

OCENA PARAMETRÓW RADIOLOGICZNYCH KAMIENI NATURALNYCH PRZY POMOCY GAMMA SPEKTROMETRII *IN SITU*

ASSESSMENT OF RADIOLOGICAL PARAMETERS OF NATURAL STONES BY MEANS OF *IN SITU* GAMMA SPECTROMETRY

Kamila Nowak, Andrzej Solecki, Wojciech Śliwiński, Dagmara Tchorz-Trzeciakiewicz – Zakład Gospodarki Surowcami Mineralnymi, Instytut Nauk Geologicznych, Uniwersytet Wrocławski

Przy użyciu gamma spektrometru RS 230 przeprowadzono pomiary *in situ* zawartości potasu K-40 oraz pierwiastków promieniotwórczych szeregów rozpadu uranu U-238 oraz toru Th-232 w blokach kamiennych na terenie centrum handlu kamieniem naturalnym. Dokonano oceny bezpieczeństwa materiałów budowlanych na podstawie wyliczonych wskaźników aktywności f_1 oraz f_2 . Badania wykazały, że nie wszystkie kamienie naturalne spełniają wymagania określone dla surowców i materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi lub inwentarza żywego. Równocześnie z pomiarami gamma spektrometrycznymi przeprowadzono pomiar całkowitej mocy dawki równoważnej przy użyciu radiometru EKO D. Wykazano, że radiometr ten może być wystarczającym narzędziem do oceny *in situ* zagrożenia radiacyjnego.

Słowa kluczowe: parametry radiologiczne, kamień naturalny, pomiary spektrometryczne

*In situ measurements of potassium K-40 content and contents of radionuclides of uranium U-238 and thorium Th-232 decay series in blocks of stone within a natural stone trade center have been performed by means of gamma spectrometer RS 230. The safety of building materials has been assessed on the basis of calculated f_1 and f_2 activity indices. The research has shown that not all of the natural stones comply the requirements defined for raw materials and building materials used in buildings designed for people and livestock. Simultaneously with gamma spectrometric measurements, the measurement of the total equivalent dose rate has been performed by means of radiometer ECO D. It has been shown that this radiometer can be a sufficient tool for the *in situ* assessment of radiation risk.*

Key words: radiological parameters, natural stones, spectrometric measurements

Naturalna promieniotwórczość materiałów budowlanych

Naturalna promieniotwórczość materiałów budowlanych wiąże się z obecnością w nich pierwiastków radioaktywnych, przy czym największy udział w tworzeniu dawki promieniowania od materiałów budowlanych odgrywają: izotop potasu K-40, oraz izotopy z szeregów rozpadu promieniotwórczego uranu i toru.

Izotop potasu K-40 o okresie połowicznego rozpadu $1,250 \times 10^9$ lat stanowi stałą domieszkę potasu naturalnego (0,012%). Stężenie aktywności 1% (1000 ppm) naturalnego potasu wynosi 31,3 kBq/kg, co daje moc dawki 13,08 nGy/h i dawkę efektywną 0,12 mSv/h [1]. Średnia zawartość potasu w skorupie ziemskiej wynosi 2,6%. Znacznie większa jest zawartość potasu w granitach - ok. 5%, co związane jest z licznie występującymi w granitach skaleniami potasowymi. Największe ilości potasu spotykane są w kwaśnych tufach wulkanicznych i sjenitach alkalicznych.

