



Foto scattata durante l'acquisizione di uno spettro in campo con il rivelatore NaI ed il campionamento di roccia, nella area del Distretto Vulcanico Vulsino

Giorgia Cinelli^{1,2}, Laura Tositti¹,
Bruno Capaccioni², Enrico Dinelli²

¹Dipartimento di Chimica "G. Ciamician"
Università di Bologna

²Dipartimento di Scienze della Terra e Geologico-Ambientali
Università di Bologna
giorgia.cinelli2@unibo.it

RADIOATTIVITÀ: ANALISI QUANTITATIVA *IN SITU*

Si descrive una metodologia integrata per l'utilizzo dei dati di radioattività ambientale raccolti con un rivelatore da campo NaI, calibrato con diverse metodologie. Le misure in campo sono state integrate con tecniche spettroscopiche da laboratorio più accurate: spettroscopia γ con rivelatori al Ge e XRF.

Le indagini ambientali sono tipicamente molto onerose dal punto di vista sperimentale, richiedendo tanto un ragguardevole rigore analitico, quanto un numero elevato di osservazioni necessarie a rappresentare in maniera quantitativamente adeguata la variabilità spazio-temporale, spesso anche in senso storico, del sistema indagato. Alla raccolta dei dati sperimentali deve infatti, seguire un'imprescindibile sintesi modellistica ottenuta con l'applicazione di sofisticate metodologie computazionali, la cui base statistica richiede un elevato numero di osservati al fine di captare l'estensione del sistema esaminato, assieme all'adeguata incertezza sperimentale, la cui valutazione risulta funzionale alla corretta applicazione dei modelli stessi.

L'approccio necessario a soddisfare tali requisiti è in generale molto costoso sia in termini di costi di esercizio (e spesso anche di investimento strumentale), sia in termini di personale necessario a supportare tale attività. Negli ultimi tempi, per poter affrontare in maniera adeguata le numerose problematiche del settore, oltre alle classiche metodologie che prevedono campagne di prelievo e successive analisi di laboratorio, si sono affermate strumentazioni per le analisi *in situ* che, in linea di principio, agevolano significativamente l'attività metrologica grazie all'applicazione di tecniche spettroscopiche non distruttive, di utilizzo immediato e rapida risposta, condizione che facilita l'accumulo di un congruo numero di dati sperimentali a supporto dell'attività computazionale accennata. Tra le tecniche *in situ* più diffuse nella caratterizzazione ambientale, geologica e territoriale e successive applicazioni geostatistiche, rivestono notevole rilievo le spettroscopie in fluore-

scenza a raggi X per l'analisi elementale e la spettrometria gamma per l'analisi della radioattività. In questo lavoro riportiamo i risultati relativi alla messa a punto di una metodologia integrata per l'analisi quantitativa accurata delle emissioni gamma ambientale presenti al suolo in cui vengono affiancate tecniche spettroscopiche tradizionali a sistemi di calibrazione "intelligenti" ed innovativi, allo scopo di disporre di un sistema metrologico agile ma allo stesso tempo accurato del punto di vista quantitativo di grande utilità nelle misure in campo.

