

Badanie promieniotwórczości naturalnej betonu z różnym dodatkiem krzemionkowego popiołu lotnego

Studies of natural radioactivity of concrete with siliceous fly ash addition

1. Wprowadzenie

Materiały budowlane pochodzenia mineralnego zawierają naturalne pierwiastki promieniotwórcze, których obecność wpływa na moc dawki promieniowania otrzymywanej przez człowieka. Istotne znaczenie ze względu na poziom naturalnego tła promieniowania w środowisku mieszkalnym mają potas ^{40}K , uran ^{238}U i izotopy szeregu uranowego: rad ^{226}Ra i radon ^{222}Rn , a także tor ^{232}Th wraz z izotopami, między innymi ^{228}Th . Rozpad izotopów jest źródłem cząstek promieniowania, które powodują zmiany chemiczne i biologiczne w komórkach i tkankach organizmów żywych. Dla ludzi największe znaczenie mają dwie składowe promieniowania jonizującego: gamma działające na ciało człowieka i alfa działające na układ oddechowy (1). Zwiększone dawki promieniowania są szkodliwe dla zdrowia i życia ludzi, dlatego duże znaczenie mają kontrola i ochrona radiologiczna. Zawartość naturalnych radionuklidów: potasu ^{40}K , radu ^{226}Ra oraz toru ^{228}Th , jaka może się znajdować w surowcach oraz materiałach stosowanych w budynkach zamieszkałych przez ludzi, lub przeznaczonych dla inwentarza żywego, podlega ograniczeniom prawnym zawartym w rozporządzeniu Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. (2) i obowiązkowej kontroli promieniotwórczości naturalnej.

Wytwarzana w Polsce energia cieplna i elektryczna w ponad 90% pochodzi ze spalania węgla kamiennego i brunatnego. Pomimo, iż od wielu lat dąży się do pozyskiwania energii ze źródeł odnawialnych, to jednak prognozy na kolejne lata do 2030 roku przewidują, że węgiel w dalszym ciągu pozostanie głównym źródłem, z którego jest ona wytwarzana (3). W kontekście ochrony środowiska naturalnego sytuacja ta jest o tyle niekorzystna, że podczas wytwarzania energii z węgla powstają duże ilości ubocznych produktów jego spalania m.in.: popioły lotne i żużle. W przypadku popiołów z węgla kamiennego czyli tzw. popiołów krzemionkowych (4) w Polsce powstaje ich rocznie ponad 20 mln ton (5). Tak duża ilość odpadów w przypadku braku ich zagospodarowania wiąże się z koniecznością budowy, utrzymania i zabezpieczenia składowisk tych materiałów co stanowi istotny problem ekologiczny i społeczny (6). W celu ograniczenia kłopotliwych składowisk dużych

1. Introduction

The radioactive elements which contribute to the dose of radiation absorbed by individuals are the components of mineral building materials of natural origin. The most important, from the natural radiation background intensity point of view are: potassium ^{40}K , uranium ^{238}U and the isotopes of uranium radioactive chain: radium ^{226}Ra and radon ^{222}Rn , as well as thorium ^{232}Th with its isotopes, among them the ^{228}Th . The decay of isotopes is a source of radioactive particles which bring about the chemical and biological reactions in cells and tissues of living organisms. The two components of radiation are of significance: gamma influencing the tissues and alfa – hazardous to the breathing system (1). The high doses of radiation are harmful for the health and life of population and therefore the radiological control and protection are important. The concentration of natural radio-nuclides, such as: potassium ^{40}K , radium ^{226}Ra and thorium ^{228}Th which can potentially occur in raw materials and materials used in the construction of habitable structures, as well as those dedicated to the livestock, is restricted on the base of relevant rules (2) and should be obligatory controlled.

90% of the heat and electrical energy generated in Poland is coming from the brown and black coal combustion. In spite of the increasing role of renewable sources of energy, in the nearest future, up to 2030, the coal derived energy will dominate (3). From the natural environment protection point of view this situation is not good, as huge amounts of by-products are produced as an effect of coal combustion, among them the fly ash and slag. In the case of fly ash from the black coal combustion, that is the siliceous fly ash (4), the total annual output in Poland is estimated for 20 mln tons (5). For such amount of wastes, as there is no full disposal, the construction of storage yards, their management and protection are required; this problem is of ecological and social meaning (6). The utilization of these coal combustion by-products as additives to cement and concrete started in XXc.; the great amount of materials deposited on the storage yard could be reduced. It was found that numerous properties of concrete mixture and hardened composite were very positively affected by these active additives, possessing

ilości popiołów już w XX. wieku rozpoczęto wykorzystywanie tych ubocznych produktów spalania węgla jako pełnowartościowych dodatków do cementu i betonu. Zaobserwowano bowiem, że te aktywne mikrowypełniacze o właściwościach puzolanowych wpływają bardzo korzystnie na wiele parametrów mieszanki betonowej i stwardniałego kompozytu. Poprawiają one na przykład odporność betonów na czynniki agresywne (7), co zapobiega ich korozji (8) i wpływa na zwiększenie trwałości (9). Udowodniono również, że krzemionkowe popioły lotne dodawane w ilości do 20% masy cementu polepszają odporność betonów na pękanie (10). Popioły lotne są zatem obecnie wykorzystywane jako dodatek do cementów wieloskładnikowych (11) i wiertniczych (12) oraz betonów zwykłych, wysokowartościowych i samozagęszczalnych. Znajdują one też zastosowanie w drogownictwie do budowy dróg i stabilizacji gruntów (13).

