

Alma Mater Studiorum – Università di Bologna

DOTTORATO DI RICERCA

Scienze Ambientali: tutela e gestione delle risorse naturali

Ciclo XXI

Settore scientifico disciplinare di afferenza: FIS/07

TITOLO TESI

Radioattività naturale nei prodotti ceramici: valutazioni teoriche e sperimentali degli effetti ambientali e sanitari

Presentata da: Dott.ssa Simona Verità

Coordinatore Dottorato

Prof. Elena Fabbri

Relatore

Dott.ssa Serena Righi

Esame finale anno 2009

INDICE

SCOPO E CONTENUTI

LA RADIOATTIVITA' NATURALE

1.1 Radionuclidi primordiali e cosmici.....	1
1.2 Dose efficace esterna dovuta alla radiazione gamma: ambiente outdoor.....	3
1.3 Dose efficace esterna dovuta alla radiazione gamma: ambiente indoor.....	5
1.4 Dose efficace interna: inalazione ed ingestione di radionuclidi diversi dal gas radon.....	7
1.4.1 Inalazione.....	7
1.4.2 Ingestione.....	7
1.5 Il gas radon.....	8
1.5.1 Radon in natura.....	9
1.5.1.1 <i>Trasporto del radon nel suolo</i>	12
1.5.1.2 <i>L'emanazione del radon nell'interfaccia suolo-atmosfera</i>	12
1.5.2 Il gas radon negli edifici.....	15
1.5.2.1 <i>Suolo</i>	15
1.5.2.2 <i>Materiali da costruzione</i>	17
1.5.2.3 <i>Aria esterna</i>	17
1.5.2.4 <i>Acqua</i>	18
1.6 Concentrazione di radon indoor.....	19
1.7 Effetti biologici.....	21

RIFERIMENTI NORMATIVI

2.1 Introduzione.....	23
2.2 Raccomandazioni internazionali in materia di protezione dalle radiazioni ionizzanti.....	25
2.3 Normativa italiana.....	26
2.3.1 Decreto Legislativo 241 del 26 Maggio 2000.....	27
2.4 Materiali da costruzione.....	30
2.4.1 Origine degli indici di attività.....	33
2.5 Limiti di esposizione al gas radon.....	34

MATERIALI ZIRCONIFERI E LORO IMPIEGO NELL'INDUSTRIA CERAMICA

3.1 Zirconio.....	35
3.2 Zirconio o silicato di zirconio.....	36
3.2.1 Origine.....	36
3.2.2 Composizione.....	37
3.2.3 Proprietà fisico-chimiche.....	38
3.2.4 Usi commerciali.....	38
3.3 Baddeleite.....	39
3.3.1 Origini.....	39
3.3.2 Proprietà.....	39
3.3.3 Usi commerciali.....	41
3.4 Aspetti radiologici del materiale zirconifero.....	42
3.5 Materiali zirconiferi e produzione di piastrelle ceramiche.....	45
3.5.1 Classificazione delle piastrelle.....	46
3.5.2 Parametri tecnologici fondamentali.....	48
3.5.2.1 Preparazione delle materie prime per gli impasti.....	48
3.5.2.2 Formatura.....	49
3.5.2.3 Essiccamento.....	50
3.5.2.4 Smalti.....	50
3.5.2.5 Cottura.....	50
3.5.3 Gres porcellanato.....	51
3.5.4 Aspetti radiologici dei prodotti finiti.....	52

STRUMENTI DI MISURA PER LA RADIOMETRIA

4.1 Misure di γ -spettrometria.....	55
4.1.1 Rivelatore.....	56
4.1.1.1 Efficienza.....	58
4.1.1.2 Autoassorbimento.....	58
4.1.1.3 Efficienza intrinseca del rivelatore.....	60
4.1.1.4 Risoluzione.....	60
4.1.2 Preamplificatore e amplificatore.....	63
4.1.3 Analizzatore multi-canale.....	64
4.1.4 Calibrazione del sistema di misura.....	65
4.1.5 Calcolo dell'attività specifica.....	65
4.1.6 Limite di rilevabilità.....	67
4.2 Misure di esalazione di gas radon.....	68
4.2.1 Grandezze radiometriche.....	69
4.2.2 Metodi di misura dell'esalazione del gas radon.....	69
4.2.3 Sistema di misura E-Perm.....	71
4.2.3.1 L'elettretto.....	72

4.2.3.2 La camera.....	72
4.2.3.3 Il lettore.....	73

ANALISI RADIOMETRICHE DEL MATERIALE ZIRCONIFERO

5.1 Misure di spettrometria gamma.....	77
5.1.1 Selezione dei campioni.....	77
5.1.2 Preparazione dei campioni.....	78
5.1.3 Risultati ottenuti.....	79
5.2 Misure di esalazione di gas radon.....	82
5.2.1 Preparazione dei campioni.....	83
5.2.2 Risultati delle misure.....	84

ANALISI RADIOMETRICHE DELLE PIASTRELLE CERAMICHE

6.1 Misure di spettrometria gamma.....	89
6.1.1 Selezione dei campioni.....	89
6.1.2 Preparazione dei campioni.....	90
6.1.3 Risultati ottenuti.....	90
6.1.4 Radium equivalent activity (Ra_{eq}).....	93
6.1.5 Indice I.....	94
6.2 Misure di esalazione di gas radon.....	95
6.2.1 Preparazione dei campioni.....	95
6.2.2 Risultati delle misure.....	95

DOSE EFFICACE ANNUA RICEVUTA DA UN LAVORATORE

7.1 Industrie selezionate.....	100
7.2 Protocollo di misura.....	102
7.2.1 Determinazione della dose esterna.....	102
7.2.2 Determinazione della concentrazione di gas radon.....	103
7.2.3 Determinazione della polverosità.....	103
7.2.4 Misure di spettrometria gamma dei campioni di polvere prelevati.....	104
7.3 Valutazione della dose efficace annua ad operatore standard.....	104
7.4 Strumenti di misura.....	107
7.4.1 Misure di rateo d'equivalente di dose ambientale $H^*(10)$	107
7.4.2 Misure di concentrazione di gas radon in loco: rivelatore attivo.....	108
7.5 Sintesi dei risultati.....	109
7.5.1 Dose da esposizione esterna.....	110
7.5.1.1 Esposizione esterna: il caso dell'azienda Id.1.....	111
7.5.1.2 Dose esterna: risultati complessivi.....	113
7.5.2 Dose da inalazione di polveri.....	115
7.5.2.1 Esposizione interna: il caso dell'azienda Id.1.....	117

7.5.2.2 <i>Esposizione interna: risultati complessivi</i>	117
7.5.3 Dose efficace annua.....	117
7.6 Processo di produzione del material refrattario.....	129

DOSE RICEVUTA DAL PUBBLICO

8.1 Introduzione.....	124
8.2 Modello di calcolo.....	125
8.2.1 Dose assorbita in aria generata da una sorgente volumetrica.....	126
8.2.2 Diagramma di flusso del programma.....	130
8.2.3 Validazione del programma.....	132
8.3 Dose efficace annua dovuta all'utilizzo di materiale ceramico.....	135
8.3.1 Caso 1: gres porcellanato.....	136
8.3.2 Caso 2: piastrella smaltata.....	138
8.3.3 Caso 3: lamina di gres porcellanato "sottile".....	139
8.3.4 Considerazioni.....	140
8.4 Valori misurati-valori simulati.....	141

CONCLUSIONI

BIBLIOGRAFIA

SCOPO E CONTENUTI

I minerali zirconiferi, in particolare i silicati di zirconio, si trovano in natura come costituenti delle cosiddette sabbie di minerali pesanti (quali ilmenite, rutilo e stagno) e trovano un largo impiego in diverse applicazioni industriali: il consumo mondiale, per l'anno 2005, è stato di circa un milione di tonnellate [Selby, 2007]. La loro importanza economica deriva dall'utilizzo diretto come materia prima, ma anche per la produzione di ossido di zirconio e di altri composti chimici.

Lo zirconio non si trova in natura allo stato elementare, ma principalmente sottoforma di zircono ($ZrSiO_4$) e baddeleite (ZrO_2). Il processo di formazione geologica dei minerali zirconiferi porta all'incorporazione nella struttura cristallina di radionuclidi di origine naturale (appartenenti alle famiglie radioattive che hanno per capostipiti l'uranio-238, il torio-232 e l'uranio-235). La presenza di questi radionuclidi non è abbastanza significativa per dare alle sabbie zirconifere un valore commerciale da questo punto di vista, anzi, il loro utilizzo richiede un'attenzione particolare per la salvaguardia della salute umana.

Le concentrazioni di radioattività presenti sono tali da far rientrare queste sostanze nella categoria dei NORM (Naturally Occurring Radioactive Materials), vale a dire quei materiali generalmente non considerati radioattivi, ma che contengono radionuclidi naturali in concentrazioni superiori alla media della crosta terrestre.

Gli aspetti radioprotezionistici relativi ai NORM derivano soprattutto dalle attività lavorative che implicano l'impiego, lo stoccaggio oppure la produzione di materiali e/o di residui che provocano un aumento della esposizione dei lavoratori e della popolazione e la contaminazione dell'ambiente a causa del loro contenuto di radioattività naturale. Queste attività sono diventate anche oggetto della normativa italiana di protezione dalle radiazioni ionizzanti come riportato dal Decreto Legislativo n.241 del 2000.

I materiali zirconiferi (in particolare le sabbie zirconifere e le farine di zirconio) vengono ampiamente utilizzati dall'industria ceramica, prevalentemente per la loro azione opacizzante e sbiancante oltre che per le capacità di ridurre il coefficiente di dilatazione termica e di aumentare la resistenza degli smalti. L'aggiunta del silicato di zirconio negli impasti per la produzione del gres porcellanato (tipologia di piastrella ceramica estremamente comune), in una percentuale in peso dell'ordine del 1-10%, conferisce al prodotto finale un alto grado di bianco e migliori proprietà meccaniche che lo rendono adatto per le sue diverse applicazioni. L'utilizzo nella preparazione degli smalti ceramici, in una percentuale in peso pari al 10-30%, conferisce alla piastrella un'ottima uniformità cromatica e la rende resistente al danno meccanico, impermeabile all'acqua e resistente alle macchie.

A causa dell'impiego dei minerali zirconiferi, i prodotti finiti che ne derivano posso dunque contenere al loro interno concentrazioni di radionuclidi naturali non trascurabili (il gres porcellanato ha concentrazioni di attività di comprese tra 40-250 Bqkg⁻¹ per il ²²⁶Ra e tra 40-90 Bqkg⁻¹ per il ²³²Th; le piastrelle smaltate tra 20-90 Bqkg⁻¹ per il ²²⁶Ra e tra 40-70 Bqkg⁻¹ per il ²³²Th [Bruzzi et. al., 1991]). Misure di spettrometria gamma, condotte in questo studio, su un centinaio di campioni di piastrelle ceramiche italiane (piastrelle smaltate, gres porcellanato, gres porcellanato smaltato e gres porcellanato sottile) hanno confermato la presenza di concentrazioni superiori a quelle mediamente riscontrate sulla crosta terrestre (stimate essere di 35 e 30 Bqkg⁻¹ per il ²³⁸U e il ²³²Th, rispettivamente; [Unsear, 2000]).

La presenza di radioattività, seppure in concentrazioni non elevate, rende necessaria la valutazione dell'incremento di esposizione dei lavoratori e delle persone del pubblico causato dalla lavorazione e dall'utilizzo dei materiali ceramici. In questo lavoro di tesi è stata messa a punto una metodologia (teorica e sperimentale) per valutare l'incremento di esposizione che può ricevere un lavoratore standard di una industria ceramica ed una persona del pubblico che soggiorna in un ambiente rivestito con piastrelle ceramiche.

Per quanto riguarda il contesto lavorativo, occorre premettere che il settore della produzione di piastrelle ceramiche vede l'Italia al terzo posto nella produzione mondiale con 570 milioni di metri quadrati prodotti, pari a circa all'8,2% del totale [Ceramic World Review, 2005]. Le aziende produttrici di piastrelle ceramiche presenti alla fine del 2007 in Italia erano 206 e il numero di occupati era superiore a 27000 [Confindustria Ceramica, 2007].

Per quanto riguarda l'esposizione della popolazione, bisogna ricordare che è ormai consuetudine consolidata il rivestimento del pavimento e delle pareti del bagno e della cucina in ambito residenziale. Le tipologie produttive che stanno riscontrando maggior successo sono il gres porcellanato (il gres porcellanato smaltato e non smaltato rappresentano in complessivo il 70% della produzione totale) seguito dalla monocottura (18%) e la bicottura (8%) [Confindustria Ceramica, 2007].

Il presente lavoro di tesi è composto da una sezione introduttiva, in cui è offerta una panoramica sul problema delle radiazioni ionizzanti di origine naturale e da una sezione di carattere sperimentale in cui sono riportati i risultati ottenuti dall'attività di ricerca.

Nel primo capitolo si riporta un'introduzione al problema dell'esposizione alle radiazioni ionizzanti di origine naturale: si accenna alle caratteristiche dei principali radionuclidi naturali, si individuano le sorgenti naturali di esposizione indoor e outdoor alle radiazioni ionizzanti e si analizzano le modalità di esalazione di gas radon dal suolo e dai materiali da costruzione, quantificandone il contributo ai fini dell'esposizione per inalazione.

Nel secondo capitolo si compie un breve excursus sulla normativa e sulla legislazione internazionale, europea ed italiana in materia di radioprotezione, con particolare riferimento alla normativa inerente ai materiali da costruzione.

Nel terzo capitolo si descrivono i materiali zirconiferi e il loro impiego nell'industria ceramica. L'ultimo capitolo introduttivo è il quarto dove è descritta la strumentazione scientifica impiegata per l'effettuazione della misure radiometriche di diverse tipologie di campioni, quali sabbie zirconifere e piastrelle ceramiche. In particolare i campioni analizzati sono stati sottoposti a misure di spettrometria gamma al fine di quantificare il livello di concentrazione di

attività presente ed alla determinazione dell'esalazione di gas radon tramite il sistema ad elettretti E-Perm.

I risultati del lavoro sono illustrati a partire dal capitolo cinque. I capitoli cinque, sei e sette descrivono i principali risultati ottenuti dalle analisi radiometriche delle materie prime (capitolo cinque), dei prodotti finiti (capitolo sei) e i livelli di dose stimati per i lavoratori impiegati nella produzione ceramica (capitolo sette). La valutazione dell'esposizione dei lavoratori ha richiesto la definizione di un protocollo di misure, effettuate direttamente in azienda, per avere:

- una mappatura del livello di equivalente di dose ambientale nei locali in cui vengono effettuate le operazioni e in particolare in coincidenza delle postazioni in cui staziona l'operatore;
- una mappatura del livello di concentrazione di gas radon dovuto alle attività lavorative;
- una mappatura della polverosità presente in coincidenza di alcune fasi della lavorazione.

I numerosi dati sperimentali sono stati poi elaborati al fine di interpretare al meglio il livello di esposizione presente nell'ambiente di lavoro.

Le aziende coinvolte in questa parte dello studio sono state otto, selezionate come rappresentative della produzione italiana per quanto riguarda la tipologia di prodotto e per il livello di tecnologia utilizzato.

Infine, il capitolo 8 contiene la descrizione del modello matematico e le principali ipotesi di calcolo assunte per effettuare simulazioni della dose efficace alle persone del pubblico che soggiornano per lunghi periodi in ambienti rivestiti con piastrelle ceramiche.

La letteratura riguardante la dose efficace derivante dall'esposizione indoor (ossia l'esposizione in ambienti abitativi) è abbondante. La dose efficace da esposizione indoor è attribuibile sia all'esposizione esterna (radiazione gamma) sia a quella interna dovuta all'inalazione del gas radon e dei suoi prodotti di decadimento. Nonostante l'abbondante letteratura relativa all'esposizione indoor interna ed esterna, pochi sono i dati relativi al contributo causato dall'utilizzo di materiali ceramici in ambito edilizio.

Per questo motivo, i principali obiettivi di questa ultima parte del lavoro di dottorato sono stati:

- la realizzazione di un modello matematico in grado di calcolare la dose indoor esterna ed interna ricevuta da un individuo che soggiorna in una stanza rivestita con piastrelle ceramiche e la sua validazione tramite confronto tra valori misurati direttamente in loco e valori simulati;
- la conduzione di misure di esalazione di gas radon e la messa a punto e validazione del metodo adottato allo scopo di ottenere un set di dati sull'esalazione di radon dalle piastrelle ceramiche da utilizzare come dato di input del modello;
- la conduzione di misure di spettrometria gamma su campioni ceramici allo scopo di ottenere il set di dati più esaustivo possibile sulla emissione di radiazioni gamma da utilizzare come dato di input del modello;
- l'elaborazione e l'interpretazione dei dati sperimentali ottenuti.

CAPITOLO 1

LA RADIOATTIVITA' NATURALE

1.1 Radionuclidi primordiali e cosmici

I radionuclidi naturali vengono generalmente distinti in due classi: i radionuclidi primordiali e quelli cosmogenici. Questi ultimi sono prodotti principalmente dalle interazioni dei raggi cosmici con i nuclei degli elementi presenti nell'atmosfera (tabella 1.1). Gran parte dei radionuclidi primordiali appartiene invece alle tre famiglie radioattive naturali che hanno come capostipiti rispettivamente l' ^{238}U (famiglia dell'uranio), il ^{232}Th (famiglia del torio) e l' ^{235}U (famiglia dell'attinio) (tabella 1.2).

Tab. 1.1 Principali radionuclidi cosmogenici [Unsear, 2000]

Elemento	Isotopo	Tempo dimezzamento
Idrogeno	^3H	12,33 a
Berillio	^7Be	53,29 d
	^{10}Be	$1,51 \cdot 10^6$ a
Carbonio	^{14}C	5730 a
Sodio	^{22}Na	2,602 a
Alluminio	^{26}Al	$7,4 \cdot 10^5$ a
Silicio	^{32}Si	172 a
Fosforo	^{32}P	14,26 d
	^{33}P	25,34 d
Zolfo	^{35}S	87,51 d
Cloro	^{36}Cl	$3,01 \cdot 10^5$ a
Argon	^{37}Ar	35,04 d
	^{39}Ar	269 a
Krypton	^{81}Kr	$2,29 \cdot 10^5$ a

a anni; d giorni

Tab. 1.2 Principali radionuclidi primordiali [Unsear, 2000]

Elemento	Isotopo	Tempo dimezzamento	Decadimento
Potassio	^{40}K	$1,28 \cdot 10^9$ a	beta (89,3%), EC (10,7%)
^{238}U			
Uranio	^{238}U	$4,47 \cdot 10^9$ a	alpha (100%)
Torio	^{234}Th	24,10 d	beta (100%)
Protoattinio	$^{234\text{m}}\text{Pa}$	1,17 m	beta (99,8%)

Uranio	²³⁴ U	2,45 10 ⁵ a	alpha (100%)
Torio	²³⁰ Th	7,54 10 ⁴ a	alpha (100%)
Radio	²²⁶ Ra	1600 a	alpha (100%)
Radon	²²² Rn	3,824 d	alpha (100%)
Polonio	²¹⁸ Po	3,05 m	alpha (99,98%), beta (0,02%)
Piombo	²¹⁴ Pb	26,8 m	beta (100%)
Bismuto	²¹⁴ Bi	19,9 m	alpha (0,02), beta (99,98%)
Polonio	²¹⁴ Po	164 μs	alpha (100%)
Piombo	²¹⁰ Pb	22,3 a	beta (100%)
Bismuto	²¹⁰ Bi	5,013 d	beta (100%)
Polonio	²¹⁰ Po	138,4 d	alpha (100%)
Piombo	²⁰⁶ Pb	stabile	
²³²Th			
Torio	²³² Th	1,405 10 ¹⁰ a	alpha (100%)
Radio	²²⁸ Ra	5,75 a	beta (100%)
Attinio	²²⁸ Ac	6,15 h	beta (100%)
Torio	²²⁸ Th	1,912 a	alpha (100%)
Radio	²²⁴ Ra	3,66 d	alpha (100%)
Radon	²²⁰ Rn	55,6 s	alpha (100%)
Polonio	²¹⁶ Po	0,145 s	alpha (100%)
Piombo	²¹² Pb	10,64 h	beta (100%)
Bismuto	²¹² Bi	60,55 m	alpha (36%), beta (64%)
Polonio	²¹² Po	0,299 μs	alpha (100%)
Tallio	²⁰⁸ Tl	3,053 m	beta (100%)
Piombo	²⁰⁸ Pb	stabile	
²³⁵U			
Uranio	²³⁵ U	7,038 10 ⁸ a	alpha (100%)
Torio	²³¹ Th	25,52 h	beta (100%)
Protoattinio	²³¹ Pa	32760 a	alpha (100%)
Attinio	²²⁷ Ac	21,77 a	alpha (1,4%), beta 98,6%)
Torio	²²⁷ Th	18,72 d	alpha (100%)
Francio	²²³ Fr	21,8 m	beta (100%)
Radio	²²³ Ra	11,44 d	alpha (100%)
Radon	²¹⁹ Rn	3,96 s	alpha (100%)
Polonio	²¹⁵ Po	1,781 ms	alpha (100%)
Piombo	²¹¹ Pb	36,1 m	beta (100%)
Bismuto	²¹¹ Bi	2,14 m	alpha (99,7%), beta (0,3%)
Tallio	²⁰⁷ Tl	4,77 m	beta (100%)
Piombo	²⁰⁷ Pb	stabile	
a anni; d gironi; h ore; m minuti; s secondi			

Le concentrazioni mondiali medie nel suolo dei radioisotopi ²³⁸U, ²³²Th e ⁴⁰K sono riportate in tabella 1.3 [Unsear, 2000], quelle mediamente presenti nei materiali da costruzione utilizzati in Italia in tabella 1.4.

La radioattività naturale fornisce il maggior contributo alla dose collettiva ricevuta dalla popolazione mondiale (tabella 1.5; [Unsear, 2000]); molto più modesto è invece il contributo della dose dovuto a radioisotopi cosmogenici.

Tab. 1.3 Concentrazioni medie nel suolo di ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K [Unsear, 2000]

Radionuclide	Concentrazione nel suolo (Bqkg^{-1})	Range (Bqkg^{-1})
^{40}K	400	140-850
^{238}U	35	16-110
^{232}Th	30	11-64

Tab. 1.4 Concentrazioni medie presenti in alcuni materiali da costruzione [Bruzzi et al., 1990]

Materiale	Origine	^{40}K (Bqkg^{-1})	^{238}U (Bqkg^{-1})	^{232}Th (Bqkg^{-1})
Tufo, pozzolana	Lazio	1900-2370	350-390	275-350
	Campania	1950-2250	130-230	85-135
	Umbria	1468-1925	136-242	468-541
Pietra	Lazio- Campania- Umbria	4-68	1-38	-
Mattoni	Varie regioni	365-1060	28-81	40-148
Cemento	Varie regioni	4-780	10-100	10-240

Tab. 1.5 Valori medi di dose efficace ricevuta dalla popolazione per esposizione alle radiazioni naturali [Unsear, 2000]

Sorgente	Dose efficace (mSv anno^{-1})
Radiazione cosmica	0,39
Radiazione terrestre	0,48
Inalazione	1,26
Ingestione	0,29
Totale	2,4

L'uomo può essere esposto alla radioattività in due modi:

- per esposizione esterna, che avviene quando la sorgente di radiazioni resta all'esterno del corpo umano
- per esposizione interna, che si verifica quando la sorgente radioattiva si trova all'interno dell'organismo, a causa di inalazione per respirazione e/o ingestione.

1.2 Dose efficace esterna dovuta alla radiazione gamma: ambiente outdoor

L'esposizione esterna outdoor a cui può essere sottoposto un individuo, deriva principalmente dalla radiazione gamma emessa dai radionuclidi di origine naturale presenti in diverse concentrazioni sulla crosta terrestre. Il livello di radioattività presente dipende dalla formazione geologica del sottosuolo e varia da un luogo all'altro: i livelli più alti si riscontrano soprattutto

in rocce ignee come i graniti, i livelli più bassi nelle rocce sedimentarie ad eccezione di alcune rocce scistose e fosfatiche.

I valori delle concentrazioni di attività medie di suoli di diversi Paesi sono riportati in tabella 1.6.

In termini di rateo di dose assorbita in aria, dovuta all'esposizione outdoor, l'Unsear [Unsear, 2000] riporta come valore medio 59 nGyh⁻¹, con valori medi nazionali variabili da 10-200 nGyh⁻¹.

Vi sono poi alcune aree in cui i valori di rateo di dose assorbita in aria sono elevati: per esempio in Brasile (Guarapari, 90-170 nGyh⁻¹), in Cina (Yangiang, 370 nGyh⁻¹), in Egitto (Delta del Nilo, fino a 400 nGyh⁻¹ e in corrispondenza di depositi di monazite); in parte dell'Italia del Sud (Lazio, 180 nGyh⁻¹; Campania, 200 nGyh⁻¹; Sud-Toscana, 150-200 nGyh⁻¹) dovuti al suolo vulcanico, in Francia centrale (fino a 400 nGyh⁻¹) dovuti all'estesa presenza di graniti e rocce scistose.

Tab. 1.6 Concentrazioni di attività medie presenti nei suoli di diversi Paesi [Bqkg⁻¹] [Unsear, 2000]

Paese	⁴⁰ K (Bqkg ⁻¹)		²³⁸ U (Bqkg ⁻¹)		²²⁶ Ra (Bqkg ⁻¹)		²³² Th (Bqkg ⁻¹)	
	media	range	media	range	media	range	media	range
Africa								
Algeria	370	66-1150	30	2-110	50	5-180	25	2-140
Egitto	320	29-650	37	6-120	17	5-64	18	2-96
Nord-America								
Costa Rica	140	6-380	46	11-130	46	11-130	11	1-42
Stati Uniti	370	100-700	35	4-140	40	8-160	35	4-130
Sud-America								
Argentina	650	540-750						
Est-Asia								
Bangladesh	350	130-610			34	21-43		
Cina	440	9-1800	33	2-690	32	2-440	41	1-360
Hong-Kong	530	80-1100	84	25-130	59	20-110	95	16-200
India	400	38-760	29	7-81	29	7-81	64	14-160
Giappone	310	15-990	29	2-59	33	6-98	28	2-88
Kazakistan	300	100-1200	37	12-120	35	12-120	60	10-220
Korea	670	17-1500						
Melesia	310	170-430	66	49-86	67	38-94	82	63-110
Tailandia	230	7-712	114	3-370	48	11-78	51	7-120
Ovest-Asia								
Armenia	360	310-420	46	20-78	51	32-77	30	29-60
Iran	640	250-980			28	8-55	22	5-42
Siria	270	87-780	23	10-64	20	13-32	20	10-32
Nord-Europa								
Danimarca	460	240-610			17	9-29	19	8-30
Estonia	510	140-1120			35	6-310	27	5-59
Lituania	600	350-850	16	3-30			25	9-46
Norvegia	850		50		50		45	
Svezia	780	560-1150			42	12-170	42	14-94
Ovest-Europa								

Belgio	380	70-900			26	5-50	27	5-50
Germania		40-1340		11-330		5-200		7-134
Irlanda	350	40-800	37	8-120	60	10-200	26	3-60
Lussemburgo	620	80-1800			35	6-52	50	7-70
Olanda		120-730		5-53	23	6-63		8-77
Svizzera	370	40-1000	40	10-150	40	10-900	25	4-70
Inghilterra		0-3200		2-330	37			1-180
Est-Europa								
Bulgaria	400	40-800	40	8-190	45	12-210	30	7-160
Ungheria	370	79-570	29	12-66	33	14-76	28	12-45
Polonia	410	110-970	26	5-120	26	5-120	21	4-77
Romania	490	250-1100	32	8-60	32	8-60	38	11-75
Russia	520	100-1400	19	0-67	27	1-76	30	2-79
Slovacchia	520	25-1650	32	15-130	32	12-120	38	12-80
Sud-Europa								
Albania	360	15-1150	23	6-96			24	4-160
Croazia	490	140-710	110	83-180	54	21-77	45	12-65
Cipro	140	0-670			17	0-120		
Grecia	360	12-1570	25	1-240	25	1-240	21	1-190
Portogallo	840	220-1230	49	26-82	44	8-65	51	22-100
Slovenia	370	15-1410			41	2-210	35	2-90
Spagna	470	25-1650			32	6-250	33	2-210

1.3 Dose efficace esterna dovuta alla radiazione gamma: ambiente indoor

L'esposizione alle radiazioni ionizzanti all'interno di un edificio dipende da due contributi principali, l'inalazione di gas radon e l'esposizione esterna alla radiazione gamma di origine cosmica e terrestre, che comprende anche la radiazione emessa dai materiali da costruzione. La letteratura riguardante la dose efficace derivante dall'esposizione indoor (ossia l'esposizione in ambienti abitativi) è abbondante. Dati Unsear [Unsear, 2000] (tabella 1.7) riportano che il rateo di dose assorbita in aria dovuta all'esposizione gamma indoor è mediamente 84 nGyh^{-1} , con valori medi nazionali (là dove reperibili) variabili da 20 a 200 nGyh^{-1} .

I valori di dose più bassi, tutti inferiori ai 40 nGyh^{-1} , si trovano in Nuova Zelanda, Islanda e Stati Uniti dovuti all'utilizzo intensivo del legno come materiale da costruzione; i valori più alti ($95\text{-}115 \text{ nGyh}^{-1}$) si trovano in Ungheria, Malesia, Cina, Albania, Portogallo, Australia, Italia e Svezia dovuti all'utilizzo di strutture in muratura di pietra o cemento per la costruzione delle case.

Assumendo un fattore di conversione pari a $0,7 \text{ SvGy}^{-1}$ [Unsear, 1993] e un fattore di occupazione di 0,8, si ottiene un valore medio di dose efficace annua di 0,48 mSv con valori medi nazionali variabili tra 0,3-0,6 mSv.

La dose efficace esterna annua, dovuta alla radiazione gamma, che può ricevere un individuo che soggiorna in una stanza costruita con cemento (concentrazione di attività di 40 Bqkg^{-1} per il ^{226}Ra , 30 Bqkg^{-1} per il ^{232}Th e 400 Bqkg^{-1} per il ^{40}K) è pari a 0,25 mSv [RP 112, 1999].

La dose efficace da inalazione dal gas radon dipende invece non solo dal materiale utilizzato, ma anche dal luogo in cui è posizionata l'abitazione: valori tipici di concentrazione di gas radon, dovuti all'utilizzo dei materiali sono di $10\text{-}20 \text{ Bqm}^{-3}$ (in alcune zone può raggiungere valori di 1000 Bqm^{-3}) [RP 112,1999].

Tab. 1.7 Rateo di dose assorbita in aria dovuta all'esposizione indoor [Unsclear, 2000]

Paese	Dose assorbita in aria (nGyh ⁻¹)			
	Outdoor		Indoor	
	Media	Intervallo	Media	Intervallo
Africa				
Algeria	70	20-133		14-2100
Egitto	32	8-93		
Namibia				
Sudan	53	26-690		
Nord America				
Canada	63	43-101		
Cuba	42	26-53		
Messico	78	42-140		
Stati Uniti	47	14-118	38	12-160
Sud-America				
Cile	51	21-83	61	25-105
Paraguay	46	38-53		
Est-Asia				
Brunei	33	3-70		
Cina	62	2-340	99	11-420
Taiwan	57	17-87		
Hong-Kong	87	51-120	200	140-270
India	56	20-1100		
Indonesia	55	47-63		
Giappone	53	21-77	53	21-77
Kazakistan	63	10-250	70	20-100
Corea	79	18-200		
Malesia	92	55-130	96	65-130
Filippine	56	31-120		
Tailandia	77	2-100	48	2-22
Ovest-Asia				
Iran	71	36-130	115	70-165
Siria	59	52-67		
Nord-Europa				
Danimarca	52	35-70	54	19-260
Estonia	59	14-230		
Finlandia	71	45-139	73	22-184
Islanda	28	11-83	23	14-32
Lituania	58	36-85	85	34-195
Norvegia	73	20-1200	79	20-1250
Svezia	56	40-500	110	20-2000
Ovest-Europa				
Austria	43	20-150		
Belgio	43	13-80	60	32-90
Francia	68	10-250	75	
Germania	50	4-350	70	13-290
Irlanda	42	1-180	62	10-140
Lussemburgo	49	14-73		
Olanda	32	10-60	64	30-100
Svizzera	45	15-120	62	20-200

Inghilterra	34	8-89	60	
Est-Europa				
Bulgaria	70	48-96	75	57-93
Ungheria	61	15-130	95	11-236
Polonia	45	18-97	67	28-167
Romania	59	21-122	83	30-170
Russia	65	12-102	74	24-147
Slovacchia	67	24-154	79	36-180
Sud-Europa				
Albania	71	20-350	100	20-300
Cipro	18	9-52		
Grecia	56	30-109	67	36-131
Italia	74	3-228	105	0-700
Portogallo	84	4-230	101	4-280
Slovenia	56	4-147	75	40-250
Spagna	76	40-120	110	57-180
Oceania				
Australia	93	103		
Nuova Zelanda		20	1-73	

1.4 Dose efficace interna: inalazione ed ingestione di radionuclidi diversi dal gas radon

L'esposizione interna deriva dall'inalazione o dall'ingestione di radionuclidi di origine naturale. La dose da inalazione è determinata fundamentalmente dall'inalazione di polveri radioattive che contengono radionuclidi appartenenti alle famiglie dell' ^{238}U , del ^{232}Th e del ^{40}K .

La dose da ingestione è invece determinata dall'introduzione del ^{40}K , dell' ^{238}U e del ^{232}Th presenti nei cibi e nell'acqua.

1.4.1 Inalazione

Il contributo alla dose da inalazione dei radionuclidi naturali rappresenta solo una piccola quota se confrontata con quello dell'inalazione del gas radon e dei suoi figli di decadimento. I radionuclidi naturali sono presenti in aria sotto forma di polvere dovuta alla risospensione di materiale proveniente dal suolo: in generale, in presenza di suoli con concentrazioni di attività pari a 25-50 Bqkg^{-1} di ^{238}U e di ^{232}Th è possibile trovare concentrazioni in aria degli stessi radionuclidi di 1-2 μBqm^{-3} . In tale caso la dose effettiva da inalazione di radionuclidi diversi dal radon è stimata essere pari a 6 μSv [Unsear, 2000].

1.4.2 Ingestione

Le radiazioni naturali entrano in contatto con il nostro corpo continuamente, con l'ingestione di cibo e acqua.

I seguenti radionuclidi vengono introdotti nell'organismo degli individui in quantità variabile in relazione al luogo di residenza abituale ed alle particolarità della dieta alimentare seguita:

- ^3H , ^7Be , ^{14}C (originati dall'interazione della radiazione cosmica con l'atmosfera terrestre);
- ^{40}K , ^{87}Rb , ^{138}La (presenti nella litosfera);

- ^{238}U , ^{235}U , ^{232}Th (capostipiti delle famiglie radioattive naturali) e loro prodotti di decadimento.

Nelle persone adulte di sesso maschile non residenti in regioni caratterizzate da anomalie geologiche significative (regioni a radioattività naturale molto elevata) l'attività corporea media dei principali radionuclidi naturali può essere stimata in:

- ^3H : $0,11 \div 0,48 \text{ Bqcm}^{-3}$ di sangue;
- ^{14}C : alcune centinaia \div alcune migliaia di Bq
- ^{40}K : circa 4500 Bq;
- ^{87}Rb : circa 1000 Bq;
- ^{226}Ra : da alcuni Bq a qualche decina di Bq accumulati essenzialmente nelle ossa;
- ^7Be , ^{138}La , ^{232}Th ed altri radionuclidi delle famiglie naturali: tracce

1.5 Il gas radon

Ciascuna delle tre famiglie radioattive, che ha per capostipiti rispettivamente il ^{232}Th , l' ^{238}U e l' ^{235}U contiene un radionuclide allo stato gassoso: il toron (^{220}Rn) in quella del torio, il radon (^{222}Rn) nella serie dell'uranio e l'attinon (^{219}Rn) in quella dell'attinio. La presenza di questi gas radioattivi costituisce una delle principali ragioni della diffusione della radioattività ambientale; in particolare l'esposizione al radon nelle abitazioni a causa della presenza dell'uranio nel suolo e nei materiali da costruzione, rappresenta uno dei maggiori problemi di radioprotezione dei nostri giorni.

Le proprietà radioattive del ^{222}Rn , del ^{220}Rn e dei loro figli di decadimento sono riportate in tabella 1.2. Tra questi, in virtù sia della distribuzione del nuclide padre che del tempo di dimezzamento che lo contraddistingue (3,824 giorni), quello che ha maggiore importanza dal punto di vista degli effetti sanitari è il ^{222}Rn .

Esso infatti ha come figli di decadimento il ^{218}Po (3,05 min), il ^{214}Bi (19,9 min) e il ^{214}Po (164 μs) che sono tutti α -emettitori. I dati raccolti ed elaborati dall'Unsclear [Unsclear, 2000] sulla dose efficace annua a cui un individuo della popolazione risulta mediamente esposto a livello mondiale indicano che la dose effettiva dovuta al radon ($1,5 \text{ mSv anno}^{-1}$) risulta più della metà della dose assorbita ($2,4 \text{ mSv anno}^{-1}$) (tabella 1.8).

Tab. 1.8 Dose efficace annua a cui può essere sottoposto un individuo [mSv]; [Unsclear, 2000]

	Sorgente	Dose (mSv)	%		
Esposizione esterna	Raggi gamma terrestri	0,5	17,80	85,5% (2,4 mSv)	Naturali
	Raggi cosmici	0,4	14,24		
Esposizione interna	Inalazione (radon)	1,2	42,74		
	Ingestione	0,3	10,68		
	Diagnostica medica	0,4	14,24	14,5% (0,41 mSv)	Artificiali
	Test nucleari	0,005	0,18		
	Chernobyl	0,002	0,07		
	Produzione energia nucleare	0,002	0,07		
	Dose totale /anno	2,81	100		

1.5.1 Radon in natura

Gli isotopi del radon di potenziale interesse sono il ^{219}Rn , il ^{220}Rn e il ^{222}Rn , appartenenti rispettivamente alle famiglie dell' ^{235}U , del ^{232}Th e del ^{238}U . Il ^{219}Rn non viene di solito preso in considerazione sia perché il suo precursore, l' ^{235}U , è un isotopo poco abbondante, sia perché il suo tempo di dimezzamento è di soli 4 secondi e quindi si può supporre che decada prima di essere rilasciato da un materiale. Di norma il ^{220}Rn viene prodotto con un tasso confrontabile a quello del ^{222}Rn però il suo tempo di dimezzamento è relativamente basso, 55 secondi, e quindi il suo rilascio dai materiali è in molti casi ridotto rispetto a quello del ^{222}Rn . Tuttavia per materiali molto porosi per i quali risulta facilitata la fuoriuscita degli isotopi del radon, può essere necessario tenere in considerazione anche questo radionuclide [Sciocchetti et al., 1983]. Sulla base di queste considerazioni, nel seguito si farà riferimento solo al ^{222}Rn .

Il radon è un gas radioattivo che si origina per decadimento del ^{226}Ra , presente sulla crosta terrestre in quantità e concentrazioni variabili da zona a zona. Le caratteristiche geologiche di una data area quali la litologia, la porosità, la permeabilità e lo spessore del suolo, la presenza di faglie e fratture influenzano notevolmente le concentrazioni di radon che si osservano al suo interno [U.S Geology]. L'influenza della litologia è dovuta alla diversa concentrazione dei precursori del radon (^{226}Ra e ^{238}U) nei vari tipi di roccia: è noto che i graniti e alcuni tipi di scisti bituminosi e le rocce fosfatiche presentano concentrazioni di uranio mediamente più elevate (tabella 1.9).

Tab. 1.9 Concentrazioni di attività di uranio e torio in alcuni tipi di roccia [Unsear, 1977]

Tipo di roccia	^{238}U [Bqkg ⁻¹]	^{232}Th [Bqkg ⁻¹]	^{40}K [Bqkg ⁻¹]
Rocce ignee acide	59,2	81,4	999
Rocce ignee intermedie	22,9	32,6	703
Rocce ignee mafiche	11,5	11,1	240,5
Rocce ignee ultrabasiche	0,4	24,4	148
Calcari	27,7	6,7	88,8
Rocce carbonatiche	26,6	7,8	-
Arenarie	18,5	11,1	370
Argillite	44,4	44,4	703

Il radon spesso rimane intrappolato nelle rocce contenenti il suo progenitore, oppure può diffondere nell'aria o nell'acqua circostante ed essere trasportato lontano dal luogo di origine [Tanner, 1964]. Nella maggior parte dei minerali il processo principale di rilascio del radon è quello del rinculo [Tanner, 1980]: il decadimento del radio è infatti un decadimento a due corpi, la particella α emessa ha un'energia fissa pari a circa 4,7 MeV, mentre l'energia di rinculo del radon è di circa 86 keV (figura 1.1).

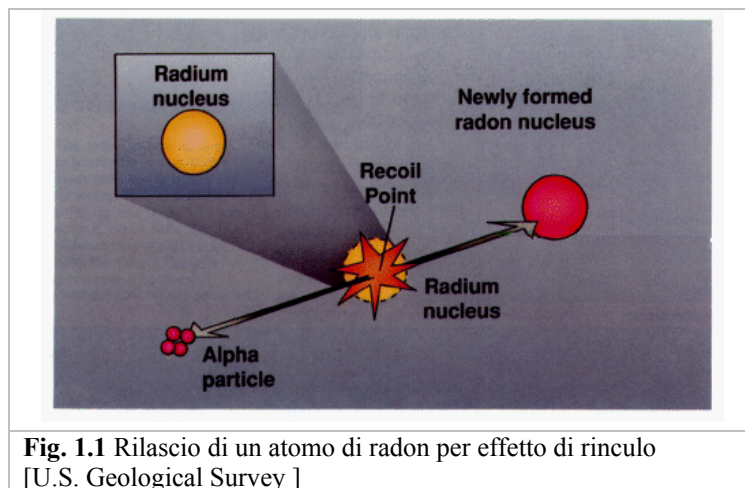
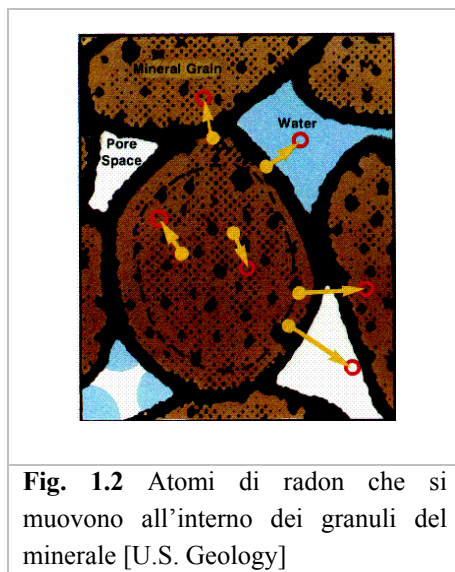


Fig. 1.1 Rilascio di un atomo di radon per effetto di rinculo [U.S. Geological Survey]

Affinché vi sia rilascio di un atomo di radon occorre che il decadimento del radio avvenga in un sottile strato superficiale del granulo del minerale, infatti il range di rinculo dipende sia dalla densità che dalla composizione del materiale in cui avviene il fenomeno. In aria esso vale circa 63 μm , 100 nm nell'acqua e 20-70 nm nelle rocce comuni [Tanner, 1980]. Non tutti gli atomi di radon che vengono prodotti per decadimento del radio raggiungono i pori del minerale ma possono avvenire tre fenomeni:

- l'atomo dopo aver percorso un breve tragitto rimane all'interno dello stesso granulo;
- l'atomo può attraversare un poro ed entrare in un granulo adiacente;
- l'atomo viene espulso dal reticolo cristallino e viene successivamente allontanato dai gas del suolo o dall'acqua (figura 1.2).

La frazione degli atomi di radon rilasciati rispetto a quelli prodotti all'interno del granulo è detto coefficiente di emanazione. Il coefficiente di emanazione tipico del suolo e delle rocce varia tra 0,05 e 0,70 [Nazaroff et al.,1988]. La forma e la dimensione del granulo sono due fattori importanti che determinano l'emanazione del gas radon: infatti solo gli atomi di radio posizionati ad una distanza dal bordo del granulo minore rispetto al percorso di rinculo, producono atomi di radon che potrebbero essere rilasciati. Alcuni studi hanno dimostrato che se il radio è uniformemente distribuito all'interno del suolo e del granulo del minerale, allora il coefficiente di emanazione è inversamente proporzionale al raggio del granulo stesso [Flugge and Zimens, 1939; Semkow and Parekh, 1990]. In altri termini, il coefficiente di emanazione di radon aumenta all'aumentare superficie specifica [Bossus, 1984].



In generale, la concentrazione di radon nei gas del suolo, in assenza di meccanismi di trasporto, è espressa dall'equazione (Eq.1.1) [Washington and Rose, 1992].

$$C_{Rn} = \frac{C_{Ra} f \rho_s}{P_t [F(K_T - 1) + 1]} \quad \text{Eq. 1.1}$$

dove

C_{Ra} concentrazione di attività del ^{226}Ra [Bqkg^{-1}]

f fattore di emanazione

ρ_s densità del suolo [kgm^{-3}]

P_t porosità totale

F frazione dei pori riempiti di acqua

e

$$K_T = \frac{(Rn)_w}{(Rn)_g} \quad \text{Eq. 1.2}$$

con $(Rn)_w$ e $(Rn)_g$ concentrazioni volumetriche in acqua e in aria.

In presenza di temperature alte (25°C) e terreno umido ($K_T=0,23$ e $F=0,95$) con parametri del suolo pari a $C_{Ra}=30 \text{ Bqkg}^{-1}$; $f=0,2$; $P_t=0,25$, si ha una concentrazione di radon nei pori riempiti di aria di 78 kBqm^{-3} , valore più alto di circa 3,7 volte di quello che si può riscontrare in un terreno secco ($K_T=0,53$ e $F=0,05$) e a basse temperature (0°C) $C_{Rn}=21 \text{ kBqm}^{-3}$ [Washington and Rose, 1992].

In figura 1.3 viene rappresentato un grafico che riporta il coefficiente di emanazione in funzione del contenuto percentuale di acqua nel materiale.

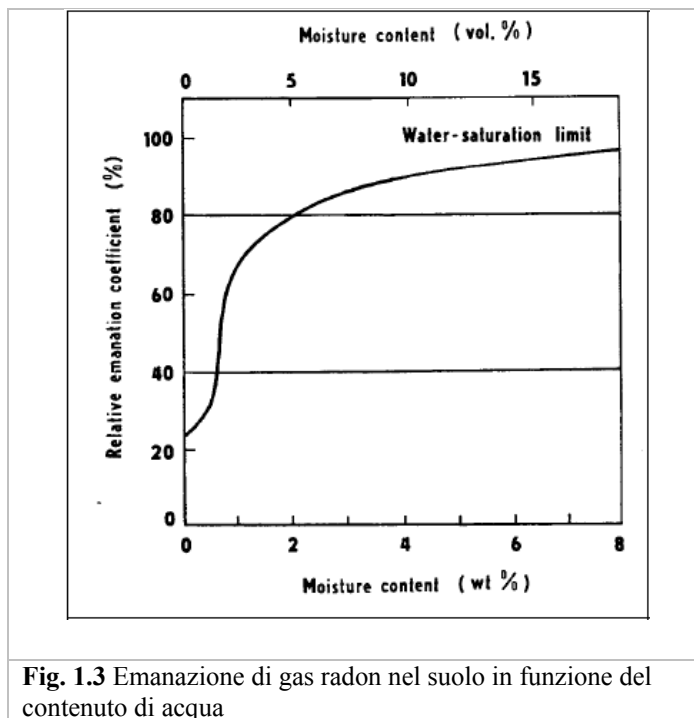


Fig. 1.3 Emanazione di gas radon nel suolo in funzione del contenuto di acqua

1.5.1.1 Trasporto del radon nel suolo

Gli atomi di radon prodotti si muovono per effetto della convezione o della diffusione all'interno del poro fluido (liquido o gas).

Il processo di diffusione dipende fortemente dalla porosità del materiale, dalla sua permeabilità e dal contenuto di acqua. In un terreno secco e omogeneo la diffusione può essere descritta matematicamente attraverso l'equazione (Eq. 1.3) :

$$C_{Rn}(z) = C_{Rn}(\infty) \left(1 - e^{-\frac{z}{L}} \right) \quad \text{Eq. 1.3}$$

dove

$C_{Rn}(z)$ e $C_{Rn}(\infty)$ sono la concentrazione di gas radon alla profondità z e ∞ rispettivamente;

L la lunghezza di diffusione [$m^2 s^{-1}$].

$$C_{Rn}(\infty) = \frac{C_{Ra} \rho E}{P_t} \quad \text{Eq. 1.4}$$

dove

C_{Ra} è la concentrazione di attività del radio [$Bq kg^{-1}$];

ρ la densità del terreno [$kg m^{-3}$];

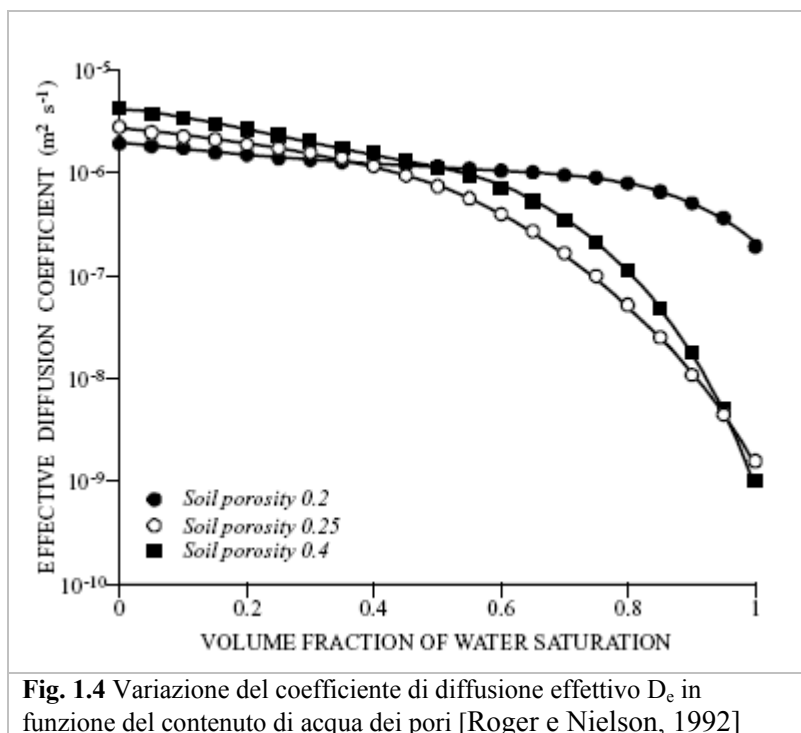
E coefficiente di emanazione;

P_t porosità totale.

La lunghezza di diffusione è L è data da:

$$L = \left(\frac{D_e}{\lambda_{Rn}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Eq. 1.5}$$

dove D_e è il coefficiente di diffusione effettivo del suolo. Tale coefficiente mette in relazione il gradiente di concentrazione di gas radon nei pori riempiti d'aria con la densità di flusso di gas radon che si crea attraverso i pori. Roger e Nielson [1992] hanno studiato la variazione del coefficiente di diffusione in funzione del contenuto di acqua dei pori. I risultati sono rappresentati in figura 1.4.



Valori tipici di porosità del suolo sono 0,01-0,5, con 0,25 che rappresenta il valore medio [Unsear, 1993]. Valori tipici della frazione di saturazione di acqua sono 0,1-0,3 per le sabbie e 0,3-0,95 per l'argilla [Roger e Nielson, 1992]. Il range di variazione di D_e nel suolo è pari a 10^{-7} - 10^{-5} $m^2 s^{-1}$. Per suoli in cui la frazione di saturazione d'acqua è di 0,2 e la porosità 0,25, il coefficiente di diffusione effettivo vale $2 \cdot 10^{-6}$ $m^2 s^{-1}$.

La convezione, governata dalla legge di Darcy, dipende dalla pressione e dalla permeabilità del materiale attraversato:

$$Q = -\frac{K}{\eta} \frac{\partial P}{\partial z} \quad \text{Eq. 1.6}$$

dove K è la permeabilità del mezzo poroso

η coefficiente di viscosità del fluido

P la pressione del fluido

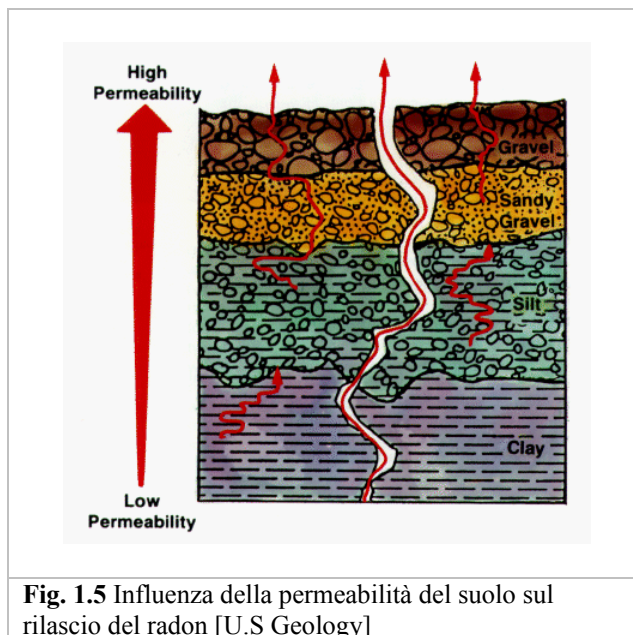


Fig. 1.5 Influenza della permeabilità del suolo sul rilascio del radon [U.S Geology]

L'influenza delle faglie e delle fratture sul potenziale di rilascio del radon si realizza attraverso diversi meccanismi. Grazie alla sua solubilità il radon può essere trasportato per considerevoli distanze dai fluidi trasportatori come il biossido di carbonio, l'acqua e il metano. I processi di fratturazione possono creare cammini di migrazione privilegiati così da aumentarne il flusso (figura 1.6).

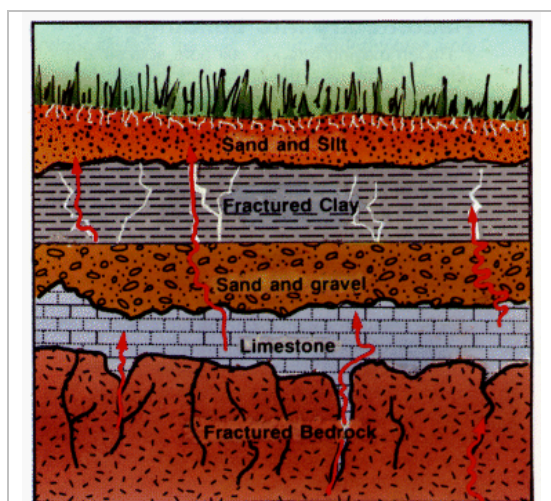


Fig. 1.6 Influenza della presenza di faglie e fratture sul rilascio del radon [U.S Geology]

1.5.1.2 L'emanazione del radon nell'interfaccia suolo-atmosfera

Il principale meccanismo di passaggio del radon dal suolo all'atmosfera è la diffusione molecolare.

La densità di flusso di gas radon [$Bqm^{-2}s^{-1}$] attraverso il suolo considerato come un mezzo poroso e omogeneo è dato da:

$$J = C_{Ra} \lambda_{Rn} f \rho_s (1 - \varepsilon) L \quad \text{Eq. 1.7}$$

dove

C_{Ra} è la concentrazione di attività del radio nel suolo [Bqkg^{-1}];

λ_{Rn} costante di decadimento del radon ($2,1 \cdot 10^{-6}$ s);

f è il coefficiente di emanazione del suolo;

ρ_s densità del suolo [kgm^{-3}];

ε porosità del suolo in condizione di secco

L lunghezza di diffusione.

Tale equazione risulta valida solo in presenza di suolo arido; la presenza di acqua infatti può alterare il meccanismo di trasporto del radon.

Numerosi sono i fattori che possono indurre una variazione nella diffusività: precipitazioni e aumenti della pressione atmosferica causano una diminuzione del flusso di esalazione, aumenti di temperature e vento possono invece determinarne un aumento.

1.5.2 Il gas radon negli edifici

Le principali fonti di radon indoor sono il suolo su cui poggia l'edificio, i materiali da costruzione utilizzati per la sua struttura, l'acqua, il gas naturale e l'aria esterna.

1.5.2.1 Suolo

Il radon penetra all'interno degli edifici risalendo dal suolo, secondo un meccanismo determinato dalla differenza di pressione tra l'edificio e l'ambiente circostante (il cosiddetto "effetto camino"). La pressione all'interno della casa, infatti, a causa della temperatura più elevata, è spesso leggermente inferiore rispetto a quella esterna e così "richiama" aria e, con essa, radon dal sottosuolo, attraverso tutte le aperture (giunture, cavità ed anche piccole crepe o fessure difficili da individuare) (figura 1.7).

Un altro meccanismo è rappresentato dalla diffusione: se si considera un edificio con fondamenta di cemento (di spessore L_c [m]) appoggiate sul terreno, la densità di flusso di gas radon [$\text{Bqm}^{-2}\text{s}^{-1}$] trasmessa alla lastra può essere espressa come:

$$J_T = \frac{J}{\left[\cosh\left(\frac{L_c}{L_{Rn,cemento}}\right) + \frac{f_{suolo} L_{Rn,suolo}}{f_{cemento} L_{Rn,cemento}} \sinh\left(\frac{L_c}{L_{Rn,cemento}}\right) \right]} \quad \text{Eq. 1.8}$$

dove

J densità di flusso di gas radon [$\text{Bqm}^{-2}\text{s}^{-1}$] attraverso il suolo data dalla formula (Eq.1.7);

$L_{Rn,cemento}$; $L_{Rn,suolo}$ sono le lunghezze di diffusione del radon nel cemento e nel suolo rispettivamente [m];

f_{suolo} e $f_{cemento}$ sono i valori di emanazione di gas radon nel cemento e nel suolo rispettivamente.

Utilizzando i valori presenti in tabella 1.10, dove vengono riportati i parametri di un ipotetico edificio e terreno, si ottiene un valore di densità di flusso trasmesso dal suolo al cemento di $0,007 \text{ Bqm}^{-2}\text{s}^{-1}$.

Solo una piccola frazione di tale densità di flusso riesce ad oltrepassare la lastra di cemento (ipotizzata senza fratture), la concentrazione di gas radon $[\text{Bqm}^{-3}\text{h}^{-1}]$ trasmessa per diffusione può infatti essere calcolata tramite la (Eq.1.9):

$$U_T = 3,6 \cdot 10^3 \frac{S_B J_D}{V} \quad \text{Eq. 1.9}$$

dove

S_B è la superficie del pavimento o dei muri $[\text{m}^2]$;

V volume dell'edificio $[\text{m}^3]$.

Il contributo stimato per l'edificio modello risulta essere pari a $10 \text{ Bqm}^{-3}\text{h}^{-1}$.

Tab. 1.10 Valori utilizzati per il calcolo della concentrazione del gas radon indoor [Unsear, 2000]

Edificio	Notazione	Valori
Volume		250 m^3
Area del pavimento		100 m^2
Superficie totale		450 m^2
Ricambi d'aria		1 h^{-1}
Suolo		
Concentrazione di attività ^{226}Ra	C_{Ra}	50 Bqkg^{-1}
Coefficiente di emanazione	f	$0,2$
Porosità	ε	$0,25$
Coefficiente di diffusione	D_e	$2,0 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Bulk	D	$5,0 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Densità	ρ	1600 kgm^{-3}
Permeabilità	k	$2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$
Muri e pavimenti		
Spessore del pavimento		$0,1 \text{ m}$
Spessore dei muri e soffitto		$0,2 \text{ m}$
Concentrazione di attività ^{226}Ra	C_{Ra}	50 Bqkg^{-1}
Coefficiente di emanazione	f	$0,1$
Porosità del pavimento	ε	$0,15$
Porosità del muro	ε	$0,20$
Coefficiente di diffusione dei muri	D_e	$7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Coefficiente di diffusione del pavimento	D_e	$1 \cdot 10^{-7} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$
Densità	ρ	1600 kgm^{-3}

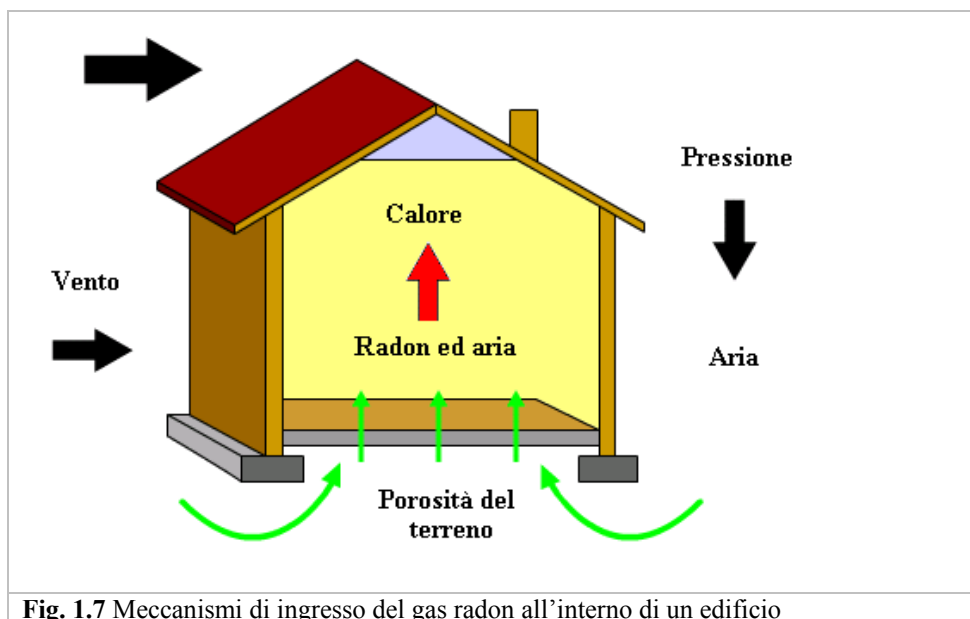


Fig. 1.7 Meccanismi di ingresso del gas radon all'interno di un edificio

1.5.2.2 Materiali da costruzione

Il gas radon emanato dai materiali da costruzione rappresenta un contributo non trascurabile ai fini dell'esposizione indoor. La densità di flusso di gas radon prodotta dal decadimento del ^{226}Ra è generalmente calcolata tramite l'equazione (Eq.1.10):

$$J_D = C_{Ra} \lambda_{Rn} f \rho L_{\text{cemento}} \tanh\left(\frac{d}{L_{\text{cemento}}}\right) \quad \text{Eq. 1.10}$$

dove

C_{Ra} concentrazione di attività nel cemento [Bqkg^{-1}];

λ_{Rn} costante di decadimento del radon [s^{-1}]

f coefficiente di emanazione del gas radon del materiale considerato;

ρ densità del materiale [kgm^{-3}];

L_{cemento} lunghezza di diffusione [m];

d metà spessore della parete o del pavimento [m].

