

INSTYTUT FIZYKI JĄDROWEJ
im. Henryka Niewodniczańskiego
Polskiej Akademii Nauk
ul. Radzikowskiego 152, 31-342 Kraków

www.ifj.edu.pl/reports/2005.html

Kraków, marzec 2005

Raport 1960/C

**Raport z pomiarów aktywności naturalnych substancji
radioaktywnych w próbkach soli z kopalni miedzi
w Sieroszowicach**

Jerzy W. Mietelski, Ewa Tomankiewicz, Sylwia Grabowska

Summary

Presented are results of natural activity concentration in rock salt of Sieroszowice mine. Measurements were done by means of low background gamma spectrometry and alpha spectrometry preceded by radiochemical procedure. The method of radiochemical analyses is presented in details. The activity of ^{40}K was found to be 2.1 ± 0.3 Bq/kg, ^{238}U range from 0.10 ± 0.02 Bq/kg to 0.40 ± 0.06 Bq/kg and that for ^{232}Th range from 0.03 ± 0.02 Bq/kg to 0.11 ± 0.02 Bq/kg. It seem that the other radionuclides from series U and Th are most likely in equilibrium with their parents. Obtained results suggest a very low external dose rate within the mine.

I. Wstęp

W kopalni miedzi w Sieroszowicach prowadzono wydobycie soli kamiennej z pokładów znajdujących się na głębokościach ok. 1000 m poniżej poziomu gruntu. Powstałe w ten sposób komory wyrobiskowe mogą stanowić interesujące pomieszczenia dla podziemnego laboratorium badawczego wymagającego silnej redukcji tła promieniowania, mieszczącego np. detektor neutron. Jedną ze wstępnych analiz, niezbędnych do wykonania, celem określenia przydatności komory jako lokalizacji laboratorium jest określenie stężenia substancji radioaktywnych w samej soli. Pilotażowym pomiarem wykonanym w tym celu poświęcony jest niniejszy raport.

II. Próbki

Z Uniwersytetu Śląskiego otrzymano cztery ponumerowane próbki zmielonej soli kamiennej z Kopalni Sieroszowice, pobrane ze ścian jednej komory na wysokości ok. 1 m od jej dna. Kolejno ponumerowane próbki miały masy równe: 43.09 g, 41.64g, 40.55g i 858.8g. Próbki zostały rozdrobnione do średnic ziaren około 2 mm, nie były dodatkowo suszone – wszystkie podane stężenia aktywności odnoszą się wprost do jednostki masy soli w złożu.

III. Pomiar aktywności gamma

Największa próbka (nr. 4) posłużyła w całości do wyznaczenia zawartości ^{40}K (oraz ewentualnych innych emiterów promieniowania gamma) poprzez pomiar z wykorzystaniem niskotłowego spektrometru promieniowania gamma.

W tym celu próbka nr. 4 została umieszczona w plastikowym naczyniu Marinelli o objętości 0.5 dm^3 a następnie wraz z nim w komorze pomiarowej niskotłowego spektrometru promieniowania gamma z detektorem germanowym (HPGe). Spektrometr ten posiada złożony system osłon w tym detektor mionów promieniowania kosmicznego działający jako osłona antykoincydencyjna oraz osłonę bierną wykonaną ze ścianek zawierających 10 cm standardowego ołowiu, 5 cm ołowiu z wytopu sprzed 2500 lat (w tak starym ołowiu bardzo zredukowana jest zawartość ^{210}Pb , przez co również jego pochodnej – ^{210}Bi , który emitując wysokoenergetyczne promieniowanie beta wpływa na podniesienie ciągłego tła promieniowania gamma pojawiającego się jako promieniowanie hamowania). Osłony ołowiane przedzielone są blachą kadmową dla pochłaniania neutronów a od wewnątrz znajdują się dodatkowo płyty z miedzi elektrolitycznej o grubości 1 cm. Po ostatniej modernizacji tło spektrometru (bieg własny) dla linii ^{40}K 1461 keV wynosi 0.00015(3) imp/s przy pustej komorze pomiarowej [1]. Spektrometr kalibrowany był wzorcem zawierającym znaną ilość KCl. Pierwszy pomiar aktywności próbki 4 trwał 601800 s. Drugi, powtórzenie dla tej samej próbki trwał 334740 s. Pomiedzy pomiarami nie otwierano osłony spektrometru (drugi pomiar wykonywano celem sprawdzenia powtarzalności częstości zliczeń dla linii od krótkożyciowych pochodnych radonu). Trzeci pomiar – dla pustego naczynia Marinelli (prawdziwego tła – z naczyniem pomiarowym a nie tło pustego spektrometru) trwał 480000 s. Uzyskane widmo promieniowania gamma emitowanego z próbki (po odjęciu tła spektrometru) przedstawia rys. 1.