Znaczne wykorzystanie popiołów lotnych w przemyśle budowlanym, korzystne dla zrównoważonego rozwoju, każe jednak stawiać pytanie czy ten uboczny produkt spalania jest również surowcem bezpiecznym dla ludzi przebywających w budynkach, zbudowanych z materiałów zawierających dodatek popiołów. W licznych publikacjach, na przykład (14-17) stwierdzono bowiem dużą zawartość pierwiastków promieniotwórczych, głównie uranu i toru (14, 15) występujących w węglach kamiennych oraz produktach jego spalania (16, 17). Należy bowiem podkreślić, że popiół jako materiał odpadowy, a jednocześnie surowiec budowlany pochodzenia mineralnego, zawiera naturalne pierwiastki promieniotwórcze, które wpływają na moc dawki promieniowania otrzymywaną przez człowieka. Przebywanie w otoczeniu materiałów, które w sposób ciągły emanują szkodliwe promieniowanie może po dłuższym czasie być przyczyną wielu chorób, a nawet zgonów. Promieniowanie wnikając do tkanki żywej, wywołuje różne efekty fizyczne, z których głównym jest jonizacja atomów i cząsteczek (1). Jej następstwem, w przypadku organizmów żywych, są niekorzystne procesy biologiczne i chemiczne. W skrajnych przypadkach, przy narażeniu organizmu żywego na dużą dawkę promieniowania może dochodzić do zmian biologicznych, obumierania komórek i zmian genetycznych. Niekorzystny wpływ na ludzi przebywających w obszarach o zwiększonej dawce promieniowania, głównie radonu, przedstawili Lubin i in. (18). W pracy tej opisano wyniki badań przeprowadzonych na grupie 1,2 mln górników pracujących przy wydobyciu uranu i innych rud. Wśród badanych osób miało miejsce 2701 zgonów na raka płuc. Zaobserwowano również, że większe ryzyko zachorowania dotyczy głównie górników, którzy są narażeni na oddziaływanie niższych dawek promieniowania przez długi okres czasu, niż w przypadku otrzymywania większej dawki promieniowania, w krótkim czasie. Wiedząc o niekorzystnym oddziaływaniu pierwiastków promieniotwórczych zawartych w popiołach należy, przed podjęciem decyzji o dopuszczeniu ich do stosowania, przeprowadzić odpowiednie badania. Ponadto należałoby sprawdzić czy materiał budowlany wykonany z dodatkiem popiołów spełnia również wymagania w zakresie promieniotwórczości naturalnej. W Polsce (19-21) i na świecie (22) od wielu lat są prowadzone badania oceniające możliwość wykorzystania betonów komórkowych w budownictwie, które

pozzolanic activity. For example the resistance of concrete to the attack of aggressive media is improved (7), therefore the corrosion is inhibited (8) and the durability is enhanced (9). It was found that at the presence of siliceous fly ash added as 20% by mass of cement the resistance of concrete to cracking was improved (10). Nowadays fly ash is used in blended, multicomponent (11) and oil-well cement production (12), as well as in manufacturing of normal, high performance and self-compacting concrete. They are the components of mixtures in road building and stabilization of soil (13).

Taking into account the implementation of fly ash on a large scale in building industry, beneficial from the sustainable development point of view, one should take in mind the questions dealing with the safety of population living in the buildings erected from the fly ash containing materials. In many reports, for example (14-17), a high level of radioactive elements, mainly uranium and thorium (14, 15), occurring in black coal and in the coal combustion products was found (16, 17). One should underline that the fly ash, being the waste and simultaneously the raw material of mineral origin, exhibits the presence of radioactive elements, contributing to the intensity of radiation dose absorbed by any individual. In the environment of materials emitting continuously the hazardous radiation, many serious diseases, even leading to decease, can develop. The radiation penetrating the living tissue can result in different physical effects; among them the ionization of atoms and particles is the most important (1). As a consequence, the unwholesome biological and chemical processes develop; in extreme situation, at high dose of radiation the necrosis of cells or genetic changes are observed. The harmful effects of radiation on the organisms under the increased dose of radon was reported by Lubin et al. (18). In this work the group of 1.2 million miners from the uranium and other radioactive ores exploiting mines was covered with the observations; the 2701 cases of decease because of the lung cancer was found. It has been found that the morbidity was higher in the case of individuals exposed to relatively low doses of radiation for longer period of time; high single doses were not so dangerous. Therefore the studies of fly ash from the effect of radioactive elements point of view are necessary before the approval to use them in building materials technology. Moreover, the material with fly ash should be controlled in this aspect too. In Poland (19-21), as well as all over the world (22), the studies on the cellular concrete technology with implementation of fly ash have been carried out for many years. It has been found that these materials are safe as their radiological parameters are concerned, and there is no health risk for the inhabitants of the building erected from this materials. The similar conclusion can be drawn from the results of investigations of fly ash aggregates (23) and ceramic materials produced with fly ash, even constituting 70% of the raw mass (24).

There is no too many reports in Polish focused on the radioactivity of normal cement concrete produced with fly ash, as compared to the number of contributions dealing with the radioactivity of cellular concrete and ceramic materials with fly ash. One can find more information in English. For example in (25) the measurements of

produkuje się z popiołów lotnych. Wykazały one, że materiały te z punktu widzenia radiologicznego są bezpieczne i nie stanowią żadnego zagrożenia dla osób przebywających w budynkach wykonanych z elementów z tego betonu. Podobne wnioski dotyczą kruszyw otrzymywanych z mikrosfer popiołowych (23) i materiałów ceramicznych wytwarzanych z popiołów, nawet w przypadku ich dodatku wynoszącego 70% (24).

Poza badaniami dotyczącymi wpływu dodatku popiołów na poziom radioaktywności betonów komórkowych i materiałów ceramicznych w literaturze polskiej mało jest prac dotyczących analiz wielkości promieniowania radioaktywnego występującego w betonach cementowych wykonanych z dodatkiem popiołów. Więcej informacji na ten temat można znaleźć w czasopismach anglojęzycznych. Na przykład w pracy (25) opisano badania dopuszczalnego poziomu promieniotwórczości betonów wykonanych z dodatkiem 10, 20 i 30% popiołów pochodzących z 11 różnych tureckich elektrowni węglowych. Wyniki tych eksperymentów wykazały, że poza jednym betonem z 30% dodatkiem popiołów wskaźniki promieniotwórczości wszystkich pozostałych zawierały się w dopuszczalnych granicach. Niestety jeżeli chodzi o badania dotyczące oceny poziomu radioaktywności betonów wykonanych z dodatkiem odpadów przemysłowych pochodzących z polskich elektrowni w literaturze napotkano tylko na dwie publikacje (26, 27), w których przedstawiono wyniki takich eksperymentów, przy czym w pracy (27) podano wyniki badań radioaktywności i eshalacji radonu w betonach cementowych wykonanych z dodatkiem żużli. W (26) zaprezentowano natomiast wyniki badań poziomu radioaktywności betonów wykonanych z 3 rodzajów cementów: portlandzkiego (CEM I), popiołowego (CEM II/B-V) i hutniczego (CEM III/A) o stałej ilości spoiwa równej 350 kg/m³. Ponieważ analizowane betony zawierały cementy normowe dostarczone bezpośrednio z cementowni we wszystkich przypadkach wskaźniki radioaktywności zawierały się w dopuszczalnych granicach. Często jednak dodatek popiołów stosuje się w różnych ilościach jako substytut części cementu, już bezpośrednio w procesie wytwarzania mieszanki betonowej (10, 25). Możliwe jest wtedy, że poziom promieniotwórczości takiego betonu, przy większej ilości dodatku, może okazać się dosyć wysoki (25) i w związku z tym należałoby przeprowadzać badania takich kompozytów oceniające ich stopień radioaktywności.