Approccio sperimentale

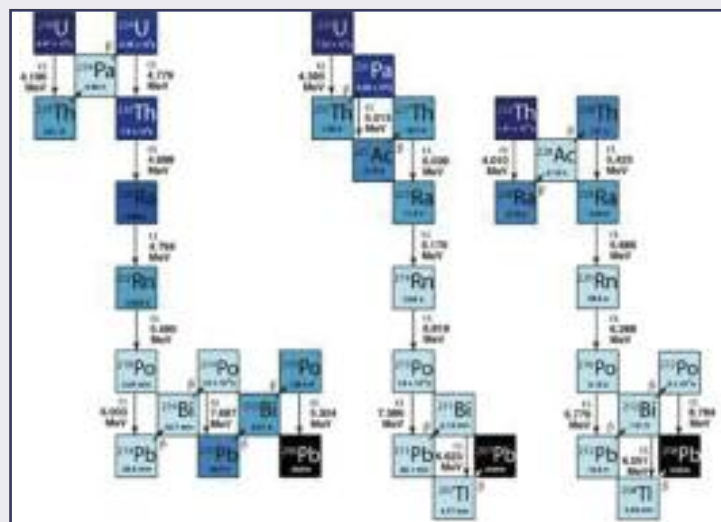
La caratterizzazione dei livelli di radioattività è stata condotta utilizzando per misure *in situ* un rivelatore a scintillazione, modello 905-4 della Ametek-ORTEC con cristallo NaI(Tl) 3"x 3" accoppiato ad un netbook Samsung 12" con software di supporto ORTEC *Scintivision* mediante interfaccia *Digibase*. La risoluzione dello strumento a 662 keV, fotopico del ^{137}Cs , è 6,9%. Si noti che l'impiego del Netbook al posto di un portatile, è a sua volta un'adozione originale, suggerita dagli autori. Le misure integrative in laboratorio sono consistite rispettivamente in: - spettroscopia gamma mediante due rivelatori al germanio raffreddati ad azoto liquido, uno coassiale (FWHM = 980 eV a 122 keV e 2,08 keV a 1330 keV) e uno planare (FWHM = 730 eV a 122 keV) utilizzati rispettivamente per il range di γ -emettitori ad alta e bassa energia, tra loro complementari. Il software di analisi utilizzato è Ortec Gammavision. Il controllo di qualità viene effettuato mediante analisi di materiali standard certificati UTS-3 e DH-1a (CANMET);

- analisi elementare ($Z = \text{Na-U}$) mediante spettroscopia di fluorescenza a raggi a dispersione di lunghezza d'onda (WD-XRF) con tubo ad anticatodo di Rh (X Philips PW1480).

Campi di applicazione

La determinazione sperimentale delle componenti radionuclidiche ambientali è il primo passo per giungere alla valutazione della distribuzione spaziale dei radionuclidi stessi. Ottenuta una mappatura adeguatamente informativa (congruo numero di misure per unità di superficie) è possibile successivamente applicare i dati raccolti per:

- costruzione di mappe di concentrazioni di U, Th e K (geologia);
 - individuazione delle zone ad alto rischio radon (radioprotezione);
 - caratterizzazione e utilizzo dei suoli naturali, agricoli, di riporto ecc.
- Vari tipi di attività sono in grado, infatti, di alterare i livelli di radioattività intrinseca prodotta dai processi pedogenetici naturali la cui rilevazione può quindi essere di grande aiuto nelle indagini;
- radioprotezione e indagini ambientali (aree ad elevata radioattività naturale, presenza di rifiuti industriali TENORM, radioattività artificiale accidentale, fusione acciai radiocontaminati, passate deposizioni fallout-weapon testing, Chernobyl).



Serie radioattive naturali: uranio, attinio e torio, da sinistra verso destra

naturali tra la radiazioni cosmogeniche (soprattutto galattiche) e i nuclei dei gas atmosferici: tra essi il più noto è sicuramente il carbonio-14. Gli elementi radioattivi artificiali sono introdotti invece nell'ambiente terrestre da diverse attività umane (medicina nucleare, energia nucleare, industria). Il contributo ambientale più rilevante su scala globale è stato prodotto dalle esplosioni nucleari nell'atmosfera, effettuate principalmente negli anni Cinquanta-Sessanta (picco di attività ed emissione nel 1963) e successivamente in seguito all'incidente di Chernobyl. Altre contaminazioni radioattive note sono rilevanti su scala spaziale circoscritta; includono per lo più dispersioni accidentali sia nell'ambito industriale nucleare, nel trasporto o nella cattiva gestione e o riciclo di rifiuti radioattivi per il cui approfondimento si rimanda a testi specialistici di settore per eventuali approfondimenti [1]. Un altro settore di grande attualità è quello costituito dai materiali NORM e TENORM, ossia materiali in cui la radioattività naturale può risultare significativamente alta e così alterare l'esposizione della popolazione alle radiazioni ionizzanti. Si tratta in genere di attività estrattive e/o lavorazioni industriali di minerali e loro sottoprodotti ed includono rocce per l'edilizia, minerali usati, materie prime per l'industria convenzionale (fertilizzanti, metalli) e residui solidi come ceneri, cementi, residui, rifiuti... A tutto il settore della radioattività naturale inclusiva di NORM e TENORM, si aggiunge il problema "radon", che in questo ambito viene trattato in modo indiretto attraverso la valutazione delle emissioni gamma dei suoi precursori, presenti in livelli caratteristici in tutti i solidi terrestri naturali (rocce e suoli) o di origine antropogenica (ad esempio, materiali da costruzione, fertilizzanti, ceneri, residui industriali...).

