađa određeni radionuklid prilikom radiokemijske transmutacije (alfa, beta ili gama zrakama).

2.4.3.3. Karakteristike torijevog niza (^{232}Th)

Torijev niz (slika 7) počinje ^{232}Th s vremenom poluraspada $T_{1/2} = (1.41 \pm 0.01) \times 10^{10}$ godina. Ostali članovi ovog niza su relativno kratkoživi radioizotopi. Ako članovi niza ne migriraju, radioaktivna ravnoteža se uspostavlja u periodu od oko 60 godina, što je vrlo kratak period u geološkim procesima. U mineralima i stijenama niske propusnosti, očekuje se ravnoteža radionuklida torijevog niza. Međutim, u tlu, prirodnoj vodi, prirodnom plinu, nafti i atmosferi različiti kemijski i fizički odnosi članova niza mogu biti uzročnici neravnoteže.



Slika 7. Osnovna shema torijevog niza ^{232}Th

2.4.4. Sekularna ravnoteža

Sekularna ravnoteža je stanje u kojem roditeljski radionuklid ima vrijeme poluraspada nekoliko puta veće od potomka. Ako se neka količina radioaktivnog materijala promatra tijekom vremena, opaža se da broj atoma (koji se još nisu raspali) eksponencijalno opada. No, kod elemenata koji nastaju u radioaktivnom lancu, poput radona i njegovih produkata raspada (potomaka), konstantno se proizvode novi atomi raspadom predaka u lancu. Stoga količina takvih elemenata na Zemlji ne opada tako brzo kako bi proizlazilo iz njihova vremena poluraspada, nego sukladno raspadanju njihovih predaka s najduljim vremenom poluraspada, po kojemu se lanac i naziva. Između dugovječnog pretka i kratkoživućeg potomka uspostavlja se *sekularna ravnoteža*: njihove se ukupne količine na Zemlji odnose kao njihovi poluživoti, a ukupne aktivnosti su im jednake. No, to ne znači da će se takav ravnotežni odnos održavati u svakom dijelu okoliša, jer se u promatranoj sredini njihovi atomi mogu različito ponašati (vezati, taložiti, itd.). Primjerice, dok se radij zadržava u tlu, njegov potomak, plin radon, prodire iz tla u zrak, a radonovi produkti raspada dijelom se talože na tlo i okolne predmete.^{9,10}

2.4.5. Dozimetrija zračenja

Dozimetrija ionizujućeg zračenja obuhvaća skup instrumentalnih i teorijskih metoda za mjerenje i proračun doze ionizirajućeg zračenja. Suština dozimetrije je procjena energije koju ionizirajuće zračenje predaje materiji, s obzirom da su efekti zračenja proporcionalni energiji zračenja koje je apsorbirano u danom materijalu. Samo ona energija koju je zračenje predalo materiji uzrokuje niz pojava u materiji i mijenja njena svojstva. Ionizujuće zračenje prolazeći kroz materiju sudara se s atomima materije i predaje joj svoju energiju, što za posljedicu ima ionizaciju ili pobuđenje atoma, odnosno molekula. Usljed interakcije s atomima materijala ionizujuće zračenje gubi dio svoje energije predajući je materijalu stvarajući radijacijske efekte.⁸

Postoje različiti pristupi mjerenju ionizirajućeg zračenja i više različitih mjernih jedinica u kojima se ta mjerenja mogu izraziti. Aktivnost izvora zračenja može se izraziti u broju raspada po sekundi, Curieima (Ci) ili Bequerelima (Bq) kao SI jedinici za radioaktivnost, koja iznosi 1 raspad u sekundi. Curie (Ci), originalno definiran kao

aktivnost jednog grama ^{226}Ra , sada se definira kao 3.7×10^{10} raspada u sekundi, što znači da je $1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ Bq}$. S tim u vezi imamo sljedeće vrste doza:

Apsorbirana doza (D) je količina energije ionizirajućeg zračenja koju apsorbira tvar na koju zračenje djeluje. Apsorbirana doza se izražava u Gy ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg}$).

$$D = \frac{dE_d}{dm}$$

Brzina doze ($\dot{D}$) se definira kao apsorbirana doza u jedinici vremena. Izražava se u jedinicama Gy/s.

Kako apsorbirana doza, u različitim uvjetima, ne izražava dovoljno precizno razinu štetnih učinaka zračenja na organizam, uveden je pojam ekvivalentne doze. *Ekvivalentna doza ili dozni ekvivalent (H)* je jednaka umnošku apsorbirane doze (D) i faktora kvalitete (Q). Jedinica za ekvivalentnu dozu je Sv ($1 \text{ Sv} = \text{J/kg}$). Najbolje pokazuje učinak zračenja i za praksu je najvažnija dozimetrijska veličina.

$$H = D \times Q$$

RBE - relativna biološka efikasnost je odnos doza potrebnih za dvije vrste zračenja da uzrokuju isti efekt zračenja.⁴⁹ Praktično značenje ima i ekvivalentna doza.³ Efekti oštećenja zbog ekvivalentne doze razlikuju se za različite organe ili tkiva. Zbog toga se ekvivalentna doza za svaki organ i tkivo množi s tkivnim težinskim faktorom (W_T):

$$H = \sum W_T H_T$$

Ovako uvedena dozimetrijska veličina naziva se *efektivna doza*. Efektivna doza je, dakle, jednaka zbroju umnožaka ekvivalentne doze u tkivu ili organu i odgovarajućeg težinskog faktora (W_T), rizika za tkivo, po svim izloženim tkivima i organima.⁸

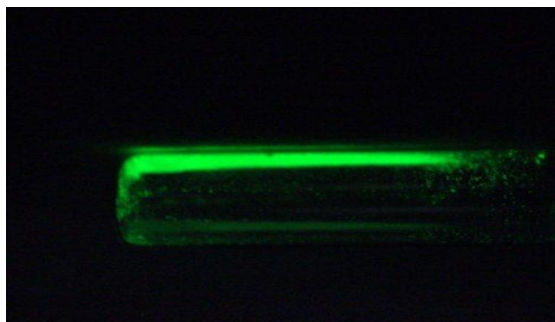
2.5. Radij i njegova svojstva

Radij je srebrnast, sjajan, mekan radioaktivni metal. U periodnom sustavu elemenata pripada drugoj skupini (zemnoalkalijski metali) zajedno sa berilijem, magnezijem, kalcijem, stroncijem i barijem. Premda je najteži član te grupe, on je i najhlapiviji. Važno je za napomenuti da ga u prirodi nema slobodnog, osim kao produkt raspada u tri radioaktivna niza (^{238}U , ^{235}U i ^{232}Th). Sam metal su izdvojili Marie Curie i Andre-Louis Debiere tek 1911. godine, elektrolizom RaCl_2 . Na Debiernov su prijedlog upotrijebili živinu katodu te je oslobođeni radij tvorio amalgam, kojeg su zatim zagrijavali

kako bi uklonili živu. Radij se tako u prirodi pojavljuje u svim uranovim rudama, ali je daleko više raširen zbog stvaranja topivih spojeva, npr., procijenjeno je da na površini Zemlje ima oko 2×10^7 tona radija. Ukupno je poznato 25 radijevih izotopa (kratkoživući), a atomske su im težine u rasponu od 213 do 230. Svi radijevi izotopi su radioaktivni. Četiri su najvažnija izotopa radija. ^{223}Ra dio je niza ^{235}U i vrijeme poluraspada mu je 11.5 dana. ^{224}Ra dio je niza ^{232}Th i vrijeme poluraspada mu je 3.7 dana. ^{226}Ra dolazi iz raspada najrasprostranjenijeg od uranovih izotopa, ^{238}U , i ima vrijeme poluraspada 1600 godina, a tu je i ^{228}Ra koji je dio niza ^{232}Th sa vremenom poluraspada 5.75 godina.¹¹

Kemijski gledano radij je opasan element, osim što zamjenjuje kalcij kada uđe u organizam također proizvodi neutrone kad se miješa sa berilijem. Mnogo više je isparljiv nego berilij. Jedan gram ^{226}Ra proizvodi 3.7×10^{10} Bq (raspada u sekundi), razinu aktivnosti koja je definirana kao jedan Ci. To je oslobođena energija koja je ekvivalentna 6.8×10^{-3} kalorija po sekundi, dovoljna da podigne temperaturu dobro izoliranog uzorka vode od 25 grama za jedan 1°C svakih 1 h. Stvarno gledano, oslobođena energija je veća (4-5 puta) zbog proizvodnje velikog broja kratkoživućih radioaktivnih produkata. ^{226}Ra tijekom radioaktivnog raspada emitira beta i gama zrake uz oslobađanje topline (4000 kJ energije godišnje). Elementarni radij može se pripremiti elektrolitičkom redukcijom svojih soli, te pokazuje visoku kemijsku reaktivnost (**slika 9**). Topiv je u kloridima, bromidima, nitratima i hidroksidima, a netopive soli su sulfati, karbonati i kromati, te u kontaktu s vodom snažno razvija vodik i kisik. U svim spojevima pojavljuje se kao Ra^{2+} ion. Spojevi radija su vrlo slični barijevim spojevima, što razdvajanje ova dva elementa čini teškim.¹² Modernim tehnologijama Ra se odvaja od Ba frakcijskom kristalizacijom bromida, praćenom pročišćavanjem pomoću ionske izmjene kako bi se uklonilo posljednjih 10% Ba. Najveća dopuštena količina ^{226}Ra koju može podnijeti tijelo nije mjerena težinom nego dozom zračenja koju on daje, a ta je doza postavljenja na 7400 Bq. Prirodna količina radija prisutna u prosječnoj osobi daje oko 1 Bq. Gram Ra oslobađa 0.001 cm^3 plina radona (Rn) na dan, što se mora imati na umu prilikom njegovog čuvanja.¹¹

U dijelovima Sjeverne Amerike ima mjesta u kojima bunarska voda sadrži količine radija i veće od ograničenja Agencije za zaštitu okoliša za pitku vodu, što iznosi oko 0.2 Bq/L.



