

UNIVERSITÀ CA' FOSCARI VENEZIA

DOTTORATO DI RICERCA

IN

SCIENZE AMBIENTALI

22° ciclo

A.A. 2006/2007 – A.A. 2008/2009

PIANO DI MONITORAGGIO DELLA DISCARICA DI  
MATERIALI TENORM DEL PASSO A CAMPALTO  
DOPO LA REALIZZAZIONE DELLA MESSA IN  
SICUREZZA

SETTORE SCIENTIFICO-DISCIPLINARE DI AFFERENZA: CHIM12

Tesi di dottorato di FEDERICA CECCOTTO, 955370

Coordinatore del dottorato

prof. Bruno Pavoni

Tutore del dottorando

prof. Emanuele Argese

Cotutore del dottorato

prof. Sandro Degetto

## INDICE

<b>RIASSUNTO</b> .....	<b>4</b>
<b>OBIETTIVI DELLA TESI</b> .....	<b>5</b>
<b>RIASSUNTO DELL'ATTIVITÀ SVOLTA NEI 3 ANNI</b> .....	<b>6</b>
<b>1.INTRODUZIONE</b> .....	<b>7</b>
1.1.MODALITÀ DI ESPOSIZIONE DELL'UOMO ALLE RADIAZIONI IONIZZANTI .....	7
1.2.MODALITÀ DI ESPOSIZIONE ALLE RADIAZIONI IONIZZANTI .....	7
1.3.LE SORGENTI ARTIFICIALI DI RADIAZIONI IONIZZANTI .....	9
1.4.LE SORGENTI NATURALI DI RADIAZIONI IONIZZANTI.....	10
1.4.1 Generalità .....	10
1.4.2.Il contributo all'esposizione delle varie fonti naturali.....	12
1.4.3.La radiazione cosmica.....	14
1.4.4.La radiazione terrestre.....	15
1.5.ESPOSIZIONE UMANA DA RADIAZIONI NATURALI.....	17
1.5.1.Le dosi da esposizione esterna.....	17
1.5.2.Le dosi da esposizione interna .....	18
1.5.3.Dosi da esposizione al radon .....	19
<b>2.MATERIALI "NATURALMENTE" RADIOATTIVI</b> .....	<b>20</b>
2.1.I NORM .....	20
2.2.I FOSFOGESSI: UN PROBLEMA AMBIENTALE .....	22
<b>3.LA DISCARICA DI PASSO A CAMPALTO</b> .....	<b>28</b>
3.1.INQUADRAMENTO GENERALE .....	28
3.2.CARATTERISTICHE LITOSTRATIGRAFICHE E IDROGEOLOGICHE DELLA DISCARICA.....	30
<b>4.INDAGINI PRELIMINARI</b> .....	<b>32</b>
4.1.DATI DI ATTIVITÀ DEI FOSFOGESSI IN CAMPIONI SUPERFICIALI .....	33
4.2.DATI DI ATTIVITÀ DEI FOSFOGESSI NEL "CORPO" DELLA DISCARICA.....	35
4.3.ESALAZIONE DI <sup>222</sup> Rn .....	37
4.4.DETERMINAZIONE DELL'INTENSITÀ MEDIA DI DOSE PER IRRAGGIAMENTO .....	39
4.5.ANALISI DELLE ACQUE DEI POZZETTI PIEZOMETRICI .....	40
4.6.MOBILITÀ DI <sup>210</sup> PO ENTRO I FOSFOGESSI .....	41
4.7.DIFFUSIONE DELLA RADIOATTIVITÀ NELL'AREA BARENALE.....	42
<b>5.PROGETTO DI MESSA IN SICUREZZA</b> .....	<b>44</b>
<b>6. MONITORAGGIO DELLA DISCARICA</b> .....	<b>49</b>

6.1.LA PRESENZA DI RADIONUCLIDI NEI SEDIMENTI ANTISTANTI LA DISCARICA.....	49
6.1.1.METODO DI INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE .....	49
6.1.2.RISULTATI OTTENUTI .....	62
6.2.MAPPATURA EMISSIONI RAGGI GAMMA .....	64
6.2.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE .....	64
6.2.2.RISULTATI OTTENUTI .....	65
6.3.DETERMINAZIONE DEL RATEO MEDIO DI ESALAZIONE DEL RADON DALLA DISCARICA.	74
6.3.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE .....	74
6.3.2.RISULTATI OTTENUTI .....	75
6.4.REGISTRAZIONE IN CONTINUO DELL'ATTIVITÀ DEL RADON IN ARIA SOPRA LA DISCARICA.....	81
6.4.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE .....	81
6.4.2.RISULTATI OTTENUTI .....	81
6.5.DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI ED ATTIVITÀ SOLFATO-RIDUTTRICE (BSR) NELLE ACQUE DEI PIEZOMETRI .....	92
6.5.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE .....	92
6.5.2.RISULTATI OTTENUTI .....	93
6.6.DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI IN MOLLUSCHI .....	97
6.6.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE .....	97
6.6.2.RISULTATI OTTENUTI .....	98
<b>7.CONCLUSIONI .....</b>	<b>102</b>
7.1.ANALISI DEI SEDIMENTI .....	103
7.2.DETERMINAZIONE DEL RATEO DI DOSE DALLA SUPERFICIE DELLA DISCARICA .....	105
7.3.MISURA DELL'ESALAZIONE DI RADON .....	106
7.4.DETERMINAZIONE DEL RADON IN ARIA SOPRA LA DISCARICA .....	107
7.5.DETERMINAZIONE DEI RADIONUCLIDI NELLE ACQUE DEI PIEZOMETRI .....	107
7.6.DETERMINAZIONE DEI RADIONUCLIDI NEI MOLLUSCHI .....	109
<b>8.STRUMENTAZIONE .....</b>	<b>112</b>
8.1.FLUORESCENZA A RAGGI X.....	112
8.2.SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE .....	117
8.2.SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE.....	121
8.3.CONTATORE PROPORZIONALE PER MISURAZIONE DI EMISSIONI GAMMA .....	125
8.4. MONIRADON .....	125
<b>BIBLIOGRAFIA.....</b>	<b>128</b>
ACRONIMI .....	133
<b>APPENDICE A .....</b>	<b>134</b>

LA RADIOATTIVITÀ.....	134
LA NORMATIVA ITALIANA IN MATERIA DI RADIOPROTEZIONE .....	138

## RIASSUNTO

La produzione mondiale di fosfogessi, un sottoprodotto della produzione dell'acido fosforico dalle fosforiti con il processo ad umido, è di circa  $300 \times 10^6$  t/a<sup>-1</sup>.

Questi materiali di risulta costituiscono un problema ambientale rilevante per la loro quantità e per le loro caratteristiche chimico-fisiche; essi contengono, infatti, elementi chimici considerati pericolosi per gli ecosistemi e radionuclidi di origine naturale (serie dell'<sup>238</sup>U e del <sup>232</sup>Th) in concentrazioni molto maggiori di quelle tipiche della crosta terrestre.

Un deposito di fosfogessi necessita quindi di un'accurata gestione con opere di isolamento in aree opportunamente progettate e realizzate al fine di escludere qualsiasi tipo di contaminazione chimica e radiochimica dell'ambiente; in particolare adatte ad evitare:

- fenomeni di risospensione di polveri radioattive;
- la dispersione di radionuclidi nell'ambiente circostante (dilavamento ed erosione);
- l'escalazione incontrollata di gas radon;
- il verificarsi di processi di bioaccumulo delle sostanze radioattive presenti.

In circa vent'anni (dagli anni '60 agli anni '80) nell'area barenale di Passo a Campalto (entro il contermino lagunare) è stato depositato un volume pari a circa 400.000 m<sup>3</sup> di fosfogessi. Il sito, non allestito per un deposito di questo tipo, è risultato inadeguato e la conseguenza è stata la chiusura e l'interdizione dell'area e l'inizio di indagini che potessero portare a definire e limitare opportunamente l'entità dell'impatto dovuto ai fosfogessi, sia per quanto concerne gli aspetti strettamente ambientali, sia per quelli legati alla sicurezza della popolazione.

Le indagini preliminari hanno permesso di stabilire l'estensione del deposito e il suo contenuto di radionuclidi, di quantificare la diffusione della contaminazione ed i pericoli ambientali potenziali, dando l'avvio alla progettazione di una messa in sicurezza volta a isolare l'intera massa dal sistema ambientale.