Brak pełnych danych literaturowych na ten temat skłonił autora do podjęcia analiz oceniających wpływ dodatku przykładowego krzemionkowego popiołu lotnego na poziom radioaktywności betonów i oceny ich wskaźników aktywności. Badania wykonano zgodnie z wytycznymi ITB 455/2010 (28), a na podstawie uzyskanych wyników starano się ustalić przydatność jednego badanego popiołu jako bezpiecznego dodatku do betonu z punktu widzenia ochrony radiologicznej.

radioactivity of 10, 20 and 30% fly ash additive containing concretes are reported; fly ash comes from 11 Turkish power stations based on coal. These experiments showed that the radioactivity indexes, beside one case with 30% additive, were under the permissible limit. Unfortunately, there are only two published reports in Polish referring to estimation of radioactivity of concrete with addition of waste materials (26, 27). In (27) the measurements of radioactivity and emanation of radon from concrete with blast furnace slag are presented. In (26) the data relating to the radioactivity of concretes produced from 3 cement materials, that is from Portland cement (CEM I), fly ash Portland cement (CEM II/B-V) and metallurgical cement (CEM III/A), at constant cement content 350 kg/m³ are reported. Because these cements were delivered from cement plant and complied with the standard requirements, the radioactivity indexes of concretes were under the permissible limit. However, fly ash in concrete is used in various amounts as an individual component or as cement replacement (10, 25). Then the radioactivity level of such a concrete can appear relatively high (25). Therefore the relevant measurements of concrete thus produced are needed.

This contribution is focused on the effect of one siliceous fly ash on the radioactivity of concrete and the measurements of radioactivity indexes; the author was inspired by the shortage of available data relating to this problem in Poland. The studies were carried out according to the ITB (Institute of Building Technique) guideline No 455/2010 (28). The applicability of this fly ash, as safe additive to concrete, from the radiological protection point of view, was examined.

2. Experimental

2.1. Materials

The fly ash material from the black coal combustion (designated – pl) was used in the production of three concrete mixtures with various percentage of this component. The following symbols of materials are used throughout the report: pl-00 for the mixture with no fly ash, pl-20 for the mixture with 20% fly ash and pl-30 with 30% fly ash respectively. Standard Portland cement CEM I 32.5 R with 28-day compressive strength 50 MPa, natural gravel aggregate with grains up to 8 mm, sand, fly ash and superplasticizer (as 0.6% by mass of binder) were used in concrete mixture preparation. The water to binder ratio was kept constant and equal to 0.4. In pl-20 and pl-30 concretes the cement component was simply replaced by weight with fly ash. The composition of concrete mixtures and the results of compressive strength measurements are given in Table 1. The compressive strength was determined on the 150 mm cubic samples, as average values from 6 tests.

As one can see in Table 2, the silica (SiO₂), alumina (Al₂O₃) and iron oxide (Fe₂O₃) are the dominant components of fly ash. The three first ones constitute 85.09% of material; in such a way the value of 70% is exceeded, indicating that this fly ash should be classified, according to the ASTM C 618-03 standard, as “class F siliceous fly ash” (4). The Blaine specific surface of fly ash was 360 m²/kg

Tablica 1 / Table 1

SKŁAD MIESZANEK BETONOWYCH W kg/m³ I WYTRZYMAŁOŚĆ NA ŚCISKANIE BETONÓW f_{cm} COMPOSITION OF CONCRETE MIXTURES, IN kg/m³ AND COMPRESSIVE STRENGTH f_{cm}

Rodzaj betonu Concrete sample	Cement	Popiół lotny Fly ash	Woda Water	Piasek Sand	Żwir Gravel	Plastyfikator Superplasticizer	f_{cm} , MPa
pl-00	352	0	141	676	1205	2	47,51
pl-20	282	70	141	676	1205	2	48,96
pl-30	246	106	141	676	1205	2	45,10

Tablica 2 / Table 2

SKŁAD CHEMICZNY KRZEMIONKOWEGO POPIOŁU LOTNEGO

CHEMICAL COMPOSITION OF SILICEOUS FLY ASH

Zawartość tlenków, % mas./Composition, % by mas.												
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	MgO	CaO	P ₂ O ₅	Cs ₂ O	BaO	TiO ₂	LOI
50,96	25,88	8,25	1,26	2,65	0,65	2,60	2,15	0,35	0,09	0,32	1,36	3,20

2. Część doświadczalna

2.1. Charakterystyka materiałów

Badania przeprowadzono na popiołach lotnych (pl) i trzech rodzajach betonów różniących się między sobą ilością dodatku popiołów: bez dodatku popiołów (pl-00), z 20% dodatkiem popiołów (pl-20) i z 30% dodatkiem popiołów (pl-30). Do wykonania mieszanek betonowych zastosowano: cement portlandzki CEM I 32,5 R z cementowni Chełm o 28 dniowej wytrzymałości na ściskanie równej 50 MPa, kruszywo naturalne żwirowe o maksymalnym uziarnieniu do 8 mm ze złóż Las Suwalski, piasek kopalny ze złóż Markuszów, oraz krzemionkowy popiół lotny i plastyfikator (0,6% masy spoiwa). Wszystkie mieszanki miały taki sam wskaźnik wodno - spoiwowy $w/s = 0,4$. W betonach pl-20 i pl-30 stosowano metodę zastępowania cementu popiołem. Składy mieszanek betonowych oraz wyniki badań wytrzymałości na ściskanie podano w tablicy 1. Wytrzymałość na ściskanie betonów określono na kostkach sześciennych o boku 150 mm jako średnią z 6 pomiarów.