Slika 9. Radij kao gorivo

2.6. Prirodna radioaktivnost vode

Radionuklidi koji su raspršeni u okolišu mogu se nataložiti na površini vode ili na površinama vodomeđa. Ispiranje radionuklida sa tih vodomeđa može predstavljati dugoročni izvor radionuklida u slatkovodnim ekosustavima. Nakon što se nađu u vodi, neke radioaktivne čestice se obično adsorbiraju na čvrste čestice, a to razdjeljivanje između čvrstih čestica i vode utječe na prijenos tvari u vodenom ekosustavu kao i na ekosustav općenito. Čvrste čestice se mogu taložiti na dnu jezera ili rijeke i mogu se ukloniti iz vodene kolone. Radionuklidi (U, Th, Cs, Rb) otopljeni u vodi također mogu biti adsorbirani na sedimentima na dnu, koji se transferiraju (prenose) na sedimente u dubljim slojevima. Međutim, ti adsorbirani radionuklidi se mogu također povratiti nazad (eng. *remobilized*) i postati ponovo "dostupni" u cjelokupnoj bioti.¹³

Kada govorimo o prirodnoj radioaktivnosti voda tu se može reći kako sva radioaktivnost potječe od U i njegovih potomaka (Ra). Npr., količina Ra i Th u rijekama i oceanima iznosi $1-2 \times 10^{-13}$ g odnosno $6-20 \times 10^{-7}$ g, dok kod mineralnih i termalnih radioaktivnih izvora nalaze se znatno veće koncentracije Ra, U, Th, koje mogu iznositi skoro do 10^{-6} g. S obzirom na vrijeme poluraspada ^{222}Rn od 3.8 dana, vidimo da je baš radon izvor prirodne radioaktivnosti mineralnih i podzemnih voda kao i zraka, te iznosi 1.85×10^2 Bq/L.¹⁴ Prema preovladavajućim radioaktivnim elementima, radioaktivne vode mogu biti radijske, radijsko-radonske, radonske i uranske. U toplicama prevladavaju radonske i radonsko-radijske vode.¹⁵

2.7. Izvori termalnih voda

Toplina je oblik energije, a geotermalna energija, je, doslovno, energija sadržana u Zemljinoj kori. Pod pojmom *geotermalna energija* danas smatramo onu energiju koju možemo dobiti iz Zemljine kore i koristiti je u energetske ili neke druge svrhe (npr. medicinske). Geotermalnu energiju možemo smatrati fosilnom nuklearnom energijom, ona je energija polaganog prirodnog raspadanja radioaktivnih elemenata (u prvom redu U, Th i K) koji se nalaze u Zemljinoj kori.¹⁶ Izvor tople vode ili izvor ljevakovite termalne vode posebna je vrsta izvora iz koje izvire topla voda koja je često bogata mineralima. Termalna voda je identificirana kao topla voda s bogatim sastavom soli, joda i plinova. To proizlazi iz prirodnih termalnih izvora, raširenih po svijetu na svim kontinentima pa čak i u oceanima. U stvari, podzemna voda dolazi iz vrućih izvora koji su zagrijani geotermalnim procesima i prirodno teče do Zemljine površine na temperaturama od oko 21 °C i više.¹⁷ Podzemne vode koje se na osnovu svoje mineralizacije, općeg kemijskog i plinskog sastava, sadržaja specifičnih komponenti, radioaktivnih elemenata ili povećane temperature, razlikuju od običnih malomineralizovanih voda, a koje se koriste za liječenje, industrijsko dobijanje pojedinih korisnih sirovina, ili za toplifikaciju i dobijanje električne energije, nazivaju se mineralne vode.¹⁵

Posebno bogatstvo za život i zdravlje čovječjeg organizma imaju mineralne, termalne i izvorske vode. Iskorištavanje tog prirodnog bogatstva još uvijek je preskromno, a posebno se to odnosi na termalne vode, čiji se zdravstveni, energetski i gospodarski potencijali koriste u zanemarivom postotku. Zbog svog podrijetla iz dubinskih slojeva Zemlje i intruzivnog stijenja, termalna voda bogata je mineralima. Sadrži sumpor, kalcij, natrij, fluor, sulfate te druge soli, karbonatnu kiselinu te u određenim dozama i radioaktivne elemente kao što je, primjerice, radon. Brojni termalni izvori u kontinentalnom dijelu Hrvatske već su donekle iskorišteni kao poznata lječilišta. Potencijal ljevakovite termalne vode je ogroman, te uz izgradnju odgovarajuće infrastrukture, dodatnih zabavnih sadržaja u prirodi i marketinških napora, predstavlja mogućnost cjelogodišnjeg poslovanja i zahtjeva angažiranje čitave regije.¹⁸ Voda se zagrijava protjecanjem kroz pukotine u dubini zbog blizine magme ili se zagrijava zbog vulkanskih ostataka blizu Zemljine površine, te se pretvaranjem u paru i prodiranjem do površine oblikuje u gejzire ili oblikuje termalne izvore vode. Snaga topline iz Zemljine unutrašnjosti procjenjuje se na 42×10^{12} W. Od toga 8×10^{12} W dolazi iz Zemljine kore (koja čini samo 2% ukupnog

volumena Zemlje, ali je bogata radioaktivnim izotopima), 32.3×10^{12} W dolazi iz plašta (koji čini 82% ukupnog volumena Zemlje) dok 1.7×10^{12} W dolazi iz Zemljine jezgre (koja čini 16% ukupnog volumena Zemlje i ne sadrži radioaktivne izotope).¹⁶

Područje Hrvatske, naročito njen sjeverozapadni (SZ) dio, obiluje izvorima geotermalne vode, dok mineralnih i termomineralnih izvora ima manje. Termalne i mineralne vode SZ Hrvatske vezane su uz određene tektonske i litostratigrafske uvjete koji moraju postojati da bi ona izbila na površinu ili da bi je se našlo u podzemlju. Kod toga su najvažniji litološki sastav, zdrobljenost i okršenost stijena te tektonska građa šireg područja. Za postanak termalnih i mineralnih vrela važni su mladi tektonski pokreti tijekom neogena i kvartara. Oni su početkom pliocena najjače borali i rasjedali upravo najmlađe naslage. Tako su nastale relativno uske i dugačke antiklinale, a između njih se nalaze sinklinale dubine 1000 do 2400 m, čija je dubina važna za geotermalno zagrijavanje vode koja se u njoj nalazi. Nova istraživanja pokazala su da su za pojavu termalnih i mineralnih izvora važni poprečni rasjedi koji presijecaju antiklinalne strukture. Na sjecištu ovih rasjeda i boranih struktura, osim horizontalnog kretanja, došlo je i do jačeg drobljenja stijena, što je omogućilo izbijanje termalne vode na površinu.¹⁹ Danas se geotermalna energija koristi za proizvodnju električne energije, za zagrijavanje prostora, staklenika, bazena, u medicinske svrhe, koristi se u ribnjačarstvu i u različitim industrijskim procesima te se iskorištava pomoću geotermalnih toplinskih pumpi.

Kupanje u termalnoj vodi posebno se preporučuje kod oboljenja zglobova, tetiva, mišića, bolesti krvnih žila, perifernih živčanih lezija, probavnih, ginekoloških, pa i psihosomatskih bolesti, kao što je neurastenija, ili neki drugi znakovi duševnih smetnji kao što su: stres, umor na radu, i to posebno umnom radu, osjećaj radne nesposobnosti, smanjena koncentracija i pamćenje, preosjetljivost, razdražljivost, mrzovoljnost, bezvoljnost i smetnje u snu. Kupanje u termalnoj vodi ne preporučuje se u trudnoći, u slučaju akutnih infekcijskih bolesti, otvorenih rana, onkoloških bolesti, epilepsije, težih slabosti srca i vrlo visokog krvnog tlaka.¹⁸

2.8. Radij u termalnim vodama

Radionuklidi iz niza ^{238}U i ^{232}Th u podzemnim ili termalnim izvorima često se koriste kao markeri (eng. *tracers*) u interakciji "stijena-voda" i daju važne informacije o njihovim vremenskim skalama. Izotopi radija su od posebnog interesa zbog postojanja četiri prirodna izotopa. Međutim, precizna mjerenja prisutnosti radija i njegovih izotopa

zahtijeva više ili manje složenu kemijsku separaciju.²⁰ Radij je prisutan i u različitim okolišnim vrstama odnosno uzorcima, kao na **tablici 4**. Geološki stare stijene i minerali sadrže količinu Ra koja ovisi o količini U (oko 10^{-12} g/g U). Kod vulkanskih stijena, stijena pod utjecajem atmosferilija, u prirodnim vodama, podzemnim odnosno termalnim vodama i geološki mladim sedimentima moguća je separacija radijevih izotopa. Važne kemijske reakcije tijekom separacije su adsorpcija na aktivnu površinu i taloženje sa solima kalcija i barija. Ra je umjereno topiv u prirodnoj vodi, premda će veća količina sulfata (SO_4^{2-}) poboljšati njegovo uklanjanje (precipitaciju) iz smjese sulfatnih kristala i to u obliku Ba(Ra)SO_4 (dok se ne formiraju izomorfni kristali) ili u vodama s velikom količinom CO_2 u obliku Ba(Ra)CO_3 . Zbog svoje netopljivosti RaSO_4 je manje biološki opasan od drugih spojeva radija, te se iz tog razloga koristi u pripremi standarda za radij.²¹ Pri višim pH vrijednostima vode više se i otopi U i Ra nego pri umjerenim pH vrijednostima. Koncentracija aktivnosti Ra u prirodnim vodama varira od ekstremnih 4000 Bq/m^3 u isušanim rijekama i potocima uranskih tvornica do niskih 0.04 Bq/m^3 (tj. koncentraciji od samo $2 \times 10^{-6} \text{ mg/L}$). Magmatske stijene imaju tendenciju da sadrže veće koncentracije radija nego pješčenjaci i vapnenci.¹⁴

Temperatura vode (termalne, podzemne) je pretežno ovisna o samom porijeklu (bušena vrela, izvori) i dubini. Također treba biti niska u pitkoj vodi jer visoke temperature povećavaju topljivost vodenih sastojaka i ubrzavaju proces nastajanja mikroorganizama, dok se ujedno smanjuje udio kisika.²² Povećanjem temperature smanjuje se koncentracija Ra (toplije termalne vode sadrže više SO_4^{2-}). U jako sulfatnim vodama koncentracija Ra je kontrolirana taloženjem i ponovnim otapanjem CaSO_4 , SrO_4 i BaSO_4 . Ra se također može taložiti s Fe i Mg oksihidroksidima i s Fe(OH)_2 te tretiranjem vode zrakom. Radij u niskoslanim vodama se nalazi kao nekompleksni Ra^{2+} . Slabi kompleks Ra i klorida, sulfata i karbonatnih aniona može biti prisutan u određenim količinama, ali nema utjecaja na topljivost i mobilitet Ra u bilo kojem opsegu u niskoslanim vodama. Kompleks RaSO_4 javit će se u slanim, jako sulfatnim vodama ($> 20 \text{ mg/L SO}_4$), a RaCO_3 u vodama s $\text{pH} > 10.25$ i $c(\text{CO}_3) > 60 \text{ mg/L}$, a RaCl^+ uključuje 10% Ra u otopinama samo u bušotinama i hiperslanim vodama (gdje su koncentracije $\text{Cl}^- > 5 \text{ g/L}$).¹⁴