Considerando i dati presenti in tabella, in particolare $d=0,1$ m (contributo dei muri e del soffitto) si ottiene un J_d di $0,0016 \text{ Bqm}^{-2}\text{s}^{-1}$ e per $d=0,05$ m (contributo del pavimento) J_d vale $0,0008 \text{ Bqm}^{-2}\text{s}^{-1}$. La quantità di radon presente nell'ambiente [$\text{Bqm}^{-3}\text{h}^{-1}$] può essere ottenuta tramite l'equazione (Eq.1.9), precedentemente descritta. Il valore che si calcola per l'edificio ipotizzato è di $10 \text{ Bqm}^{-3}\text{h}^{-1}$ per le pareti e $1,2 \text{ Bqm}^{-3}\text{h}^{-1}$ per il pavimento.

1.5.2.3 Aria esterna

I ricambi d'aria tra l'interno e l'esterno in un edificio possono avvenire in maniera naturale attraverso porte e finestre, ma anche in modo artificiale tramite sistemi di ventilazione forzata.

Il radon presente all'esterno può contribuire ad aumentare la concentrazione presente all'interno dell'edificio se riesce a penetrare per infiltrazione attraverso l'involucro edilizio. Il suo contributo è stimato essere pari a $10 \text{ Bqm}^{-3}\text{h}^{-1}$.

1.5.2.4 *Acqua*

L'acqua utilizzata all'interno della casa può contribuire ad innalzare la concentrazione di radon indoor: tale contributo dipende dal tipo di acqua utilizzata. Le acque di pozzo hanno valori di concentrazione molto più elevati di quelle superficiali (mediamente 100 kBqm^{-3} contro 1 kBqm^{-3}) [Unsear, 1988]. Una concentrazione media di 10 kBqm^{-3} in acqua comporta una concentrazione di 1 Bqm^{-3} in aria: se si considera 1 ricambio/ora, la quantità di radon che entra nell'ambiente è pari a $1 \text{ Bqm}^{-3}\text{h}^{-1}$. Alcuni studi, hanno messo in evidenza come aumenta la concentrazione di gas radon, per esempio, nel bagno dopo aver fatto una doccia figura 1.8.

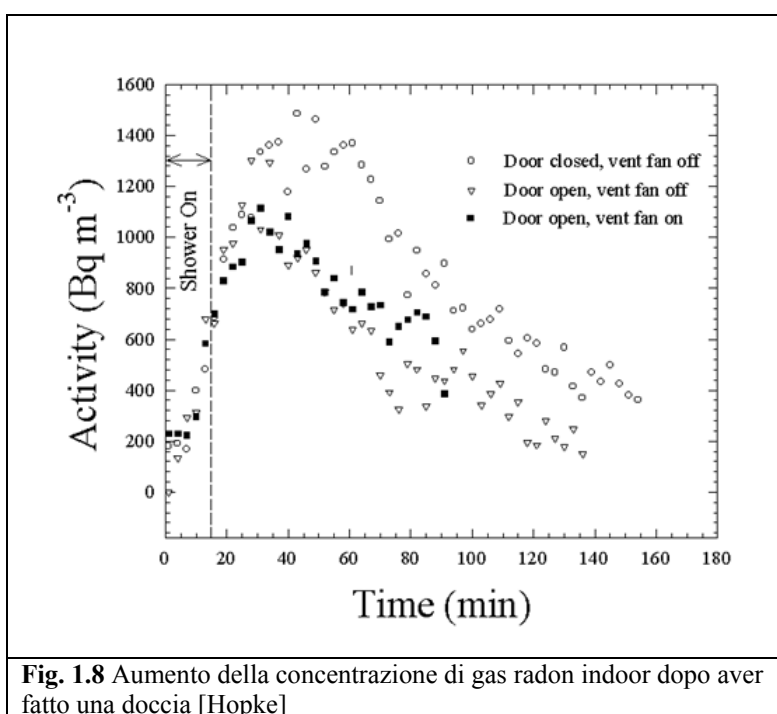


Fig. 1.8 Aumento della concentrazione di gas radon indoor dopo aver fatto una doccia [Hopke]

In tabella 1.11 vengono riassunti i principali contributi di gas radon all'interno dell'edificio in termini di concentrazione [$\text{Bqm}^{-3}\text{h}^{-1}$] per l'edificio rappresentato in tabella 1.9.

Tab. 1.11 Principali contributi alla concentrazione di gas radon indoor [Unsear, 2000]

Sorgente		Concentrazione di radon [$\text{Bqm}^{-3}\text{h}^{-1}$]
Materiale da costruzione	Diffusione attraverso le pareti e il soffitto	10
	Diffusione pavimento	1
Suolo	Diffusione lastra cemento	10
	Diffusione attraverso le fessure	4
	convezione	20
Aria esterna	Infiltrazione	10
Acqua	Diffusione	1

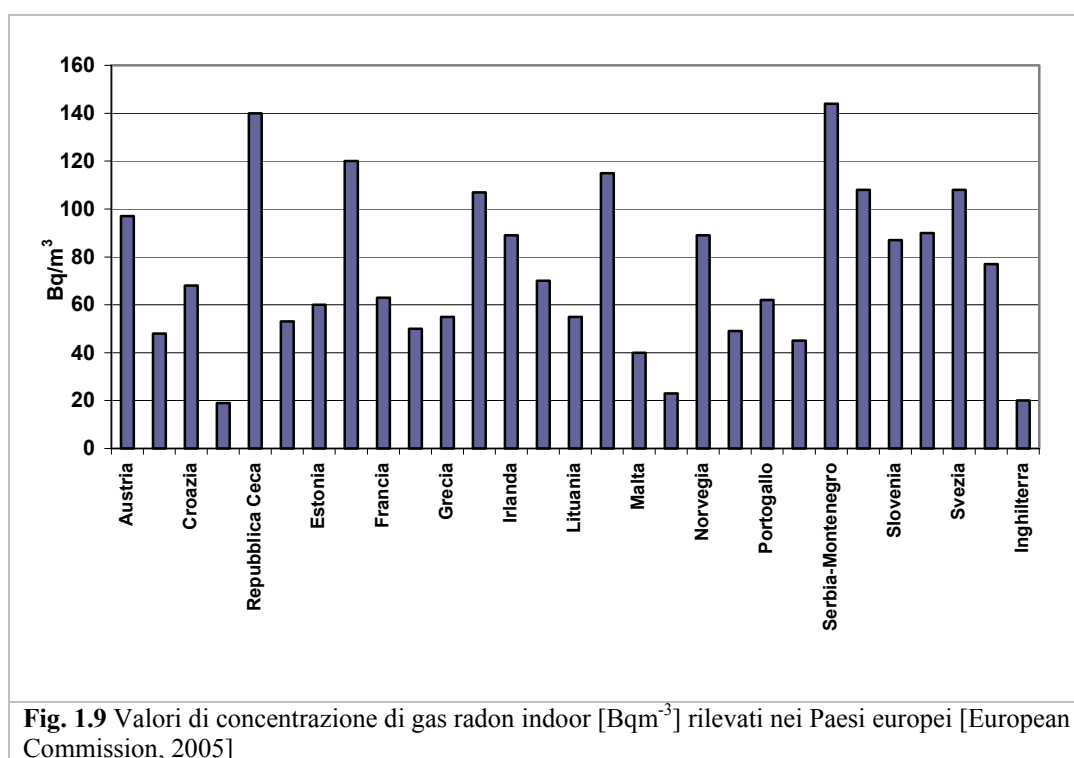
Gas naturale	consumo	0,3
--------------	---------	-----

1.6 Concentrazione di radon indoor

La letteratura riguardante i dati di concentrazione di gas radon indoor è assai abbondante.

Un recente studio, condotto dall'Institute for Environment and Sustainability (IES) of the Directorate General Joint Research Center (JRC) of the European Commission, finalizzato alla raccolta dei dati di livelli di radon presenti in ciascun Paese, ha portato alla formulazione di un vero e proprio atlante del radon [European Commission, 2005].

I principali risultati sono rappresentati in figura 1.9, dove sono sintetizzati i dati di concentrazione indoor rilevati in Europa.

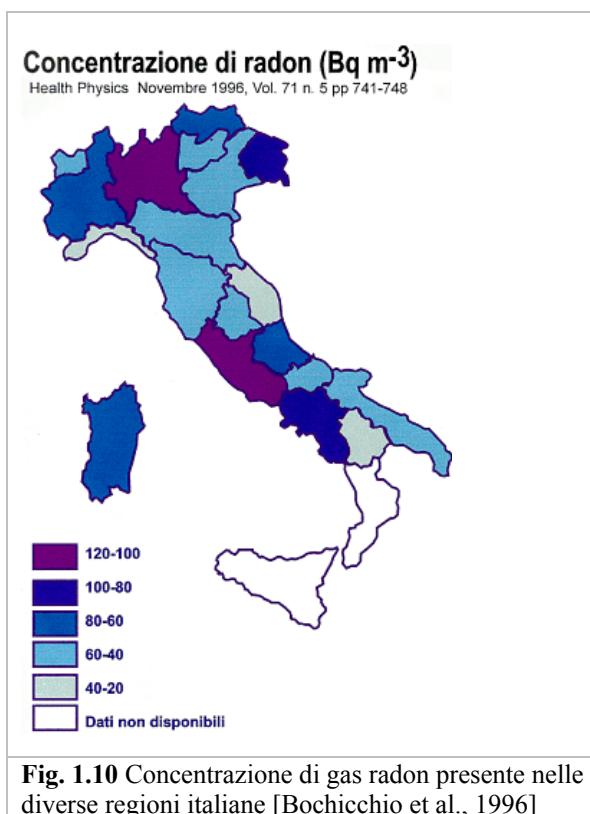


Tra gli anni 80 e 90 è stata realizzata dall'ex-APAT (ora ISPRA), dall'Istituto Superiore della Sanità e dai Centri Regionali di Riferimento della Radioattività Ambientale degli assessorati regionali alla Sanità, oggi confluiti nelle Agenzie per la protezione dell'ambiente regionali e provinciali (ARPA e APPA), un'indagine nazionale sulla esposizione al radon nelle abitazioni. Il valore della concentrazione media è risultato 70 Bqm⁻³. Valore relativamente elevato rispetto alla media mondiale valutata intorno a 40 Bqm⁻³ [Unsear, 2000].

Nella varie regioni esiste una situazione molto diversificata con concentrazioni medie regionali che vanno da poche decine di Bqm⁻³ fino ad oltre 100 Bqm⁻³ e singole abitazioni che arrivano fino a migliaia di Bqm⁻³ (tabella 1.11) (figura 1.10).

Tab. 1.12 Valori medi di concentrazione di gas radon indoor [Bqm^{-3}] presenti nelle regioni italiane [Apat, http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Temi/Radioattivita_e_radiazioni/Radon/]

	Bqm^{-3}
Piemonte	69
Valle d'Aosta	44
Lombardia	111
Veneto	58
Friuli Venezia Giulia	99
Liguria	38
Emilia Romagna	44
Toscana	48
Umbria	58
Marche	29
Lazio	119
Abruzzo	60
Molise	43
Campania	95
Puglia	52
Basilicata	30
Calabria	25
Sicilia	35
Sardegna	64
Media (pesata per la popolazione regionale)	70



1.7 Effetti biologici

Il radon è un agente cancerogeno che causa soprattutto un aumento del rischio di contrarre il tumore polmonare.

L'Organizzazione Mondiale della Sanità (WHO), attraverso l'Agenzia Internazionale per la Ricerca sul Cancro (IARC), ha classificato fin dal 1988 il radon nel Gruppo 1, nel quale sono elencate le 95 sostanze dichiarate cancerogene per l'uomo.

Il radon è un gas inerte ed elettricamente neutro, per cui non reagisce con altre sostanze. Di conseguenza, così come viene inspirato, viene espirato. L'effetto biologico del radon si esplica attraverso un meccanismo abbastanza complesso che passa attraverso l'inalazione dei prodotti di decadimento del radon stesso sia come tali sia come particolato di granulometria fine alla quale aderiscono i prodotti di decadimento medesimi. Il tipo di decadimento che caratterizza il radon ed alcuni dei suoi figli è il decadimento α ; le particelle α cedono la loro energia in percorsi molto limitati (tipicamente pochi micron di tessuto) e producono pertanto nel sistema respiratorio ed in particolare nei polmoni i loro effetti sulla salute [ICRP 60, 1961]. Tale danno è generalmente riparato dai meccanismi biologici. In taluni altri casi uccidono le cellule, ma esiste anche la probabilità che il danno cellulare sia di tipo degenerativo e che la cellula mantenga la sua capacità di riproduzione entrando a far parte di un processo cancerogeno.

Il percorso delle radiazioni alfa è molto breve, per cui non vi è possibilità che altri organi possano essere danneggiati, pertanto l'unico rischio potenziale praticamente possibile è il tumore polmonare. Fino ad oggi, infatti, non sono stati dimostrati altri effetti diversi.

Negli Stati Uniti sono stimati circa 15.000 casi di tumore polmonare per anno attribuiti al radon e si afferma che circa un terzo di questi possano essere prevenuti. Analoghe stime sono state effettuate in altri paesi. Ecco alcuni esempi:

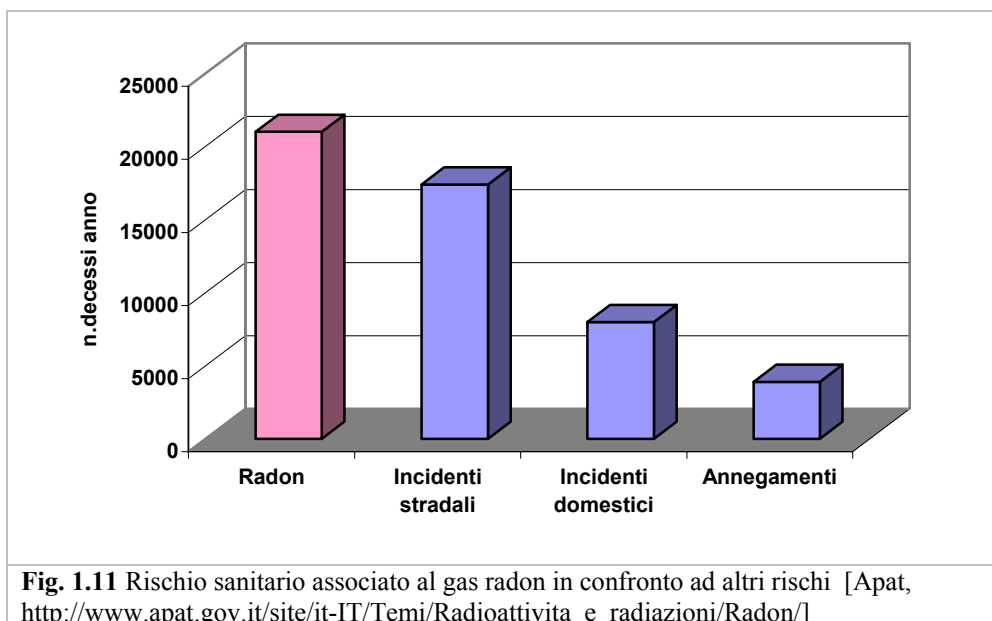
Tab. 1.13 Stima dei casi di tumore ai polmoni causato dal radon [EPA, 1986]

	Casi/anno totali di tumori polmonari	Concentrazioni medie annuali [Bqm⁻³]	Stima di tumori polmonari attribuiti al radon
USA	157000	46	15000
Inghilterra	40000	20	2000
Svezia	3000	100	900
Italia	36000	80	4000

I valori sopra riportati sono valori medi di stime che hanno un certo margine di errore. Ad esempio in USA 15.000 è la stima media, ma il valore potrebbe essere compreso tra 7.000 e 30.000.

Fondamentale importanza assume la combinazione tra fumo di tabacco ed esposizione al radon. Per i fumatori il rischio assoluto di un tumore polmonare causato dal radon viene considerato 15-20 volte superiore rispetto al rischio per i non fumatori.

Per aiutare a comprendere il rischio sanitario associato al radon è utile confrontare questo rischio con altri più conosciuti (figura 1.11).



CAPITOLO 2

RIFERIMENTI NORMATIVI

2.1 Introduzione

Da sempre gli esseri viventi sono soggetti ad esposizione a radiazioni ionizzanti di origine naturale: i radionuclidi cosmogenici e primordiali possono trovarsi nell'aria, nel suolo, nell'acqua, nel cibo e nei materiali detti "NORM".

Con NORM, acronimo di Naturally Occurring Radioactive Materials, si indicano infatti quei materiali generalmente non considerati radioattivi, ma che contengono radionuclidi naturali in concentrazioni superiori a quelli mediamente presenti sulla crosta terrestre. I NORM costituiscono la materia prima, il prodotto o il residuo della lavorazione in numerose attività industriali, nelle quali il rischio radiologico non deve essere considerato trascurabile.

Tra queste, occorre una particolare attenzione alle attività che utilizzano:

- il torio;
- i materiali zirconiferi;
- il diossido di titanio;
- la monazite;
- i minerali fosfatici.

Molte di queste applicazioni sono diventate recentemente anche oggetto della normativa italiana di protezione dalle radiazioni ionizzanti, come descritto nell'Allegato A (Decreto Legislativo n. 230/95 come modificato dal Decreto Legislativo n. 241/00). In particolare, il Decreto Legislativo 26 maggio 2000 n. 241 prevede l'esecuzione di controlli dell'esposizione alle radiazioni ionizzanti per un certo set di attività lavorative che implicano l'impiego o la produzione di NORM. Queste attività sono individuate nell'Allegato I-bis del D.L.gsl 241/2000 (richiamato all'art.10 ter) (Paragrafo 2.3.1).

L'esposizione a radiazioni ionizzanti, sia naturali che artificiali, comporta dei rischi di effetti sanitari per gli esseri viventi e richiede l'adozione di adeguate cautele.

Gli effetti sanitari indotti sull'uomo vengono distinti in effetti somatici ed effetti genetici a seconda che si manifestino sull'individuo esposto o sui suoi discendenti.

Gran parte degli effetti somatici sono di tipo non stocastico: la loro gravità è in relazione alla dose assorbita nell'organo o tessuto d'interesse e per ciascun effetto, esiste un valore di soglia della dose assorbita soltanto superato il quale esso si manifesta. I valori delle dosi corrispondenti alle varie soglie sono sempre piuttosto elevati e conosciuti con accettabile accuratezza (tabella 1.1).

Gli effetti genetici e i più importanti effetti somatici (leucemia, carcinogenesi) hanno invece carattere stocastico. Essi sono cioè caratterizzati da una probabilità di accadimento funzione della dose ricevuta e dall'assenza di un valore soglia sotto il quale l'effetto non si manifesta.

Tab. 2.1 Effetti derivanti dall'esposizione a radiazioni ionizzanti

DOSE O RATEO DI DOSE	Effetto sanitario
1000 Sv	Decesso in pochi secondi
100 Sv	Decesso in pochi minuti o ore
10 Sv	Decesso in 30-60 giorni
1 Sv	Lievi sintomi, nessun decesso
0,1 Sv	Effetti deboli o non rilevabili
0,1 Svd ⁻¹	Decesso in 3-6 mesi
0,01 Svd ⁻¹	Decesso in 3-6-anni
5*10 ⁻⁶ Svd ⁻¹ (fondo naturale medio)*	Nessun effetto
2*10 ⁻⁶ Svd ⁻¹ (fondo gamma)**	Nessun effetto
2,7*10 ⁻⁶ Svd ⁻¹ (dose massima)	Nessun effetto
2,7*10 ⁻⁵ Svd ⁻¹ (dose massima naturale)	Nessun effetto

*comprende gli effetti dovuti al radon che pesano per il 50% circa
 **dovuta soprattutto all'irraggiamento gamma da materiali da costruzione

La grandezza dosimetrica idonea ad interpretare in modo completo gli effetti del trasferimento di energia dalle radiazioni ionizzanti alla materia vivente è l'equivalente di dose [Sv] per mezzo della quale la dose assorbita viene ponderata con opportuni fattori correttivi per tenere conto della qualità della radiazione e delle condizioni di irradiazione.

La dose efficace [Sv] è definita come la somma ponderata delle dosi equivalenti ai vari organi e tessuti.

Nelle tabelle 2.2 e 2.3 vengono sintetizzati i valori dose efficace annua che può ricevere un lavoratore o una persona del pubblico coinvolta nelle attività sopra elencate, che manipola materiali considerati NORM. [IAEA, 2008]

Tab. 2.2 Dose efficace [mSv] per i lavoratori impiegati in specifiche attività [IAEA, 2008]

	Dose efficace annuale (mSv)		
	Min	Tipica	Max
Produzione di reticelle per lampade a gas contenenti torio	1		10
Manutenzione delle lampade a gas		0,2	
Stoccaggio di materiale per saldatura TIG		0,002	
Saldatura manuale TIG			0,15
Saldatura robotizzata TIG		trascurabile	
Lampade al torio		trascurabile	
Riciclaggio di elettrodi al torio			0,3
Stoccaggio di materiale zirconifero	0,25		0,28
Macinazione del materiale zirconifero		0,8	
Produzione della baddeleite (trattamento)	0,7		3,1

termico dello zirconio)			
Produzione della baddeleite, di sostanze chimiche di zirconio attraverso processi chimici dello zirconio	0,5		1
Produzione di ceramiche che contengono materiali zirconiferi	0,01		1
Produzione di refrattari contenenti materiale zirconifero	0,05		0,8
Uso dello zirconio in fonderia			0,5
Produzione di tubi catodici contenenti zirconio			0,4
Produzione di abrasivi contenenti zirconio			1
Stoccaggio ilmenite	0,03		0,08
Produzione di pigmenti di diossido di titanio			1
Separazione dei minerali pesanti dalla monazite	1		7
Estrazione chimica di terre rare dalla monazite	3		9
Produzione di fertilizzanti fosfatici	0,02		0,8
Produzione di etilene e di polietilene da gas naturale	0		1,6

Tab. 2.3 Dosi efficace [mSv] per le persone del pubblico per alcune attività [IAEA, 2008]

	Dose efficace annuale (mSv)		
	Min	Tipica	Max
Macinazione dei materiali zirconiferi	0,00001		0,32
Produzione di baddeleite (trattamento termico dello zirconio)		0,037	
Trattamento chimico dello zirconio		trascurabile	
Emissioni degli impianti di produzione ceramica (pro-capite)			0,0001
Uso degli smalti ceramici contenenti zirconio	0,009		0,113
Emissioni degli impianti di produzione dei refrattari			0,0001
Produzione di tubi catodici		trascurabile	
Produzione di pigmenti al diossido di titanio		trascurabile	
Trattamento di rocce fosfatiche	0,017		0,021
Smaltimento del materiale zirconifero utilizzato in fonderia	0,02		0,13
Smaltimento della polvere di zirconio fuso		0,0045	

2.2 Raccomandazioni internazionali in materia di protezione dalle radiazioni ionizzanti

Solo a partire dagli anni 70-80 sono apparse le prime raccomandazioni per la salvaguardia della salute dei lavoratori e delle persone del pubblico esposte a radiazioni ionizzanti di origine naturale.

Le ultime raccomandazioni di base in materia di principi generali di radioprotezione sono state emanate dall'ICRP (International Commission on Radiological Protection) in "1990 Recommendations of the International Commission on Radiological Protection" [ICRP, 1991]. Tali raccomandazioni vengono abitualmente considerate nella formulazione delle Direttive della Comunità Europea che possono così essere recepite da tutti gli Stati Membri, ivi inclusa l'Italia.

L'ICRP distingue innanzitutto tra pratiche in cui le attività umane possono aumentare l'esposizione globale alle radiazioni, ed interventi, in cui le attività umane possono diminuire l'esposizione complessiva. Il sistema di radioprotezione si basa su tre principi fondamentali: (ICRP 60, paragrafo 112):

- principio di giustificazione: afferma che ogni sorgente di esposizione deve essere giustificata in relazione ai benefici che da essa si attendono (analisi rischi-benefici).
- principio di ottimizzazione: afferma che il valore della dose di esposizione derivante dall'attività considerata deve essere limitato al più basso valore ragionevolmente raggiungibile (As Low As Reasonably Achievable = ALARA);
- principio del limite delle dosi individuali: afferma che le dosi di esposizione ad ogni individuo non debbono superare determinati limiti fissati da apposite normative. Tali limiti debbono ovviamente consentire il rispetto del primo e del secondo principio.

I campi di applicazione della radioprotezione sono distinti in:

- radioprotezione dei lavoratori, per quanto riguarda le esposizioni derivanti dall'attività lavorativa;
- radioprotezione del paziente, per quanto riguarda le esposizioni derivanti da esami diagnostici o trattamenti terapeutici;
- radioprotezione della popolazione generale, per quanto riguarda gli altri tipi di esposizioni che possono interessare la popolazione.

Secondo il paragrafo 135, l'esposizione alle radiazioni naturali dovrebbe essere trattata separatamente e non considerata come esposizione occupazionale; solo alcuni casi (paragrafo 136) devono invece essere regolamentati, come:

- le operazioni che sono state segnalate rilevanti per l'esposizione al radon;
- le operazioni di stoccaggio di materiali abitualmente non considerati radioattivi, ma che contengono tracce significative di radionuclidi naturali e che sono stati individuati dalla agenzia di controllo.

2.3 Normativa italiana

Il quadro generale normativo inerente le radiazioni ionizzanti, ed in particolare il loro impiego, la sicurezza, i rischi connessi, e tutti gli ulteriori aspetti legati alla loro presenza, è caratterizzato dall'emanazione di una notevole quantità di Leggi e Decreti in un continuo aggiornamento in linea con le evoluzioni della scienza e della tecnologia, oltre che della conoscenza.

In linea di principio si può affermare che la prima legge quadro risulta emanata nel 1962, Legge 31 dicembre n.1860 "Impiego pacifico dell'energia nucleare", la quale ha avuto il suo naturale sviluppo integrativo nel 1964 con la pubblicazione del D.P.R. 13 febbraio 1964 n.185 "Sicurezza degli impianti e protezione sanitaria dei lavoratori e delle popolazioni contro i pericoli delle radiazioni ionizzanti derivanti dall'impiego pacifico dell'energia nucleare". Successivamente sono stati emanati diverse decine di decreti applicativi inerenti gli aspetti puramente tecnici delle citate norme.

Fino ad arrivare al 1995, anno in cui viene pubblicato il Decreto Legislativo 230/95 che abroga le precedenti norme e rappresenta l'attuazione di diverse direttive EURATOM sviluppate nello stesso periodo "attuazione delle direttive Euratom 80/836, 84/467, 84/466, 89/618, 90/641 e 92/3 in materia di radiazioni ionizzanti".

Attualmente il riferimento normativo in materia di radiazioni ionizzanti è il Decreto Legislativo 241 del 26 Maggio 2000, in cui è recepita la direttiva Europea EURATOM 29/96 e che va a modificare sostanzialmente il precedente decreto.

2.3.1 Decreto Legislativo 241 del 26 Maggio 2000

La Direttiva Europea EURATOM 29/96 [Council Directive,1996] viene recepita in Italia dal Decreto Legislativo 241 del 26 maggio 2000: “Attuazione della direttiva 96/29/EURATOM in materia di protezione sanitaria della popolazione e dei lavoratori contro i rischi derivanti dalle radiazioni ionizzanti”.

Tale decreto va a modificare sostanzialmente il testo del precedente Decreto Legislativo n.230 del 1995, in materia di radiazioni ionizzanti (“Attuazione delle direttive Euratom n. 80/836, 84/467, 84/466, 89/618, 90/641 e 92/3 in materia di radiazioni ionizzanti”).

Le disposizioni contenute nel decreto si applicano:

- a) alla costruzione, all'esercizio ed alla disattivazione degli impianti nucleari;
- b) a tutte le pratiche che implicano un rischio dovuto a radiazioni ionizzanti provenienti da una sorgente artificiale o da una sorgente naturale nei casi in cui i radionuclidi naturali siano o siano stati trattati per le loro proprietà radioattive fissili o fertili e cioè:
 - 1) alla produzione, trattamento, manipolazione, detenzione, deposito, trasporto, importazione, esportazione, impiego, commercio, cessazione della detenzione, raccolta e smaltimento di materie radioattive;
 - 2) al funzionamento di macchine radiogene;
 - 3) alle lavorazioni minerarie secondo la specifica disciplina (capo IV);
- b-bis) alle attività lavorative diverse dalle pratiche di cui ai punti 1, 2 e 3 che implicano la presenza di sorgenti naturali di radiazioni, secondo la specifica disciplina (capo III-bis);
- b-ter) agli interventi in caso di emergenza radiologica o nucleare o in caso di esposizione prolungata dovuta agli effetti di un'emergenza oppure di una pratica o di un'attività lavorativa non più in atto, secondo la specifica disciplina (capo X).

I principi della radioprotezione (giustificazione della pratica, ottimizzazione della protezione, limitazione delle dosi individuali), vengono recepiti all'interno dell'art.2 (“principi concernenti le pratiche”) che ne stabilisce il rispetto, nella disciplina delle attività con rischio da radiazioni ionizzanti, nei termini seguenti:

1. nuovi tipi o nuove categorie di pratiche che comportano un'esposizione alle radiazioni ionizzanti debbono essere giustificati, anteriormente alla loro prima adozione o approvazione, dai loro vantaggi economici, sociali o di altro tipo rispetto al detrimento sanitario che ne può derivare.
2. i tipi o le categorie di pratiche esistenti sono sottoposti a verifica per quanto concerne gli aspetti di giustificazione ogniqualvolta emergano nuove ed importanti prove della loro efficacia e delle loro conseguenze.
3. qualsiasi pratica deve essere svolta in modo da mantenere l'esposizione al livello più basso ragionevolmente ottenibile, tenuto conto dei fattori economici e sociali.
4. la somma delle dosi derivanti da tutte le pratiche non deve superare i limiti di dose stabiliti per i lavoratori esposti, gli apprendisti, gli studenti e gli individui della popolazione.

Le attività specifiche, contenute art.10 bis comma 1 lettera a), b), c), d) e f), che riguardano le sorgenti di radiazione naturali, sono:

- a) attività lavorative durante le quali i lavoratori ed eventualmente persone del pubblico sono esposti a prodotti di decadimento del radon o del toron o a radiazioni gamma o ad ogni altra esposizione in particolari luoghi di lavoro quali tunnel, sottovie, catacombe, grotte e, comunque, in tutti i luoghi di lavoro sotterranei;
- b) attività lavorative durante le quali i lavoratori ed eventualmente persone del pubblico sono esposti a prodotti di decadimento del radon o del toron o a radiazioni gamma o a ogni altra esposizione in luoghi di lavoro diversi da quelli di cui alla lettera a) in zone ben individuate o con caratteristiche determinate;
- c) attività lavorative implicanti l'uso o lo stoccaggio di materiali abitualmente non considerati radioattivi ma che contengono radionuclidi naturali e provocano un aumento significativo dell'esposizione dei lavoratori ed eventualmente di persone del pubblico;
- d) attività lavorative che comportano la produzione di residui abitualmente non considerati radioattivi, ma che contengono radionuclidi naturali e provocano un aumento significativo dell'esposizione di persone del pubblico ed eventualmente dei lavoratori;
- e) attività lavorative in stabilimenti termali o attività estrattive non disciplinate dal capo IV;
- f) attività lavorative su aerei per quanto riguarda il personale navigante.

L'applicazione della norma si manifesta, come meglio specificato negli articoli di legge seguenti a quello citato, in obblighi a cui gli esercenti devono rispondere, attraverso valutazioni, misure e, se del caso, azioni correttive atte a ridurre a valori inferiori a quanto definito dalla stessa normativa, l'esposizione dei lavoratori e della popolazione interessata.

Le attività elencate nel punto c) e d) dell'articolo 10-bis sono esplicitate all'interno dell'allegato I-bis:

- a. industria che utilizza minerali fosfatici e depositi per il commercio all'ingrosso di fertilizzanti;
- b. lavorazione di minerali nella estrazione di stagno, ferro-niobio da pirocloro e alluminio da bauxite;
- c. lavorazione di sabbie zirconifere e produzione di materiali refrattari;
- d. lavorazione di terre rare;
- e. lavorazione ed impiego di composti del torio, per quanto concerne elettrodi per saldatura con torio, produzione di lenti o vetri ottici e reticelle per lampade a gas;
- f. produzione di pigmento al biossido di titanio;
- g. estrazione e raffinazione di petrolio ed estrazione di gas, per quanto concerne presenza e rimozione di fanghi e incrostazioni in tubazioni e contenitori.

In particolare, per tali attività gli obblighi dell'esercente possono essere sintetizzati come segue:

- l'esercente, entro ventiquattro mesi dall'inizio delle attività, effettua una valutazione preliminare sulla base di misurazioni effettuate secondo le indicazioni e le linee guida della Commissione di cui all'art. 10-septies;
- nel caso in cui le esposizioni valutate non superino il livello d'azione (allegato I bis) l'esercente non è tenuto a nessun altro obbligo eccettuata la ripetizione delle valutazioni con cadenza triennale o nel caso di variazioni significative del ciclo produttivo impiegate;

- nel caso in cui risulti superato il livello di azione l'esercente è tenuto ad effettuare l'analisi dei processi lavorativi ai fini della valutazione dell'esposizione alle radiazioni ionizzanti dei lavoratori, ed eventualmente di gruppi di riferimento della popolazione, sulla base della normativa vigente, delle norme di buona tecnica e, in particolare, degli orientamenti tecnici emanati in sede comunitaria;
- nel caso in cui risulti superato l'80 per cento del livello d'azione in un qualsiasi ambiente cui le valutazioni si riferiscano l'esercente è tenuto a ripetere con cadenza annuale le valutazioni secondo le indicazioni e le linee guida emanate dalla Commissione di cui all'art. 10-septies;
- per gli adempimenti previsti (art.10-ter, comma 3) l'esercente si avvale dell'esperto qualificato. L'esperto qualificato comunica, con relazione scritta, all'esercente: il risultato delle valutazioni effettuate, i livelli di esposizione dei lavoratori ed eventualmente dei gruppi di riferimento della popolazione, dovuti all'attività, le misure da adottare ai fini della sorveglianza delle esposizioni e le eventuali azioni correttive volte al controllo e, ove del caso, alla riduzione delle esposizioni medesime;
- in caso di superamento dei livelli di azione (art.10-quinquies), gli esercenti che esercitano le attività (di cui all'art.10-bis, comma a), b), c), d) ed e) inviano una comunicazione in cui viene indicato il tipo di attività lavorativa e la relazione (art 10-ter, comma 4 e 5) alle Agenzie regionali e delle province autonome competenti per territorio, agli organi del Servizio sanitario nazionale competenti per territorio e alla Direzione provinciale del lavoro;
- nel caso di superamento del livello di azione (art.10-quinquies) l'esercente, avvalendosi dell'esperto qualificato, pone in essere azioni di rimedio idonee a ridurre le grandezze misurate al di sotto del predetto livello, tenendo conto del principio di ottimizzazione e procede nuovamente alla misurazione al fine di verificare l'efficacia delle suddette azioni. Le operazioni sono completate entro tre anni dal rilascio della relazione (art.10-ter, comma 4) e sono effettuate con urgenza correlata al superamento del livello di azione. Ove, nonostante l'adozione di azioni di rimedio, le grandezze misurate risultino ancora superiori al livello prescritto, l'esercente adotta i provvedimenti previsti dal capo VIII (...) fintanto che ulteriori azioni di rimedio non riducano le grandezze misurate al di sotto del predetto livello di azione, tenendo conto del principio di ottimizzazione.

I livelli di azione per le attività lavorative, elencate nell'allegato I-bis di cui all'articolo 10 bis, comma 1, lettere c) e d) sono fissati in:

- per i luoghi di lavoro di cui all'articolo 10.bis, comma 1, lettere c), d) ed e) il livello di azione per i lavoratori è fissato in termini di 1 mSv anno^{-1} di dose efficace. In questo livello di azione non si tiene conto dell'eventuale esposizione a radon derivante dalle caratteristiche geofisiche e costruttive dell'ambiente su cui viene svolta l'attività lavorativa, per la quale esposizione si applica il livello di azione di cui alla lettera a), fatta eccezione per gli stabilimenti termali,
- per i luoghi di lavoro di cui all'articolo 10.bis, comma 1, lettere c) e d), il livello di azione per le persone del pubblico è fissato (...) in $0,3 \text{ mSv anno}^{-1}$ di dose efficace.

Riassumendo quanto detto sopra, per le attività di lavorazione esplicitate all'interno dell'allegato I-bis occorre rispettare i livelli di azione evidenziati nell'allegato stesso e mettere in atto le eventuali azioni correttive (tabella 2.4) in caso di superamento.

Tab. 2.4 Livelli d'azione che devono essere rispettati per una industria ceramica

Valore di E stimato	Cosa fare
$< 0.8 \text{ mSv anno}^{-1}$	Ripetere le valutazioni dopo 3 anni o dopo variazioni del processo produttivo
$0.8 \text{ mSv anno}^{-1} \leq E < 1 \text{ mSv anno}^{-1}$	Ripetere le valutazioni annualmente
$E \geq 1 \text{ mSv anno}^{-1}$	L' esercente adotta, entro 3 anni, misure volte a ridurre le dosi dei lavoratori

2.4 Materiali da costruzione

Al momento, non esiste una normativa specifica che regola il settore dei materiali da costruzione, in termini di concentrazione di attività ed eventuale esposizione.

Sia in ambito internazionale che europeo, il dibattito su come considerare i materiali da costruzione è ancora aperto. Attualmente sono disponibili delle "raccomandazioni" [IAEA, 1996; IAEA, 2003; IAEA, 2004; RP112, 1999; Nordic Country, 2000] che suggeriscono le modalità per discriminare un prodotto "pericoloso" dal punto di vista del suo contenuto di radioattività.

La pubblicazione della IAEA "Safety Standards Series No. RS-G-1.7 on Application of the Concepts of Exclusion, Exemption and Clearance" [IAEA, 2004], è il primo documento che stabilisce un livello di radioattività per i materiali, al di sotto del quale non occorre una regolamentazione.

Innanzitutto viene sottolineato che "*..it is usually unnecessary to regulate...*" i materiali che contengono radionuclidi naturali in concentrazioni inferiori a 1 Bqg^{-1} nelle serie radioattive dell'uranio e del torio e di 10 Bqg^{-1} per la serie del potassio.

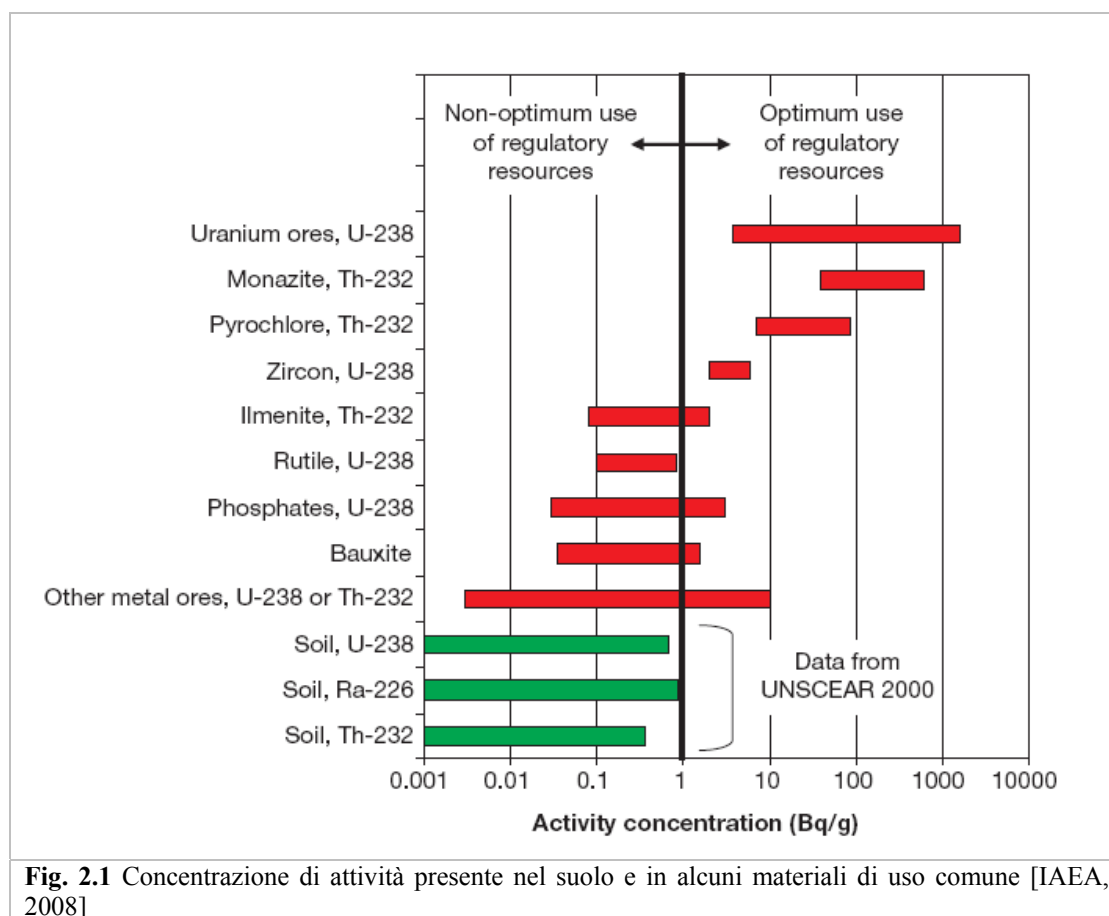
Nello stesso documento, viene aggiunto anche che "*... there are some situations (such as the use of some building materials containing natural radionuclides) for which exposures from materials due to radionuclides with activity concentrations below [these values] would necessitate consideration by the regulatory body for some types of regulatory control*".

Si dice inoltre (sezione 8.1.2) che i valori menzionati sopra devono essere usati:

- a. *In the definition of the scope of national regulations;*
- b. *To define radioactive material for the purpose of such regulations;*
- c. *To determine whether material within a practice can be released from regulatory control.*

L'introduzione di questi "valori limite" fa sì che molte attività, come la costruzione degli edifici o l'uso di terreni, possano diventare oggetto di regolamentazione.

La metodologia seguita per individuare tali valori è stata quella di considerare la distribuzione di concentrazione dei radionuclidi di origine naturale nel suolo, come riportato dall'Unsear, 2000. La concentrazione di attività dei radionuclidi appartenenti alle catene dell'uranio e del torio presenti nel suolo è rappresentata in figura 2.1, insieme ai dati di concentrazione di attività di materiali caratterizzati da valori più elevati che vengono normalmente commercializzati ed utilizzati.



Anche nel contesto europeo, i materiali da costruzione non vengono esplicitamente regolamentati, ma vengono suggeriti dei criteri per garantire il rispetto delle dosi ammissibili [RP112, 1999]. La direttiva EURATOM, che definisce il quadro per la protezione della salute dei lavoratori e delle persone del pubblico dai rischi derivanti dall'esposizione a radiazioni ionizzanti nelle attività lavorative, non contiene riferimenti diretti ai materiali da costruzione. All'interno del Titolo VII che riguarda le attività lavorative in cui la presenza di radiazioni naturali può portare ad un aumento significativo dell'esposizione dei lavoratori o del pubblico, viene sottolineato che sono i singoli Stati membri ad individuare le attività che possono essere motivo di preoccupazione e la loro regolamentazione.

La raccomandazione RP112 propone, per rispettare i valori di dose massima ammissibile per gli individui, un criterio che mette in rapporto le concentrazioni di radionuclidi nei materiali con la dose esterna (detto indice gamma):

$$I_{\gamma} = \frac{C_{Ra}}{300} + \frac{C_{Th}}{200} + \frac{C_K}{3000} \quad \text{Eq. 2.1}$$

dove C_{Ra} , C_{Th} , C_K sono le concentrazioni di attività (in Bqkg^{-1}) nel materiale da costruzione in esame e i denominatori sono coefficienti numerici espressi in Bq kg^{-1} .

Nella raccomandazione RP112 vengono fissati i diversi valori limite dell'indice I_{γ} , cui corrispondono incrementi di dose gamma efficace agli individui di $0,3 \text{ mSv anno}^{-1}$ e 1 mSv

anno⁻¹, in funzione del limite di dose che si vuol rispettare e del tipo di impiego che viene fatto del materiale edilizio, ossia come materiale strutturale o di rivestimento. La tabella seguente mostra i limiti suggeriti dalla Commissione Europea. Nel caso dei materiali da rivestimento, quando l'indice I risulta inferiore a 2 i materiali possono essere considerati esenti da qualsiasi restrizione, quando, invece, l'indice I risulta superiore a 6, si suggerisce di non utilizzarlo se non in casi eccezionali in cui viene impiegato a livello locale.

Tab. 2.5 Limiti suggeriti dalla Commissione Europea per l'utilizzo dei materiali da costruzione [RP 112, 1999]

criterio di dose	0,3 mSv anno ⁻¹	1 mSv anno ⁻¹
Materiale strutturale	$I \leq 0,5$	$I \leq 1$
Materiale di rivestimento	$I \leq 2$	$I \leq 6$

Le Autorità preposte alla radioprotezione dei Paesi Danimarca, Finlandia, Islanda, Norvegia e Svezia [Nordic Country, 2000] hanno proposto inoltre un indice che mette in rapporto le concentrazioni di ²²⁶Ra nei materiali con la dose di esposizione interna. L'indice è calcolato come segue:

$$I_{\alpha} = \frac{C_{Ra}}{200 \text{ Bq kg}^{-1}} \tag{Eq. 2.2}$$

dove C_{Ra} rappresenta la concentrazione di ²²⁶Ra [Bqkg⁻¹].

Se la concentrazione di attività del ²²⁶Ra nel materiale è superiore ai 200 Bqkg⁻¹ è possibile che la concentrazione di gas radon indoor superi i 200 Bqm⁻³ (concentrazione dovuta ai fenomeni di esalazione di gas radon dal materiale).

La Repubblica della Cina nel documento "Limit of radionuclides in building materials" [GB 6566, 2001] ha adottato criteri simili per mettere in correlazione le concentrazioni dei radionuclidi nei materiali con la dose; ne risultano due indici I_{γ} e I_{Ra} per i quali vengono definiti dei limiti che non debbono essere superati. Gli indici sono calcolati come segue:

$$I_{\gamma} = \frac{C_{Ra}}{370} + \frac{C_{Th}}{260} + \frac{C_K}{4200} \tag{Eq. 2.3}$$

dove C_{Ra} la concentrazione del ²²⁶Ra, C_{Th} la concentrazione del ²³²Th- e C_K è la concentrazione del ⁴⁰K, tutti in Bqkg⁻¹;

$$I_{Ra} = \frac{C_{Ra}}{200} \tag{Eq. 2.4}$$

dove I_{Ra} rappresenta la concentrazione di ²²⁶Ra (in Bqkg⁻¹).

La normativa della Repubblica della Cina in base ai valori degli indici I_{γ} e I_{Ra} nel documento "Implementation rules for compulsory certification of decorative products and fitment products" [Ref.No.CNCA-12C-050, 2004] opera la seguente classificazione dei materiali da costruzione (tabella 2.6):

Tab. 2.6 Indici introdotti dalla normativa cinese sui prodotti ceramici finiti [Ref.No.CNCA-12C-050, 2004]

	Classe A	Classe B
Internal exposure index (I_{Ra})	≤ 1.0	≤ 1.3
External exposure index (I_γ)	≤ 1.3	≤ 1.9

2.4.1 Origine degli indici di attività

In letteratura sono numerosi gli autori che presentano le modalità di calcolo degli indici gamma, per stimare la dose esterna che può derivare dall'utilizzo di particolari materiali da costruzione [Krisiuk et al., 1971; Strandén, 1976; Krieger, 1981; Swedjemark, 1986; Bruzzi et al., 1992, Stoulos et al., 2003].

In generale, l'indice viene calcolato secondo la (Eq.2.5):

$$I_\gamma = \sum_x \frac{\sum_{i=1}^n w_{mi} C_{xi}}{A_x} \leq 1 \quad \text{Eq. 2.5}$$

dove

x rappresenta il radionuclide d'interesse;

n numero dei diversi tipi di materiale utilizzati nella stanza;

C_{xi} , concentrazione di attività presente in ciascun tipo di materiale [Bqkg^{-1}];

w_{mi} quantità percentuale di ciascun tipo di materiale utilizzato;

A_x concentrazione di attività di ciascun radionuclide d'interesse che mi porta ad avere una dose efficace di 1 mSv, [Bqkg^{-1}].

I radionuclidi di interesse che contribuiscono alla dose efficace esterna da radiazione gamma sono il ^{226}Ra , il ^{232}Th e ^{40}K . Per la determinazione del valore di A_x , vengono utilizzate delle metodologie che considerano come limite per l'incremento di dose dovuta alla radiazione gamma di 1 mSv. Per questa ragione, si trovano in letteratura diversi valori per l'indice gamma, in quanto i calcoli dipendono dal modello considerato per la stanza. In genere si considerano 3 tipologie [Krisiuk et al, 1971; Strandén, 1979 e Koblinger, 1984]:

- stanza rettangolare di dimensione 4mx5mx2,8m con struttura in cemento di spessore 20 cm e densità di 2320 kgm^{-3} ;
- stanza sferica di raggio 2,7 m, con spessore di 0,223 m e densità di 1890 kgm^{-3} ;
- stanza con pareti di spessore infinito;

Per esempio utilizzando il modello della stanza rettangolare, considerando un fattore di esposizione di 0,75, un fattore di correzione di 0,7 per la presenza di finestre e i fattori di conversione da dose assorbita a dose efficace di 2,91, 3,55 e $0,27 \mu\text{Svy}^{-1}$ per Bqkg^{-1} per il ^{226}Ra , il ^{232}Th e il ^{40}K [UNSCEAR 93], i valori di concentrazione di attività A_x calcolati sono 3759, 344 e 282 Bqkg^{-1} per il ^{40}K , il ^{226}Ra e il ^{232}Th rispettivamente.

2.5 Limiti di esposizione al gas radon

In Italia non esiste ancora una normativa per quanto riguarda il limite massimo di concentrazione di radon all'interno delle abitazioni private: occorre fare riferimento ai valori raccomandati dalla Comunità Europea di 200 Bqm^{-3} per le nuove abitazioni e 400 Bqm^{-3} per quelle già esistenti (Commissione Europea, con la Raccomandazione 143/Euratom del 1990). Gli Stati Uniti, l'Inghilterra e la Germania hanno adottato un solo valore limite sia per le case esistenti che per le nuove costruzioni: 150 Bqm^{-3} gli Stati Uniti; 200 Bqm^{-3} l'Inghilterra; 250 Bqm^{-3} la Germania.

L'esposizione negli ambienti di lavoro è regolamentata dal Decreto Legislativo n. 241 del 2000: esso introduce la valutazione e il controllo della esposizione al radon nei luoghi di lavoro (scuole incluse).

Nel decreto sono individuate, in una prima fase, alcune tipologie di luoghi di lavoro (art.10-bis comma 1 lettere a) e b)): catacombe, tunnel, sottovie e tutti i luoghi di lavoro sotterranei per i quali i datori di lavoro hanno l'obbligo di effettuare misure e valutazioni

Il decreto fissa anche un livello di riferimento di 500 Bqm^{-3} , oltre il quale il datore di lavoro deve intervenire con più approfondite valutazioni ed eventualmente con azioni di bonifica.

CAPITOLO 3

MATERIALI ZIRCONIFERI E LORO IMPIEGO NELL'INDUSTRIA CERAMICA

3.1 Zirconio

Lo zirconio è l'elemento chimico di numero atomico 40; il suo simbolo è Zr. È un metallo di transizione bianco-grigio, duro, il cui aspetto ricorda quello del titanio. I suoi isotopi naturali sono quelli elencati in tabella 3.1.

E' il nono metallo più abbondante sulla crosta terrestre con una concentrazione stimata pari a 220 ppm; la stessa concentrazione del bario (250 ppm) e del cromo (200 ppm) [Kirk-Othmer Encyclopedia, 2009].

Lo zirconio non si trova in natura allo stato elementare, ma principalmente sotto forma di minerali che possono essere ricondotti a 5 principali gruppi:

- ortosilicati di zirconio: esempio lo zircone ($ZrSiO_4$);
- ossidi di zirconio: esempio la baddeleite (ZrO_2);
- silicati di zirconio con sodio, calcio, ferro: esempio eudialite, eucolite, gittinsite;
- carbonati di zirconio con sodio, calcio: esempio weloganite;
- zirconolite.

L'uso principale dello zirconio è sotto forma di zircone e baddeleite. I materiali zirconiferi principalmente commercializzati provengono dall'Australia, dal Sud-Africa e dagli Stati Uniti.

A causa della sua bassa sezione di cattura per neutroni termici, delle sue ottime caratteristiche meccaniche, della resistenza alla corrosione nei riguardi dell'acqua e delle soluzioni acquose, lo zirconio è il migliore materiale metallico per il ricoprimento di elementi di combustibile nei reattori nucleari; resiste fino a 600 °C anche al sodio metallico fuso.

Tab. 3.1 Isotopi dello zirconio presenti in natura [Kirk-Othmer Encyclopedia, 2009]

Isotopo	%
^{90}Zr	51,45
^{91}Zr	11,32
^{92}Zr	17,19
^{94}Zr	17,28
^{96}Zr	2,76

3.2 Zircone o silicato di zirconio

3.2.1 Origine

Lo zircone, $ZrSiO_4$, è un componente comune quale minerale accessorio nelle rocce ignee ricche in silice come i graniti e le sieniti; nelle pegmatiti, nelle rocce metamorfiche ed in depositi alluvionali. I suoi cristalli sono ben identificabili per il loro abito prismatico, bipiramidato; in genere però sono molto piccoli ed omogeneamente distribuiti all'interno della roccia (figura 3.1). In questa forma, lo zircone raramente raggiunge una concentrazione in peso pari a 1% ed è economicamente impossibile estrarlo.

Si preferisce infatti prelevare il materiale zirconifero dai depositi sabbiosi che si sono venuti a creare in alcune zone nei pressi di fiumi o mari attraverso l'azione erosiva degli agenti atmosferici delle rocce contenenti zircone. La sua naturale tendenza di separarsi dalla roccia per l'alta densità che lo contraddistingue (lo zircone è uno dei cosiddetti minerali pesanti come il l'ilmeneite, il rutile e il leucossene) lo rende infatti disponibile al trasporto [IAEA, 2007].

Grandi depositi sabbiosi di minerali pesanti si trovano in Florida, in Australia, in Sud-Africa, in India, in Russia e in Kazakistan; depositi più piccoli e con bassa attività estrattiva si trovano in Sierra Leone, in Sri Lanka, in Madagascar, in Brasile, in Ucraina e in Vietnam. Attualmente non esistono depositi minerari esclusivamente a base di minerali zirconiferi; lo zirconio si ricava principalmente come sottoprodotto dell'industria estrattiva di minerali del titanio.

In tabella 3.2 sono riportati i Paesi che hanno i più grandi depositi di sabbia zirconifera in termini di milioni di tonnellate; in tabella 3.3 si riportano invece i principali Paesi che producono e commercializzano i materiali zirconiferi.

Al momento la produzione globale raggiunge gli 1,1 milioni di tonnellate all'anno, con prevalenza in Australia e Sud-Africa [TZ Minerals International, 2003; Selby, 2008].



Fig. 3.1 Zircone

Tab. 3.2 Depositi di silicato di zirconio nel Mondo [TZ Minerals International, 2003; Selby, 2008]

	Giacimenti (milioni di tonnellate) (2005)
Sud-Africa	11
Australia	20
Ucraina	5
Stati Uniti	6

India	3
Mozambico	6
Madagascar	3
Resto del mondo	-
Totale	54

Tab. 3.3 Produzione di silicato di zirconio nel mondo [TZ Minerals International, 2003; Selby, 2008]

	Produzione (kt)	
	2002	2005
Australia	438	437
Sud-Africa	420	398
USA	70	164
Ucraina	35	32
India	18	23
Brasile	18	26
Cina	-	35
Resto del mondo	134	70
Totale	1132	1185

3.2.2 Composizione

Dal 1960, lo zircone è passato dall'essere uno scarto dell'industria estrattiva ad un importante co-prodotto del processo di estrazione dei minerali pesanti del titanio come l'ilmenite (FeTiO_3) e il rutilo (TiO_2).

Il primo trattamento a cui vengono sottoposte le sabbie con un contenuto di minerali pesanti pari al 1-10% è quello di separazione gravitazionale, al fine di ottenere un prodotto concentrato al 95%. A questo punto lo zircone, la monazite, il rutilo e l'ilmenite vengono raccolti attraverso processi di separazione magnetica ed elettrostatica.

Il prodotto finale può essere caratterizzato da un buon grado di purezza (alta qualità) oppure presentare scorie di diversa natura. A seconda dell'applicazione, che può essere nell'industria refrattaria, degli abrasivi, della ceramica e del vetro è possibile scegliere tra diversi materiali zirconiferi.

Alcune composizioni tipiche di prodotti commerciali sono rappresentate in tabella 3.4 [Kirk-Othmer Encyclopedia, 2009].

Tab. 3.4 Composizione di diversi tipi di sabbia zirconifera [Kirk-Othmer Encyclopedia, 2009].

	Sri Lanka	India	Nigeria	Sud-Africa	Sati Uniti Florida	Australia Est	Australia Ovest
$(\text{Zr}+\text{Hf})\text{O}_2$	64,9	64,4	58,2	65,0	65,3	65,7	64,6
Fe_2O_3	0,16	0,23	0,90	0,18	0,07	0,06	0,28
Al_2O_3	0,20	0,60	0,65	0,15	0,17	0,14	0,25
TiO_2	0,71	0,16	0,05	0,08	0,10	0,17	0,32
P_2O_5	0,18	0,13	0,39	0,13	0,05	0,07	0,08
U_3O_8	0,03	0,04	0,11	0,03	0,03	0,03	0,03
Nb_2O_5	<0,01	<0,01	2,0	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Hf/Hf+Zr	2,2	2,3	6,8	2,3	2,2	2,2	2,2
Granulometria μm							
>149	0,1	41,8	97,2	5,6	0,4	83,8	20,2
<74-149	40,7	48,6	2,7	92,7	91,7	14,2	77,9
<74	59,2	9,6	0,1	1,7	7,9	2,0	1,9

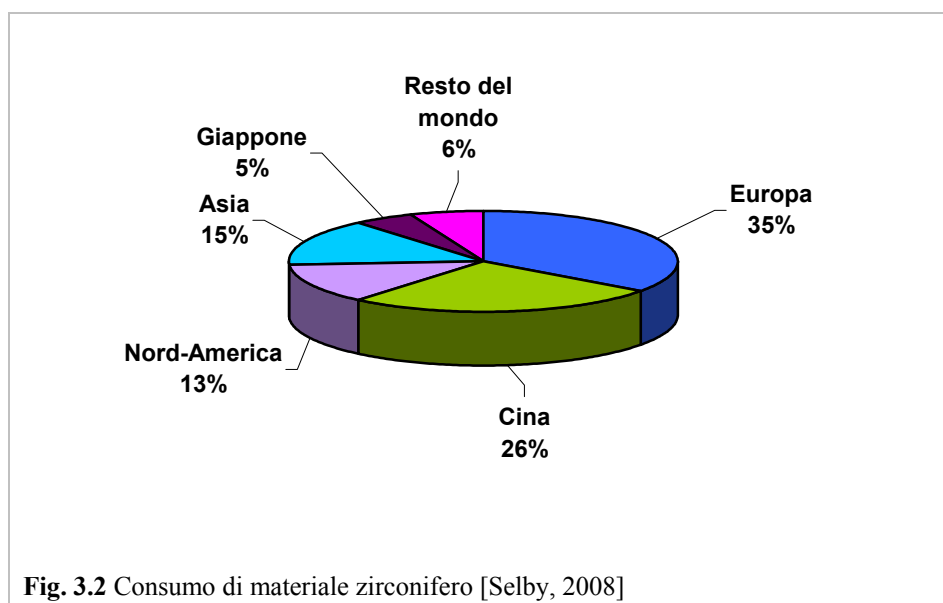
3.2.3 Proprietà fisico-chimiche

La densità tipica dello zirconio è di 4690 kgm^{-3} (range $4200\text{-}4800 \text{ kgm}^{-3}$). La sua reattività chimica è estremamente bassa, il suo punto di fusione è superiore ai 2000°C , il suo indice di rifrazione è molto alto (1,80-1,98) e la sua durezza è di 7-7,5 (scala Mohs) (più duro del quarzo 7 e meno del diamante 10).