IV. Analiza radiochemiczna dla oznaczenia U i Th

Celem oznaczenia aktywności U i Th wykonano analizy radiochemiczne zakończone pomiarami alfa-spektrometrycznymi.

Do analiz radiochemicznych wzięto całość próbek nr. 1,2 i 3 oraz 100.3 g odważone z próbki nr. 4. Próbki te poddano mineralizacji dodając po $83\pm 8\text{ mBq}$ znacznika ^{232}U będącego w równowadze z ^{228}Th . Utworzono piątą, ślepa próbkę (oznaczoną „blank”) z samych używanych odczynników – dla wyznaczenia poprawek na ewentualne ślady U i Th w odczynnikach chemicznych (wszystkie odczynniki były klasy cz.d.a.).

Istnienie złoża soli kamiennej wiąże się z dużą stabilnością hydro-geochemiczną miejsca, gdyż w przeciwnym wypadku, w obecności przepływów wody, złożo uległoby wymyciu. Dlatego można przypuszczać, że w złożu będzie występować równowaga promieniotwórcza pomiędzy uczestnikami poszczególnych szeregów, przynajmniej dla izotopów poprzedzających izotopy radonu. Jednakże, celem sprawdzenia tego założenia z próbki nr. 4 pobrano kolejne 100.4 g materiału jako dodatkową szóstą próbkę, oznaczoną 4'. Próbkę tą analizowano tylko pod kątem stosunków izotopowych dla toru, celem wyznaczenia poprawki na udział ^{228}Th w próbkach.

Próbki rozpuszczano (mineralizowano), zateżano łącznie U i Th, po czym wydzielano kolejno na kolumnach jonowymiennych U i Th. Z wymytego z kolumn U oraz Th wykonano cienkie źródła alfa-spektrometryczne metodą współstrącania z fluorkiem neodymu [3].

Szczegóły procedury radiochemicznej:

1. **Mineralizacja:** Próbki 1,2,3 i „blank” rozpuszczono na gorąco w 200 ml 3 M HNO₃. Większe próbki 4 i 4' rozpuszczono w 400 ml. 3 M HNO₃. Pozostała widoczna czarna drobna zawiesina oraz większy brunatny osad. Gotując przez 8 h ostrożnie dodawano 30% roztwór H₂O₂. Zmniejszyła się ilość czarnej zawiesiny (a więc były to cząstki organiczne lub węgla). Roztwory przesączono przez bezpopiołowe bibuły filtracyjne. Zatrzymany na bibułach osad wraz z bibułami przeniesiono do czystych zlewek szklanych o poj. 250 ml. każda, dodano po 50 ml. 65% (14.4 M) HNO₃. Gotowano aż do całkowitego utlenienia materiału bibuły, dodając ostrożnie (po kropli) 30% roztwór H₂O₂. Odparowano do 10 ml i przeniesiono ilościowo (płuczac stęż. kwasem azotowym) do naczyń teflonowych. Dodano po 10 ml 40% HF. Gotowano pod przykryciem a następnie odparowano do sucha. Dodano po 5 ml. 65% HNO₃ i po 10 kropli stężonego HClO₄. Odparowano i wyprażono materiał. Każdą próbkę zalano 10 ml H₂O₂ i ponownie odparowano do sucha. Następnie rozpuszczono w 5 ml HNO₃ odparowano do prawie sucha, dodano 20 ml stężonego (12 M) HCl. Gotowano pod przykryciem przez 1 h. Następnie odparowano do ok. 10 ml i rozcieńczono za pomocą wody dejonizowanej do 50 ml. Początkowo łatwo widoczne, nierozpuszczalne osady były na tym etapie praktycznie całkowicie rozpuszczone. Roztwory te połączono odpowiadającymi im rozpuszczonymi, filtrowanymi roztworami soli kamiennej.
2. **Zateżenie U i Th.** Dla ułatwienia dalszego postępowania z próbkami zateżono U i Th poprzez współstrącanie z wodorotlenkiem żelaza. W tym celu do roztworów zawierających próbki dodano niewielką ilość chlorku żelaza a następnie podniesiono pH do 9 za pomocą amoniaku. Wytrącił się Fe(OH)₃. Zawierał on współstrącony U i Th. Po odstaniu roztwory zdekantowano a wytrącone osady wodorotlenku żelaza odwirowano.
3. **Jonowymiennie wydzielenie U.** Osady wodorotlenku żelaza rozpuszczono na gorąco w 12 M HCl, odparowano do prawie sucha, rozpuszczono w 50 ml 9 M HCl i przepuszczono przez kolumnę jonowymienną wypełnioną anionitem Dowex 1x8 (100-200 mesh, Cl⁻), przez które wcześniej przepuszczono 50 ml 9 M HCl celem jej przygotowania. Po roztworze zawierającym próbkę przez kolumnę przepuszczano kolejne 20 ml 9 M HCl. Na kolumnie zatrzymały się jony zarówno U⁺⁴ jak i U⁺⁶ oraz Fe⁺³. Jony żelaza wymyło 25 ml 8 M HNO₃. Uran wymyło w dwóch frakcjach - za pomocą kolejnych 25 ml HNO₃ i 50 ml dejonizowanej wody. Po odparowaniu do sucha połączonej frakcji uranowej rozpuszczano niewidoczny osad w 1 M HCl, dodawano 0.8 g soli Mohra celem redukcji U⁺⁶ do U⁺⁴ i wykonywano źródła metodą współstrącania z NdF₃ [1,3].
4. **Jonowymiennie wydzielenie Th.** Efluenty z kolumn na których wydzielano U odparowano do sucha, przeprowadzono w 50 ml 8 M HNO₃ i następnie przepuszczono przez kolumny jonowymiennie wypełnione anionitem Dowex 1x8 (100-200 mesh, Cl⁻), po uprzednim przepuszczeniu przez nie po 50 ml 8 M HNO₃ celem ich przygotowania. Po próbie kolumny przepłukano kolejnymi 20 ml 8 M HNO₃. Podobnie postąpiono z próbką 4'. W tych warunkach tor zatrzymuje się na kolumnie a następnie został wymyty 50 ml 12 M HCl i wykonywano źródła metodą współstrącania z NdF₃ [1,3].