Kad se govori o promjeni i utjecaju pH vrijednosti na aktivnost odnosno koncentraciju radija bitno je napomenuti da neke rude, kao što su željezo oksid ili željezo hidroksid (FeO ili Fe(OH)_2) djeluju kao adsorbensi i imaju promjenjivu površinsku napetost ovisnu o pH vrijednosti. Kada je pH nizak površinska napetost je visoko pozitivna

uzrokujući odbijanje kationa, a kad je pH visok adsorpcija kationa se također povećava. Dakle, na niskim pH vrijednostima Ra je prisutan kao Ra^{2+} u podzemnim vodama.²³

Ukupne otopljene tvari (eng. *total dissolved solid - TDS*) koje se nalaze u podzemnoj vodi potječu od interakcije vode sa stijenama tijekom njihovog procesa migracije i vremena zadržavanja u rezervoarima koji se nalaze u stijenama. Iz toga slijedi da se hidrokemijski tip termalnih voda mijenja s dubinom. Shodno tome, koncentracija otopljenih tvari povećava se s temperaturom otopine. Općenito, koncentracija aktivnosti Ra u termalnim vodama se povećava s povećanjem mineralizacije, premda u svakoj regiji ovisnost (TDS o ^{226}Ra) može imati specifične oblike na geološku strukturu istraživane regije. Sama mineralizacija većine termalnih voda iznosi manje od 5000 mg/L.²⁴

Tablica 4. Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u različitim okolišnim sredinama²⁵

Sredina (matriks)	Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra
Stijene	0.037 - 2220 Bq/kg
Tlo	3.7 - 126 Bq/kg
Rijeke	0.074 - 314 mBq/L
Jezera	0.37 - 145 mBq/L
Podzemne vode	0.74 - 55500 mBq/L
Duboki oceani	2.22 - 54.4 mBq/L
Zemljišni usjevi	0.01 - 21.5 Bq/kg
Slatkovodna biota	0.05 - 8930 Bq/kg
Morska biota	0.015 - 66.6 Bq/kg
Zemaljske životinje	0.0004 - 64.2 Bq/kg

2.9. Metode određivanja radionuklida u vodama

Postoji niz tehnika i metoda za određivanje radionuklida (U, Ra, Sr, Cs itd) u vodama (termalnim, mineralnim ili običnim vodama). Prema tome, cilj određivanja radionuklida (aktivnost, koncentracija) i izabrane mjerne tehnike prethodi nizu različitih koraka prilagođenih dotičnoj tehnici: uzorkovanje, (pre)tretman, separacija, priprema izvora, mjerenje i određivanje. Tako su vodeni uzorci (podzemne vode, vodovodne vode) obično zakiseljeni nakon sakupljanja. Čvrste materije (biološki uzorci i otopljenje čestice) su inače sušene na 80-110 °C u 12-48 sati, te spaljene do pepela u temperaturnom rasponu 450-800 °C u periodu od 12-48 sati da se uništi organska materija, koja može kompleksirati radionuklide, do neznatne količine. S obzirom na pripremu uzoraka imamo

sljedeće metode određivanja:²⁶

- digestija (spaljivanje, topljenje) čvrstih materijala,
- (pre)koncentracija i separacija,
 - evaporacija,
 - elektrodepozicija
 - **tehnike (ko)precipitacije (mikroprecipitacija, taloženje)**
 - **taloženje s BaSO₄ i PbSO₄**
 - sa MnO₂
 - adsorpcija
 - ionska kromatografija
 - ekstrakcija na čvrstoj fazi
 - osmoljavanje uz MnO₂
 - osmoljavanje uz Sr
 - 3M™ Empore™ Radium Rad Disk

Metode za određivanje uzoraka iz okoline izabiru se na osnovu zahtjeva koje definira korisnik ili koje nalaže pravni akt, tako da se u račun uzimaju slijedeći parametri:

- cilj analize
- vrsta uzorka, uključujući i matricu uzorka.
- radioizotopi koji se određuju,
- predviđene koncentracije specifičnih radioizotopa
- troškovi (kemikalije, reagenski, aparatura i oprema)

2.9.1. Određivanje ²²⁶Ra u uzorcima voda

Radij je relativno mobilan ion, lako je topiv u vodi i nalazi se svuda u prirodi. Najčešći izotopi koji se mogu naći u vodi za piće su ²²⁶Ra i ²²⁸Ra. Uobičajeno ih nalazimo u izvorima pitke vode koji potječu iz podzemnih voda u kojima kloridni, karbonatni i sulfatni anioni (između ostalih) imaju sposobnost povećanja mobilnosti radija.^{29,30}

Uobičajene mjerne tehnike za određivanje aktivnosti Ra u određenim uzorcima su:²⁶

- detekcija alfa čestica (spektrometrija ili brojanje)
- visoko rezolucijska gamaspektrometrija (HPGe ili Ge(Li) detektori),
- tekućinsko scintilacijska spektrometrija (LSS),
- masena spektrometrija (TIMS, ICP-MS, AMS)

2.10. Zdravstveni učinci radija

Izlaganje prirodnoj radioaktivnosti iz vode samo je jedan mali dio ukupnog izlaganja ljudi prirodnim izvorima radioaktivnosti. Pojam "radioaktivnost vode" uglavnom se odnosi na prisutnost elemenata iz uran-aktinijevog, uran-radijevog i torijevog radioaktivnog niza. Prema Svjetskoj zdravstvenoj organizaciji (*World Health Organization* - WHO)⁵⁰ godišnja efektivna doza iz uporabe vode ne bi trebala prelaziti 5% od prosjeka efektivne doze svih prirodnih izvora (2.4 mSv), tj. ne bi trebala biti veća od 0.1 mSv.²⁷ S obzirom na popularnost lječilišta i navikama stanovništva Republike Hrvatske da koriste i uživaju u učincima ovakvih izvora, od interesa je procijeniti razinu radioaktivnosti u termalnim vodama.⁴⁴ U podzemnim vodama koncentracija aktivnosti radionuklida (²²⁶Ra, ²²²Rn, ²³⁸U, ²³⁰Th itd.) može iznositi i do 38 Bq/L, ovisno o čimbenicima kao što su vrsta stijena i kemijsko-fizikalno svojstvo vode. Prema literaturi, jedini parametar koji je pokazao povezanost s koncentracijom Ra je salinitet. Povećanje koncentracije Ra u slanim podzemnim vodama je tumačeno kao rezultat natjecanja između radija i kationa za adsorpciju na krutoj tvari što je rezultiralo povećanje topljivosti radija.²³

Jedan od izotopa koji je u termalnim vodama sadržan u povišenim količinama je ²²⁶Ra, potomak ²³⁸U, alfa emiter s vremenom poluraspada od 1600 godina. Raspada se na ²²²Rn s vremenom poluraspada od 3.8 dana. Radij (²²⁶Ra) je jedan od najtoksičnijih radionuklida prirodnog podrijetla i pripada prvoj skupini radiotoksičnih materijala. Dva glavna načina ulaska radija u tijelo su putem hrane i udisanjem. Nakon unosa, većina radija se izlučuje iz tijela, dok se ostatak, koji dospije u krvotok, taloži u kostima ili u mekom tkivu. S obzirom da je kemijski srodan kalciju, radij zamjenjuje kalcij u strukturi kostiju. 70 do 90% ukupnog radija u organizmu čovjeka sadržano je u kostima. Štetan utjecaj radija na organizam istražuje se godinama. Pojavnost sarkoma kostiju, karcinoma glave (u području nosa i sinusa) i propadanje koštanog tkiva povezuje se s ugradnjom radija u organizam, dok se mogućnost utjecaja na ostala tkiva može isključiti.⁵¹

Dugotrajna izloženost radiju povećava rizik od razvoja nekoliko bolesti. Udahnut i progutan povećava rizik za razvoj raznih bolesti (limfom, rak, leukemija). Ovi učinci obično se razvijaju tijekom godina. Vanjska izloženost radiju je gama zračenje koje povećava rizik od raka na različitim stupnjevima u svim tkivima i organima.²⁸ U prvoj je polovici ovog stoljeća raznolikost uporabe Ra, u ozračju nekritičkog oduševljenja navodnim čudesnim djelovanjem zračenja, bila ograničena samo dugotrajnim i skupim postupkom njegova izdvajanja iz uranovih ruda. Opasnost od Ra bila je poznata od samog

početka. Prvi slučaj "radijevog dermatitisa" objavljen je 1900 godine, samo dvije godine nakon otkrića elementa. Mnogo su se ozbiljnija oboljenja pojavila pri širokoj uporabi radija u proizvodnji svijetlećih budilica i satova (**slika 10; slika 11**), kojima su brojčanici ručno bojani; svi koji su proizvodili bili su u velikoj opasnosti - javnost je također bila upoznata sa slučajem "radij djevojka". Pri toj proizvodnji posao su obavljale mlade djevojke, a imale su običaj liznuti fini kist s kojim su radile, kako bi mu ušiljile vrh. Svjetleća boja od tih istih budilica i satova je sadržavala samo 70 mikrograma radija po gramu, ali je i to bilo dovoljno da prouzroči velike probleme kako bi on došao u usta pa u tijelo, općenito uzrokujući pojavu raka.¹¹ Pored ovog razvijena je bila i *radioterapija* koja je uspjela spasiti desetke tisuća ljudi. O mogućim štetnim učincima zračenja dugo godina nitko nije govorio (a o njima se nije niti pretjerano znalo). Na činjenicu da radijevi izvori, bez obzira na to što im se raspadom zračenje smanjuje, ne postaju bezopasnima ni nakon više tisućljeća, nije se obraćala pozornost. Tek se pedesetih godina radijska euforija stišala. Otada opada potražnja za radijem i počinje strah. Svi ga se klone, pa se čak i u medicinskoj radioterapiji (radijeve igle, i radijeva voda - **slika 12; slika 13**) - jedinoj ozbiljnoj (korisnoj) primjeni od koje su deseci tisuća ljudi imali koristi - radij nadomješta drugim izvorima zračenja čim je nuklearna tehnologija (ciklotroni i reaktori) omogućila proizvodnju novih umjetnih radionuklida.⁹



Slika 10. Radij u zidnim satovima



Slika 11. Radij u ručnim satovima



Slika 12. Radijske igle (primjena u radioterapiji)



Slika 13. Radioaktivna voda "kao lijek"

3.0. EKSPERIMENTALNI DIO

Metodologija ovog rada zasnivala se na određivanju ^{226}Ra u termalnim i mineralnim vodama nakon radiokemijske separacije. Eksperimentalni dio rađen je na Institutu za medicinska istraživanja i medicinu rada (IMI) u Zagrebu u Jedinici za zaštitu od zračenja. Analize su provedene u ožujku i travnju 2013. godine. Ukupno je obrađeno 27 uzoraka (**tablica 5**) s različitih lokacija u Republici Hrvatskoj te u Bosni i Hercegovini. Uzeti su uzorci termalnih, mineralnih i vodovodnih voda.