Dopo aver realizzato l'opera di confinamento sulla base delle caratteristiche geomorfologiche del sito, è stato programmato un piano di monitoraggio, argomento di questo lavoro di tesi, che ha dovuto verificare il raggiungimento

degli obiettivi di messa in sicurezza, stabilire le modalità e la frequenza delle verifiche.

Il monitoraggio, tuttora in atto, prevede sostanzialmente una serie di attività, elencate nel seguito, che consistono in:

- controllo nel tempo di possibili rilasci nell'ambiente esterno (aria, acque superficiali e sotterranee);
- possibilità di individuare nel tempo le eventuali anomalie delle opere di confinamento laterale (barriere chimiche reattive e barriere fisiche), onde provvedere al loro eventuale ripristino;
- controllo sulla possibile destabilizzazione batterica tramite riduzione microbiologica dei solfati con conseguente possibile incremento della mobilità di radio e polonio;
- controllo sulla effettiva riduzione del "pompaggio mareale", ovvero delle variazioni periodiche dei livelli di falda interni, che favoriscono la esalazione del gas radon ( $^{222}\text{Rn}$ ) prodotto entro la discarica;
- controllo della percolazione di acqua meteorica dalla superficie entro la massa dei rifiuti;
- verifica del livello residuo di emissione gamma dalla superficie della discarica;
- determinazione del flusso residuo di gas radon dalla massa dei fosfogessi alla superficie.

## OBIETTIVI DELLA TESI

Le ingenti quantità di fosfogessi prodotte a livello mondiale mettono di fronte alla grande problematica della loro gestione. In letteratura si trovano diversi esempi di riutilizzo di questi materiali che però necessitano di trattamenti per poter ovviare ai possibili rischi legati al loro impiego, soprattutto per la presenza di radionuclidi naturali; molti sono anche gli studi che propongono soluzioni di "purificazione" dei fosfogessi (vedi paragr. 2.2), ma attualmente la miglior risposta rimane lo stoccaggio di questi materiali in depositi idonei, progettati in modo che ne assicurino la messa in sicurezza. Diventa perciò assolutamente indispensabile attuare una buona gestione di questi depositi, con costanti controlli che garantiscano e verifichino il buon funzionamento dell'opera realizzata.

Il monitoraggio di un deposito di fosfogessi, più precisamente della discarica del Passo a Campalto, è l'argomento di questa tesi.

Il monitoraggio effettuato in questi tre anni ha avuto lo scopo di verificare l'effettivo isolamento del deposito dall'ambiente circostante attraverso:

- lo studio delle caratteristiche del materiale depositato e delle variabili che possono condizionarne la stabilità;
- l'individuazione di possibili vie di fuoriuscita dei contaminanti e di collegamento con l'ambiente esterno;
- il riscontro della riduzione di rischio radiologico.

Infine, si è cercato di individuare quali potessero essere le migliori metodologie possibili per la misurazione dei diversi parametri verificandone i limiti e proponendo miglioramenti alle metodiche esistenti.

## RIASSUNTO DELL'ATTIVITÀ SVOLTA NEI 3 ANNI

Prima dell'inizio dell'attività di dottorato ho collaborato alla caratterizzazione dei sedimenti estratti alle bocche di porto della laguna di Venezia (Lido, Malamocco, Chioggia) nell'ambito della realizzazione del progetto M.O.S.E. Inoltre ho partecipato alle attività preliminari di caratterizzazione radiochimica della discarica il cui monitoraggio è diventato poi oggetto della tesi di dottorato.

In seguito, durante l'attività di dottorato, ho collaborato anche allo studio dell'evoluzione dell'inquinamento ambientale della baia di Kotor (Montenegro) tramite approccio radiochimico.

Tutte le attività sperimentali riportate in questa tesi, salvo diversamente specificato, sono state svolte presso il Gruppo di Radiochimica Ambientale dell'Istituto ICIS (Istituto di Chimica Inorganica e delle Superfici) del Consiglio Nazionale delle Ricerche di Padova. Il campionamento di molluschi è stato realizzato con la collaborazione di personale specializzato (Società cooperativa, pescatori di Burano). I dati ottenuti presso l'Istituto ICIS del CNR di Padova sono relativi al Progetto "Monitoraggio della radioattività e della evoluzione dello stato di qualità nella zona della discarica del Passo a Campalto" predisposto dal Magistrato alle Acque di Venezia tramite il Consorzio Venezia Nuova (Legge 798/84).

In sintesi il lavoro svolto in questi anni di dottorato si può così riassumere:

- studio delle caratteristiche chimico-fisiche dei fosfogessi e approfondimento

bibliografico sull'esistenza di possibili tecnologie di recupero o smaltimento controllato dei fosfogessi;

- approfondimento delle indagini preliminari svolte prima dell'opera di ripristino ambientale per caratterizzare la discarica (qualità e quantità dei materiali presenti e problematiche legate alla loro presenza);
- monitoraggio della messa in sicurezza della discarica;
- raccolta e preparazione di campioni per analisi ;
- raccolta dati delle campagne di monitoraggio, relative considerazioni/valutazioni.

## 1. INTRODUZIONE

### 1.1. MODALITÀ DI ESPOSIZIONE DELL'UOMO ALLE RADIAZIONI IONIZZANTI

Convenzionalmente si suole distinguere la radioattività sulla base della sua origine che potrebbe essere dovuta al funzionamento di una macchina radiogena oppure ad un radioisotopo originariamente non presente in natura; in questi casi, si parla di **radioattività artificiale**; mentre quando l'esposizione è dovuta alla presenza, ancorché amplificata, di radionuclidi di origine naturale, si parla di **radioattività naturale**.

Occorre chiarire subito che l'eventuale danno cellulare e di conseguenza l'eventuale danno all'organismo umano, non risente affatto dell'origine della radiazione: occorre assolutamente sfatare la credenza popolare che vuole tutto il naturale come innocuo.

In realtà la distinzione deriva dalla diversa possibilità di gestione dei due tipi di sorgente: evidentemente le sorgenti di origine artificiale possono essere gestite e controllate assai più facilmente.

### 1.2. MODALITÀ DI ESPOSIZIONE ALLE RADIAZIONI IONIZZANTI

L'organismo umano può essere esposto alle radiazioni con differenti modalità:



1) **Esposizione esterna:** la sorgente si trova all'esterno dell'organismo bersaglio, sia esso il corpo umano nel suo insieme oppure un singolo organo; si tratta quindi di un irraggiamento che non prevede l'incorporazione della sorgente;

2) **Esposizione o contaminazione interna:** la sorgente entra nell'organismo e viene incorporata; i radionuclidi introdotti in funzione delle loro caratteristiche chimico-fisiche seguono il percorso metabolico proprio dei corrispondenti elementi e/o composti non attivi.

L'incorporazione è la conseguenza di una introduzione nel corpo che può avvenire anche inavvertitamente:

- per ingestione: di alimenti o bevande ma anche con un meccanismo assai subdolo noto come "trasferimento mani bocca" tipico dei bambini ma da non trascurare anche per gli adulti. Tutti noi portiamo spesso le mani direttamente nella bocca o nelle sue vicinanze; il semplice umettamento delle labbra porta inevitabilmente all'ingestione;
- per inalazione: l'apparato respiratorio non protetto consente a particelle o gas attivi di raggiungere gli alveoli bronchiali dove avviene anche il passaggio al flusso sanguigno; anche composti insolubili possono talvolta superare le membrane cellulari;
- per contatto con la pelle: il passaggio trans-dermico è, soprattutto per certe classi di composti, causa di incorporazione;
- attraverso ferite: in caso di infortunio con presenza di ferite questa è un'evenienza da non trascurare.

L'uomo in presenza di sorgenti di radiazioni ionizzanti può ridurre la dose assorbita ed il conseguente danno biologico, operando secondo le seguenti indicazioni:

**In caso di rischio da possibile irraggiamento esterno:**

- ◆ aumentare la distanza dalla sorgente in quanto la dose è inversamente proporzionale al quadrato della distanza (rigorosamente solo per sorgenti puntiformi);
- ◆ ridurre il tempo di esposizione;
- ◆ usare adeguate schermature.