W badaniach zastosowano popioły lotne pochodzących z Elektrociepłowni Puławy, ze spalania węgla kamiennego. W tablicy 2 zestawiono skład chemiczny popiołów, w których dominującymi składnikami są krzemionka (SiO₂), oraz tlenki glinu (Al₂O₃) i żelaza (Fe₂O₃). Suma tych głównych tlenków, która wynosi 85,09% i dosyć znacznie przekracza 70% wskazuje jednoznacznie, iż zastosowany w badaniach popiół zaliczany jest wg normy ASTM C 618-03 do klasy F, czyli popiołów krzemionkowych (4). Powierzchnia właściwa popiołów określona wg Blaine'a wynosi 360 m²/kg, natomiast ich gęstość 2,14 g/cm³. Badania aktywności pucolanowej zastosowanych popiołów wykonane zgodnie z normą PN-EN 450-1:2009 wykazały, że aktywność ta wynosi: po 28 dniach - 92%, natomiast po 90 dniach - 111%.

Badania mikrostrukturalne popiołów wykonano za pomocą mikroskopu skaningowego FEI Quanta 250 FEG, wyposażonego w mikroanalizator oparty na dyspersji energii promieniowania

and the density – 2.14 g/cm³ respectively. The pozzolanic activity determined according to PN-EN 450-1:2009 standard was 92% after 28 days and 111% after 90 days respectively.

Using X-ray examination, the following four crystalline components were detected: quartz (SiO₂), mullite (Al₆Si₂O₁₃), magnetite (Fe₃O₄) and hematite (Fe₂O₃) (Fig. 2). One can observe a characteristic background shoulder in the range of 21-28° 2θ (2θ), as well as a relatively low intensity of peaks attributed to quartz and mullite.

2.2. Methods

The measuring instrument type MAZAR-01 was applied to determine the natural radioactivity. This analyser complies with the requirements (2) for testing building materials, rocks, soil and industrial wastes. The measuring part of the analyser is surrounded by lead shield in which there are the scintillation sounder type SSU-70-2 with NaJ/T1 crystal, preamplifier, high voltage power supplier and the Cs 137 isotopic source for calibration and stabilization of slotted line. In the instrument reading modulus there are: the microprocessor controller with a keyboard and projection screen. Analyser is linked with personal computer and printer; in such a way the visualization of spectrum, registration and printing of documentation from measurements can be done.

According to the relevant rules (2), the dosages of natural radioactive isotopes of potassium ⁴⁰K, radium ²²⁶Ra and thorium ²²⁸Th which can occur in raw materials and materials used in habitable structures and other buildings dedicated to the livestock, as well as the level of these radionuclides in the wastes are restricted. The content of isotopes is calculated from the values of activity indexes f_1 and f_2 (28). The f_1 index relates to the concentration of natural radioactive isotopes, its value gives an information about the exposure of human being to the gamma radiation emitted by natural radionuclides: ⁴⁰K, ²²⁶Ra and ²²⁸Th. The f_2 index corresponds to the radium content. Radium is the radon producing isotope, as a result of decay in radioactive chain. Therefore the risk of alfa radiation

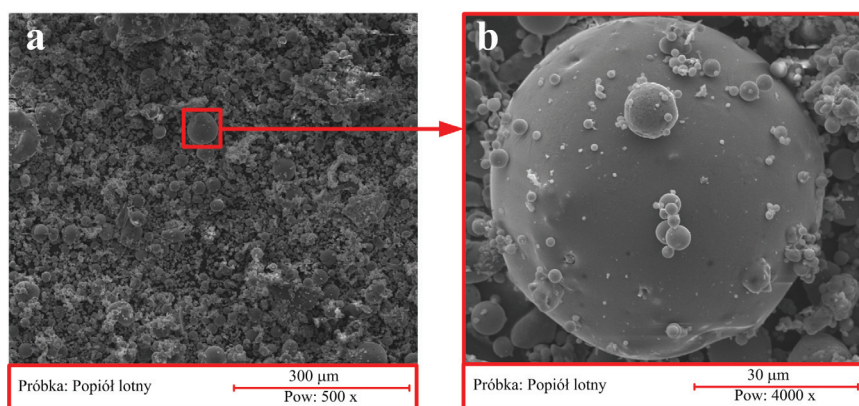
rentgenowskiego. Na rysunku 1 pokazano charakterystyczną mikrostrukturę popiołów przy różnych powiększeniach. Na zdjęciach widać ziarna popiołów o wielkości od kilku do około 50 µm, oraz charakterystyczne cenosfery.

Analiza rentgenograficzna popiołów wykonana na dyfraktometrze X'Pert PRO MPD firmy PANalytical z goniometrem PW 3050 i lampą ceramiczną pokazuje, że w składzie fazowym popiołów obok szkła występują cztery składniki krystaliczne: kwarc (SiO_2), mullit ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), magnetyt (Fe_3O_4) i hematyt (Fe_2O_3) (rysunek 2). Na dyfraktogramie można ponadto zaobserwować charakterystyczne podniesienie tła refleksów w zakresie kąta $21-28^\circ 2\theta$ (29) oraz relatywnie małą intensywność pików faz kwarcu i mullitu.

2.2. Metody badań

W badaniach wykorzystano miernik promieniotwórczości naturalnej typu MAZAR-01. Analizator ten spełnia wymagania rozporządzenia Rady Ministrów (2) i jest przeznaczony do badania materiałów budowlanych, skał, gleby oraz odpadów przemysłowych. Część pomiarowa znajduje się w ołowianym domku osłonowym, który zawiera: sondę scyntylacyjną typu SSU-70-2 z kryształem NaJ/Tl, przedwzmacniaczem i zasilaczem wysokiego napięcia, oraz kalibracyjne źródło izotopowe Cs 137 wykorzystywane do stabilizacji toru pomiarowego. W części odczytowej znajduje się sterownik mikroprocesorowy wraz z klawiaturą i wyświetlaczem. Analizator jest przystosowany do współpracy z komputerem PC i drukarką, dzięki czemu możliwa jest wizualizacja widma spektrometrycznego, oraz zapis i wydruk raportów z wykonanych pomiarów.