3.1. Određivanje koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima voda – metoda precipitacije

Metoda precipitacije primjenjiva je na uzorke voda za piće ili svaki drugi uzorak vode koji sadrži Ra pa čak i u tragovima. Iako će, ovom metodom, svi prisutni izotopi Ra biti detektirani, vjerojatnost pojavljivanja drugih izotopa osim ^{226}Ra vrlo je mala. U slučaju da želimo razlučiti pojedine izotope Ra, potrebno je, uz ovu metodu provesti i metodu emanacije ^{222}Rn na istom uzorku.³¹ Međutim, za potrebe ovog rada, korištena je isključivo metoda precipitacije tj. taloženja s BaSO_4 .

3.2. Princip metode, postupak, reagensi i aparatura

U uzorak vode dodaje se barijev-nosač u obliku $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, pri čemu se Ra istaloži s BaSO_4 iz otopine koja sadrži etilenediaminotetracetat (EDTA). Talog se prevede u karbonat koji se zatim otopi u HNO_3 . Ekstrakcijom s tenoil-3-fluoroacetom (TTA) potomci Ra se ekstrahiraju iz otopine. $\text{Ba}(\text{SO}_4)$ se ponovno taloži uz pomoć sulfatne kiseline, važe se za određivanje kemijskog iskorištenja nosača te broji na alfa brojaču.³¹

Reagensi koji se rabe za određivanje ^{226}Ra u vodi prikazani su u **tablici 5.**:

Tablica 5. Reagensi korišteni za određivanje ^{226}Ra

REAGENS	PRIPREMA
Amonij-acetat pufer - pH 4.6	462 g otopiti u H_2O i nadopuniti do 1000 mL
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (50% w/v)	250 g otopiti u H_2O i nadopuniti do 500 mL
Ba-nosač – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ – (20 mg/mL)	3,81 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ u 90 mL H_2O , par kapi HNO_3 (16M) i nadopuniti vodom do 100 mL
EDTA 10% w/v	100 g i nadopuniti vodom do 1000 mL
HNO_3 (16M)	
Na_2CO_3 (3M)	159 g i nadopuniti vodom do 1000 mL
H_2SO_4 (2M)	55,6 mL u H_2O i nadopuniti do 1000 mL
2-TTA 10% w/v (tenol-3-fluoro-aceton)	100 g u benzenu i nadopuniti do 1000 mL
CH_3OH - metanol	
PVA (polivinil-alkohol)	500 mg PVA u 100mL H_2O

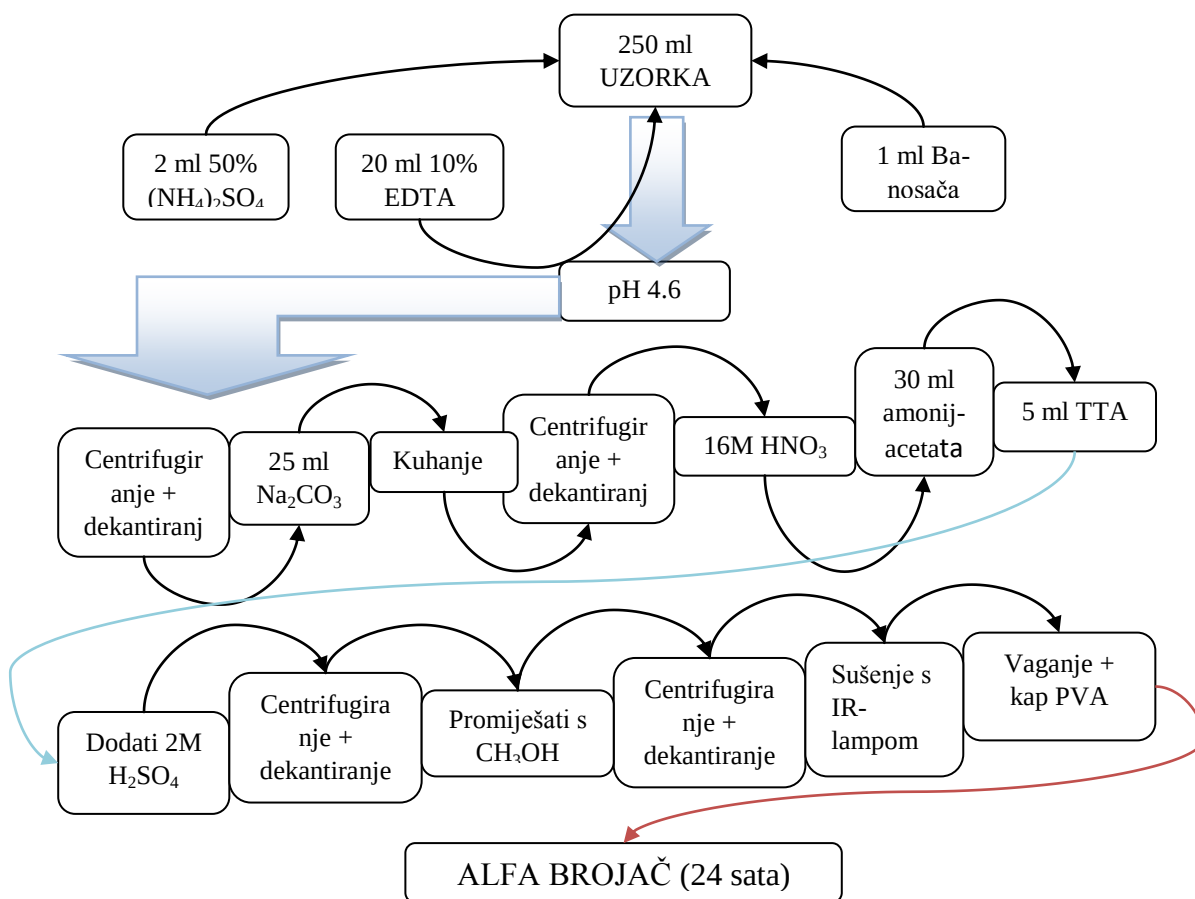
Korištena aparatura i laboratorijsko posuđe:

- ❖ staklene kivete 100 mL
- ❖ laboratorijske čaše – staklene (400 mL, 600 mL)
- ❖ staklene menzure (250 mL, 100 mL)
- ❖ staklene pipete (1 mL, 2 mL, 5 mL)
- ❖ lijevak za odjeljivanje
- ❖ metalne planšete
- ❖ pH metar, kalibracijski puferi (pH 7,0 i pH 4,01)
- ❖ centrifuga
- ❖ vaga za tariranje kiveta (mehanička)
- ❖ analitička vaga (Mettler-B6)
- ❖ alfa brojač - Alpha Analyst (Canberra, Australia)

3.2.1. Postupak određivanja ^{226}Ra

Postupak radiokemijske separacije ^{226}Ra prikazan je u shemi na **slici 14**. Uzorku od 250 mL vode u čaši od 400 mL dodaje 2 mL 50% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 20 mL 10% EDTA i 1 mL Ba-nosača. Potrebno je namjestiti pH 4.6 (korištenjem HNO_3 1:2; NH_3 1:1) te se uzorak miješa tijekom 5 minuta. Zatim se razdijeli u dvije staklene kivete i centrifugira tijekom 10 minuta (2200 okretaja/min). Supernatant se dekantira. Preostali talog prenese se u jednu

kivetu pomoću 40 mL vode. Promiješa, centrifugira i dekantira supernatant. Talogu se doda 25 mL Na_2CO_3 , zagrije se u vodenoj kupelji 10 minuta uz povremeno miješanje, ohladi, centrifugira i dekantira. Zatim se talog otopi u nekoliko kapi 16M HNO_3 , doda 30 mL amonij-acetat pufera, prenese u lijevak za odjeljivanje i doda 5 mL 2-TTA te mućka 5 minuta. Poslije odjeljivanja filtratu se dodaje nekoliko kapi H_2SO_4 (2M), centrifugira i dekantira. Talog se dobro promiješa u minimalnoj količini CH_3OH , prenese na metalnu planšetu te centrifugira i dekantira. Planšeta se osuši te se važe na analitičkoj vagi. Prema potrebi, na talog se dodaje kap PVA, kako bi se zaštitio uzorak i detektor u brojačkoj komori alfaspektrometra. Tako se pripremljen uzorak, odmah nakon analize broji alfaspektrometrijski tijekom 24 sata.



Slika 14. Shema postupka radiokemijske separacije ^{226}Ra u vodama

3.2.2. Alfasppektrometrijski sustav

Alfasppektrometrijski sustav (**slika 15**) sastoji se od alfaspektrometra povezanog s računalom, te vakuum pumpe. Cijeli sustav spojen je na neprekidno napajanje (UPS) da se

osigura rad i u slučaju prekida napajanja mreže. Alfaspektrometar sadrži poluvodički PIPS detektor (*Passivated Implanted Planar Silicon*). Princip rada poluvodičkog detektora temelji se na činjenici da ionizirajuće zračenje stvara slobodne elektrone (negativni naboj) i šupljine (pozitivni naboj), a sama izvedba uključuje konfiguraciju poluvodičke diode u režimu nepropusne polarizacije. Broj elektron-šupljina parova je proporcionalan energiji koju zračenje predaje poluvodiču. Pod utjecajem visokog napona, elektroni i šupljine razdvajaju se i putuju prema pozitivnoj, odnosno negativnoj elektrodi detektora, što rezultira pulsom struje koji se detektira prikladnom elektronikom. Budući da alfa čestice bivaju apsorbirane u materiji nakon što prođu male udaljenosti, za njihovu se detekciju koriste detektori s velikim omjerom upadne površine i aktivnog volumena. S obzirom da korištena metoda radiokemijske separacije ^{226}Ra zahtjeva brojanje α -čestica, alfaspektrometar je korišten kao brojač.³²⁻³⁴



Slika 16. Alfaspektrometar (proizvođač «Canberra»), IMI

3.3. Uzimanje uzoraka

Uzorci termalnih i mineralnih voda uzeti su direktno iz izvora u količini od 1 L, od čega se uzima alikvot od 250 mL po uzorku. Također su uzeti uzorci vodovodnih voda. U **tablici 6.** prikazani su najvažniji podaci o uzorcima. Na **slici 17.** prikazane su lokacije uzorkovanja.