In genere lo zirconio viene commercializzato sotto forma di sabbia zirconifera (diametro medio delle particelle $100\text{-}200 \mu\text{m}$), ma alcune applicazioni richiedono granulometrie più fini ottenute tramite macinazione (farine di zirconio o silicato di zirconio micronizzato) [IAEA, 2007].

3.2.4 Usi commerciali

Il consumo relativo di materiale zirconifero in differenti nazioni è rappresentato in figura 3.2 così come le principali destinazioni d'uso sono mostrate in figura 3.3.



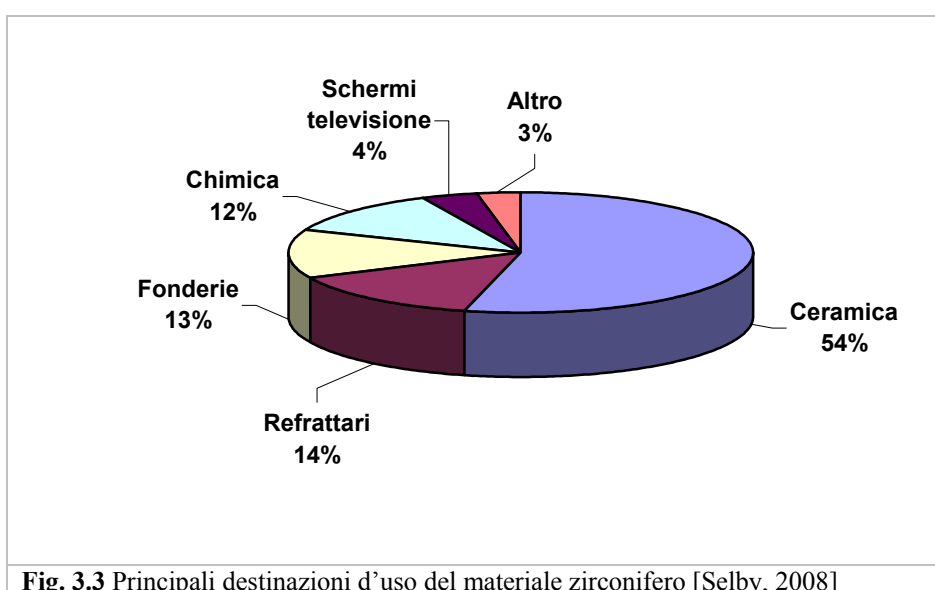
Nell'industria ceramica, la sabbia zirconifera (in forma di farina di zirconio) viene ampiamente utilizzata per l'effetto opacizzante che conferisce in virtù del suo elevato indice di rifrazione nella preparazione degli smalti e nella produzione del gres porcellanato. L'aggiunta di materiale zirconifero nell'impasto ceramico apporta anche una notevole stabilità termica.

Le buone proprietà refrattarie del materiale, la stabilità chimica e il basso coefficiente di dilatazione, fanno sì che la sabbia zirconifera venga ampiamente utilizzata anche nelle fonderie. In particolare la farina di zirconio è impiegata per la preparazione degli stampi nel caso di metalli a elevata temperatura di fusione (acciaio, ghisa, bronzo, ma anche alluminio).

Nell'industria di produzione di materiali refrattari la sabbia zirconifera viene impiegata da sola o in combinazione di altri minerali come per esempio i composti di allumina e mullite: l'allumina offre elevata durezza, buona resistenza meccanica e rigidità anche a temperature elevate, eccellente inerzia chimica e stabilità termodinamica [Dörre, 1984; Munro, 1997] la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) ha limitata espansione termica e stabilità meccanica, che conferiscono resistenza al creep e agli shock termici [Aksay, 1991; Torrecillas, 1997].

Circa il 50 % del materiale zirconifero impiegato per scopi refrattari è utilizzato nell'industria di produzione del vetro, in particolare per le operazioni di fusione.

Il consumo di materiale zirconifero per la costruzione dei tubi a raggi catodici e per gli schermi dei moderni televisori al plasma è passato da 70000 tonnellate (anno di riferimento 1997) a 100000 tonnellate previste per il 2010 [IAEA, 2007].



3.3 Baddeleite

3.3.1 Origini

La baddeleite, ossido di zirconio, è un minerale presente in natura all'interno di rocce ignee. Depositi di tale materiale si trovano in Brasile, in Russia e in Sud-Africa. Gli ossidi di zirconio si ottengono come sottoprodotto dell'industria estrattiva del rame (specialmente in Sud-Africa dove si commercializzano prodotti al 96-99,5 %) e dei minerali di ferro (in Russia).

3.3.2 Proprietà

La baddeleite è caratterizzata da una elevata durezza, da un'alta resistenza alla frattura, da una eccellente resistenza all'usura e agli attacchi chimici. Inoltre è considerata un materiale refrattario per applicazioni fino a 2500 °C perché caratterizzata da una bassa conducibilità termica ed un alto coefficiente di espansione termica.

L'ossido di zirconio esibisce tre strutture cristalline ben definite: monoclina, tetragonale, cubica (figura 3.4). Il reticolo monoclinico, con una densità relativa di $5,7 \text{ gm}^{-3}$, è stabile sino alla temperatura di 1010 °C, oltre la quale il cristallo si converte nel reticolo tetragonale

raggiungendo una densità relativa di $6,1 \text{ gcm}^{-3}$ con un aumento di volume del 7%. Il materiale ritorna alla struttura monoclina quando la temperatura scende nuovamente sotto i $1010 \text{ }^\circ\text{C}$.

L'ossido di zirconio puro viene definito non stabilizzato proprio a causa dei cambiamenti di fase a cui è soggetto al variare della temperatura.[Harben, 1999].

Per renderlo stabilizzato si possono aggiungere ossidi di magnesio, calcio o ittrio durante la fase monoclina: generalmente l'aggiunta di 16 mol% (8% in peso) di CaO, 16 mol% (6% in peso) di MgO o 8 mol% (14% in peso) di Y_2O_3 lo rendono completamente stabilizzato. Se l'aggiunta di tali sostanze avviene in concentrazioni più basse di quelle richieste per completare la stabilizzazione della fase cubica, si viene a creare un materiale noto come ossido di zirconio parzialmente stabilizzato (PZS).

La struttura che esibisce il PZS è data dalla combinazione delle tre fasi (cubica, tetragonale e monoclina) per temperature inferiori ai $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (con la predominanza della fase tetragonale sulle altre); rimane solo la fase tetragonale per temperature superiori ai $1000 \text{ }^\circ\text{C}$.

Per tale ragione l'ossido di zirconio parzialmente stabilizzato è detto anche TZP "tetragonal zirconia polycrystal": la composizione tipica del TZP comprende un minimo di MgO - 8% mol (3% in peso), CaO - 8% mol (4% in peso), Y_2O_3 - 3-4% mol (5-7% in peso).

La fase con reticolo cubico ha una conducibilità termica molto bassa, e viene spesso utilizzata come rivestimento di barriere termiche; come materiale refrattario, nell'isolamento, in abrasivi, in smalti ceramici. L'ossido di zirconio stabilizzato è utilizzato nelle membrane dei sensori di ossigeno e nelle pile a combustibile perché permette agli ioni dell'ossigeno di muoversi liberamente attraverso la struttura del cristallo alle temperature elevate. Questa alta conducibilità ionica (e una conducibilità elettronica bassa) rende l'ossido di zirconio uno degli elettroceramici più utili.

Un esempio di composizione di ossido di zirconio utilizzata per applicazioni ceramiche, dove è richiesto un grado di purezza al 99% di ZrO_2 , è rappresentata in tabella 3.5:

Tab. 3.5 Composizione di baddeleite utilizzata nell'industria ceramica [Harben, 1999]

ZrO_2	99%
SiO_2	0,05%
TiO_2	0,15%
Fe_2O_3	0,01%
SO_3	0,02%

A seconda delle applicazioni, l'ossido di zirconio si può presentare come [Skidmore, 1998]:

- non stabilizzato allo stato puro in forma di polvere;
- stabilizzato in polvere con polimeri;
- colorato in polvere;
- granulato.

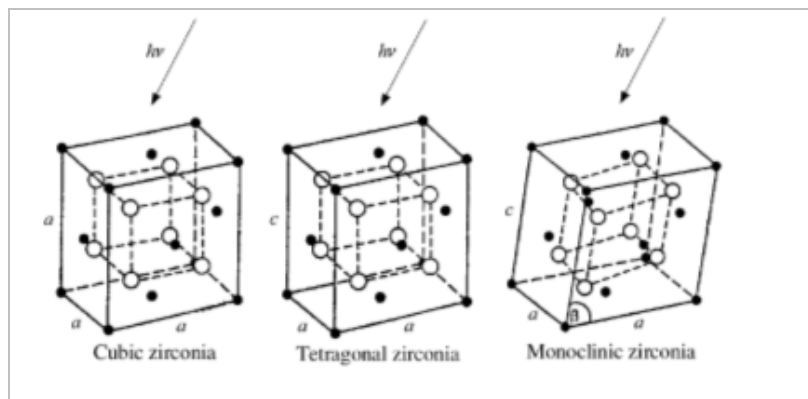


Fig. 3.4 Fasi del reticolo cristallino della zirconia

3.3.3 Usi commerciali

Il consumo mondiale di ossido di zirconio è pari a 40000 tonnellate. Le principali destinazioni d'uso commerciali sono rappresentate in figura 3.5 [IAEA, 2007].

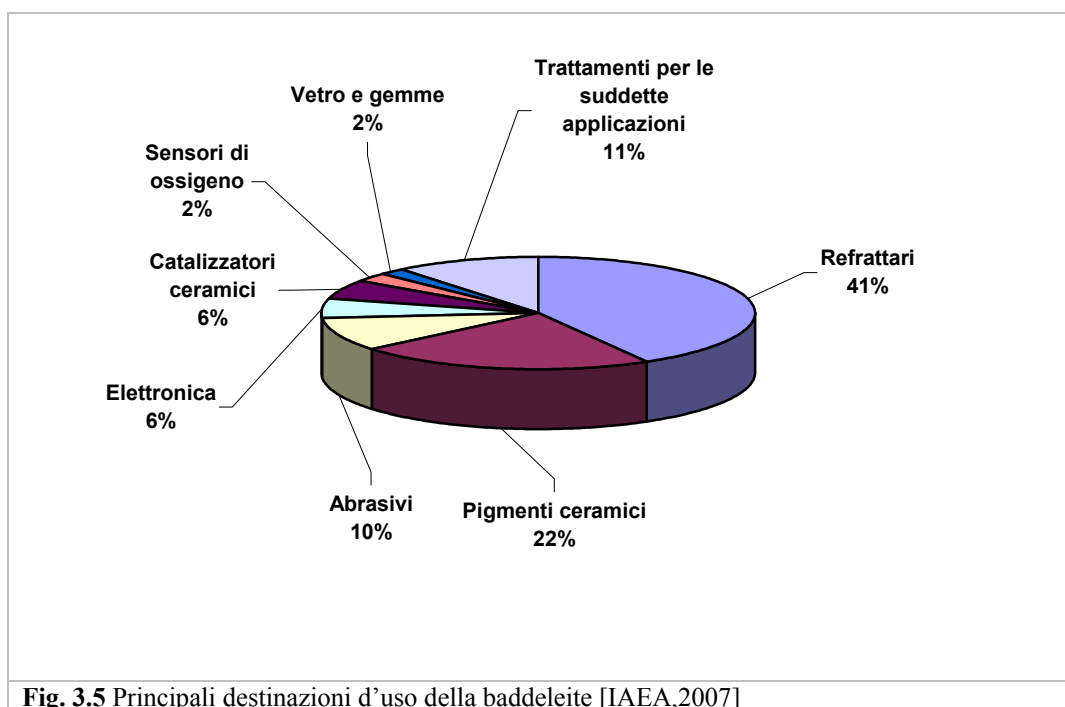


Fig. 3.5 Principali destinazioni d'uso della baddeleite [IAEA,2007]

Il principale utilizzo degli ossidi di zirconio è l'industria di produzione di materiale refrattario: tradizionalmente veniva impiegata come materia prima la baddeleite, attualmente si utilizza l'ossido di zirconio ottenuto dalla fusione dello zirconio.

L'ossido di zirconio ha proprietà refrattarie simili a quelle dello zirconio, il suo punto di fusione è più alto e questo lo rende adatto per le applicazioni industriali in cui sono richieste prestazioni termiche elevate.

Per molte applicazioni viene utilizzato l'ossido di zirconio parzialmente stabilizzato (PZS). Per esempio la composizione tipica di un PZS, impiegato per applicazioni ingegneristiche in cui è richiesta una buona inerzia chimica del materiale, ottime proprietà termiche e meccaniche, è data da: 92,3% ZrO_2 , 0,15% SiO_2 , 0,15% TiO_2 , 0,02% Fe_2O_3 e 5,3% Y_2O_3 [Harben, 1999].

3.4 Aspetti radiologici del materiale zirconifero

La radioattività dei materiali zirconiferi deriva dalla presenza di atomi di uranio e di torio nella struttura cristallina dello zirconio. Come detto in precedenza, lo zirconio si forma per raffreddamento di rocce fuse, durante tale fase gli atomi di uranio e di torio rimangono intrappolati nella struttura cristallina e vanno a sostituire alcuni atomi di zirconio.

La natura del cristallo di zircone è tale che la rimozione (estrazione) dell'uranio e del torio risulta molto difficile: test condotti su vari campioni di sabbie zirconifere (inclusi campioni macinati) hanno dimostrato che solo un attacco acido molto aggressivo permette l'estrazione di modeste quantità di tali sostanze [Walklate].

In tabella 3.6 sono riportati i valori di concentrazione di attività ($Bqkg^{-1}$) di alcuni materiali zirconiferi reperiti in letteratura.

Tab. 3.6 Attività ($Bqkg^{-1}$) di alcuni materiali zirconiferi. Dati di letteratura.

	Attività $Bqkg^{-1}$			Bibliografia
	^{238}U	^{232}Th	^{40}K	
Australia	2800-3400	700-800	70	[National group for studying radiological implications in the use of zircon sand, 1985]
	2300	300		[Beretka and Mathew, 1985]
	3600-4300	600-700		[Johnston, 1991]
	2100	900		[Bruzzi et al., 1991]
	2300	900		[Bruzzi et al., 1991]
	1900-3700	600-1000		[Koperski, 1993]
	3400	560		[De Beer, 1994]
	2100-2300	600-700		[Kilpatrick and Cody, 1994]
	2500-3100	700-900		[Kilpatrick and Cody, 1994]
	3000-4500			[Morawska and Jeffries, 1994]
	5800	1900	700	[Wen et al., 1995]
	3500-3900	600		[Timmermans and Van Der Steen, 1996]
	3300-3900	700-800	50-60	[Bruzzi et al., 2000]
	2500-3000	700-800		[O'Brien et al., 2001]
	3000-3900	500-700		[Gäfvert and Holm, 2002]
1000-4000	600-1200		[Cooper, 2003]	
4000-	1000		[Australian Government, 2004]	
Cina	14400	8000	2200	[Wen et al., 1995]
	14700	8200	2300	[Wen, 1997]
India	6300			[IAEA, 1998]
	2200	540		[Haridasan et al., 2006]
	2000	640		
	3400	510		
	2300	380		
1600	670			
Malesia	18000	33000		[Hu et al., 1984]
	16000-21000	2000-88000		[Hamzah, 1984]

	15000-17000	42000-45000		[Hu and Kandaiya, 1985]
	25000-50000	41000-57000		[Ghazali, 1987]
	16000-18000	40000		[Timmermans and Van Der Steen, 1996]
	62000	10000		[Hewson, 1996]
	13000	2200		[IAEA, 1998]
Sud Africa	5200-7800	900-1100		[National Institute For Public Health And The Environment, 1990]
	3800-4100	500-600		[Faanhof, 1993]
	4100	610		[De Beer, 1994]
	2800-3200	800		[]
	3400-3700	700-1000		[Liebenberg, 1999]
	3500-4300	500-600		[Material Safety Data Sheet, 1999]
	3800-3900	540-600		[Van Der Westhuizen And De Beer, 2001]
	3100-3300	500-600		[Dunderdale, 2002]
America	2500-3100	400-600		[]
	1900-4000	100-400		[Armstrong et al., 1998]
	3000-3700			[Boothe et al., 1980]
	3000	700		[Biasini et al., 1983]
		800		[Dixon, 1984]
	3900	700		[Wallace and Leach, 1987]
	2500-3600	600-900		[Testa et al., 1988]
	3600-4800	500		[Scholten, 1991]
	1000-5000	500-1000		[National Radiological Protection Board, 1993]
	2500-4000	600-700		[Reichelt and Lehmann, 1993]
		700		[Reichelt, 1993]
	4000	600		[Scholten at al., 1993]
	2500	600-700		[Reichelt and Lehmann, 1993]
	2100-2300	900		[Bruzzi et al., 1993]
	5000	500		[Reichelt et al., 1994]
	4000-5000	500		[Scholten, 1994]
	3600-4800	600		[Leenhouts et al., 1996]
	1900-3700	400-1000		[Hewson, 1996]
	3100	3300	<50	[Bruzzi et al., 1997]
	2600-3200	600		[IAEA, 1998]
	1800-9600	400-5200		[Aral et al., 1997]
	1300-10000	300-2000		[Smith and Shaw, 1998]
	3000	600		[Vandenhove, 1999]
	1900-3100	600-1000		[Nuclear Regulatory Commision, 1999]
	3900	1100		[Strydom and Selby, 1999]
		1000-5000		[Becker and Schnepel, 1999]
	3700-4300	400-600		[Selby, 2001]
		500-600		[Pantelica et al., 2001]

Circa l'80% delle sabbie zirconifere presenti in commercio vengono prodotte in Australia, Sud-Africa, America e le concentrazioni di attività tipiche di questi materiali possono considerarsi

mediamente comprese nell'intervallo 1000-4000 Bqkg⁻¹ per l'²³⁸U e 500-1000 Bqkg⁻¹ per il ²³²Th.

Se la monazite non viene completamente rimossa durante la separazione dello zirconio dal minerale, è possibile trovare valori di concentrazione di ²³²Th più alti.

In genere, le famiglie radioattive dell'²³⁸U e del ²³²Th presenti nelle sabbie zirconifere possono considerarsi in equilibrio secolare, quindi i valori di concentrazione di attività all'interno di ciascuna catena sono gli stessi.

In tabella 3.7 vengono riportati i valori di concentrazione di attività tipici di alcuni prodotti di ossido di zirconio presenti in commercio, a seconda del Paese di provenienza.

Tab. 3.7 Concentrazioni di attività in Bqkg⁻¹ di alcuni prodotti di ossido di zirconio [IAEA, 2007]

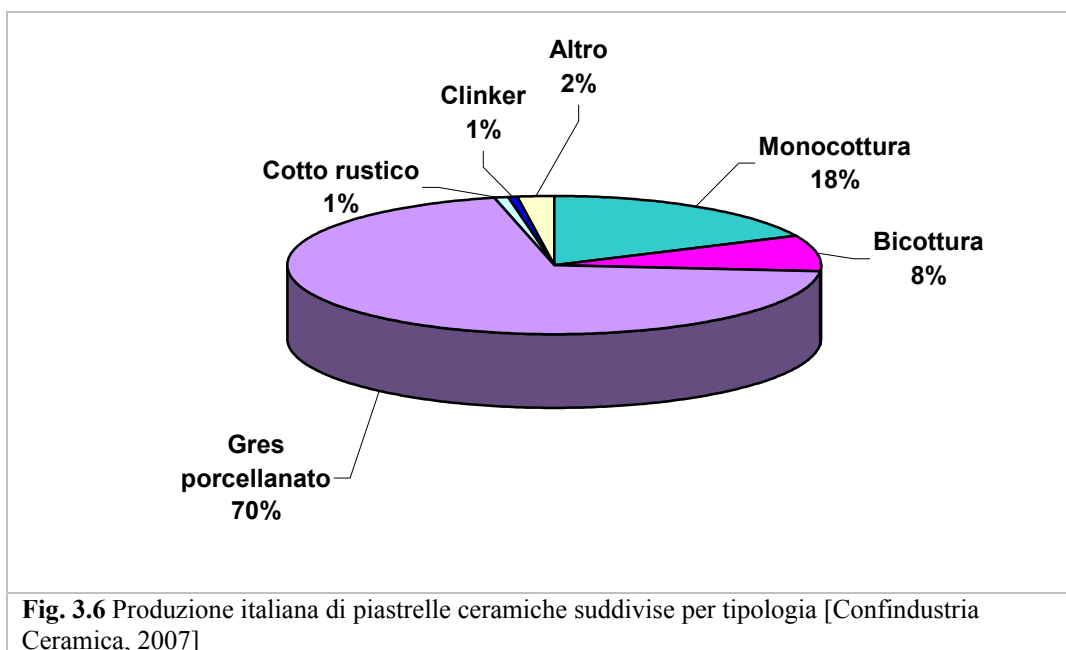
	²³⁸ U	²³⁴ U	²³⁰ Th	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²¹⁰ Po	²³² Th	²²⁸ Ra	²²⁸ Th	²²⁴ Ra	⁴⁰ K	
Russia	3400						400				30	[Bruzzi et al., 2000]
Sud Africa	8700			10000			2100			3800		[De Beer, 1994]
	31000						19000					
	6300			10000			70	2900		900		
	6600			9300			100	2500		700		[De Beer, 1994]
	8000			12000			2000	5200	2200			
	7300			13000			700	6400	1700			
	9300	9300	6400	8200		16000	200		200	600		
	9100	9100	14000	9200		26000	100		600	100		[De Beer, 1998]
	8200	8200	1900	6200		10000	100		300	300		
	8500	8500	100	8600		1200	300		700	700		
	5000	5000	5000	6400	6400	6400	900	1100	1100			[Van Der Westhuizen, 1998]
	6600	6600	6600	8000	8000	8000	1600	1900	1900			
	13000						2700				300	[Bruzzi et al., 2000]
	11000						1800				200	
Italia	8600						8300				60	[Bruzzi et al., 1997]
Romania	8100		9300				6800					[]

Come si può notare i valori di concentrazione di attività sono abbastanza variabili, con una concentrazione di 3000-13000 Bqkg⁻¹ per l'²³⁸U e 100-26000 Bqkg⁻¹ per il ²³²Th. I dati di concentrazione di ²¹⁰Po suggeriscono inoltre una mancanza di equilibrio secolare nelle serie radioattive: questo fenomeno è da ricondurre principalmente alla tecnica usata per ricavare l'ossido di zirconio dallo zirconio. Le alte temperature utilizzate per ottenere la fusione dello zirconio (2800 °C) possono portare alla volatilizzazione degli isotopi di piombo, polonio e radio con conseguente accumulo degli stessi nelle ceneri e nei filtri dei forni utilizzati [EC, 1997; Zampieri et al., 2005].

3.5 Materiali zirconiferi e produzione di piastrelle ceramiche

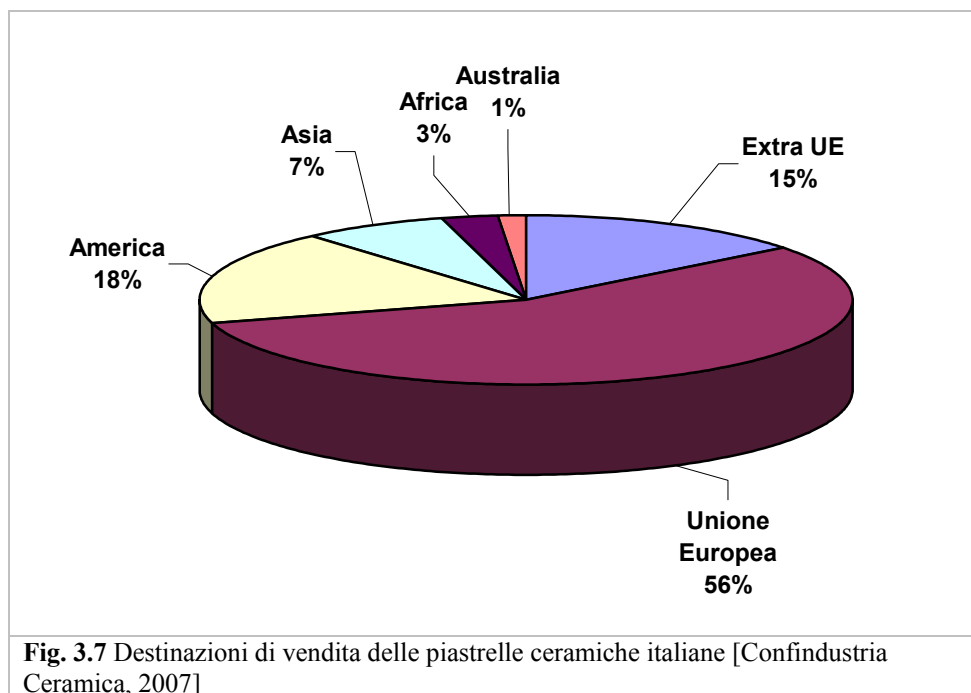
Le piastrelle ceramiche sono lastre sottili di materiale ceramico, utilizzate per il rivestimento di pavimenti e pareti, allo scopo di conferire loro caratteristiche e prestazioni di tipo tecnico ed estetico. Vi sono diversi tipi di prodotto, differenti per materie prime, tecnologia di fabbricazione, colore, superficie (smaltata, cioè rivestita con un sottile strato vetroso, variamente colorato e/o decorato), etc. Vari sono i formati: la forma più diffusa è quella quadrangolare. La gamma di prodotti disponibili è particolarmente ampia in Italia, una tra le maggiori produttrici mondiali di piastrelle ceramiche (dopo Cina e Spagna): nel 2007 la produzione si è attestata a 559 milioni di metri quadrati, in leggera flessione rispetto agli anni precedenti.

La tipologia produttiva che riscontra maggiore successo è rappresentata dal gres porcellanato che con 391 milioni di metri quadrati di volume contribuisce al 70% della produzione nazionale. In flessione, anche se con intensità diversa, la produzione di monocottura chiara (48 milioni di metri quadrati), di monocottura rossa (54 milioni di metri quadrati), di clinker che si ferma a 4 milioni di metri quadrati e di 'cotti' (4 milioni di metri quadrati) (figura 3.6).



Le destinazioni d'uso delle piastrelle, desunte dai dati di produzione delle aziende, sono il pavimento per l'82% (in valore assoluto, le piastrelle destinate ai pavimenti sono pari a 453 milioni di metri quadrati, derivanti per 387 milioni dal gres porcellanato e per 56 milioni dalle monocotture) e il rivestimento, pari a 97 milioni di metri quadrati (46 milioni di metri di bicottura e per 45 milioni di monocottura).

Per quanto riguarda invece la composizione delle vendite, il mercato domestico italiano è pari al 30,65% e quello esteri al 69,35% (dettagli in figura 3.7). I quasi 380 milioni di metri quadrati di piastrelle di ceramica italiane sono state esportate per il 55,89% verso i mercati dell'Europa a 25 e per il restante 44,11% verso i continenti più lontani.



3.5.1 Classificazione delle piastrelle

Le piastrelle ceramiche sono piuttosto eterogenee come tipologie disponibili sul mercato. E' possibile classificarle a seconda dei loro requisiti tecnici e tecnologici, come riportato in tabella 3.8. Questa classificazione diversifica i modelli in funzione dello stato della superficie (smaltata o non smaltata), dell'assorbimento d'acqua (porosità), del metodo di formatura (pressatura o estrusione), della destinazione d'uso prevalente (pavimento o rivestimento).

Tab. 3.8 Classificazione tecnico-commerciale delle piastrelle ceramiche .

	Tipo	Assorbimento acqua %	Metodo di formatura	Destinazione prevalente	Peso (kgm ⁻²)
Superficie smaltata	Maiolica	15-25	Pressatura	Riv/int	10-12
	Cottoforte	7-15	Pressatura	Pav/int	14-16
	Monocottura chiara	0-6 (10)	Pressatura	Pav/int; Pav/est	18-20
	Monocottura rossa	0-15 (20)	Pressatura	Pav/int; Pav/est	16-23
	Terraglia pasta bianca	10-20	Pressatura	Riv/int	10-12
	klinker	0-6	Estrusione		20-25
	Gres porcellanato				
Superficie non smaltata	Cotto	3-15	Estrusione	Pav/int; Pav/est	20-25
	Gres rosso	0-4	Pressatura	Pav/int; Pav/est	18-20
	Gres porcellanato	0-0,5	Pressatura	Pav/int; Pav/est Riv/est	18-22
	klinker	0-6	Estrusione	Pav/int; Pav/est	20-25

				Riv/est	
--	--	--	--	---------	--

Nelle norme UNI EN 14411:2006 le piastrelle vengono classificate in 8 gruppi, in funzione dell'assorbimento d'acqua e del metodo di formatura (tabella 3.9).

Tab. 3.9 Le piastrelle ceramiche - Classificazione secondo le Norme EN 14411:2006.

Metodo di formatura	Assorbimento d'Acqua - A.A. (%)			
	I E. ≤ 3%	IIa 3% < E. ≤ 6%	IIb 6% < E. ≤ 10%	III E > 10%
A - Piastrelle estruse	AIa (E ≤ 0,5%)	AII _{a1}	AII _{b-1}	AIII
	AIb (0,5% < E ≤ 3%)	AII _{a-2}	AII _{b-2}	
B - Piastrelle pressate	BI _a (E ≤ 0,5%)	BII _a	BII _b	BIII
	BI _b (0,5% < E ≤ 3%)			

Dal punto di vista del ciclo tecnologico di produzione, è possibile individuare tre cicli fondamentali a cui è riconducibile tutta la gamma di tipologie produttive (figura 3.8).

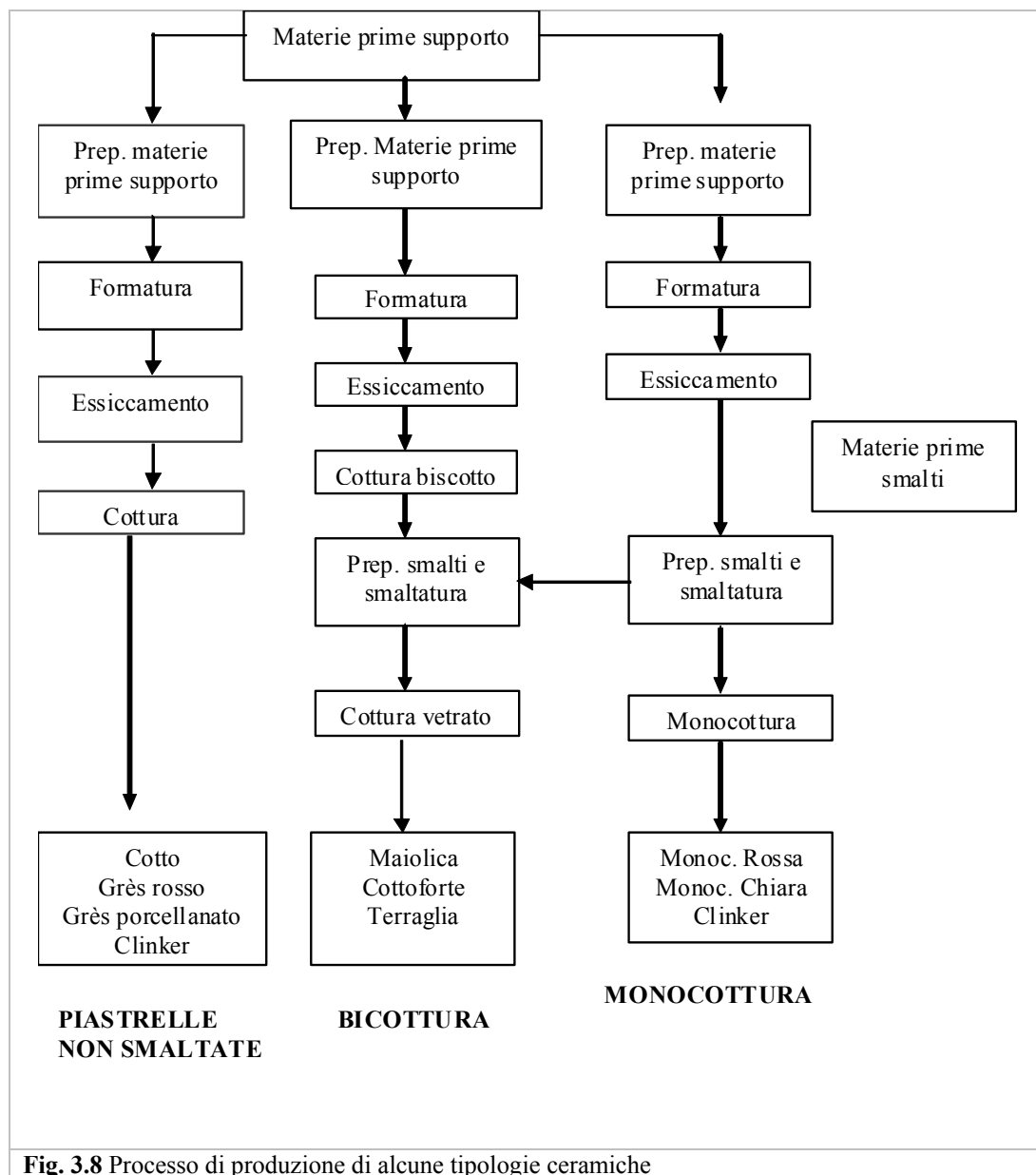
Il primo ciclo si riferisce alle piastrelle non smaltate. Gli altri due cicli son invece impiegati per la produzione di piastrelle smaltate. Il primo si sviluppa secondo la tecnologia di bicottura, così denominata in quanto prevede due trattamenti termici distinti, rispettivamente per consolidare il supporto e per stabilizzare gli smalti e i colori. Il secondo ciclo fa riferimento alla monocottura nella quale gli smalti e i decori vengono applicati sul supporto solo essiccato e per cui è previsto un solo trattamento termico.

Le materie prime che vanno a costituire gli impasti per le piastrelle ceramiche sono:

- materie prime argillose, la cui funzione è quella di fornire all'impasto plasticità;
- materie prime quarzose, la cui funzione è smagrante e strutturale;
- materie prime feldspatiche e carbonatiche, la cui funzione è quella di dare al prodotto finito un aspetto compatto.

I prodotti a pasta chiara o bianca (terraglia, monocottura chiara, e gres porcellanato) sono ottenuti da impasti contenenti argille bianche di natura illitica e caolinitica, calcite o dolomite, talco e feldspati, sabbie zirconifere.

Gli impasti per monocottura rossa sono spesso additivati con materiali quali lapillo, basalti alterati, argille caolinitiche sabbiose. Il tipo di materie prime e la composizione dell'impasto influenzano e determinano sia le diverse fasi del ciclo di fabbricazione, sia la qualità del prodotto finito (colore del supporto, porosità, assorbimento d'acqua).



3.5.2 Parametri tecnologici fondamentali

3.5.2.1 Preparazione delle materie prime per gli impasti

Le operazioni fondamentali che vengono svolte per la preparazione degli impasti sono essenzialmente tre:

- la macinazione
- la miscelazione-omogenizzazione
- la regolazione del contenuto d'acqua

al fine di ottenere un materiale di composizione omogenea, con una distribuzione granulometrica abbastanza fine e un contenuto d'acqua adatto alla successiva fase di formatura.

Le tecnologie utilizzabili sono due: il processo a secco che consiste nella macinazione a secco delle materie prime e nella successiva regolazione dell'umidità mediante apposite bagnatrici; ed

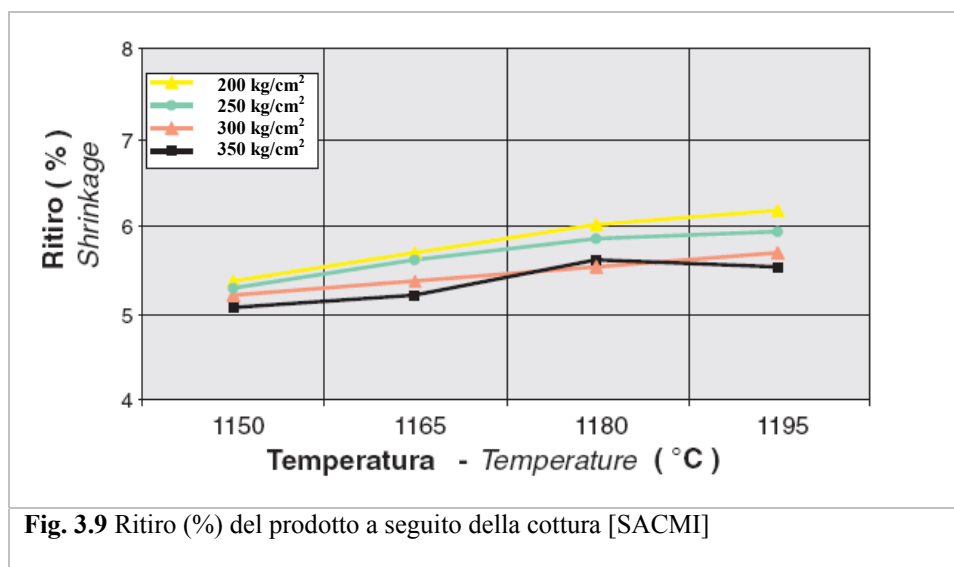
il processo ad umido consistente nella macinazione ad acqua delle materie prime e nel successivo essiccamento a spruzzo della barbotina ottenuta. All'uscita da questa fase produttiva l'impasto può consistere in una polvere con un contenuto di acqua del 4-7%, nel caso di formatura per pressatura e in una pasta con un contenuto di acqua del 15-10%, nel caso di formatura per estrusione.

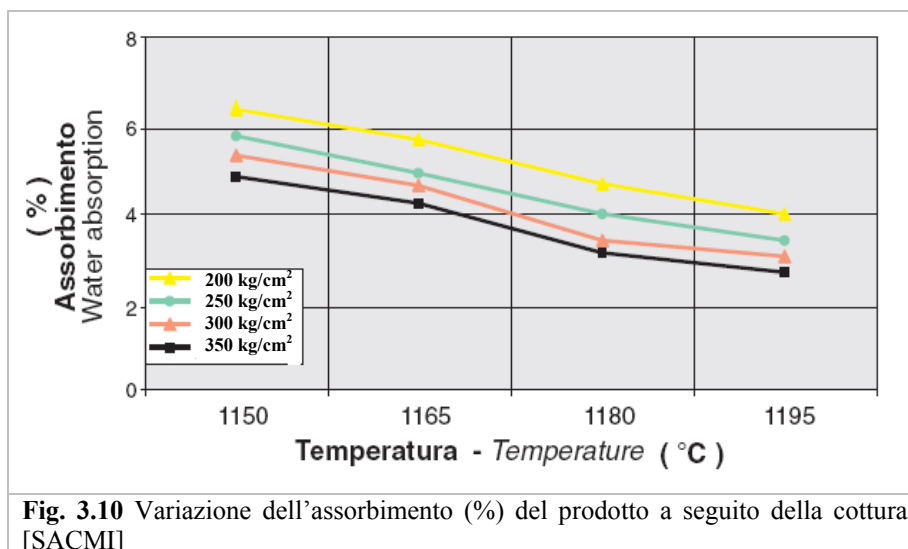
3.5.2.2 Formatura

Cotto e clinker vengono prevalentemente formati per estrusione: la pasta delle materie prime viene sagomata nella forma di un nastro continuo opportunamente tagliato. Successivamente, tramite l'impiego di essiccatoi rapidi ad aria calda, viene eliminata l'acqua di impasto dal prodotto.

Il resto dei prodotti viene invece formato per pressatura che consiste in una compattazione della polvere (con un contenuto di acqua del 4-7%) a seconda del tipo d'impasto. La pressione applicata varia in un intervallo di 20-50 MPa (da 200 a 500 kgcm⁻²).

Forze di pressatura differenti esercitate sulle polveri, portano ad ottenere valori distinti di densità apparente del pezzo pressato e valori di porosità diversi dopo cottura. I grafici riportati in figura 3.9 e 3.10 evidenziano la variazione dei parametri suddetti al variare della pressione di formatura e della temperatura di cottura per un impasto cuocente bianco.





3.5.2.3 Essiccamento

L'essiccamento ha l'importante funzione di eliminare dal prodotto formato l'acqua necessaria per la formatura. Gli essiccatoi che vengono impiegati sono generalmente essiccatoi rapidi ad aria calda. La durata del ciclo di essiccamento può variare tra i 30 e i 70 minuti.

3.5.2.4 Smalti

Gli smalti sono miscele di diversi minerali e composti che applicati sulla piastrella le conferiscono particolari caratteristiche estetiche e tecniche come impermeabilità e pulibilità. Il componente fondamentale dello smalto è la silice in quanto formatore di vetro. Lo smalto può essere trasparente (vetrina), opaco e variamente colorato.

Gli opacizzanti maggiormente impiegati sono le sabbie zirconifere che vengono aggiunte nella forma di farina di zirconio in una quantità pari al 10-30% in peso. La farina di zirconio, grazie al suo elevato indice di rifrazione (di circa 1,85) conferisce alla piastrella smaltata un'ottima uniformità cromatica e proprietà riflettenti. Da qui l'attenzione dal punto di vista radioprotezionistico sia per i lavoratori che lo producono, sia per il prodotto finito. Lo smalto, applicato sulla piastrella con uno spessore compreso tra 0,3-0,5 mm, rende la piastrella resistente al danno meccanico, impermeabile all'acqua e resistente alle macchie.

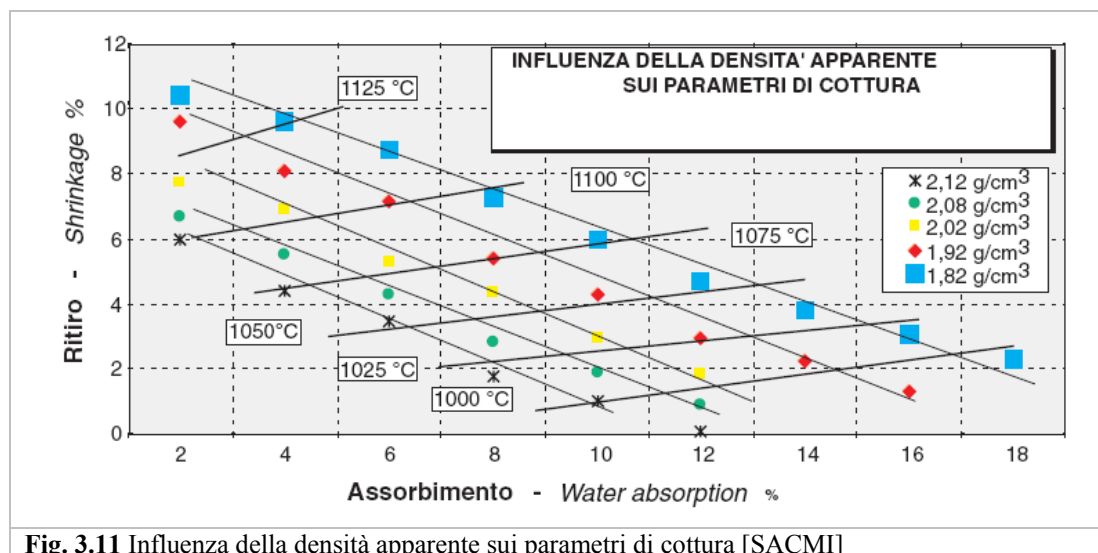
La tecnica di applicazione convenzionale è quella ad umido: le materie prime opportunamente dosate vengono miscelate tramite macinazione ad umido in mulini a tamburo a funzionamento discontinuo. La barbotina che si ottiene viene applicata alla piastrella mediante dispositivi a campana o filiera, a spruzzo o tramite dischi rotanti. La decorazione viene effettuata tramite tecniche di serigrafia.

3.5.2.5 Cottura

Per le piastrelle smaltate si può far ricorso a due modalità di cottura: la ricottura, che comporta due trattamenti termici in due forni distinti, e la monocottura, che prevede un unico trattamento in un unico forno. La cottura viene realizzata in forni continui, consistenti in una galleria che le piastrelle percorrono su appositi nastri trasportatori. La temperatura di cottura varia tra i 900-

1200 °C. L'utilizzo di ottimali curve di cottura permette il realizzarsi delle reazioni di fusione e la cristallizzazione dei vari componenti costituenti l'impasto e lo smalto.

Tali reazioni contribuiscono all'ottenimento degli obiettivi di assorbimento e contrazione del supporto incrementandone le caratteristiche tecniche e valorizzando i contenuti estetici della superficie smaltata. Nel grafico riportato in figura si può verificare l'influenza della densità apparente in crudo sui valori di porosità e contrazione dopo cottura figura 3.11 [SACMI]



3.5.3 Gres porcellanato

Il gres porcellanato è un materiale caratterizzato da una massa estremamente compatta, costituita da varie fasi cristalline immerse in una matrice vetrosa (valore di porosità inferiore a 0,5%).

Viene ampiamente apprezzato dal punto di vista commerciale, per le sue proprietà quali elevata durezza superficiale, alta resistenza meccanica alla flessione e compressione, alta resistenza all'attacco chimico e alle macchie. Tali proprietà lo rendono adatto come materiale per pavimenti interni ed esterni, ma anche come rivestimento.

Ne esistono diverse tipologie:

- tinte unite: sono i prodotti esteticamente più semplici, sui quali dominano i colori pastello;
- graniti: ottenuti dalla miscelazione di polveri variamente colorate. La tinta predominante è bianca e rispecchia il colore naturale dell'impasto di base non sottoposto a colorazione;
- variegati: prodotti realizzati con miscele di polvere colorata distribuite con un certo grado di casualità al fine di ottenere effetti di sfumatura;
- macrograniti: prodotti ottenuti per miscelazione di polveri atomizzate con grani di grosse dimensioni (10-50% in peso). Il prodotto finale riproduce l'aspetto di alcune pietre naturali;
- decorati con sali o smalti: ottenuti per applicazione serigrafica o per gocciolatura di smalti applicati in genere su un impasto bianco o superbianco.

La composizione tipica di un impasto di base è quella rappresentata in tabella 3.10, mentre per la produzione di piastrelle decorate è preferibile disporre di impasti superbianchi, per esaltare intensità e tonalità cromatiche.

In questo tipo di impasti, oltre alle materie prime generalmente utilizzate, viene aggiunto del silicato di zirconio, in una percentuale in peso compresa tra 1-10%.

Tab. 3.10 Composizione chimica tipica di 2 impasti base e 2 superbianchi [SACMI, 2002]

Impasto	“base”	“base”	“superbianco”	“superbianco”
SiO ₂	67	71	68	64
Al ₂ O ₃	21	18	18	21
K ₂ O	1,7	1,8	1,4	2,9
Na ₂ O	4,5	4,0	3,5	3,9
CaO+MgO	0,8	0,9	0,7	0,7
Fe ₂ O ₃ +TiO ₂	0,8	0,9	0,6	1,0
ZrO ₂			4,4	3,1
P.F	4,2	3,4	3,4	3,4

3.5.4 Aspetti radiologici dei prodotti finiti

L’aggiunta di materiale zirconifero in forma di sabbia o farina di zirconio agli impasti nella preparazione del gres porcellanato e negli smalti porta a considerare il problema della radioattività del prodotto finito.

I contributi alla radioattività naturale da analizzare sono quelli relativi al ⁴⁰K, al ²²⁶Ra e al ²³²Th. In figura 3.12, viene rappresentato un diagramma che mette in relazione la concentrazione di attività in Bqkg⁻¹ che si può trovare in una comune sabbia zirconifera (materia prima), la concentrazione in peso di ZrSiO₄ che può essere aggiunta in un impasto e il teorico valore di concentrazione di attività (Bqkg⁻¹) che è possibile riscontrare nel prodotto finito (gres porcellanato). I dati presentati sono ottenuti come calcoli di diluizione, assumendo che tutte le materie prime, utilizzate nella preparazione dell’impasto, eccetto le sabbie zirconifere, siano esenti da radioattività.

ZrSiO ₄ %		Attività della piastrella (Bqkg ⁻¹)						
		1	2	3	4	5	6	7
Farina di zirconio (Bqkg ⁻¹)	1000	10	20	30	40	50	60	70
	1500	15	30	45	60	75	90	105
	2000	20	40	60	80	100	120	140
	2500	25	50	75	100	125	150	175
	3000	30	60	90	120	150	180	210
	3500	35	70	105	140	175	210	245
	4000	40	80	120	160	200	240	280

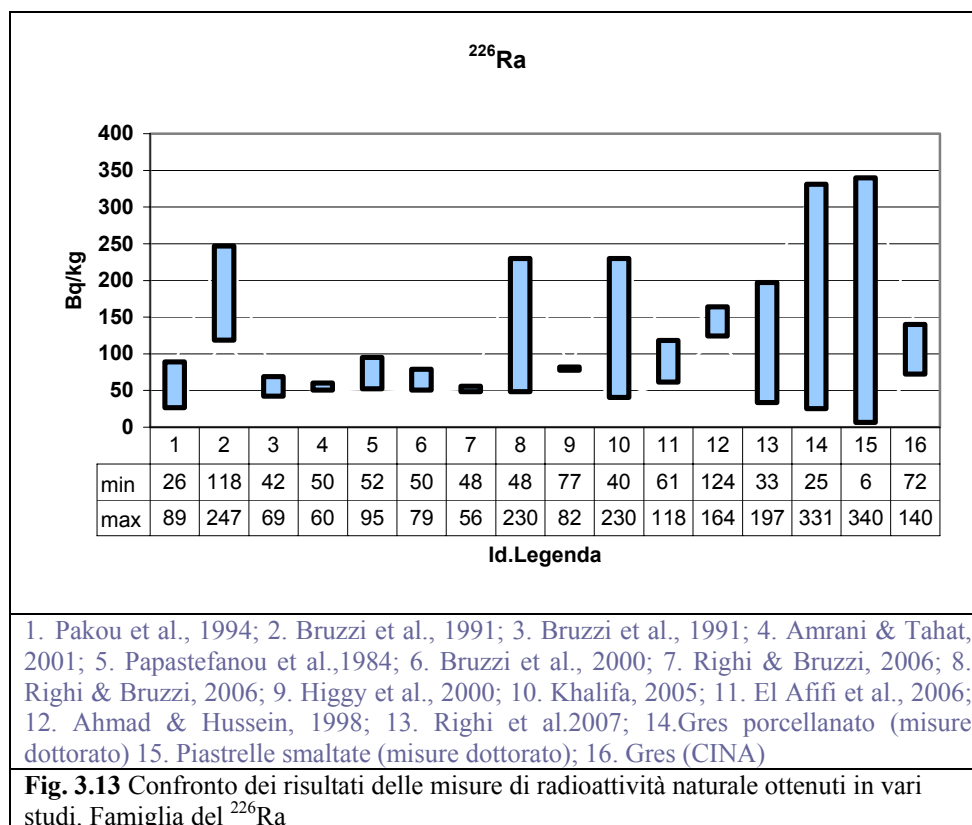
4500	45	90	135	180	225	270	315
5000	50	100	150	200	250	300	350
5500	55	110	165	220	275	330	385
Gres porcellanato							

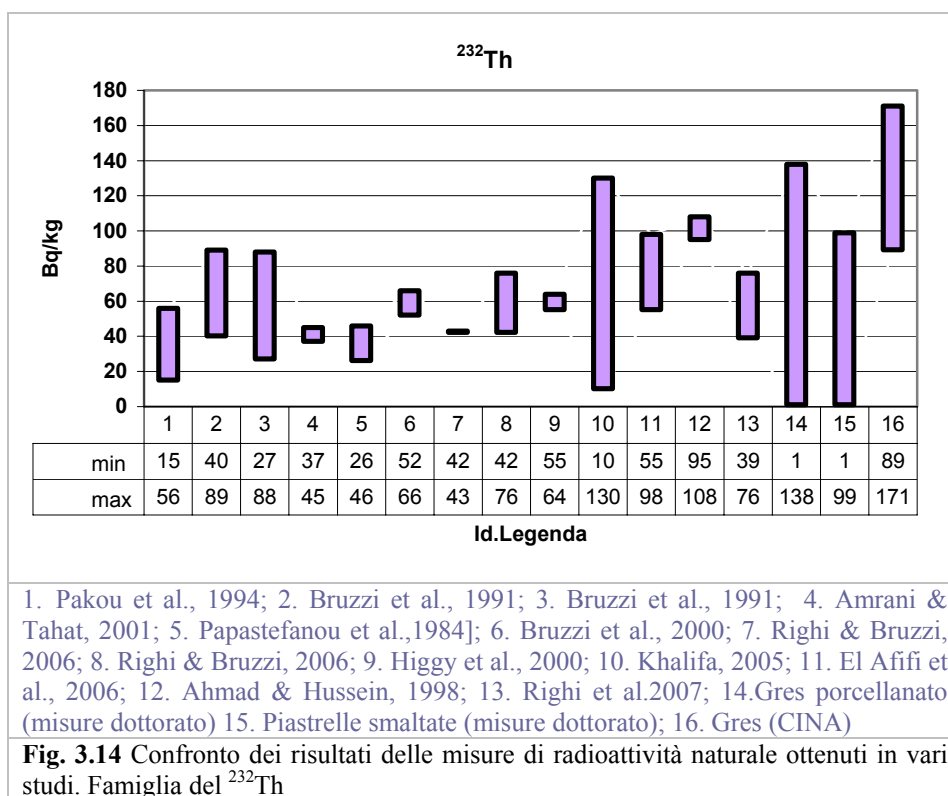
Fig. 3.12 Concentrazione di attività che è possibile riscontrare in un prodotto finito a seconda della quantità di materiale zirconifero aggiunto all'impasto (calcoli teorici)

Considerando che le farine di zirconio utilizzate nelle industrie ceramiche italiane hanno valori di radioattività compresi tra 1700-3600 Bqkg⁻¹ per il ²³⁸U e 270-1100 Bqkg⁻¹ per il ²³²Th e che tale materiale viene aggiunto direttamente all'impasto in una percentuale in peso pari a 1-10%, i valori di radioattività del prodotto finito (gres porcellanato) dovrebbero inserirsi in un range di variabilità di 17-360 Bqkg⁻¹ per il ²²⁶Ra e di 2-110 Bqkg⁻¹ per il ²³²Th.

L'intervallo di variabilità dell'attività specifica delle piastrelle smaltate è definito come 20-90 Bqkg⁻¹ per il ²²⁶Ra, 40-70 Bqkg⁻¹ per il ²³²Th e 500-1000 Bqkg⁻¹ per il ⁴⁰K [Bruzzi et al., 1991].

I dati bibliografici e i risultati ottenuti in questo lavoro di tesi confermano quanto detto sopra (figura 3.13, 3.14).





CAPITOLO 4

STRUMENTI DI MISURA PER LA RADIOMETRIA

4.1 Misure di γ -spettrometria

Le misure di concentrazione di attività dei diversi campioni analizzati (sabbie zirconifere e piastrelle ceramiche) sono state eseguite tramite uno spettrometro-gamma al germanio ultrapuro collegato ad un analizzatore multicanale, collocato presso il laboratorio di Fisica Sanitaria dell'ospedale di Faenza (figura 4.1).

L'impiego di un rivelatore al germanio ultrapuro presenta alcuni aspetti che lo rendono particolarmente adatto a questo tipo di misure: l'alto potere risolutivo che lo caratterizza, permette di discriminare i picchi molto vicini presenti nello spettro dei raggi gamma emessi dai materiali esaminati (figura 4.2)[Bruzzi et al,1991].



La risoluzione in energia (FWHM) del rivelatore, avente un diametro di 54 mm, altezza 48,5 mm, volume attivo 109 cm^3 , è 1,9 keV a 1,33 MeV (cobalto-60); l'efficienza relativa è 22,6%.

Tale rivelatore è posto in un pozzetto rivestito esternamente da uno strato di 10 cm di piombo ed internamente da una superficie di cadmio e rame. Il sistema è connesso al software "Silena 2000" della Silena che provvede all'acquisizione degli spettri, all'identificazione e al calcolo

delle aree dei vari picchi dello spettro di emissione fornendo così le attività dei radionuclidi presenti nel campione analizzato [Silena, 2000].

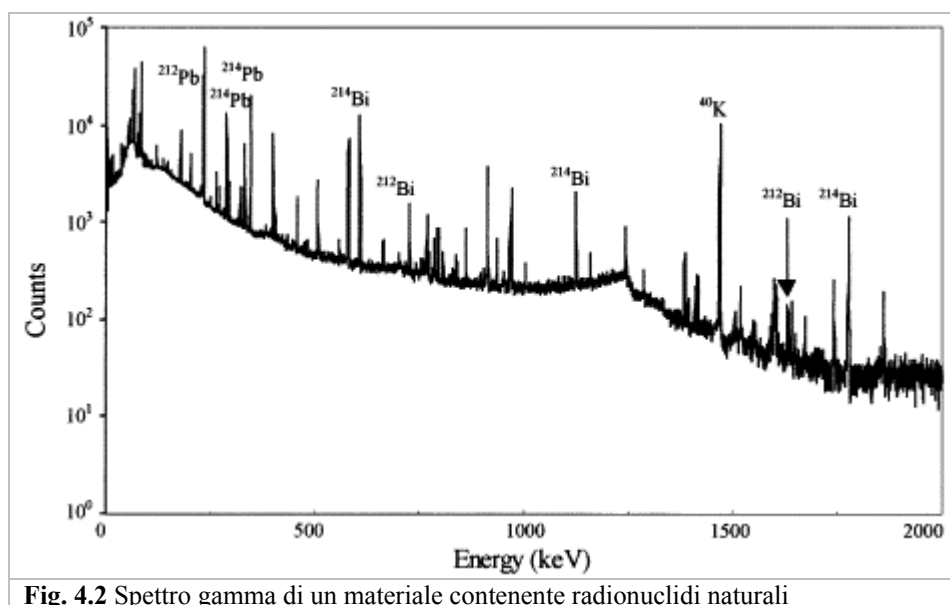


Fig. 4.2 Spettro gamma di un materiale contenente radionuclidi naturali

La spettrometria gamma è un metodo di analisi che consente la determinazione qualitativa e quantitativa dei nuclidi radioattivi gamma-emittenti in un materiale.

Lo spettrometro è composto di tre parti principali:

- il rivelatore al germanio ultrapuro (HpGe)
- il preamplificatore e l'amplificatore lineare
- l'analizzatore multicanale

4.1.1 Rivelatore

Il fotone incidente, interagendo con il rivelatore, cede ad esso, totalmente o parzialmente a seconda del tipo di interazione, la propria energia. La funzione del rivelatore è quella di trasformare tale energia in una quantità di carica elettrica, ad essa proporzionale, che viene raccolta per dar luogo ad un segnale elettrico. Un rivelatore deve quindi essere costituito da un materiale opportuno e avere dimensioni adatte, in modo che esista una buona probabilità di interazione del fotone e che siano minimizzate le fughe di elettroni secondari (che invece devono andare a costituire il segnale).

I rivelatori costituiti con materiali semiconduttori offrono la miglior risoluzione in energia rispetto ad altri tipi di rivelatore, oltre ad avere dimensioni compatte, tempo caratteristico abbastanza veloce e spessore che può variare a seconda della radiazione da rilevare [Knoll, 1989].

Le principali caratteristiche dei materiali semiconduttori sono presentate in tabella:

Tab. 4.1 Confronto delle caratteristiche di un rivelatore a semiconduttore [Knoll, 1989]

Materiale	Z	Densità gcm ⁻³	E _g eV	Energia elettrone- lacuna eV	FWHM
Si (300 K)	14	2,33	1,12	3,61	
Ge (77 K)	32	5,32	0,74	2,98	420 eV - 100 keV 920 eV - 661keV 1300 eV-1330 keV
CdTe (300 K)	48-52	6,06	1,47	4,43	3500 eV-122 keV 8000 eV-661 keV
HgI2 (300 K)	80-53	6,30	2,13	4,22	650 eV-5,9 keV 2500 eV-122 keV

Nei materiali semiconduttori, la probabilità per unità di tempo di creare una coppia elettrone-lacuna è data da:

$$p(T) = CT^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right) \quad \text{Eq. 4.1}$$

dove

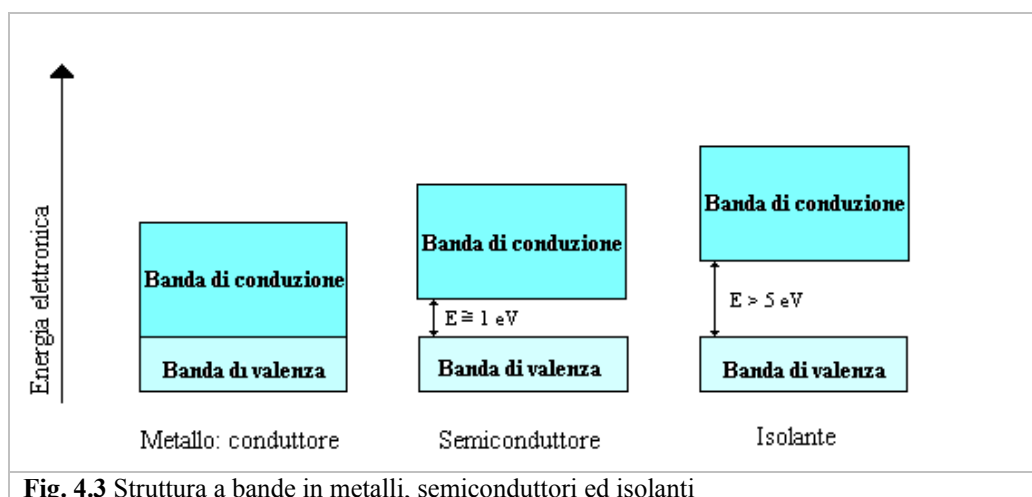
k costante di Boltzman;

T temperatura assoluta;

E_g energia del “band gap”;

C costante di proporzionalità caratteristica del materiale.