Zgodnie z rozporządzeniem Rady Ministrów (2) ograniczeniem prawnym podlega zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych potasu ^{40}K , radu ^{226}Ra oraz toru ^{228}Th , jaka może się znajdować w surowcach oraz materiałach stosowanych w budynkach przeznaczonych dla ludzi, inwentarza żywego, oraz w odpadach przemysłowych. Ilość izotopów ustala się na podstawie wartości



Rys. 1. Mikrostruktura popiołów lotnych: a) ziarna (Pow: 500x), b) ziarna i cenosfery (Pow: 4000x)

Fig. 1. Microstructure of fly ash: a) grains (Pow: 500x), b) grains and cenospheres (Magnification: 4000x)

originated from radon is characterized by this f_2 index value. The values of particular indexes are given by the following formulae:

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

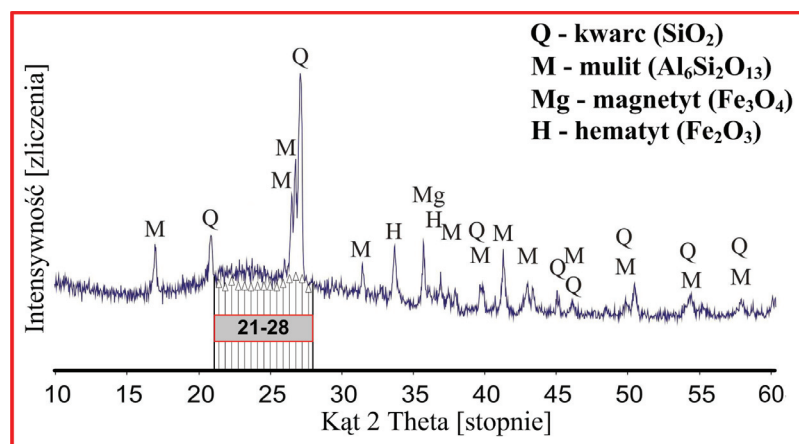
$$f_2 = S_{Ra} \quad [2]$$

where S_K , S_{Ra} and S_{Th} mean the concentrations attributed to the isotopes of potassium, radium and thorium in Bq/kg.

For the raw materials and building materials, the f_1 and f_2 indexes are 1 and 200 Bq/kg respectively; their values should not exceed more than 20% of these values. It means that the thresholds values of radionuclides concentration are $f_1 = 1.2$ and $f_2 = 240$ Bq/kg respectively.

The calibration of analyser was the first step of the radioactivity measurements. In the Institute of Building Technique guidelines the temporal calibration at least once a year is recommended; the control measurements with standards should be done once a month or after 24h, when the conditions in the laboratory are changed (for example in case of temperature change). For basic measurement the 6 samples were collected from every material.

The powdered samples of concrete were prepared from the cubic ones, damaged during the compressive strength measurements (Table 1). The residue after strength measurements was crushed in a jaw crusher, sieved by a laboratory sieve and crushed again to obtain the material with fineness lower than 2 mm. This material and the fly ash samples were dried to the constant mass at temperature $+105^\circ\text{C}$, cooled and stored in the laboratory atmosphere. The cooled samples were placed in the Marinelli type vessels with capacity 1700 cm^3 . The vessels were washed, dried and weighted with their covers at accuracy of 1 g. Material in each vessel was densified to fill the container 5 mm below the upper edge. The vessel was subsequently closed, cleaned, sealed with adhesive tape and marked. The containers with samples were weighted and the mass of material was



Rys. 2. Dyfraktogram XRD popiołów lotnych

Fig. 2. X-Ray diffraction pattern of fly ash.

wskaźników aktywności f_1 i f_2 (28). Wskaźnik f_1 uwzględnia zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych, a jego wartość informuje o narażeniu organizmu na promieniowanie gamma emitowane przez radionuklidy naturalne: ^{40}K , ^{226}Ra oraz ^{232}Th . Wskaźnik f_2 podaje natomiast informację o zawartości radu, który jest izotopem macierzystym radonu, dlatego wartość tego wskaźnika określa stopień narażenia na promieniowanie alfa radonu. Wartości wskaźników dane są poniższymi wzorami:

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

$$f_2 = S_{Ra} \quad [2]$$

w których S_K , S_{Ra} i S_{Th} oznaczają stężenia promieniotwórcze izotopów potasu, radu i toru w Bq/kg.

Dla surowców i materiałów budowlanych wskaźniki f_1 i f_2 wynoszą odpowiednio 1 i 200 Bq/kg i nie mogą przekraczać o więcej niż o 20% tych wartości. Oznacza to, że wartości graniczne stężenia radionuklidów wynoszą $f_1 = 1,2$ oraz $f_2 = 240$ Bq/kg.