Naturalny uran w większości składa się z izotopu uranu U-238 (99,27%) a izotop uranu U-235 stanowi jedynie 0,72%. Średnia zawartość uranu w skorupie ziemskiej wynosi 4,8 ppm,

oznacza to aktywność równą 30 kBq/kg, co z kolei odpowiada mocy dawki 27,2 nGy/h i rocznej dawce pochłoniętej rzędu 0,24 mSv/rok [1]. Okres połowicznego rozpadu U-238 to $4,46 \times 10^9$ lat. Najbardziej uranonośne są skały magmowe bogate w alkalia i krzemionkę np. leukogranity, ryolity, sjenity alkaliczne, fonolity, granity. Znane są masywy granitowe zawierające od kilkunastu do kilkudziesięciu ppm uranu np. skały granitoidowe Masywu Centralnego – do 20 ppm, granitoidy centralnej Szwecji – 20 ppm U i 70 ppm Th oraz Kornwalii ok. 15-20 ppm U. Jednym z najważniejszych produktów rozpadu U-238 z punktu widzenia radiologicznego jest Ra-226 i radioizotopy powstające w trakcie jego rozpadu tj. Rn (222 i 218) czy Bi-214.

W środowisku, w którym zachowana jest równowaga promieniotwórcza zawartość Ra-226 jest proporcjonalna do ilości U-238. Zachwianie równowagi pomiędzy izotopami uranu i radu na większą skalę zachodzi w środowisku morskim, a także w innych środowiskach wodnych. Dzieje się tak dlatego, że bezpośrednim poprzednikiem Ra-226 w szeregu uranowo-aktywnym jest Th-230, który łatwo wytrąca się z roztworu i

przechodzi do osadu. W glebie równowaga pomiędzy uranem i radem jest praktycznie zachowana.

Radon jest jedynym gazowym produktem rozpadu występującym w szeregu rozpadu U-238. W przyrodzie najważniejszą rolę odgrywa izotop radonu Rn-222, o czasie połowicznego rozpadu równym 3,8 dnia, który jest najbardziej trwałym izotopem radonu i może zostać wchłonięty przez organizm na drodze inhalacji, przy czym należy zauważyć, że groźna jest nie tylko dawka od samego radonu, ale przede wszystkim dawka pochodząca od produktów jego rozpadu tj. izotopów polonu, ołowiu i bizmutu.

Bizmut Bi-214 jest najbardziej znaczącym emitentem promieniowania gamma w szeregu rozpadu uranu U-238. W związku z tym, że U-238 w trakcie swojego rozpadu nie emituje promieniowania gamma, to promieniowanie gamma powstające przy rozpadzie Bi-214 jest wykorzystywane do oznaczenia ilości U-238. Pomiary takie wykonuje się przy założeniu, że w szeregu rozpadu U-238 istnieje równowaga tj. aktywność kolejnych izotopów w szeregu takich jak m. in. Ra-226, Rn-222 czy Bi-214 są takie same jak aktywność U-238. W ten sposób wyznacza się zawartość uranu U-238 przy użyciu spektrometrów gamma.

Tor jest radioaktywnym metalem, którego średnia zawartość w skorupie ziemskiej wynosi 8-12 ppm, aktywność 32-49 Bq/kg, co odpowiada mocy dawki 20-30 nGy/h i rocznej dawce pochłoniętej rzędu 0,17-0,26 mSv/rok. Tor występujący w środowisku naturalnym składa się praktycznie wyłącznie z izotopu Th-232 o czasie połowicznego rozpadu równym $1,39 \times 10^9$ lat. Najbardziej toronośne są skały magmowe bogate w alkalia i w krzemionkę, gdzie zawartość toru wynosi przeciętnie 10-25 ppm, wśród skał osadowych najwyższą zawartością toru charakteryzują się piaski monacytowe. W przypadku oceny ryzyka radiologicznego istotne znaczenie mają izotopy występujące w szeregu rozpadu toru Th-232 po radzie Ra-228 tj. Rn-220 i Tl-208.

Rn-220, popularnie nazywany tonem ze względu na krótki czas półrozpadu równy 55,6s, nie stanowi tak istotnego zagrożenia jak izotop Rn-222, ale i w tym przypadku szczególną rolę w tworzeniu dawki wewnętrznej odgrywają produkty jego rozpadu tj. polon, bizmut i tal.