Materiali caratterizzati da E_g grandi hanno una bassa conduttività elettrica e mostrano un comportamento simile agli isolanti (figura 4.3).



Le coppie elettrone-lacuna vengono messe in moto attraverso l'applicazione di un campo elettrico: la velocità di deriva degli elettroni e delle lacune è data da:

$$v_h = \mu_h \mathcal{E} \quad \text{Eq. 4.2}$$

$$ve = \mu_e \mathcal{E} \quad \text{Eq. 4.3}$$

dove

μ_h e μ_e sono le mobilità delle lacune e degli elettroni rispettivamente (per un rivelatore al germanio valgono rispettivamente $4,2 \cdot 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $3,6 \cdot 10^4 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$);

\mathcal{E} campo elettrico applicato.

Anche in assenza di campo elettrico si crea una corrente di fuga attraverso il rivelatore che costituisce una delle cause del rumore elettronico. Per ovviare a tale inconveniente si raffredda il rivelatore stesso tramite azoto liquido che lo mantiene ad una temperatura criogenica di 77 K, per cui le correnti di fuga e il rumore associati si riducono a livelli trascurabili.

4.1.1.1 Efficienza

Il concetto di “efficienza” è strettamente connesso con il tipo di particelle che si vuole rivelare: poiché il fotone può percorrere una grande distanza entro il materiale rivelatore prima di interagire, oppure non subire un’interazione significativa e quindi attraversarne il volume senza essere rivelato, si definisce efficienza (assoluta) di un rivelatore il rapporto tra il numero di impulsi registrati e il numero di fotoni emessi dal campione misurato. Essa dipende da una serie di fattori indipendenti come la distribuzione geometrica del campione e il fenomeno dell’autoassorbimento.

4.1.1.2 Autoassorbimento

Una frazione di raggi gamma emessi dal campione può non raggiungere il rivelatore, in quanto la direzione di propagazione è al di fuori dell’angolo solido sotteso dal rivelatore stesso. Questo effetto dipende quadraticamente dalla distanza sorgente-rilevatore. Se la sorgente è estesa, alcuni raggi gamma emessi nella direzione corretta sono assorbiti o deviati per effetto di interazioni nella sorgente stessa (autoassorbimento); l’entità dell’effetto complessivo dipende fortemente dallo spessore della sorgente, dalla natura del materiale che costituisce la sorgente (densità) e dall’energia dei raggi gamma. In generale si può dire che la frazione di raggi gamma assorbiti è tanto più grande quanto più grandi sono lo spessore e il numero atomico medio Z_m del materiale e quanto più piccola è l’energia. Quando viene effettuata la calibrazione del rivelatore, il campione utilizzato può avere composizione chimica e densità diversa dai campioni che verranno poi esaminati. Per questa ragione occorre tener conto dei fenomeni di autoassorbimento attraverso opportuni fattori correttivi.

Considerando la geometria rappresentata in figura 4.4, i fotoni emessi dal punto A del campione in direzione del rivelatore verranno attenuati di un fattore $e^{-\mu(E)z_a}$ dove $\mu(E)$ è il coefficiente di attenuazione lineare del campione.

L’efficienza del rivelatore sarà uguale a:

$$\varepsilon_a(E) = c(E) \frac{e^{-\mu(E)z_a}}{z^2} \quad \text{Eq. 4.4}$$

L’efficienza per l’intera sorgente si ottiene integrando la precedente sull’intero volume:

$$\varepsilon(E) = \frac{c(E)}{V} \int_V \frac{e^{-\mu(E)z_a}}{z^2} dV \quad \text{Eq. 4.5}$$

Considerando:

$$I(\mu) = \int_V \frac{e^{-\mu(E)z_a}}{z^2} dV \quad \text{Eq. 4.6}$$

Ed introducendo i pedici “c” per campione e “s” per sorgente di calibrazione ottengo:

$$\varepsilon_s(E) = \varepsilon_c(E) \frac{I(\mu_s)}{I(\mu_c)} \quad \text{Eq. 4.7}$$

Debertin e Ren [Debertin and Ren, 1989] hanno calcolato i fattori di correzione f_a per misure effettuate con beaker di Marinelli da 450 e 1000 ml [IEC,1981] per sabbie di densità pari a $1,6 \text{ gcm}^{-3}$ rispetto ad una calibrazione effettuata con soluzione acquosa (geometria di accoppiamento beaker e rivelatore riportati in figura 4.4). I valori ottenuti sono riportati in tabella 4.2.

Tab. 4.2 Fattori di correzione per autoassorbimento per due configurazioni tipo (beaker di Marinelli da 450 ml e 1000 ml [Debertin and Ren, 1989]).

E [keV]	f_a	
	Beaker 450 ml	Beaker 1000 ml
50	0,811	0,785
100	0,926	0,913
200	0,950	0,942
300	0,959	0,950
500	0,964	0,959
662	0,967	0,964
800	0,970	0,967
1000	0,975	0,970
1500	0,979	0,975
2000	0,978	0,978

Come si può vedere dai dati riportati in tabella, il fenomeno dell’autoassorbimento è particolarmente importante per le energie al di sotto dei 100 keV.

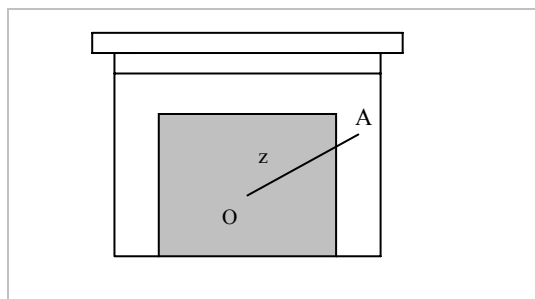


Fig. 4.4 Geometria utilizzata per ricavare i fattori di correzione per autoassorbimento

4.1.1.3 Efficienza intrinseca del rivelatore

Non tutti i raggi gamma che raggiungono il rivelatore vengono interamente assorbiti. Poiché la sezione d'urto per effetto fotoelettrico ed effetto Compton diminuisce all'aumentare dell'energia, la probabilità che un raggio gamma sia interamente assorbito diminuisce all'aumentare dell'energia. Tale efficienza è data dal rapporto:

$$\varepsilon_{\text{int}} = (\text{numero di impulsi registrati}) / (\text{numero di quanti incidenti sul rivelatore}) \quad \text{Eq. 4.8}$$

La relazione tra le due efficienze diventa così la seguente:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{abs}} \frac{4\pi}{\Omega} \quad \text{Eq. 4.9}$$

con Ω = angolo solido definito sul rivelatore dalla posizione della sorgente. L'efficienza intrinseca dipende in primo luogo dal materiale del rivelatore, dall'energia della radiazione incidente, dallo spessore della finestra posta davanti al rivelatore e dalla densità della sorgente.

4.1.1.4 Risoluzione

La risoluzione definisce l'attitudine del sistema a separare righe di energie vicine fra loro. In un processo di decadimento gamma le radiazioni emesse sono monocromatiche e tutta la loro energia può essere ceduta al rivelatore, sia per mezzo di un singolo processo fotoelettrico che attraverso interazioni multiple; la distribuzione di impulsi risultante da più eventi di questo genere è detta "fotopicco" ed è rappresentativa dell'energia dei fotoni interagenti. A causa della natura statistica dei processi che intervengono nella formazione del fotopicco, esso si presenta non come una δ di Dirac (spettro "ideale") ma come una distribuzione gaussiana d'impulsi centrata attorno al valore corrispondente all'energia del fotone gamma (figura 4.5).

Dopo aver sottratto il fondo ambientale, la risoluzione si determina dividendo il valore della larghezza a metà massimo (FWHM) del picco (keV) per il valore dell'energia del centroide (H_0):

$$R = \frac{FWHM}{H_0} \quad \text{Eq. 4.10}$$

Molte cause contribuiscono a determinare la larghezza della linea spettrale osservata. Sia σ la deviazione standard della gaussiana, intercorre la relazione:

$$FWHM = 2.355 \sigma \quad \text{Eq. 4.11}$$

Indicate con $\sigma_1, \sigma_2, \dots, \sigma_n$ le deviazioni standard dovute ai singoli processi, che generalmente sono statisticamente indipendenti fra loro, vale la relazione:

$$\sigma^2 = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 \quad \text{Eq. 4.12}$$

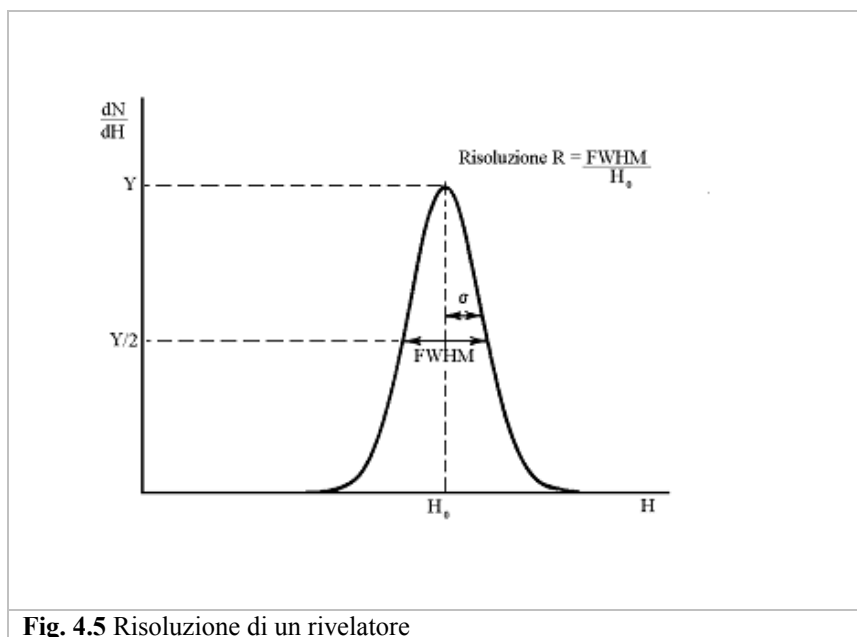


Fig. 4.5 Risoluzione di un rivelatore

La statistica di formazione delle coppie nel rivelatore è una causa importante di allargamento. La statistica di creazione delle coppie di portatori nel processo di ionizzazione presenta una deviazione standard inferiore a quella poissoniana.

Si consideri il caso di energia rilasciata pari a E in un rivelatore a ionizzazione in cui l'energia occorrente alla formazione di una coppia di portatori sia ε . Il numero medio di portatori creati è $n = E/\varepsilon$. Se la statistica fosse poissoniana, la varianza σ^2 sarebbe pari a n . Invece il processo di creazione di coppie per ionizzazione presenta una varianza ridotta del fattore di Fano F :

$$\sigma^2 = F n \quad \text{con } F < 1, \text{ cioè } \sigma^2 = F E/\varepsilon \quad \text{o, riferita all' energia, } \sigma^2 = \varepsilon F E$$

Il valore del fattore di Fano per un rivelatore al silicio vale 0,1 e per il germanio iperpuro 0,08.

Ulteriori cause di allargamento della linea spettrale dovuti al rivelatore sono:

- la cattura di portatori da parte di difetti nel materiale rivelatore.

Un elettrone può ricombinarsi con una lacuna passando dalla banda di conduzione alla banda di valenza con la conseguente emissione di un fotone. Questo processo è conosciuto con il nome di ricombinazione diretta ma poiché nel processo devono essere conservati il momento e l'energia esso non ha un'alta probabilità di accadimento.

Il più importante meccanismo di ricombinazione si ha attraverso i centri di ricombinazione risultanti da impurità del cristallo. Queste perturbano la struttura a bande energetiche aggiungendo livelli localizzati nella banda proibita; in questi stati può essere catturato un elettrone che dopo un certo tempo può dare origine a uno fra questi due fenomeni:

- tornare alla banda di conduzione
- annichilarsi con una lacuna

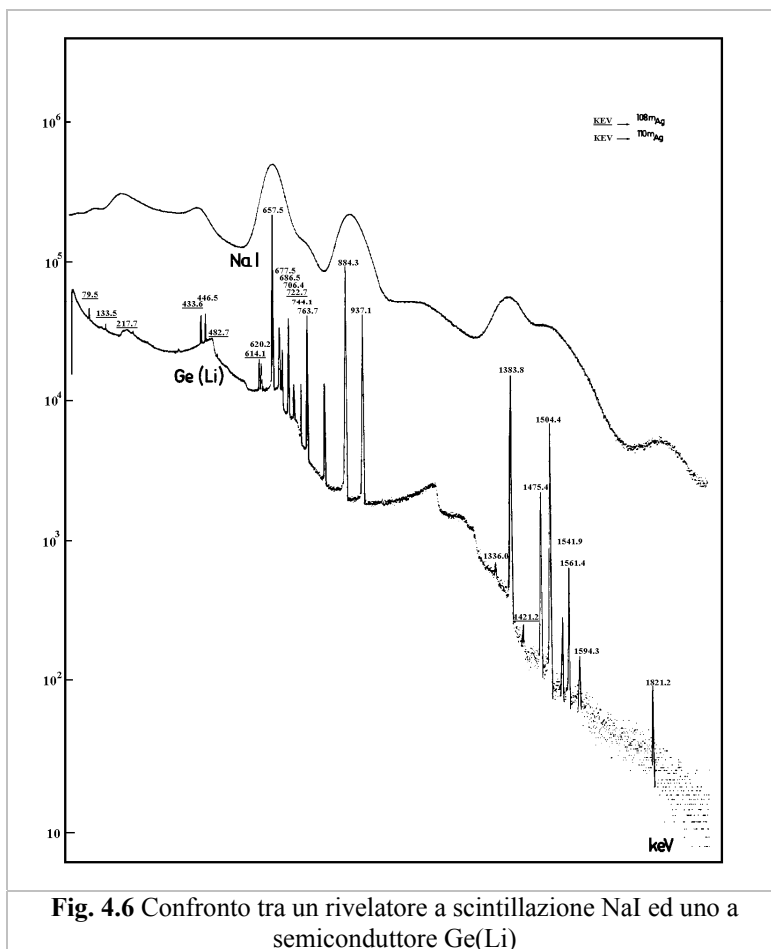
Per la rivelazione di radiazione la presenza di questi centri non è auspicabile, in quanto essi riducono il tempo di permanenza di una carica. Per questo motivo i rivelatori a semiconduttore richiedono un alto grado di purezza, la presenza di impurità non deve essere superiore a 10^{10} per cm^3 (dell'ordine di 10^{-6} ppm).

Alcune impurità possono portare alla formazione di quelle che vengono chiamate trappole. Queste sono capaci di catturare solo un genere di carica e di rilasciarla dopo un tempo caratteristico, che se più grande del tempo di raccolta delle cariche nel rivelatore può ridurre enormemente la risoluzione.

- la raccolta incompleta dei portatori legata alla presenza nel rivelatore di zone di basso campo.

Può avvenire, per difetti costruttivi, che il rivelatore presenti una zona in cui il campo elettrico è basso, insufficiente ad assicurare la raccolta di portatori creati in tale zona.

In generale i rivelatori a scintillazione hanno un'elevata efficienza, ma bassa risoluzione; i rivelatori a semiconduttore hanno efficienza molto inferiore, ma migliore risoluzione (da cinque a otto volte superiore, figura 4.6). Le loro diverse caratteristiche fanno sì che i rivelatori a scintillazione e quelli a semiconduttore vengano usati in condizioni e per scopi differenti: la buona risoluzione di un rivelatore a semiconduttore permette la separazione di eventi molto vicini energeticamente, e quindi l'analisi di spettri complessi ottenuti dalla misura effettuata su campioni contenenti uno o più radionuclidi, che decadono emettendo molti fotoni anche a energie vicine tra loro (ad esempio, analisi di campioni incogniti). Questo è particolarmente vantaggioso per misure di radioattività naturale. L'elevata efficienza di un rivelatore a scintillazione viene usata per misurare l'attività di campioni contenenti radionuclidi noti, ma di bassa intensità.



4.1.2 Preamplificatore e amplificatore

I preamplificatori di carica (Charge Sensitive Preamplifier) trasformano gli impulsi di carica raccolti agli elettrodi in un segnale di tensione.

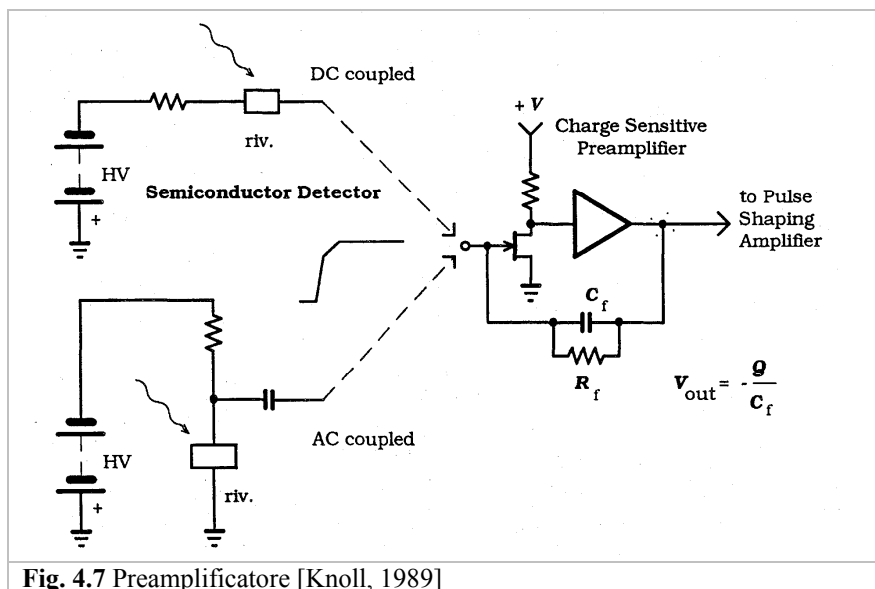


Fig. 4.7 Preamplificatore [Knoll, 1989]

Nella figura 4.7 sono poste in evidenza le due modalità di connessione di un rivelatore a stato solido al CSP (Charge Sensitive Preamplifier): l'accoppiamento in alternata (AC) si utilizza principalmente quando la corrente di fuga del rivelatore è sufficientemente elevata da poter nuocere al FET che si trova nello stadio di ingresso del preamplificatore. E' questo il caso dei rivelatori a semiconduttore operativi a temperatura ambiente come ad esempio il CdTe, oppure dei rivelatori di Si a barriera superficiale per particelle α . L'accoppiamento in corrente continua (DC) è invece preferibile, al fine di eliminare il condensatore di accoppiamento, che è sorgente di rumore aggiuntivo, quando la corrente di fuga è trascurabile, come nel caso dei rivelatori di germanio raffreddati in azoto liquido.

Il segnale preamplificato viene poi inviato all'amplificatore formatore (Pulse Shaping Amplifier), la cui finalità, oltre naturalmente all'amplificazione, è quello di formare l'impulso dandogli l'aspetto di semigaussiana.

L'operazione di formatura del segnale viene ottenuta disponendo un filtro passa-alto seguito da un filtro passa-basso (i due filtri devono essere separati da un buffer adattatore di impedenza) (figura 4.8). Il passa-alto lascia immutato il fronte di salita del segnale ma riduce la durata del decadimento a tempi dell'ordine di τ_1 mentre il passa-basso taglia le componenti ad alta frequenza. Si ottiene così un formatore che riduce la banda passante eliminando anche molti segnali di rumore, ma conservando inalterata la proporzionalità fra ampiezza dell'impulso e l'energia del fotone che lo ha prodotto. La risposta è del tipo:

$$V_0 = \frac{\tau_1}{\tau_1 - \tau_2} \left(e^{-\frac{t}{\tau_1}} - e^{-\frac{t}{\tau_2}} \right) \quad \text{Eq. 4.13}$$

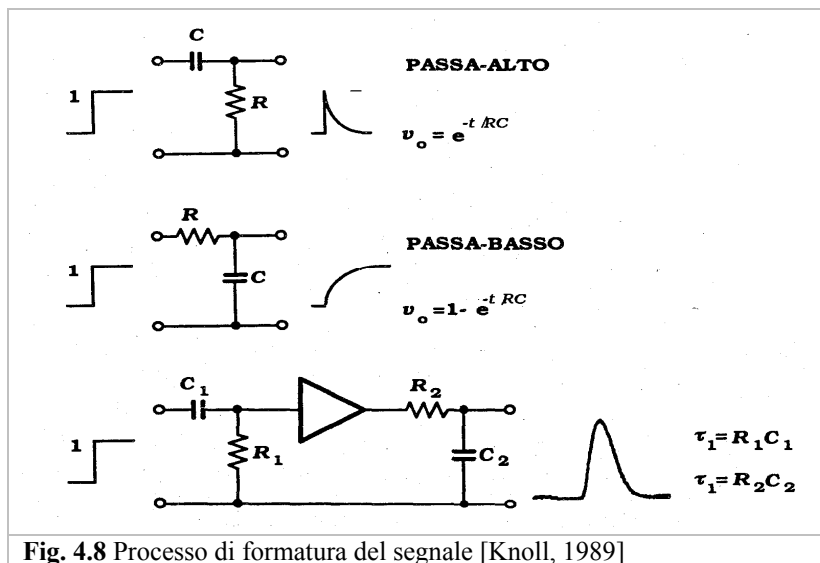


Fig. 4.8 Processo di formatura del segnale [Knoll, 1989]

4.1.3 Analizzatore multi-canale

Le parti componenti l'analizzatore multi-canale (MCA) sono schematizzate in figura 4.9.

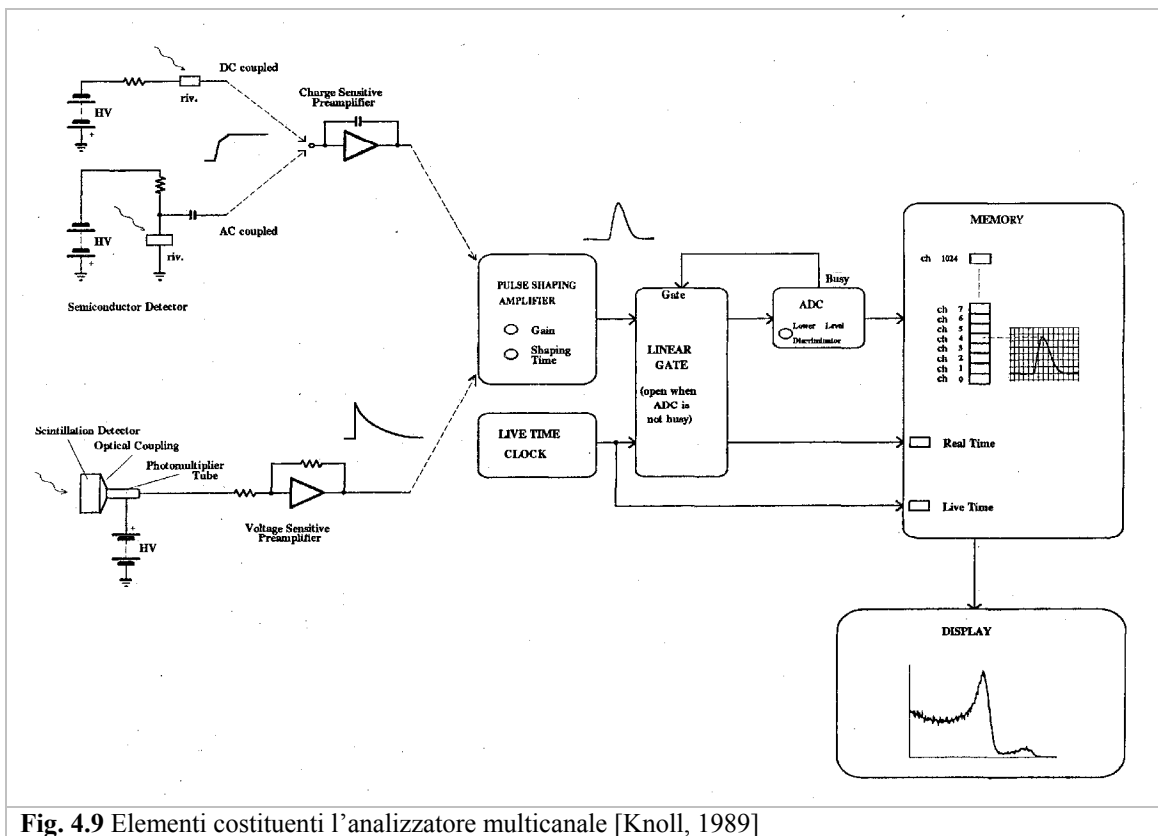


Fig. 4.9 Elementi costituenti l'analizzatore multicanale [Knoll, 1989]

La sua funzione principale è quella di convertire un segnale analogico (ampiezza dell'impulso) in un segnale digitale (tramite ADC- convertitore analogico-digitale) e di memorizzarlo nel canale corrispondente della sua memoria.

L'elemento fondamentale del MCA è l'ADC, infatti attraverso il suo utilizzo è possibile digitalizzare l'ampiezza dell'impulso semi-gaussiano in uscita dell'amplificatore formatore: il campo delle tensioni fornite viene suddiviso in N step (canali) dove $N=2^n$ con n numero di bit dell'ADC.

Gli elementi fondamentali di un ADC sono:

- il tempo di conversione: tempo necessario per completare l'operazione (1-10 μ s)
- la linearità di conversione;
- la risoluzione: numero di canali in cui l'ampiezza del segnale può essere discretizzata.

Tutte le operazioni svolte dall'analizzatore multi-canale sono scandite da un clock interno: quando inizia una acquisizione, l'orologio scandisce il trascorrere del tempo e tale informazione viene fornita all'operatore in termini di real time.

Viene fornita anche l'indicazione del live time, ossia il tempo in cui l'ADC è operativo e del dead time (dato dalla differenza di real time e live time) espresso come percentuale del tempo reale (misure quantitative di precisione richiedono tempi di dead time inferiori all'1%).

4.1.4 Calibrazione del sistema di misura

Il sistema deve venire calibrato in energia (per trovare la corrispondenza tra canale, cioè ampiezza dell'impulso, ed energia ceduta dalla radiazione al rivelatore) e in efficienza (per quantificare la risposta del rivelatore alla radiazione in funzione dell'energia della radiazione stessa). La calibrazione viene fatta per confronto usando delle sorgenti contenenti quantità note di radionuclidi che emettono fotoni gamma di opportune energie.

La calibrazione in energia per il γ -spettrometro è stata effettuata utilizzando delle sorgenti puntiformi di ^{132}Eu , ^{137}Cs e ^{241}Am , preparate e certificate dall'LMRI (Laboratoire de Mesure des Rayonnements Ionisants), che emettono radiazioni gamma con energie comprese fra 60,5 e 1427,06 keV.

La calibrazione in efficienza è stata effettuata tramite una sorgente certificata dalla CEA (Commissariat à l'Energie Atomique – France). Si tratta di una miscela in soluzione acquosa di ^{57}Co , ^{60}Co , ^{85}Sr , ^{88}Y , ^{109}Cd , ^{113}Sn , ^{139}Ce , ^{137}Cs , ^{241}Am . Il controllo di qualità della calibrazione è stato realizzato attraverso la misurazione del materiale di riferimento IAEA375 (un suolo le cui concentrazioni di ^{226}Ra , ^{232}Th e ^{40}K sono certificate).

4.1.5 Calcolo dell'attività specifica

L'attività (A) specifica di un radionuclide in una sorgente incognita è data da:

$$A = \frac{AREA}{t * m * \varepsilon * y} \quad \text{Eq. 4.14}$$

dove t è il tempo di conteggio, m è la massa del campione, ε è l'efficienza che tiene conto della geometria del campione, mentre per y è la resa del decadimento.

Per calcolare l'attività di un nuclide, il software utilizza i picchi mostrati in tabella 4.3, tenendo conto anche del loro yield (%).

Tab. 4.3 Energia e yield di emissione dei principali radionuclide naturali [LNE-LNHB, 2007]

Radionuclide	Energia (keV)	Yield (%)
²²⁸ Ac	338,319	11,27
	911,204	25,8
	968,971	15,8
²¹⁴ Bi	609,332	45,49
	1120,287	14,907
⁴⁰ K	1460,822	10,66
²³⁴ Pa ^m	1001,03	0,839
²¹⁰ Pb	46,539	4,25
²¹⁴ Pb	295,224	18,50
	351,932	35,60
²³⁵ U	143,76	10,96
	163,33	5,08
	205,311	5,01

L'identificazione di un picco di energia E_i nello spettro e l'assegnazione ad uno specifico isotopo, avviene per confronto con quelli contenuti in "libreria". Il software di elaborazione degli spettri permette infatti di compilare un database con gli specifici isotopi da riconoscere, tramite l'assegnazione delle linee di emissione e la loro resa di decadimento. Esistono in genere due classi di picchi:

1. quelli che sono attribuiti ad un singolo isotopo con una precisione pari a W (finestra di energia scelta dall'utilizzatore);
2. quelli che possono essere attribuiti a più di un isotopo sulla base della stessa precisione (problema generalmente dovuto all'insufficiente risoluzione in energia del sistema di rivelazione).

Nel primo caso vale:

$$|E_i - E_{libreria}| < W \tag{Eq. 4.15}$$

Se $N \pm \sigma$ è il numero di conteggi in questa linea, l'attività calcolata è pari a [Silena, 2000]:

$$A = \frac{N}{t \epsilon \gamma f f'} \pm \frac{\sigma}{t \epsilon \gamma f f'} \tag{Eq. 4.16}$$

dove:

t tempo della misura;

ϵ efficienza (geometrica intrinseca);

γ resa della linea dell'isotopo;

f correzione per il tempo intercorso dalla creazione del campione all'inizio della misura;

f' correzione per il decadimento durante la misura.

Nel secondo caso, quando si ha una contribuzione multipla ai picchi, si assume che il tasso di conteggio del picco in questione sia la somma della contribuzione di tutte le linee la cui energia è all'interno dell'intervallo $\pm W$.

Il conteggio della linea E_i sarà:

$$C_i = \sum_{j=1}^N A_j B_j \varepsilon(E_i) \quad \text{Eq. 4.17}$$

dove:

A_j è l'attività da calcolare per ogni contribuzione al picco;

B_j è l'intensità di emissione;

$\varepsilon(E_i)$ l'efficienza del raggio gamma che contribuisce al picco;

L'attività viene poi calcolata tramite la procedura di minimizzazione del χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_i \frac{|C_{i,misurato} - C_{i,calcolato}|^2}{\sigma_i^2} \quad \text{Eq. 4.18}$$

dove $C_{i,calcolato} = C_i(A_i)$ e σ_i è l'errore associato a $C_{i,misurato}$.

Nel lavoro di tesi svolto, non si è mai ricorsi all'utilizzo di picchi energetici sovrapposti totalmente o parzialmente. Per questa ragione il ^{226}Ra , il cui picco principale è totalmente sovrapposto al picco principale dell' ^{235}U , non è stato misurato direttamente ma attraverso i suoi diretti prodotti di decadimento: ^{214}Bi e ^{214}Pb .

L'errore statistico associato all'attività è dato da:

$$\sigma(A_i) = A_i \sqrt{\left[\frac{\sigma(A_i)^2}{A_i} + \frac{\sigma(\varepsilon)^2}{\varepsilon} \right]} \quad \text{Eq. 4.19}$$

4.1.6 Limite di rilevabilità

Per effettuare misure di spettroscopia gamma su matrici a basso contenuto radioattivo è di fondamentale importanza cercare di eliminare tutte le possibili fonti di disturbo presenti comunemente nell'ambiente, principalmente costituite dalla radiazione cosmica e dai radionuclidi primordiali. L'effetto prodotto da tali sorgenti radioattive consiste in una serie di segnali registrati dal rivelatore che vengono a costituire la parte di spettro presente anche in assenza del campione da analizzare: si tratta del fondo. Ad esso è legato il limite di rivelabilità o D.L. (Detection Limit), ossia il minimo numero di conteggi entro un dato range energetico che permette di discriminare un picco reale da una deviazione statistica del fondo stesso. Dipende dai conteggi del fondo anche il "minimum detectable amount" o MDA, parametro che permette di stimare la minima attività rivelabile di un certo nuclide in un dato campione, con un determinato rivelatore ed un fissato tempo di misura. La riduzione del fondo permette dunque di rilevare la presenza di quantità anche minime di un dato radioisotopo, che altrimenti non sarebbe individuabile, nonché di ridurre possibili errori di valutazione e di calcolo.

L'MDA può essere calcolato secondo la:

$$MDA = \frac{3 + 3,29 \sqrt{R_b t_g \left(1 + \frac{t_g}{t_b}\right)}}{\varepsilon \gamma m t_g} \quad \text{Eq. 4.20}$$

dove

t_g tempo di acquisizione del fondo;

t_b tempo di misura;

R_b conteggi al secondo del fondo nel range energetico in cui si prevede di osservare il picco d'interesse durante la misura effettiva;

ε efficienza del rivelatore;

m massa;

γ yield del radionuclide.

Il detectin limit calcolato per lo spettrometro gamma utilizzato nel presente lavoro è circa 0,5, 0,4, 9, 30, 3, 0,3 and 1 Bq kg⁻¹ per l'²²⁸Ac, il ²¹⁴Bi, il ⁴⁰K, il ²³⁴Pa^m, il ²¹⁰Pb, il ²¹⁴Pb e l'²³⁵U rispettivamente.

4.2 Misure di esalazione di gas radon

4.2.1 Grandezze radiometriche

Come visto nel capitolo 1 gli isotopi del radon di potenziale interesse sono il ²¹⁹Rn, il ²²⁰Rn e il ²²²Rn. Tra questi, in virtù sia della distribuzione del nuclide padre che del tempo di dimezzamento che lo contraddistingue (3,824 giorni), quello che ha maggiore importanza dal punto di vista degli effetti sanitari è il ²²²Rn. Per queste considerazioni, d'ora in poi parlando di radon si intenderà il ²²²Rn.

L'esalazione di gas radon in atmosfera avviene attraverso una successione di processi ampiamente descritti in letteratura [Nazaroff et al., 1988; Flugge and Zimens, 1939; Tanner, 1980; Washington and Ros, 1992], sintetizzati come segue (figura 4.10):

1. il ²²²Rn viene prodotto all'interno dei granuli del materiale per decadimento del ²²⁶Ra in esso contenuto;
2. il ²²²Rn viene emanato nei pori interstiziali attraverso diffusione o per rinculo del nucleo di radon a seguito del decadimento alfa;
3. il ²²²Rn viene trasportato nell'aria dei pori per diffusione o convezione;
4. il gas viene esalato in atmosfera.

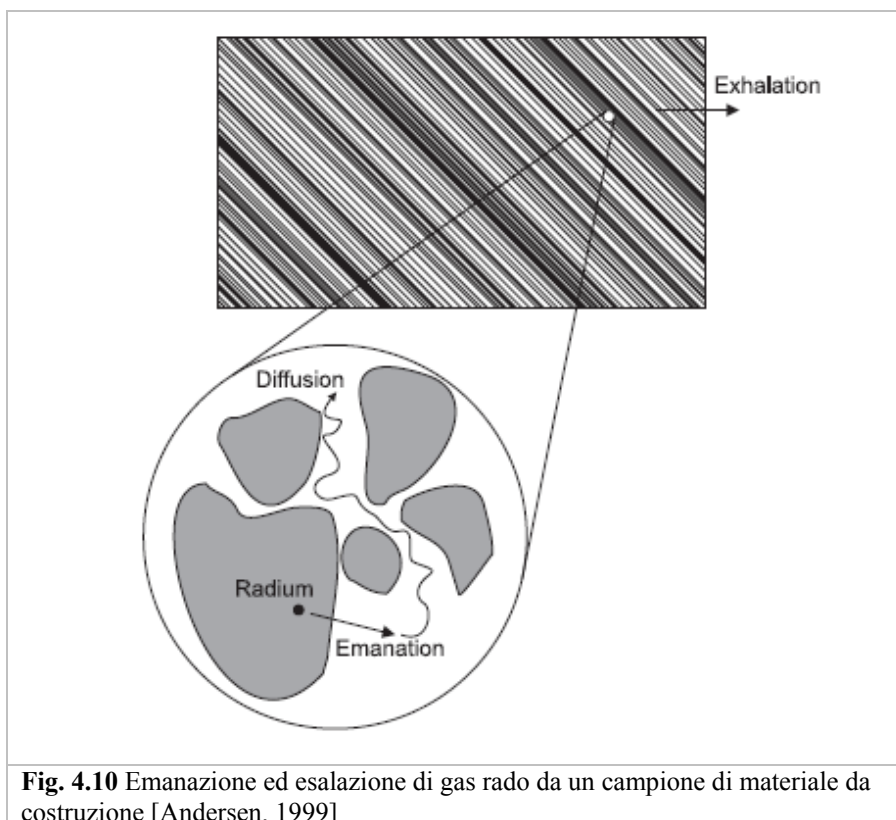


Fig. 4.10 Emanazione ed esalazione di gas rado da un campione di materiale da costruzione [Andersen, 1999]

Le grandezze radiometriche a cui si fa riferimento per la misura del gas radon sono:

- il rateo di esalazione: definito come la quantità di gas radon che fuoriesce dal campione [atomi s^{-1}] o [Bqh^{-1}]. Spesso si riferisce tale quantità alla superficie del campione [$\text{Bqh}^{-1}\text{m}^{-2}$] o alla sua massa [$\text{Bq kg}^{-1}\text{h}^{-1}$];
- la concentrazione di radio: definita come la concentrazione di ^{226}Ra [Bq] del campione che può produrre atomi di radon. Per esempio nei materiali da costruzione è determinata dal tipo di materie prime utilizzate;
- il rateo di emanazione: definito come il numero di atomi di radon al secondo per kg di materiale che diventa disponibile per il trasporto ad una distanza maggiore delle dimensioni dei pori del materiale stesso;
- il coefficiente di emanazione di radon: definito come il rapporto tra il rateo di emanazione di gas radon e la concentrazione di ^{226}Ra presente nel materiale.
- il coefficiente di esalazione di radon: definito come il rapporto tra il rateo di esalazione e la concentrazione di ^{226}Ra presente nel materiale.

4.2.2 Metodi di misura dell'esalazione del gas radon

Le metodologie di misura possono essere classificate in:

- sistemi di misura attivi: le misure vengono effettuate su campioni di aria forzatamente indotti nello strumento di misura tramite aspirazione con sistemi di pompaggio. Tali rivelatori permettono di conoscere i valori in situ e vengono anche definiti real time (per esempio un sistema di questo tipo è l'Alphaguard descritto al paragrafo 7.4.2 del

capitolo 7, utilizzato per effettuare misure di concentrazione di gas radon in ambiente di lavoro);

- sistemi di misura passivi: tali tecniche sfruttano la naturale diffusione del gas e i risultati delle misure sono disponibili solo dopo analisi di laboratorio; per questa ragione sono anche definite non real time.

In relazione alla durata della misura, si distinguono in:

- misure istantanee: si eseguono su intervalli di tempo dell'ordine della decina di secondi o al massimo qualche minuto. La finestra temporale non permette di apprezzare le fluttuazioni di concentrazione all'interno dell'intervallo e quindi è possibile ricavare informazioni parziali sulle concentrazioni presenti;
- misure in continuo: questo tipo di misura è usualmente composta da una serie di cicli brevi in successione, dell'ordine di 10-30 minuti, per ognuno dei quali è calcolato un valore medio di concentrazione. Tale campionamento è utile per studiare le variazioni periodiche (giornaliere e/o stagionali) di concentrazione del gas;
- misure integrate: tale campionamento restituisce un singolo valore di concentrazione che costituisce una media relativa all'intervallo di misura, solitamente della durata di qualche settimana o mese.

Le metodologie che vengono utilizzate per la misura di esalazione di gas radon da materiali da costruzione sono generalmente distinte in [Stranden, 1988]:

- metodi a camera chiusa (CCM): suddivisi in metodi a campione chiuso (EMS) e metodi ad accumulo (AM);
- metodi a camera aperta (OCM).

Il metodo a campione chiuso (ESM) è un comune metodo per la valutazione del rateo di esalazione dei materiali da costruzione. Il campione è chiuso in un container ermetico e la concentrazione di gas radon al suo interno cresce nel tempo secondo l'equazione:

$$C_{Rn} = C_0 e^{(-\lambda t)} + \frac{E(1 - e^{-\lambda t})}{\lambda V} \tag{Eq. 4.21}$$

dove:

C_{Rn} concentrazione di radon totale [Bqm⁻³] nel container al tempo di crescita t [h];

E rateo di esalazione (Bqm⁻²h⁻¹);

λ costante di decadimento del radon [h⁻¹];

C_0 concentrazione iniziale di radon [Bqm⁻³] nel contenitore.

Tale equazione è valida se non c'è fuga di radon fuori dal contenitore e se la concentrazione di attività nell'aria presente nel volume è minore a quella presente nei pori del campione (back diffusion).

Il metodo dell'accumulatore (AM) è un'altra tecnica comune per le misurazioni del rateo di esalazione del radon. Essa consiste nell'applicazione di un contenitore, chiamato in questo caso accumulatore, ad una parte della superficie del campione per valutare la crescita di concentrazione di radon al suo interno.

Nei metodi a camera aperta (OCM) le misure sono ottenute in contenitori ben ventilati o accumulatori in condizioni di concentrazione vicine allo zero. Il gas nel contenitore o

accumulatore è continuamente rimosso, attraverso una pompa di flusso costante, la quale provvede ad un ricambio di gas noto. La concentrazione di equilibrio di radon nel contenitore è data dalla seguente equazione:

$$C_{Rn} = E(V\lambda_g)^{-1} + C_0 \quad \text{Eq. 4.22}$$

dove

λ_g ricambio d'aria (h^{-1})

C_0 concentrazione di background di radon [Bqm^{-3}].

4.2.3 Sistema di misura E-Perm

La procedura di misura impiegata in questo lavoro utilizza il sistema ad elettretti E-Perm e consiste nel misurare la concentrazione di gas radon che si accumula in un volume noto, in cui viene sigillato il campione, dopo un tempo di misura T [Kotrappa and Stieff, 1994; Colle' et al., 1995] (figura 4.11).

La concentrazione di gas radon all'interno del volume raggiunge un valore massimo, dopo un tempo di accumulo pari a T di:

$$A_{Rn} = \frac{fA_{Ra}(1 - e^{-\lambda_{Rn}T})}{V_A} \quad \text{Eq. 4.23}$$

dove

f coefficiente di esalazione della sorgente;

A_{Ra} contenuto di ^{226}Ra della sorgente [Bqkg^{-1}];

T tempo di esposizione [h];

V_A volume dell'accumulatore [m^3].

Integrando sul tempo si ottiene la concentrazione di gas radon:

$$C_{Rn} = \int_0^T \frac{fA_{Ra}(1 - e^{-\lambda_{Rn}t})}{V_A} dt \quad \text{Eq. 4.24}$$

Dividendo per T:

$$C_{Rn} = \frac{fC_{Ra}}{V_A} \left(1 - \frac{1 - e^{-\lambda_{Rn}T}}{\lambda_{Rn}T} \right) \quad \text{Eq. 4.25}$$

da cui è possibile ricavare il rateo specifico di esalazione di gas radon in [$\text{Bqkg}^{-1}\text{h}^{-1}$]:

$$E = \frac{(C_{Rn}V_A\lambda_{Rn})/m}{1 - (1 - e^{-\lambda_{Rn}T})/(\lambda_{Rn}T)} \quad \text{Eq. 4.26}$$

Il sistema di misura E-Perm si compone di:

- elettretti montati su opportuna camera di ionizzazione;
- lettore di voltaggio
- vaso ermetico di volume noto



Fig. 4.11 Sistema E-Perm

4.2.3.1 *L'elettrete*

L'elettrete usato nel sistema E-Perm è un disco di teflon caricato elettrostaticamente (figura 4.12) tramite uno speciale processo che rende la carica permanente. L'elettrete viene montato su un supporto di plastica conduttiva che può essere avvitato in una camera E-Perm. L'elettrete produce un campo elettrostatico all'interno della camera in grado di attirare gli ioni di segno opposto prodotti dal decadimento del radon e dei suoi figli entro la camera stessa. La carica superficiale viene così neutralizzata e il potenziale decresce proporzionalmente alla raccolta degli ioni.

Il potenziale superficiale iniziale dell'elettrete è circa 750 volt, mentre il voltaggio minimo di utilizzo è attorno ai 200 volt. Quindi il range di utilizzo è tra 750 e 200 volt.



Fig. 4.12 Elettrete

4.2.3.2 *La camera*

Le radiazioni provocano la ionizzazione dell'aria. Quando questo accade all'interno di una camera conduttiva (figura 4.13), gli ioni possono essere guidati e raccolti sull'elettrete carico. In questo modo viene misurata la radiazione stessa. Il dispositivo è noto come camera di ionizzazione a elettreti.

Le camere utilizzate sono di tipo S e di tipo L. La camera S, indicata per misure di breve periodo, ha un volume di 210 ml ed è dotata di dispositivo ON/OFF, che consente di isolare l'elettrete durante il trasporto e lo stoccaggio. La camera L è adatta per misure su lungo periodo, ha un volume ridotto (50 ml) e non è dotata di dispositivo ON/OFF. Entrambe le camere E-Perm hanno un ingresso per l'aria dotato di filtro Millipore, che permette la diffusione del radon e non dei suoi figli di decadimento.

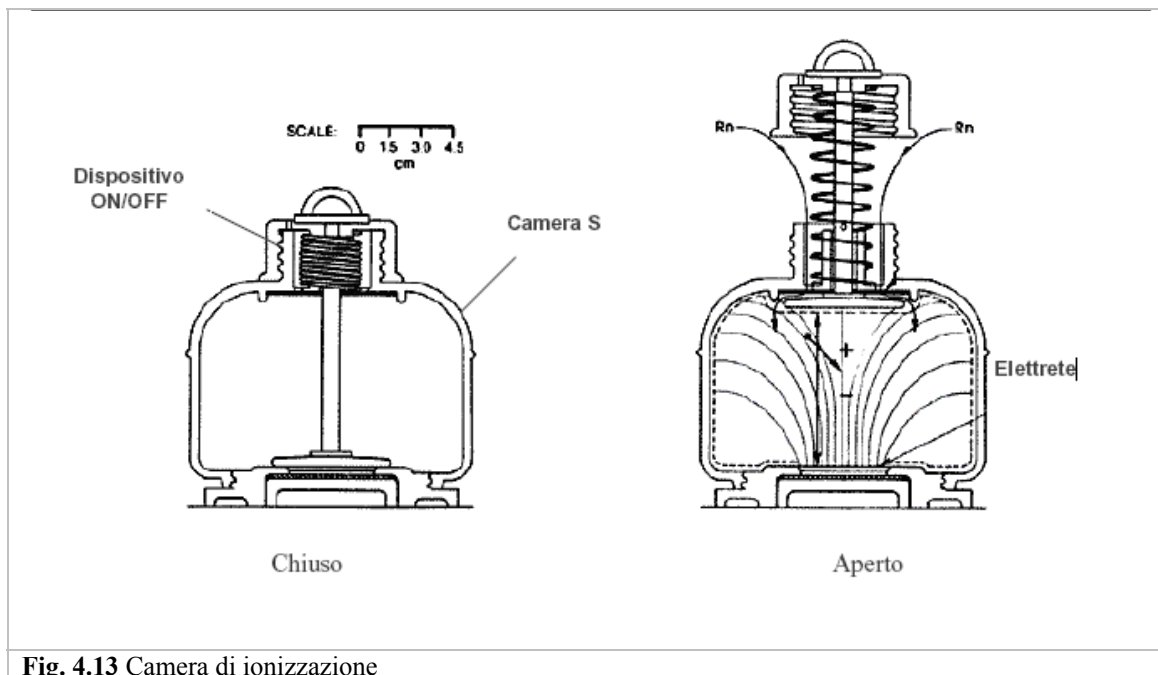


Fig. 4.13 Camera di ionizzazione

4.2.3.3 Il lettore

Il lettore è uno strumento elettronico per misurare il potenziale superficiale dell'elettretro (figura 4.14). La variazione del voltaggio durante un dato periodo di esposizione è una misura integrata nel tempo della concentrazione radon all'interno della camera.



Fig. 4.14 Lettore

Il principio di misura si basa sul fatto che solo il gas radon (non i figli presenti in aria nell'ambiente) diffonde nella camera fino a che la concentrazione interna è la stessa di quella dell'ambiente. Le radiazioni emesse dal radon e dai figli generati all'interno della camera ionizzano l'aria. L'elettretro carico positivamente attira gli ioni negativi e questo produce una diminuzione della carica netta e quindi del potenziale superficiale dell'elettretro. Gli ioni positivi si neutralizzano sulla superficie della camera: la variazione di tensione dell'elettretro è proporzionale alla concentrazione del radon e al tempo di esposizione. La misura richiede dunque due letture di voltaggio: prima dell'esposizione (I) e una lettura finale (F) dopo l'esposizione. La differenza di voltaggio (I-F) e il tempo di esposizione (D), tramite fattori di calibrazione determinati sperimentalmente, permettono di calcolare la concentrazione di radon per una data combinazione camera-elettretro secondo la formula:

$$CF = \frac{\text{Volts}}{\text{pCi/l} * \text{giorno}} = A + B \frac{(I + F)}{2} \quad \text{Eq. 4.27}$$

dove

CF è il fattore di calibrazione per una fissata combinazione camera-elettretre ed è definito come la variazione di voltaggio dell'elettretre per esposizione ad una concentrazione di radon di 1 pCi l⁻¹ per un giorno. Il fattore di calibrazione è in relazione lineare con la caduta di tensione dell'elettretre nel range 150-750 V.

A e B sono costanti di calcolo determinate in laboratorio;

I e F sono i voltaggi iniziali e finali degli elettreti.

I valori delle costanti A e B sono riportati in tabella 4.4:

Tab. 4.4 Valori delle costanti di calibrazione degli elettreti [Rad Elec Perm, 1999]

Configurazione camera-elettretre	A	B	C
SST camera S con elettretre ST	1,6978	0,0005742	0,097
SLT camera S con elettretre LT	0,1400	0,0000525	0,099
LST camera L con elettretre ST	0,2613	0,0001386	0,130
LLT camera L con elettretre LT	0,02383	0,0000112	0,137
HST camera H con elettretre ST	7,2954	0,004293	0,078
HLT camera H con elettretre LT	0,6755	0,0003975	0,080

La formula per calcolare la concentrazione di gas radon a partire dai valori di potenziale è:

$$RnC(\text{pCi l}^{-1}) = \frac{I - F}{CF \times D} - BG \quad \text{Eq. 4.28}$$

dove

D è il tempo di esposizione in giorni;

BG rappresenta la radiazione di fondo gamma ambientale espressa come concentrazione radon equivalente che si ottiene moltiplicando il fattore gamma ambientale per la costante di calcolo C riportata in tabella 4.4.

La bontà del metodo è stata verificata dalla U.S. EPA (Environmental Protection Agency). In figura 4.15 vengono riportati i dati relativi all'intercomparazione tra vari metodi di misura del radon [EPA 402-F-03-003, 1994]. Si può notare l'affidabilità di risposta degli elettreti (dati contenuti nella cornice a quadratini).

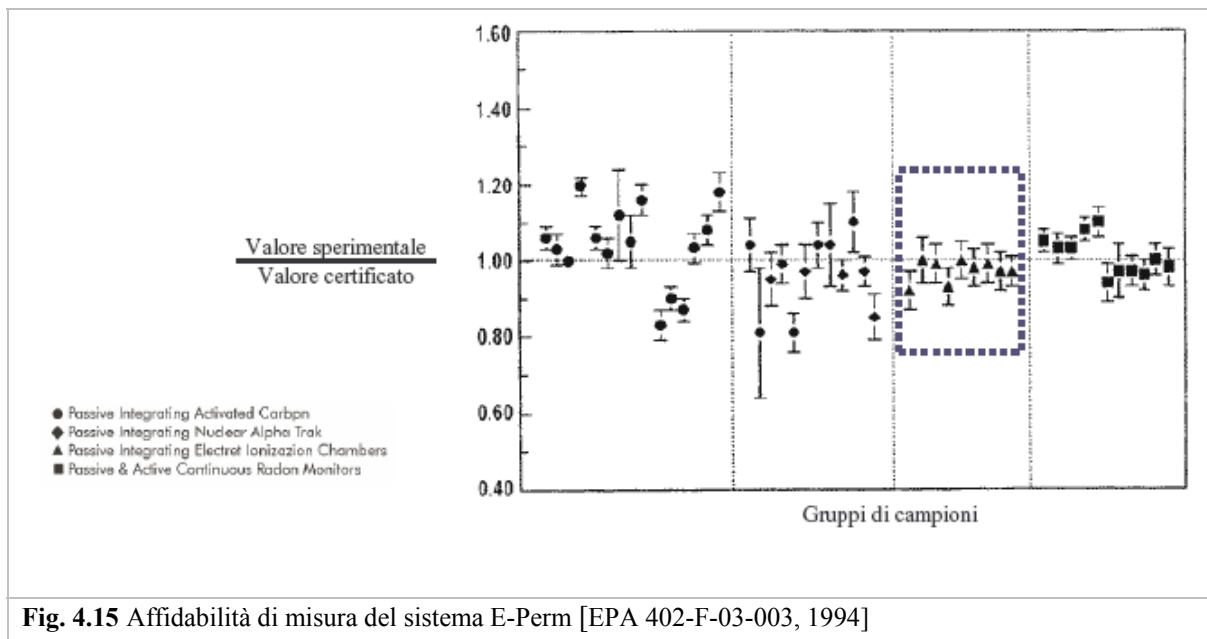


Fig. 4.15 Affidabilità di misura del sistema E-Perm [EPA 402-F-03-003, 1994]

L'errore associato alla misura è pari alla somma di tre contributi:

$$E_T = \sqrt{E_1^2 + E_2^2 + E_3^2} \quad \text{Eq. 4.29}$$

dove

E_1 errore associato alle variazioni delle componenti del sistema (volumi, spessori,..). Tale errore è definito sperimentalmente pari al 5%.

E_2 errore nella lettura dei voltaggi pari a $\pm \frac{\sqrt{2}}{(I - F)} \%$

E_3 errore associato al fondo gamma

In accordo con la definizione 3σ -IUPAC [IUPAC, 1997], il limite di rilevabilità è definito come il rateo di emanazione di radon che produce un incremento dell'intensità del segnale, rispetto al bianco, pari a tre volte la deviazione standard del bianco stesso.

CAPITOLO 5

ANALISI RADIOMETRICHE DEL MATERIALE ZIRCONIFERO

I materiali zirconiferi sono caratterizzati da livelli di concentrazione di radionuclidi naturali diversi a seconda del paese di provenienza.

Come evidenziato nel capitolo 3, i maggiori produttori di tali materiali sono l'Australia (Tiwest Joint Venture, Consolidated Rutile, Bemax Resources), il Sud Africa (Richard Bay Minerals, Namakwa Sands Ticor), gli Stati Uniti (DuPont) e la Cina.

In tabella 5.1 vengono sintetizzati i valori di concentrazione di radioattività presenti nelle sabbie zirconifere a seconda dell'origine (i dati originali e i riferimenti bibliografici si trovano nel capitolo 3, tabella 3.5).

Tab. 5.1 Concentrazione di attività in materiale zirconifero di diversa origine

Provenienza	^{238}U [Bqkg⁻¹]	^{232}Th [Bqkg⁻¹]	^{40}K [Bqkg⁻¹]
Australia	1000-4000	200-1000	30-50
Sud Africa	4000-5000	900-1100	-
Cina	13000-15000	7000-9000	2000-2500
Stati Uniti	2000-4000	200-700	-
Brasile	2600-3200	500-700	-
Malesia	13000-15000	1200-2200	-

L'industria delle piastrelle ceramiche italiane, in particolare quella che produce piastrelle smaltate e gres porcellanato, fa largo impiego di materiali zirconiferi (sabbie e farine di zirconio).

Il silicato di zirconio è utilizzato prevalentemente per la sua azione opacizzante e sbiancante oltre che per la sua capacità di ridurre il coefficiente di dilatazione termica e di aumentare la resistenza degli smalti; viene aggiunto all'impasto in una percentuale in peso pari a 1-10%, nella produzione del gres e pari al 10-30% in peso nella produzione dello smalto.

Stoccare, manipolare e lavorare tali sostanze richiede una attenzione particolare dal punto di vista radioprezionistico, sia per i lavoratori che per le persone del pubblico come regolamentato dalla normativa vigente [D.Lgs 241/2000]. L'esposizione esterna ed interna che ne può derivare è correlata con il contenuto di radioattività di tali materie prime, ed è per questo che sono state condotte su una serie di campioni (prelevati direttamente dalle aziende) misure di gamma spettrometria.

5.1 Misure di spettrometria gamma

5.1.1 Selezione dei campioni

I campioni di materiale zirconifero analizzati sono quelli principalmente utilizzati nelle industrie di piastrelle ceramiche del distretto di Sassuolo e nel polo ceramico della Romagna. Le informazioni relative a ciascun campione sono date in termini di densità, granulometria e provenienza (tabella 5.2).

I dati di granulometria, dove non disponibili nelle schede di sicurezza, sono stati misurati tramite sistema laser (per le farine) e tramite setacci (per le sabbie più grossolane)¹.

Tab. 5.2 Campioni di materiale zirconifero sottoposto a misura di spettrometria gamma ed esalazione di gas radon

Codice	Tipologia	Provenienza	Densità apparente [gcm ⁻³]	Diametro medio [µm]
07/062/C1	Farina di zirconio	Australia	1,2	2-2,5
07/062/C2	Farina di zirconio	India	1,1	2-2,5
07/062/C3	Farina di zirconio	Australia	1,0	2-2,5
07/062/C4	Farina di zirconio		1,0	2-2,5
07/062/C5	Farina di zirconio	Australia	1,2	2-2,5
07/062/C6	Farina di zirconio		1,3	2-2,5
07/062/C7	Farina di zirconio		1,2	4-5
07/062/C8	Farina di zirconio	Cina	1,2	2-2,5
07/062/C9	Farina di zirconio		1,3	2,5-3
07/062/C10	Farina di zirconio		1,2	2-2,5
07/062/C11	Farina di zirconio		1,2	2-2,5
07/062/C12	Farina di zirconio	Australia	1,1	2-2,5
07/091/C1	Farina di zirconio		1,4	2-2,5
07/091/C2	Farina di zirconio		1,3	2-2,5
07/091/C3	Farina di zirconio		1,9	2-2,5
06/01/C1	Farina di zirconio		n.d	
06/01/C2	Farina di zirconio		n.d	
06/01/C3	Farina di zirconio		n.d	
07/052/C1	Farina di zirconio		n.d	>10
07/207/C4	Farina di zirconio		1,4	-
07/207/C5	Farina di zirconio		1,3	-
07/207/C6	Farina di zirconio		1,1	-
08/117/C5	Farina di zirconio		1,2	2-2,5
07/062/C13	Sabbia zirconifera	Australia	n.d	125-250
07/062/C14	Sabbia zirconifera	Ucraina	n.d	63-125
07/062/C15	Sabbia zirconifera	Australia	2,9	63-125
07/062/C16	Sabbia zirconifera	Sud-Africa	n.d	63-125

¹ Le misure di granulometria delle farine di zirconio sono state fatte tramite il sistema Laser Mastersizer 2000 (Centro Ceramico Bologna) [Size range: 0,02-2000 microns; Light sources: red light, helium neon laser; Power : 110/240 V, 50-60 Hz]; le misure delle sabbie tramite vibro-setacci (500-250-125-63 µm)

07/062/C17	Sabbia zirconifera	Australia	n.d	63-125
07/062/C18	Sabbia zirconifera		n.d	63-125

5.1.2 Preparazione dei campioni

Le misure di concentrazione di attività sono state eseguite con il γ -spettrometro al germanio iperpuro, descritto nel capitolo 4.

I campioni di misura sono stati sigillati in beaker di Marinelli da 450 ml (figura 5.1).

Le misurazioni sono state condotte dopo un periodo di invecchiamento superiore a 20 giorni, allo scopo di permettere il ristabilirsi delle condizioni di equilibrio secolare fra il ^{226}Ra e i suoi prodotti di decadimento a breve vita (^{214}Bi e ^{214}Pb), condizioni che potrebbero essere state perturbate a causa di perdite di ^{222}Rn durante la manipolazione del campione.

La libreria utilizzata per il riconoscimento dei picchi è rappresentata in tabella 5.3.

Tab. 5.3 Libreria utilizzata dal software Silena 2000 [Silena, 2000] per il riconoscimento dei picchi dovuti alla radiazione naturale presente nei campioni

Radionuclide	Linea (keV)	y (%)	Radionuclide	Linea (keV)	y (%)
^{228}Ac	338,319	11,27	^{234}Pa	1001	0,839
^{228}Ac	911,204	25,8	^{214}Bi	609,33	45,49
^{228}Ac	968,971	15,8	^{214}Bi	1120,3	14,907
^{234}Th	63,283	4,8	^{214}Bi	1764,5	15,31
^{234}Th	92,793	2,77	^{214}Pb	295,22	18,50
^{212}Bi	727,33	6,74	^{214}Pb	351,93	35,60
^{212}Pb	238,632	43,6	^{210}Pb	46,539	4,25
^{212}Pb	300,09	3,18	^{235}U	143,76	10,96
^{208}Tl	510,72	22,6	^{235}U	163,33	5,08
^{208}Tl	583,19	85,0	^{235}U	205,311	5,01
^{208}Tl	860,56	12,5	^{40}K	1460,822	10,66

Il tempo di misura impostato è pari a 60000 secondi. Per ciascun campione sono state misurate due repliche e il valore finale è dato come media delle concentrazioni di attività per ciascuno. Il limite di rilevabilità del sistema è di circa 0,5, 0,4, 9, 30, 3, 0,3 e 1 Bq kg⁻¹ per ^{228}Ac , il ^{214}Bi , il ^{40}K , il $^{234}\text{Pa}^m$, il ^{210}Pb , il ^{214}Pb e ^{235}U rispettivamente.