Tablica 6. Podaci o uzorcima

OZNAKA	GEOGRAFSKE KOORDINATE	NADMORSKA VISINA (m)	TEMP. VODE (°C)	BROJ UZORAK A
DESTILIRANA VODA				
DV1			-	1
VODOVODNA VODA				
VV1	N45°48'46.83",E15°58'41.26"	134	-	1
VV2	N44°49'09.66",E15°52'47.77"	231	-	1
TERMALNA VODA				
TV1	N45° 22'39.55",E13°52'57.92"	250-300	33	2
TV2	N46 04'04.34", E15°47'09.79"	168	33	1
TV3	N45 58'38.64", E15°55'57.18"	168	69	3
TV4	N46 05'40.57", E15°50'16.72"	164	40	3
TV5	N46 12'42.46", E16°25'21.88"	230	58	3
TV6	N45 34'53.90", E18°27'34.09"	90	96	2
TV7	N45 34'53.90", E18°27'34.09"	93	96	2
TV8	N44 55'15.37", E15°48'09.99"	260-280	36	1
MINERALNA VODA				
MV1	N45 48'19.21", E16°01'48.21"	134	22	3
MV2	N45 25'38.54", E17°09'42.44"	156	60	2
MV3	N45 25'38.54", E17°09'42.44"	156	60	2



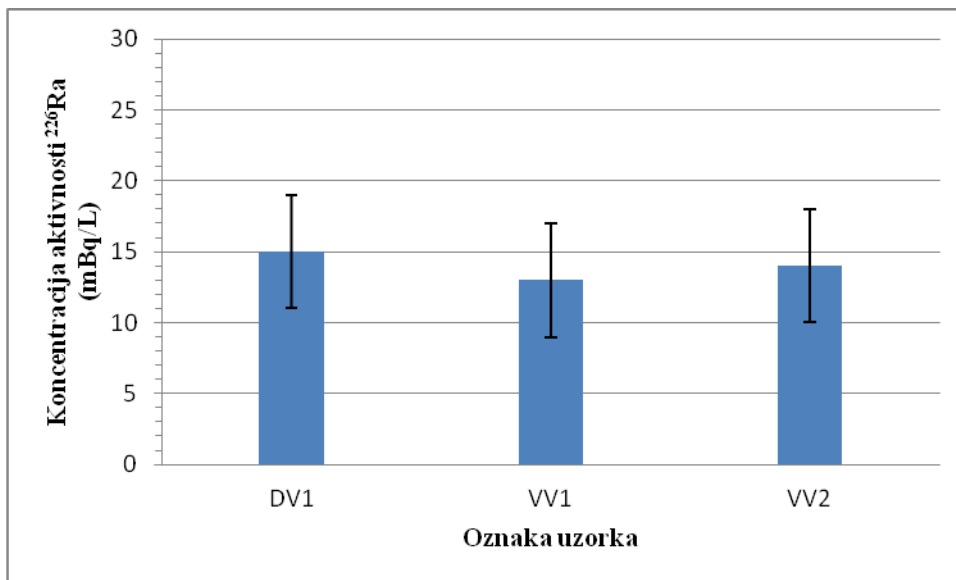
Slika 17. Lokacije uzimanja uzoraka voda

4.0. REZULTATI

4.1. Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima voda

Metodom radiokemijske separacije određen je ^{226}Ra u ukupno 27 uzorka (**tablica 6**) voda. Od toga 17 uzoraka uzeto je iz termalnih izvora koji se koriste kao lječilišta i za druge potrebe (npr., za piće, medicinske svrhe), 7 uzoraka iz izvora mineralne vode te 2 uzorka destilirane vode. Također, određena je koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u destiliranoj vodi i dva uzorka vodovodne vode. Svaki uzorak uzorkovan je bar dva puta. U **tablici 7** prikazani su rezultati mjerenja koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima voda koje se kreću od 34 ± 6 mBq/L u MV1 do 5437 ± 77 mBq/L u TV1. Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u destiliranoj vodi iznosila je 15 ± 4 mBq/L, a u vodovodnoj vodi 13 ± 4 mBq/L u VV1 i 14 ± 4 mBq/L u VV2.

Na **slici 18** prikazana je koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima destilirane i vodovodnih voda. Uzorak VV1 uzet je izravno iz slavine u Zagrebu dok je uzorak VV2 vodovodna voda iz Bihaća (Bosna i Hercegovina).



Slika 18. Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u destiliranoj i vodovodnoj vodi

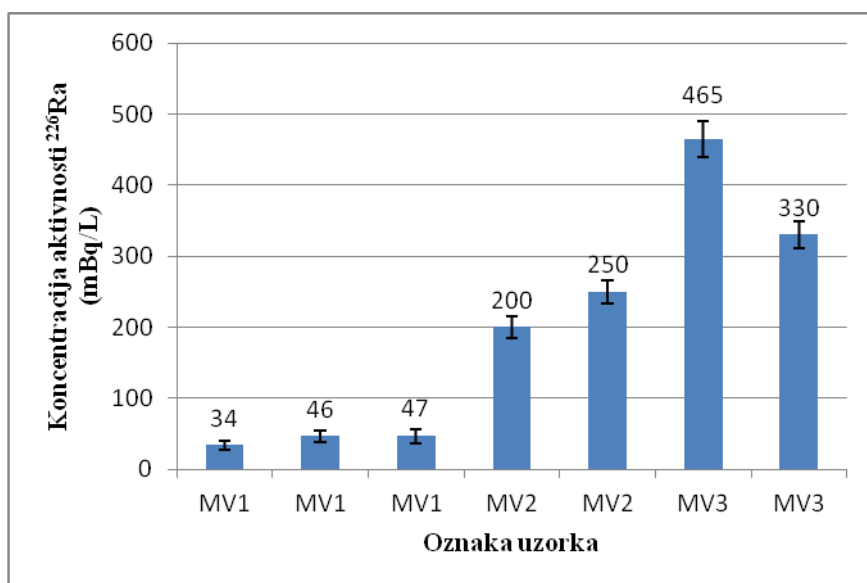
Tablica 7. Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra [mBq/L] u uzorcima voda

Uzorci*	Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra [mBq/L]**
<i>Destilirana voda</i>	
DV1	15 ± 4
<i>Mineralna voda</i>	
MV1	34 ± 6
MV1	46 ± 8
MV1	47 ± 10
MV2	200 ± 15
MV2	250 ± 16
MV3	465 ± 25
MV3	330 ± 19
<i>Termalna voda</i>	
TV1	3244 ± 56
TV1	5437 ± 77
TV2	242 ± 20
TV3	97 ± 10
TV3	586 ± 26
TV3	173 ± 15
TV4	136 ± 15
TV4	119 ± 12
TV4	78 ± 1
TV5	161 ± 16
TV5	113 ± 11
TV5	350 ± 20
TV6	2191 ± 46
TV6	4992 ± 70
TV7	75 ± 9
TV7	199 ± 16
TV8	159 ± 13
<i>Vodovodna voda</i>	
VV1	13 ± 4
VV2	14 ± 4

* DV – destilirana voda; MV – mineralna voda;
TV – termalna voda; VV – vodovodna voda.

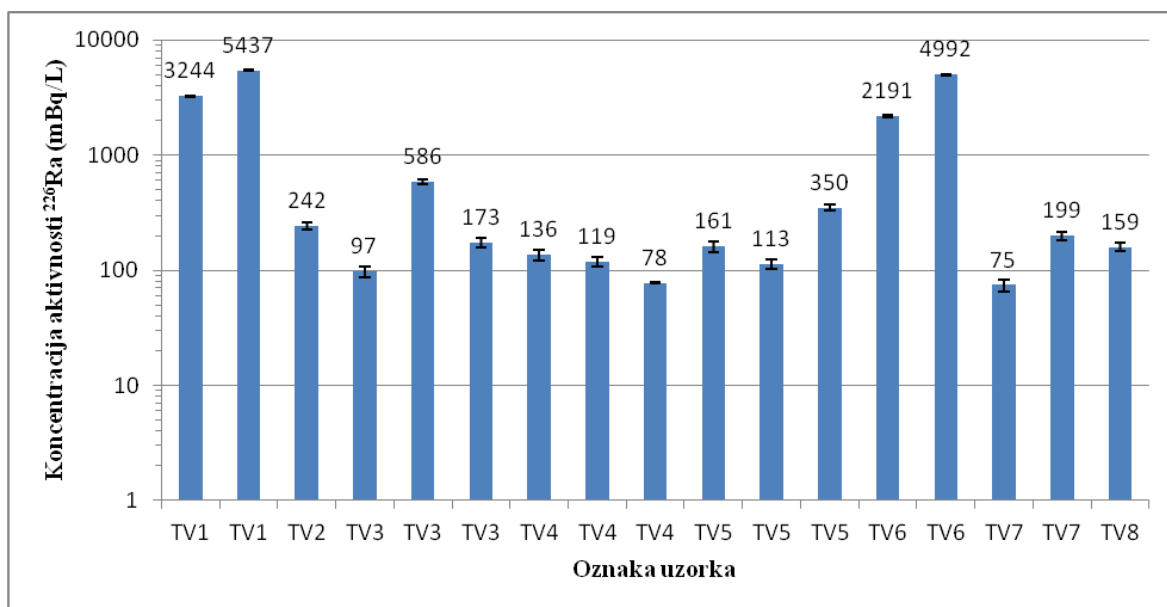
** Koncentracija aktivnosti je prikazana kao
aktivnost $\pm$ pogreška mjerenja. Koncentracija
aktivnosti ^{226}Ra je izražena u mBq/L.

U uzorcima mineralnih voda (MV1, MV2 i MV3) određene su koncentracije aktivnosti ^{226}Ra (slika 19).



Slika 19. Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u mineralnim vodama

Slika 20 prikazuje koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u termalnim vodama. Uzeto je 16 uzoraka (TV1 - TV8) s područja Republike Hrvatske i jedan uzorak (TV8) iz Lječilišta Gata u blizini Bihaća (Bosna i Hercegovina).