Tal Tl-208 jest głównym gamma emitentem w szeregu rozpadu toru Th-232, dlatego też fotony gamma pochodzące z jego rozpadu wykorzystywane są do wyznaczenia zawartości Th-232, przy założeniu, że w szeregu torowym istnieje równowaga.

Badania naturalnej promieniotwórczości materiałów budowlanych prowadzone są w Polsce od 1980 r. Wymagania w zakresie ograniczenia zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych w wyrobach budowlanych uwzględniają otrzymywaną przez ludzi w budynkach mieszkalnych dawkę promieniowania jonizującego tj. narażenie całego ciała na promieniowanie gamma (25% dawki) oraz narażenie układu oddechowego na promieniowanie alfa (75% dawki). Obecnie, obowiązującym aktem prawnym jest Rozporządzenie Rady Ministrów z 2 stycznia 2007 r. „W sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 Th-228 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie oraz kontroli zawartości tych izotopów” [2].

Metodyka wykonywania pomiarów zawartości radionuklidów w materiałach budowlanych została opisana w szeregu

instrukcji ITB, z czego najbardziej aktualna wersja „Badanie promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych” nr 455 została wydana w 2010 r. [3]. Zgodnie z zaleceniami w niej opisanymi, badania promieniotwórczości naturalnej materiałów budowlanych przeprowadza się w akredytowanych laboratoriach przy użyciu spektrometrów promieniowania gamma wyposażonych w detektor scyntylicyjny lub półprzewodnikowy. W przypadku materiałów budowlanych takich jak granit zaleca się badanie zawartości radionuklidów na etapie sporządzania dokumentacji geologicznej złoża, a następnie przeprowadzanie kontroli zawartości radionuklidów także w kamieniach granitowych obrobionych i wyrobach z granitu dwa razy do roku tj. w drugim i czwartym kwartale. Materiał przesyłany do kontroli (próbka laboratoryjna), powinien stanowić część reprezentatywnej próbki materiału. Próbkę laboratoryjną o masie ok. 5 kilogramów winna być rozdrobiona i posiadać objętość co najmniej 2 dm³.

Oceny naturalnej promieniotwórczości materiałów budowlanych dokonuje się na podstawie dwóch wskaźników: f_1 i f_2 . Wskaźnik f_1 określa zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych, a wskaźnik f_2 określa zawartość radu Ra-226. Wskaźniki te, zgodnie z Rozporządzeniem RM z dnia 2.01.2007, wylicza się na podstawie następujących wzorów:

$$1) f_1 = \frac{S_K}{3000 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Ra}}{300 \text{ Bq/kg}} + \frac{S_{Th}}{200 \text{ Bq/kg}}$$

$$2) f_2 = S_{Ra}$$

gdzie S_K , S_{Ra} , S_{Th} oznaczają odpowiednio aktywności (promieniotwórcze) właściwe izotopów: potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 badanego materiału wyrażone w Bq/kg.

Powyższe wskaźniki dla surowców i materiałów budowlanych stosowanych w pomieszczeniach budynków przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, nie powinny przekraczać o więcej niż 20% wartości $f_1 = 1$ i $f_2 = 200$ Bq/kg.

Metodyka

Pomiary były wykonywane na terenie centrum handlu kamieniem naturalnym. Pomiar odbywał się bezpośrednio na blokach kamiennych. Łącznie zbadano 11 rodzajów kamienia naturalnego o nazwach handlowych: Multicolor Red, Vermelho Dolores, Giallo Napoleone, Absolute Black, Lavandula, Via Lattea, Namibia Blue Sodalite, Lapland Green, Himalya Blue, Parys White oraz czerwony granit typu rapakiwi. W branży kamieniarskiej kamienie te określane są mianem granitu. Często jednak nazwy handlowe nie odpowiadają geologicznym nazwom petrograficznym kamieni [4].