Fig. 5.1 Esempio di beaker di Marinelli da 450 ml riempito con farina di zirconio

5.1.3 Risultati ottenuti

Le attività riportate in tabella 5.4 sono quelle ottenute con l'utilizzo della libreria selezionata.

Tab. 5.4 Concentrazione di attività [Bqkg⁻¹] dei principali radionuclidi contenuti nei materiali zirconiferi analizzati

	²²⁸ Ac [Bqkg ⁻¹]	²¹² Bi [Bqkg ⁻¹]	²¹⁴ Bi [Bqkg ⁻¹]	⁴⁰ K [Bqkg ⁻¹]	²¹² Pb [Bqkg ⁻¹]	²¹⁴ Pb [Bqkg ⁻¹]	²⁰⁸ Tl [Bqkg ⁻¹]
07/062/C1	1140	1260	2550	90	1090	2660	1050
07/062/C2	490	530	2650	50	470	2720	450
07/062/C3	560	630	2420	50	550	2500	510
07/062/C4	280	300	1690	30	270	1760	250
07/062/C5	300	320	1750	40	290	1830	270
07/062/C6	530	590	3300	40	510	3440	490
07/062/C7	420	480	1670	30	410	1720	390
07/062/C8	600	670	2500	50	570	2640	540
07/062/C9	600	660	3270	50	580	3440	540
07/062/C10	550	610	3060	50	530	3210	490
07/062/C11	540	600	3430	40	530	3580	500
07/062/C12	570	650	3580	<lld	550	3660	530
07/091/C1	600	640	3280	50	610	3600	540
07/091/C2	560	610	2880	40	580	3200	500
07/091/C3	260	280	1530	<lld	260	1660	240
07/207/C4	540	570	2700	<lld	560	3020	490
07/207/C5	440	480	2710	<lld	450	3000	400
07/207/C6	600	660	3300	<lld	600	3540	580
08/117/C5	590	590	3280	<lld	590	3600	540
07/062/C15	530	570	3200	40	460	3150	480

L'incertezza di misura è sempre inferiore al 10%

Per fini radioprotezionistici, i radionuclidi più significativi sono l'²³⁸U, il ²³²Th e il ⁴⁰K [Bolognini et al,1991]. La concentrazione di attività dell'²³⁸U è stata calcolata come media delle attività rilevate per il ²¹⁴Bi e il ²¹⁴Pb, quella dell'²³²Th come media tra ²²⁸Ac, ²¹²Bi, ²¹²Pb e ²⁰⁸Tl. I risultati sono presentati in tabella 5.5. Nel materiale zirconifero esiste una condizione di equilibrio secolare tra il radionuclide padre e i suoi figli di decadimento [Mustonen, 1984; Bruzzi et al., 1991; Stoulos et al., 2003]: quindi misurando le attività dei singoli componenti gamma-emettitori è possibile risalire all'attività di tutti i componenti della catena.

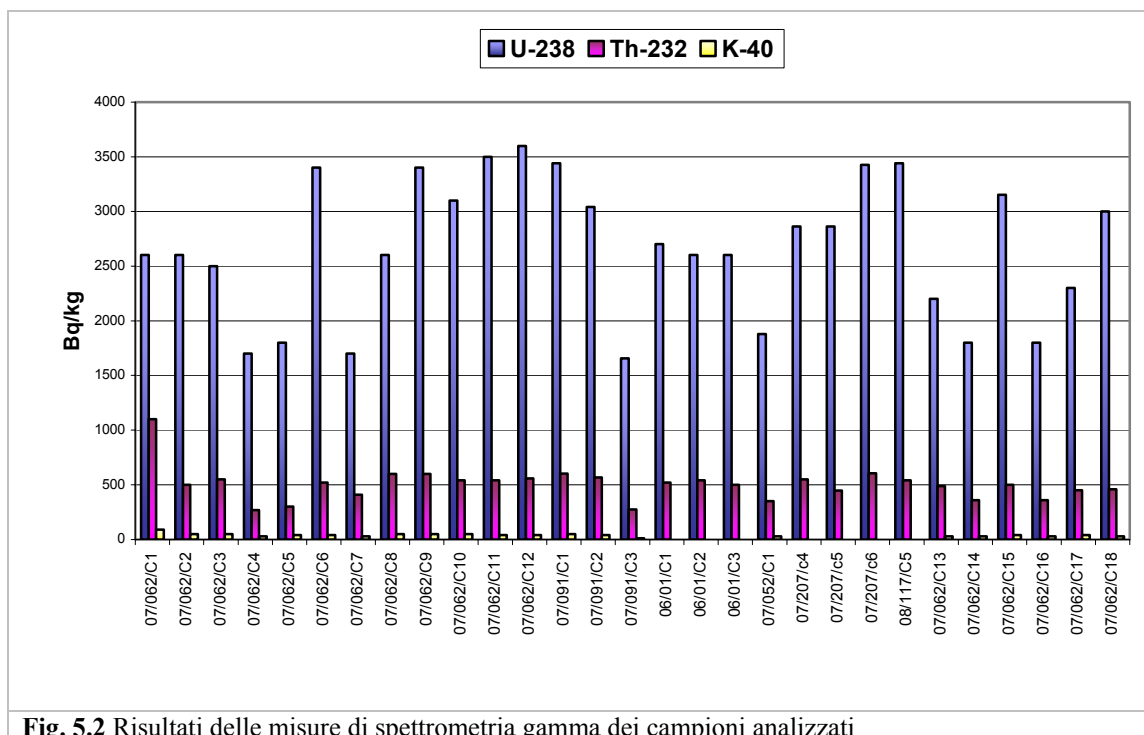
In situazioni indisturbate, cioè in assenza di trattamenti chimici o termici del materiale, i membri di ciascuna delle tre catene sono fra loro in equilibrio da tempi immemorabili: in tale situazione le velocità di formazione e di scomparsa dei vari membri di una catena sono identiche:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \dots = \lambda_i N_i \quad \text{Eq. 5.1}$$

Tab. 5.5 Concentrazione di attività [Bqkg^{-1}] presente nel materiale zirconifero analizzato

	^{238}U [Bqkg^{-1}]	^{232}Th [Bqkg^{-1}]	^{40}K [Bqkg^{-1}]
07/062/C1	2600	1100	90
07/062/C2	2700	500	50
07/062/C3	2500	550	50
07/062/C4	1700	280	30
07/062/C5	1800	290	40
07/062/C6	3400	530	40
07/062/C7	1700	420	30
07/062/C8	2600	600	50
07/062/C9	3400	600	50
07/062/C10	3100	550	50
07/062/C11	3500	540	40
07/062/C12	3600	560	<lld
07/091/C1	3400	600	50
07/091/C2	3000	560	40
07/091/C3	1600	260	<lld
06/01/C1	2700	520	<lld
06/01/C2	2600	540	<lld
06/01/C3	2600	500	<lld
07/052/C1	1900	350	30
07/207/C4	2900	540	<lld
07/207/C5	2900	450	<lld
07/207/C6	3400	600	<lld
08/117/C5	3400	580	<lld
07/062/C13	2200	490	30
07/062/C14	1800	360	30
07/062/C15	3200	500	40
07/062/C16	1800	360	30
07/062/C17	2300	450	40
07/062/C18	3000	460	30

*le incertezze sono state stimate dell'ordine del 10%


Fig. 5.2 Risultati delle misure di spettrometria gamma dei campioni analizzati

I valori medi ottenuti, pari a 2700 Bqkg^{-1} per ^{238}U (intervallo di variabilità $1600\text{-}3600 \text{ Bqkg}^{-1}$), a 500 Bqkg^{-1} per il ^{232}Th (intervallo di variabilità $270\text{-}1100 \text{ Bqkg}^{-1}$) ed a 40 Bqkg^{-1} per il ^{40}K (intervallo di variabilità $\text{LLD}\text{-}90 \text{ Bqkg}^{-1}$), sono superiori di circa dieci volte rispetto a quelli mediamente presenti sulla crosta terrestre [Unsear, 2000], ad eccezione del ^{40}K .

A titolo di confronto si riportano in tabella 5.6 i valori di concentrazione di attività misurati da altri autori, su campioni di materiale zirconifero utilizzato in Italia e su campioni di bauxite e corindone.

Tab. 5.6 Concentrazione di attività di materiale zirconifero utilizzato in Italia

Materiale	^{238}U [Bqkg $^{-1}$]	^{232}Th [Bqkg $^{-1}$]	^{40}K [Bqkg $^{-1}$]	Rif.
Sabbia zirconifera	3900	680	46	[Bruzzi et al., 2000]
	3300	750	45	
	3400	680	56	
Silicato di zirconio	3000	700		[Biasini et al., 1983]
Ossido di zirconio	7000	900		
Sabbia zirconifera	3100	3300		[Bruzzi et al., 1997]
Sabbia zirconifera	2300	880		[Apat, 2004]
	2084	854		
	3613	517		
Sabbia zirconifera	3600	590		[Castellani et al.]
Sabbia zirconifera	2084-2334	858-880		[Cazzoli]
Baddeleite	3400	390	30	[Bruzzi et al., 2000]
	13400	2650	300	

	10800	1750	174	Capitolo 7 presente tesi
Bauxite Guyana	80-130	230	14-30	
Bauxite Brasile	70	110	13	
Bauxite Cina	450-580	400-450	49-210	
Corindone	190-450	220-420	17-54	

E' possibile osservare che i dati ottenuti dalle misure di concentrazione di attività sono in buon accordo con quanto misurato da altri autori [Unsear, 1993; Unsear, 2000; NRPB, 1993; Bruzzi et al., 1997; Apat, 2004]. Inoltre i dati presentati in tabella, mostrano concentrazioni di attività del ^{40}K notevolmente inferiori rispetto ai materiali zirconiferi di origine cinese.

5.2 Misure di esalazione di gas radon

Le misure di esalazione di gas radon sono state effettuate tramite il sistema integrato E-Perm, descritto nel capitolo 4.

L'esalazione di gas radon da un materiale dipende dalla sua granulometria oltre che dalle condizioni di temperatura, pressione ed umidità presenti.

I parametri che occorre considerare sono infatti:

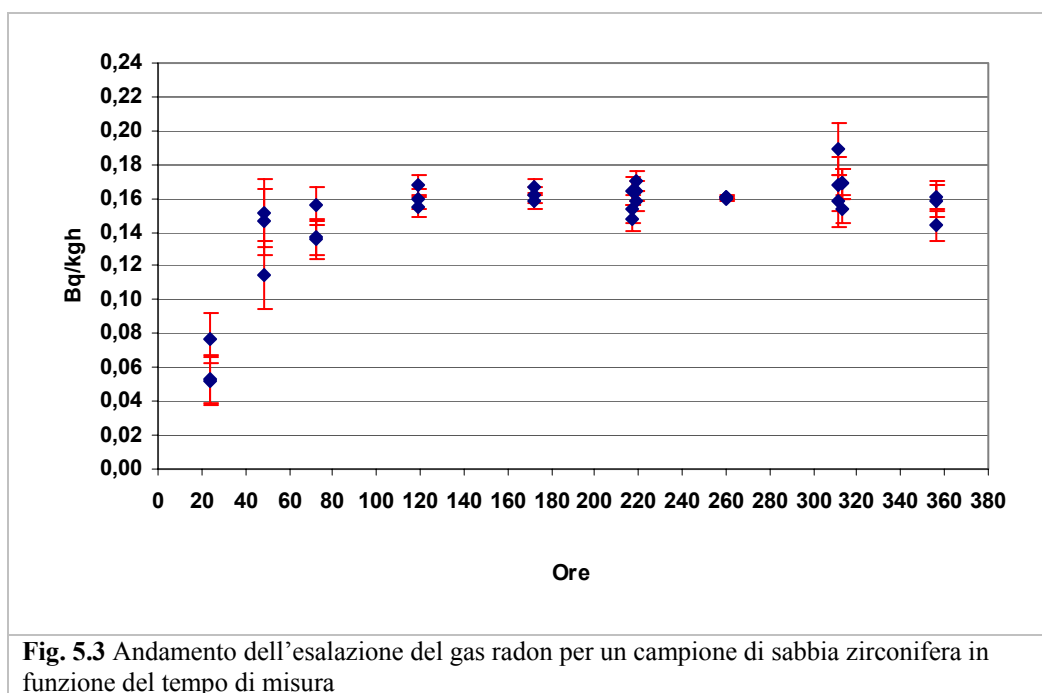
- **Il diametro medio:** è stata osservata [Tuccimei et al., 2005; De Martino et al., 1998; Markannen and Arvela, 1992; Marawska and Jeffries, 1994, Nazaroff et al., 1998] una correlazione inversa tra diametro medio dei granuli ed esalazione di gas radon, giustificata da un rapporto superficie-volume più grande per granuli più piccoli.
- **Rifinitura del materiale:** è importante poiché è relazionata alla superficie di emissione effettiva che è maggiore per un materiale grezzo, ovvero non lavorato.
- **Umidità:** diversi risultati sperimentali [Wiegand et al., 2001] mostrano che i materiali umidi (contenenti acqua negli interstizi) hanno ratei di emanazione più alti dei materiali asciutti e la spiegazione è data dal fatto che l'acqua assorbe una parte dell'energia di rinculo aumentando la probabilità che gli atomi terminino il loro percorso in un poro [Moravska e Philipps, 1991].
- **Porosità:** la porosità di una roccia o di un suolo è espressa come il rapporto tra il volume degli spazi vuoti rispetto al volume totale e si esprime come percentuale del volume totale [Verdelocco et al., 2000]. L'emanazione del radon è favorita dalla maggior presenza di pori aperti e comunicanti in cui possono avvenire il trasporto e la diffusione [De Martino et al., 1998].
- **Retro-diffusione:** quando la concentrazione di radon nel volume libero del contenitore aumenta fino a diventare comparabile con quella presente nello spazio poroso del campione, il radon emanato ha una probabilità significativa di essere retro-diffuso dall'aria al campione. Poffijn et al. (1984) affermano che per minimizzare l'effetto di back diffusion il rapporto tra il volume libero della camera ed il volume del campione deve essere maggiore di 10. Un'ulteriore causa della diminuzione del tasso di esalazione può essere dovuta alla cattiva chiusura del contenitore che è causa di scambi di diffusione del radon in ambiente esterno.

5.2.1 Preparazione dei campioni

I campioni di materiale zirconifero sono stati suddivisi per tipologia: le sabbie zirconifere caratterizzate da una granulometria compresa tra 250-63 μm e le farine di zirconio con granulometria compresa tra 1-10 μm .

I campioni, opportunamente pesati, sono stati sigillati all'interno del volume (3,8 L), con un elettretre montato su camera short-term (configurazione ST) da 210 mL.

Al fine di valutare la crescita della concentrazione di gas radon all'interno del volume sono state eseguite diverse misure con tempi di conteggio differenti per un campione di sabbia (07/062/C15) (figura 5.3) ed uno di farina (07/062/C8) (figura 5.4).



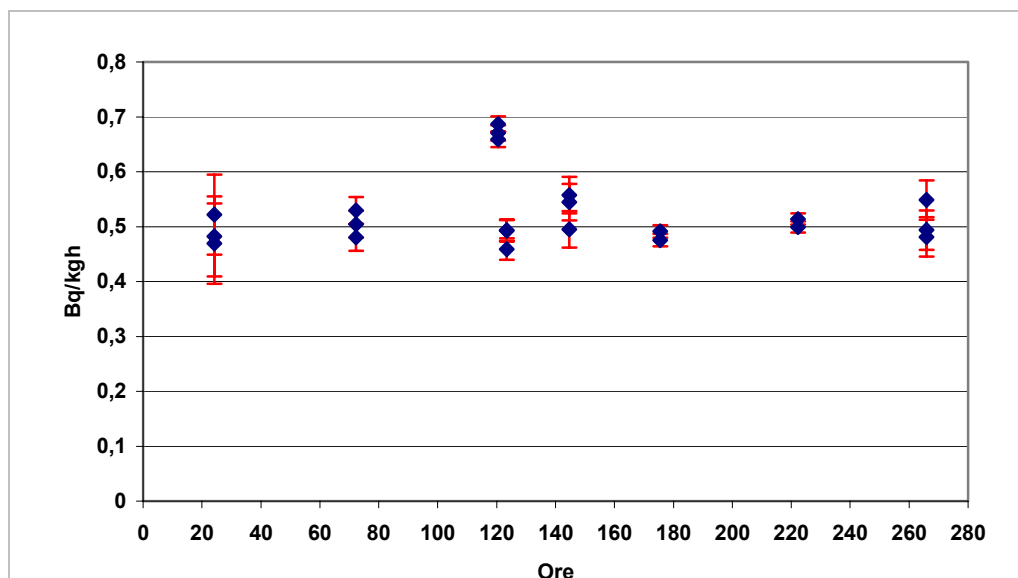


Fig. 5.4 Andamento dell'esalazione del gas radon per un campione di farina di zirconio in funzione del tempo di misura

Come si può vedere dalle figure 5.3 e 5.4 il comportamento dei due tipi di campioni è differente: la sabbia caratterizzata da una granulometria di 63-125 μm raggiunge una situazione di equilibrio dopo un periodo di misura di 150-250 ore, con un rateo di esalazione di 0,16 $\text{Bqkg}^{-1}\text{h}^{-1}$, la farina di zirconio, con granulometria di 2-2,5 μm , raggiunge un valore di esalazione di radon di 0,5 $\text{Bqkg}^{-1}\text{h}^{-1}$ dopo un tempo di misura di 70-100 ore. La motivazione appare ascrivibile alla differente granulometria: il campione con la granulometria più fine mostra maggiore velocità nel raggiungere un rateo di esalazione costante.

Per queste ragioni, il tempo di misura è stato scelto pari a 240 ore per le sabbie zirconifere e pari a 72 ore per le farine.

5.2.2 Risultati delle misure

In tabella 5.7 vengono riportati i risultati delle misure condotte sui campioni analizzati.

Tab. 5.7 Risultati delle misure di esalazione di gas radon per i campioni di materiale zirconifero selezionati

Campione	Rateo di esalazione di gas radon [$\text{Bqkg}^{-1}\text{h}^{-1}$]	Coefficiente di esalazione
07/062/C1	0,43±0,04	0,022±0,002
07/062/C2	0,49±0,01	0,025±0,001
07/062/C3	0,56±0,04	0,030±0,002
07/062/C4	0,41±0,06	0,032±0,005
07/062/C5	0,42±0,04	0,031±0,003
07/062/C6	0,81±0,02	0,032±0,001
07/062/C8	0,51±0,03	0,026±0,001

07/062/C9	0,69±0,02	0,027±0,001
07/062/C10	0,62±0,01	0,027±0,001
07/062/C11	0,51±0,04	0,019±0,002
07/062/C12	0,53±0,06	0,020±0,002
07/091/C1	0,59±0,06	0,023±0,002
07/091/C2	0,64±0,03	0,028±0,001
07/091/C3	0,50±0,02	0,040±0,001
06/01/C1	0,42±0,02	0,021±0,001
06/01/C2	0,30±0,02	0,015±0,001
06/01/C3	0,49±0,05	0,025±0,002
07/052/C1	0,32±0,03	0,023±0,002
07/207/C4	0,83±0,03	0,038±0,001
07/207/C5	0,56±0,02	0,026±0,001
07/207/C6	0,81±0,04	0,031±0,001
08/117/C5	0,63±0,01	0,024±0,001
07/062/C13	0,092±0,002	0,0055±0,0001
07/062/C14	0,20±0,01	0,0147±0,0007
07/062/C15	0,164±0,006	0,0069±0,0002
07/062/C16	0,141±0,007	0,0062±0,0003
07/062/C17	0,135±0,005	0,0078±0,0003
07/062/C18	0,150±0,005	0,0067±0,0002

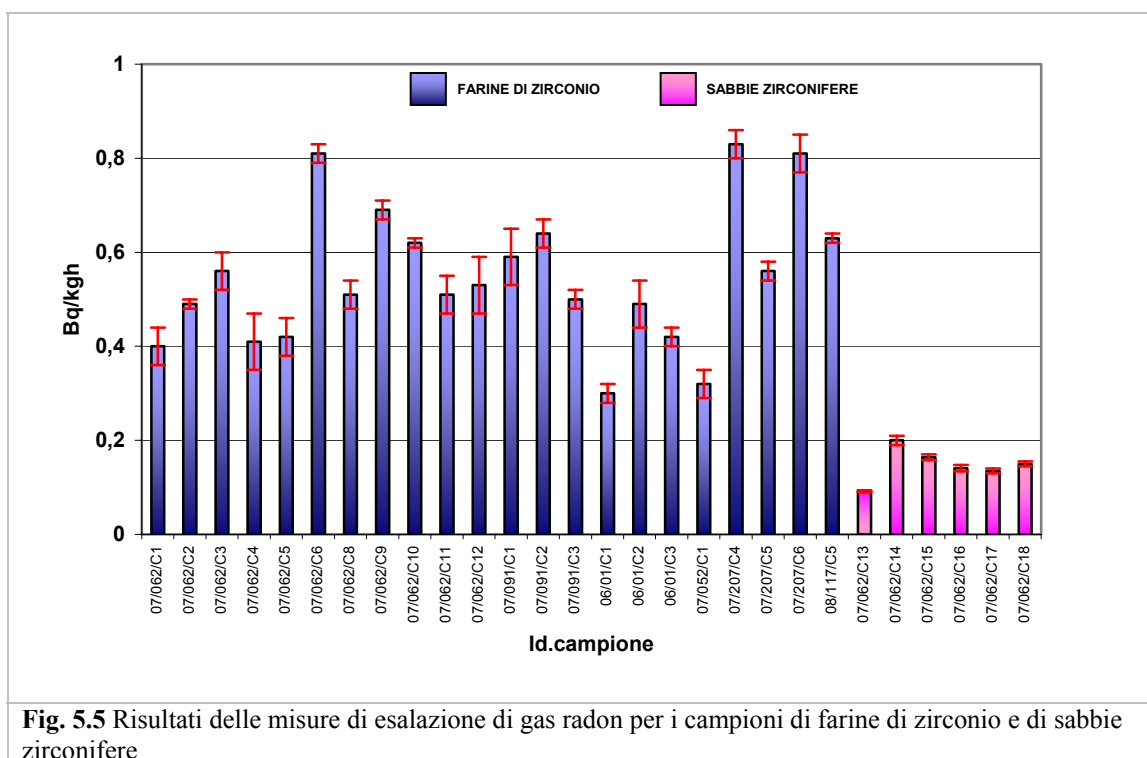


Fig. 5.5 Risultati delle misure di esalazione di gas radon per i campioni di farine di zirconio e di sabbie zirconifere

I risultati ottenuti evidenziano un valor medio di esalazione di gas radon per le farine di zirconio di $0,54\pm 0,03$ Bqkg⁻¹h⁻¹ e di $0,147\pm 0,006$ Bqkg⁻¹h⁻¹ per le sabbie zirconifere.

I valori di rateo di esalazione più alti ottenuti per le farine (figura 5.5) possono essere giustificati dal fatto che il rapporto superficie-volume per tali materiali è più grande rispetto alle sabbie e che vi sono più atomi di ^{226}Ra in prossimità della superficie di esalazione (i valori di spettrometria hanno messo in evidenza concentrazioni di attività comparabili tra farine e sabbie).

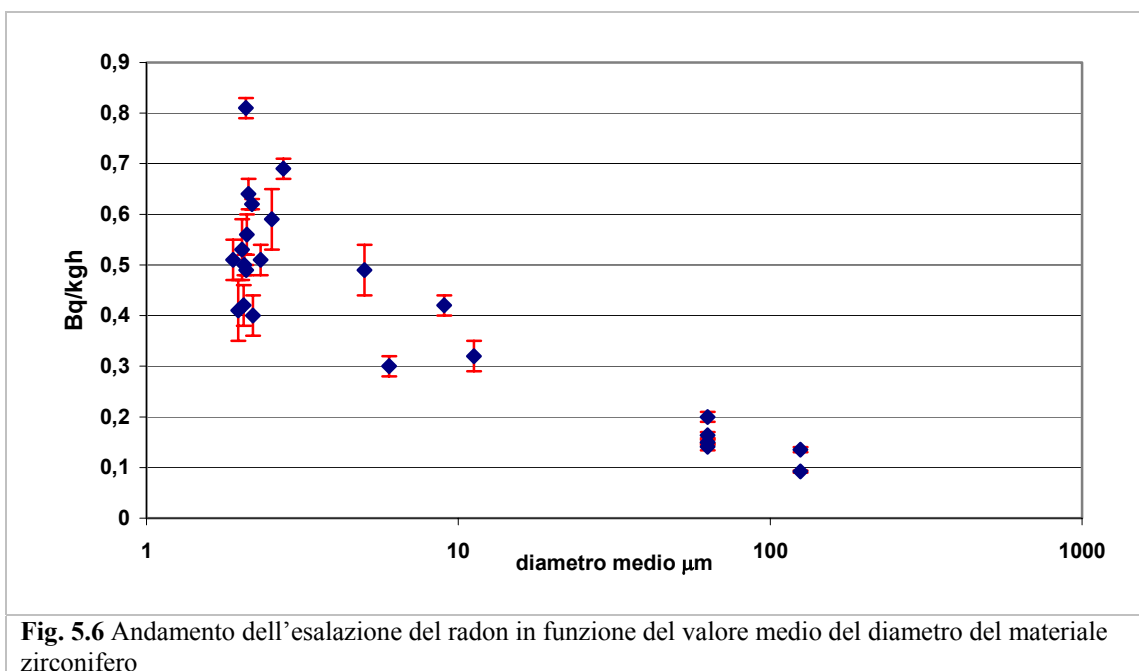
Altri autori hanno messo in evidenza l'esistenza di una correlazione inversa tra esalazione di gas radon e granulometria [Tuccimei et al., 2005; De Martino et al., 1998; Markannen and Arvela, 1992; Marawska and Jeffries, 1994, Nazaroff et al., 1998].

In figura 5.6 vengono riportati i risultati del rateo esalazione di gas radon dei campioni analizzati in funzione del diametro medio delle particelle del materiale stesso; come si può vedere, tale relazione sembra essere confermata dai valori ottenuti.

Il coefficiente di esalazione, definito come il rapporto tra il rateo di esalazione e la concentrazione di ^{226}Ra presente nel materiale, vale circa il 0,003 per le farine di zirconio e 0,008 per le sabbie zirconifere.

I valori ottenuti sono abbastanza bassi se confrontati con quelli di altri tipi di materiali, come riportato in tabella 5.8.

Come descritto nel capitolo 3, infatti, durante il processo di formazione dello zirconio, gli atomi di uranio e di torio rimangono intrappolati negli strati più profondi della sua struttura cristallina e da qui la difficoltà nell'emanazione.



Tab. 5.8 Valori di coefficiente di emanazione per diversi tipi di materiale

Materiale	Coefficiente di emanazione	Bibliografia
Sabbia zirconifera USA	0,0013-0,0019	[Bernhardt, 2000]
Sabbia zirconifera Sud Africa	0,0065	[De Beer and Selby, 1998]
Sabbia zirconifera Sud Africa	0,006	[Selby, 2001]
Farina di zirconio USA	0,008-0,009	

Farina di zirconio USA	0,010-0,020	
Valori tipici di rocce e suolo	0,05-0,7	[Nazaroff et al., 1988]
Scarti di miniere di Uranio	0,1-0,4	[Roger et al., 1984]
Scarti di miniere d'oro	0,13-0,39	[Speelman, 2004]
Tufo di Riano giallo	0,42	[Righi et al., 2006]
Tufo di Riano grigio	0,65	
Calcare	0,07	[Hafez et al., 2000]
Calcare	0,094	
Calce	0,096	
Suolo d'argilla	0,15	
Gesso Sinai	0,046	
Sabbia Qena	0,17	
Sabbia Quesna	0,039	
Sabbia Belbees	0,08	
Sabbia Katamia	0,067	

CAPITOLO 6

ANALISI RADIOMETRICHE DELLE PIASTRELLE CERAMICHE

I comuni materiali da costruzione, compresi i materiali da rivestimento, possono contenere un livello di concentrazione di radioattività naturale non trascurabile, se per la loro realizzazione sono state utilizzate materie prime contenenti alte concentrazioni di uranio e torio.

Gli studi che riportano i livelli tipici di concentrazione di attività in Bqkg⁻¹ (tabella 6.1) per tale categoria di materiali sono numerosi, sia in ambito nazionale che internazionale, di seguito ne vengono riportati alcuni esempi.

Tab. 6.1 Concentrazione di attività in diversi tipi di materiali da costruzione

Tipologia	Concentrazione dell'attività (Bq/kg)			Autore	Origine
	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th		
granito	1300	24-85	36-95	Carrera et al., 1997	Italia
granito	1200	40	58	El-Dine et al., 2001	Egitto
granito	1000	55	75	Keller et al., 2001	Germania
granito	1500	35	-	Przylibski et al., 2004	Polonia
granito	1200	67	95	Stoulos et al., 2003	Grecia
granito rosso	1600	153	360	Righi e Bruzzi, 2006	Italia
granito verde	560	57	49		
granito rosa	1200	147	200		
granito rosa	1000	33	44		
granito bianco	830	37	42		
marmo	5-14	1-13	0,3	Carrera et al., 1997	Italia
marmo	-	12,2	-	Ahmad et al., 1997	Giordania
marmo	-	-	1	El-Dine et al., 2001	Egitto
marmo	-	4,4	-	Higgy et al., 2000	Egitto
marmo	-	690	-	Kahtibeh et al., 1997	Giordania
cemento	218	38	22	Carrera et al., 1997	Italia
cemento	118-120	36-43	15-20	Zaidi et al., 1999	Islamabad
cemento	121-265	43-49	11-13	Ahmad et al., 1997	Giordania
cemento	-	351	-	Hafez et al., 2000	Egitto
cemento portland	247	20	13	Stoulos et al., 2003	Grecia
cemento	383	35	17		
cemento	230	18	12,3	Righi e Bruzzi, 2006	Italia
cemento	290	12,9	20		
argilla	513	34	38	Carrera et al., 1997	Italia

argilla	535	35	42	Hewamanna et al.,1999	Sri Lanka
ghiaia	-	33-46	-	Carrera et al., 1997	Italia
mattoni	380	110	97	Righi et Bruzzi, 2006	Italia
mattoni	160	96	90		
mattoni	410	20	25		
mattoni	560	35	36		
mattoni	680	34	40		
mattoni	590	76	33		
mattoni	530	32	39		
nero assoluto	293	12	19	Righi et al, 2006	Italia
labrador chiaro	831	58	41		
rosa porrino	1188	62	77		
rosa sardo	1008	34	43		
rosa predazzo	1212	155	194		
serizzo ghiandone	736	28	46		
kashmir white	1078	336	31		
beola dorata	735	17	6		
basalto etneo	339	42	26		
trachite euganea	1077	38	40		
peperino viterbese	1205	96	134		
tufo di Riano giallo	1845	184	226		
tufo di Riano grigio	1731	129	267		
porfido di Valcamonica	948	40	48		
porfido di Val di Cembra	1053	42	57		

Per quanto riguarda invece i materiali da rivestimento, ed in particolare le piastrelle smaltate e i gres porcellanati, le informazioni reperibili in bibliografia non sono così numerose come nel caso precedente. In tabella 6.2 vengono riportati i valori di concentrazione di attività misurati in alcune tipologie di piastrelle sia a livello nazionale che internazionale.

Tab. 6.2 Concentrazione di attività presente in alcune tipologie di piastrelle ceramiche

Tipologia	⁴⁰ K [Bqkg ⁻¹]	²²⁶ Ra [Bqkg ⁻¹]	²³² Th [Bqkg ⁻¹]	Autore	Origine
piastrella smaltata	500÷1000	20÷90	40÷70	Bruzzi et al.,1991	Italia
gres porcellanato	500÷1000	40÷250	40÷90		Italia
piastrella smaltata	674	125	97	Xinwei, 2004	Henan, Cina
piastrella smaltata	717	131	101		Shandong, Cina
piastrella smaltata	561	127	107		Shaanxi, Cina
piastrella smaltata	867	103	86		Guangdong, Cina
piastrella smaltata	753	64	55		Zhejiang, Cina
piastrella smaltata	350-1253	39-286	46-264	Mao Yahong, 2002	Cina
piastrella smaltata	-	40-320	50-200	Chi-Chang-Liu et al., 2000	Cina
piastrella smaltata	460	48	42	Righie et	Italia

piastrella smaltata	440	56	43	Bruzzi, 2006	
gres porcellanato	650	230	76		
gres porcellanato	410	150	56		
piastrelle	254-569	77-82	55-64	Higgy et al., 2000	Egitto
ceramica	80-660	40-230	10-130	Khalifa, 2005	
ceramica	730-1050	124-164	95-108	Ahmad and Hussein, 1998	Giordania

6.1 Misure di spettrometria gamma

6.1.1 Selezione dei campioni

I campioni di piastrelle ceramiche analizzati sono quelli principalmente prodotti nelle industrie del distretto ceramico di Sassuolo e nel polo ceramico della Romagna. I campioni sono stati suddivisi per tipologia (piastrella di gres porcellanato, gres porcellanato smaltato, lamina di gres porcellanato "sottile" 3 mm, piastrella smaltata) per un totale di 110 campioni (tabella 6.3).

Tab. 6.3 Campioni di piastrelle ceramiche sottoposto a misura di spettrometria gamma

Codice	Tipologia	Codice	Tipologia
05/166/C1	piastrella di gres 30,5x30,5	07/024/C3	piastrella di gres 40x40
05/166/C2	piastrella di gres 0,5x30,5	07/058/C1	piastrella di gres beige
05/166/C3	piastrella di gres 30,5x30,5	07/058/C2	piastrella di gres brown
05/166/C4	piastrella di gres 30,5x30,5	07/058/C3	piastrella di gres antracite
05/167/C1	piastrella di gres 30x60	07/058/C4	piastrella di gres grey
05/167/C2	piastrella di gres 30x30	07/063/C1	piastrella di gres 30x30
05/167/C3	piastrella di gres 40x40	07/063/C2	piastrella di gres 30x30
05/175/C1	piastrella di gres 41x41	07/063/C3	piastrella di gres 30x30
05/208/C1	piastrelle di gres	07/064/C1	piastrella di gres bianco
05/208/C2	piastrelle di gres	08/117/C1	piastrella di gres porcellanato
05/222/C2	piastrelle di gres	08/117/C2	piastrella di gres porcellanato
05/224/C1	piastrelle di gres	08/117/C3	piastrella di gres porcellanato
05/224/C2	piastrelle di gres	06/105/C1	piastrella di gres 45,2x45,2 grigia
05/234/C1	piastrella gres 40x40	08/117/C4	gres porcellanato smaltato
05/247/C1	piastrella di gres grigio	07/071/C1	piastrella di gres opaco 30x30
05/256/C1	piastrella gres 30x30	07/071/C2	piastrella di gres lucido 40x20
06/126/C1	piastrella di gres 30x30	07/071/C3	piastrella di gres lucido 30x30
05/224/C3	piastrella di gres superbianco	07/055/C1	piastrella in gres 40 x 100
05/226/C1	piastrella di gres	07/055/C2	piastrella in gres 40 x 100
05/234/C2	piastrella di gres pietra nobile 45x45	07/207/C1	gres porcellanato smaltato
05/244/C1	piastrella gres 30x30	07/207/C2	gres porcellanato smaltato
05/244/C2	piastrella gres 30x60	07/207/C3	gres porcellanato smaltato
05/244/C3	piastrella gres 45x45	07/015/C1	gres porcellanato smaltato
05/244/C4	piastrella gres 45x45	07/017/C1	gres porcellanato smaltato 60x60
05/244/C5	piastrella di gres 44,2x44,2	07/017/C2	gres porcellanato smaltato 45x45
06/035/C1	piastrella di gres 45x45	07/017/C3	gres porcellanato smaltato 45x45
06/035/C2	piastrella di gres pietra nobile 45x45	07/017/C4	gres porcellanato smaltato 30x60
06/040/C1	piastrella di gres 34x34	07/180/C1	gres porcellanato smaltato
06/074/C1	piastrella di gres 60x15	07/180/C2	gres porcellanato smaltato
06/103/C1	piastrella di gres 40x40	07/180/C3	gres porcellanato smaltato
06/138/C1	piastrella di gres bianco 32,5x32,5	07/120/C1	lamina di gres sottile 3mm

06/138/C2	piastrella di gres bianco e grigio 30x30	07/127/C1	lamina di gres sottile 3mm
06/138/C3	piastrella di gres chiaro 11,5x11,5	07/138/C1	lamina di gres sottile 3mm
06/138/C4	piastrella di gres 30x60	07/138/C2	lamina di gres sottile 3mm
06/144/C1	piastrella di gres 50 x 50	08/010/C1	lamina di gres sottile 3mm
06/159/C1	piastrella di gres 40 x 40	08/010/C2	lamina di gres sottile 3mm
06/166/C5	piastrella di gres 33 x 33 grigia	05/095/C1	piastrella smaltata
06/166/C6	piastrella di gres 30 x 30 bianca	05/120/C3	piastrella smaltata
06/168/C1	piastrella di gres 30,5 x 30,5	05/140/C2	piastrella smaltata
06/168/C2	piastrella di gres 30,5 x 30,5	05/140/C3	piastrella smaltata
06/168/C3	piastrella di gres 45 x 45	05/211/C1	piastrella smaltata
06/168/C4	piastrella di gres 52,75 x 52,75	06/023/C1	piastrella smaltata
06/197/C1	piastrella di gres	06/023/C2	piastrella smaltata
07/119/C1	piastrella gres 20x20	06/023/C3	piastrella smaltata
07/119/C2	piastrella gres 30x30	06/063/C1	piastrella smaltata
07/140/C2	piastrella di gres	06/063/C2	piastrella smaltata
07/140/C1	piastrella di gres	06/100/C1	piastrella smaltata
07/140/C3	piastrella di gres	06/199/C1	piastrella smaltata
07/140/C4	piastrella di gres	07/209/C1	piastrella smaltata
07/140/C5	piastrella di gres	07/196/C1	piastrella smaltata
07/140/C6	piastrella di gres	09/001/C1	piastrella smaltata
07/140/C7	piastrella di gres	07/186/C1	piastrella smaltata
07/178/C1	piastrella di gres chiaro	07/186/C2	piastrella smaltata
06/217/C1	piastrella di gres 33,3x33,3	07/186/C3	piastrella smaltata
07/024/C1	piastrella di gres 30x30	07/186/C4	piastrella smaltata
07/024/C2	piastrella di gres 30x30		

6.1.2 Preparazione dei campioni

Le misure di concentrazione di attività sono state eseguite con il γ -spettrometro al germanio iperpuro, descritto nel capitolo 4.

I campioni di misura sono stati sigillati in beaker di Marinelli da 450 ml, previa macinazione.

Le misurazioni sono state condotte dopo un periodo di invecchiamento superiore a 20 giorni, allo scopo di permettere il ristabilirsi delle condizioni di equilibrio secolare fra il ^{226}Ra e i suoi prodotti di decadimento a breve vita (^{214}Bi e ^{214}Pb), condizioni che potrebbero essere state perturbate a causa di perdite di ^{222}Rn durante la macinazione del campione.

La libreria utilizzata per il riconoscimento dei picchi è la stessa di quella presentata nel capitolo 5 tabella 5.3. La concentrazione di attività del ^{226}Ra (via ^{214}Bi e ^{214}Pb), del ^{210}Pb , del ^{232}Th (via ^{228}Ac), dell' ^{235}U e del ^{40}K è stata determinata dall'analisi dei picchi a 338, 319, 911,204 e 968,971 keV (^{228}Ac), a 609,332 e 1120,287 keV (^{214}Bi), a 1460,822 keV (^{40}K), a 1001,03 keV ($^{234}\text{Pa}^m$), a 46,539 keV (^{210}Pb), a 295,224 e 351,932 keV (^{214}Pb) infine a 143,76, 163,33 e 20,311 keV (^{235}U).

Il tempo di misura impostato pari a 60000 secondi, permette di ottenere valori di concentrazione di attività con un errore complessivo inferiore al 10%. Per ciascun campione sono state misurate due repliche e il valore finale è dato come media delle concentrazioni di attività per ciascuno.

6.1.3 Risultati ottenuti

Le attività riportate in figura 6.1, 6.2, 6.3 sono quelle ottenute con l'utilizzo della libreria selezionata.

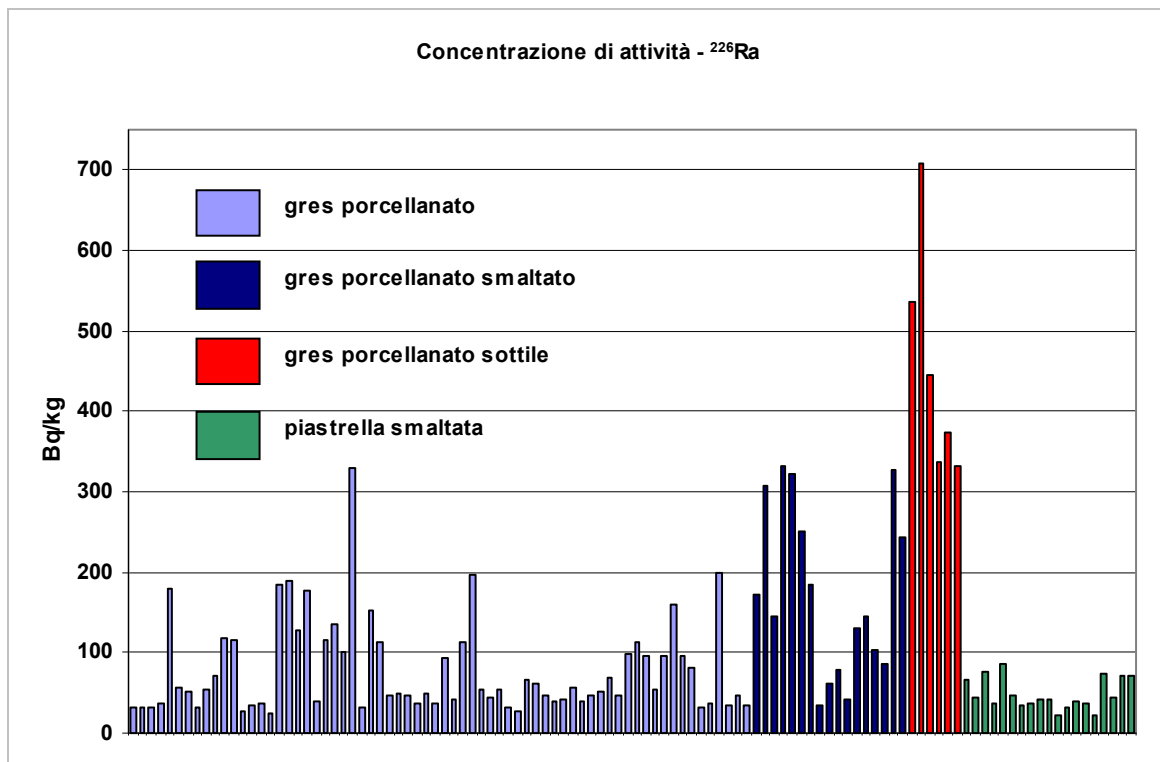


Fig. 6.1 Concentrazione di attività in Bqkg^{-1} per diversi campioni di piastrelle ceramiche italiane. ^{226}Ra

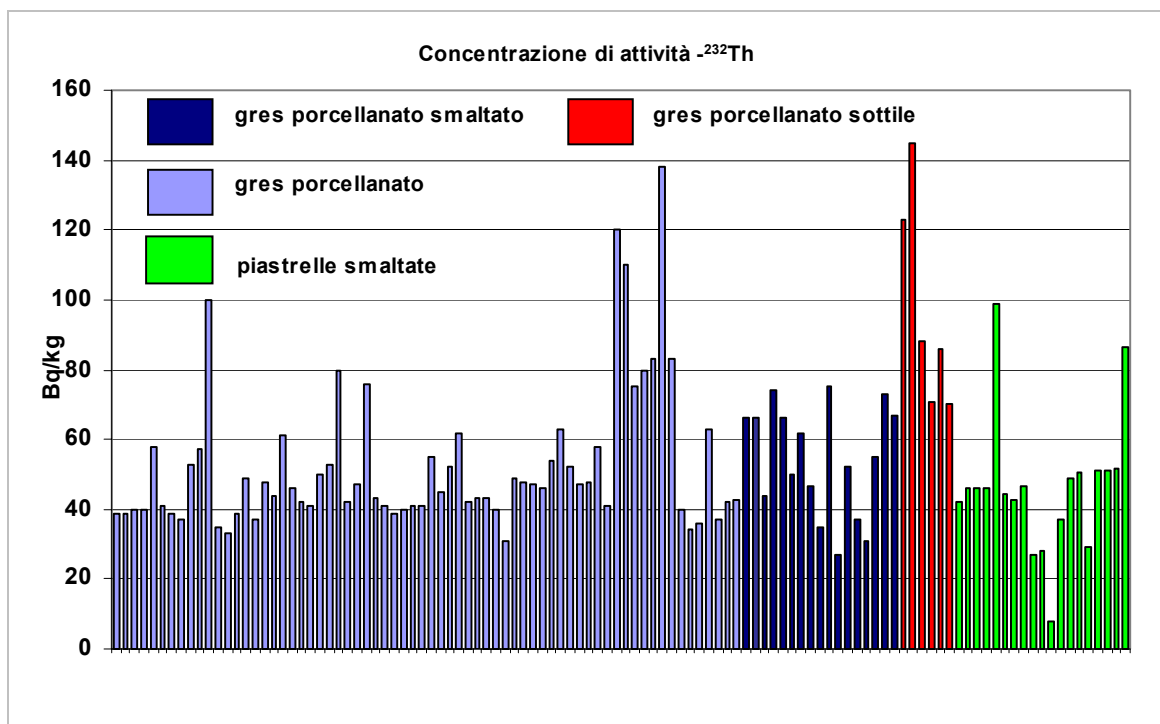


Fig. 6.2 Concentrazione di attività in Bqkg^{-1} per diversi campioni di piastrelle ceramiche italiane. ^{232}Th

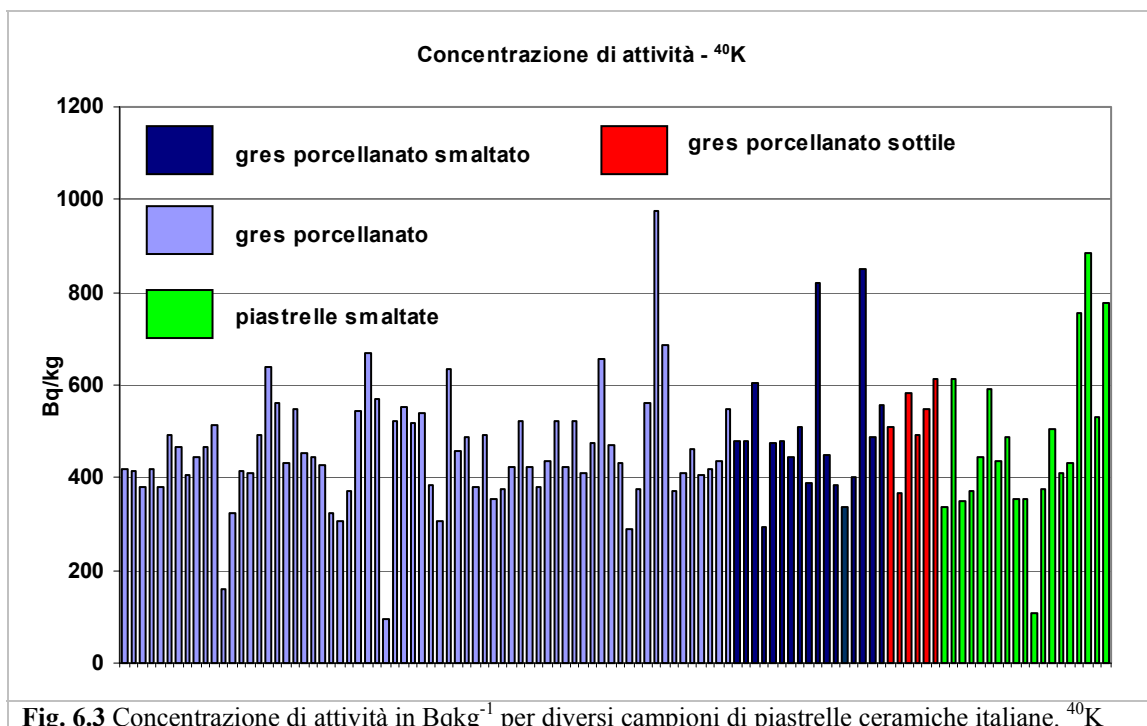


Fig. 6.3 Concentrazione di attività in $Bqkg^{-1}$ per diversi campioni di piastrelle ceramiche italiane. ^{40}K

I valori minimi, massimi e medi ottenuti per ciascuna tipologia sono sintetizzati in tabella 6.4.

Tab. 6.4 Valori minimi, massimi e medi di concentrazione di attività per le piastrelle sottoposte a misura

	$^{226}Ra [Bqkg^{-1}]$	$^{232}Th [Bqkg^{-1}]$	$^{40}K [Bqkg^{-1}]$
Gres porcellanato			
Minimo	25	31	96
Massimo	330	138	976
Media	78	53	456
Deviazione standard	58	22	122
Gres porcellanato smaltato			
Minimo	35	27	292
Massimo	331	75	850
Media	175	55	497
Deviazione standard	105	16	148
Lamina di gres porcellanato sottile			
Minimo	332	70	365
Massimo	708	145	611
Media	456	97	518
Deviazione standard	146	30	87
Piastrelle smaltate			
Minimo	22	8	108
Massimo	86	99	885
Media	49	46	480
Deviazione standard	19	19	183

I risultati ottenuti sono in perfetto accordo con quanto rilevato dagli altri autori per le piastrelle smaltate e il gres porcellanato (smaltato e non smaltato), valori superiori caratterizzano invece il prodotto “lamina di gres porcellanato sottile”. Questo è dovuto probabilmente ad un utilizzo maggiore del silicato di zirconio nella sua composizione (pari a circa il 30% in peso). I valori elevati di concentrazione di attività del ^{40}K , che si riscontrano in genere in tutte le tipologie di prodotto, sono da imputarsi al contributo di altre materie prime che si trovano nelle piastrelle quali per esempio argille e feldspati.

6.1.4 Radium equivalent activity (Ra_{eq})

A livello internazionale, spesso si utilizza un indice “il radium equivalent activity” [Bqkg^{-1}] per correlare la concentrazione di attività dei materiali con gli effetti radiologici che possono derivare dal loro utilizzo [OECD, 1979; Beretka and Mathew, 1985].

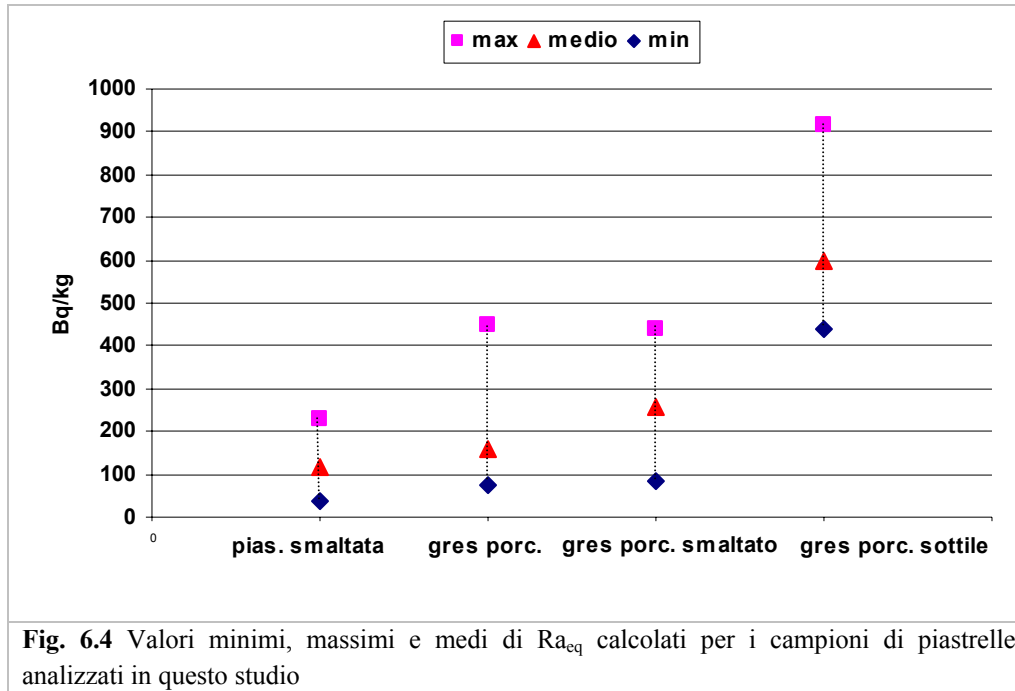
Esso viene definito secondo la (Eq.1):

$$Ra_{eq} = C_{Ra} + 1,43C_{Th} + 0,077C_K \quad \text{Eq. 6.1}$$

dove C_{Ra} , C_{Th} e C_K sono le concentrazioni di attività del materiale [Bqkg^{-1}].

Il suo valore, ottenuto come media pesata delle attività dei tre radionuclidi, si basa sull’ipotesi che 370 Bq kg^{-1} di ^{226}Ra , 259 Bq kg^{-1} di ^{232}Th o 4810 Bq kg^{-1} di ^{40}K producano la stessa dose da radiazione gamma.

I valori calcolati per i materiali ceramici analizzati nel paragrafo precedente sono rappresentati in figura 6.4.



I valori ottenuti mostrano una certa variabilità, non solo tra le diverse tipologie di piastrelle, ma anche all’interno della stessa categoria. Per il gruppo delle piastrelle smaltate le variazioni sono comprese nell’intervallo $35\text{-}230 \text{ Bqkg}^{-1}$ con un valore medio di $119 \pm 45 \text{ Bqkg}^{-1}$; per le piastrelle

di gres porcellanato le variazioni sono comprese tra 75 e 450 Bqkg⁻¹ con un valor medio di 157±77 Bqkg⁻¹; per il gres porcellanato smaltato tra 85 e 440 Bqkg⁻¹ con un valor medio di 256 ±120 Bqkg⁻¹ ed infine per il gres porcellanato sottile tra 440 e 920 Bqkg⁻¹ con un valor medio di 600±190 Bqkg⁻¹.

Variazioni significative per il Ra_{eq} sono state evidenziate anche in altri studi: per esempio in Beretka e Mathew [Beretka and Mathew, 1985] i valori calcolati per materiali da costruzione australiani variano tra 15 e 883 Bq kg⁻¹; in Amrani e Tahtat [Amrani e Tahtat, 2001] per materiali da costruzione algerini i valori sono compresi tra 28 e 190 Bq kg⁻¹; in Egitto Ahmed [Ahmed, 2005] per mattoni di argilla ha messo in evidenza valori significativamente bassi dell'ordine di 100 Bq kg⁻¹ e per il granito valori dell'ordine di 400 Bq kg⁻¹.

Molti operatori utilizzano come limite superiore per il Ra_{eq} il valore proposto dall'OECD in [OECD,1979] pari a 370 Bqkg⁻¹, oltre il quale la dose esterna dovuta alla radiazione gamma emessa dal materiale supererebbe il valore di 1,5 mGy anno⁻¹. Non tutti i campioni analizzati in questo studio rientrano nel limite previsto: occorre però ricordare che il valore di tali indici varia a seconda del modello considerato per rappresentare una situazione di esposizione all'interno di una stanza tipo (vedi paragrafo 2.4.1, Capitolo 2) e sono calcolati per materiali utilizzati nella costituzione dei muri portanti (materiali strutturali) e non per materiale da rivestimento.

6.1.5 Indice I

La Commissione Europea [RP 112,1999], per i materiali strutturali e per quelli da rivestimento suggerisce il calcolo dell'indice gamma secondo la formula (Eq.2) al fine di stabilire se il materiale stesso sia esente da qualsiasi restrizione nel suo utilizzo (vedi capitolo 2, paragrafo 2.4.1).

$$I = \frac{C_{Ra}}{300} + \frac{C_{Th}}{200} + \frac{C_K}{3000} \quad \text{Eq. 6.2}$$

dove C_{Ra}, C_{Th}, C_K sono le concentrazioni di attività [Bqkg⁻¹] del ²²⁶Ra, del ²³²Th e del ⁴⁰K rispettivamente.

In particolare per il materiale da rivestimento vengono individuati due livelli (I≤2 o I≤6) a seconda del limite di dose che si vuole rispettare pari 0,3 mSv anno⁻¹ o ad 1 mSv anno⁻¹ rispettivamente.

Quando I risulta essere inferiore a 2 le piastrelle ceramiche possono essere considerate esenti da qualsiasi restrizione, quando, invece I risulta essere superiore a 6 si suggerisce di non utilizzarle se non in casi eccezionali in cui vengono impiegate a livello locale.

Nel caso delle categorie prese in considerazione in questo studio, sia le piastrelle smaltate che il gres porcellanato (smaltato e non smaltato) rispettano il requisito di avere un indice gamma inferiore a 2.

Nel caso delle lamine di gres porcellanato sottile tutti i campioni risultano superiori a 2, ma nello stesso tempo inferiori a 6. Di seguito vengono riportati i valori minimi, massimi e medi ottenuti (figura 6.5).

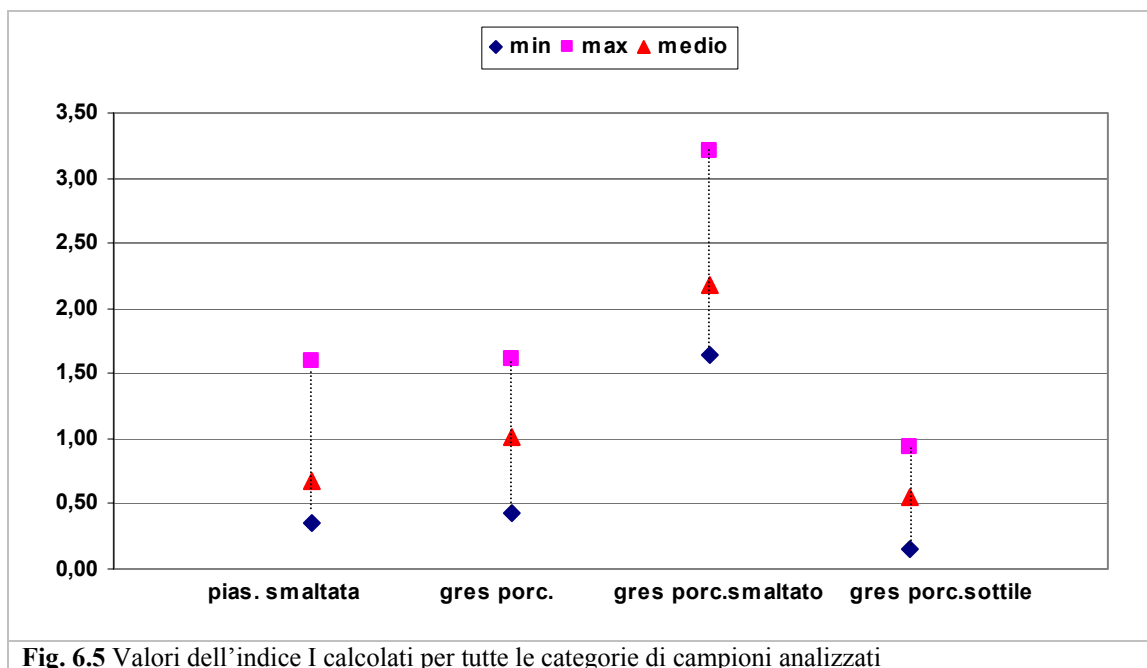


Fig. 6.5 Valori dell'indice I calcolati per tutte le categorie di campioni analizzati

6.2 Misure di esalazione di gas radon

6.2.1 Preparazione dei campioni

Le misure di esalazione di gas radon sono state effettuate tramite il sistema integrato E-Perm, descritto nel capitolo 4.

I campioni di piastrelle ceramiche sono stati tagliati in parti più piccole da 5x5 cm (figura 6.6) e sigillati all'interno del volume insieme ad un elettrodo montato su camera short-term ST da 210 ml. Per ciascun campione sono state eseguite tre repliche. I tempi di misura sono stati dell'ordine di 20 giorni. Tale tempo di misura è stato selezionato dopo appositi test effettuati per valutare il tempo necessario al raggiungimento di un rateo di esalazione rilevabile e ragionevolmente costante.

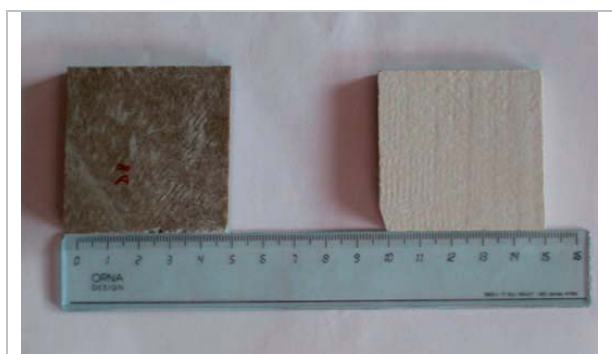


Fig. 6.6 Piastrelle ceramiche sottoposte a misure

6.2.2 Risultati delle misure

In tabella 6.5 vengono riportati i risultati delle misure condotte sui campioni analizzati.