Slika 20. Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u termalnim vodama

4.2. Izračun doze

Iz dobivenih rezultata mjerenja koncentracije aktivnosti procijenjena je efektivna doza (μSv) koju pojedinac primi od ^{226}Ra . Doza je procijenjena za konzumaciju od 2.5 litre vode dnevno kroz godinu dana (za mineralnu i vodovodnu vodu prilikom redovitog konzumiranja) te 1 litre vode za vremenski period od 90 dana (za termalnu vodu korištenu u medicinske svrhe). Efektivna doza izračunata je prema izrazu (WHO)^{27,50}:

$$E = WI \times 2.8 \times 10^{-7} \times C$$

Gdje su:

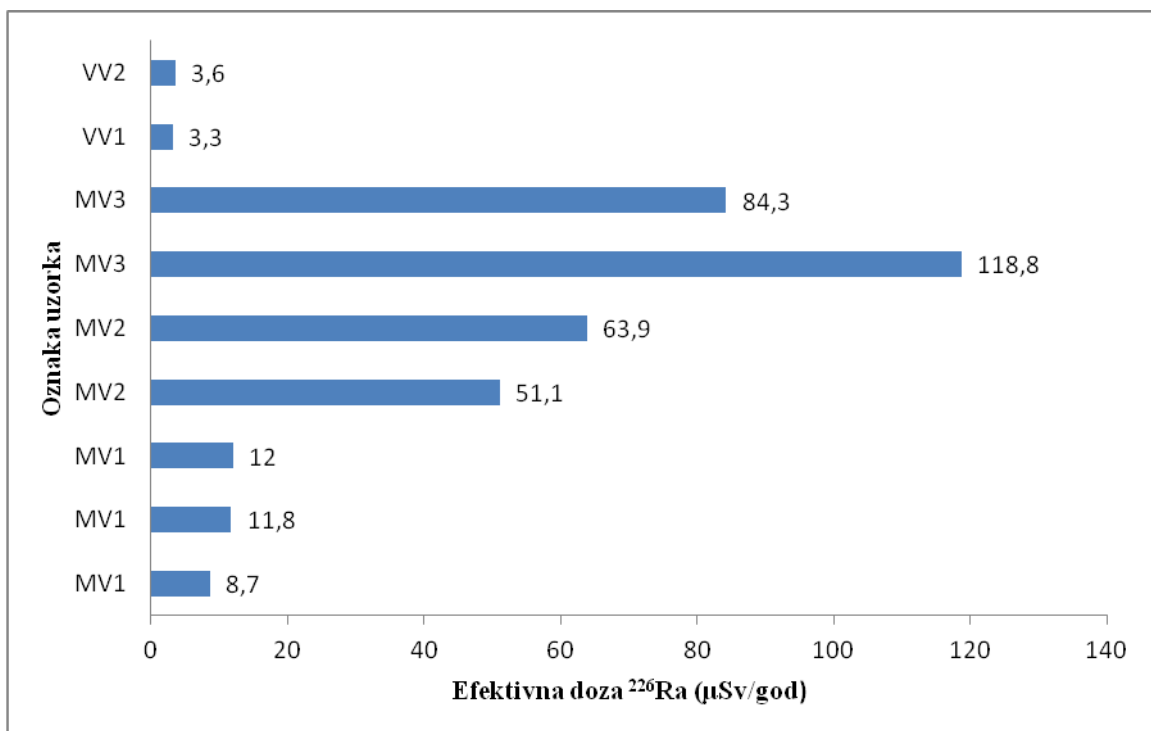
E - efektivna doza (Sv)

WI (water intake) - unos vode (L),

2.8×10^{-7} - dozni koeficijent za ingestiju odraslih (Sv/Bq),

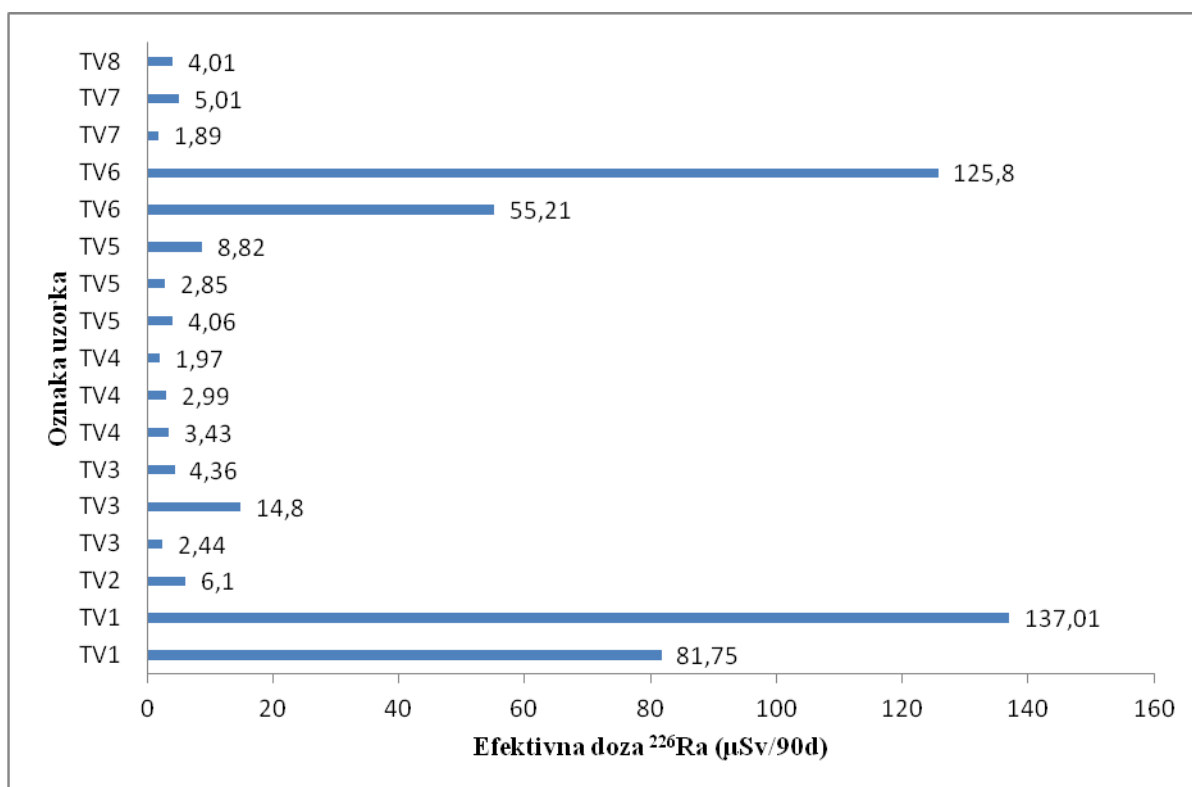
C – koncentracija aktivnosti ^{226}Ra (Bq/L),

Na **slici 21** je prikazana godišnja procijenjena efektivna doza od ^{226}Ra za vodovodne i mineralne vode koju odrasla osoba primi tijekom jedne godine uz svakodnevnu uporabu (konzumaciju).



Slika 21. Godišnja procijenjena efektivna doza (μSv) primljena od ^{226}Ra dnevnom konzumacijom 2.5 L mineralne ili vodovodne vode

Za termalne vode procijenjena efektivna doza od ^{226}Ra (**slika 22.**) određena je na osnovu konzumacije 1 litre dnevno tijekom vremenskog perioda od 90 dana. Period od 90 dana korišten je kao uobičajeni period boravka pacjenata na rehabilitaciji.



Slika 22. Procijenjena efektivna doza (μSv) primljena od ^{226}Ra konzumacijom 1 L termalne vode dnevno tijekom 90 dana

5.0. RASPRAVA

Hrvatska obiluje termalnim izvorima na svom relativno malom prostoru. Voda iz termalnih izvora sadrži određenu količinu prirodne radioaktivnosti koja se pripisuje elementima iz uran-aktinijevog i torijevog radioaktivnog niza. Te koncentracije ovise o fizikalno-kemijskom stanju i geologiji okoliša. Kao dio nacionalnog istraživanja prirodne radioaktivnosti u okolišu, Jedinica za zaštitu od zračenja Instituta za medicinska istraživanja i medicinu rada u Zagrebu redovito kontrolira i prati prisutnost prirodne radioaktivnosti u termalnim vodama u Hrvatskoj. Najviše pažnje se usmjerava na sadržaj radija u uzorcima termalnih i mineralnih voda s različitih lokacija, lječilišta (toplica) i ostalih izvora.³⁵ Metoda koja se koristi za određivanje koncentracija aktivnosti ^{226}Ra podrazumijeva prethodnu radiokemijsku separaciju.³¹ Termalne i mineralne vode koriste se za medicinske, terapijske i ostale zdravstvene svrhe. Kako je praksa tijekom tretmana konzumirati određenu količinu vode, potrebno je voditi računa o unosu u organizam. Budući da termalne i mineralne vode dolaze iz unutrašnjosti Zemljine kore, a poznato je da se na 1 kilometar temperatura poveća za 25 do 30 °C što je izvor bliže Zemljinoj jezgri³⁶, one do izvorišta prolaze kroz razne procese u stijenama i otapaju prilično mnogo elemenata. Zbog tih procesa njihova prirodna radioaktivnost potječe iz unutrašnjosti Zemlje. S geološke strane, ponašanje tih voda unutar stijena tj., u vodonosnicima je pod utjecajem tri važna faktora. Poroznost, koji se definira kao postotak pora ili praznog prostora, određuje koliko vode može sadržavati po jedinici volumena vodonosnika. Drugo važno svojstvo je propusnost (permeabilnost), odnosno stupanj u kojem su pore povezane jedna s drugom. I zadnje bitno svojstvo je hidraulički gradijent ili nagib vodonosnika koji utječe na tlak, koji zajedno s permeabilnosti određuje brzinu protoka u vodonosniku.²² U slučaju da se pretjera s unosom radija iz vode, to može izazvati dugoročne i ozbiljne posljedice na organizam. U svijetu su rađene razne studije povezanosti između izloženosti radiju i štetnosti na zdravlje³⁷, stoga je potreban monitoring svih izvora vode koje koristimo za piće ili rekreaciju. Osim termalnih i mineralnih voda, posebna se pažnja pridaje i vodovodnoj vodi tj. vodi za piće, gdje se mora voditi računa o koncentraciji prisutnih radionuklida. Ta koncentracija mora biti u maksimalno dozvoljenim granicama koje su propisane od strane WHO-a te mora iznositi maksimalno 1 Bq/L. U Hrvatskoj količina dozvoljenog radija nije zakonski regulirana.⁵⁰ Prema WHO preporukama godišnja efektivna doza primljena konzumacijom vode ne bi smjela preći 5% prosječne efektivne doze iz svih prirodnih izvora (2.4 mSv), i stoga ne bi smjela biti veća od 0.1 mSv.^{27,50}