Pomiary były wykonywane przy pomocy przenośnych gamma spektrometrów RS 230 oraz radiometrów EKO D. Gamma spektrometr RS 230, wyposażony w detektor BGO z automatyczną stabilizacją opartą o kwanty gamma talu Tl-208, rejestruje wyniki jako zawartość U w ppm, Th w ppm i K w % oraz moc dawki pochłoniętej promieniowania gamma w nGy/h. Pomiar odbywa się w oparciu o analizę fotonów gamma o energii 1461 keV (K-40), 1765 keV (Bi-214) i 2615 keV (Tl-208). Zawartość uranu U-238 obliczana jest na podstawie kwantów gamma emitowanych przez bizmut Bi-214 przy założeniu istnienia stanu równowagi pomiędzy izotopami szeregu promieniotwórczego i nazwana jest zawartością równoważną eU. Natomiast zawartość toru Th-232 obliczana jest na podstawie

kwantów gamma emitowanych przez tal Tl-208 i nazwana jest zawartością równoważną eTh.

Radiometr EKO D, wyposażony w licznik Geigera-Müllera, podaje całkowitą moc równoważnika dawki w $\mu\text{Sv/h}$, obejmującą promieniowanie kosmiczne. Zakres energetyczny pomiaru promieniowania wynosi od 50 keV do 1,5 MeV. Radiometr EKO D został użyty w celu sprawdzenia czy możliwe jest wykorzystanie nieskomplikowanej i niedrogiej aparatury pomiarowej do oceny *in situ* zagrożenia radiacyjnego.

Wyniki

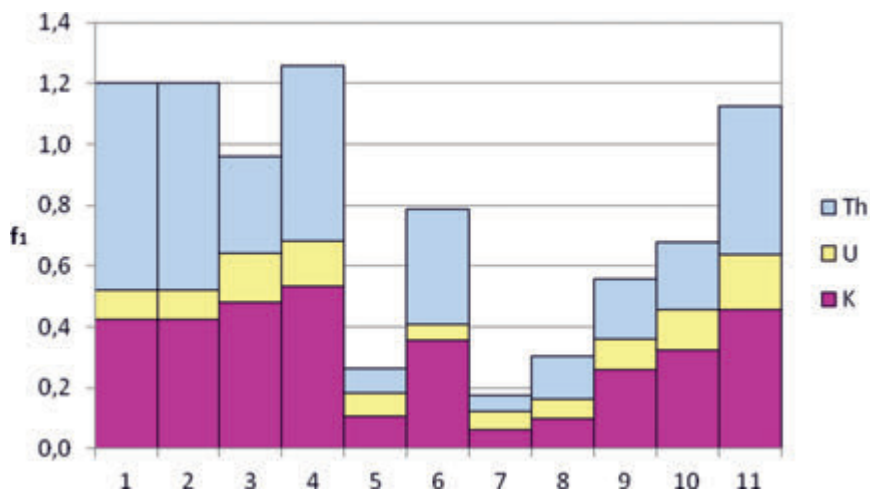
Podsumowanie wyników przeprowadzonych pomiarów znajduje się w tabeli 1. Poza wynikami pomiarów gamma spektrometrycznych, obejmujących moc dawki pochłoniętej (Absorbed Dose Rate, ADR), zawartość potasu, uranu i toru, w tabeli przedstawiono także całkowitą moc dawki równoważnej (Equivalent Dose Rate, EDR), uwzględniającej składową