Misura della radioattività ambientale

Le matrici ambientali contengono sempre miscele complesse di radionuclidi naturali ed artificiali, queste ultime a ridotti livelli di attività. La risoluzione analitica completa delle componenti radionuclidiche presenti è sempre molto complessa, soprattutto se si tratta di determinare le emissioni α e β che richiedono ai chimici complesse metodiche separative a monte della determinazione strumentale.

Risulta molto più efficace e pratico utilizzare metodi strumentali basati sull'emissione γ . Tale radiazione è molto penetrante e può essere determinata senza l'ausilio di tecniche separative preliminari. La tecnica si basa sul riconoscimento dei radioisotopi in funzione delle loro emissioni γ caratteristiche, intercettate da un rivelatore che a seguito dell'assorbimento quantitativo del fotone produce un segnale fisico trasformabile in segnale elettrico così misurabile. In realtà l'interazione fra i fotoni gamma e i materiali, inclusi quelli utilizzati per la rivelazione, è molto complessa e comprende la relazione tra radiazione elettromagnetica e densità del materiale, il numero atomico Z e l'energia della radiazione incidente. Inoltre, a causa del notevole potere penetrante solo una frazione ridotta di fotoni γ viene assorbita interagendo con il materiale in vari modi con probabilità differenti in funzione dell'energia

Radioattività ambientale

La radioattività ambientale è un fattore fisico intrinseco all'universo e al nostro pianeta. Attraverso la dissipazione di ingenti quantità di energia associata all'emissione di particelle α e β e di radiazioni elettromagnetiche γ e la conseguente interazione con i materiali planetari, la radioattività ambientale viene considerata responsabile del calore interno del pianeta e tra le cause fisiche dell'evoluzione biologica. Nell'ambiente naturale, pertanto, l'uomo è continuamente esposto a radiazioni ionizzanti. La radioattività naturale presenta una componente di origine cosmica ed una terrestre, quest'ultima è dovuta ad elementi radioattivi presenti fin dall'origine della Terra. I principali radionuclidi primordiali sono: il ^{40}K e gli elementi delle serie radioattive dell' ^{238}U , ^{235}U e ^{232}Th (Figura). La radiazione cosmogenica permea l'universo e, per quanto concerne la Terra, proviene sia dall'universo (r. galattiche) sia dal Sole ed influenza la Terra sia direttamente sia attraverso la produzione di radionuclidi cosmogenici che si formano attraverso reazioni nucleari