Pomiar aktywności alfa izotopów U i Th wykonano na spektrometrze promieniowania alfa Silena AlphaQuattro z detektorami krzemowymi SBSi prod. IFJ i Canberra PIPS oraz spektrometrze Ortec Soloist z analogicznym detektorem firmy Ortec (Rys. 2, 3). Pomiar trwał od 12 h do 72 h.

V. Wyniki pomiarów

Nateżenie wszystkich linii dla tła spektrometru promieniowania gamma z naczyniem Marinelli nie różniło się w granicach błędów od nateżenia dla pustego spektrometru. Sprawdzone nateżenia linii tła z szeregów Th i U – również nie różniły się w granicach błędów pomiędzy oboma pomiarami próbki i pomiarem tła. Nie zaobserwowano też żadnej obcej linii w tle (Rys. 1).

Istotna różnica pomiędzy próbką a tłem dotyczyła tylko natężenia linii ^{40}K . Wynika stąd, że aktywności w próbce wszystkich (innych niż ^{40}K) substancji gamma-promieniotwórczych były poniżej swoich granic oznaczalności (nie mniejszych od 0.5 Bq/kg). Natomiast zmierzone na podstawie sumy widm z obu pomiarów próbki 4 (łączny czas pomiaru 936540 s = 10.84 dnia) stężenie aktywności ^{40}K wynosi 2.1 ± 0.3 Bq/kg (przy granicy oznaczalności wynoszącej 0.7 Bq/kg). Odpowiada to 66 ± 9 mg naturalnego K w 1 kg soli kamiennej (66 ± 9 ppm).

Jeśli proporcja pomiędzy ^{40}K a ^{87}Rb jest taka, jak obecnie obserwowana w wodzie morskiej [2], to aktywności potasu towarzyszy ok. 20 mBq/kg ^{87}Rb .

Pomiar alfa-spektrometryczny frakcji torowej próbki 4 potwierdził słuszność założenia o równowadze promieniotwórczej w szeregu torowym pomiędzy ^{232}Th i ^{228}Th . W tej sytuacji, dla pozostałych widm frakcji Th od liczby zliczeń w linii 5.4 MeV ^{228}Th odejmowano liczbę zliczeń w linii 4.0 MeV ^{232}Th . Uzyskana tak różnica była interpretowana jako zliczenia pochodzące od dodanego znacznika.