Tab. 6.5 Risultati delle misure di esalazione di gas radon per i campioni di piastrelle ceramiche selezionate

Campione	Tipologia	Rateo di esalazione di gas radon [Bqkg ⁻¹ h ⁻¹]	Coefficiente di esalazione
06/166/C5	Piastrella di gres colore grigio	<lld	-
06/105/C1		0,0016±0,0004	0,0020±0,0002
06/166/C6	Piastrella di gres bianco	<lld	-
06/035/C2	Piastrella di gres pietra nobile	<lld	-
06/040/C1	Piastrella di gres	0,0016±0,0004	0,0020±0,0002
06/126/C1	Piastrella di gres	<lld	-
06/138/C1	Piastrella di gres bianco	<lld	-
06/035/C1	Piastrella di gres	0,0010±0,0001	0,0040±0,0002
06/074/C1	Piastrella di gres	<lld	
06/138/C3	Piastrella di gres chiaro	<lld	-
06/138/C2	Piastrella di gres bianco e grigio	<lld	-
06/138/C4	Piastrella di gres	<lld	
07/120/C1	Piastrella di gres sottile	0,0070±0,0010	0,0020±0,0002
07/127/C1	Piastrella di gres sottile	0,0019±0,0008	0,0003±0,0001
07/138/C1	Piastrella di gres sottile	0,0036±0,0010	0,0010±0,0003
07/138/C2	Piastrella di gres sottile	0,0026 ±0,0010	0,0010±0,0001
	Piastrella smaltata	<lld	-
	Piastrella smaltata	<lld	-
	Piastrella smaltata	<lld	-
	Piastrella smaltata	<lld	-
	Piastrella smaltata	<lld	-

lld limite di rilevabilità del sistema

I risultati ottenuti per le misure di esalazione di gas radon sono molto bassi e in molti casi inferiori al limite di rilevabilità del sistema. Questo è dovuto fondamentalmente alla struttura della piastrella ceramica, in particolare il gres porcellanato è caratterizzato da una massa estremamente compatta costituita da varie fasi cristalline immerse in una matrice vetrosa, in cui la porosità, per definizione, deve essere inferiore allo 0,5% [ISO EN 14411, 2006] (molti prodotti commerciali raggiungono valori di porosità non superiori allo 0,1%, espresso in termini di assorbimento di acqua). Tale caratteristica, insieme ad una alta densità del prodotto finito, impedisce al gas radon, formatosi all'interno dei pori del materiale di esalare verso l'esterno e di raggiungere l'atmosfera [Lugg and Probert, 1993; Misdag et al., 1997]. Il processo di vetrificazione è reso possibile dall'azione sinergica dei materiali componenti l'impasto, quali l'argilla e i minerali fondenti rappresentati dai feldspati, insieme ai livelli termici di cottura utilizzati (in genere i cicli di cottura prevedono una temperatura di 1200-1230 °C per 50-70

minuti). Tale processo conferisce alla piastrella una superficie compatta con caratteristiche simili a quelle del vetro, quali brillantezza, resistenza, inassorbimento e nello stesso tempo riduce la mobilità dei contaminanti al suo interno [EPA, 1996]. Quindi durante il processo di vetrificazione una parte del gas radon viene rilasciata all'ambiente, successivamente il radon prodotto per decadimento del ^{226}Ra rimane intrappolato nella struttura vetrosa del materiale stesso.

Nelle piastrelle smaltate è proprio lo smalto, caratterizzato da una struttura estremamente resistente e vetrificata ad impedirne l'esalazione. Inoltre la concentrazione di ^{226}Ra , seppure limitata ad uno spessore superficiale di qualche cm, non raggiunge mai livelli elevati, come mostrato in figura 6.1.

E' stato osservato inoltre che l'utilizzo del materiale ceramico come rivestimento per pavimenti e pareti può rappresentare un barriera per l'esalazione del gas radon prodotto dal decadimento del ^{226}Ra contenuto nei materiali costituenti la struttura portante dell'edificio quali cemento e mattoni.

Questi risultati sperimentali, ottenuti dalla misura diretta del rateo di esalazione, mettono in evidenza come il calcolo dell'indice I_{α} (definito nel capitolo 2), per le piastrelle ceramiche, sia di scarsa validità.

I valori del coefficiente di esalazione per diversi tipi di materiale viene riportato in tabella 6.6, a titolo di confronto.

Tab. 6.6 Valori di coefficiente di esalazione per diversi tipi di materiale

Tipologia	Coefficiente di esalazione (%)	Coefficiente di esalazione	Autore
mattoni	0,5-12,4		Savidou et al., 1995
mattoni	0,7-1,2		Dijk and Jong, 1991
mattoni	0,1-2,2		Poffijn et al., 1984
mattoni	6		Ingersoll, 1983
mattoni	3		Stoulos et al., 2003
mattone d'argilla Hollow	1		Hafez et al., 2000
mattone di cemento	1,86		
mattone d'argilla Rosetta	9,20		
mattone di sabbia Rosetta	9,36		
graniti	2,5-45		Al-Jarallah et al., 2001
graniti	8		Stoulos et al., 2003
cemento	14		
cemento Portland	6,6		Stoulos et al., 2003
cemento Portland grigio	1,45		Hafez et al., 2000
cemento Portland bianco	1,10		
cemento Karnak	2,32		
calcare	7,37		
calcare	9,42		
calce	9,60		
suolo d'argilla	14,75		
gesso Sinai	4,60		
sabbia Qena	17		
sabbia Quesna	3,95		
sabbia Belbees	8		
sabbia Katamia	6,67		

fosfogesso	20,1		Stoulos et al., 2003
suolo	25,3		
tufo giallo – Napoletano	73		De Martino et al., 1998
tufo giallo - Vulcano La Pietra	57		
tufo verde - Monte Epomeo, Ischia	16		
tufo grigio – Caserta	12		
tufo grigio – Avellino	8		
tufo grigio – Tuoro (Caserta)	14		
nero assoluto		0,07	Righi et al, 2006
labrador chiaro		0,015	
rosa porrino		0,15	
rosa sardo		0,047	
tufo giallo di Riano		0,42	
tufo grigio di Riano		0,65	
porfido della Valcamonica		0,022	
porfido di Val di Cembra		0,12	
rosa predazzo		0,11	
kashmir white		0,052	
trachite euganea		0,11	
peperino viterbese		0,06	

Come si vede dai dati presenti in tabella, i valori del coefficiente di esalazione sono più alti proprio per quei materiali caratterizzati da livelli di porosità dell'ordine di 0,10-0,25 come nel caso dei tufi.

CAPITOLO 7

DOSE EFFICACE ANNUA RICEVUTA DA UN LAVORATORE

La dose da radiazione (dose efficace annua) che può ricevere un lavoratore di una industria che impiega materiali contenenti apprezzabili concentrazioni di uranio e torio, quali le sabbie zirconifere e le bauxiti, è dovuta a quattro tipi di esposizioni possibili:

$$E = E_{ext} + E_{inh} + E_{ing} + E_{Rn} \quad \text{Eq. 7.1}$$

dove

E_{ext} è la dose efficace dovuta alla radiazione gamma emessa dai nuclidi naturali presenti nelle sabbie zirconifere o nelle bauxiti, che diviene particolarmente significativa quando la persona esposta si trova in vicinanza di quantitativi di materiale consistente (situazioni tipiche quali materiale stoccato in grandi quantità; manipolazione dei sacchi contenenti le materie prime per pesatura e/o carica dei mulini; manufatti che contengono una percentuale elevata di sabbie zirconifere o bauxiti);

E_{inh} , E_{ing} è la dose efficace dovuta all'esposizione interna, in particolare all'inalazione e alla ingestione di polveri radioattive che possono essere prodotte durante le fasi di lavorazione delle sabbie zirconifere (per esempio durante la carica dei mulini oppure durante la preparazione del carico per le tramogge);

E_{Rn} è la dose efficace (esposizione interna) dovuta al radon, e ai figli di decadimento, emanato da materiali TENR presenti nel luogo di lavoro.

La normativa italiana [D.Lgs 241/2000], come visto nel capitolo 2, prevede per queste attività, che utilizzano materiale zirconifero, ivi incluse le industrie di produzione di piastrelle ceramiche, l'obbligo di effettuare una valutazione del livello di esposizione dei lavoratori e delle persone del pubblico.

A tale fine, sono stati individuati otto stabilimenti di produzione di piastrelle ceramiche ed è stato messo a punto un protocollo di misure volto alla quantificazione del livello di radioattività presente nell'ambiente di lavoro e alla valutazione della dose efficace ricevuta da un lavoratore standard che manipola e movimentata tali sostanze.

A titolo di confronto sono state eseguite le stesse misure in due stabilimenti di produzione di materiale refrattario che utilizzano, oltre al materiale zirconifero, anche bauxiti e corindoni, caratterizzati anch'essi da elevati livelli di radioattività naturale.

7.1 Industrie selezionate

Le aziende industriali produttrici di piastrelle ceramiche presenti alla fine del 2007 in Italia sono 206, 70 delle quali collocate nella provincia di Modena, 32 in quella di Reggio Emilia, 15 presenti nelle rimanenti province dell'Emilia Romagna (in particolare nel Comune di Faenza, Imola e Castelbolognese); le restanti 89 si trovano in altre regioni italiane.

Al 31 dicembre 2007 gli occupati diretti dell'industria di produzione di piastrelle ceramiche sono risultati 27210, in calo rispetto agli anni precedenti [Confindustria ceramica, 2007], figura 7.1.

Prosegue infatti, lungo una linea delineata da tempo, il fenomeno di razionalizzazione della struttura produttiva. Al fine di apprezzare la dimensione del fenomeno, si ricorda che nel 1996 il numero complessivo delle aziende italiane produttrici di piastrelle di ceramica era pari a 320, operanti in 410 stabilimenti e con una occupazione pari a 31507 addetti. Negli ultimi undici anni le aziende hanno aumentato la propria dimensione media da 98 a 133 addetti mentre il numero di stabilimenti per ciascuna azienda è passato da 1,28 a 1,46, figura 7.2.

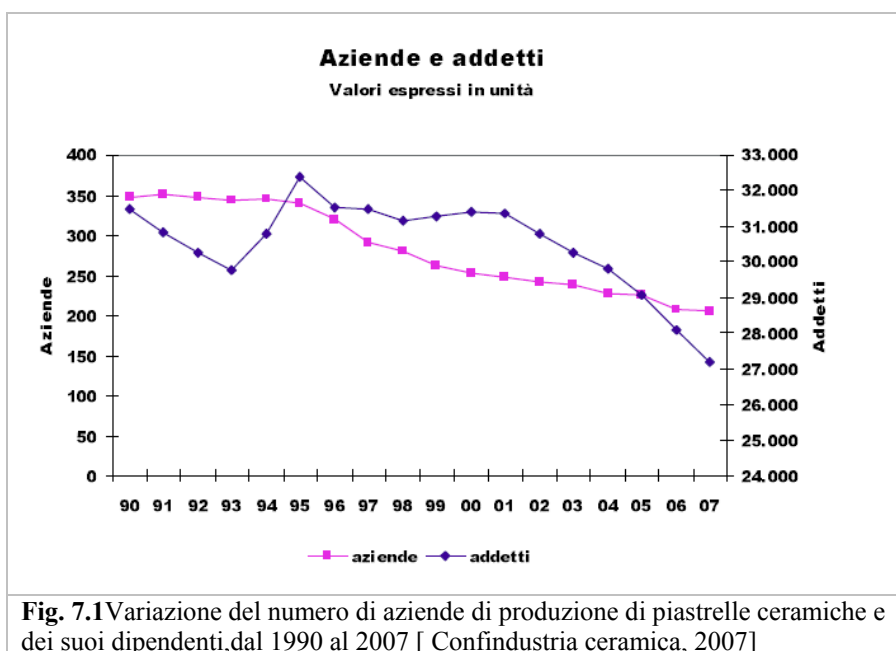
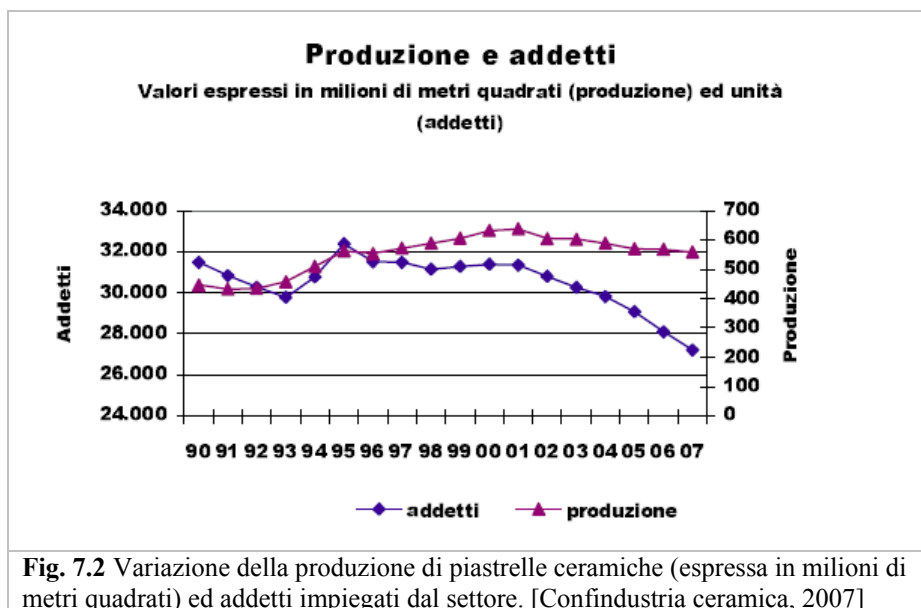


Fig. 7.1 Variazione del numero di aziende di produzione di piastrelle ceramiche e dei suoi dipendenti, dal 1990 al 2007 [Confindustria ceramica, 2007]



La produzione nelle province di Modena e Reggio Emilia è pari al 78,63% della produzione nazionale, con una incidenza sul totale nazionale del 78,26% per l'attività diretta e dell'80,72% per quella conto terzi (per conto terzi si intende la produzione realizzata per conto di altra azienda produttrice e/o società commerciale, con marchio dell'azienda committente).

La tipologia di piastrelle ceramiche prodotta (558,1 milioni di m² a fine 2007) [Confindustria ceramica, 2007], vede al primo posto il gres porcellanato (smaltato e non smaltato) con circa 390,7 milioni di m², seguito dalla monocottura con 101,4 milioni di m² e dalla bicottura con 46,8 milioni di m².

La campagna di misura svolta in questo lavoro, finalizzata alla stima della dose efficace che può ricevere un lavoratore standard durante il processo di produzione delle piastrelle smaltate e del gres porcellanato, ha coinvolto otto stabilimenti di produzione collocati sia nel distretto ceramico di Sassuolo che nel polo ceramico della Romagna.

Le industrie selezionate per questo studio, identificate tramite sigla Id.1, Id.2,..etc, sono caratterizzate da:

- Id.1 (provincia di MO): produzione di gres porcellanato e monocottura (7 milioni di m² all'annoⁱ)
- Id.2 (provincia di RA): produzione di gres porcellanato, monocottura in pasta bianca e monocottura da rivestimento (4 milioni m² all'anno)
- Id.3 (provincia di MO): produzione di gres porcellanato e monocottura (36 milioni di m² all'anno)
- Id.4 (provincia di MO): produzione di gres porcellanato e monocottura (16,5 milioni di m² all'anno)
- Id.5 (provincia di MO): produzione di gres porcellanato (6 milioni m² all'anno)
- Id.6 (provincia di BO): produzione di monocottura, bicottura (38 milioni m² all'anno, comprendenti anche la produzione di gres porcellanato Id.8)

ⁱ I dati di produzione sono solo indicativi

- Id.7 (provincia di MO): produzione di gres porcellanato e monocottura (36 milioni di m² all'anno)
- Id.8 (provincia di BO): produzione di gres porcellanato

e possono considerarsi rappresentative dell'intera produzione nazionale sia per i cicli produttivi che per le tecnologie utilizzate. Gli stabilimenti coinvolti producono complessivamente 144 milioni di m² all'anno di piastrelle di ceramica, corrispondenti a circa il 27 % della produzione regionale.

7.2 Protocollo di misura

Al fine di ottenere un set di dati significativo, da poter utilizzare nel calcolo della dose per ciascun lavoratore (Eq.1), sono state condotte una serie di misure in azienda ed in laboratorio.

In particolare è stato necessario:

- eseguire una mappatura di rateo di dose ambientale da irraggiamento gamma negli ambienti interessati alla lavorazione delle sabbie zirconifere ed in vicinanza delle zone di stoccaggio del materiale contenente un'attività specifica da radionuclidi naturali superiori al fondo, al fine di ottenere una valutazione dell'incremento dell'esposizione esterna agli operatori;
- mediante strumentazione attiva operante in continua (AlphaGuard PQ2000Pro) e mediante strumentazione ad integrazione (elettretti E-Perm), valutare la concentrazione di gas radon nei locali dove il materiale viene stoccato e/o manipolato, per verificare gli eventuali incrementi di concentrazione e derivare una valutazione di dose da inalazione in relazione all'emissione di radon strettamente connessa alle lavorazioni.
- effettuare analisi γ -spettrometriche di campioni di sabbie e macinati al fine di determinare, per i campioni in esame, l'attività specifica associata ad ogni famiglia radioattiva e al ⁴⁰K e, accoppiando queste determinazioni alle misure di polverosità nei locali durante le operazioni più critiche (per esempio, miscelazione dei componenti per l'impasto da portare in cottura; apertura manuale dei sacchi; cariche manuali dei mulini), valutare la dose da inalazione.

7.2.1 Determinazione della dose esterna

Il rateo di equivalente di dose ambientale H*(10) come definito da ICRU [International Commission on Radiation Units and Measurements, 1998] è stato misurato tramite il dosimetro AUTOMESS (Modello 6150 AD-b) caratterizzato da elevate sensibilità e risoluzione (paragrafo 7.4.1).

Le misure sono state condotte nei locali dove le sabbie zirconifere vengono stoccate o sono soggette a lavorazione, in particolare sono state fatte misure in tutte le postazioni operatore che richiedono la permanenza di un addetto in prossimità del materiale (per esempio, carica manuale dei mulini con apertura manuale dei sacchi).

Per ogni azienda, sono state effettuate diverse misure di fondo, al fine di definire, un valore medio che fosse descrittivo della condizione di esposizione naturale presente.

In particolare, per ogni azienda, si è scelto di considerare significativa, in termini di incremento di esposizione, ciascuna misura di H*(10) difforme dal fondo e che soddisfa la (Eq.7.2):

$$H^*(10)_i \geq H^*(10)_{medio} + 3\sigma \quad \text{Eq. 7.2}$$

dove

$H^*(10)_{medio}$ valore medio di fondo naturale;

σ deviazione standard dalla media.

7.2.2 Determinazione della concentrazione di gas radon

La concentrazione in aria di gas radon è stata determinata, utilizzando un campionatore attivo, AlphaGuard (paragrafo 7.4.2), in grado sia di fornire misure medie di concentrazione di radon ogni 10 minuti (modalità a diffusione libera del gas all'interno della camera del rivelatore), sia misure a flusso forzato (ovvero forzando, tramite pompa esterna, l'immissione del gas nella camera).

Data la natura gassosa del radon e le caratteristiche tipiche dei locali in cui vengono effettuate le lavorazioni e gli stoccaggi (locali dotati di aperture collegate direttamente con l'esterno) si è deciso di effettuare le misure solo in prossimità della zona di macinazione e/o cariche dei mulini. In tali zone infatti la polverosità risulta maggiore, aumentando la probabilità di formazione di aerosol contaminato da discendenti del radon (frazione attached).

Ove necessario (ovvero, in primo luogo, presso quelle aziende in cui la polverosità risultava maggiore), si è ripetuto la misura sfruttando dosimetri passivi ad integrazione (elettreti), lasciati in sito per un periodo di osservazione di 1 mese.

7.2.3 Determinazione della polverosità

La determinazione della polverosità è stata effettuata per via gravimetrica. I filtri utilizzati sono in nitrocellulosa aventi porosità di 0,8 μm . Durante il prelievo il filtro è stato posizionato ad una altezza di 1,50 - 1,60 m dal pavimento tramite montaggio su un cavalletto (figura 7.3). La velocità dell'aria all'ingresso del portafiltro è stata fissata pari a 1,2 ms^{-1} , corrispondente ad una portata di aspirazione di 4 lmin^{-1} .

La concentrazione della polvere nell'aria, espressa in mgm^{-3} , è data dalla massa della polvere prelevata diviso il volume di aria aspirata.

La polvere così determinata costituisce il totale del materiale particellare aerodisperso, la cosiddetta polvere inalabile, definita dall'ACGIH [American Conference of Governmental Industrial Hygienists] come la massa delle particelle che possono depositarsi in qualsiasi tratto delle vie respiratorie.

I campionamenti sono stati fatti, per ciascuna azienda, durante le operazioni che sono accompagnate da emissione di polvere; come la fase di pesatura delle materie prime e il loro versamento nei mulini di macinazione. La quantità di polvere rilevata in tali tipi di aziende è infatti fortemente variabile nello spazio e nel tempo [Van der Steen, 2004].

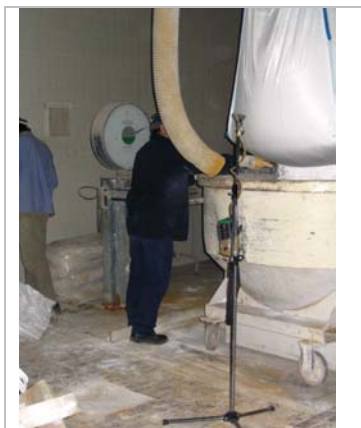


Fig. 7.3 Misure di polverosità

7.2.4 Misure di spettrometria gamma dei campioni di polvere prelevati

Le concentrazioni di attività delle sabbie zirconifere prelevate dalle aziende sono state determinate tramite γ -spettrometria (capitolo 4). I campioni, sono stati posti in beacker di Marinelli da 0,45 litri, accuratamente pesati e sigillati in modo tale da evitare successive emissioni di radon. Le misure sono state realizzate dopo un periodo di invecchiamento di circa 30 giorni, allo scopo di permettere il ristabilirsi delle condizioni di equilibrio secolare fra il ^{222}Rn e i suoi prodotti di decadimento a breve vita, condizioni che potrebbero essere state perturbate a causa di perdite di radon durante la manipolazione del campione. Per ogni materiale analizzato sono stati preparati due campioni. L'acquisizione delle misure è stata fatta per periodi di 60000 secondi per permettere il conteggio di un sufficiente numero di colpi, date le basse attività che normalmente presentano i materiali di origine naturale. L'errore totale associato alla misura è circa il 10% (intervallo di confidenza del 65%).

7.3 Valutazione della dose efficace annua ad operatore standard

I dati raccolti durante la campagna di misura in azienda sono stati utilizzati per la determinazione della grandezza dosimetrica fondamentale che, ai sensi della normativa vigente, è la **dose efficace annua E** ricevuta dagli operatori (mSv anno^{-1}).

Attraverso un questionario, direttamente compilato dai lavoratori, è stato possibile risalire alla percentuale di tempo spesa, durante ciascun turno lavorativo, in zone considerate "critiche" dal punto di vista radioprotezionistico. In particolare, per ciascuna azienda, sono state individuate fasi della produzione della piastrella ceramica in cui è necessaria la presenza di un operatore in prossimità del materiale (sabbie zirconifere). Tali zone sono:

- zona di stoccaggio del materiale: le sabbie zirconifere sono generalmente stoccate in sacchi da 100 o 25 kg e movimentate tramite muletto (figura 7.4);
- zona di pesatura delle materie prime: l'operatore miscela le materie prime secondo l'opportuna ricetta (operazione svolta manualmente in alcune aziende, in altre fatta in automatico) (figura 7.5);
- zona di miscelazione e macinazione: le materie prime (acqua, argilla e sabbie zirconifere) vengono inserite nei mulini di macinazione (figura 7.6);
- corridoi di passaggio in vicinanza del materiale (figura 7.7)

Nel grafico (figura 7.8) viene messa in evidenza la percentuale di ore in un anno (assumendo un numero di ore lavorative annue totali di 1800) trascorse da ciascun lavoratore nelle zone sopra individuate. Come si può notare, esiste una certa variabilità tra le aziende e questo è da ricondurre fondamentalmente al grado di tecnologia utilizzato (movimentazione manuale o automatica delle sabbie zirconifere), alla produzione giornaliera (tonnellate di sabbie utilizzate al giorno) e alla modalità di stoccaggio (all'aperto o al chiuso).



Fig. 7.4 Zona stoccaggio



Fig. 7.5 Zona bilancia per pesatura materie prime



Fig. 7.6 Zona macinazione/miscelazione



Fig. 7.7 Muletto per trasporto materie prime

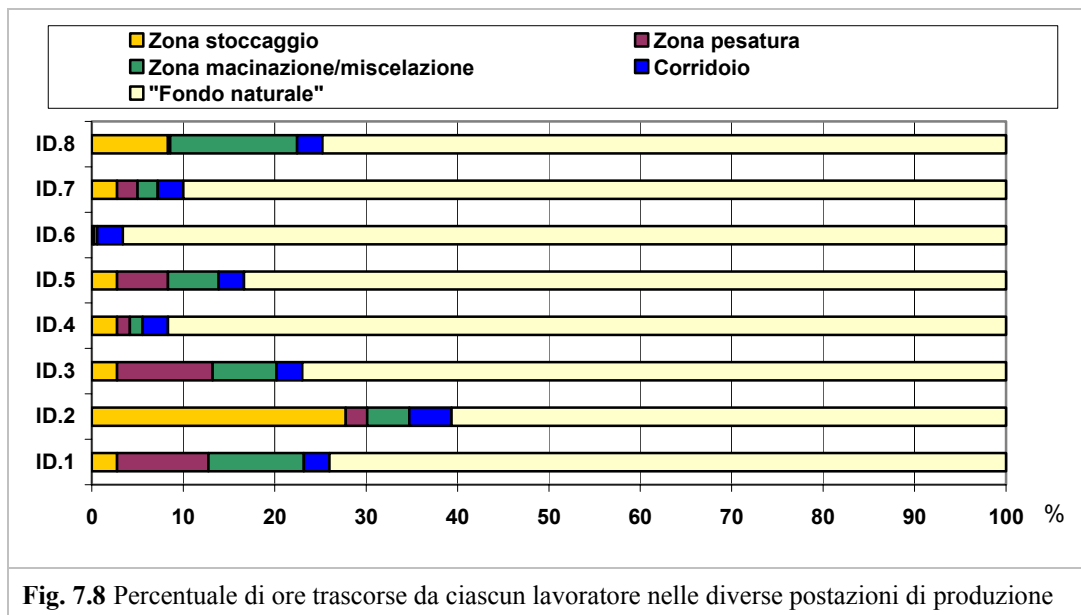


Fig. 7.8 Percentuale di ore trascorse da ciascun lavoratore nelle diverse postazioni di produzione

La dose efficace da irraggiamento esterno è stata calcolata moltiplicando il valore dell'equivalente di dose ambientale per il tempo di permanenza di un operatore standard ad una fissata distanza dalle sabbie.

Per l'esposizione interna (dose efficace impegnata), è stato considerato il contributo dovuto all'intake (in primo luogo, inalazione) di polveri radioattive.

La dose efficace impegnata per inalazione, può essere calcolata secondo la (Eq.7.3):

$$E_{inh} = \sum_j h_{j,inh} \times J_{j,inh} \tag{Eq. 7.3}$$

dove $h_{j,inh}$ è il coefficiente di dose efficace impegnata per unità di introduzione per inalazione per i lavoratori del radionuclide j-esimo [$SvBq^{-1}$] [ICRP 1994c] e $J_{j,inh}$ è l'intake del radionuclide j-esimo [$Bq \text{ anno}^{-1}$]. Quest'ultimo valore si ottiene moltiplicando il numero di ore in un anno trascorse in ciascun ambiente [$h \text{ anno}^{-1}$] per il valore della concentrazione di polvere presente [$mg l^{-1}$], per il fattore di respirazione [lh^{-1}], per la concentrazione di attività del radionuclide [$Bqmg^{-1}$] presente nella polvere.

Le principali ipotesi assunte sono:

- la concentrazione di attività della polvere in termini di ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th è la stessa di quella misurata nella materia prima (sabbia zirconifera);
- nel caso di utilizzo di diversi tipi di sabbie, si è utilizzato il valore di concentrazione di attività più alto, a scopo cautelativo;
- i parametri respiratori dell'operatore standard in esame sono uguali a quelli per lavoratori indicati nella Pubblicazione 66 dell'ICRP: in particolare il rateo di ventilazione si è assunto di 1200 lh^{-1} ;
- in fase di inalazione, condizione di equilibrio secolare fra i capostipiti delle famiglie naturali e i loro figli;
- in assenza di conoscenza specifica della granulometria del particolato presente nelle polveri, si è assunto un AMAD (diametro aerodinamico medio delle polveri) di $5\mu m$ [IAEA, 1999];

- in assenza di conoscenza specifica, si è assunto un comportamento di epurazione dal tratto respiratorio simile a quella dei composti di tipo S (slow), come indicato dalla Pubblicazione 66 dell'ICRP (*lento rateo di clearance*) [ICRP 1994c]
- i coefficienti di dose efficace impegnata per unità di introduzione per inalazione per i lavoratori utilizzati sono quelli riportati in Tabella IV.1 Allegato IV del D. Lgs. 241/00.

In generale, in ambienti lavorativi di questo tipo, il contributo alla dose dovuto all'ingestione di radionuclidi naturali, può considerarsi trascurabile.

Diversi studi [National group for studying radiological implications in the use of zircon sand, 1985; Hartley, 2001; Van Der Steen, 2004] hanno messo in evidenza che i contributi da valutare ai fini dell'esposizione di un lavoratore sono da ricondurre principalmente alla radiazione gamma emessa dal materiale e all'inalazione di polveri radioattive che si possono respirare in particolari fasi della lavorazione. Coerentemente con questi lavori, nel presente studio, è stato considerato trascurabile il contributo dovuto all'inalazione del gas radon e dei suoi figli di decadimento.

Misure preliminari condotte in azienda, al fine di verificare l'incremento di concentrazione di radon a seguito della lavorazione della sabbie, non hanno evidenziato alcun aumento rispetto al fondo naturale. I valori misurati sono infatti pari a 10-30 Bqm⁻³, valori confrontabili con la concentrazione di gas radon outdoor tipica dell'Italia del Nord [Gaidolfi and Sogni, 2000; Sesana et al., 2003] e più bassi della concentrazione di radon indoor media presente nella stessa area [Bocchicchio et al., 1996; Gaidolfi and Sogni, 2007]. Inoltre le dimensioni dei capannoni in cui avvengono le lavorazioni sono molto ampie e i ricambi d'aria sono continui grazie all'apertura dei portelloni per consentire il passaggio dei muletti per il trasporto delle materie prime.

7.4 Strumenti di misura

7.4.1 Misure di rateo d'equivalente di dose ambientale H*(10)

Le misure di rateo di equivalente di dose ambientale H*(10) sono state condotte attraverso il dosimetro portatile AUTOMESS 6150 AD 6 equipaggiato con uno scintillatore organico al solfuro di zinco (ZnS) (modello 6150 Ad-b) (figura 7.9). Le principali caratteristiche dello strumento sono riportate in tabella 7.1 e in figura 7.10.



Fig. 7.9 Dosimetro portatile AUTOMESS 6150 AD 6 [Automess und Messtechnik]

Tab. 7.1 Caratteristiche dello strumento AUTOMESS [Automess und Messtechnik]

Tipo di rivelatore	Scintillatore organico ZnS dimensioni: 3''x3'' densità 1,032 gcm ⁻³
Range di energia	23 keV-7 MeV
Range di misura	5 nSvh ⁻¹ - 100 μSvh ⁻¹
Risoluzione	1 nSvh ⁻¹

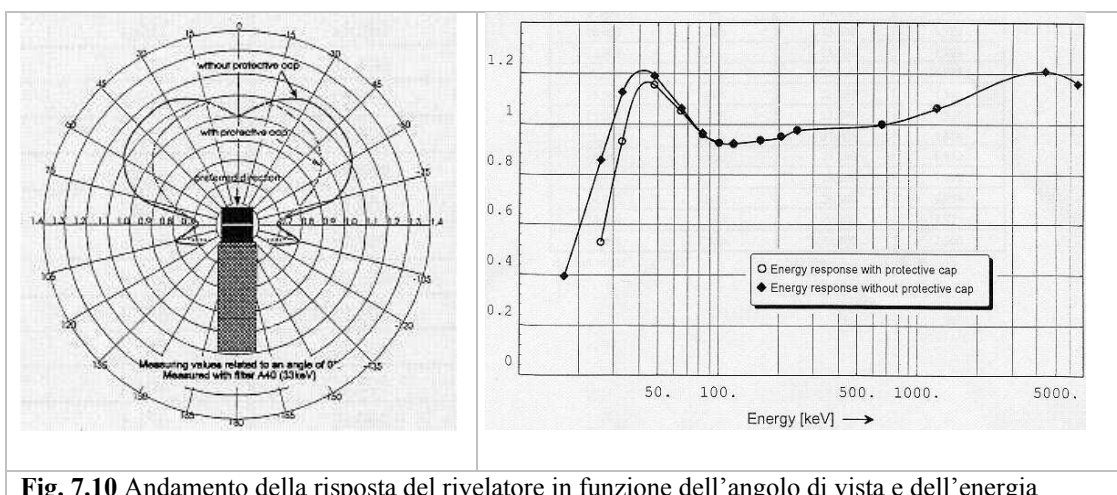


Fig. 7.10 Andamento della risposta del rivelatore in funzione dell'angolo di vista e dell'energia

7.4.2 Misure di concentrazione di gas radon in loco: rivelatore attivo

Le misure di concentrazione di gas radon sono state effettuate tramite campionatore attivo AlphaGUARD PQ2000 PRO (Genitron Instruments, Germany) (figura 7.11).

Il rivelatore è costituito da una camera a ionizzazione associata ad uno spettrometro alfa tridimensionale e ad un analizzatore DSP (Digital Signal Processing) per il riconoscimento della forma specifica degli impulsi dovuti al radon.

La presenza dello spettrometro alfa e dell'analizzatore DSP rende lo strumento insensibile a raggi X-gamma-cosmici, al trizio ed ai gas nobili (come ¹³³Xe). Per le stesse ragioni lo strumento non è soggetto a disturbi dovuti a vibrazioni e urti; a campi magnetici (EMI); all'umidità relativa nell'intero range da 0 al 100%. L'insieme delle caratteristiche sopra elencate assicura al rivelatore una sensibilità molto elevata (da 1 cpm a 20 Bqm⁻³) ed un fondo proprio molto basso (minore di 1 Bqm⁻³).

Le principali caratteristiche vengono sintetizzate in tabella 7.2.

Tab. 7.2 Principali caratteristiche dello strumento AlphaGUARD PQ2000 PRO [Genitron Instruments, Germany]

Tipo di rivelatore	camera a ionizzazione con DSP per analisi digitale dello spettro α
Volume attivo del rivelatore	0,56 litri
Sensibilità:	1 CPM a 20 Bqm ⁻³
Concentrazioni rilevabili di Rn	2 ÷ 2000000 Bqm ⁻³
Linearità del sistema	< 3% su tutto il range d'utilizzo
Modalità di misura	Diffusion e Flow (flusso forzato attraverso pompa)

	d'aspirazione)
Altri parametri rilevati	temperatura, umidità dell'aria e pressione



Fig. 7.11 AlphaGuard, campionatore attivo per gas radon

Per quanto riguarda le misure effettuate con i dosimetri ad integrazione (elettretti) si rimanda per la descrizione della strumentazione e del metodo al capitolo 4.

7.5 Sintesi dei risultati

Dall'analisi dei questionari consegnati alle aziende è stato possibile ricavare informazioni utili non solo per quanto riguarda i tempi di esposizione dei lavoratori, ma anche sui quantitativi di sabbia zirconifera utilizzata in un anno, sulle modalità di movimentazione e sul grado di tecnologia utilizzata. I prodotti zirconiferi principalmente impiegati sono di provenienza australiana e sono caratterizzati da valori di concentrazione di attività compresa tra 1700 e 3600 Bqkg⁻¹ per l'²³⁸U, tra 250 e 1100 Bqkg⁻¹ per il ²³²Th e tra 30 e 90 Bqkg⁻¹ per il ⁴⁰K (dettaglio in tabella 7.3).

Tab. 7.3 Concentrazione di attività delle sabbie zirconifere impiegate dalle industrie analizzate

Prodotto (nome commerciale)	N. Ditte che utilizzano il prodotto	Attività specifica media (Bqkg ⁻¹)*	
		²³⁸ U	²³² Th
Zircobit Mo	4	2600	500
Zircosil	2	2600	600
CC10	1	1700	400
Silicato di zirconio	2	3500	500
Zicram	1	3100	500
Arcosils	1	3400	600
Sabbia zirconifera	1	3100	500
SZ1	1	1700	300
SZ5	1	2600	1100
SZ3	1	2500	550

* L'incertezza di misura è inferiore al 10%

L'Italia importa circa 170000 t all'anno di sabbie zirconifere, il 70% delle quali è usato nell'industria della ceramica [APAT, 2004].

I quantitativi annui impiegati dalle diverse aziende sono variabili a seconda del tipo di produzione (gres porcellanato e smalto per piastrelle) e variano tra 40 t all'anno e 2800 t all'anno come si può vedere in figura 7.12. Diverse sono anche le modalità di stoccaggio (sacchi da 100 kg-25 kg o in silos), di movimentazione (muletto o nastro trasportatore) (figura 7.13) e di carica dei mulini (manuale o automatica).

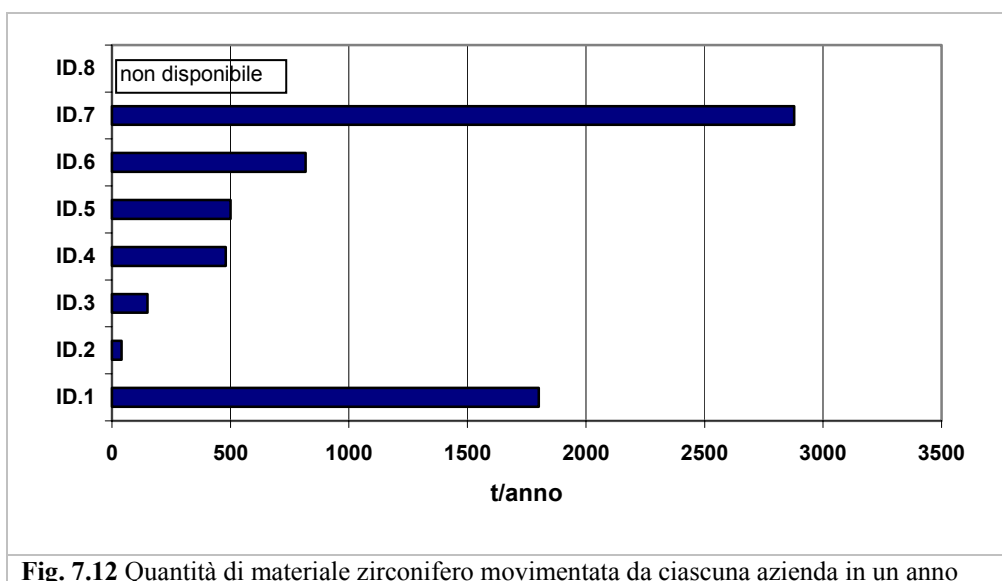


Fig. 7.12 Quantità di materiale zirconifero movimentata da ciascuna azienda in un anno

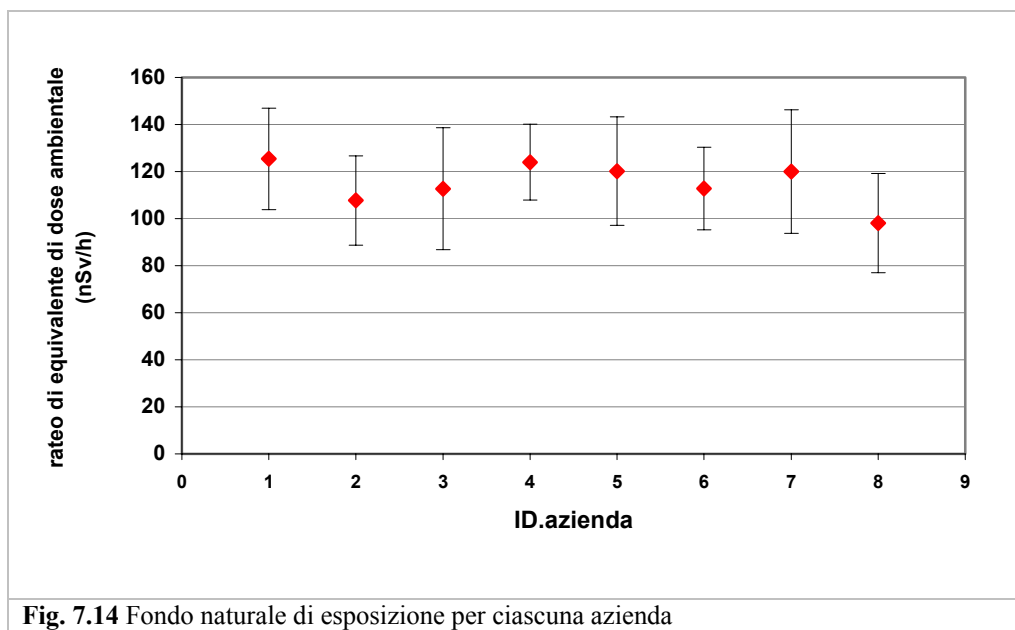


Fig. 7.13 Esempio di movimentazione manuale o automatica delle sabbie

7.5.1 Dose da esposizione esterna

Come detto in precedenza, il valore dell'equivalente di dose ambientale, ottenuto come prodotto del relativo rateo per il tempo di permanenza di un operatore standard ad una fissata distanza dalle sabbie, è stato considerato come buona approssimazione della dose efficace da irraggiamento esterno. Ai valori di rateo di equivalente di dose ambientale misurati sono stati

sottratti i valori di fondo naturale riscontrati in ciascuna azienda (il grafico riportato in figura 7.14 rappresenta il valore medio e la deviazione standard). A titolo di esempio si riportano i calcoli effettuati per l'azienda identificata con la sigla Id.1 (le modalità di elaborazione dei dati sperimentali ottenuti con le misure sono le stesse per tutte le aziende).



7.5.1.1 Esposizione esterna: il caso dell'azienda Id.1

Le misure di rateo di equivalente di dose ambientale sono state eseguite nei seguenti locali dove avvengono le lavorazioni:

- locale stoccaggio materie prime interno ed esterno
- zona pesatura (carica tramoggia)
- zona miscelazione/macinazione

Presso l'azienda sono state effettuate anche diverse misure di fondo risultato pari a (125 ± 22) nSv⁻¹.

I punti di misura sono stati scelti al fine di avere una vera e propria mappatura del livello di radioattività presente nell'ambiente di lavoro: in particolare in presenza di grandi quantitativi di materiale le misure sono state eseguite a contatto con i sacchi a 1m, 2m e 3m di distanza. Durante le operazioni di movimentazione sono state eseguite misure nella postazione dell'operatore sul muletto con carico e senza carico. Le misure di rateo di H*(10) sono inoltre state ripetute in postazione operatore per quelle operazioni che richiedono la sua permanenza in prossimità del sacco di sabbia zirconifera (per esempio, carica manuale dei mulini con apertura manuale dei sacchi). In tabella 7.4 vengono riportati i valori di rateo di equivalente di dose misurati e la postazione di misura.

Tab. 7.4 Rateo di equivalente di dose misurato nei locali di lavorazione

Punto di misura	Locale	Valore misurato [nSvh ⁻¹]	Lettura – fondo [nSvh ⁻¹]
A contatto sacco da 1200 kg (SZ5)	Stoccaggio materie prime interno	1700	1575
A 1 m sacco da 1200 kg (SZ5)	Stoccaggio materie prime interno	310	185
A contatto sacco da 1200 kg (ZIRCOBIT)	Stoccaggio materie prime interno	1150	1025
A 1 m sacco da 1200 kg (ZIRCOBIT)	Stoccaggio materie prime interno	630	505
A 2 m sacco da 1200 kg (ZIRCOBIT)	Stoccaggio materie prime interno	355	230
A 3 m sacco da 1200 kg (ZIRCOBIT)	Stoccaggio materie prime interno	250	125
Zona passaggio muletti	Stoccaggio materie prime esterno	196	71
Muletto scarico (sul sedile)	Movimentazione sacchi tramite muletto	226	101
A 2 m dal muletto scarico	Movimentazione sacchi tramite muletto	200	75
A contatto con carico muletto	Movimentazione sacchi tramite muletto	1100	975
Muletto con carico (sul sedile)	Movimentazione sacchi tramite muletto	226	101
A contatto con tramoggia carica	Zona pesatura	1240	1115
A contatto con sacco da 1200 kg (ZIRCOBIT)	Zona pesatura	1400	1275
A 3 m dai sacchi	Zona pesatura	220	95
Postazione vuota di carica tramoggia	Zona pesatura	170	45
Piano di caricamento: rovesciamento materie prime	Zona miscelazione/macinazione	150	25
Piano di caricamento: rovesciamento materie prime	Zona miscelazione/macinazione	170	45
A 1 m sacco 1200 kg (ZIRCOBIT)	Zona miscelazione/macinazione	630	505
Corridoi passaggio		170	45
Muletto vuoto (sul sedile)	Stoccaggio materie prime esterno	150	25
A contatto sacco da 1200 kg	Stoccaggio materie prime esterno	910	785
Zona di passaggio tra i sacchi	Stoccaggio materie prime esterno	1630	1505

Zona di passaggio tra i sacchi	Stoccaggio materie prime esterno	1530	1405
Zona di passaggio tra i sacchi	Stoccaggio materie prime esterno	1710	1585
Zona di passaggio tra i sacchi	Stoccaggio materie prime esterno	1840	1715
Contatto sacco (SZ5)	Stoccaggio materie prime esterno	2300	2175
Contatto sacco (SZ3)	Stoccaggio materie prime esterno	2200	2075
Rampa passaggio muletti	Stoccaggio materie prime esterno	140	15

Per ottenere il valore della dose efficace esterna, si sono moltiplicati i valori di equivalente di dose ambientale per il tempo di permanenza dell'operatore nella postazione considerata critica dal punto di vista radioprotezionistico, al fine di stimare l'incremento di dose che può ricevere rispetto al fondo naturale.

In particolare i tempi di permanenza stimati per questa azienda, assumendo che un operatore segua tutte le fasi di lavorazione individuate, sono: 50 ore anno⁻¹ nella zona stoccaggio materie prime; 180 ore anno⁻¹ nella zona pesatura; 180 ore anno⁻¹ nella zona miscelazione/macinazione ed 50 ore anno⁻¹ nella zona di passaggio.

I valori che si ottengono di dose esterna sono riportati in tabella 7.5.

Tab. 7.5 Dose efficace esterna per un lavoratore dell'azienda Id.1

Zona	h anno ⁻¹	nSvh ⁻¹	mSv anno ⁻¹
Zona stoccaggio	50	71	0,004
Zona pesatura	180	1025	0,185
Zona miscelazione/macinazione	180	505	0,091
Corridoio di passaggio	50	45	0,002
			Totale 0,28

7.5.1.2 Dose esterna: risultati complessivi

In tabella 7.6 vengono sintetizzati i principali risultati ottenuti nel calcolo della dose efficace annua per un lavoratore standard (mSv anno⁻¹) di ciascuna azienda.

Tab. 7.6 Dose esterna dovuta alla radiazione gamma emessa dal materiale zirconifero

Azienda	Zona	h anno ⁻¹	nSvh ⁻¹	mSv anno ⁻¹
ID.1	Zona stoccaggio	50	71	0,004
	Zona pesatura	180	1025	0,185
	Zona miscelazione/macinazione	180	505	0,091
	Corridoio di passaggio	50	45	0,002
				Totale 0,28
ID.2	Zona stoccaggio	500	110	0,055
	Zona pesatura	40	392	0,016

	Zona miscelazione/macinazione	80	92	0,008
	Corridoio di passaggio	50	*	
	Totale			0,08
ID.3	Zona stoccaggio	50	417	0,021
	Zona pesatura	190	488	0,093
	Zona miscelazione/macinazione	130	370	0,048
	Corridoio di passaggio	50	*	
	Totale			0,16
ID.4	Zona stoccaggio	50	166	0,008
	Zona pesatura	25	1216	0,030
	Zona miscelazione/macinazione	25	676	0,017
	Corridoio di passaggio	50	*	
	Totale			0,06
ID.5	Zona stoccaggio	50	124	0,006
	Zona pesatura	100	1420	0,140
	Zona miscelazione/macinazione	100	158	0,016
	Corridoio di passaggio	50	98	0,005
	Totale			0,17
ID.6	Zona stoccaggio	4	357	0,0014
	Zona pesatura	8	717	0,006
	Zona miscelazione/macinazione	0	-	-
	Corridoio di passaggio	50	47	0,002
	Totale			0,01
ID.7	Zona stoccaggio	50	140	0,007
	Zona pesatura	40	1550	0,062
	Zona miscelazione/macinazione	40	134	0,005
	Corridoio di passaggio	50	55	0,003
	Totale			0,08
ID.8	Zona stoccaggio	150	662	0,099
	Zona pesatura	4	1522	0,006
	Zona miscelazione/macinazione	250	-	
	Corridoio di passaggio	50	-	
	Totale			0,1

Le stime sopra riportate sono state tutte effettuate considerando situazioni particolarmente conservative da un punto di vista radioprotezionistico: ciò implica che le stesse possano interpretarsi come cautelative per l'esposizione reale degli operatori.

In particolare, infatti, dove non diversamente dichiarato da ogni singola azienda, si è supposto che non vi fosse alternanza di personale nelle operazioni più critiche (ovvero, pesatura e svuotamento dei sacchi).

Per quelle aziende che hanno dichiarato una produzione totalmente automatizzata, non potendo ovviamente valutare una dose all'operatore in condizioni di normale svolgimento dell'attività lavorativa (essendo nulla la permanenza, nulla risultava anche la stima di dose da irraggiamento esterno), si è comunque effettuata una stima considerando eventuali operazioni a contatto con le sabbie dovute a blocchi o malfunzionamenti del sistema.

7.5.2 Dose da inalazione di polveri

Il contributo da intake da stimare è quello dovuto ad eventuale inalazione di particolato radioattivo, considerando con questa espressione polveri ad alto contenuto di sabbie zirconifere. Il metodo di valutazione, descritto nel paragrafo 7.2, risulta dipendente dal tasso di polverosità dell'ambiente in cui l'operatore staziona e, ovviamente, dal tempo di permanenza in prossimità delle polveri.

In generale, le operazioni sottoposte a misura sono la pesatura e la miscelazione delle materie prime (che in alcune aziende viene effettuata manualmente dall'operatore) e la fase di riempimento dei mulini.

I tempi di esposizione introdotti nei calcoli variano in ciascuna azienda e dipendono dal grado di tecnologia utilizzato e dal numero di operazioni effettuate in un turno lavorativo.

Come per il calcolo della dose efficace esterna, si riporta a titolo di esempio il caso dell'azienda Id.1.

7.5.2.1 Esposizione interna: il caso dell'azienda Id.1

La polverosità è stata determinata durante le operazioni ritenute più critiche, scegliendole fra quelle in cui all'utilizzo di sabbie zirconifere era associata la maggior presenza di personale.

Sono stati effettuati campionamenti statici con pompe operanti con una portata di aspirazione di 4 l m^{-1} e filtri in nitrocellulosa di diametro 37 mm e porosità $0,8 \mu\text{m}$ (paragrafo 7.2.3).

La durata del prelievo è stata pari a quella dell'operazione indagata: posizione (figura 7.15), fase operativa, durata e risultati dei campionamenti sono riportati nella tabella seguente.

Tab. 7.7 Misure di polverosità

Posizione	Fase operativa	Durata del campionamento minuti	Polvere mg m^{-3}
Reparto macinazione	Versamento in tramoggia.	30	5,15



Fig. 7.15 Postazione di misura della polverosità

I materiali zirconiferi utilizzati dall'azienda sono i prodotti commerciali denominati SZ3, SZ5 e Zircobit caratterizzati dai seguenti valori di concentrazione di attività, determinati tramite misure di spettrometria gamma (paragrafo 7.2.4).

Tab. 7.8 Concentrazione di attività presente nei materiali zirconiferi analizzati

Prodotto	²³⁸ U [Bqkg ⁻¹]	²³² Th [Bqkg ⁻¹]
SZ3	2500	550
SZ5	2600	1100
Zircobit Mo	2600	500

I coefficienti di dose efficace impegnata utilizzati nei calcoli della dose per inalazione, sono quelli presenti in Tabella IV.1 Allegato IV D. del Lgs. 241/00, definiti per unità di introduzione per inalazione per i lavoratori (riportati in tabella 7.9,7.10).

Tab. 7.9 Coefficienti di dose efficace impegnata per unità di introduzione per inalazione [D.Lgs.241/2000]. Famiglia ²³⁸U

NUCLIDE	Tipo di epurazione F (fast)		Tipo di epurazione M (medium)		Tipo di epurazione S (slow)	
	<i>h</i> (1 μm)	<i>h</i> (5 μm)	<i>h</i> (1 μm)	<i>h</i> (5 μm)	<i>h</i> (1 μm)	<i>h</i> (5 μm)
²³⁸ U	4,90E-07	5,80E-07	2,60E-06	1,60E-06	7,30E-06	5,70E-06
²³⁴ Th			6,30E-09	5,30E-09	7,30E-09	5,80E-09
²³⁴ Pa			3,80E-10	5,50E-10	4,00E-10	5,80E-10
²³⁴ U	5,50E-07	6,40E-07	3,10E-06	2,10E-06	8,50E-08	6,80E-06
²³⁰ Th			4,00E-05	2,80E-05	1,30E-05	7,20E-06
²²⁶ Ra			3,20E-06	2,20E-06		
²¹⁴ Pb	2,90E-09	4,80E-09				
²¹⁴ Bi	7,20E-09	1,20E-08	1,40E-08	2,10E-08		
²¹⁰ Pb	8,90E-07	1,10E-06				
²¹⁰ Bi	1,10E-09	1,40E-09	8,40E-08	6,00E-08		
²¹⁰ Po	6,00E-07	7,10E-07	3,00E-06	2,20E-06		

Tab. 7.10 Coefficienti di dose efficace impegnata per unità di introduzione per inalazione [D.Lgs.241/2000]. Famiglia ²³²Th

NUCLIDE	Tipo di epurazione F (fast)		Tipo di epurazione M (medium)		Tipo di epurazione S (slow)	
	<i>h</i> (1 μm)	<i>h</i> (5 μm)	<i>h</i> (1 μm)	<i>h</i> (5 μm)	<i>h</i> (1 μm)	<i>h</i> (5 μm)
²³² Th			4,20E-05	2,90E-05	2,30E-05	1,20E-05
²²⁸ Ra			2,60E-06	1,70E-06		
²²⁸ Ac	2,50E-08	2,90E-08	1,60E-06	1,20E-06	1,40E-08	1,20E-08
²²⁸ Th			3,10E-05	2,30E-05	3,90E-05	3,20E-05
²²⁴ Ra			2,90E-06	2,40E-06		
²¹² Pb	1,90E-08	3,30E-08				
²¹² Bi	9,30E-09	1,50E-08	3,00E-08	3,90E-08		

Attraverso la formula presentata al paragrafo 7.3 (Eq.7.3) (e relative ipotesi) è possibile ottenere la stima della dose per inalazione di polveri radioattive. I parametri di calcolo sono sintetizzati in tabella 7.11.

Tab. 7.11 Dose da inalazione

Parametro respiratorio [m ³ h ⁻¹]	Attività [Bqkg ⁻¹]	Polverosità [mgm ⁻³]	Ore esposizione [hanno ⁻¹]	Coefficiente [SvBq ⁻¹]	mSv anno ⁻¹
1,2	2600	5,15	180	2,53E-05	0,07
1,2	1100	5,15	180	4,82E-05	0,06
Totale					0,13

Quando la stessa azienda utilizza più di un prodotto, a scopo cautelativo, nei calcoli è utilizzato il prodotto caratterizzato da una concentrazione di attività più elevato. Di seguito vengono presentati i risultati ottenuti per ciascuna azienda.

7.5.2.2 Esposizione interna: risultati complessivi

In tabella 7.12 vengono riportati i risultati ottenuti, mettendo in evidenza la concentrazione di polvere (mgm⁻³), il tempo di esposizione (h anno⁻¹) e il valore della dose efficace annua (mSv anno⁻¹) ottenuti per ciascuna azienda.

Anche in questo caso, in via cautelativa, non si è considerata alternanza del personale nello svolgere le suddette mansioni.

Nel caso di impiego di materiali diversi si è utilizzato nei calcoli il valore di attività specifica più alto.

Tab. 7.12 Dose da inalazione di polveri radioattive per ciascuna azienda

Id.Azienda	Polverosità mgm ⁻³	Concentrazione attività Bqkg ⁻¹ *		h esposizione	mSv anno ⁻¹
		²³⁸ U	²³² Th		
Id.1	5,15	2600	1100	180	0,13
Id.2	9,52	3300	600	250	0,32
Id.3	1,90	3300	520	320	0,08
Id.4	4,45	3100	500	100	0,06
Id.5	5,00	3400	530	100	0,07
Id.6	9,48	2700	480	100	0,10
Id.7	6,64	3100	540	160	0,13
Id.8	5,52	3600	560	100	0,08

* le incertezze associate sono inferiori al 10%

7.5.3 Dose efficace annua

I risultati complessivi del calcolo della dose efficace annua ricevuta da un lavoratore standard di una industria di piastrelle ceramiche (produzione di gres porcellanato e smalto) sono rappresentati in figura 7.16.

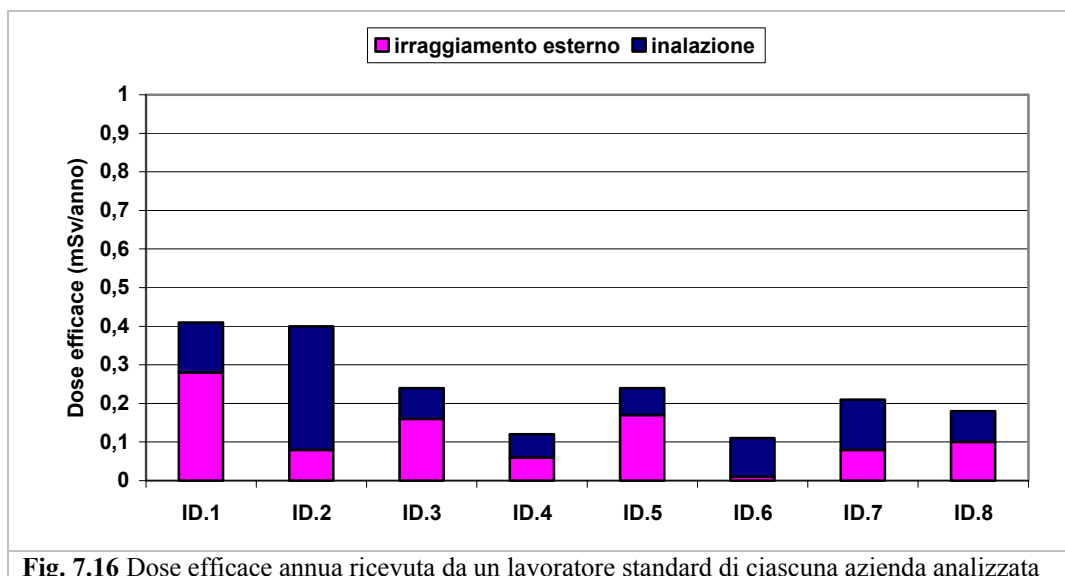


Fig. 7.16 Dose efficace annua ricevuta da un lavoratore standard di ciascuna azienda analizzata

Come si può vedere dal grafico esiste una certa variabilità tra i valori ottenuti (da 0,11 mSv anno⁻¹ a 0,4 mSv anno⁻¹). Le differenze principali sono da ricondurre al diverso tipo di tecnologia utilizzata e al quantitativo di sabbie zirconifere manipolate in un giorno lavorativo.

Dal punto di vista radioprotezionistico, il livello d'azione previsto dalla normativa vigente [D.Lgs.241/2000], pari a 1 mSv anno⁻¹, non è superato in nessun caso.

I dati ricavati dalla campagna di misura e dalle valutazioni effettuate sono confrontabili con quanto rilevato da Selby in [Selby, 2008]. Nel citato articolo viene infatti definito come valore caratteristico di dose efficace annua, per un lavoratore impiegato in una industria di produzione ceramica, di 0,01-0,5 mSv all'anno (0,03-0,2 mSv anno⁻¹ dovuti alla radiazione gamma e 0,01-0,4 mSv anno⁻¹ dovuti all'inalazione di polveri radioattive).

I dati riportati in altri studi, a titolo di confronto, vengono sintetizzati in tabella 7.13.

Tab. 7.13 Dose efficace annua per un lavoratore dell'industria ceramica (dati di bibliografia) [IAEA, 2007]

Attività	Radiazione gamma			Inalazione di polveri			Totale mSv anno ⁻¹
	Rateo di equivalente di dose ambientale [μSvh ⁻¹]	h di espos.	mSv anno ⁻¹	Polverosità mgm ⁻³	h di espos.	mSv anno ⁻¹	
Produzione smalto	0,7	100	0,08	0,1-0,3	2000	0,003-0,006	0,083-0,086
Produzione manuale	0,7	0	0	0,1-1,5	2000	0,004-0,04	0,004-0,04
Produzione smalto	0,15	200	0,03	0,4-0,7	800	0,005-0,009	0,035-0,039
Prod. automatica	0,15	0	0	0,4-0,7	800	0,005-0,009	0,005-0,009

I materiali zirconiferi sono ampiamente utilizzati anche in altre applicazioni industriali (vedi capitolo 3), come per esempio nella produzione di materiale refrattario, in fonderia, nell'industria del vetro e degli abrasivi.