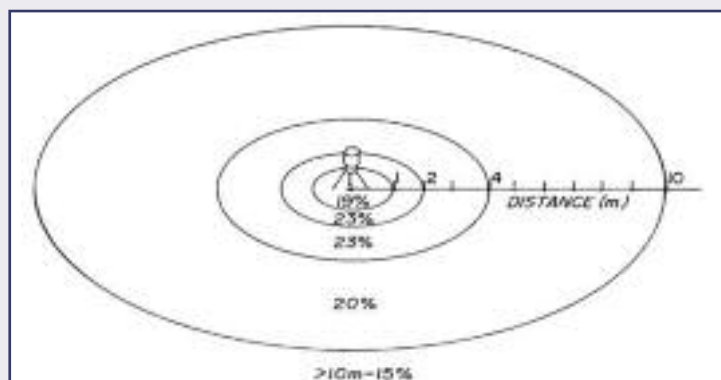


Fig. 1 - Schema zona di rilevamento per una sorgente di ^{137}Cs dispersa nel suolo [U.S. Department of Energy, 1997]

iniziale dei fotoni e della natura del materiale. Com'è noto infatti l'interazione può dar luogo a effetto fotoelettrico, effetto Compton e alla produzione di coppie con relativa annichilazione [2, 3]. Tutti questi effetti danno luogo a segnali caratteristici nello spettro di misura, ma solo l'effetto fotoelettrico produce un segnale utilizzabile nell'analisi quali-quantitativa. Ne consegue che, a fronte di una semplicità operativa notevole in termini di approccio sperimentale, l'interpretazione degli spettri *non* sia per nulla banale, nonostante l'ausilio di software di deconvoluzione ed analisi ormai molto efficienti.

L'analisi delle componenti radioattive naturali è poi particolarmente difficoltosa anche per la caratteristica presenza di multipletti γ , spesso con righe di energia coincidente con quella di altri radionuclidi naturali, peraltro sempre presenti sia nei campioni che nel fondo ambientale di radioattività [3]. Pertanto gli spettri ottenuti richiedono una valutazione esperta tutt'altro che immediata.

La strumentazione per misure di radioattività *in situ* ha cominciato ad essere commercialmente disponibile già negli anni Settanta, assieme alle relative metodiche di calibrazione ed analisi quantitativa elaborate per risolvere in modo pragmatico il problema associato alla geometria di emissione e rilevazione di radiazioni gamma in un sistema aperto di grandi dimensioni. Sia allora che attualmente il tipo di rivelatore più ampiamente utilizzato per questo scopo è quello a ioduro di sodio che permette di effettuare la spettroscopia gamma ambientale con notevole efficienza, consentendo l'acquisizione degli spettri per tempi piuttosto limitati, anche quando i livelli di attività specifica dei radionuclidi ambientali sono molto bassi. Una delle caratteristiche delle misure di radioattività è infatti il tempo di conteggio, fattore controllato dalla frequenza di emissione γ del campione che dipende sia dal tempo di dimezzamento sia dalla concentrazione dei radionuclidi presenti, e che può costituire un fattore limitante nella raccolta dei dati. In questo tipo di applicazioni il problema non sussiste sia per l'ubiquità della radioattività ambientale, sia per le dimensioni della sorgente di emissione, che per la sensibilità del tipo di rivelatore. Tuttavia, date le dimensioni del sistema analizzato (ambiente), uno dei principali problemi è quello di preparare una sorgente di calibrazione adatta alla simulazione del sistema, poiché la quantificazione

avviene in modo relativo (Fig. 1).

Per semplicità la calibrazione in genere viene effettuata utilizzando sorgenti puntiformi a base di radionuclidi artificiali, la cui standardizzazione è caratterizzata da ridotte incertezze di misura, approccio tuttavia notevolmente approssimativo in termini quantitativi, per la limitata aderenza alla geometria del campo di radiazione analizzata dal rivelatore (sorgente piana estesa).

Una sorgente più rappresentativa per queste applicazioni può essere preparata sotto forma di gettata a forma di cilindro di dimensioni note ottenuta miscelando cemento o argilla a quantità note di radionuclidi, sistema realizzato da diversi laboratori di misura per la radioattività, la cui preparazione richiede l'utilizzo di grandi volumi di soluzioni radioattive, quindi di complessa manipolazione e di cui è difficile garantire l'omogeneità. Inoltre, il cemento o comunque il materiale utilizzato per veicolare lo standard radioattivo contiene NORM, rendendo così molto delicata anche la caratterizzazione radiometrica dello standard di calibrazione.