Średni odzysk dla ^{228}Th wynosił 80.1%, a dla ^{232}U 30.4%. Próbkę skorygowano na wyniki dla próbki ślepej („blank”), dla próbek o nr. 1, 2 i 3 poprawki były rzędu 0.02 Bq/kg (zarówno dla ^{238}U , ^{234}U jak i ^{232}Th i ^{230}Th) a dla próbki 4, o masie ok. 100 g, poprawka wynosiła dla wszystkich w/w izotopów ok. 0.01 Bq/kg.

Wyniki pomiarów stężeń U i Th i ^{40}K zestawiono w Tabeli 1. Wyniki wydają się potwierdzać istnienie równowagi promieniotwórczej również dla szeregu uranowego. Jednocześnie widoczna jest niejednorodność wyników. Dla próbek 1 i 2 izotopy z szeregu U (^{238}U , ^{234}U i ^{230}Th) wykazują stężenie aktywności średnio rzędu 0.36 Bq/kg podczas gdy dla próbek 3 i 4 są to wartości o połowę niższe. Jednocześnie próbki 1, 2 i 4 wykazują podobne stężenie aktywności dla izotopów z szeregu Th (^{232}Th i hipotetycznie dla ^{228}Th), na poziomie ok. 0.10 Bq/kg, podczas gdy próbka 3 ma niższe, wynoszące 0.03 ± 0.02 Bq/kg. Dla trzech próbek (1, 2, 3) stężenie aktywności dla izotopów z szeregu Th było około czterokrotnie mniejsze od aktywności w szeregu U. Natomiast próbka 4 wykazuje podobne aktywności dla obydwu szeregów.

Taki rozrzut wyników może wskazywać na niejednorodność rozłożenie U i Th w złożu soli – przykładowo działałoby tak jeśli izotopy te znajdowałyby się w złożu w postaci rzadko rozłożonych drobnych, pojedynczych ziaren mineralnych o różnych proporcjach U i Th. Z drugiej strony podobne rozbieżności mogą wynikać z niedoskonale przeprowadzonej mineralizacji (niecałkowite wymieszanie znacznika z materiałem próbki). Dlatego, dla dalszej oceny tła autorzy proponują przyjąć ostrożne, maksymalne oceny, tj. rzędu 0.36 ± 0.06 Bq/kg dla każdego nuklidu z szeregu U, 0.015 ± 0.006 Bq/kg dla ^{235}U i każdego pochodnego i 0.11 ± 0.02 Bq/kg dla każdego nuklidu szeregu Th. Aktywności te odpowiadają stężeniu zarówno naturalnego U jak i naturalnego Th na poziomach rzędu 0.03 ppm.

Wyniki wskazują na wyjątkowo niskie (dwa rzędy wielkości niższe od typowych dla minerałów) stężenia naturalnych substancji radioaktywnych w badanych próbkach soli.

Tabela 1 (Table 1)

Wyniki stężenia aktywności substancji radioaktywnych w badanych próbkach soli z kopalni Sieroszowice.

Results on activity concentration in rock salt samples from Sieroszowice salt mine.