In [Selby, 2008] vengono riportati i valori medi di esposizione di un lavoratore, in termini di dose efficace annua per diverse applicazioni industriali (tabella 7.14):

Tab. 7.14 Dose efficace annua per un lavoratore impiegato in diversi tipi di industrie [Selby, 2008]

Lavorazione	Dose esterna mSv anno ⁻¹	Dose da inalazione mSv anno ⁻¹	Totale mSv anno ⁻¹
Produzione di materiale refrattario	0,6	0,01-0,2	0,80
Fonderia	0,2	0,3	0,5
Industria del vetro	0,3	0,1	0,4
Abrasivi			<0,1

In particolare, in Italia, l'industria di produzione di refrattari consuma quantitativi consistenti di materiale zirconifero: il consumo di sabbie o silicati zirconiferi e di semilavorati a base di silicati di zirconio come materie prime è stato di circa 45000 t nel 2003 [APAT, 2004].

Una campagna di misure, svolta presso due stabilimenti di produzione di materiale refrattario (denominati in seguito A e B), ha permesso di quantificare la dose ricevuta da un lavoratore che manipola materiale di tipo NORM (sabbie zirconifere, bauxite, corindone) in modalità e tempi diversi rispetto ad un addetto dell'industria ceramica.

7.6 Processo di produzione del material refrattario

Le due aziende selezionate si distinguono per la tipologia produttiva: l'azienda A commercializza agglomerati refrattari, l'azienda B mattoni refrattari. Come per il caso precedente sono state individuate le fasi della produzione considerate "critiche" dal punto di vista radioprotezionistico, in cui il lavoratore si trova in vicinanza di grandi quantitativi di materiale o effettua lavorazioni con rilascio di polvere radioattiva (figura 7.17, figura 7.18 e figura 7.19).



Fig. 7.17 Stoccaggio materie prime



Fig. 7.18 Macinazione materie prime

Fig. 7.19 Stoccaggio prodotti finiti

Il protocollo di misura messo in atto è lo stesso di quello descritto nei paragrafi precedenti, così come le strumentazioni utilizzate. Di seguito viene presentata una sintesi dei principali risultati ottenuti.

In figura 7.20 è rappresentato il diagramma con le percentuali di tempo speso, in ciascuna postazione per un operatore standard, durante un anno di lavoro (1800 ore totali), per ciascuna azienda.

In tabella 7.15 vengono riportate le concentrazioni di attività [Bqkg⁻¹] delle materie prime utilizzate nella produzione e di alcuni prodotti finiti (tabella 7.16).

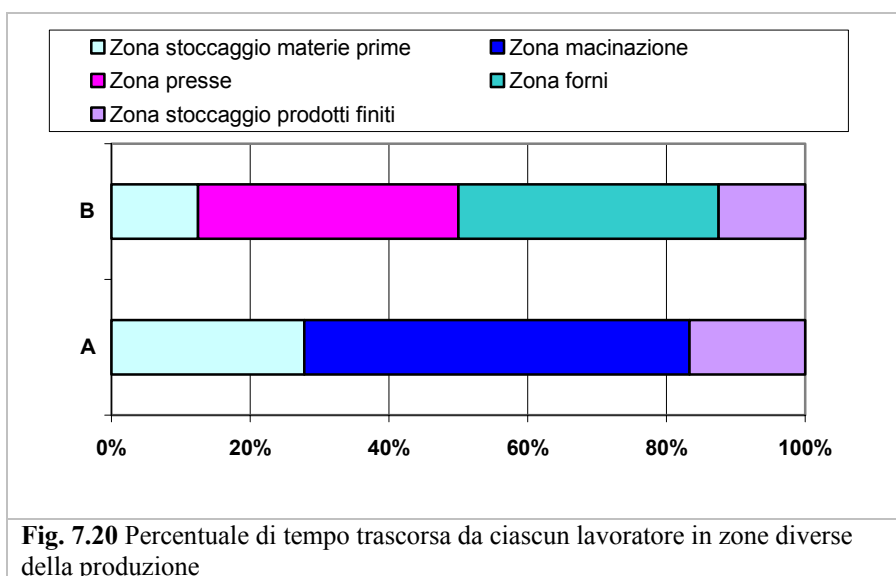


Fig. 7.20 Percentuale di tempo trascorsa da ciascun lavoratore in zone diverse della produzione

Tab. 7.15 Misure di concentrazione di attività di materie prime utilizzate nell'industria di produzione di refrattari

MATERIALE	Concentrazione di attività (Bq kg ⁻¹)					
	²³² Th	²³⁸ U	²²⁶ Ra	²¹⁰ Pb	²³⁵ U	⁴⁰ K
Grafite	16±1	46±5	22±1	27±2	2,2±0,1	210±10
Chamotte	85±4	85±8	73±3	44±3	4,1±0,2	37±1
Cemento refrattario	130±10	130±10	110±5	76±7	6,2±0,4	43±2
Allumina calcinata	0,72±0,07	<dl	0,54±0,03	3,3±0,3	<dl	10,4±0,6

Carburo di silicio	0,84±0,07	<dl	0,82±0,04	<dl	<dl	9,6±0,5
Bauxite 1 (Guyana)	250±10	81±8	55±2	22±1	3,2±0,2	27±1
Bauxite 2 (Guyana)	230±10	130±10	96±4	42±2	6,0±0,4	30±1
Bauxite 3 (Guyana)	210±10	81±8	54±2	25±2	4,4±0,2	14±1
Bauxite 4 (Brazil)	110±5	66±6	38±1	15±1	3,2±0,2	13±1
Bauxite 5 (China)	410±20	490±50	380±10	150±10	23±1	49±2
Bauxite 6 (China)	410±20	500±50	380±10	160±10	24±1	59±2
Bauxite 7 (China)	440±20	580±60	410±10	220±10	29±2	72±3
Bauxite 8 (China)	450±20	450±50	310±10	200±10	21±1	210±10
Bauxite 9 (China)	400±20	480±50	370±10	200±10	24±1	63±3
Corindone 1	240±10	230±20	180±10	5,0±0,5	10±1	54±2
Corindone 2	230±10	210±20	170±10	4,0±0,4	10±1	22±1
Corindone 3	220±10	190±20	140±10	8,0±0,7	8,4±0,8	17±1
Corindone 4	420±20	450±40	320±10	6,0±0,6	24±1	47±2
Sabbia zirconifera	590±30	2800±200	2400±100	2900±200	120±10	40±2

Le concentrazioni di attività per le famiglie radioattive dell' ^{238}U e del ^{232}Th presenti nelle bauxiti e nella sabbia zirconifera sono in accordo con quanto riportato da altri autori [Bergamini et al., 1985; UNSCEAR, 1988; NRPB, 1993; Scholten et al., 1993; IAEA, 2007].

Tab. 7.16 Concentrazione di attività di prodotti finiti refrattari

Materiale	Concentrazione di attività (Bq kg ⁻¹)					
	^{232}Th	^{238}U	^{226}Ra	^{210}Pb	^{235}U	^{40}K
Refrattario 1	290±10	310±20	240±10	95±8	15±1	51±2
Refrattario 2	300±10	370±30	280±10	51±4	17±1	44±2
Refrattario 3	110±5	60±6	35±2	14±1	2,4±0,2	21±1
Refrattario 4	420±20	490±40	380±10	230±10	23±1	57±2
Refrattario 5	220±10	240±20	190±10	110±10	12±1	49±2
Refrattario 6	7,7±0,5	<dl	13±1	4,4±0,2	1,0±0,1	<dl
Refrattario 7	1,0±0,1	<dl	7,3±0,3	8,0±0,8	<dl	<dl
Refrattario 8	370±20	350±30	310±10	81±8	16±1	63±3
Refrattario 9	100±5	100±10	100±5	35±4	4,6±0,4	160±10

La maggioranza delle materie prime e dei prodotti finiti presenta significativi valori di ^{238}U , con depauperamento in ^{210}Pb . Il rapporto $^{210}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ nei prodotti refrattari finiti (mattoni refrattari identificati con il numero 8 e 9 nella tabella precedente) è pari a 0,23 e 0,35 rispettivamente. Questo è dovuto alla volatilizzazione di alcuni elementi durante il processo di cottura del mattone (la temperatura nei forni raggiunge valori superiori a 1300 °C). Tali ipotesi sono confermate anche dalle indicazioni della Commissione Europea [EC, 2007] che identifica nelle emissioni in aria di polveri radioattive uno dei principali contributi all'esposizione per le persone della popolazione che risiedono in prossimità degli impianti.

Diversi studi [APAT, 2004, Zampieri et al., 2005], hanno messo in evidenza infatti che nelle polveri di abbattimento dei forni di fusione si trovano concentrazioni elevate di ^{210}Pb e ^{210}Po

(>20000 Bqkg⁻¹), confermate anche dalla concentrazione elevata di ²¹⁰Po nei gas in uscita, registrata dal filtro del forno di fusione.

Al contrario, per i lavoratori, il rischio collegato all'inalazione di polveri con elevate concentrazioni di piombo e polonio appare trascurabile. I processi che possono condurre alla evaporazione dei radionuclidi avvengono infatti nei forni depressurizzati e dotati di aspiratori collegati all'impianto di depurazione dei fumi [EC, 2007]. E' bene sottolineare che queste considerazioni sono però relative alle normali condizioni operative. Non è quindi da escludere che in situazioni straordinarie (quali operazioni di manutenzione, cambio dei filtri), il lavoratore possa essere esposto a dosi addizionali non trascurabili.

Il calcolo della dose esterna e della dose da inalazione è stato fatto rispettando le ipotesi descritte nel paragrafo 7.3. I risultati che si ottengono per la dose esterna sono riportati in tabella 7.17, e per quelli di dose interna in tabella 7.18.

Tab. 7.17 Dose esterna per un lavoratore dell'industria refrattaria

Zona	nSvh ⁻¹	ore anno ⁻¹	mSv anno ⁻¹
Id.A			
Stoccaggio materie prime	287	500	0,14
Area macinazione	≈ fondo	1000	-
Stoccaggio prodotti finiti	608	300	0,18
Dose esterna totale			0,32
Id.B			
Stoccaggio materie prime	310	250	0,08
Area presse	172	750	0,13
Area forni	272	750	0,20
Stoccaggio prodotti finiti	272	250	0,07
Dose esterna totale			0,48

Tab. 7.18 Dose da inalazione

Zona	Polverosità mg m ⁻³	ore anno ⁻¹	mSv anno ⁻¹
Id.A			
Stoccaggio materie prime	1,6	500	0,02
Area macinazione	5,0	1000	0,15
Stoccaggio prodotti finiti	3,7	300	0,05
Dose da inalazione			0,22
Id.B			
Stoccaggio materie prime	0,2	250	0,004
Area presse	0,2	750	0,009
Area forni	0,6	750	0,028
Stoccaggio prodotti	0,2	250	0,003

finiti			
Dose da inalazione			0,044

La dose efficace annua E stimata per l'industria A è di 0,52 mSv e per quella B 0,55mSv.

Nell'impianto A la dose per inalazione è responsabile di circa il 40% della dose efficace totale, nell'impianto B contribuisce solo per l'8%. La differenza principale, tra le due realtà, risiede nella tipologia produttiva: l'azienda A prevede al suo interno un'area per la macinazione delle materie prime in cui è presente una polverosità maggiore rispetto agli altri ambienti (5 mgm^{-3} , tabella 7.18). Per quanto riguarda la dose esterna dovuta alla radiazione gamma, il contributo maggiore si ha nell'impianto B, in cui gli operatori stazionano per buona parte del turno lavorativo, in vicinanza di grandi quantitativi di materiale contenenti concentrazioni di radionuclidi naturali non trascurabili (bauxite, sabbie zirconifere, corindone).

In entrambi i casi le ipotesi assunte sono particolarmente conservative da un punto di vista radioprotezionistico: ciò implica che le stesse possano interpretarsi come cautelative per l'esposizione reale degli operatori.

Anche in questo caso, il limite di 1 mSv, previsto dalla normativa è rispettato. I valori di dose efficace ottenuti sono inoltre in accordo con le stime riportate in tabella 7.14.

CAPITOLO 8

DOSE RICEVUTA DAL PUBBLICO

8.1 Introduzione

L'utilizzo di piastrelle ceramiche è ormai esteso a tutti i Paesi del mondo, sia come rivestimento delle pareti sia per pavimenti.

I dati di mercato delle piastrelle ceramiche presentati dal Ceramic World Review [Ceramic World Review, 2006] evidenziano sia un incremento nella produzione mondiale di piastrelle, ma anche di consumo (dati relativi al 2005). La suddivisione vede al primo posto l'Asia con il 51,4% dei consumi mondiali, seguita dal continente europeo con il 26,4% e dall'America con il 17% (tabella 8.1).

L'esposizione potenziale che può insorgere per una persona che soggiorna in una stanza rivestita con materiale ceramico, è da ricondurre essenzialmente all'esposizione gamma esterna, generata dai radionuclidi contenuti nel materiale e sia a quella interna dovuta all'inalazione del gas radon e dei suoi prodotti di decadimento.

Nonostante l'abbondante letteratura relativa all'esposizione indoor interna ed esterna (capitolo 1), pochi sono i dati di letteratura relativi al contributo causato dall'utilizzo di materiali ceramici in ambito edilizio.

Uno studio condotto in Australia [O'Brien et al, 1998], ha stimato che la dose efficace annua dovuta alla radiazione gamma emessa da piastrelle smaltate utilizzate come rivestimento è pari 7,5-10 μSv ; l'incremento di dose per inalazione di gas radon pari a 85 μSv .

In Sud-Africa [Strydom et Selby, 1999] la dose efficace annua dovuta alla radiazione gamma, attribuibile all'utilizzo di piastrelle smaltate, è stimata essere pari a 13-57 μSv ; il contributo relativo all'inalazione del gas radon pari a 57 μSv per un ricambio d'aria di 0,1 h^{-1} e 6 μSv per 1 ricambio all'ora.

In Egitto, utilizzando un modello di calcolo semplificato [Higgy et al., 2000], la dose da radiazione gamma è stimata essere pari a 0,009-0,018 $\mu\text{Sv/h}$; considerando un tempo di esposizione pari a 1000 ore, la dose efficace annuale risulta di 9-18 μSv .

In Italia, per quanto è di conoscenza di chi scrive, nonostante il largo utilizzo di piastrelle smaltate e di gres porcellanato, non sono stati effettuati studi che mettano in relazione il contenuto di radioattività del materiale ceramico con un possibile incremento di esposizione alle radiazioni ionizzanti. Per questa ragione, si è deciso di valutare la dose efficace ricevuta dalla popolazione in ambiente indoor a causa dell'utilizzo dei ceramici nell'edilizia abitativa, utilizzando i dati di concentrazione di attività e di esalazione di gas radon, propri della produzione ceramica italiana (presentati nel capitolo 6).

Al fine di determinare il contributo all'esposizione dovuto alla radiazione gamma è stato messo a punto un modello di calcolo che simula una ipotetica stanza rivestita con piastrelle ceramiche. Il contributo all'esposizione interna dovuta all'inhalazione del gas radon e dei suoi figli di decadimento è stato calcolato a partire dai dati di emanazione di gas radon specifici della piastrella utilizzata. Di seguito vengono analizzati nel dettaglio i diversi contributi.

Tab.8.1 Dati di consumo mondiale di piastrelle ceramiche [Ceramic World Review, 2006]

Area	Milioni di m ²	% del consumo mondiale
Europa 25	1295	19,8
Spagna	383	5,8
Italia	192	2,9
Germania	126	1,9
Resto d'Europa (inclusa Turchia)	432	6,6
Nord America (incluso Messico)	496	7,6
America Sud-Centrale	625	9,5
Brasile	442	6,7
Asia	3365	51,4
Cina	2000	30,5
Africa	289	4,4
Oceania	48	0,7
Totale	6550	100

8.2 Modello di calcolo

La radioattività naturale dei materiali da costruzione contribuisce a determinare la dose assorbita dalla popolazione all'interno degli edifici sia attraverso gli effetti prodotti dal radon emanato dalle pareti, sia a causa della radiazione gamma emessa nel decadimento dei radionuclidi naturali contenuti nei suddetti materiali.

I materiali costituiscono infatti una delle sorgenti di gas radon negli edifici e il loro contributo all'accumulo di tale gas può non considerarsi trascurabile, quando la concentrazione dell'²³⁸U in essi contenuta sia particolarmente elevata e il radon venga emesso con facilità (per esempio molte costruzioni nel Lazio, Campania e Umbria hanno valori di concentrazione di radon indoor elevati dovuti all'impiego di materiali con contenuti relativamente elevati di uranio e torio [Campos Venuti et al., 1985]).

I membri delle famiglie radioattive naturali sono responsabili anche delle emissioni di radiazione gamma che causano un contributo alla dose esterna in ambiente indoor. Alla dose gamma contribuisce, inoltre, il ⁴⁰K che è contenuto nel potassio naturale e quindi in quasi tutti i materiali da costruzione [Bruzzi et al., 1993].

Come visto nel capitolo 2, le principali raccomandazioni radioprotezionistiche in materia di radioattività naturale, e in particolare di quella contenuta nei materiali da costruzione, propongono criteri di limitazione nell'utilizzo di determinati materiali basandosi sui valori di

radioattività in essi contenuti [RP 112, 1999]. Tali criteri si calcolano attraverso modelli che permettono di correlare la dose dovuta alla radiazione gamma, con le concentrazioni, nei materiali presi in considerazione dei membri delle famiglie radioattive naturali e del ^{40}K . Il modello di calcolo, messo a punto nel presente lavoro, permette di considerare non solo il contributo dei materiali utilizzati per la costituzione del muro portante, ma anche di considerare il contributo dovuto al rivestimento.

Disporre di un modello di calcolo validato scientificamente, può rappresentare una alternativa alla misura sperimentale quando si vuole determinare la dose derivante dall'utilizzo di un specifico materiale.

In generale, infatti, quando si vuole quantificare un agente fisico, quale le radiazioni ionizzanti e non ionizzanti, il rumore, la dispersione di un inquinante in atmosfera esistono due approcci:

- la misura sperimentale; più affidabile e precisa, ma anche costosa ed impegnativa in termini di tempo;
- la previsione modellistica; meno precisa ma da ritenersi affidabile se si effettuano simulazioni con modelli matematici validati scientificamente.

I vantaggi che si possono ottenere, utilizzando un modello di calcolo, sono quelli di fornire una valutazione previsionale dei valori attesi per azioni di risanamento o di realizzazione di nuove opere (in questo caso la misura sperimentale non sarebbe possibile); e di stimare la distribuzione spaziale estesa dei valori per le situazioni in essere (in caso di misura sperimentale occorrerebbe effettuare un vero e proprio monitoraggio esteso in termini di spazio e tempo).

Il modello di calcolo, realizzato in questo lavoro, è scritto in FORTRAN77, ed ha come finalità principale il calcolo della dose assorbita in aria (nGyh^{-1}) determinata dall'utilizzo di materiale ceramico come rivestimento (in particolare piastrelle smaltate, gres porcellanato e gres porcellanato "sottile").

Le principali ipotesi assunte sono: geometria rettangolare, distribuzione uniforme della concentrazione di attività, densità degli strati omogenea. L'algoritmo utilizzato per il calcolo della dose assorbita in aria (nGyh^{-1}) che deriva dalla radiazione gamma emessa sia dallo strato di rivestimento ("top layer") che da quello sottostante ("bottom layer") tiene conto dei fenomeni di autoassorbimento e di build-up [Pelliccioni, 1993] dovuti alla diversa composizione dei materiali stessi (diversa densità). I radionuclidi considerati sono: ^{40}K e nuclide appartenenti alle famiglie dell' ^{238}U e del ^{232}Th . I risultati del calcolo della dose assorbita vengono forniti dal software in termini di pGyh^{-1} per Bqkg^{-1} per ciascuna parete: il valore finale si ottiene sommando i diversi contributi.

Il modello è stato validato sia per confronto con dati reperiti in bibliografia, sia per confronto con valori misurati all'interno di una stanza appositamente costruita ed avente le stesse caratteristiche geometriche di quella simulata.

8.2.1 Dose assorbita in aria generata da una sorgente volumetrica

Nel caso di una sorgente puntiforme isotropa che emetta fotoni di energia E_i , la densità di flusso a distanza l in un mezzo omogeneo infinitamente esteso di coefficiente lineare di attenuazione μ_m è data da:

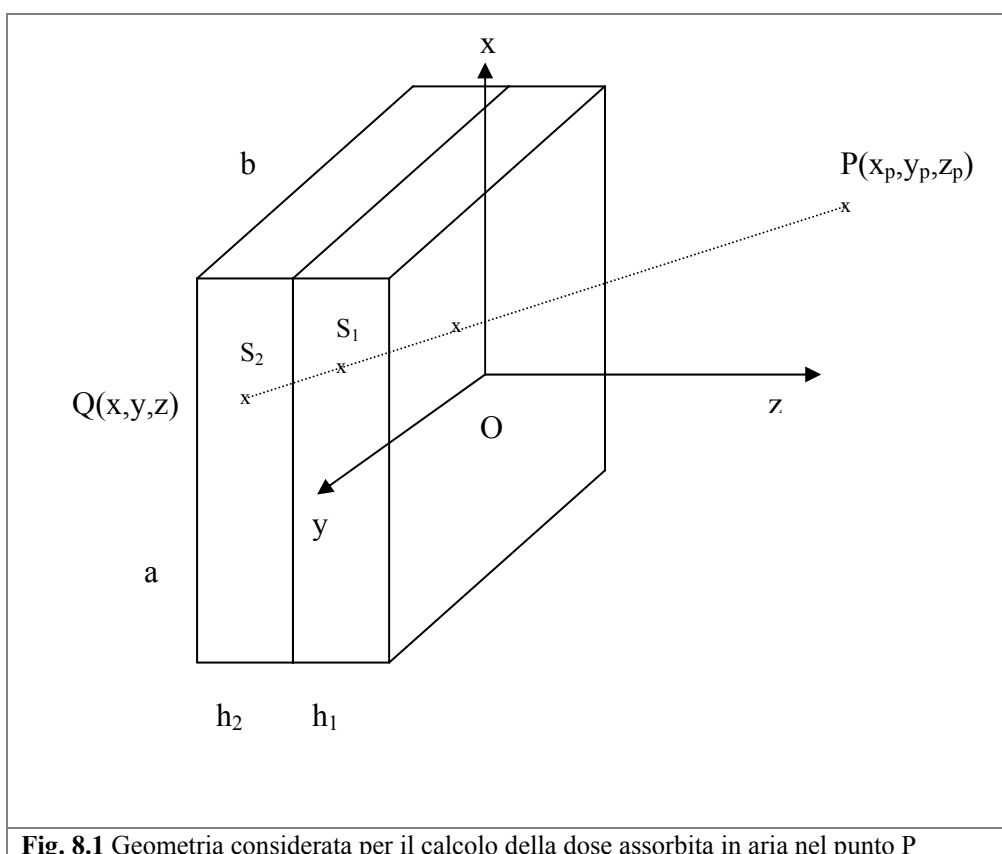
$$\Phi(E_i) = \frac{1}{4\pi l^2} \cdot B(E_i, s) \cdot S \cdot e^{-\mu_m(E_i) \cdot s} \quad \text{Eq. 8.1}$$

dove $B(E_i, s)$ è il fattore di build-up, S l'attività della sorgente e s la distanza percorsa dal fotone nel mezzo.

Il termine $1/4\pi l^2$ tiene conto dell'attenuazione geometrica dovuto all'effetto della distanza, mentre il termine $e^{-\mu m(E_i)s}$ esprime l'attenuazione introdotta dal mezzo, opportunamente corretta tramite il fattore di build-up dell'effetto della diffusione.

Esistono numerose formule empiriche per mezzo delle quali esprimere i fattori di build-up in funzione della distanza di penetrazione e dell'energia dei fotoni. Tutte queste formule offrono il vantaggio di eliminare le procedure di interpolazione quando si è interessati a distanze intermedie rispetto a quelle tabulate e consentono inoltre di trattare analiticamente il fattore di build-up in molte operazioni matematiche. Il metodo utilizzato in questo lavoro di tesi è quello proposto da Berger in quanto garantisce una sufficiente accuratezza nell'intervallo di distanze che vengono considerate nelle applicazioni pratiche proposte; fornisce esattamente il valore unitario per distanza di penetrazione nulla evitando imprecisioni per piccoli valori dello spessore attraversato ed è adatta all'integrazione nel caso di sorgenti volumetriche.

La dose assorbita in aria D [Gyh^{-1}], calcolata nel punto P , per una sorgente di volume noto, è data dalla somma dei contributi derivanti dai radionuclidi presenti sia nello strato di top (rivestimento) che in quello di bottom (cemento) (la geometria di riferimento è quella rappresentata in figura 8.1)



Il contributo derivante dallo strato di top è dato dalla formula (Eq.8.2), (Eq.8.3), (Eq.8.4):

$$D_1 = 5,77 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{C_1 \rho_1}{4\pi} \sum_i \gamma_i \left(\frac{\mu_{en}}{\rho} \right)_i E_i \int B_i(l) \frac{e^{-\mu_i(l)s_1}}{l^2} dV \quad \text{Eq. 8.2}$$

dove il coefficiente di build-up $B_i(l)$ è stimato secondo la teoria del modello di Berger in:

$$B_i(l) = 1 + C(E_i) \mu_i(l) s_1 e^{D(E_i) \mu_i(l) s_1} \quad \text{Eq. 8.3}$$

e

$$s_1 = \left| \frac{z}{z_p - z} \right| l \quad l = \sqrt{(x_p - x)^2 + (y_p - y)^2 + (z_p - z)^2} \quad \text{Eq. 8.4}$$

C_1 concentrazione di attività dello strato di top, Bq kg⁻¹

ρ_1 densità dello strato di top, kg m⁻³

γ_i intensità energetica della linea i-esima

E_i energia gamma della linea i-esima, MeV

(μ_{en}/ρ) coefficiente di assorbimento in aria per l'energia gamma E_i , cm² g⁻¹

$\mu_i(l)$ coefficiente di attenuazione per l'energia E_i nello strato di top, cm⁻¹

$C(E_i)$, $D(E_i)$ coefficienti del modello di Berger, valori numerici riportati in tabella 8.3

l distanza tra il punto Q d'integrazione e il punto P (ricettore), cm

s_1 percorso della radiazione all'interno dello strato di top, cm

h_1 spessore dello strato di top, cm

a , b altezza e larghezza del materiale, cm

Gli estremi d'integrazione per la direzione x , y e z sono $(-a/2) \dots (a/2)$, $(-b/2) \dots (b/2)$ e $-h_1 \dots 0$, rispettivamente.

Il contributo alla dose dovuto allo strato di bottom è calcolato secondo la formula (Eq.8.5) e (Eq.8.6):

$$D_2 = 5,77 \cdot 10^{-7} \frac{C_2 \rho_2}{4\pi} \sum_i \gamma_i \left(\frac{\mu_{en}}{\rho} \right)_i E_i \int B_i(2) \frac{e^{-(\mu_1(l)s_1 + \mu_2(l)s_2)}}{l^2} dV \quad \text{Eq. 8.5}$$

e

$$s_1 = \left| \frac{h_1}{z_p - z} \right| l \quad s_2 = \left| \frac{z}{z_p - z} \right| l - s_1 \quad \text{Eq. 8.6}$$

dove

C_2 concentrazione di attività dello strato di bottom, Bq kg⁻¹

ρ_2 densità dello strato di bottom, kg m⁻³

s_2 distanza percorsa dalla radiazione all'interno dello strato di bottom, cm

$\mu_i(2)$ coefficiente di attenuazione per l'energia E_i nello strato di bottom, cm^{-1}

Le famiglie radioattive che si considerano ai fini della stima della dose gamma sono quelle che hanno come capostipiti l' ^{238}U , il ^{232}Th e il ^{40}K .

Nel caso dell' ^{238}U e del ^{232}Th , la dose assorbita andrebbe calcolata separatamente per ciascuna linea di decadimento gamma (tabella 8.2) ed infine sommata.

Per semplificare il calcolo si è utilizzata una sola linea di decadimento per l' ^{238}U e due per il ^{232}Th (la linea a 2615 keV viene trattata separatamente in quanto da sola produce più del 40% della dose nella catena del torio)[Markannen, 1995]. Queste nuove linee sono state calcolate in termini di energia, come media pesata di tutte le linee di decadimento gamma (i fattori peso considerati sono le intensità energetiche di decadimento) e in termini di probabilità di emissione come somma di tutte le probabilità di emissione (relative a ciascuna famiglia radioattiva).

I valori calcolati ed utilizzati dal programma sono riportati in tabella 8.3.

Tale approssimazione è possibile in quanto i coefficienti di assorbimento di energia e i coefficienti di attenuazione, nell'intervallo di 240-1800 keV, hanno variazioni comprese tra $2,672 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$ e $2,342 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2\text{kg}^{-1}$, come si può vedere nella figura, e tra 0,272 e 0,113 m^{-1} ; quindi variano poco in funzione dell'energia considerata.

I coefficienti di attenuazione nel materiale dello strato di "top", diverso dal cemento sono stati calcolati secondo la [Leipunskii, 1965]:

$$\mu = \frac{\mu_{cem} \rho}{\rho_{cem}} \quad \text{Eq. 8.7}$$

dove

μ_{cem} , coefficiente di attenuazione di energia nel cemento [m^{-1}];

ρ e ρ_{cem} sono le densità del materiale considerato e del cemento rispettivamente in [kgm^{-3}].

I coefficienti C(E) e D(E) sono stati calcolati utilizzando la formula di Berger e riportati in [Trubey, 1966].

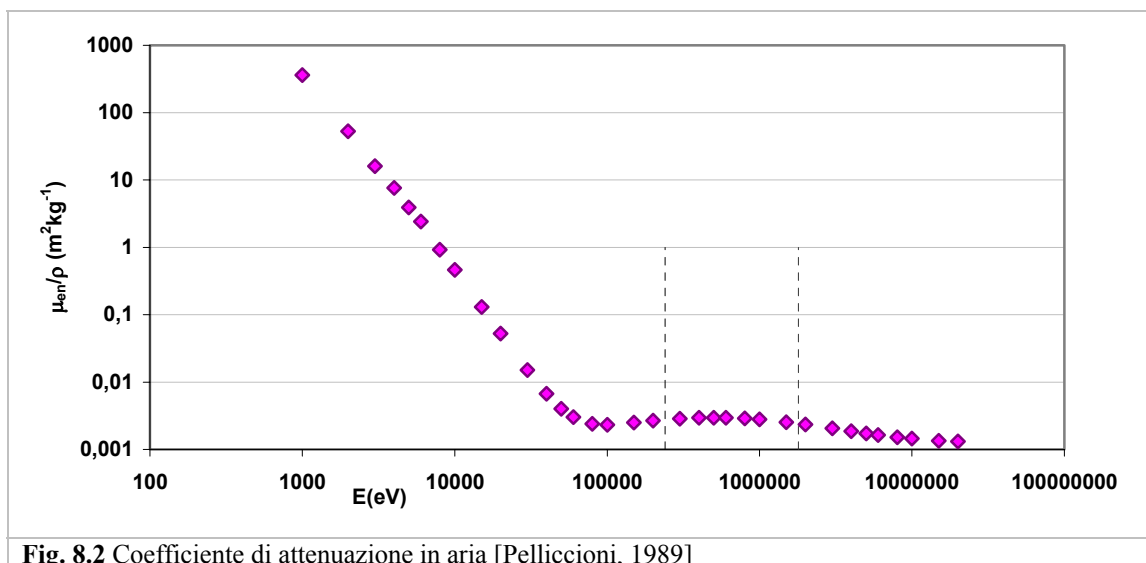


Fig. 8.2 Coefficiente di attenuazione in aria [Pelliccioni, 1989]

Tab. 8.2 Energia ed intensità di emissione di fotoni gamma [Mustonen, 1985]

Capostipite	Energia	Emissione	Capostipite	Energia	Emissione
	MeV			MeV	%
²³⁸ U	0,047	0,040	²³² Th	0,040	0,015
	0,053	0,022		0,100	0,023
	0,186	0,040		0,129	0,034
	0,242	0,084		0,209	0,045
	0,273	0,059		0,239	0,450
	0,295	0,207		0,270	0,032
	0,352	0,348		0,289	0,057
	0,395	0,012		0,331	0,190
	0,470	0,021		0,409	0,019
	0,609	0,430		0,463	0,046
	0,666	0,029		0,511	0,086
	0,773	0,077		0,583	0,300
	0,806	0,021		0,727	0,072
	0,934	0,036		0,782	0,091
	1,120	0,159		0,860	0,051
	1,246	0,083		0,911	0,260
	1,390	0,092		0,969	0,172
1,509	0,037	1,588	0,066		
1,661	0,020	1,626	0,041		
1,760	0,180	2,615	0,352		
1,848	0,027				
2,118	0,011				
2,204	0,062				
2,435	0,024				
			⁴⁰ K	1,460	0,107

Tab. 8.3 Valori delle costanti introdotte nel modello di calcolo

Nuclide	Energia	γ	μ	μ_e/ρ	C	D
	keV		cm ⁻¹	cm ² g ⁻¹		
²³⁸ U	810	2,12	0,166	0,0285	1,161	0,144
²³² Th	587	2,05	0,193	0,0295	1,279	0,190
²³² Th	2615	0,356	0,0927	0,0217	0,734	0,0234
⁴⁰ K	1461	0,107	0,124	0,0257	0,946	0,0755

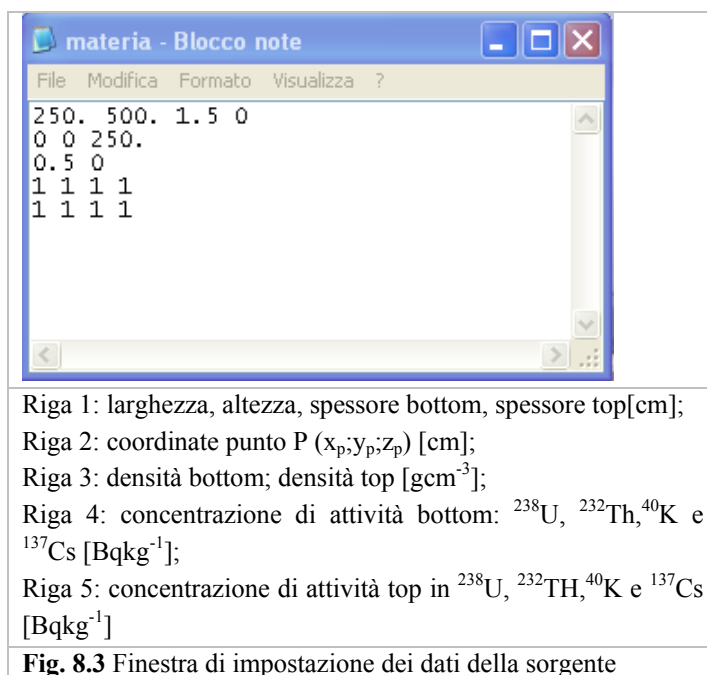
8.2.2 Diagramma di flusso del programma

Come detto in precedenza il programma di calcolo assume, tra le sue ipotesi principali di considerare una stanza rettangolare, in cui le pareti sono costituite da materiale caratterizzato da una densità e da una concentrazione di radionuclidi omogenea.

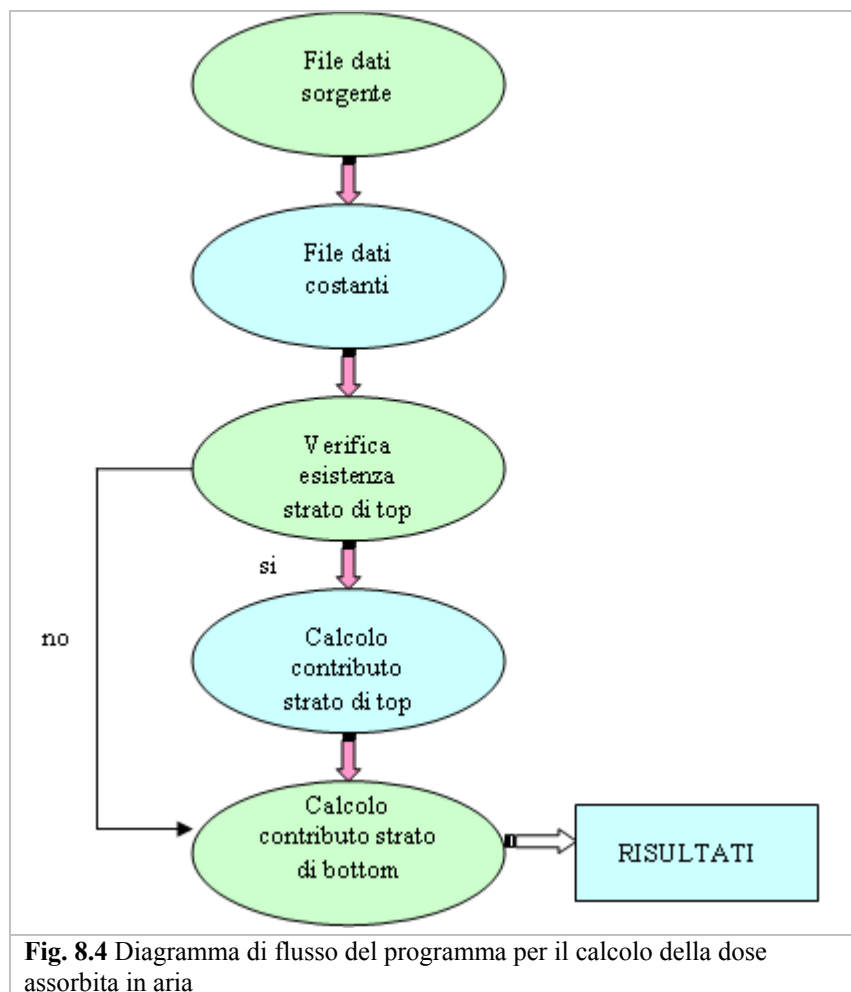
L'utente può quindi impostare le dimensioni della stanza da simulare in termini di lunghezza, altezza e spessore (infatti il modello effettua il calcolo per ciascuna parete e poi somma i contributi totali); le coordinate del punto P in cui si vuole calcolare la dose, la densità di

entrambi gli spessori (“top layer” e “bottom layer”); le concentrazioni di attività dei radionuclidi presenti nei due strati in termini di ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K .

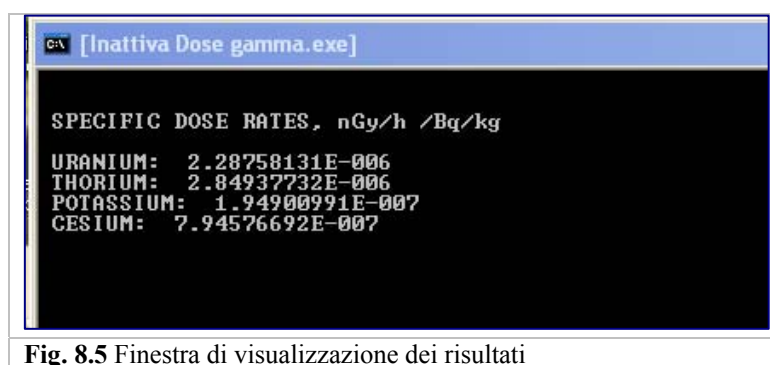
La finestra in cui impostare i dati è rappresentata in figura 8.3.



Impostati i dati della sorgente, il programma effettua una verifica dell'esistenza di entrambi gli strati di materiale, se presente solo lo strato di bottom, vengono visualizzati subito i risultati in termini di dose assorbita in aria per concentrazione di attività dei nuclidi presenti nel muro portante [nGyh^{-1} per Bqkg^{-1}]; se presente anche uno strato di rivestimento viene calcolato separatamente il contributo di entrambi gli strati secondo le formule Eq.8.2 e Eq.8.5 e successivamente visualizzati i risultati. Il diagramma di flusso del programma riportato in figura 8.4 sintetizza i principali step di calcolo.



I risultati delle simulazioni sono dati in termini di dose assorbita in aria [nGyh^{-1} per Bqkg^{-1}] per ciascun radionuclide e per ciascuna parete: un esempio di visualizzazione dei risultati è mostrato in figura 8.5.



8.2.3 Validazione del programma

Una prima validazione del programma, finalizzata alla verifica del corretto funzionamento del modello e della validità delle ipotesi assunte, è stata fatta tramite confronto con dati dello stesso tipo reperiti in bibliografia.

E' emerso infatti che altri autori hanno messo a punto modelli di calcolo per la stima della dose esterna da radiazione gamma dovuta all'utilizzo dei materiali da costruzione [Koblinger, 1978; Stranden, 1979; Mustonen, 1985; Markannen, 1995; Maduar, 2004] a partire dalla concentrazione di attività dell' ^{238}U , del ^{232}Th e del ^{40}K presente nel materiale stesso. In tabella 8.4 vengono sintetizzati i principali risultati sulla dose in nGyh^{-1} per Bqkg^{-1} , per la simulazione di una stanza di dimensione $5\text{m} \times 4\text{m} \times 2,8\text{m}$, con muri in cemento di spessore 20 cm e con una densità di 2320kgm^{-3} . Nell'ultima riga della tabella vengono evidenziati i risultati ottenuti con il modello messo a punto in questo lavoro.

Tab. 8.4 Dose assorbita in aria per le serie di decadimento ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K [Koblinger, 1978; Stranden, 1979; Mustonen, 1985; Markannen, 1995; Maduar, 2004].

Riferimento	Dose (nGyh^{-1}) per (Bqkg^{-1})			Metodo
	^{238}U	^{232}Th	^{40}K	
Koblinger (1978)	0,922	1,02	0,0779	Monte Carlo
Stranden (1979)	0,914	1,10	0,0776	Attenuazione e build-up
Mustonen (1985)	0,922	1,10	0,0806	Attenuazione e build-up
Markannen (1995)	0,908	1,06	0,0767	Attenuazione e build-up
Maduar (2004)	0,70	0,92	0,072	
Modello dottorato	0,909	1,06	0,0766	Attenuazione e build-up

Come si può vedere, i dati restituiti dalla simulazione della stanza in solo cemento, di dimensione $5\text{m} \times 4\text{m} \times 2,8\text{m}$ sono in perfetto accordo con quanto ottenuto dagli altri autori.

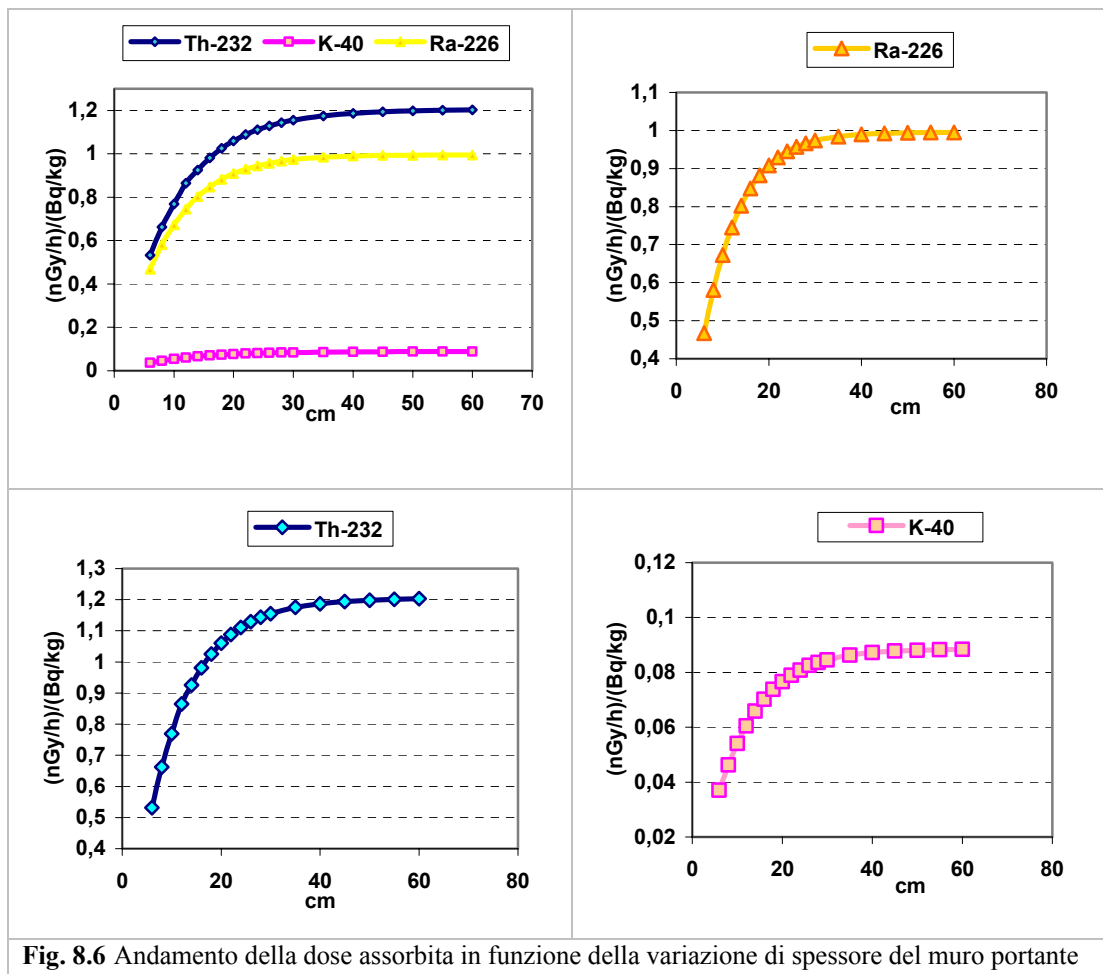
Per questo motivo, le ipotesi assunte per il calcolo della dose sono state ritenute corrette così come il funzionamento del programma.

Considerando la stessa geometria del calcolo precedente, sono state fatte delle simulazioni al fine di verificare come varia la dose in funzione della densità del materiale, del suo spessore e della posizione del punto di ricezione. In tabella 8.5 sono riportati i parametri studiati e il loro range di variazione.

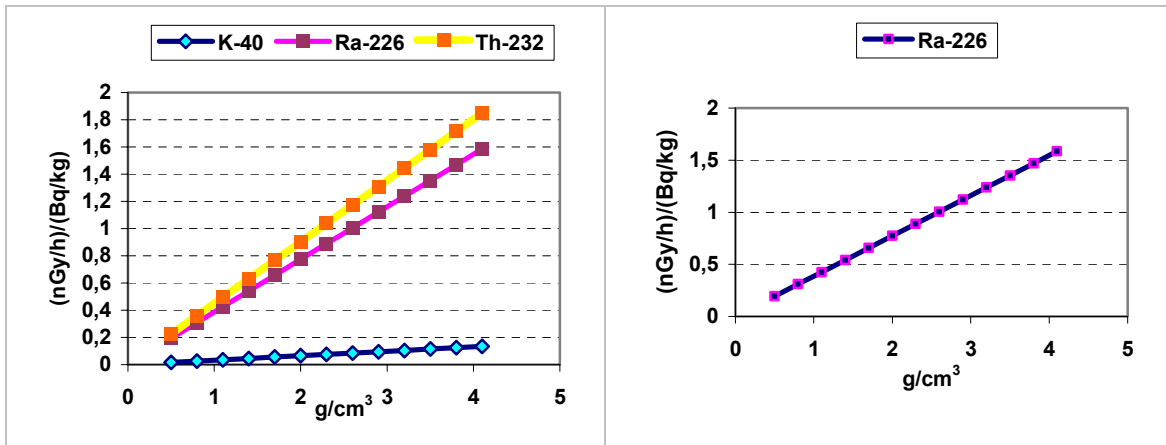
Tab. 8.5 Range di variazione dei parametri utilizzati nell'analisi di sensitività del programma

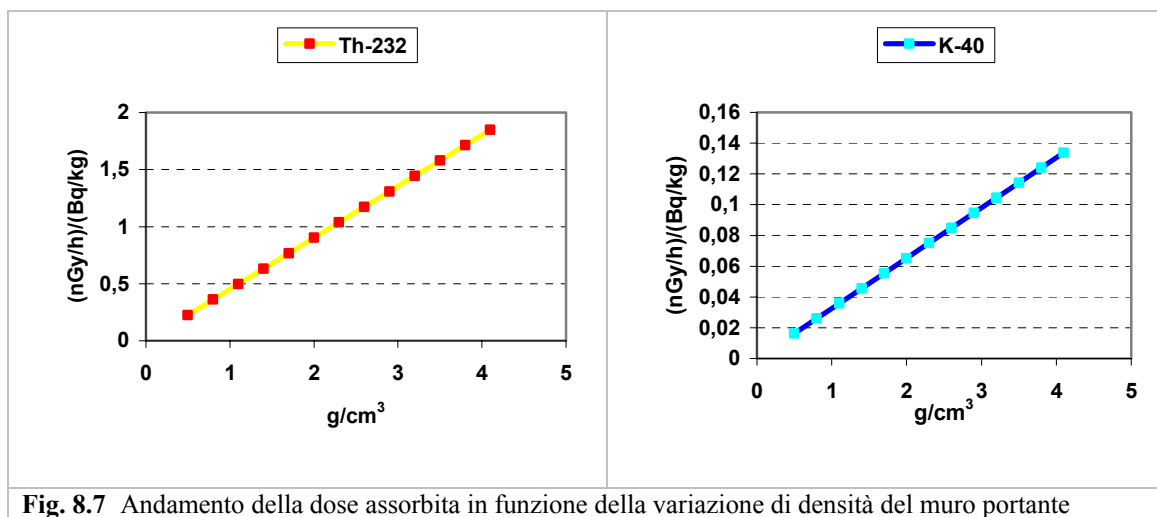
	Spessore (cm)	Densità (gcm^{-3})	Dimensione (m)	Distanza del punto P dal muro di riferimento (m)
CASO A	6-60	2,3	5 x 4 x 2,8	centro della stanza
CASO B	20	0,5-4,1	5 x 4 x 2,8	centro della stanza
CASO C	20	2,3	5 x 4 x 2,8	

Di seguito in figura 8.6 viene riportato il grafico della variazione della dose assorbita in aria al centro della stanza [nGyh^{-1} per Bqkg^{-1}] in funzione della variazione dello spessore, per ciascuna famiglia radioattiva; in figura 8.7 la variazione della dose in funzione della variazione della densità del materiale.



Variando lo spessore del muro di cemento in un intervallo di 6-60 cm, si osserva che nel punto P di ricezione posto al centro della stanza, la dose aumenta rapidamente per poi tendere ad un valore limite. A partire da uno spessore di 40 cm la dose sembra non risentire più dell'aumento di tale quantità (il valore a 60 cm si discosta da quello a 40 cm solo dell'1%), infatti i fenomeni di autoassorbimento che avvengono all'interno del materiale, rendono l'aumento dello spessore trascurabile.





Variando la densità del materiale da 0,5 a 4,1 gcm^{-3} , la dose assorbita, calcolata nel punto P, aumenta sempre linearmente. Questo è facilmente riconducibile al fatto che esiste una proporzionalità diretta tra dose e densità (equazione 8.2, 8.5).

In tabella 8.6 vengono invece riportati i risultati delle simulazioni fatte variando la posizione del punto P di ricezione rispetto ad un muro, passando dal punto centrale a pochi cm da una parete.

Tab. 8.6 Andamento della dose assorbita in funzione della variazione della posizione del punto di ricezione P

cm	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	Diff. %
250	0,91	1,06	0,077	
200	0,92	1,07	0,078	1%
150	0,95	1,11	0,080	5%
100	0,98	1,19	0,086	10%

Come si può vedere dai dati riportati in tabella, l'errore che si commette nel considerare la dose al centro della stanza come rappresentativa dell'esposizione è pari al 10%.

8.3 Dose efficace annua dovuta all'utilizzo di materiale ceramico

La dose efficace che può ricevere un individuo che soggiorna all'interno di una stanza rivestita sulle quattro pareti e sul pavimento con materiale ceramico (gres porcellanato e piastrelle smaltate) (figura 8.8) è dovuta alla radiazione gamma emessa dal materiale stesso e al contributo del gas radon

Di seguito vengono presentati i principali risultati ottenuti dalla simulazione di una stanza di dimensione 3x2x2,8m (dimensioni considerate tipiche per un bagno ed una cucina per l'edilizia residenziale) costituita da una struttura portante in cemento (spessore 20 cm e densità 2320 kgm^{-3}) e rivestita con:

- Caso 1: piastrelle di gres porcellanato (densità 2500 kgm^{-3} , spessore 8 mm, attività (^{226}Ra -110 Bqkg^{-1} , ^{232}Th -80 Bqkg^{-1} , ^{40}K -670 Bqkg^{-1}), rateo di esalazione radon 0,002.
- Caso 2: piastrelle smaltate (densità 2000 kgm^{-3} , spessore 12 cm, attività (^{226}Ra -90 Bqkg^{-1} , ^{232}Th -100 Bqkg^{-1} , ^{40}K -440 Bqkg^{-1}), rateo di esalazione radon trascurabile.

- Caso 3: lamina di gres porcellanato “sottile-3 mm” (densità 2330 kgm^{-3} , spessore 3 mm, attività (^{226}Ra -445 Bqkg^{-1} , ^{232}Th -88 Bqkg^{-1} , ^{40}K -582 Bqkg^{-1}), rateo di esalazione radon 0,010.

I dati di concentrazione di attività e di emanazione di gas radon sono quelli misurati per ciascun tipo di piastrella durante l’attività di questo dottorato (capitolo 6).



Fig. 8.8 Esempio di rivestimento di una stanza

8.3.1 Caso 1: gres porcellanato

Per ottenere il valore della dose assorbita in aria, dovuta alla radiazione gamma emessa dai radionuclidi naturali appartenenti alle catene dell’ ^{238}U , del ^{232}Th e del ^{40}K presenti nella piastrella ceramica, sono stati inseriti nel modello di calcolo i seguenti valori:

- Gres porcellanato: densità 2500 kgm^{-3} , spessore 8 mm, attività (^{226}Ra -110 Bqkg^{-1} , ^{232}Th -80 Bqkg^{-1} , ^{40}K -670 Bqkg^{-1}), rateo di esalazione radon 0,002.
- Cemento: densità 2320 kgm^{-3} , spessore 20 cm, attività (^{226}Ra -40 Bqkg^{-1} , ^{232}Th -40 Bqkg^{-1} , ^{40}K -700 Bqkg^{-1}).

In tabella 8.7 vengono riportati i risultati ottenuti, attraverso la simulazione della stanza, in termini di dose assorbita in aria pGyh^{-1} per Bqkg^{-1} , determinata da ciascuna famiglia radioattiva presente in concentrazioni diverse sia nello strato di cemento che in quello del rivestimento con piastrelle di gres porcellanato.

Moltiplicando tali valori per la concentrazione di attività (Bqkg^{-1}) caratteristica della piastrella e del cemento e sommando i contributi di ciascuna parete, si ottiene il valore totale di dose ricevuta nel punto P (per ipotesi al centro della stanza) in [μGyh^{-1}].

Tab. 8.7 Dose assorbita in aria dovuta allo strato di cemento e di gres porcellanato (pGyh^{-1}) per (Bqkg^{-1})

	Contributo strato di top (pGyh^{-1}) per (Bqkg^{-1})			Contributo strato di bottom (pGyh^{-1}) per (Bqkg^{-1})		
	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Parete 2x2,8	8,13	9,24	0,66	92,91	112,43	8,54
Parete 2,8x3	18,29	20,80	1,48	184,90	226,01	17,22
Parete 3x2	9,42	10,71	0,76	105,66	128,05	9,73
Totale: 0,14 μGyh^{-1}						

Per valutare l'incremento di dose rispetto al fondo gamma naturale presente, occorre sottrarre a tale valore il contributo della radiazione gamma emessa dai radionuclidi presenti sulla crosta terrestre.

Per il calcolo del fondo naturale si sono considerate le concentrazioni medie nel suolo di ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K [UNSCEAR, 2000] pari a 35,30,400 Bqkg $^{-1}$ rispettivamente. Tali concentrazioni sono state moltiplicate per i valori di dose specifica assorbita in aria (nGyh $^{-1}$) per (Bqkg $^{-1}$) dovuti ai radionuclidi appartenenti alle stesse famiglie considerate uniformemente distribuite nel suolo. I dati utilizzati per il calcolo sono presentati in tabella e ricavati da [Saito,1995; Markannen, 1998].

Tab. 8.8 Dose assorbita in aria dovuta alla presenza di radionuclidi appartenenti alle famiglie radioattive dell' ^{238}U , ^{232}Th e ^{40}K uniformemente distribuite nel suolo [Saito,1995; Markannen, 1998]

	Dose specifica assorbita in aria (nGyh $^{-1}$) per (Bqkg $^{-1}$)		
	^{238}U	^{232}Th	^{40}K
Saito (1995)	0,463	0,604	0,0417
Markannen	0,470	0,572	0,0421

Il valore di fondo che si ottiene è pari a 0,05 μGyh^{-1} .

Il tempo di esposizione si è assunto pari a 1825 ore all'anno, delle quali 130 trascorse in bagno (pari a 2 ore al giorno) e 1095 trascorse in cucina (pari a 3 ore al giorno).

L'incremento di dose esterna dovuta alla radiazione gamma, che riceve dunque un individuo al centro di una stanza rivestita con piastrelle di gres porcellanato, per il tempo di esposizione di 1825 ore all'anno è pari a 0,11 mSv. A titolo di confronto, in tabella 8.9 è presente anche il calcolo con tempo di esposizione pari a 7000 h (ipotesi meno realistica, considerando che le abitazioni normalmente non presentano rivestimenti ceramici in ogni stanza).

Tab. 8.9 Dose efficace esterna dovuta alla radiazione gamma emessa dallo strato di gres porcellanato e cemento

h di esposizione	Coefficiente di conversione SvGy $^{-1}$	Dose efficace mSv
7000 h	0,7	0,43
1825 h	0,7	0,11

La dose per inalazione del gas radon emanato dal materiale utilizzato per il rivestimento viene calcolato tramite la:

$$C = \frac{\lambda_{Rn} f C_{ra} M}{nV} \quad \text{Eq. 8.8}$$

dove

C concentrazione di gas radon [Bqm $^{-3}$];

λ_{Rn} costante di decadimento del gas radon (0,00756 h $^{-1}$);

f coefficiente di emanazione del materiale;

C_{Ra} concentrazione di attività del ^{226}Ra [$Bqkg^{-1}$];

M massa totale del materiale [kg];

n numero di ricambi d'aria all'ora;

V volume della stanza [m^3].

Nel caso preso in esame i dati da considerare per il calcolo sono:

Tab. 8.10 Valori utilizzati per il calcolo della dose da inalazione del gas radon e dei suoi figli di decadimento

Volume stanza [m^3]	16,8
Massa piastrelle [kg]	680
Superficie soffitto [m^2]	6
Coefficiente di emanazione	0,002
Concentrazione di attività [$Bqkg^{-1}$]	110
n.ricambi aria [h^{-1}]	1
Ore di esposizione	1825
Coefficiente di equilibrio	0,4
Coefficiente di conversione	9 nSv ($Bqhm^{-3}$) ⁻¹

Il valore che si ottiene per la dose interna dovuta all'inalazione del gas radon e dei suoi figli di decadimento è pari a 0,0005 mSv per un tempo di esposizione di 1825 ore e di 0,002 mSv per un tempo pari a 7000 ore.

8.3.2 Caso 2: piastrella smaltata

- Piastrella ceramica: densità 2000 kgm^{-3} , spessore 12 cm, attività (^{226}Ra -90 $Bqkg^{-1}$, ^{232}Th -100 $Bqkg^{-1}$, ^{40}K -440 $Bqkg^{-1}$), rateo di esalazione radon trascurabile.
- Cemento: densità 2320 kgm^{-3} , spessore 20 cm, attività (^{226}Ra -40 $Bqkg^{-1}$, ^{232}Th -40 $Bqkg^{-1}$, ^{40}K -700 $Bqkg^{-1}$)

Tab. 8.11 Dose assorbita in aria dovuta allo strato di cemento e di piastrelle smaltate ($pGyh^{-1}$) per ($Bqkg^{-1}$)

	Contributo strato di top ($pGyh^{-1}$) per ($Bqkg^{-1}$)			Contributo strato di bottom ($pGyh^{-1}$) per ($Bqkg^{-1}$)		
	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K	^{226}Ra	^{232}Th	^{40}K
Parete 2x2,8	9,174	11,08	0,77	91,63	110,85	8,40
Parete 2,8x3	27,39	24,92	1,77	182,03	222,42	16,91
Parete 3x2	14,11	12,83	0,91	104,18	126,21	9,57
Totale: 0,14 $\mu Gy/h$						

Tab. 8.12 Dose efficace esterna dovuta alla radiazione gamma emessa dallo strato di piastrelle smaltate e cemento

h di esposizione	Coefficiente di conversione SvGy ⁻¹	Dose efficace mSv
7000 h	0,7	0,42
1825 h	0,7	0,11

Il valore che si ottiene per la dose esterna è pari a 0,11 mSv calcolata per un tempo di esposizione di 1825 h. Il contributo del gas radon è trascurabile, in quanto le misure di esalazione condotte su diversi campioni di piastrelle smaltate sono risultate sempre inferiori al limite di rilevabilità dello strumento di misura adottato (vedi capitolo 6, paragrafo 6.2.2).