**In caso di rischio da possibile contaminazione interna:**

- ◆ operare in ambienti confinati (cappe aspiranti, glove-box);

- ◆ prevedere un adeguato ricambio d'aria;
- ◆ utilizzare DPI (dispositivo protezione individuale) per proteggere l'apparato respiratorio e la pelle.

Tutto ciò è ovviamente realizzabile quando sia possibile una gestione radioprotezionistica della sorgente.

Si sottolinea che già il corpo umano presenta delle difese naturali, ad esempio:

- non tutto l'aerosol inalato riesce ad arrivare agli alveoli: una frazione importante è espulsa dal respiro;
- la pelle è in grado, con il suo strato corneo, di proteggere lo strato sottostante dalle particelle  $\alpha$  a bassa e media energia.

In ogni caso occorre ricordare che per quel che riguarda l'esposizione esterna le particelle alfa sono meno rilevanti in quanto non riescono a penetrare lo strato esterno della cute, possono, però, comportare rischio in caso di ferite cutanee e conseguente possibile incorporazione; le particelle beta sono più penetranti, possono arrivare all'epidermide e al cristallino (principale organo bersaglio). Le radiazioni di maggior rilievo per questo tipo di esposizione sono i raggi gamma, che sono in grado di penetrare fino a raggiungere agevolmente gli organi interni del corpo.

La dose assorbita dovuta dai raggi gamma può essere ridotta con l'interposizione di materiali tipo piombo o calcestruzzo in spessori tali da poter schermare le radiazioni ionizzanti come succede di norma nelle applicazioni industriali, mediche e scientifiche.

Nel caso di contaminazione interna la situazione risulta diametralmente capovolta in quanto il maggiore impatto deriva proprio dalle energetiche particelle alfa che rilasciano in situ tutta l'energia.

### 1.3.LE SORGENTI ARTIFICIALI DI RADIAZIONI IONIZZANTI

L'impiego di radiazioni ionizzanti è diventato ormai indispensabile in molte attività umane; è sufficiente limitarsi a ricordare l'impiego di radionuclidi artificiali e di macchine radiogene nei settori industriale, sanitario e della ricerca scientifica.

Esiste inoltre tutta una serie di apparati ormai entrati nella nostra vita quotidiana che contengono sorgenti di radiazioni ionizzanti: rivelatori di incendio, misuratori di

livello di fluidi, rivelatori di umidità, quadranti di strumentazioni, sistemi antistatici, insegne luminose etc.

Altri apparati, ad esempio i parafulmini, contenenti  $^{226}\text{Ra}$  o  $^{241}\text{Am}$ , sono stati per lungo tempo utilizzati ma ora vengono progressivamente sostituiti da strutture prive di radionuclidi.

Vengono inoltre ampiamente usati dispositivi a raggi X e gamma, nel settore industriale per quell'importantissimo campo tecnologico che fa riferimento ai controlli non distruttivi, come ad esempio la determinazione di difetti nelle saldature e nelle strutture di fusione.

La presenza di microrganismi in derrate alimentari e prodotti medicali può essere eliminata mediante la loro sterilizzazione tramite irraggiamento, utilizzando sia radionuclidi ( $^{60}\text{Co}$ ,  $^{137}\text{Cs}$ ), sia macchine acceleratrici.

Per quanto riguarda il settore medico, è a tutti noto il diffusissimo impiego delle sorgenti di radiazioni sia in diagnostica sia in terapia. Attualmente le applicazioni in questo settore costituiscono la seconda causa di esposizione della popolazione alle radiazioni ionizzanti e la maggior fonte di esposizione alle radiazioni artificiali.

Infine si ricorda che in tutti i settori scientifici si fa uso di strumenti ed apparecchiature che molto spesso contengono sorgenti di radiazioni ionizzanti: da alcuni tipi di rilevatori in gascromatografia, ai diffrattometri, per arrivare alle grandi macchine acceleratrici.

Queste sorgenti, però, utilizzate dall'uomo per alcune sue attività, sono ben note, poste sotto la responsabilità di esperti e sfruttate per le loro proprietà radiologiche secondo precise procedure, in altre parole sono "gestite" e quindi l'esposizione alle radiazioni derivante dalla loro presenza e dal loro uso è completamente controllabile.

## 1.4.LE SORGENTI NATURALI DI RADIAZIONI IONIZZANTI

### 1.4.1 GENERALITÀ

Le radiazioni ionizzanti fanno naturalmente parte dell'ambiente in cui viviamo, ed hanno da sempre accompagnato lo sviluppo dell'ecosistema terrestre e del genere umano.

Il campo di radiazioni dovuto a sorgenti naturali, presente ovunque, viene indicato come radiazione di fondo naturale e comprende tre componenti fondamentali:

1. i *raggi cosmici*, costituiti da radiazioni primarie di origine extraterrestre, emesse dai corpi stellari e, in minor misura, dal Sole, accompagnate dalle radiazioni secondarie da esse prodotte nella stessa atmosfera, a seguito di reazioni nucleari ad alta energia;
2. i *radioisotopi cosmogenici*, isotopi radioattivi che si producono per effetto dell'interazione dei raggi cosmici con l'atmosfera e con la superficie terrestre;
3. i *radioisotopi primordiali*, sono isotopi radioattivi presenti nel pianeta, in concentrazioni variabili in funzione degli eventi geochimici fin dall'epoca di formazione del Sistema Solare e non ancora decaduti in forme stabili.

La radioattività naturale, comprendente appunto i radionuclidi cosmogenici e soprattutto quelli primordiali, fornisce tuttora il contributo di gran lunga più importante alla radioattività ambientale totale (tabb 1 e 2).

*Tabella 1- Principali radionuclidi naturali prodotti dai raggi cosmici.*

Nuclide	Tempo di semivita	Tipo di radiazione	Energia (MeV)	Concentrazione nella troposfera (mBq kg <sup>-1</sup> )	Conc. media nella pioggia (mBq L <sup>-1</sup> )
<sup>3</sup> H	12 anni	beta	0,0186	1,18	---
<sup>7</sup> Be	53 giorni	gamma	0,477	10,4	660
<sup>10</sup> Be	1,6 10 <sup>6</sup> anni	beta	0,555	12 10 <sup>-7</sup>	---
<sup>14</sup> C	5730 anni	beta	0,156	100 - 600	---
<sup>22</sup> Na	2,6 anni	beta + gamma	0,545 1,28	0,1 10 <sup>-2</sup>	0,28
<sup>24</sup> Na	15 ore	beta gamma gamma	1,4 1,37 2,75	---	3 - 6
<sup>25</sup> P	14 giorni	beta	1,71	0,233	---
<sup>26</sup> P	25 giorni	beta	0,246	0,126	---
<sup>32</sup> S	88 giorni	beta	0,167	0,130	7 - 110
<sup>36</sup> Cl	3,1 10 <sup>5</sup> anni	beta	0,714	2,5 10 <sup>-7</sup>	---
<sup>35</sup> S	2,87 ore	beta gamma	1,1 1,88	---	65 - 220
<sup>38</sup> Cl	37 minuti	beta gamma gamma	4,91 1,60 2,17	---	150 - 2500
<sup>39</sup> Cl	55 minuti	beta gamma gamma gamma	1,91 0,25 1,27 1,52	---	170 - 850

Tabella 2- Principali radionuclidi naturali presenti singolarmente nella crosta terrestre. Il  $^{40}\text{K}$  è la componente radioattiva predominante nel cibo e nel tessuto umano.

Nuclide	Abbondanza dell'isotopo (%)	Tempo di semivita	Tipo di radiazione	Energia (MeV)	Attività specifica (mBq g <sup>-1</sup> )
$^{40}\text{K}$	0,012	$1,26 \cdot 10^9$ anni	beta gamma	1,33 1,46	32000
$^{87}\text{Rb}$	27,9	$4,8 \cdot 10^{10}$ anni	beta	0,28	$8,9 \cdot 10^3$
$^{115}\text{In}$	95,8	$5 \cdot 10^{14}$ anni	beta	0,48	184
$^{138}\text{La}$	0,089	$1,12 \cdot 10^{11}$ anni	beta gamma gamma	0,21 0,81 1,43	770
$^{144}\text{Nd}$	23,9	$2,4 \cdot 10^{15}$ anni	alfa	1,83	9,2
$^{147}\text{Sm}$	15,1	$3,8 \cdot 10^{10}$ anni	alfa	2,23	$13 \cdot 10^4$
$^{176}\text{Lu}$	2,6	$3,8 \cdot 10^{10}$ anni	beta gamma gamma gamma	0,43 0,089 0,203 0,306	$9 \cdot 10^4$
$^{187}\text{Re}$	62,9	$4,3 \cdot 10^{10}$ anni	beta	0,003	$10^4$
$^{190}\text{Pt}$	0,013	$6,9 \cdot 10^{11}$ anni	alfa	3,18	13

A questi occorre aggiungere, ultimi ma forse i più importanti, i radionuclidi primordiali appartenenti alle tre serie naturali di  $^{238}\text{U}$ , di  $^{235}\text{U}$  e di  $^{232}\text{Th}$ .