Izmjerene vrijednosti koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u vodovodnoj i destiliranoj vodi su prikazane na **slici 18**. Destilirana voda (DV1) koristila je kao probni uzorak (slijepa proba) kako bismo pokazali da je određena količina ^{226}Ra prisutna i u kemikalijama, na posuđu i sl. Naime, destilirana se voda dobiva iz vodovodne stoga prirodno sadrži radionuklide. Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u uzorku DV1 iznosila je 15 ± 4 mBq/L. Za usporedbu, koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima vodovodnih voda Zagreba i Bihaća (VV1 i VV2) iznosile su 13 ± 4 mBq/L i 14 ± 4 mBq/L. Iz tih rezultata vidljivo je da nema značajne razlike među ta 3 uzorka, što je bilo i očekivano. Istraživanje provedeno na području cijele RH pokazalo je da se vrijednosti vode za piće kreću od 8.42 do 40.57 mBq/L iz čega se može uočiti da su te vrijednosti, kao i one dobivene u ovom istraživanju, u granicama dozvoljenih i da je u skladu s legislativom.²⁷

Iako većina država ima različite dozvoljene granice, u većini zemalja koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u vodi za piće se izražava preko ukupne alfa aktivnosti u mBq/L. U Austrijskoj^{27,38} i Talijanskoj⁴⁰ legislativi maksimalna preporučena koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u vodi za piće iznosi 500 mBq/L, kao i u Bugarskoj.²⁷ U istraživanju provedenom u Sloveniji, koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u vodi za piće bila je u rasponu od 7.8 do 43.1 mBq/L.³⁹ Dozvoljena granica u Sloveniji je usklađena s EU direktivom i iznosi 500 mBq/L. Agencija za zaštitu okoliša Sjedinjenih Američkih Država (US EPA) propisuje maksimalnu koncentraciju ukupne alfa i beta aktivnosti u vodi za piće od 555 mBq/L.⁴¹

Za određivanje i analize uzoraka u mnogim državama (uključujući i Hrvatsku) koristile su se mjerne tehnike alfaspektrometrije, gamaspektrometrije i LSS tehnike. Uzorci su se najčešće pripremali (pre)koncentracijom i separacijom, ionskom zamjenom i adsorpcijom.²⁶ Metoda (ko)precipitacije tj., taloženje s barij-sulfatom nije učestalo korištena metoda u svijetu, međutim vrlo je pouzdana i precizna za određivanje ^{226}Ra . Također, metoda nije zahtjevnija (što se tiče kemikalija, aparature, vremena), te ne koristi se *tracer* kojeg bismo morali dodatno mjeriti gamaspektrometrijski. Alfaspektrometrijsko mjerenje^{41,42,43} kao tehnika za određivanje aktivnosti ^{226}Ra je široko korišteno, iako se može koristiti gamaspektrometrija²⁰, pri kojoj nije prethodno potrebna posebna priprema uzoraka, ali nedostaci su joj složenija analiza rezultata mjerenja i slaba emisivnost gama zraka na određenim energijama od značaja. LSS tehnika ima nedostatke kao što su *kvenčing* (eng. *quenching*) uzrokovanog od kemikalija u sastavu uzorka, boje uzorka ili općenito svojstava uzorka, slaba energijska rezolucija i relativno visoki pozadinski signal (za razliku od alfaspektrometrije).^{26,40}

Kao što je spomenuto, metode i tehnike određivanja ^{226}Ra i ostalih radionuklida su različite. Za određivanje najzastupljenijih radijevih izotopa postoji metoda ekstrakcijske kromatografije (ekstrakcija čvrste faze) gdje se rabi manganov dioksid (MnO_2), koja za razliku od standardne metode ionske zamjene⁴¹ bolje prenosi matrice sa visokim sadržajem kalcija⁴⁷ što može znatno poboljšati iskorištenje Ba^{2+} na kraju analize²⁶. (Ko)precipitacija ili metoda taloženje barij(radij)sulfatom je izvodljiva za uzorke koji su (pre)koncentrirani iz velikih vodenih uzoraka i za separaciju analita iz krutih uzoraka te drugih radionuklida. Na primjer, za radij nije poznat stabilan nuklid, stoga mora biti izabran kemijski srodan element. U ovom slučaju barij je prethodnik Ra u II skupini elemenata, ali stroncij i kalcij su također prikladni.²⁶

Korištene metode i tehnike razlikuju se u različitim laboratorijima kao i sam način pripreme uzorka, vrste uzorka i njegova svojstva. Isto tako ulogu igra i ekonomska strana koja diktira kvalitetu instrumenata čime i kvalitetu mjerenja, kao i mogućnosti analize velike količine uzoraka.

Na **slici 19** prikazane su koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u mineralnim vodama koje se najčešće koriste u Hrvatskoj. Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra kretale su se od $34 \pm 77 \text{ mBq/L}$ do $465 \pm 25 \text{ mBq/L}$.

Na **slici 20** prikazane su koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u termalnim vodama na području Hrvatske te Bosne i Hercegovine. Iz rezultata je vidljivo da koncentracije aktivnosti ^{226}Ra variraju od $75 \pm 9 \text{ mBq/L}$ u uzorku TV7 do $5437 \pm 77 \text{ mBq/L}$ u uzorku TV1. Najveće koncentracije aktivnosti ^{226}Ra izmjerene su u uzorcima TV1 i TV6, što je sukladno prijašnjim istraživanjima istih izvora.⁴² Također je vidljivo da koncentracije aktivnosti u uzorcima iz istih izvora variraju tijekom godine. Naime, uzorci označeni istim brojem uzorkovani su u različitim razdobljima tijekom godine. Jedan od razloga takvih varijacija može biti različito ponašanje vode u podzemlju (geokemija) tijekom različitih godišnjih doba i promjena meteoroloških prilika, temperatura, pH vrijednost vode i sl.

Iako se ove vode primarno koriste u medicinske svrhe, pacijenti tijekom terapija često koriste termalnu vodu i za piće. U tom slučaju, u pojedinim uzorcima (TV1 i TV6) koncentracija aktivnosti ^{226}Ra veća je za 2-5 puta od propisane vrijednosti WHO-a (1 Bq/L), te ovakva voda nije za stalnu konzumaciju već za rehabilitaciju (balneoterapija) i medicinski tretman, ali u preporučenim količinama i vremenskim periodima.

Rezultati koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u termalnim vodama dobiveni ovim istraživanjem mogu se uporediti i ostalim zemljama; npr., koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u

termalnim vodama u Francuskoj iznosile su 588 - 2287 mBq/L²⁰, u Turskoj 2400 – 3300 mBq/L⁴⁴, u Španjolskoj 2 - 1367 mBq/L⁴³, te u Tunisu od 34 do 3900 mBq/L⁴⁵

U **tablici 8** su prikazani rezultati različitih istraživanja koncentracija aktivnosti ²²⁶Ra u termalnim vodama s temperaturom vode na izvoru.

Tablica 8. Pregled nekih rezultata istraživanja koncentracije aktivnosti ²²⁶Ra u termalnim vodama (preuzeto i prilagođeno Chau i Nowak²⁴)

Regija	Statistički parametri	Temperatura (°C)	²²⁶ Ra (mBq/L)
Hrvatska	max.	96	6200
	prosjeak	46	1322
Francuska	max.	41	2287
	prosjeak	30	1158
Poljska	max.	86	598
	prosjeak	47.9	370.9
Španija	max.	52	1367
	prosjeak	28	263
Tunis	max.	75	1630
	prosjeak	46	507
Turska	max.	90	700
	prosjeak	51	337

Na **slici 21** prikazani su rezultati izračuna procjenjene godišnje efektivne doze primljene od ²²⁶Ra konzumacijom 2.5 litre vodovodne i mineralne vode dnevno. Najveću dozu pojedinac primi konzumacijom vode iz izvora MV2 i MV3 (63.9 i 118.8 µSv), što je zanemarivo u odnosu na dozu od 0.1 mSv propisanu pravilnikom WHO.⁵⁰ Uzorci vode iz Zagrebačkog vodovoda VV1 i Vodovoda Bihać VV2 s izračunatim dozama od 3.3 i 3.6 µSv također su znatno ispod dozvoljenih granica i njihova zdravstvena ispravnost za piće je zagarantirana. Ovi rezultati sukladni su istraživanju provedenom u Hrvatskoj 2007. godine.²⁷

Na **slici 22** prikazani su rezultati izračuna efektivne doze od ²²⁶Ra u termalnim vodama. Budući da je uobičajeno trajanje terapije (kod dugotrajnije rehabilitacije) 90 dana, efektivna doza izračunata je na osnovu konzumacije 1 litre dnevno tijekom perioda od 90 dana. Najveće koncentracije aktivnosti ²²⁶Ra izmjerene su u uzorcima TV1 i TV6, stoga oni daju najveću efektivnu dozu, i to: 137.01 i 125.8 µSv. Dakle, u ovom slučaju prelazi se granična vrijednost od 0.1 mSv⁵⁰ stoga ova vodu nije preporučeno konzumirati u tim količinama. Iz uzorka TV8, iz Lječilišta Gata u Bosni i Hercegovini, izračunata je efektivna doza od 4.01 µSv koja nije opasna po zdravlje i ispod je granice propisane efektivne doze (prema WHO⁵⁰). U istraživanju provedenom u Poljskoj⁴⁶ za termalnu vodu

procjenjena je efektivna doza viša od 0.1 mSv te se ne preporučuje za piće. U Tunisu⁴⁵ u vodi za piće (jedini izvor pitke vode Ain Oktor) godišnja efektivna doza je u rasponu od 10 do 60 nSv i kao takva ne predstavlja problem za konzumaciju. Istraživanje provedeno na termalnim vodama u Brazilu²³ pokazalo je da godišnja efektivna doza prelazi 0.8 mSv što predstavlja ozbiljnu prijetnju zdravlju.

Iz rezultata dobivenih u ovom istraživanju može se zaključiti da vode koje se uobičajeno rabe za piće (vodovodne i mineralne) zadovoljavaju zdravstvenu ispravnost prema preporukama WHO.⁵⁰ Konstantan unos vode kroz cijeli život uzrokuje i uzastopno povećanje količine ²²⁶Ra u organizmu, koja ovisi o godinama starosti izložene osobe i vremenu izlaganja. Za razliku od vode za piće, termalne voda iziskuju posebnu pažnju ukoliko su namjenjene za piće. U istraživanju su obuhvaćeni uzorci termalnih voda čije su koncentracije aktivnosti 1-5 puta veće od dozvoljenih čime, prilikom konzumacije, postoji rizik za ljudsko zdravlje. U svrhu toga, važan je kontinuirani monitoring i kontrola radioaktivnosti voda kako bi se na vrijeme procijenio eventualan negativan utjecaj na čovjeka i zdravlje.