Badania promieniotwórczości rozpoczęto od kalibracji analizatora, gdyż Instrukcja ITB (28) zaleca wykonywanie okresowej kalibracji przynajmniej raz w roku oraz pomiarów kontrolnych z użyciem wzorców raz w miesiącu i po 24h od ustalenia nowych warunków (na przykład zmiany temperatury w laboratorium). Następnie przygotowano po 6 próbek z każdego rodzaju materiału do badań zasadniczych. Proszek do badań promieniotwórczości betonów uzyskano z kostek, na których zostały uprzednio wykonane badania wytrzymałości na ściskanie (tablica 1). W tym celu zniszczono kostki i rozdrobniono materiał za pomocą kruszarki szczękowej. Pokruszony materiał przesiewano przez sito laboratoryjne oddzielając frakcje o wymiarze ziaren mniejszych od 2 mm, a pozostałą część wsypywano do kruszarki do momentu rozdrobnienia całej próbki. Uzyskany w ten sposób materiał oraz próbki popiołów suszono do stałej masy w temperaturze $+105^\circ\text{C}$ i pozostawiano w warunkach laboratoryjnych do wystygnięcia i osiągnięcia stanu powietrzno-suchego. Po ostudzeniu materiał przesypywano do naczyń pomiarowych typu Marinelli o objętości 1700 cm^3 . W celu późniejszego ustalenia masy poszczególnych próbek umieszczonych w naczyniach, były one wcześniej umyte, wysuszone i zważone wraz z przykrywką z dokładnością do 1 g. Materiał w każdym naczyniu zagęszczano poprzez lekkie ubijanie, tak aby zajmował objętość pojemnika do poziomu około 5 mm poniżej górnej krawędzi. Później naczynia zamykano, oczyszczano, zabezpieczano brzegi taśmą samoprzylepną i oznaczano. Każdy z pojemników ważono i obliczono masę materiału próbki. Po zakończeniu przygotowań naczynia pomiarowe leżały w odległości większej niż 2 m od domku pomiarowego przez okres dłuższy niż 5 dni. Przed rozpoczęciem badań obliczano tło dla próbek na aluminium wzorcu masy. Następnie próbki umieszczano w komorze pomiarowej domku osłoniętego i kolejno badano. W trakcie eksperymentów sonda scyntylacyjna zamieniała energię fotonów powstałych w procesie rozpadu pierwiastków promieniotwórczych na amplitudy impulsów, które następnie były selekcjonowane i przy-

thus calculated. Finally, they were stored for more than 5 days, keeping the distance above 2 m from the measuring chamber (Figs. 3-2). Before the measurements the calculation of the natural background of samples was done using the aluminium mass standard. In the next step the samples were put in the measuring chamber inside the lead shield and subjected to the measurements. The energy of photons emitted as a result of decay of radionuclides was transformed in the scintillation sounder to the pulses; these pulses were subsequently selected and distributed between the relevant windows. The results were obtained by the comparison of the number of pulses from particular windows with the standards for potassium, radium and thorium respectively. The spectrum was collected for assumed time of 2000 s. In this procedure the effect of sample mass on the number of pulses and auto-absorption of radiation is taken into account. The complex character of spectrum attributed to the emanation of photons from radioactive chains was regarded too. After the collection of spectrum the counter analyzed the number of pulses registered in the potassium, radium and thorium windows; these data were the base for the calculation of potassium, radium and thorium concentration as well as for the determination of f_1 and f_2 indexes.

3. Result and discussion

In Table 3 the average results of natural radioactivity measurements for fly ash and concretes produced with this material are given. As one see in Table 3, the fly ash samples reveal a few times higher radioactivity than the concrete with this microfiller. This is clearly visible in Figs. 3 and 4, where the radioactivity indexes (Fig. 3) and concentrations of radionuclides (Fig. 4) are presented. The limiting values of f_1 and f_2 indexes are marked in Fig. 3.

For the 6 fly ash samples the radioactivity indexes f_1 ranged from 1.17 to 1.20 and did not exceed more than 20% the values permissible by the guidelines (2) for raw materials dedicated to use in the construction of habitable structures for population and livestock. Their average value was 1.18 and therefore it was close to the limiting one. The values of radioactivity index f_2 were in the range from 113.08 Bq/kg to 125.98 Bq/kg. The average value 122.59 Bq/kg did not exceed the permissible one as well. In the case of all samples a high concentration of potassium, as compared to the concentrations of radium and thorium (Fig. 4), was many times lower. The same observation was reported by Kovler (30). The concentrations of radium and thorium contribute to the value of f_1 , and therefore in all analysed samples the f_1 index was under the permissible level.

In Fig. 5 the relative comparison of all the obtained radioactivity indexes is shown. The radioactivity index f_1 for the concrete samples changed in the range from 0.25 for pl-00 to 0.28 for pl-30 respectively. One can conclude that the radioactivity index increased slightly in case of concrete with fly ash: the 4% growth was found for the concrete with fly ash and 12% for the concrete with 30% addition. The more significant change of radioactivity index was observed in the case of f_2 , the values ranged from 11.02 Bq/kg

Tablica 3 / Table 3

WYNIKI BADAŃ PROMIENIOTWÓRCZOŚCI NATURALNEJ

NATURAL RADIATION PARAMETERS

Rodzaj materiału Material	Stężenie potasu Intensity of potassium Bq/kg	Stężenie radu Intensity of radium, Bq/kg	Stężenie toru Intensity of thorium Bq/kg	f_1 , -	f_2 , Bq/kg
pl	778,26	125,98	103,91	1,18	122,59
pl-00	516,30	11,02	9,31	0,25	11,02
pl-20	472,97	16,62	10,29	0,26	16,62
pl-30	471,12	16,90	13,35	0,28	16,90

pisywane do odpowiednich okien pomiarowych. Pomiar polegał na analizie porównawczej liczby impulsów, które były uzyskane w oknach pomiarowych, oddzielnie dla próbki badanego materiału i dla trzech wzorców pomiarowych: potasowego, radowego i torowego. Widmo pomiarowe zbierane było w zadanym czasie 2000 s. Metoda uwzględnia masę próbki, a dokładnie jej wpływ na ilość impulsów tła i autoabsorpcję promieniowania, a także złożoność widma energii fotonów naturalnych rodzin promieniotwórczych. Po zebraniu widma pomiarowego miernik analizował ilość impulsów zarejestrowanych w oknach potasowym, radowym, torowym, które były podstawą do obliczenia przez program stężeń potasu, radu i toru oraz współczynników kwalifikacyjnych f_1 i f_2 .