#### 1.4.2. IL CONTRIBUTO ALL'ESPOSIZIONE DELLE VARIE FONTI NATURALI

Verrà qui esaminato in maggior dettaglio l'esposizione a sorgenti naturali di radiazioni in quanto queste radiazioni sono di gran lunga la principale causa di esposizione dell'uomo, si evidenzia inoltre che l'attività di tesi si è svolta su un sito contaminato da radiazioni emesse da radionuclidi di origine naturale ma non appartenenti al fondo naturale locale.

Stime recenti (2000) dello UNSCEAR (United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation), affermano che la dose efficace, cioè l'irradiazione al corpo intero, ricevuta per esposizione al fondo naturale di radiazioni è pari a circa  $2,4 \text{ mSv a}^{-1}$  (tab. 3), di cui la parte più rilevante è dovuta al gas radon discendente della catena del  $^{238}\text{U}$ . La variabilità della dose ( $1 \div 10 \text{ mSv a}^{-1}$ ) è dovuta essenzialmente all'altitudine, alla latitudine e alla natura del suolo.

Tabella 3- Dose efficace annuale media individuale ( $mSv a^{-1}$ ) da varie sorgenti di radioesposizione naturale (UNSCEAR 2000 REPORT).

Sorgente	Esposizione esterna	Esposizione interna	Totale
<b>Raggi cosmici</b>	360	--	360
<b>Radionuclidi indotti da raggi cosmici</b>	--	15	15
<b>Serie dell'uranio-238</b>	100	1240	1340
<b>Serie del torio-232</b>	160	180	340
<b>Potassio-40</b>	150	180	330
<b>Rubidio-87</b>	--	6	6
<b>Totale (arrotondato)</b>	<b>800</b>	<b>1600</b>	<b>2400</b>

nel medesimo rapporto si trova anche una stima dell'esposizione ad altre fonti di radiazione (tab.4):

Tabella 4- Esposizione ad altre fonti di radiazione. Valori espressi in  $mSv a^{-1}$ .

Sorgente	Esposizione individuale mondiale media	Range o andamento temporale
<b>Naturale</b>	2,4	Tipicamente da 1 a 10
<b>Medicina diagnostica</b>	0,4	Da 0,04 a 1,0
<b>Esplosioni nell'atmosfera</b>	0,005	Massimo nel 1963 a 0,15 in decremento
<b>Incidente di Chernobyl</b>	0,002	Massimo nel 1986 a 0,04 Più alto in vicinanza della centrale
<b>Produzione di energia</b>	0,0002	In crescita per l'aumento degli impianti ma in decremento con il miglioramento degli stessi

Si specifica che la dose annua media individuale per l'Italia si attesta su valori più elevati rispetto alla media mondiale, circa  $3,4 \text{ mSv a}^{-1}$ .

### 1.4.3. LA RADIAZIONE COSMICA

Un contributo fondamentale alla radiazione naturale di fondo deriva dai raggi cosmici, che raggiungono la superficie terrestre con un'intensità dipendente dalla latitudine e dall'altitudine, e comprendono due componenti distinte: la radiazione primaria e quella secondaria.

I raggi cosmici primari sono costituiti prevalentemente da particelle di carica positiva, in gran parte protoni e positroni (elettroni con carica positiva) emesse dai corpi stellari. Giungendo in prossimità della Terra le particelle risentono dell'azione deviante del campo magnetico terrestre. Le particelle dotate di energia superiore a qualche GeV contribuiscono al fondo di radiazioni al livello del suolo, mentre quelle con energia minore sono imprigionate dal campo magnetico terrestre in zone situate a qualche migliaio di chilometri dalla superficie terrestre formando le cosiddette *cinture (o fasce) di Van Allen*.

I raggi cosmici secondari sono generati dall'interazione dei raggi cosmici primari con l'atmosfera terrestre. Quando le particelle impattano negli atomi presenti nell'atmosfera, vengono emesse radiazioni secondarie (mesoni, elettroni, fotoni, protoni e neutroni). Le nuove particelle prima di giungere sulla superficie della Terra possono decadere, oppure creare a loro volta altre radiazioni secondarie; da un singolo raggio primario può così risultare uno sciame di milioni di particelle secondarie.

I raggi cosmici primari vengono quasi totalmente assorbiti negli strati più alti dell'atmosfera, e già a circa 20 km dal livello del mare i raggi cosmici sono quasi interamente di natura secondaria.

Sebbene l'intensità della radiazione primaria decresca, entrando nell'atmosfera, la dose generata dai raggi cosmici aumenta dall'estremo limite dell'atmosfera, fino alla quota di circa 20 km a causa della crescita della componente secondaria. Sotto i 20 km le particelle secondarie subiscono una progressiva attenuazione, e la dose decresce (tab.5).

*Tabella 5- Esposizione media annua ai raggi cosmici in alcune città poste a differenti altitudini.*

Località,		Popolazione (milioni)	Altitudine (m)	Dose efficace annua (mSv/anno)		
				Ionizzante	Neutroni,	Totale;
Città in altitudine	La Paz, Bolivia	1,0	3.900	1,120	0,900	2,020
	Lhasa, Cina	0,3	3,600	0,970	0,740	1,710
	Quito, Ecuador	11,0	2.840	0,690	0,440	1,130
	Mexico City, Messico	17,3	2.240	0,530	0,290	0,820
	Nairobi, Kenia	,1,2	1.660	0,410	0,170	0,580
	Denver, USA	1,6	1.610	0,400	0,170	0,570
	Teheran, Iran	7,5	1.180	0,330	0,110	0,440
Livello del mare				0,240	0,030	0,270
Media mondiale				0,300	0,080	0,380

#### 1.4.4. LA RADIAZIONE TERRESTRE

Un diverso contributo alla radiazione naturale di fondo deriva dai radioisotopi naturali presenti, a diversa concentrazione, nelle acque, nelle rocce e nei terreni. Gran parte di questi radioisotopi si originano gli uni dagli altri nel corso del processo di decadimento e vengono perciò raggruppati in "famiglie", o "serie" ciascuna originata da un radioisotopo "capostipite" e composta da tutti i radioisotopi che si generano nel decadimento del capostipite.

La maggior parte dei radioisotopi naturali può essere in tal modo raggruppata in tre serie:

- ❖ serie dell'uranio, avente come capostipite l'uranio-238;
- ❖ serie dell'attinio, avente come capostipite l'uranio-235;
- ❖ serie del torio, avente come capostipite il torio-232.



Serie dell'U-238

Nuclide	Tempo di semivita	Tipo di radiazione	Energia( MeV)	Resi (%)
<sup>238</sup> U	4,5 10 <sup>9</sup> anni	alfa	4,20	75
		gamma	0,048	23
<sup>234</sup> Th	24 giorni	beta	0,192	65
		gamma	0,063	3,9
		gamma	0,092	5,0
<sup>234m</sup> Pa	1,2 minuti	beta	2,29	98
		gamma (IT)	0,074	0,13
		gamma	1,001	0,59
<sup>234</sup> U	2,5 10 <sup>5</sup> anni	alfa	4,77	72
		alfa	4,72	28
		gamma	0,053	0,12
<sup>230</sup> Th	8,0 10 <sup>4</sup> anni	alfa	4,68	76
		alfa	4,61	24
		gamma	0,069	0,4
		gamma	0,253	0,02
<sup>226</sup> Ra	1622 anni	alfa	4,78	94,3
		gamma	0,186	4
		gamma	0,260	0,007
<sup>222</sup> Rn	3,8 giorni	alfa	5,48	100
		gamma	0,510	0,07
<sup>218</sup> Po	3 minuti	alfa	6,0	> 99
<sup>214</sup> Pb	26,8 minuti	beta	0,72	100
		gamma	0,053	1,6
		gamma	0,242	7
		gamma	0,295	19
		gamma	0,352	36
<sup>218</sup> At	2 secondi	alfa	6,70	94
		beta	3,26	19
<sup>214</sup> Bi	19,7 minuti	beta	1,51	40
		beta	1,00	23
		alfa	5,45	0,011
		gamma	0,609	46,1
		gamma	1,120	15
		gamma	1,238	6
		gamma	1,238	6
<sup>214</sup> Po	1,64 10 <sup>-4</sup> secondi	alfa	7,68	100
		gamma	0,799	0,014
<sup>210</sup> Tl	1,3 minuti	beta	1,9	56
		gamma	0,296	80
		gamma	0,795	100
		gamma	1,31	21
<sup>210</sup> Pb	22 anni	beta	0,015	81
		gamma	0,0465	4
<sup>210</sup> Bi	5,0 giorni	beta	1,17	> 99
		alfa	5,0	5 10 <sup>-5</sup>