8.3.3 Caso 3: lamina di gres porcellanato “sottile”

- Lamina di gres porcellanato “sottile-3 mm” (densità 2330 kgm⁻³, spessore 3 mm, attività (²²⁶Ra-445 Bqkg⁻¹, ²³²Th-88 Bqkg⁻¹, ⁴⁰K-582 Bqkg⁻¹), rateo di esalazione radon 0,0010.
- Cemento: densità 2320 kgm⁻³, spessore 20 cm, attività (²²⁶Ra-40 Bqkg⁻¹, ²³²Th-40 Bqkg⁻¹, ⁴⁰K-700 Bqkg⁻¹).

Tab. 8.13 Dose assorbita in aria dovuta allo strato di cemento e di gres porcellanato “sottile” (pGyh⁻¹) per (Bqkg⁻¹)

	Contributo strato di top (pGyh ⁻¹) per (Bqkg ⁻¹)			Contributo strato di bottom (pGyh ⁻¹) per (Bqkg ⁻¹)		
	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K	²²⁶ Ra	²³² Th	⁴⁰ K
Parete 2x2,8	2,84	3,23	0,23	96,54	116,83	8,94
Parete 2,8x3	6,39	7,27	0,52	193,11	236,12	18,13
Parete 3x2	3,29	3,74	0,27	109,87	133,17	10,29
Totale: 0,14 µGyh ⁻¹						

Tab. 8.14 Dose efficace esterna dovuta alla radiazione gamma emessa dallo strato di gres porcellanato “sottile” e cemento

h di esposizione	Coefficiente di conversione SvGy ⁻¹	Dose efficace mSv
7000 h	0,7	0,43
1825 h	0,7	0,11

Tab. 8.15 Valori utilizzati per il calcolo della dose da inalazione del gas radon e dei suoi figli di decadimento

Volume stanza [m ³]	16,8
Massa piastrelle [kg]	238
Superficie soffitto[m ²]	6
Coefficiente di emanazione	0,0010
Concentrazione di attività [Bqkg ⁻¹]	445
n.ricambi aria [h ⁻¹]	1

Ore di esposizione	1825
Coefficiente di equilibrio	0,4
Coefficiente di conversione	9 nSv (Bqhm ⁻³) ⁻¹

Il valore che si ottiene per la dose interna dovuta all'inalazione del gas radon e dei suoi figli di decadimento è di 0,0003 mSv per un tempo di esposizione di 1825 ore e di 0,0012 mSv per un tempo di esposizione di 7000 ore.

8.3.4 Considerazioni

In tabella 8.16 vengono sintetizzati i risultati ottenuti per i 3 casi esaminati:

Tab. 8.16 Sintesi dei risultati ottenuti con le simulazioni

Piastrella	Tempo esposizione [h]	Dose esterna [mSv]	Dose interna [mSv]	Totale [mSv]
Piastrella smaltata	1825	0,11	-	0,11
Gres porcellanato	1825	0,11	0,0005	0,11
Gres porcellanato sottile	1825	0,11	0,0003	0,11
Piastrella smaltata	7000	0,42	-	0,42
Gres porcellanato	7000	0,43	0,002	0,43
Gres porcellanato sottile	7000	0,42	0,001	0,42

I valori di dose efficace stimati per il periodo di esposizione di 1825 ore in un anno sono molto bassi. Infatti, sottraendo al valore della dose esterna, calcolata come somma del contributo della radiazione gamma emessa sia dallo strato di cemento che da quello di piastrelle, il contributo dello strato di “bottom”, otteniamo un incremento di dose rispetto al fondo di 0,01-0,02 mSv dovuto al solo materiale ceramico.

Considerando che il contributo della radiazione naturale all'esposizione di un individuo è stimata essere di 2,4 mSv [Unsear, 2000], di cui 0,5 mSv determinati dalla radiazione terrestre e 1,2 mSv dall'inalazione di gas radon, è possibile concludere che il solo strato di piastrelle determina un incremento del 2-3% nella dose esterna. Per quanto riguarda invece il contributo dovuto all'inalazione del gas radon, i valori che si ottengono sono assolutamente trascurabili. Come evidenziato nel capitolo 6, le piastrelle ceramiche da rivestimento hanno caratteristiche strutturali (valori di porosità inferiori allo 0,1%, struttura estremamente compatta e vetrificata) tali che l'esalazione del gas radon risulta molto bassa.

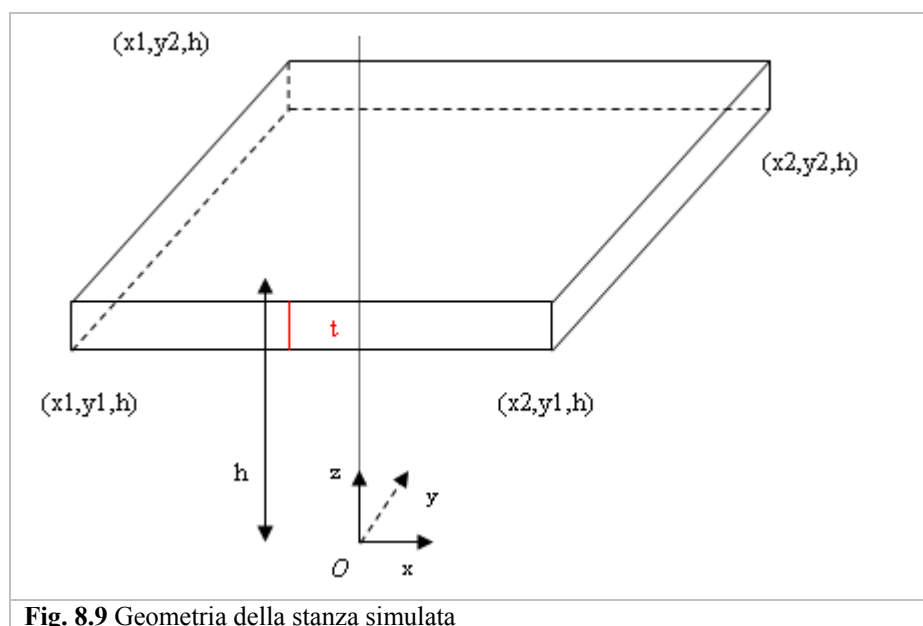
Se considerassimo invece una stanza, delle stesse dimensioni, costruita con tufo giallo, caratterizzato da una concentrazione di attività di 195 Bqkg⁻¹ per il ²²⁶Ra, 280 Bqkg⁻¹ per il ²³²Th e 1890 Bqkg⁻¹ per il ⁴⁰K; di spessore di 20 cm, densità di 1250 kgm⁻³ e con coefficiente di esalazione di 0,43, otterrei un incremento di dose esterna dovuta alla radiazione gamma di 0,5 mSv (+100%) e di 1,5 mSv (+125%) per inalazione di gas radon, per un tempo di esposizione di 1825 ore.

8.4 Valori misurati-valori simulati

Dalla collaborazione nata con un gruppo di ricerca dell'Istituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares (San Paolo, Brasile), è stato possibile effettuare una simulazione per una stanza, di dimensioni note, collocata all'interno di una casa realmente costruita per scopi sperimentali [Maduar et al., 2008].

I risultati delle misure effettuate nella stanza ed i valori di dose calcolati sono stati posti a confronto, al fine di fornire una conferma della validità del metodo di calcolo proposto.

La stanza che è stata simulata ha dimensione 3,36mx3,29 m. I muri laterali e il pavimento sono costituiti da 2 pannelli di fofogesso di spessore 1,5 cm separati da una intercapedine d'aria di 15 cm. Il soffitto è formato sempre da 2 pannelli di fofogesso di spessore 1 cm con intercapedine d'aria di 15 cm. Nella stanza sono presenti due porte e una finestra di dimensioni note. Il fofogesso ha una densità di $1,8 \text{ gcm}^{-3}$ e una concentrazione di attività di 250 Bqkg^{-1} per il ^{226}Ra , 180 Bqkg^{-1} per ^{232}Th e 20 Bqkg^{-1} per ^{40}K . Il punto di ricezione è posto al centro della stanza ad una altezza di 1,1m dal pavimento che coincide con quello dove sono state eseguite le misure con il dosimetro. La geometria utilizzata è quella rappresentata in figura 8.9, e i dati inseriti nel modello sono quelli riportati in tabella 8.17.



Tab. 8.17 Valori delle variabili inserite nel modello [Maduar et al., 2008]

Elemento	Parametri (x1,x2,y1,y2) cm	Distanza h (cm)	Spessore t (cm)
Pannello 1			
2 muri laterali	-165,+165;-110,+150	168	1,5
2 muri frontali	-168,+168;-110,+150	165	1,5
soffitto	-165,+165;-168,+168	150	1
porta 1	-168,-86;-110,+100	165	1,5
porta 2	-165,-93;-110,+100	168	1,5
finestra	-63,+57;-10,+90	165	1,5

Pannello 2			
2 muri laterali	-165,+165;-110,+150	182,5	1,5
2 muri frontali	-168,+168,-110,+150	179,5	1,5
porta 1	-168,-86,-110,+100	179,5	1,5
porta 2	-165,-93,-110,+100	182,5	1,5
finestra	-63,+57,-10,+90	179,5	1,5

I risultati ottenuti dal modello sono riportati in tabella 8.18:

Tab. 8.18 Risultati ottenuti con la simulazione

Radionuclide	Dose assorbita in aria (nGyh ⁻¹) per (Bqkg ⁻¹)	Concentrazione di attività fosfogesso (Bqkg ⁻¹)	Dose assorbita in aria mGy
²²⁶ Ra	0,097	250	0,21
²³² Th	0,110	180	0,17
⁴⁰ K	0,0078	20	0,0014
Totale			0,38

L'incremento di dose esterna dovuto all'utilizzo del fosfogesso come materiale da costruzione è stato valutato con misura sperimentale attraverso un dosimetro TLD posizionato al centro della stanza ad una altezza pari a 1,1 m dal pavimento. Il valore misurato è di 0,32 mGy in un anno. Il valore ottenuto dalla simulazione è dunque da ritenersi valido in quanto rientra nell'intervallo di incertezza associato alla misura sperimentale ($\pm 15\%$).

CONCLUSIONI

L'obiettivo principale di questo lavoro di tesi è stato quello di mettere a punto una metodologia (teorica e sperimentale) per valutare l'incremento di esposizione che possono ricevere un lavoratore standard di una industria ceramica ed una persona del pubblico che soggiorna in un ambiente rivestito con piastrelle.

Da un lato, la presenza di radioattività nelle sabbie zirconifere, utilizzate come materie prime per la produzione di piastrelle, porta a considerare il problema dell'incremento di esposizione che può subire un lavoratore impiegato in ambiente di lavoro dove sono stoccati e manipolati consistenti quantitativi di materiale, dall'altro il contenuto di radioattività nel prodotto finito porta a considerare l'esposizione per una persona della popolazione che soggiorna in una stanza rivestita con materiale ceramico.

Al fine di quantificare la concentrazione di attività presente sia nelle sabbie zirconifere che nei prodotti finiti, quali piastrelle smaltate e gres porcellanato, sono state condotte analisi di spettrometria gamma.

I numerosi campioni di materiale zirconifero sottoposti a misura utilizzati nell'industria ceramica, hanno messo in evidenza valori di concentrazione di attività variabili in un range di $1600-3600 \text{ Bqkg}^{-1}$ per il ^{238}U e di $270-110 \text{ Bqkg}^{-1}$ per il ^{232}Th , valori decisamente superiori a quelli presenti mediamente sulla crosta terrestre ($35, 30 \text{ Bqkg}^{-1}$ per il ^{238}U e il ^{232}Th , rispettivamente [Unsear, 2000]).

L'aggiunta del materiale zirconifero nella preparazione delle piastrelle ceramiche in particolare di quelle smaltate (in una percentuale in peso pari al 10-20%) del gres porcellanato (in una percentuale in peso di 1-10%) e delle lamine di gres porcellanato "sottile" (in una percentuale in peso dell'ordine del 30%), conferisce al prodotto finale un alto grado di bianco, buone caratteristiche meccaniche ed un elevato effetto opacizzante, ma comporta anche un arricchimento in radionuclidi naturali.

Analisi di spettrometri gamma, condotte su 110 campioni di piastrelle suddivise per tipologia di prodotto, hanno messo in evidenza i seguenti valori di concentrazione di attività:

- gres porcellanato: $25-330 \text{ Bqkg}^{-1}$ per il ^{238}U (valore medio $78\pm58 \text{ Bqkg}^{-1}$), $31-138 \text{ Bqkg}^{-1}$ per il ^{232}Th (valore medio $53\pm22 \text{ Bqkg}^{-1}$) e $96-976 \text{ Bqkg}^{-1}$ per il ^{40}K (valore medio 456 ± 122).
- gres porcellanato smaltato: $35-331 \text{ Bqkg}^{-1}$ per il ^{238}U (valore medio $175\pm105 \text{ Bqkg}^{-1}$); $27-75 \text{ Bqkg}^{-1}$ (valore medio $55\pm16 \text{ Bqkg}^{-1}$) e $292-850 \text{ Bqkg}^{-1}$ per il ^{40}K (valore medio $497\pm148 \text{ Bqkg}^{-1}$).

- lamina di gres porcellanato sottile: 332-708 Bqkg⁻¹ per il ²³⁸U (valore medio 456±146 Bqkg⁻¹); 70-145 Bqkg⁻¹ (valore medio 97±30 Bqkg⁻¹) e 365-611 Bqkg⁻¹ per il ⁴⁰K (valore medio 518±87 Bqkg⁻¹).
- piastrelle smaltate: 22-86 Bqkg⁻¹ per il ²³⁸U (valore medio 49±19 Bqkg⁻¹); 8-99 Bqkg⁻¹ (valore medio 46±19 Bqkg⁻¹) e 108-885 Bqkg⁻¹ per il ⁴⁰K (valore medio 480±183 Bqkg⁻¹).

I risultati ottenuti, confrontabili con quanto trovato da altri autori [Bruzzi et al., 1991; Xinwei, 2004; Righi and Bruzzi, 2006; Higgy et al., 2000], mostrano concentrazioni di attività simili a quelle mediamente presenti nella crosta terrestre per le piastrelle smaltate e valori superiori per il gres porcellanato (smaltato e non smaltato) e per le lamine di gres porcellano sottile.

Per valutare l'esposizione di un lavoratore dell'industria ceramica è stato necessario raccogliere ed elaborare informazioni relative al processo di produzione, al quantitativo di materiale utilizzato ed ai tempi di permanenza degli operatori nelle postazioni considerate critiche dal punto di vista radioprotezionistico. La stima dell'esposizione è stata ottenuta attraverso una serie di misure effettuate direttamente in azienda (le industrie prese in considerazione sono 8 collocate tra il distretto ceramico di Sassuolo e il polo ceramico della Romagna) e tramite l'elaborazione dei dati ottenuti.

Il protocollo di misure adottato ha permesso di mettere in evidenza le fasi della produzione che possono comportare un aumento dell'esposizione del lavoratore rispetto al fondo naturale: per esempio durante la manipolazione delle materie prime, il loro versamento nei mulini di miscelazione/macinazione e nelle zone di stoccaggio.

I contributi alla dose efficace presi in considerazione sono quelli derivanti dalla radiazione gamma emessa dai materiali, che diventa significativa quando la persona esposta si trova in vicinanza di quantitativi di sabbie zirconifere consistente; e dalla inalazione di polveri di silicato di zirconio che possono essere prodotte durante le fasi di lavorazione come la carica nei mulini di macinazione o durante la preparazione dei carichi delle tramogge.

Il contributo dovuto all'inalazione del gas radon è stato valutato per tutte le aziende trascurabile: indagini preliminari non hanno messo in evidenza aumenti della concentrazione di tale gas a seguito delle fasi di lavorazione (le dimensioni dei locali sono molto grandi e i ricambi d'aria continui).

Le stime di dose efficace annua ad operatore standard ottenute dall'elaborazione dei dati sperimentali mostrano una certa variabilità: i valori di E risultano compresi tra 0,11 mSvanno⁻¹ ed 0,40 mSvanno⁻¹. I contributi dovuti all'esposizione esterna variano tra 0,08 mSv anno⁻¹ ed 0,28 mSv anno⁻¹; i valori di inalazione di polveri radioattive tra 0,06 mSv anno⁻¹ e 0,32 mSv anno⁻¹. La variabilità dei risultati ottenuti è da ricondurre alle differenze tra le aziende in termini di quantitativi di sabbie zirconifere movimentate in un anno, al livello di tecnologia utilizzato ed al tempo di permanenza dei lavoratori nelle postazioni critiche.

Le stime sopra riportate sono state tutte effettuate considerando situazioni particolarmente conservative: ciò implica che le stesse possano interpretarsi come cautelative per l'esposizione reale degli operatori. I valori ottenuti sono tutti inferiori al limite di azione previsto dalla normativa vigente [D.Lgs 241/2000] di 1 mSv anno⁻¹: alla luce delle conoscenze attuali in materia, il rischio sanitario associato a valori di dose efficace annua come quelli rilevati nelle aziende in esame è da ritenersi non significativo da un punto di vista radioprotezionistico.

I valori ottenuti sono in accordo con quanto riportato da Selby in [Selby, 2008]: nel citato articolo viene definito un valore caratteristico di dose efficace annua, per un lavoratore impiegato in una industria di produzione ceramica, di 0,01-0,5 mSv all'anno (0,03-0,2 mSv anno⁻¹ dovuti alla radiazione gamma e 0,01-0,4 mSv anno⁻¹ dovuti all'inalazione di polveri radioattive).

A completamento delle ricerche effettuate per le industrie ceramiche sono stati valutati i contributi di altri materiali che vengono utilizzati nell'industria di produzione di refrattari, in particolare sabbie zirconifere, bauxiti e corindoni caratterizzati da elevate concentrazioni di radionuclidi naturali.

I risultati delle misure di gamma spettrometria condotte sui campioni di materie prime e prodotti finiti hanno messo in evidenza i seguenti valori di concentrazione di attività:

- bauxiti: 500-600 Bq kg⁻¹ per l'²³⁸U e 400-450 Bq kg⁻¹ per il ²³²Th;
- sabbie zirconifere: circa 3000 Bq kg⁻¹ per l'²³⁸U e 600 Bq kg⁻¹ per il ²³²Th;
- corindoni: circa 450 Bq kg⁻¹ per l'²³⁸U e 420 Bq kg⁻¹ per il ²³²Th.
- prodotti finiti: cementi refrattari circa 160 Bq kg⁻¹ per il ²²⁶Ra e 190 Bq kg⁻¹ per il ²³²Th; mattoni refrattari circa 200 Bq kg⁻¹ per il ²²⁶Ra e 240 Bq kg⁻¹ per il ²³²Th.

L'analisi dei dati relativi alla concentrazione di attività presenti nelle bauxiti, nei corindoni e nei mattoni refrattari ha evidenziato un certo disequilibrio all'interno della catena dell'²³⁸U: i processi termici a cui vengono sottoposti tali materiali per ottenere le caratteristiche refrattarie desiderate (calcinazione a temperature superiori ai 1800 °C [Russel, 1999; Emiliani and Corbara, 2005] e cottura in forno a temperature superiori a 1300 °C) portano alla volatilizzazione di alcuni radionuclidi, in particolare del ²¹⁰Pb.

Tali ipotesi sono confermate dalle indicazioni della Commissione Europea [EC, 2007] che identifica nelle emissioni in aria di polveri radioattive uno dei principali contributi all'esposizione della popolazione che risiede in prossimità degli impianti.

Al contrario, per i lavoratori, il rischio collegato all'inalazione di polveri con elevate concentrazioni di piombo e polonio appare trascurabile; infatti, i processi che possono condurre alla evaporazione dei radionuclidi avvengono in forni depressurizzati e dotati di aspiratori collegati all'impianto di depurazione dei fumi [EC, 2007].

La dose efficace annua stimata per i due impianti è di 0,52 mSv e 0,55 mSv. I due valori in apparenza simili, in realtà sono dovuti principalmente dalla dose per inalazione nell'impianto A e dalla dose per esposizione esterna nell'impianto B. La differenza principale, tra le due realtà, risiede nella tipologia produttiva: l'azienda A prevede al suo interno un'area per la macinazione delle materie prime in cui è presente una polverosità maggiore rispetto agli altri ambienti; per quanto riguarda la dose esterna dovuta alla radiazione gamma, il contributo maggiore si ha nell'impianto B, in cui gli operatori stazionano per buona parte del turno lavorativo, in vicinanza di grandi quantitativi di materiale contenenti concentrazioni di radionuclidi naturali non trascurabili (bauxiti, sabbie zirconifere, corindoni).

La stima della dose ricevuta da un individuo della popolazione all'interno di una stanza rivestita con materiale ceramico ha richiesto la valutazione del contributo della dose da radiazione gamma e di quella da inalazione di gas radon.

Per la stima del contributo della dose gamma assorbita in aria [nGyh⁻¹] è stato messo a punto un modello di calcolo che permette di effettuare simulazioni di una stanza di dimensioni note, i cui muri sono costituiti da due strati di materiale.

Il modello è stato oggetto di validazione attraverso un confronto tra valori misurati e valori simulati, al fine di controllarne il corretto funzionamento e la validità delle ipotesi assunte.

I dati di input utilizzati per le simulazioni sono quelli caratteristici delle piastrelle ceramiche italiane: in particolare i valori di concentrazione di attività utilizzati sono quelli determinati con le analisi di spettrometria gamma.

Per quanto riguarda invece il contributo del gas radon, per ottenere un set di dati significativo del valore del coefficiente di esalazione delle piastrelle, sono state condotte su 21 campioni (12 piastrelle di gres porcellanato; 4 lamine di gres porcellanato sottile, 5 piastrelle smaltate) misure di rateo di esalazione di gas radon attraverso il sistema ad elettretti E-Perm.

I valori ottenuti possono riassumersi in:

- gres porcellanato: valore di rateo di emanazione medio $0,0014 \pm 0,0003 \text{ Bqkg}^{-1}\text{h}^{-1}$ (solo 3 campioni su 12 hanno mostrato un basso valore di rateo di esalazione, gli altri sono risultati inferiori al limite di rilevabilità del sistema)
- lamina di gres porcellanato sottile: valore di rateo di emanazione medio $0,004 \pm 0,001 \text{ Bqkg}^{-1}\text{h}^{-1}$;
- piastrelle smaltate: tutte inferiori al limite di rilevabilità del sistema di misura.

Tali valori estremamente bassi sono da attribuire alla struttura della piastrella: la massa compatta, costituita da varie fasi cristalline immerse in una matrice vetrosa, con livelli di porosità inferiori allo 0,5%, non permette al radon, che si genera per decadimento del ^{226}Ra presente nel materiale, di fuoriuscire, ma rimane intrappolato all'interno della piastrella stessa [Lugg and Probert, 1993, Misdaq et al., 1997].

Il modello di calcolo è stato utilizzato per analizzare tre situazioni tipiche: 2 stanze (ipotetico bagno e cucina, di dimensione 3m x 2m x 2,8m) rivestite con gres porcellanato (caso A), piastrelle smaltate (caso B), lamine di gres porcellanato sottile (caso C), al fine di individuare il contributo dei materiali da costruzione all'esposizione dell'individuo (i tempi di esposizione sono stati assunti pari a 1825 h anno^{-1} , considerando un tempo di permanenza di circa 5 ore al giorno complessivamente in entrambe le stanze).

In tutti e tre i casi il contributo della dose da radiazione gamma risulta predominante (dell'ordine di $0,11 \text{ mSv anno}^{-1}$) e il contributo del gas radon trascurabile.

I risultati ottenuti mettono in evidenza che non esiste un rischio radiologico per gli individui della popolazione a seguito dell'utilizzo di tale tipologia di materiale ceramico.

Le numerose misure effettuate, unitamente allo sviluppo dei modelli necessari per valutare le dosi di esposizione per le persone del pubblico e dei lavoratori impiegati nel processo di produzione di piastrelle ceramiche, hanno permesso di mettere a punto una procedura che fornisce le garanzie necessarie per dichiarare accettabili le condizioni di lavoro nelle industrie ceramiche e più in generale il rispetto delle norme radioprotezionistiche per gli occupanti di ambienti rivestiti con piastrelle italiane.

BIBLIOGRAFIA

- ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists), Cincinnati, USA.
- AHMAD, N., HUSSEIN, A.J.A., ASLAM. (1998). Radiation dose in Jordanian dwelling due to natural radioactivity in construction materials and soil, *Journal of Environment Radioactivity* 41, pp. 127–136.
- AHMAD, N., MATIULLAH KHATIBEH, A.J.A.H. (1997). Natural radioactivity in Jordanian soil and buiding materials and the associated radiation hazards. *Journal of Environmental Radioactivity* 32/1, 9-22.
- AHMED, N.K. (2005). Measurement of natural radioactivity in building materials in Qena city, Upper Egypt . *J. Environ. Radioactiv.* 83, 91.
- AKSAY, I.A., DABBS, D.M., SARIKAYA, M. (1991). Mullite for Structural, Electronic and Optical Applications. *J. Am. Ceram. Soc.*, 74: 2343-58.
- AMRANI, D., TAHTAT, M. (2001). Natural radioactivity in Algerian building materials. *Applied Radiation and Isotopes*. Volume 54, Issue 4, February 2001, Pages 687-689.
- ANDERSEN, C.E. (1999). Radon-222 Exhalation from Danish Building Materials: H + H Industri A/S Results Risø National Laboratory, Roskilde, Denmark August 1999.
- APAT. (2004). Attività lavorative con materiali ad elevato contenuto di radioattività naturale (NORM: naturally occurring radioactive materials).RTI CTN_AGF 3/2004.
- ARAL, H., KOHN, B.P., HAWKINS, D.K., COOPER, M.B., MUNNE, W.G. (1997).Physical and chemical characteristics of commercial zircon sand concentrates”, *Heavy Minerals (Proc. Conf. Johannesburg, 1997)*, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg, 111–124.
- ARMSTRONG, J.A., BUCHANAN, R.J., WOODS, S.E. (1998). Assessment of a high level NORM site, Treatment of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM II) (Proc. 2nd Int. Symp. Krefeld, Germany, 1998), Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik, Krefeld, Germany.
- AUSTRALIAN GOVERNMENT, RADIATION HEALTH AND SAFETY ADVISORY COUNCIL. (2004). Naturally-occurring Radioactive Material (NORM) in Australia: Issues for Discussion, discussion paper.
- BECKER, D., SCHNEPEL, G.-H. (1997). Radiation Exposure at Working Places by Natural Radionuclides, Statement of the Commission on Radiological Protection, Heft 10,

Strahlenschutzkommission (SSK) des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, Bonn.

BERETKA, J., MATHEW, P.J. (1985). Natural radioactivity of Australian building materials, industrial wastes and by products. *Health Physics* 48, 87 e 95.

BERGAMINI, M., BORIO, R., CAMPOS VENUTI, G., DE ZAIACOMO, T. e FABBRI, S. (1985). Radiation protection aspects of the use of zircon sand, *Sci. Total Environ.*, 45, 135-142.

BERNHARDT, D.E. (2000). Memorandum to Thomas Hill, Task Force on TENORM Rules (Part N), Conference of Radiation Program Control Directors (CRCPD), Frankfort, KY.

BIASINI, G., FABBRI, S., GAZZOLA, A., LUSARDI, E. (1983). Aspetti di radioprotezione connessi all'impiego industriale di sabbie zirconifere: Risultate degli interventi effettuati e costituzione di un gruppo di lavoro a livello nazionale, paper presented at the 23rd Associazione Italiana di Radioprotezione Natl Congr., Capri.

BOCCHICCHIO, F., CAMPOS VENUTI, G., NUCCETELLI, C., PIERMATTEI, S., RISICA, S., TOMMASINO, L., TORRI, G. (1996). Results of the representative Italian national survey on radon indoors. *Health Phys.* 71(5), 741–748.

BOOTHE, G.F., STEWART-SMITH, D., WAGSTAFF, D., DIBBLEE, M. (1980). The radiological aspects of zircon sand use, *Health Phys.* 38, 393–398.

BOSSUS, D.A.W. (1984). Emanating Power and Specific Surface Area. *Radiation Protection Dosimetry* 7:73-76.

BRUZZI, L., BARONI, M., MAZOTTI, G., MELE, R., RIGHI, S. (2000). Radioactivity in raw materials and end products in the Italian ceramics industry, *J. Environ. Radioact.* 47, 171–181.

BRUZZI, L., BARONI, M., MELE, R., NANNI, E. (1997). Proposal for a method of certification of natural radioactivity in building materials, *J. Radiol. Prot.* 17 2, 85–94.

BRUZZI, L., CAZZOLI, S., LORENZELLI, R., MELE, R., ROCCHI, S. (1983). Radioattività naturale dei materiali da costruzione: convalida sperimentale di un modello di calcolo della dose gamma. *Acqua-Aria*, 1, 25-29.

BRUZZI, L., CAZZOLI, S., MELE, R., TENAGLIA, A. (1991). Natural radioactivity in ceramic products for the building industry: Ceramic floor and wall tile, *Cer. Acta* 3 3, 27–36.

BRUZZI, L., MELE, R., PADOANI, F. (1992). Evaluation of gamma and alpha doses due to natural radioactivity of building materials. *Journal of Radiological Protection* 12, 67 e 76.

BRUZZI, L., CAZZOLI, S., BOLOGNINI, C., LORENZELLI, R. (1990). Misure di radioattività naturale nei materiali da costruzione. *Cer. Acta*, 2, n.1, p.31-43.

CAMPOS VENUTI, G., MANCIOPPI, S., PIERMATTEI, S., RISICA, S. e SUSANNA, A.F. (1985). Feasibility study of radiation protection guidelines in the use of building materials in the Italian dwellings, *Science of the Total Environment* 45, pp. 613–620."

CARRERA, G., GARAVAGLIA, M., MAGNONI, S., VALLI, G., VECCHI, R. (1997). Natural Radioactivity and Radon Exhalation in Stony Materials. *Journal of Environmental Radioactivity*, 34/2, 149-159.

CASTELLANI, C.M., BERICO, M., DE ZAIACOMO T., FORMIGNANI, M., IANNI A., NOBILI, C., SANDRI S., VASSELLI R. Valutazione di dose per i lavoratori occupati in una industria che utilizza vernici a smalto contenenti silicato di zirconio, ENEA, Bologna

CAZZOLI, S. Estratto da lavori presentati in convegni sulle metodologie radiometriche e radiochimiche nella radioprotezione da materiali da costruzione. Valutazioni teoriche e sperimentali sulla radioattività naturale dei materiali da costruzione.

COLLE', R., KOTRAPPA, P., HUTCHINSON, J.M.R. (1995). Calibration of electret-based integral radon monitors using NIST polyethylene-encapsulated ²²⁶Ra/²²²Rn emanation (PERE) standards. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology* 100, 629 e 639.

CONFINDUSTRIA CERAMICA. (2007). Indagine statistica sull' industria di ceramica.

COOPER, M.B. (2003). Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM) in Australian Industries — Review of Current Inventories and Future Generation, Rep. ERS-006, EnviroRad Services, Beaumaris, Australia.

COUNCIL DIRECTIVE 96/29 EURATOM of 13th of May 1996 laying down basic safety standards for the protection of the health of workers and the general public against the dangers arising from ionizing radiation, *Official Journal of European Communities*, L159, Volume 39, 29 June 1996.

DE BEER, G.P. (1994). Radiological Screening Survey of the Foskor Processing Plants, Rep. RAD/R/004, Atomic Energy Corporation of South Africa, Pretoria.

DE BEER, G.P. (1998). Assessment of the Radiological Risk Associated with the Transport of Baddeleyite from PMC to Durban Harbour, Rep. PR-VLG-10/98/09, Atomic Energy Corporation of South Africa, Pretoria.

DE BEER, G.P., SELBY, J.H. (1998). Shallow land burial as an option for the disposal of mineral sands waste, Treatment of Naturally Occurring Radioactive Material (NORM II) (Proc. 2nd Int. Symp. Krefeld, Germany, 1998), Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik, Krefeld, Germany, 147–151.

DE MARTINO, S., SABBARESE, C., MONETI, G.. (1998). Radon emanation and exhalation rates from soils measured with an electrostatic collector. *Applied Radiation and Isotopes* 49, 407–413.

DEBERTIN, K., HELMER, R.G. (1999). Gamma and x-ray spectrometry with semiconductor detectors, in: Elsevier Science B.V, 29-39.

DEBERTIN, K., REN, J. (1989). Measurements of the activity of radioactive samples in Marinelli beakers. *Nucl. Instrum. Meth. A.* 278, 541-549.

DECRETO LEGISLATIVO 241 del 26 maggio 2000. Attuazione della direttiva 96/29/EURATOM in materia di protezione sanitaria della popolazione e dei lavoratori contro i rischi derivanti dalle radiazioni ionizzanti.

DECRETO LEGISLATIVO 230 del 17 marzo 1995. Attuazione delle direttive 89/618/EURATOM, 90/641/EURATOM, 92/3/EURATOM e 96/29/EURATOM in materia di radiazioni ionizzanti.

DIXON, D.W. (1984). Hazard Assessment of Work with Ores Containing Elevated Levels of Natural Radioactivity, Rep. NRPB-R143, National Radiological Protection Board, Chilton, UK.

DÖRRE, E., HÜBNER. (1984). Alumina.Processing, properties and applications. Berlino: Springer-Verlag.

DUNDERDALE, J. (1996). Research into the Temperature Release of Polonium-210 from a Sample of Zircon, Rep. NRPB/MR/3/1996, National Radiological Protection Board, Chilton, UK.

EL AFIFI, A, E.M., HILALA, M.A., KHALIFAA, S.M., ALYA, H.F. (2006). Evaluation of U, Th, K and emanated radon in some NORM and TENORM samples. Radiation Measurements. Volume 41, Issue 5, May 2006, Pages 627-633.

EMILIANI G.PAOLO e CORBARA FRANCESCA. Tecnologia ceramica. Gruppo editoriale Faenza.

EL-DINE WALLEY, N., EL-SHERSHABYA, A., AHMEDB, F., ABDEL-HALEEMC, A.S. (2001). Measurement of radioactivity and radon exhalation rate in different kinds of marbles and granites. Applied Radiation and Isotopes, 55, 853–860.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1996). Technology Screening Guide for Radioactively Contaminated Sites, Radiation Protection Division, Office of Radiation and Indoor Air, Washington, DC.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY and Department of Health and Human Services.(1986).A citizen guide to radon, what is and what to do about it.OPA-86-004.

EUROPEAN COMMISSION (EC). (2007). Reference document on best available techniques in the ceramic manufacturing industry. [<http://eippcb.jrc.es>]

EUROPEAN COMMISSION (EC). (2005). An overview of radon surveys in Europe.

FAANHOF, A. (1993). Atomic Energy Corporation of South Africa, Pretoria, personal communication.

FLUGGE, S. and ZIMENS, K.E. (1939). Die Bestimmung von Korugr&sen und von Diffusionskonstanten aus dem Emaniererrmb'gen. Z. Physik. Chem., B42, 179.

GÄFVERT, T., HOLM, E. (1992). Radiological aspects of the use of zirconium silicate in the Swedish ceramics industry, in GÄFVERT, T., The Prevalence of Radioactivity in a Number of Non-nuclear Industries, PhD dissertation, Univ. of Lund, Lund, Sweden.

GAIDOLFI, L., SOGNI, R. (2000). Environmental radioactivity and ionising radiation. In: State of the Environment Reporting in Emilia-Romagna Region (in Italian). Regione Emilia-Romagna, Italy.

- GAIDOLFI, L., SOGNI, R. (2007). Measurements of radon indoor in Emilia-Romagna Region. In: Environmental radon in Emilia-Romagna (in Italian). Collana Contributi n° 51, Regione Emilia-Romagna, Italy.
- GB 6566. (2001). Limit of radionuclides in building materials.
- GHAZALI, Z., HASHIM, K., SULAIMAN, M.Y.M., RAMLI, A.G. (1987). Delayed neutron analysis: Its application in the determination of uranium and thorium in the by-products of the tin mining industry, Uses of Nuclear Techniques in Industry (Proc. Seminar, Kuala Lumpur, 1987), Atomic Energy Licensing Board, Kuala Lumpur.
- HAMZAH, M.S., MAHMOOD, C.S., HAMZAH, A.K.W.Z. (1984). Analysis of uranium and thorium in monazite, zircon and xenotime”, Rep. on Activities of the Research Division, Nuclear Energy Unit, Puspati, Kajang, Malaysia, 140–142.
- HARBEN, P.W. (1999). The Industrial Minerals Handbook, 3rd edn, Metal Bulletin, London.
- HARIDASAN, P.P., PILLAI, P.M.B., KHAN, A.H., PURANIK, V.D. (2006). Natural radionuclides in zircon and related radiological impacts in mineral separation plants, Radiat. Prot. Dosim.
- HEWAMANNA, R., SUMITHRARACHCHI, C.S., MAHAATTW, P., NANAYAKKARA, H.L.C., RATNAYAKE, H.C. (2001). Natural radioactivity and gamma dose from Sri Lankan clay bricks used in building construction. Applied Radiation and Isotopes, 54, 365-369.
- HEWSON, G.S. (1997). Radiation protection in the sandpit, Radiological Protection Bulletin No. 186, National Radiological Protection Board, Chilton, UK, 10-16.
- HEWSON, G.S. (1996). Overview of radiation safety in the tin by-product (amang) industry of south east Asia, Health Phys. 71 2, 225–234.
- HIGGY, R.H., EL-TAHAWYA, A.M.S., ABDEL-FATTAHB A.T., AL-AKABAWYB U.A. (2000). Radionuclide content of building materials and associated gamma dose rates in Egyptian dwellings. Journal of Environmental Radioactivity. Volume 50, Issue 3, September 2000, Pages 253-261.
- HU, S.J., KANDAIYA, S. (1985). Radium-226 and ^{232}Th concentration in amang, Health Phys. 49 5, 1003–1007
- HU, S.J., KOO, W.K., TAN, K.L. (1984). Radioactivity associated with amang upgrading plants, Health Phys. 46 2, 452–455.
- IEC. (1981). Semiconductor Detector Gamma ray Efficiency Determination Using a standard Re entrant Beaker Geometry (International Electrotechnical Commission, Geneva, Switzerland) IEC Publication n.697.
- INGERSOLL, J.G. (1983). A survey of radionuclide contents and radon emanation rates in building materials used in the U.S. Health Physics 45, 363e368.
- INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.(2004). Safety Standards Series No. RS-G-1.7 on Application of the Concepts of Exclusion, Exemption and Clearance.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. (1996) International Basic Safety Standards for Protection Against Ionizing Radiation and for Safety of Radiation Sources, Safety Series No 115, Vienna .

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. (1998). Report of Expert Advisory Meeting to Review and Develop Radiation Protection Guidance for Naturally Occurring Radioactive Materials in the Oil and Gas and Other Mineral Extraction and Processing Industries (RCA Project for Enhancement and Harmonization of Radiation Protection, RAS/9/018), internal report.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. (2002). Monitoring and Surveillance of Residues from the Mining and Milling of Uranium and Thorium, Safety Report Series No 27, Vienna.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. (2003) Radiation Protection and the Management of Radioactive Waste in the Oil and Gas Industry. Safety Report Series No 34, Vienna.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.(2007). Radiation protection and norm residue management in the zircon and zirconia industries safety report series No. 51, Vienna.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. (2008). Proceedings of an international symposium NORM V. Seville, Spain, 19–22 March 2007, Vienna.

INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP). (1991). 1990 Recommendations of the International Commission on Radiation Protection. ICRP Publication n° 60, Annals of the ICRP, 21 (1-3). Pergamon Press, Oxford.

INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIOLOGICAL PROTECTION (ICRP). (1994). Dose coefficients for intakes of radionuclides by workers. Publication 68, Annals of ICRP, 24(4), Elsevier Science Ltd., Oxford, UK.

INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS. (1998). Report 57 Conversion Coefficients for use in Radiological Protection against External Radiation.

IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry). (1997). A statistical overview of standard (IUPAC and ACS) and new procedures for determining the limits of detection and quantification: application to voltammetric and stripping techniques, Pure and Applied Chemistry, 69, pp. 297-328.

JOHNSTON, G. (1991). An evaluation of radiation and dust hazards at a mineral sand processing plant, Health Phys. 60 6, 781–787.

KELLER, G., HOFFMANN, B., FEIGENSPAN, T. (2001). Radon permeability and radon exhalation of building materials. The Science of the Total Environment, 272, 85-89.

KILPATRICK & CODY. (1994). Comments on the Draft Suggested State Regulations for Control of Radiation (SSRCR), Part N — Regulation and Licensing of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM), Kilpatrick & Cody, Washington, DC.

KIRK-OTHMER Encyclopedia of Chemical Technology Copyright © 2001 by John Wiley & Sons, 2009 pp.622-664.

KNOLL, G.F. (1989). Radiation detection and measurement - 2. ed. - New York [etc.] : J. Wiley, - XIX, 754 p

KOBLINGER, L. (1978). Calculation of exposure rate from gamma sources in walls of buildings. Health Physics, 34:459-463.

KOBLINGER, L. (1978). Calculation of exposure rates from gamma sources in walls of dwelling rooms, Health Physics 34 (1978), pp. 459–463.

KOPERSKI, J. (1993). Radiation protection in the mining and milling of mineral sands, Radiat. Prot. Australia 11 2, 46–52.

KOTRAPPA, P., STIEFF, L.R. (1994). Application of NIST 222Rn emanation standards for calibrating 222Rn monitors. Radiation Protection Dosimetry 55, 211 e 218."

KRIEGER, R. (1981). Radioactivity of construction materials. Betonwerk und Fertigteil Technik 47, 468 e 473.

KRISIUK, E.M., TARASOV, S.I., SHAMOV, V.P., SHALAK, N.I., LISACHENKO, E.P., GOMELSKY, L.G. (1971). A Study on Radioactivity in Building Materials. Leningrad Research Institute for Radiation Hygiene, Leningrad."

LABOATOIRE NATIONAL DE METROLOGIE ET D'ESSAIS - LABORATOIRE NATIONAL HENRI BECQUEREL (LNE-LNHB). (2008). Gamma and alpha spectrometry library. [<http://laraweb.free.fr>].

LEENHOUTS, H.P., STOOP, P., VAN TUINEN, S.T. (1996). Non-nuclear Industries in the Netherlands and Radiological Risks, Rep. 610053003, National Institute of Public Health and the Environment (RIVM), Bilthoven, Netherlands.

LEIPUNSKII, O.I., NOVOZHILOV, B.V. and SAKHAROV, V.N. (1965). The propagation of gamma quanta in matter. Pergamon Press.

LIEBENBERG, G.R. (1999). Revised Radiological Screening Survey at Zirtile Milling, Sitebe, Rep. PR-VLG-30/99/13, Atomic Energy Corporation of South Africa, Pretoria.

MADUAR, M.F., HIROMOTO, G. (2004). Evaluation of indoor gamma radiation dose in dwellings. Radiation protection dosimetry, vol. 111, no2, pp. 221-228.

MARKKANEN, M. (1995). Radiation dose assessments for materials with elevated natural radioactivity. Report STUK-B-STO 32, Finnish Centre for Radiation and Nuclear Safety, Helsinki, Finland.

MARKKANEN, M., ARVELA, H. (1992). Radon emanation from soils. Radiation Protection Dosimetry, 45/4, 269-272.

MATERIAL SAFETY DATA SHEET. (1999). Tisand Zircon Sand/Flour, RBM-MSDS: Z-001/Rev 2 06/99, Tisand, Richards Bay, South Africa.

-
- MATIULLAH KHATIBEH, A.J.A.H., MALLY, A., AHMAD, N. (1997). Natural radioactivity in Jordanian construction materials. *Radiation and Protection Dosimetry*, 69, 143-147.
- MISDAQ, M.A., KHAJMI, H., KTATA, A. (1997). Study of the influence of porosity on the radon emanation coefficient in different building material samples by combining the SSNTD technique with Monte Carlo simulations, *Radiat. Phys. Chem.* 53 4, 385.
- MORAWSKA, L., JEFFRIES, C. (1994). Distribution of radium in mineral sand grains and its potential effect on radon emanation, *Radiat. Prot. Dosim.* 56 1-4, 199-200.
- MORAWSKA, L., PHILLIPS, C.R. (1991). Determination of the Rn surface emanation rate from laboratory emanation data. *The Science of the Total Environment*, 106, 253-262.
- MUNRO, R.G. (1997). Evaluated Material Properties for a Sintered alpha-Alumina. *J Am. Ceram. Soc.*, 80: 1919-28.
- MUSTONEN, R. (1985). Methods for Evaluation of Radiation from Building Materials. *Radiation Protection Dosimetry*, 7:235-238.
- NATIONAL GROUP FOR STUDYING RADIOLOGICAL IMPLICATIONS IN THE USE OF ZIRCON SAND. (1985). Radiation protection aspects of the use of zircon sand, *Sci. Total Environ.* 45, 135-142.
- NATIONAL INSTITUTE FOR PUBLIC HEALTH AND THE ENVIRONMENT (RIVM). (1990). Measurements of the Natural Radioactivity of Mineral Sands, Rep. 240801001, RIVM, Bilthoven, Netherlands (in Dutch).
- NATIONAL RADIOLOGICAL PROTECTION BOARD (NRPB). (1993). Working with Zircon Sands. NRPB Broadsheet Series, London, UK.
- NATIONAL RADIOLOGICAL PROTECTION BOARD. (1993). Working with Zircon Sands, Radiation at Work Leaflet, NRPB, Chilton, UK.
- NATURALLY OCCURRING RADIOACTIVITY IN THE NORDIC COUNTRIES – Recommendations (2000). The Radiation Protection Authorities in Denmark, Finland, Iceland, Norway and Sweden.
- NAZAROFF, W.W. (1988). Predicting the rate of radon-222 entry from soil into the basement of a dwelling due to pressure driven air flow. *Radiat. Prot. Dosim.* 24: 199-202 .
- NAZAROFF, W.W., MOED, B.A., SEXTRO, R.G. (1988). Soil as source of indoor radon: Generation, migration and entry, *Radon and its Decay Products in Indoor Air* (NAZAROFF, W.W., NERO, A.V., Jr., Eds), Wiley, New York., 57-112.
- NOUR KHALIFA AHMED. (2005). Measurement of natural radioactivity in building materials in Qena city, Upper Egypt. *Journal of Environmental Radioactivity*. Volume 83, Issue 1, Pages 91-99.
- NUCLEAR REGULATORY COMMISSION (1999). Systematic Radiological Assessment of Exemptions for Source and Byproduct Materials, Rep. NUREG-1717, NRC, Washington, DC.

- O'BRIEN, R., MARSHMAN, I., WAGGITT, P. (2001). NORM in Australia: a regulatory and scientific perspective, Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM III) (Proc. 3rd Int. Symp. Brussels, 2001), Federal Agency for Nuclear Control, Brussels.
- O'BRIEN, R.S., ARAL, H., PEGGIE, J.R. (1998). Radon exhalation rates and gamma doses from ceramic tiles, *Health Phys.* 75 6, 630–639.
- OECD. (1979). Exposure to radiation from the natural radioactivity in building materials.
- PAKOU, A.A., ASSIMAKOPOULOS, P.A., PRAPIDIS, M. (1994). Natural radioactivity and radon emanation factors in building materials used in Epirus (north-west Greece). *Science of the Total Environment* 144, pp. 255–260.
- PANTELICA, A., GEORGESCU, I.I., MURARIU-MAGUREANU, M.D., MARGARITescu, I., CICU, E. (2001). Thorium determination in intercomparison samples and in some Romanian building materials by gamma ray spectrometry, *Radiat. Prot. Dosim.* 97 2, 187–191.
- PAPASTEFANOU, MANOLOPOULOU, M., CHARALAMBOUS S. (1984). Exposure from the radioactivity in building materials. *Health Physics* 47, pp. 775–783.
- PELLICCIONI, M. (1993). *Fondamenti fisici della radioprotezione*. Pitagora Editrice Bologna.
- POFFJIN, A., BOURGOIGNIE, R., MARIJINS, R., UYTENHOVE, J., JANSSESNS, A., JACOBS, R. (1984). Laboratory measurements of radon exhalation and diffusion. *Radiat. Prot. Dosim.* 7, 77.
- RAD ELEC PERM. (1999) *Manuale d'uso*, Ver. 2.2.
- RADIATION PROTECTION 112. (1999). *Radiological Protection Principles concerning the Natural Radioactivity of Building Materials*. European Commission, Directorate-General Environment, Nuclear Safety and Civil Protection.
- REF.NO.CNCA-12C-050. (2004). Implementation rules for compulsory certification of decorative products and fitment products.
- REICHELt, A. (1993). Thorium — Anwendung und Umgang, Thorium, Probleme der Inkorporations-überwachung — Anwendung, Messung, Interpretation, Rep. BfS-ISH-161/93, Bundesamt für Strahlenschutz, Germany.
- REICHELt, A., LEHMANN, K.-H. (1993). *Anthropogene Stoffe und Produkte mit natürlichen Radionukliden, Studie des TÜV Bayern Sachsen im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen, Teil II — Untersuchungen zur Strahlenexposition beim beruflichen Umgang*, StMLU, Munich.
- REICHELt, A., RÖHRER, J., LEHMAN, K.H. (1994). *Anthropogene Stoffe und Produkte mit natürlichen Radionukliden, Studie des TÜV Bayern Sachsen im Auftrag des Bayerischen Staatsministeriums für Landesentwicklung und Umweltfragen, Teil 1a: Strahlungseigenschaften von Roh- und Reststoffen — Literaturrecherche*, StMLU, Munich.
- RIGHI S., BRUZZI L., VERITÀ S., ALBERTAZZI A. (2006). Natural radioactivity and radon specific exhalation rate of zircon sands”, *Radiation Protection: from Knowledge to Action 2006* (Proc. 2nd European IRPA Congress, Paris, 2006), IRPA, Paris. (CD-ROM file P-359).

-
- RIGHI S., VERITÀ S., BRUZZI L., GUERRA R., ALBERTAZZI A., BONVICINI G. (2007). Determination of radon specific exhalation rate from Italian ceramic tiles. A cura di R. García-Tenorio, G. Manjón. In: Book of abstracts 5th International Symposium on Naturally Occurring Radioactive Material, 19-22 marzo 2007, Seville, Spagna. p. 18.
- RIGHI, S., BRUZZI, L., PALMONARI, C. (2000). The ceramics industry and the new European Directive regulating protection against radiation, *Cer. Acta* 12 5–6, 74.
- RIGHI, S., COATTI, F., BARGOSSO, G.M., VERITÀ, S., BRUZZI, L. (2006). Emanazione di radon da materiali lapidei naturali. A cura di ARPA Piemonte, Centro Regionale Radiazioni Ionizzanti e Non Ionizzanti. In: Terzo Convegno Nazionale su “Controllo ambientale degli impatti fisici: dal monitoraggio alle azioni di risanamento e bonifica”, Biella, 7-9 giugno 2006.
- ROGERS, V.C. and Nielson, K.K. (1991). Correlations for predicting air permeabilities and ^{222}Rn diffusion coefficients of soils. *Health Phys.* 61(2): 225-230 .
- ROGERS, V.C., NIELSON, K.K., KALKWARF, R. (1984). Radon Attenuation Handbook for Uranium Mill Tailings Cover Design, Rep. NUREG/CR-3533, Nuclear Regulatory Commission, Washington, DC.
- SACMI. (2002). Tecnologia ceramica applicata.
- SAITO, K. and JACOB, P. (1995). Gamma ray fields in air due to sources in the ground. *Radiation Protection Dosimetry* 58, pp. 29–45.
- SCHOLTEN, L.C. (1991). Natuurlijke radioactiviteit in zand bestemd voor keramische industrie, paper presented at the Dutch Health Physics Society mtg.
- SCHOLTEN, L.C. (1996). Approaches for Regulating Management of Large Volumes of Waste Containing Natural Radionuclides in Enhanced Concentrations, Rep. EUR 16956 EN, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- SCHOLTEN, L.C., ROELOFS, L.M.M., VAN DER STEEN, J. (1993). A Survey of Potential Problems for Non-nuclear Industries Posed by Implementation of New EC Standards for Natural Radioactivity, Rep. 40059-NUC 93-5203, KEMA, Arnhem, Netherlands.
- SCIOCCHETTI, G. et al.(1985).The Italian National survey of indoor radon exposure. *The Science of the Total Environment* 45, p. 327-333.
- SELBY, J.H. (2001). Management of NORM — with particular reference to zircon minerals, Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM III) (Proc. 3rd Int. Symp. Brussels, 2001), Federal Agency for Nuclear Control, Brussels.
- SELBY, J.H. (2001). Radioactivity in the zircon industry, paper presented at the IAEA Technical Mtg on the Assessment of Occupational Protection Conditions in Workplaces with High Levels of Exposure to Natural Radiation, Vienna.
- SELBY, J.H. (2008). The industrial uses of zircon and zirconia and the radiological consequences of these uses. Naturally Occurring Radioactive Material (NORM V).Proceedings of an international symposium Seville, Spain, 19–22 March 2007. IAEA, Vienna 2008. pp 95-116.

- SEMKOV, T. M. and PAREKH, P.P.(1990). The role of radium distribution and porosity in radon emanation from solids, *Geophys. Res. Lett.*, 17(6), 837–840.
- SESANA, L., CAPRIOLI, E., MARCAZZAN, G.M. (2003). Long period study of outdoor radon concentration in Milan and correlation between its temporal variations and dispersion properties of atmosphere. *J. Environ. Radioactiv.* 65, 147-160.
- SILENA. (2000). User's Guide for the Gamma 2000 Software (Version 2.0). Silena International s.p.a., Milan, Italy.
- SKIDMORE, C. (1998). Zirconium oxides/chemicals: A review of raw materials, markets and future prospects", paper presented at the 2nd Southern African Industrial Minerals Conf., Cape Town.
- SMITH, D.M., SHAW, P.V. (1998). Radiation protection issues associated with the processing of mineral sands in the UK", *Treatment of Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM II) (Proc. 2nd Int. Symp. Krefeld, Germany, 1998) Siempelkamp Nuklear- und Umwelttechnik, Krefeld, Germany.*
- SPEELMAN, W.J. (2004). Modelling and Measurement of Radon Diffusion Through Soil for Application on Mine Tailings Dams, MSc thesis, Univ. of the Western Cape, Cape Town.
- STOULOS, S., MANOLOPOULOU, M., PAPASTEFANOU, C. (2003). Assessment of natural radiation exposure and radon exhalation from building materials in Greece. *Journal of Environmental Radioactivity* 69, 225 e 240."
- STRANDEN, E. (1976). Some aspects on radioactivity of building materials. *Physica Norvegica* 8, 167e177.
- STRANDEN, E. (1979). Radioactivity of building materials and gamma radiation in dwellings, *Physics in Medicine and Biology* 24 (1979), pp. 921–930.
- STRANDEN, E. (1988). Building materials as a source of indoor radon. In: Nazaroff, W.W. og Nero, A.V. (eds.): *Radon and its decay products in indoor air.* John Wiley & Sons, 113-130."
- STRYDOM, R., SELBY, J.H. (1999). Assessment of radiological exposure from ceramic tile glazes containing zircon, *Heavy Minerals 1999 (Proc. Conf. Johannesburg, 1999)*, South African Institute of Mining and Metallurgy, Johannesburg.
- SWEDJEMARK, G.A. (1986). Swedish limitation schemes to decrease radon daughters in indoor air. *Health Physics* 51, 569 e 578.
- TANNER, A. B. (1980). Radon migration in the ground: a supplementary review, ed. Gesell and Lowder, *Natural Radiation Environment III*, U.S. Departement of Energy, pp. 5-56.
- TANNER, A.B. (1964). Radon migration in the ground: a review, J.A.S. Adams W.M. Lowder editors, *Natural Radiation Environment*, University of Chicago Press 161.
- TESTA, C., DESIDERI, D., BAZZARRI, S. (1988). Chemical and radiometric determination of uranium and thorium in zircon sands and phosphorites after separation by extraction chromatography, *Proc. 7th Int. Congr. International Radiation Protection Association, Sydney, 1988, IRPA, Fontenay-aux-Roses, France.*

-
- TIMMERMANS, C.W.M., VAN DER STEEN, J. (1996). Environmental and occupational impacts of natural radioactivity from some non-nuclear industries in the Netherlands, J. Environ. Radioact. 32 1–2, 97–104.
- TORRECILLAS, R., FANTOZZI, G., DE AZA, S., MOYA, J.S. (1997). Thermomechanical Behaviour of Mullite. Acta Materialia, 45: 897-906.
- TRUBEY, D.K. (1966). A survey of empirical function used to fit gamma ray build up factors. ORNL-RSIC-10 Oak Ridge National Laboratory.
- TUCCIMEI, P., MORONIC, M., NORCIA, D. (2005). Simultaneous determination of ²²²Rn and ²²⁰Rn exhalation rates from building materials used in Central Italy with accumulation chambers and a continuous solid state alpha detector: Influence of particle size, humidity and precursors concentration. Applied Radiation and Isotopes, 1-10.
- TZ MINERALS INTERNATIONAL. (2003). Mineral Sands Report Jan. 2003. TZMI, West Perth, Australia."
- TZ MINERALS INTERNATIONAL. (2003). Mineral Sands Report Sept. 2003, TZMI, West Perth, Australia.
- TZ MINERALS INTERNATIONAL. (2003). The Global Zircon Industry 2002–2008 — The Challenge of Supply Deficits, TZMI, Perth, Australia.
- U.S. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. (1994). Radon measurement proficiency. Cumulative data: initial performance of test outcomes. EPA 402-F93-003-I.
- UNSCEAR. (1977). Sources and effects of ionization radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. 1977 Report to General Assembly, with annexes, New York.
- UNSCEAR. (1988). Sources, effects and risks of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Report to the General Assembly with scientific annexes. United Nations Publication, New York, USA.
- UNSCEAR. (1993). Sources and Effects of Ionizing Radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Report to the General Assembly with Scientific Annexes. United Nations Publication, New York, USA.
- UNSCEAR. (2000). Sources and effects of ionizing radiation. United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation. Report to the General Assembly with scientific annexes. United Nations Publication, New York, USA.
- VAN DER STEEN, J., TIMMERMANS, C.W.M., VAN WEERS, A.W., DEGRANGE, J-P., LEFAURE, C., SHAW, P.V. (2004). Strategies and Methods for Optimisation of Protection against Internal Exposures of Workers from Industrial Natural Sources (SMOPIE). Rep. 20790/04.60901, NRG, Petten, Netherlands.
- VAN DER WESTHUIZEN, A.J. (1998). Transport of Radioactive Materials According to International Atomic Energy Agency (IAEA) Recommendations, Foskor, Midrand, South Africa.

- VAN DER WESTHUIZEN, A.J., DE BEER, G.P. (2001). Occupational exposure in a zirconia production facility, Naturally Occurring Radioactive Materials (NORM III) (Proc. 3rd Int. Symp. Brussels, 2001), Federal Agency for Nuclear Control, Brussels.
- VANDENHOVE, H. et al. (1999). Investigation of a Possible Basis for a Common Approach with Regard to the Restoration of Areas Affected by Lasting Radiation Exposure as a Result of Past or Old Practice or Work Activity (CARE), Radiation Protection 115, Office for Official Publications of the European Communities, Luxembourg.
- VERDELOCCO, S., TURKOSKY, P., WALZER, D. (2000). L'incidenza dei fattori geologici e delle variazioni climatiche nell'individuazione di aree ad alto potenziale Radon. *Geologia Tecnica e Ambientale*.
- WALKLATE, J.R., A Review of Acid Leaching Testwork for the Removal of Uranium and Thorium from Zircon, internal report, Richards Bay Minerals, Richards Bay, South Africa.
- WALLACE, B.J., LEACH, V.A. (1987). Radiation exposure of sand blasting operators, *Radiat. Prot. Australia* 5 3, 63–68.
- WASHINGTON, J.W. and ROSE, A.W. (1992). Temporal variability of radon concentration in the interstitial gas of soils in Pennsylvania. *J. Geophys. Res.* 97B: 9145-9159 .
- WEN, D. et al. (1995). The radioactivity level in zircon sands and glazed tile, *Public Health China* 11 7, 307–309 (in Chinese).
- WEN, D., KAIZHEN, T., YIYUN, Z., DAIFU, C. (1997). Radioactivity in zircon and building tiles, *Health Phys.* 73 2, 369–372.
- WIEGAND, J. (2001). A guideline for the evaluation of the soil radon potential based on geogenic and anthropogenic parameters. *Environmental Geology* 40, 949–963.
- ZAIDI, J.H., ARIF, M., AHMAD, S., FATIMA, I., QURESHI, I.H. (1999). Determination of natural radioactivity in building materials used in the Rawalpindi/Islamabad area by g-ray spectrometry and instrumental neutron activation analysis. *Applied Radiation and Isotopes*, 51, 559-564.
- ZAMPIERI, C., TROTTI, F., DESIDERI, D., JIA, G., CALDOGNETTO, E., TORRI, G., TACCONI, A., CLAUSER, G., FACCHINELLI, M., FILIPPOZZI, L., LANCIAI, M. (2005). A study concerning NORM in refractories industries. *Proceeding of NORM IV Conference - Szczyrk, Poland, IAEA-TECDOC-1472*.

Link:

- U.S. Geological Survey - The Geology of Radon:
<http://energy.cr.usgs.gov/radon/georadon/3.html>
- ISPRA Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale:
http://www.apat.gov.it/site/it-IT/Temi/Radioattivita_e_radiazioni/Radon/
- Automess
<http://www.automess.de/e-index.htm>
- AlphaGuard
http://www.radtech.it/caratteristiche_tecniche_alphagu.htm

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare il Prof. Bruzzi e la Dott.ssa Righi per la preziosa collaborazione alla mia attività di ricerca di questi anni e per il loro importante coinvolgimento professionale e personale.

Un ringraziamento al Centro Ceramico di Bologna e a tutti quelli che hanno contribuito allo svolgimento di questo lavoro con competenza e disponibilità.

Un pensiero alla mia famiglia che mi ha supportato in tutti questi anni appoggiando le mie scelte.