Per quanto riguarda le caratteristiche dello ioduro di sodio, è noto come questo tipo di rivelatore possieda una scarsa capacità risolvente, se confrontato con i rivelatori a semiconduttore al germanio intrinseco più ampiamente utilizzati sia in laboratorio che *in situ*; rimandando a testi più specifici [3, 4] per i dettagli, peraltro molto noti agli esperti di settore, vale la pena sottolineare come i rivelatori a germanio siano a loro volta meno efficienti (maggiori tempi di misura) ed inoltre necessitino di più o meno ingombranti sistemi di raffreddamento (o ad azoto liquido o con un sistema Peltier), entrambi fattori problematici nelle misure in campo.

Per poter ovviare ai numerosi problemi descritti, a fronte di una tecnica strumentale consolidata, efficace, relativamente economica e di semplice impiego, è stata elaborata una metodica di calibrazione più complessa allo scopo di ottimizzare in maniera più solida il processo di quantificazione spettrale delle attività specifiche ambientali in matrice solida.

Risultati e discussione

Il lavoro sperimentale descritto si è articolato nell'applicazione e nel successivo confronto di tre distinte metodiche di calibrazione in efficienza di uno spettrometro γ a ioduro di sodio per misure *in situ*. Sono stati applicati rispettivamente il classico metodo di Beck o delle sorgenti puntiformi, metodo della matrice che richiede l'utilizzo di una matrice di calibrazione a partire da una sorgente di emissione estesa e metodo di Montecarlo, ossia un sistema di calibrazione prettamente computazionale ampiamente utilizzato in fisica nucleare, ma finora non ancora applicato su questo tipo di rivelatore per applicazioni *in situ*, almeno da quanto risulta agli autori. Mentre nei primi due casi la risposta strumentale viene valutata mediante la misura di standard noti e caratterizzati, il terzo metodo si basa tipicamente sulla simulazione della performance strumentale, a partire dai parametri di interazione

radiazione (fotoni γ) e rivelatore, dato un campo di emissione a geometria nota ed un rivelatore standardizzato come in genere è quello a ioduro. Tale lavoro computazionale ci consente di ottenere una stima ottimizzata dell'efficienza strumentale senza dover necessariamente far ricorso a sorgenti standard. Le sorgenti di calibrazione per misure di radioattività, oltre ad essere costose, si esauriscono nel tempo a causa del decadimento nucleare, il loro trasporto è un'operazione delicata e va eseguita seguendo rigidi protocolli di manipolazione accompagnati da severe procedure amministrative di controllo, sono tanto meno affidabili quanto maggiore è la loro dimensione, in quanto difficilmente omogenee a sufficienza.

Si possono utilizzare due diverse configurazioni: nella prima il rivelatore viene posto ad un metro dal suolo (o roccia) e nella seconda a contatto. I volumi di suolo (roccia) da cui lo strumento rileva raggi gamma sono molto diversi a seconda delle due configurazioni. Alla calibrazione in energia del rivelatore, operazione mediante la quale si determina la relazione energia/canali necessaria per identificare i γ -emettitori (fotopicchi) segue la più complessa calibrazione in efficienza. Il metodo di Beck è stato applicato misurando delle sorgenti di calibrazione puntiformi contenenti quantità note di ^{133}Ba , ^{60}Co e ^{137}Cs (al fine di coprire un range di energie compreso tra 81 keV a 1332 keV) esposte ad un metro dal rivelatore. In tal modo si ricava una curva di efficienza che ci permette di correlare, utilizzando dei coefficienti tabulati dall'autore, la risposta dello strumento all'attività specifica di un determinato radionuclide nel suolo [5, 7].