Serie dell'U-235

Nuclide	Tempo di semivita	Tipo di radiazione	Energia( MeV)	Resi (%)
<sup>235</sup> U	7,1 10 <sup>8</sup> anni	alfa	4,4	57
		alfa	4,37	18
		gamma	0,110	2,5
		gamma	0,144	11
		gamma	0,163	5
		gamma	0,185	54
<sup>231</sup> Th	25,52 ore	beta	0,302	52
		beta	0,138	22
		gamma	0,026	2
		gamma	0,085	10
		gamma	0,085	10
<sup>231</sup> Pa	3,28 10 <sup>4</sup> anni	alfa	5,00	24
		alfa	4,94	22
		gamma	5,02	23
		gamma	0,027	7
		gamma	0,284	2
<sup>227</sup> Ac	21,8 anni	beta	0,046	99
		alfa	4,95	1,2
		gamma	0,070	0,08
<sup>227</sup> Th	18,7 anni	alfa	6,04	23
		alfa	5,98	24
		alfa	5,76	21
		gamma	0,050	8
		gamma	0,236	11
		gamma	0,256	7
<sup>223</sup> Fr	22 minuti	beta	1,15	> 99
		gamma	0,050	40
		gamma	0,080	13
<sup>223</sup> Ra	11,4 giorni	alfa	5,71	54
		alfa	5,61	26
		gamma	0,270	14
		gamma	0,338	3
<sup>219</sup> Rn	4 secondi	alfa	6,80	81
		alfa	6,55	11
		gamma	0,272	10
		gamma	0,401	6
<sup>215</sup> Po	2 10 <sup>-6</sup> secondi	alfa	7,38	> 99
		beta	-	2,3 10 <sup>-4</sup>
<sup>215</sup> Pb	36,1 minuti	beta	1,36	92
		beta	0,53	6
		gamma	0,405	3,4
		gamma	0,427	1,8
		gamma	0,832	3,4
<sup>215</sup> At	10 <sup>-4</sup> secondi	alfa	8,0	100
<sup>215</sup> Bi	2,15 minuti	Alfa	6,62	84
		alfa	6,28	16
		gamma	0,35	14
<sup>207</sup> Tl	4,77 minuti	beta	1,44	100
		gamma	0,898	0,16

Serie del Th-232

Nuclide	Tempo di semivita	Tipo di radiazione	Energia (MeV)	Rosa (%)
<sup>232</sup> Th	1,4 10 <sup>10</sup> anni	alfa	4,01	76
		alfa	3,95	24
		gamma	0,059	24
<sup>228</sup> Ra	5,8 anni	beta	0,055	100
<sup>228</sup> Ac	6,13 ore	beta	2,18	10
		beta	1,85	9,6
		beta	1,11	53,0
		beta	0,46	13
		gamma	0,058	4,9
		gamma	0,129	5
<sup>228</sup> Th	1,9 anni	gamma	0,911	27
		alfa	5,42	94
		alfa	5,34	6
<sup>224</sup> Ra	3,66 giorni	gamma	0,083	3,7
		alfa	5,68	94,3
		alfa	5,45	4
<sup>220</sup> Rn	56 secondi	gamma	0,241	0,007
		alfa	6,28	100
<sup>212</sup> Po	10,6 ore	gamma	0,550	0,09
		beta	0,33	88
		beta	0,57	12
		gamma	0,238	47
<sup>212</sup> Pb	60,6 minuti	gamma	0,300	3,2
		Beta	2,25	64
		alfa	6,086	9,8
		alfa	6,047	25,1
		gamma	1,81	1
		gamma	1,62	2
		gamma	0,785	2
		gamma	0,727	7
<sup>212</sup> Po	3 10 <sup>-7</sup> secondi	gamma	0,040	2
		gamma	0,288	0,5
<sup>208</sup> Tl	3,1 minuti	alfa	10,55	< 1
		alfa	8,785	99
		beta	1,80	100
<sup>208</sup> Pb	stabile	gamma	2,614	100
		gamma	0,860	12
		gamma	0,583	86
		gamma	0,511	23

## 1.5. ESPOSIZIONE UMANA DA RADIAZIONI NATURALI

### 1.5.1. LE DOSI DA ESPOSIZIONE ESTERNA

L'esposizione esterna (con riferimento al corpo umano) è dovuta principalmente ai raggi gamma emessi da radioisotopi naturali presenti nel suolo e nei materiali da costruzione. Essa assume valori diversi all'aperto (*outdoor*) e all'interno degli edifici (*indoor*). Il rateo di dose assorbita (in aria) *outdoor*, pesato sulla popolazione mondiale, è valutato in 57 nGy h<sup>-1</sup>, (inferiore la valore medio italiano pari a 74 nGy h<sup>-1</sup>, UNSCEAR 2000). In alcune zone del mondo si hanno valori anche molto più alti, come nei delta del Nilo (20÷400 nGy h<sup>-1</sup>) e del Gange (260÷440 nGy h<sup>-1</sup>).

In un'area ricca di carbonati di torio nei pressi di Mombasa (Kenia) si sono rilevati ratei di dose fino a 12.000 nGy h<sup>-1</sup>; a Ramsar (Iran) si arriva fino a 30.000 nGy h<sup>-1</sup>,

ed in prossimità di aree ricche di rocce uranifere in Svezia si raggiungono i 100.000 nGy h<sup>-1</sup>.

Il rateo di dose (in aria) *indoor*, sempre pesato sulla popolazione mondiale, si aggira intorno a 80 nGy h<sup>-1</sup>. Anche per questo aspetto la variabilità tra i diversi paesi e le diverse località dello stesso paese è assai elevata. Per quanto riguarda l'Italia, nell'*Indagine nazionale sulla radioattività naturale nelle abitazioni* condotta da ISS e ANPA (ora ISPRA) si è determinato il rateo di dose *indoor* per radiazione gamma di origine terrestre (suolo e materiali edili); la media italiana risulta pari a 105 nGy h<sup>-1</sup>. Utilizzando il coefficiente di conversione 0,7 Sv Gy<sup>-1</sup> per convertire la dose assorbita in aria in dose efficace ed assumendo un fattore di occupazione *indoor* pari a 0,8, è possibile combinare le esposizioni *outdoor* (57 nGy h<sup>-1</sup>) e *indoor* (105 nGy h<sup>-1</sup>) per stimare in circa 0,58 mSv a<sup>-1</sup> la dose efficace media in Italia dovuta ad irradiazione esterna da radioisotopi primordiali.

Questo valore può essere confrontato con il valor medio mondiale di 0,41 mSv a<sup>-1</sup> indicato nei rapporti UNSCEAR.

Per neonati e bambini ambedue i valori indicati vanno maggiorati del 30% e del 10% rispettivamente.

Si è già accennato alla grande variabilità delle dosi esterne causate da radioattività naturale. A livello nazionale si valutano margini di variabilità, compresi fra la metà e il doppio del valore medio sopra indicato. Esistono zone del pianeta, come visto sopra, in cui si hanno dosi maggiori anche di più di un ordine di grandezza.

### 1.5.2. LE DOSI DA ESPOSIZIONE INTERNA

La radioattività di origine terrestre determina oltre all'esposizione esterna anche una dose interna (rispetto al corpo umano), derivante dall'ingestione, dall'inalazione e successiva metabolizzazione e traslocazione dei radioisotopi incorporati.