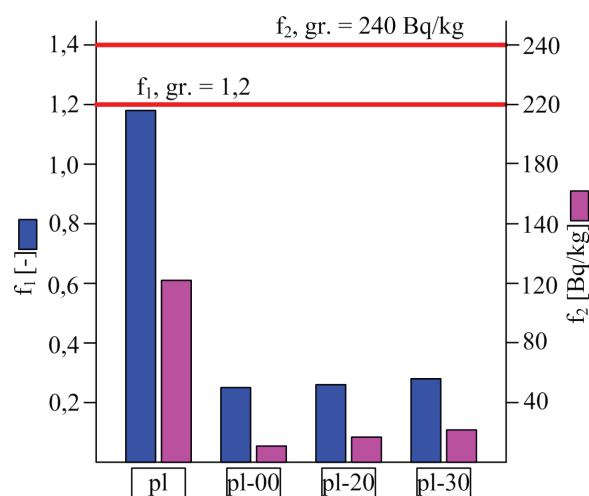
3. Wyniki badań i dyskusja

W tabelicy 3 zestawiono średnie wyniki badań promieniotwórczości naturalnej popiołów i betonów wykonanych z ich dodatkiem. Na podstawie badań stwierdzono, że badane popioły cechuje kilkakrotnie wyższy poziom promieniotwórczości niż betony z tym mikrowypełniaczem. Można to dokładnie zaobserwować na rysunkach 3 i 4, na których zestawiono wskaźniki radioaktywności (rysunek 3) i stężenia izotopów promieniotwórczych (rysunek 4) dla wszystkich analizowanych materiałów. Dodatkowo na rysunku 3 zaznaczono graniczne wartości wskaźników f_1 i f_2 .

Z 6 zbadanych próbek popiołów wartości wskaźnika aktywności f_1 zawierały się w zakresie od 1,17 do 1,20 i nie przekroczyły o więcej niż o 20% wartości dopuszczalnych rozporządzeniem (2) dla surowców przeznaczonych do zastosowania w budynkach przeznaczonych dla ludzi i inwentarza żywego. Mimo to ich wartość średnia wyniosła 1,18 co oznacza, że była bliska wartości granicznej. Wartości wskaźnika f_2 wahały się w zakresie od 113,08 Bq/kg do 125,98 Bq/kg. Ich wartość średnia wyniosła 122,59 Bq/kg, co oznacza, że również w tym przypadku nie została przekroczona wartość dopuszczalna wskaźnika. W przypadku wszystkich zbadanych próbek zaobserwowano wysokie stężenie potasu w porównaniu z kilkakrotnie niższymi stężeniami radu i toru (rysunek 4), co wykazał również Kovler (30). Na wartość wskaźnika f_1 decydujący wpływ mają jednak stężenia radu i toru, dzięki czemu w żadnym z analizowanych materiałów nie została przekroczona dopuszczalna wartość f_1 .

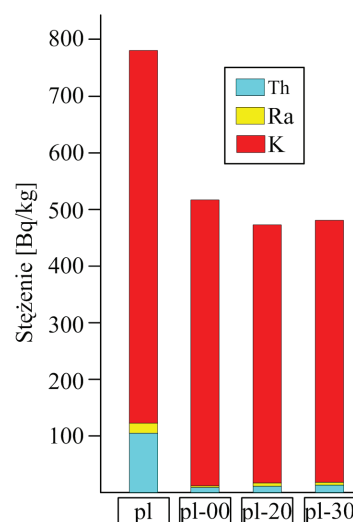
Na rysunku 5 przedstawiono względne porównanie wszystkich analizowanych wskaźników promieniotwórczości. Wskaźnik ak-

tywności f_1 wynosił 1,18. Te indeksy były znacznie wyższe dla betonów z popiołami: 51% wzrost w przypadku pl-20 i 53% w przypadku pl-30. Jednakże te indeksy były znacznie niższe niż wartość dopuszczalna podana w przepisach (2) i w wytycznych wydanych przez Instytut Techniki Budowlanej (28).



Rys. 3. Wskaźniki radioaktywności f_1 i f_2

Fig. 3. Indexes of radioactivity f_1 and f_2



Rys. 4 Poziom stężenia radionuklidów

Fig. 4. Concentration of radionuclides

tywności f_1 dla badanych betonów zmieniał się w zakresie od 0,25 dla pl-00 do 0,28 dla pl-30. Zaobserwowano zatem nieznaczne wzrosty wartości tego parametru w przypadku betonów z dodatkiem popiołów, które wyniosły: 4% dla betonu z 20% jego dodatkiem i 12% w przypadku betonu pl-30. Większy wpływ na zmianę promieniotwórczości betonów z dodatkiem popiołów zaznaczył się w przypadku wskaźnika f_2 , którego wartości znalazły się w przedziale od 11,02 Bq/kg do 16,90 Bq/kg. W tym przypadku wzrost tego wskaźnika dla betonów z popiołami był znaczny i wyniósł odpowiednio 51% w przypadku pl-20 i 53% dla pl-30. Pomimo tego wskaźnik był nadal znacznie mniejszy od wartości dopuszczalnej podanej w rozporządzeniu (2) i w poradniku ITB (28).

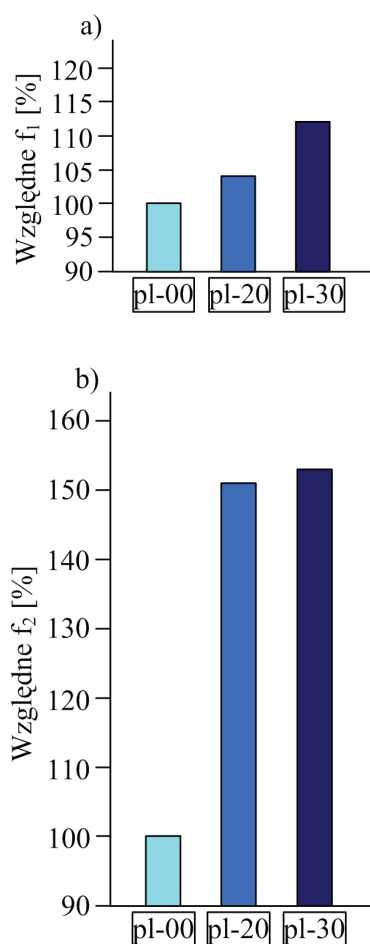
4. Podsumowanie i wnioski

Dodatek popiołów lotnych do betonu jest korzystny, zarówno z punktu widzenia ekonomicznego jak i ekologicznego (4, 11). W badaniach wykazano również, że krzemionkowy popiół lotny stosowany jako dodatek do betonu w ilości do 30% masy cementu nie ma większego wpływu na wzrost wskaźników radioaktywności w tych materiałach. Pomimo, iż promieniotwórczość samego popiołu występuje na poziomie, który jest bliski wartościom dopuszczalnym to wskaźniki dla betonu wykonanego z jego dodatkiem mają bardzo niski poziom radioaktywności. Wynika stąd, że materiały te nie stanowią zagrożenia radiologicznego i mogą być bez żadnych obaw stosowane w budownictwie. Nieznaczny wpływ popiołu na wzrost promieniowania różnych materiałów wykonanych z jego dodatkiem jest potwierdzeniem badań innych autorów (19-26, 30). Przedstawione w pracy wyniki wykazują, że w przypadku badanego popiołu zostały spełnione kryteria dotyczące odpadów przemysłowych przeznaczonych do zastosowania w budownictwie i w związku z tym można postawić przeczącą odpowiedź na pytanie, które jest zawarte w tytule pracy Kovlera (30). Można podkreślić, że badany popiół krzemionkowy miał dużą zawartość izotopu potasu a małą radu i toru.