spettri standard acquisiti preferibilmente in configurazione di contatto con il rivelatore utilizzando, in genere, blocchi di cemento arricchiti con quantità note rispettivamente di K, U, Th [6]. Non avendo a disposizione dimensioni di questo tipo di sorgente standard, sono stati utilizzati degli standard secondari da noi opportunamente caratterizzati qualitativamente e quantitativamente. A tal fine è stato impiegato del silicato di zirconio contenente elevati livelli di NORM, disponibile nelle grandi quantità necessarie alla sperimentazione svolta presso un'azienda del comprensorio ceramico modenese. Un particolare importante e determinante per questa scelta pragmatica ed efficace è anche l'omogeneità del materiale usato, come richiesto dalla filiera produttiva che ha gentilmente

Il metodo Monte Carlo utilizzato nel terzo esperimento, è un metodo statistico-computazionale che permette di determinare l'efficienza di un rivelatore attraverso simulazioni con cui si rappresenta una serie di realizzazioni fisicamente probabili del fenomeno di interazione radiazioni/detector. Tale procedura si basa su un algoritmo che genera una serie di numeri tra loro incorrelati, che seguono la distribuzione di probabilità che si suppone abbia il fenomeno fisico considerato. Il codice utilizzato per le simulazioni è MCNP-Monte Carlo N-Particle prodotto presso i laboratori nazionali nucleari di Los Alamos (USA) per studiare il trasporto di neutroni e raggi gamma [8-10]. In Fig. 3 è riportata la geometria semplificata dell'NaI utilizzata nelle simulazioni con la visualizzazione dei possibili percorsi che il fotone può compiere dalla sorgente al rivelatore.

122 LA CHIMICA & L'INDUSTRIA Ottobre '10

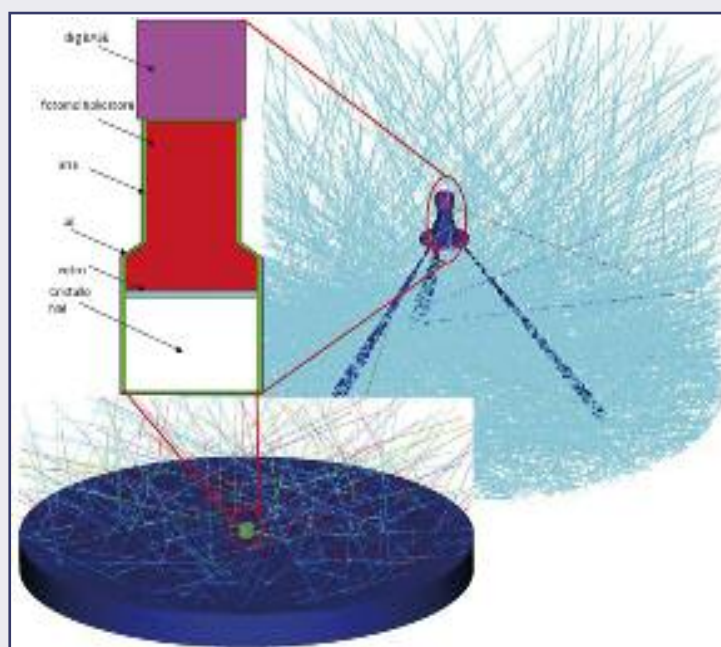


Fig. 3 - Geometria semplificata dell'Nal utilizzata nelle simulazioni con il codice MCNP e visualizzazione dei possibili percorsi del fotone dalla sorgente al rivelatore

sono state condotte utilizzando due condizioni sperimentali differenti relative rispettivamente a dati di densità di suolo noti, la cui composizione è stata caratterizzata mediante WD-XRF, dei quali uno a bassa densità ($1,3 \text{ g/cm}^3$) relativo all'area di Ferrara e l'altro ad alta densità ($2,0 \text{ g/cm}^3$) relativo ad una roccia del Distretto Vulcanico Vulsino.