I terreni agricoli, ad esempio, contengono mediamente circa 300 kBq m<sup>-3</sup> di <sup>40</sup>K, un radionuclide che emette radiazioni β e γ e viene metabolizzato dalle piante utilizzate per l'alimentazione animale e umana, e che ritroviamo perciò nei cibi di origine vegetale e animale in concentrazioni variabili fra i 50 ed i 150 Bq kg<sup>-1</sup>.

Sulla base dei dati ICRP *Publication 30*, nel corpo umano (massa media 70 kg) sono presenti complessivamente circa 4.400 Bq di <sup>40</sup>K, 1,1 Bq di uranio, 1,1 Bq di radio, 37 Bq di polonio, oltre ai radionuclidi cosmogenici di cui si è già parlato: 3.700 Bq di <sup>14</sup>C e 23 Bq di <sup>3</sup>H (trizio). La dose efficace annua dovuta al <sup>40</sup>K (in massima parte per

le radiazioni beta) vale 0,165 mSv per gli adulti e 0,185 mSv per i bambini ed è sostanzialmente maggiore di quella derivanti dai radionuclidi cosmogenici.

Radioisotopi delle serie dell'uranio e del torio, distribuiti in modo meno uniforme del  $^{40}\text{K}$  e dei radionuclidi cosmogenici, vengono anch'essi introdotti nell'organismo perché presenti nei cibi, nell'acqua e nell'aria.

Nel caso dell'ingestione i radioisotopi più significativi sono il  $^{210}\text{Pb}$  ed il  $^{210}\text{Po}$ . Per l'inalazione (escludendo il radon ed i suoi figli a vita breve) il radioisotopo di prevalente interesse radioprotezionistico è il  $^{210}\text{Pb}$ . I radioisotopi della serie dell'uranio e del torio danno in media dosi efficaci annue pari a  $0,062 \text{ mSv a}^{-1}$ , sempre non considerando il contributo del radon.

Complessivamente la dose efficace media annua per introduzione di radioisotopi primordiali via aria, cibo e acqua è stimata in  $0,23 \text{ mSv}$ , a livello mondiale di cui  $0,17 \text{ mSv}$  derivano dal  $^{40}\text{K}$  e  $0,06 \text{ mSv}$  da radioisotopi delle serie dell'uranio e del torio. Questi valori possono essere considerati rappresentativi anche della situazione italiana. Il contributo del radon, non compreso nel valore indicato, è trattato nel paragrafo seguente.

La notevole variabilità delle concentrazioni di attività nei cibi può portare al superamento dei valori medi, anche di ordini di grandezza.

Ad esempio si riscontrano elevati livelli di  $^{210}\text{Po}$  in *yerba maté*, una pianta largamente utilizzata nell'America Latina per produrre una bevanda stimolante.

Per importanza radiologica, comunque, il maggior incremento rispetto ai livelli medi si riscontra nelle regioni artiche e sub-artiche, dove il  $^{210}\text{Pb}$  e il  $^{210}\text{Po}$  si accumulano nei licheni, di cui si nutrono renne e caribù, e conseguentemente nella loro carne che costituisce una parte importante nella dieta degli abitanti di quelle regioni.

Situazioni locali importanti possono verificarsi, come vedremo, per il consumo di alimenti che presentano fattori di bioaccumulo particolarmente elevati.

### 1.5.3. DOSI DA ESPOSIZIONE AL RADON

Nel decadimento dei radioisotopi delle tre famiglie naturali già ricordate (uranio, torio ed attinio) viene liberato un elemento radioattivo gassoso, si tratta del radon ed in particolare dei radioisotopi  $^{219}\text{Rn}$ ,  $^{209}\text{Rn}$ ,  $^{222}\text{Rn}$ , che diffondono mescolandosi con l'aria e possono dare luogo a pericolosi fenomeni di accumulo in ambienti chiusi. Di preminente importanza è il  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2}=3,823$  giorni). Meno rilevante è invece l'emanazione di  $^{220}\text{Rn}$  che, in virtù del suo tempo di dimezzamento molto più breve

( $T_{1/2}=55$  s), decade nei suoi discendenti senza diffondere (in pratica) nell'atmosfera. Trascurabile è l'emanazione di  $^{219}\text{Rn}$ , sia per il brevissimo tempo di dimezzamento ( $T=4,0$  s) sia per la scarsa abbondanza del capostipite della famiglia cui appartiene, il  $^{235}\text{U}$ , presente nell'uranio naturale nella misura dello 0,725%.

Questi gas radioattivi, unitamente ai loro figli a vita breve possono essere inalati, cioè introdotti nell'organismo attraverso la respirazione, e sono responsabili in Italia di una dose efficace media di circa  $2 \text{ mSv a}^{-1}$ , con variazioni molto sensibili a seconda delle caratteristiche geologiche della località considerata, della tipologia dei fabbricati e dei materiali impiegati nella costruzione. Ad esempio sono state valutate dosi medie di  $0,3 \text{ mSv a}^{-1}$  nelle abitazioni di Torino,  $1 \text{ mSv a}^{-1}$  a Milano,  $1,5 \text{ mSv a}^{-1}$  a Roma e  $2,5 \text{ mSv a}^{-1}$  a Viterbo. I risultati ottenuti nella campagna nazionale di misura della concentrazione di radon *indoor* (*Indagine nazionale sulla radioattività naturale nelle abitazioni*) condotta da ISS e ANPA evidenziano una concentrazione media annuale di radon di  $77 \text{ Bq m}^{-3}$ , che può essere assunta come rappresentativa della concentrazione di radon nelle abitazioni e negli altri luoghi chiusi. Per l'esterno si può assumere come indicativo il valore di  $6 \div 10 \text{ Bq m}^{-3}$  fornito dalla ICRP.

Le valutazioni UNSCEAR quantificano rispettivamente in  $1,2 \text{ mSv a}^{-1}$  e  $0,07 \text{ mSv a}^{-1}$  i valori medi mondiali della dose efficace dovuta al  $^{222}\text{Rn}$  e al  $^{220}\text{Rn}$ .

## 2. MATERIALI “NATURALMENTE” RADIOATTIVI

### 2.1.1 NORM

Con NORM, acronimo di Naturally Occurring Radioactive Materials, si indicano materiali che contengono radionuclidi naturali in concentrazioni superiori alla media della crosta terrestre.

Nelle lavorazioni industriali dei NORM si possono originare prodotti o residui, chiamati TENORM (=Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials), che sono caratterizzati da un aumento della concentrazione dei radionuclidi presenti a seguito dei processi tecnologici cui sono sottoposti i materiali NORM utilizzati.

Le fonti di pressione ambientale relative ai NORM sono dunque le attività che implicano l'impiego, lo stoccaggio oppure la produzione di materiali e/o di loro

residui che possono provocare un aumento del rischio radiologico per l'ambiente e di esposizione sia per i lavoratori, sia per la popolazione (Trinci et Marella, 2005).

Questi residui sono caratterizzati da concentrazioni di radionuclidi naturali ampiamente variabili in funzione dei materiali di origine e/o dei processi di lavorazione. L'entità del rischio che ne deriva è dovuto sia alla concentrazione dei radionuclidi interessati, sia alle caratteristiche chimico-fisiche degli stessi (lisciviabilità, mobilità nell'ambiente e biodisponibilità), sia infine all'entità delle masse prodotte.

La radioattività dei NORM è dovuta essenzialmente agli isotopi naturali del torio e dell'uranio e ai prodotti del loro decadimento radioattivo.

Le modalità e i criteri operativi per la gestione di siti contaminati da NORM e TENORM risultano a volte problematici perché dipendono anche dalla varietà di situazioni che si possono presentare in un determinato sito. Un primo elemento di complessità gestionale risiede nell'assunzione stessa di una decisione in merito alla messa in atto, o meno, di interventi di bonifica e/o di confinamento. Giocano un ruolo importante molteplici variabili che coinvolgono aspetti, sia tecnico-economici, sia di gestione dell'emergenza nei confronti della popolazione, sia comunque di carattere radioprotezionistico che impongono la definizione dei criteri di accettabilità del rischio radiologico. Il bilancio tra il beneficio ottenibile dal decremento del rischio sanitario ed i costi ad esso connessi, è guidato dal principio ALARA (As Low As Reasonably Achievable) in cui si prevede che l'esposizione di un individuo e della popolazione deve essere mantenuta al livello più basso ragionevolmente ottenibile, tenuto conto dei fattori economico-sociali. Si sottolinea anche l'importanza di considerare sempre il livello preesistente di radioattività naturale (fondo naturale di radiazioni) e dell'esposizione umana ad esso associata.