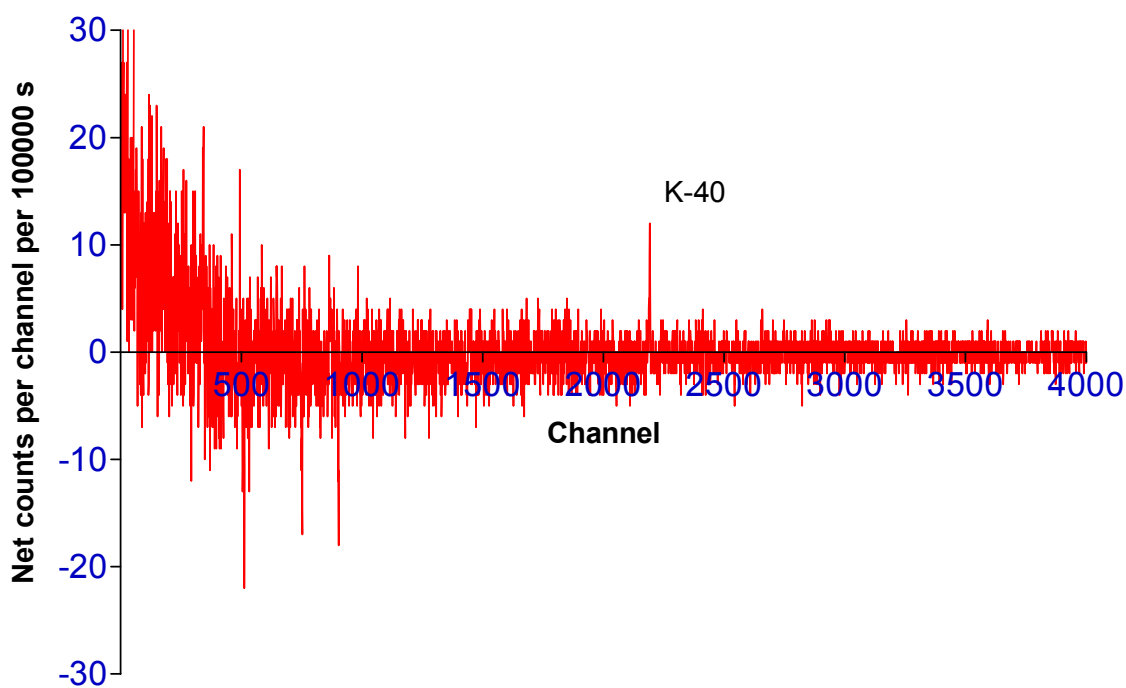
Radionuklid	Próbka nr:			
	1	2	3	4
	[Bq/kg]			
^{238}U	0.40 ± 0.06	0.34 ± 0.05	0.10 ± 0.02	0.14 ± 0.02
^{234}U	0.38 ± 0.06	0.33 ± 0.05	0.14 ± 0.02	0.14 ± 0.02
^{230}Th	0.29 ± 0.05	0.34 ± 0.06	0.10 ± 0.03	0.19 ± 0.03
<i>Średnio szereg U</i>	<i>0.357</i>	<i>0.337</i>	<i>0.113</i>	<i>0.157</i>
^{232}Th	0.09 ± 0.03	0.08 ± 0.02	0.03 ± 0.02	0.11 ± 0.02
^{235}U	0.015 ± 0.006	0.015 ± 0.007	< 0.005	0.008 ± 0.004
^{40}K	nd	nd	nd	2.1 ± 0.3

Podziękowania

Autorzy serdecznie dziękują Prof. dr hab. Agnieszce Zalewskiej za inspirację oraz dr hab. Janowi Kisielowi i mgr. Jerzemu Dordzie z Uniwersytetu Śląskiego za udostępnienie próbek.

Literatura

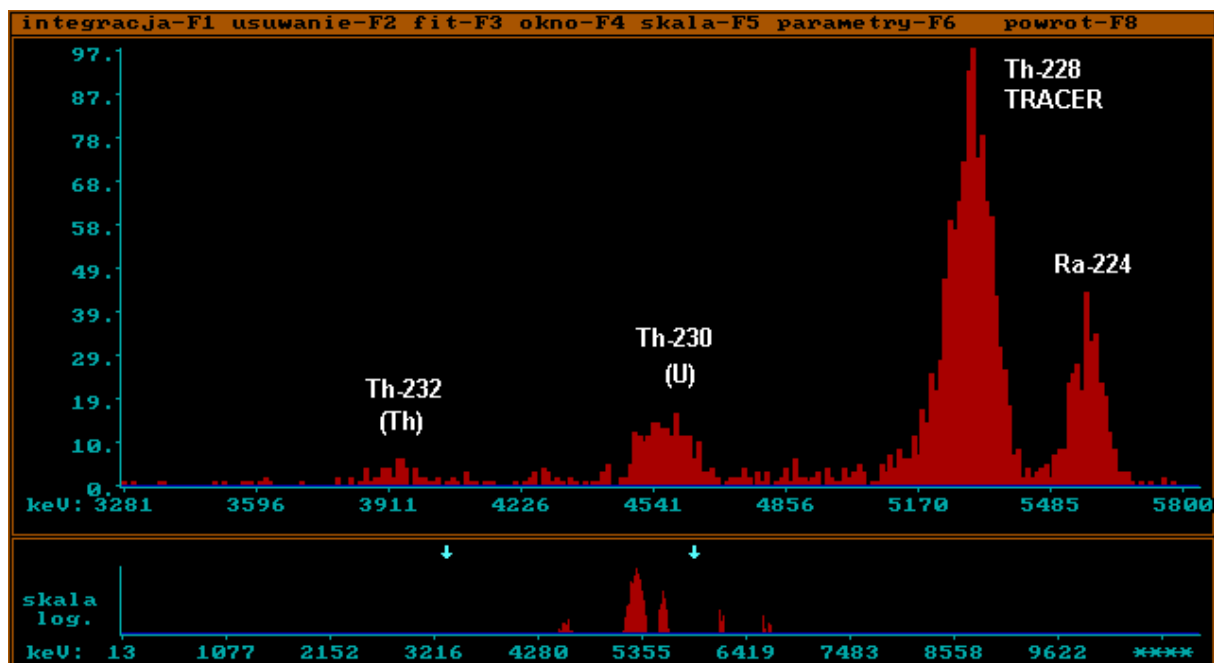
1. J.W. Mietelski, Spektrometria jądrowa w badaniu biodostępności radionuklidów z „gorących cząstek typu paliwowego” w środowisku leśnym, Raport IFJ 1921/B (rozprawa habilitacyjna);
2. Eisenbud M. (1987). Environmental Radioactivity from Natural, Industrial and Military Sources (3rd edition), *Academic Press*, Orlando, 1987;
3. Sill C.W. (1987). Precipitation of actinides as fluorides or hydroxides for high resolution alpha spectrometry. *Nuclear Chem. Waste Mgmt.* 7, 201-215.