kosmiczną oraz wyliczone na podstawie pomiarów gamma spektrometrycznych wartości wskaźników aktywności f_1 oraz f_2 , decydujących o możliwości wykorzystania materiału w budownictwie. Wskaźnik aktywności f_1 dla czterech spośród jedenastu zbadanych kamieni naturalnych przekroczył wartość graniczną dla surowców i materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi lub inwentarza żywego, równą 1,0, w tym tylko, w jednym przypadku o więcej niż 20% wartości granicznej (tab. 1). We wszystkich tych przypadkach główny udział w tworzeniu wskaźnika f_1 przypadł pierwiastkom promieniotwórczym szeregu rozpadów toru (rys. 1). Wartość wskaźnika f_1 wahała się od 0, do 1,3 (tab. 1), przy czym większość wyników zawierała się w przedziale 0,8 – 1,2 (rys. 2). Wskaźnik aktywności f_2 natomiast, odpowiadający zawartości radu Ra-226 w materiale (a tym samym uranu U-238 przy założeniu istnienia stanu równowagi), wahał się w granicach 16,2 - 54,7 Bq/kg i w żadnym przypadku nie przekroczył wartości granicznej, równej 200 Bq/kg (tab.

Tab. 1. Podsumowanie wyników pomiarów

Tab. 1. Summary of the results

Lp.	Nazwa	EDR [$\mu\text{Sv/h}$]	ADR [nGy/h]	K [%]	U [ppm]	Th [ppm]	f_1	f_2 [Bq/kg]
1	Multicolor Red	0,33	156,6	4,2	2,3	33,1	1,2	28,6
2	Czerwony granit typu rapakiwi	0,32	154,4	4,2	2,3	32,2	1,2	28,0
3	Vermelho Dolores	0,36	124,6	4,8	3,9	15,6	1,0	47,9
4	Giallo Napoleone	0,34	163,8	5,3	3,6	28,1	1,3	44,3
5	Absolute Black	0,22	33,8	1,1	1,8	4,0	0,3	22,4
6	Lavandula	0,30	102,7	3,5	1,3	18,5	0,8	16,2
7	Via Lattea	0,22	22,7	0,6	1,5	2,6	0,2	18,6
8	Namibia Blue Sodalite	0,20	39,4	1,0	1,6	7,0	0,3	19,9
9	Lapland Green	0,26	72,8	2,6	2,5	9,6	0,6	31,1
10	Himalya Blue	0,18	88,3	3,2	3,2	10,7	0,7	39,8
11	Parys White	0,28	147,1	4,5	4,4	23,8	1,1	54,7
	Średnia	0,27	100,5	3,2	2,6	16,8	0,8	31,9
	Minimum	0,18	22,7	0,6	1,3	2,6	0,2	16,2
	Maksimum	0,36	163,8	5,3	4,4	33,1	1,3	54,7



Rys. 1. Udział potasu oraz radionuklidów szeregu rozpadów uranu i toru w tworzeniu wskaźnika aktywności f_1 (1 - Multicolor Red, 2 - Czerwony granit typu rapakiwi, 3 - Vermelho Dolores, 4 - Giallo Napoleone, 5 - Absolute Black, 6 - Lavandula, 7 - Via Lattea, 8 - Namibia Blue Sodalite, 9 - Lapland Green, 10 - Himalya Blue, 11 - Parys White)

Fig. 1. Participation of potassium and radionuclides of uranium and thorium decay series in forming f_1 activity index (1 - Multicolor Red, 2 - Red granite of rapakiwi type, 3 - Vermelho Dolores, 4 - Giallo Napoleone, 5 - Absolute Black, 6 - Lavandula, 7 - Via Lattea, 8 - Namibia Blue Sodalite, 9 - Lapland Green, 10 - Himalya Blue, 11 - Parys White)