Bisogna inoltre tener conto, nel trattamento di questi materiali, che spesso la contaminazione radioattiva si trova associata anche ad inquinanti convenzionali; si genera così la necessità di sviluppare approcci d'intervento integrati, ovvero atti a risolvere congiuntamente problematiche di inquinamento sia convenzionale che radioattivo. Pertanto la valutazione del rischio deve tener conto anche dell'eventuale esposizione ad agenti chimici non radioattivi che spesso aumentano la difficoltà di inquadramento della problematica dal punto di vista normativo.

Nei diversi paesi si adottano differenti approcci alla gestione del rischio, in particolar modo del rischio radiologico, tuttavia la tendenza generale è quella di recepire con

normative nazionali le raccomandazioni internazionali (ICRP, IAEA) e le direttive europee (Euratom).

Le attività lavorative che utilizzano o producono materiali e/o loro residui che provocano un aumento del rischio radiologico sono elencate nel D.Lgs 241/2000 (con recepimento della direttiva europea 96/29/Euratom) e comprendono:

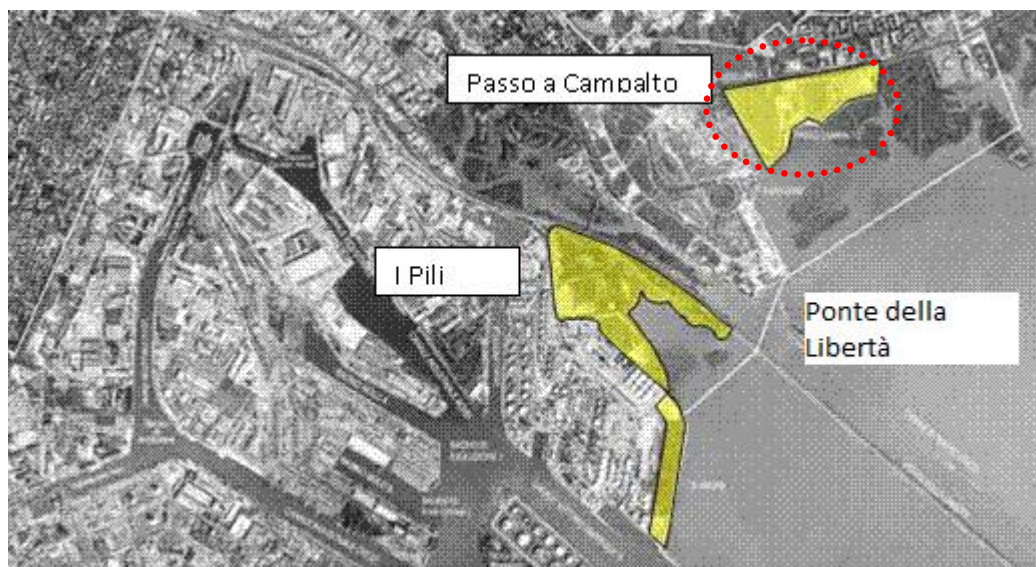
- industria che utilizza minerali fosfatici e loro depositi per il commercio all'ingrosso dei fertilizzanti;
- lavorazione di minerali nella estrazione di stagno, ferro-niobio da pirocloro e alluminio da bauxite;
- lavorazione di sabbie zirconifere e produzione di materiali refrattari;
- lavorazione di terre rare;
- lavorazione ed impiego di composti contenenti torio (elettrodi per saldatura, produzione di lenti, reticelle per lampade a gas);
- produzione di pigmento al biossido di titanio;
- estrazione e raffinazione di petrolio ed estrazione di gas, per quanto riguarda la presenza e la rimozione di fanghi e incrostazioni in tubazioni, contenitori e filtri.

## 2.2.I FOSFOGESSI: UN PROBLEMA AMBIENTALE

L'industria dei fosfati di Porto Marghera, iniziata nel primo dopoguerra, ha prodotto circa 0,5 milioni di tonnellate all'anno di fosfogessi. Nel 1963 venne autorizzato lo scarico "dei materiali gessosi" (così definiti) in un'area ben precisa del Nord Adriatico (nell'intorno delle coordinate geografiche 45°12'00"N e 12°50'00"E), ed in tempi diversi anche nelle aree barenali dei Pili e di Passo a Campalto (*l'area oggetto di questo lavoro di tesi, vedi fig.1*).

In quegli anni la scarsa conoscenza delle problematiche legate ai fosfogessi (classificati come TENORM da USEPA 2002), la mancanza di normativa che desse precise indicazioni sulla loro gestione, ha fatto in modo che questi materiali venissero depositati in modo indiscriminato senza considerare, con la dovuta attenzione, le conseguenze che ne sarebbero poi derivate (Degetto et al., 2000).

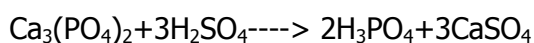
Figura 1- Aree dove sono stati depositati i fosfogessi (da L.Montobbio, Consorzio Venezia Nuova).



Per meglio capire con quale modalità gestire i fosfogessi è bene comprendere quali siano gli aspetti importanti che devono essere valutati, e per far questo è necessario conoscerne l'origine.

I fosfogessi si formano per precipitazione durante il processo di attacco ad umido delle fosforiti (da cui il nome) con acido solforico per ottenere acido fosforico e successivamente tutta una serie di fosfati usati in agricoltura.

La reazione chimica di base del processo è la seguente:



Le fosforiti trattate a Porto Marghera sono rocce di origine sedimentaria caratterizzate da radioattività naturale dovuta alla presenza di radionuclidi appartenenti alle serie dell'uranio e del torio. Proprio per la loro natura sedimentaria la catena del  $^{232}\text{Th}$  è presente in concentrazione molto minore rispetto di quella del  $^{238}\text{U}$  (Rutherford et al., 1994).

Durante il processo di produzione dell'acido fosforico, l'equilibrio radioattivo esistente tra i vari componenti di queste famiglie radioattive viene distrutto e i diversi radionuclidi si distribuiscono in base alle loro proprietà chimico-fisiche (Roessler et al., 1979a; Lardinoye et al., 1982). Per quanto riguarda uranio e torio essi formano composti solubili con gli ioni  $(\text{PO}_4)^{3-}$  mentre il radio, il cui solfato è molto poco solubile, si associa al solfato di calcio (fosfogesso) che si



separa per precipitazione sottraendosi all'equilibrio (anche altri solfati poco solubili seguono la stessa sorte e sono coprecipitati con il solfato di calcio). In considerazione di quanto detto, dal punto di vista radiologico, le problematiche maggiori sono legate al radionuclide  $^{226}\text{Ra}$  che nel suo decadimento dà origine a  $^{222}\text{Rn}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$ .

In aggiunta, durante il processo di precipitazione del  $\text{CaSO}_4$  rimangono "intrappolate" entro gli aggregati cristallini del gesso una serie di impurità che comprendono anche soluzioni acide contenenti gli ioni  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{F}^-$  (Rutherford et al., 1994) che, associati al problema della radioattività, ne rendono ancora più difficile la gestione.

Le caratteristiche dei fosfogessi variano naturalmente in relazione alla materia prima utilizzata durante il processo produttivo e soprattutto da questa molto dipende la concentrazione di radionuclidi che poi si riscontrano nei residui. Nella tabella 6 sono riportate alcuni luoghi di provenienza delle fosforiti impiegate a Porto Marghera con relative concentrazioni di attività dei radioisotopi presenti; nella tabella 7 è invece mostrata una composizione chimica tipica dei fosfogessi prodotti a Marghera.

*Tabella 6- Concentrazione di attività degli isotopi presenti in fosforiti di diversa provenienza (Comunicazioni personali prof. Degetto S.).*

DATI SPERIMENTALI	U ppm	$^{238}\text{U}$ Bq/Kg	$^{214}\text{Pb}$ ( $^{214}\text{Bi}$ ) Bq/Kg	$^{210}\text{Pb}$ Bq/Kg	$^{226}\text{Ra}$ Bq/Kg
USA (Florida), pebble	58.3±1.4	725±19	773±41	640±41	770±67
Marocco	123±3.2	1532±41	1661±81	1561±89	1798±122
Togo	103±1.0	1280±37	1402±74	1177±78	1225±122
Negev	48.5±3.5	1795±44	2124±81	1680±93	2324±144

Tabella 7- Caratteristiche delle torbide prodotte a Maghera nel processo di attacco ad umido delle fosforiti e composizione media del fosfogesso e del liquido di trasporto (Comunicazioni personali prof. Degetto S.).