Wyniki prac były finansowane w ramach środków statutowych Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego nr S/15/2013.

Literatura / References

1. T. Zakrzewski, Promieniotwórczość naturalna w budownictwie, WPS, Gliwice 2005.
2. Rozporządzenie Rady Ministrów z dnia 2 stycznia 2007 r. (Dz. U. z 2007 r., nr 4, poz. 29) 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, oraz kontroli zawartości tych izotopów.
3. E. Mokrzycki, A. Uliasz-Bocheńczyk, Rocznik Ochrony Środowiska, 11, 103 (2009).
4. Z. Giergiczny, Rola popiołów lotnych wapniowych i krzemionkowych w kształtowaniu właściwości współczesnych spoiw budowlanych i tworzyw cementowych, Seria: Inżynieria Lądowa. Monografia 325, WPK, Kraków 2006.



Rys. 5. Względne wskaźniki radioaktywności betonów wykonanych z dodatkiem popiołu

Fig. 5. Relative radioactivity indexes of concretes produced with fly ash

4. Summary and conclusions

The fly ash addition to concrete is beneficial both from the economy and ecology point of view (4, 11). From the experiments reported in this work one can find that the siliceous fly ash, used as an additive to concrete as cement replacement in amount up to 30%, has no special effect on the radioactivity indexes. In spite of the fact that the radioactivity of fly ash itself is close to the permissible values, the indexes for concretes are very low. Subsequently, these materials are not hazardous from the radiological point of view and they can be used in the construction of habitable structures. A slight increase of radioactivity of materials produced with fly ash is in accordance with the other reports (19-26, 30). Fly ash examined in the presented work reveals high potassium radionuclide percentage at low radium and thorium content and complies with the criteria relating to the industrial wastes dedicated to the application in building materials technologies. Therefore one can answer negatively the question posed in the title of Kovler's work (30).

The financial support for the tutorial activity from the Ministry of Science and Education in Poland is acknowledged (grant nor S/15/2013).

5. W. Kurdowski, *Chemia cementu i betonu*, WPC, WNPWN, Kraków 2010.
6. E. Zając, J. Zakrzycki, *Rocznik Ochrony Środowiska*, **15**, (2013) 1862.
7. E. Tkaczewska, J. Małolepszy, *Cement Wapno Beton*, **1**, (2009) 26.
8. W. Kurdowski, A. Bochenek, *Cement Wapno Beton*, **6**, (2012) 434.
9. W. Kurdowski, *Dodatki mineralne do cementu a trwałość betonu*. Monografia 106, WPK, Kraków 1990.
10. G. L. Golewski, P. Golewski, T. Sadowski, *Comp. Mater. Scie.*, **62**, (2012) 75.
11. Z. Giergiczny, J. Małolepszy, J. Szwabowski, J. Śliwiński, *Cementy z dodatkami mineralnymi w technologii betonów nowej generacji*, Górażdże Cement, Opole 2002.
12. J. Bensted, J.R. Smith, *Cement Wapno Beton*, **1**, (2008) 17.
13. J. Filipiak, *Rocznik Ochrony Środowiska*, **15**, (2013) 1153.
14. I. Bojakowska, D. Lech, S. Wołkiewicz, *Gospodarka Surowcami Mineralnymi*, **28**, 2/2, (2008) 53.
15. T. Olkusi, *Polityka Energetyczna*, **11**, 1, (2008) 323.
16. B. Michalik, *Karbo*, **1**, (2006) 2.
17. T. Olkusi, K. Stala-Szlugaj, *Rocznik Ochrony Środowiska*, **11**, (2009) 913.
18. J. H. Lubin i inni, *Heal. Phys.*, **69**, 4, (1995) 494.
19. M. Łaś, *Cement Wapno Gips*, 10-11, (1983) 282.
20. G. Zapotoczna-Sytek, *Cement Wapno Beton*, **3**, (2006) 193.
21. G. Zapotoczna-Sytek, K. Mamont-Cieśla, T. Rybarczyk, *Materiały Budowlane*, **5**, **54** (2012).
22. M. Nisnevich, G. Sirotn, T. Schlesinger, Y. Eshel, *Fuel*, **87**, 1610 (2008).
23. M. Dohojda, J.A. Rubin, *Materiały Ceramiczne (Ceramic Materials)*, **61**, 1, (2009) 55.
24. P. Wyszomirski, E. Brylska, *Appl. Geochem*, **11**, (1996) 351.
25. S. Turhan, I.H. Arıkan, B. Yucel, A. Varinlioglu, A. Kose, *Fuel*, **89**, (2010) 2528.
26. Z. Giergiczny, A. Król, *Beton a środowisko naturalne*, IX Międzynarodowa Konferencja Naukowo-Techniczna „Infrastruktura podziemna miast”, 132, Wrocław 2005.
27. J. A. Rubin, *Materiały Ceramiczne (Ceramics Materials)*, **62**, 4, (2010) 591.
28. L. Brunarski, M. Dohojda, *Badania promieniotwórczości naturalnej wyrobów budowlanych*, Poradnik ITB 455/2010, WITB, Warszawa 2010.
29. Z. Giergiczny, *Cement Wapno Beton*, **5**, (2005) 271.
30. K. Kovler, *Contr. Build. Mater.*, **29**, (2012) 158.