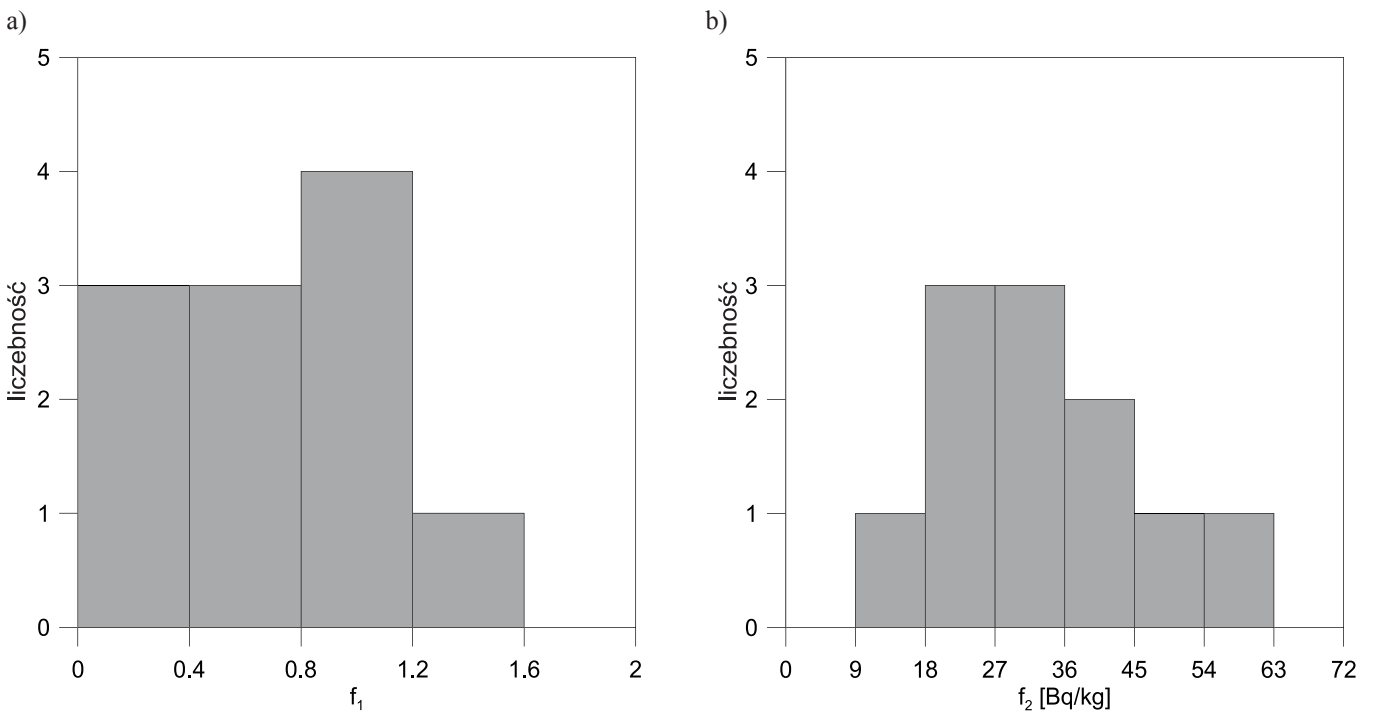
1). Oznacza to, że promieniowanie gamma emitowane przez pierwiastki promieniotwórcze szeregu rozpadu uranu odgrywa niewielką rolę w tworzeniu całkowitej dawki pochłoniętej pochodzącej od badanych materiałów (rys. 1). W większości przypadków wartość wskaźnika f_2 zawierała się w przedziale 18 – 36 Bq/kg (rys. 3).

Sporządzono również wykres zależności pomiędzy mocą dawki równoważnej ($\mu\text{Sv/h}$) pomierzoną radiometrem EKO D a wskaźnikiem aktywności f_1 obliczonym na podstawie wyników pomiarów gamma spektrometrycznych (rys. 3). Współczynnik korelacji Pearsona wyniósł $R=0,8$. Wartość ta wskazuje na silną zależność i świadczy o tym, że radiometr może służyć jako wiarygodne narzędzie do oceny zagrożenia radiacyjnego.