6. ZAKLJUČAK

- U istraživanju su određene koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima vodovoda, mineralnih i termalnih voda. Korištena je metoda radiokemijske separacije Ra, koprecipitacijom s BaSO_4 . Dobiveni talog Ba(Ra)SO_4 mjereno je brojanjem aktivnosti u alfaspektrometru.
- Uzorci su uzorkovani na području Republike Hrvatske (vodovodna, mineralna i termalna voda) i Bosne i Hercegovine (vodovodna i termalna voda).
- Koncentracija aktivnosti ^{226}Ra u vodovodnoj vodi grada Zagreba bila je 13 ± 4 mBq/L, dok je u vodovodnoj vodi Bihaća iznosila 14 ± 4 mBq/L.
- Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u mineralnim vodama kretale su se od 34 ± 6 mBq/L do 465 ± 25 mBq/L.
- Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u termalnim vodama kretale su se od 78 ± 1 mBq/L do 5437 ± 77 mBq/L. Koncentracije aktivnosti ^{226}Ra u uzorcima iz istih izvora variraju tijekom godine. Jedan od razloga takvih varijacija može biti različito ponašanje vode u podzemlju (geokemija) tijekom različitih godišnjih doba i promijena meteoroloških prilika, temperature, pH vrijednost vode i sl.
- Izračunate godišnje efektivne doze primljene konzumacijom vodovodnih i mineralnih voda ispod su granica propisanih od strane WHO (0.1 mSv/god).
- Vrijednosti najveće izračunate efektivne doze (0.14 mSv) primljene konzumacijom termalne vode s najvećom koncentracijom aktivnosti tijekom 90 dana (trajanje terapije s konzumacijom od 1 L na dan) pokazuju prelazak granične vrijednosti dane od WHO-a, dakle ne preporuča se konzumacija u tim količinama.
- Kontinuirani monitoring i kontrola radioaktivnosti voda važni su kako bi se na vrijeme procijenio eventualan negativan utjecaj na čovjeka i zdravlje.

7.0. LITERATURA

1. B. Đurić, Ž. Čulum: Fizika V deo: teorija relativnosti – atomska i nuklearna fizika, II izd, Naučna knjiga, Beograd, 1972
2. I. Aničin: Prirodna radioaktivnost i nuklearna fizika, Institut za Nuklearne Nauke "Vinča" i Fizički fakultet, Univerziteta u Beogradu, 1996
3. Š. Miljanić: Udžbenik nuklearne hemije, Interna skripta, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2008
4. I. Rikovski: Neorganska hemija, XII izd., Građevinska knjiga, Beograd, 1984
5. S. Marić: Fizika, Svjetlost, Sarajevo, 2001
6. http://curriculum.cna.ca/curriculum/cna_radiation/radioactive_decay-eng.asp?bc=Radioactive%20Decay&pid=Radioactive%20Decay, travanj 2013.
7. L. Hrvoje: Rizici pojave karcinoma uslijed izloženosti ionizirajućem zračenju, Seminarski rad, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet elektrotehnike i računarstva, Zagreb, 2003/2004
8. F. Adrović: Jonzirajuća zračenja u prirodi i zaštita od zračenja, Skripta, Univerzitet u Tuzli, Prirodno – matematički fakultet, Tuzla, 2008
9. <http://www.apo.hr/data/certificates/Radij.pdf>, travanj 2013.
10. <http://www.nucmedtutorials.com/dwgenerator/gen1.html>, travanj 2013.
11. J. Emsley: Vodič kroz elemente, Izvori, Zagreb, 2005
12. <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/489270/radium-Ra/308414/Compounds>, travanj 2013.
13. International Atomic Energy Agency (IAEA): *Handbook of Parameter Values for the Prediction of Radionuclide Transfer in Terrestrial and Freshwater Environments*, Technical Reports Series No. 472, Vienna, 2010
14. International Atomic Energy Agency (IAEA): *The environmental behaviour of Radium*, Vol 1. Technical Reports Series No. 310, Vienna, 1990
15. <http://www.rgf.bg.ac.rs/predmet/RO/III%20semestar/Osnovi%20hidrogeologije/Predavanja/OsHG%2001%20-%20Uvod.pdf>, svibanj, 2013.
16. Energetski institut "Hrvoje Požar" (EIHP): Program korištenja geotermalne energije: Prethodni rezultati i buduće aktivnosti, Zagreb, 1998
17. <http://www.europe-mountains.com/wellness/thermal-water.aspx>, travanj 2013.
18. <http://www.toplice-lesce.com/sto-su-to-termalne-vode.html>, travanj 2013.

19. <http://www.geografija.hr/clanci/950/iskoristavanje-geotermalne-i-mineralne-vode-u-hrvatskoj>, travanj 2013.
20. S. Rihs, M. Condomines: *Chem. Geology* **182** (2002) 409-421
21. National Academy of Sciences (NAS) & National Research Council (NRC): *The Radiochemistry of Radium*, NAS-NS 3057, U.S., 1967
22. V. Gruber: *Radiation Exposure by Natural Radionuclides in Drinking Water in Upper Austria*, Doktorski rad, Universitat fur Bodenkultur, Vienna, 2009
23. R.M.R. Almeida, D.C. Lauria, A.C. Ferreira, O. Sracek: *J. Environ. Radioactivity* **73** (2004), 323-334
24. N. D, Chau, J. Nowak: *Nukleonika* (2012); **57**(4), 591-595
25. P. Medley: *Barium sulphate method for consecutive determination of radium-226 and radium-228 on the same source*, Internal Report 544, Supervising Scientist, Darwin, 2010
26. International Atomic Energy Agency (IAEA): *Analytical Methodology for the Determination of Radium Isotopes in Environmental Samples*, IAEA/AQ/19, ISSN 2074-7659, Vienna, 2010
27. M. Bronzovic: *J. Environ. Sci. Heal. A* **42**(2007), 817–823
28. <http://www.epa.gov/radiation/radionuclides/radium.html>, travanj 2013.
29. BL. Dickson: Radium in groundwater. In: *Environmental Behaviour of Radium*, Technical Reports Series 310 IAEA, 335–372, Vienna, 1990
30. Australian Drinking Water Guidelines, National Health and Medical Research Council (NHMRC & NRMCC), Government Publishing, Canberra, Australia, 2004
31. U.S. Department of Health, Education and Welfare (USDHEW): *Radioassay procedures for environmental samples*, Environmental health series radiological health, Public Health Service Publication No. 999-RH-27, U.S., Government Printing Office: Washington, 5.49–5.52, 1967
32. NCRP Physics of some radiation detectors. U: National Council on Radiation Protection and Measurements – Report No.58: *A handbook of radioactivity measurements procedures*, II. izd., NCRP, Bethesda, Maryland, 30-32, 1985a
33. GF. Knoll: *Radiation detection and measurement*. 2nd edn. John Wiley & Sons, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1989, 695-698

34. D. Babić: *Fizikalni principi rada nekih suvremenih detektora ionizirajućeg zračenja*, Zbornik radova VIII simpozija Hrvatskog društva za zaštitu od zračenja (Bronić i sur., ured.). Krk, Hrvatska, 2011, 71-76.
35. G. Marovic, J. Sencar: *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, **67**(2001), 35–41
36. <http://www.sciencelearn.org.nz/Contexts/Earthquakes/Science-Ideas-and-Concepts/Inside-the-Earth>, svibanj 2013.
37. K.S. Sidhu, M.S. Breithart: *Bull Environ. Contam. Toxicol.* (1998), **61**: 722-729
38. European Commission (EC): *Proposal for Council Directive of laying down requirements for the protection of the health of the general public with regard to radioactive substances in water intended for human consumption*, COM 147, 2012/0074, Brussels, 28.3.2012
39. A. Popit, J. Vaupotič, K. Nataša: *J. Environ. Radioactiv.*, **76** (2004) 337-347
40. M. Forte, R. Rusconi, M.T. Cazzaniga, G. Sgorbati: *Microchem. Journal* **85** (2007) 98-102
41. Z. Szabo, V. T. dePaul, J. M. Fischer, T. F. Kraemer, E. Jacobsen: *Applied Geochem.*, **27** (2012) 729-752
42. T. Bituh, G. Marovic, B. Petrinc, J. Sencar, I. Franulovic: *Radiation Protect. Dos.*, (2008), Vol. 133, No. 2, pp. 119-123
43. C. Dueñas, M.C. Fernandez, C. Enriquez, J. Carretero: *Wat. Res.*, (1998), Vol. 32, No. 8, pp. 2271-2278
44. B. Belin, T. Yalcin, F. Suner, E. Bozkurtoglu, A. Gelir, H. Guven: *J. Environ. Radioactiv.*, **63** (2002) 239-249
45. S. Labidi, M. Dachraoui, H. Mahjoubi, N. Lemaitre, R. Ben Salah, S. Mtimet: *J. Environ. Radioactiv.*, **62** (2002) 87–96
46. H. Bem, M. Olszewski, A. Kaczmarek: *Nukleonika* (2004); **49**(1) 1-5
47. Eichrom Technologies, Inc.: *Analytical Procedures: Radium-226/228 in Water (MnO₂ Resin and DGA Resin Method)*, University Ln Lisle, USA, 2006
48. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation (UNESCAR): *Levels of radiation exposure*, United Nations: New York, 2013
49. <http://www.aapm.org/search/search.asp?page=1&keyword=11865+&submit=Go>, svibanj 2013.
50. World Health Organisation (WHO). Radiological aspects. In *Guidelines for Drinking Water Quality*. WHO: Geneva; 203- 217, 2011

51. T. Bituh: Istraživanje širenja fosfogipsa s odlagališta u okoliš uporabom radionuklida. Doktorski rad. Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, 2012
52. D. Feretić: Uvod u nuklearnu energetiku. II dop., izd., Školska knjiga, Zagreb 2012

ŽIVOTOPIS

Rođen sam 21.06.1989. u Bihaću, Bosna i Hercegovina. Osnovnu školu Prekounje u Bihaću upisujem 1996. godine. Od 2004. do 2008. godine pohađao sam Opću gimnaziju Bihać, gdje sam ujedno i maturirao. Iste godine upisao sam Biotehnički fakultet također u Bihaću, gdje sam završio preddiplomski studij Zaštita okoliša u trajanju od tri godine. 2011. godine upisujem diplomski studij Ekoinženjerstvo na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu u trajanju od dvije godine.