Rys. 1 (Fig. 1.)

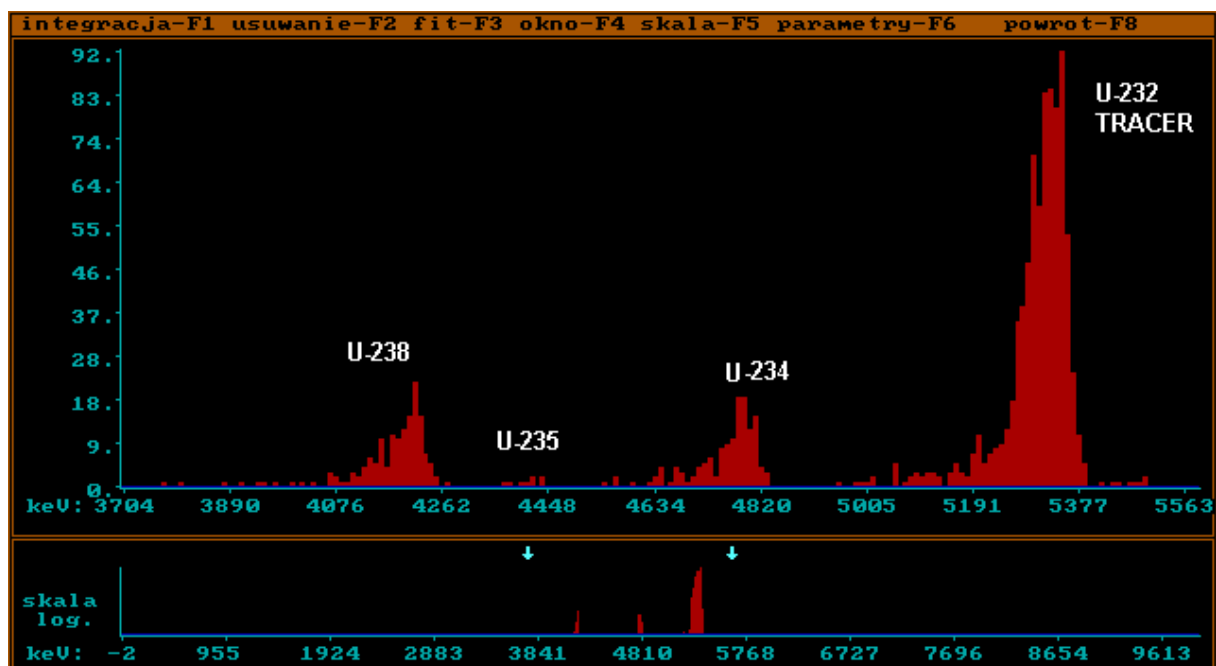
Widmo promieniowania gamma próbki soli kamiennej, tło spektrometru odjęte, czas pomiaru 936540 s = 10.84 dnia.

Net gamma ray spectrum of salt rock sample, measurement time equal to 936540 s = 10.84 days.



Rys. 2. Widmo promieniowania alfa toru wydzielonego z próbki soli.

Fig. 2. Alpha spectrum of Th fraction separated from salt rock.



Rys. 3. Widmo promieniowania alfa uranu wydzielonego z próbki soli.

Fig. 3. Alpha spectrum of U fraction separated from salt rock.