Wnioski

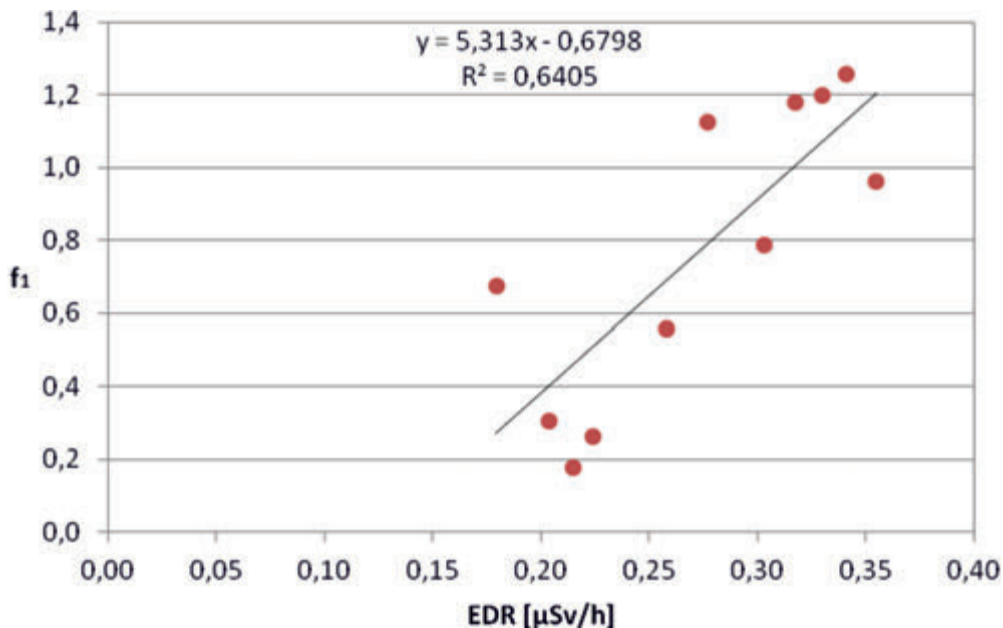
Przeprowadzone badania wykazały, że nie wszystkie kamienie naturalne spełniają kryteria określone przez Rozporządzenie RM z dnia 2 stycznia 2007 dla surowców i materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi lub inwentarza żywego. Nie wyklucza to ich stosowania w zewnętrznych elementach architektonicznych, dla których wymagania są mniej restrykcyjne.

Stwierdzono również, że prosty miernik w postaci radiometru EKO D może być wystarczającym narzędziem do oceny in situ zagrożenia radiacyjnego badanego materiału.



Rys. 2. Rozkład częstości dla: a – wskaźnika aktywności f_1 , b – wskaźnika aktywności f_2 (Bq/kg)

Fig. 2. Frequency distribution of: a – f_1 activity index, b – f_2 activity index (Bq/kg)



Rys. 3. Korelacja pomiędzy mocą dawki równoważnej (EDR) w $\mu\text{Sv/h}$ a wskaźnikiem aktywności f_1

Fig. 3. Correlation between equivalent dose rate (EDR) in $\mu\text{Sv/h}$ and f_1 activity index

Badania były finansowane z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka, Priorytet 1 - Badania i rozwój nowoczesnych technologii, Poddziałanie 1.3.1 – Projekty Rozwojowe, Strategie i scenariusze technologiczne zagospodarowania i wykorzystania złóż surowców skalnych

Literatura

- [1] IEAE 2003 Guidelines for radioelement mapping using gamma ray spectrometry data
- [2] Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. w sprawie wymagań dotyczących zawartości naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 w surowcach i materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego, a także w odpadach przemysłowych stosowanych w budownictwie (Dz. U. z 2007 r., nr 4, poz. 29)
- [3] Brunarski L., Dohojda M. 2010. *Badania promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych*. Poradnik ITB 455/2010. Warszawa, s. 49
- [4] Detlev H. 2010. *Atlas kamieni użytkowych. Marmury, granity, piaskowce...* Wydawnictwo RM, s. 192



Wyrobisko kopalni dolomitu Jażwica

.,
fot. A. Witt