L'emissione γ che è stata considerata è quella con massima energia tra i naturali, ed è l'emissione del ^{208}Tl (elemento della catena di decadimento del torio) a 2,62

MeV, poiché in questo modo siamo certi di considerare il caso di minima attenuazione subita dal fotone di massima energia e perciò massimo libero cammino medio. Il volume sensibile stimato per la configurazione a contatto è risultato pari a un cilindro di raggio 150 cm e altezza 70 cm per il suolo a bassa densità e raggio 125 cm e 50 cm di altezza per il suolo ad alta densità.

Il valore ottenuto è stato poi introdotto nelle successive simulazioni del comportamento delle radiazioni γ emesse dai radionuclidi di nostro interesse ossia U (1760 keV), Th (2620 keV) e K (1460 keV). In questo modo si è riusciti a studiare la risposta dello strumento e a calcolare la matrice di calibrazione che ci permetta di ricavare le concentrazioni dei radionuclidi di nostro interesse nel suolo. Per validare il risultato ottenuto sono stati analizzati dei blocchi di cemento con concentrazioni note di U e K presenti nella Facoltà Politecnica di Mons (Belgio). Il confronto fra i risultati sperimentali e le simulazioni teoriche risulta soddisfacente trattandosi di sistemi ambientali quindi caratterizzati da notevole variabilità considerando che la deviazione rilevata nella quantificazione dell'attività specifica risulta dell'ordine del 10%. In Tabella sono riportati i risultati di queste analisi preliminari.

L'utilizzo dei rivelatori NaI(Tl) da campo, grazie all'elevata efficienza e all'assenza di sistemi di raffreddamento (necessari per i rivelatori HPGe), consente di analizzare in tempi relativamente ridotti vaste aree, purché venga effettuata a monte una accurata valutazione dell'efficienza strumentale, assai problematica nel caso di analisi ambientali.

Confronto fra le concentrazioni ottenute *in situ* con l'utilizzo della matrice di calibrazione ottenuta con MCNP e le concentrazioni standard

Blocco	Concentrazione standard (ppm)	In situ (Matrice MCNP) Alta densità	Errore relativo (%)	In situ (Matrice MCNP) Bassa densità	Errore relativo (%)
A(^{238}U)	36	38,14	5,94	38,35	6,52
B(^{232}Th)	102	95,00	6,86	95,40	6,47

Bibliografia

- [1] M. Eisenbud, Environmental Radioactivity, From Natural, Industrial and Military Sources, 4th Ed., Thomas Gesell, 2002
- [2] M.F. L'Annunziata, Radionuclide Tracers, Their detection and Measurement, Academic Press, New York, 1987.
- [3] G. Gilmore, Practical Gamma-ray Spectrometry, Wiley, 2008.
- [4] G.F. Knoll, Radiation Detection and Measurement, John Wiley & Sons, New Work, 1999.
- [5] H.L. Beck *et al.*, In-Situ Ge(Li) and NaI(Tl) Gamma-ray Spectroscopy. Report HASL-258, US Atomic Energy Commission, New York, 1972.
- [6] P. Chiozzi *et al.*, *Applied Radiation and Isotopes*, 2000, **53**, 215.
- [7] N.N. Jigiri, I.P. Farai, *Radioprotection*, 2005, **40**(4), 489.
- [8] MCNP User's Manual, Version 5, Los Alamos National Laboratory, LA-CP-05-0369, 2005.
- [9] H.X. Shi *et al.*, *Applied Radiation and Isotopes*, 2002, **57**(4), 517.
- [10] J. Boson *et al.*, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2008, **100**, 935.

ABSTRACT

Gamma-ray Spectroscopy for Environmental Radioactivity

In the present work γ -ray spectrometry is used to study environmental radioactivity. This methodology is based on "in situ" measurements using a NaI detector, that allowed to collect quickly a lots of data, combined with measurements in laboratory using HPGe detectors and with XRF. The methodology appears of great environmental interest and finds many applications: study the NORM and TENORM materials, identify contaminated areas, construct map of U, Th, K concentrations and so on.