SOLIDO *		LIQUIDO	
(mg/kg)		(mg/l)	
F	7000	F	22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2000	Fe	0,5
Zn	7	Al	0,3
Cr	7	Zn	0,05
Pb	8	Cr	0,03
Hg	0,2	Pb	0,03
As	1	Hg	0,002
Ba	110	As	0,02
Cd	2	Ba	0,4
Cu	7	Cd	0,01
Ni	6	Cu	0,01
V	10	Ni	0,1
Be	0,5	V	0,15
SiO <sub>2</sub>		Be	0,005
N <sub>org</sub>		COD	75
P	6800	BOD <sub>5</sub>	3
		N <sub>inorg</sub>	30
		P	2

CARATTERISTICHE DELLA TORBIDA	
pH	7,3
p (g/ml)	1,3
Solidi (g/l)	480
Ntot (mg/l)	45

Un deposito di fosfogessi, può comportare, quindi, diverse problematiche:

1. inquinamento delle falde, dovuta sia ai radionuclidi sia ad altri elementi tossici;
2. esalazione di gas radon;
3. inalazione di polveri radioattive per risospensione del materiale secco;
4. esposizione diretta di radiazioni gamma.

Inoltre sono da valutare anche la lisciviazione del deposito dovuta al dilavamento meteorico (run-off) e l'erosione dello stesso ad opera delle acque di marea con dispersione del materiale nell'ambiente lagunare circostante.

Tenendo conto di questi fattori di rischio per la salute umana e per l'ambiente è necessario trovare per questi rifiuti un'adeguata risposta gestionale, che consenta di ridurre al minimo l'impatto ambientale che potrebbe derivarne.

In considerazione dell'ingente volume prodotto a livello mondiale, l'attenzione dei ricercatori si è rivolta anche al loro possibile riutilizzo in agricoltura o in processi industriali come materia prima seconda.

In letteratura sono riportati diversi esempi del possibile riutilizzo dei fosfogessi, proposti in alcuni casi come ammendanti per migliorare la qualità di terreni, non dimenticando tuttavia l'importanza di un serio controllo radiochimico di questi

materiali (Tayibi et al., 2009). Infatti l'uso dei fosfogessi nei terreni coltivati può comportare la possibilità di una contaminazione dei raccolti (Abril J.M. et al., 2008; Lindeken, 1980; Papastefanou C. et al., 2006).

Nel settore edilizio l'uso dei fosfogessi è stato proposto come materiale di riempimento nella realizzazione di sottofondi stradali, per la produzione di cartongesso, ed in altre applicazioni (Değirmenci et al., 2007; Değirmenci, 2007; Reijnders, 2007; Kuryatnyk et al., 2008; Büyükkoċ et al., 1995). Uno studio compiuto da Kacimi et al. (2006) ha riportato come l'aggiunta di una certa quantità di fosfogesso (10%) alla miscela di cemento grezzo consenta una diminuzione della temperatura di cottura, 1200°C invece che 1470°C, e di conseguenza migliori l'economia del processo di produzione del clinker. Inoltre l'analisi strutturale morfologica del clinker prodotto mostra come il fosfogesso aiuti a mantenere la struttura cristallina della fase silicatica, normalmente acquisita a più alte temperature, consentendo un miglioramento delle proprietà fisiche e meccaniche del cemento. Alcuni di questi studi non tengono conto tuttavia in modo dettagliato del problema radiologico (Mazzilli et al., 1997) che viene invece attentamente considerato in diverse altre ricerche focalizzate nel tentativo di trovare una valida metodologia per "pulire" i fosfogessi, sia dalle impurità chimiche contenute, come residui d'acido, fluoruri o metalli pesanti, sia per cercare una soluzione alla questione radiologica.

Si parla di calcinazione, per esempio, come metodo per ridurre la contaminazione radioattiva del fosfogesso (Palmer et al. US Patent 4421731, 1983): il processo porta alla formazione di cristalli fosfo-emiidrati che contengono i contaminanti radioattivi, mentre una porzione degli stessi viene convertita per reidratazione (stimolata dall'aggiunta di cristalli puri di gesso) in cristalli sostanzialmente liberi da contaminazione radioattiva. Con un attento controllo dei parametri: tempo, temperatura e pressione, la calcinazione produce particelle fini di fosfoemiidrato che sono facilmente separabili dalle particelle di gesso purificate (Singh et al., 1996). Il volume di materiale da smaltire risulterebbe così notevolmente ridotto e i prodotti ottenuti, alfa-emiidrato o beta-emiidrato, potrebbero essere usati liberamente nelle industrie che producono malta, calcina, intonaci o cementi.

In un altro studio (Rusch et al., 2002) si rivendica la "stabilizzazione" del fosfogesso, mediante la sua utilizzazione nella produzione di cemento di tipo Portland, utilizzato poi in ambiente marino.

Secondo uno studio condotto da Kovler e Somin le componenti radioattive ed i metalli contaminanti possono essere diminuiti notevolmente facendo reagire i fosfogessi con uno speciale reagente (secretato nel brevetto) a temperature comprese tra 140°-350°C (Kovler and Somin, 2004).

Koopman e Witkamp hanno ridotto i livelli di metalli pesanti nel fosfogesso combinando ricristallizzazione ed utilizzo di assorbitori a scambio ionico (Koopman, 2001).

Altri brevetti propongono di trovare una soluzione a questa ingente produzione di rifiuti industriali tramite un semplice mescolamento di fosfogessi con altri materiali: suolo, sabbia, argilla, sassi alternando strati dei diversi materiali e utilizzando macchinari opportuni per un loro adeguato mescolamento, in modo da ottenere degli aggregati con delle proprietà meno impattanti dal punto di vista ambientale (Paris et al., US Patent 6059447, 2000). Il brevetto di Meng et al., WO/2005/118222 (2005), illustra invece un metodo essenzialmente chimico che porta ad ottenere solfato di ammonio a partire dal fosfogesso. La metodica prevede la reazione di fosfogesso con carbonato di ammonio, ottenendo carbonato di calcio e solfato di ammonio, il carbonato di calcio precipita portando con sé la maggior parte delle impurità; la successiva reazione del carbonato con un acido organico (ad es. acido acetico) porta alla formazione di un residuo insolubile contenente i contaminanti e di una soluzione acquosa del sale di calcio (che può essere utilizzato, per esempio, per formare del fosfato di calcio riciclando l'acido organico recuperato).

Nel brevetto US Patent 4388292 (Palmer et al., 1983) il fosfogesso viene disidratato con acido solforico cui viene aggiunto del gesso cristallino usato come germe di cristallizzazione; ciò porta alla formazione di grossi cristalli di solfato di calcio mentre le impurità si concentrano in piccoli cristallini facilmente separabili. Un brevetto più recente di Ellis et al., US Patent 7118718 (2006), propone il trattamento del fosfogesso con una soluzione acida decontaminante che porta in soluzione i radionuclidi, catturati poi utilizzando una resina a scambio ionico.

Altri studi prevedono la possibilità di pre-trattare la materia prima, come ad esempio (Cherdron et al, US Patent 3949047, 1976) eliminando i fluoruri presenti con l'utilizzo di composti di silicio, e separando successivamente il radio per mezzo di composti del bario; la separazione del radio è prevista anche da Larson et al, US Patent 4282192 (1981), che propone di compiere la reazione dell'acido

solforico con il fosfato di calcio in due stadi successivi; la prima frazione di solfato di calcio trascinerebbe la maggior parte del radio, mentre la seconda frazione, che conclude il processo di ottenimento dell'acido fosforico, porterebbe alla precipitazione di un solfato di calcio praticamente non contaminato (vedremo più avanti il possibile ruolo delle impurità presenti nel fosfogesso nella precipitazione del radio presente).

Un diverso modo di smaltimento del fosfogesso viene proposto da Cyrkiewicz et al., WO/1995/028440 (1995), che prevede un suo utilizzo, dopo opportuna purificazione, nella miscela per la produzione di materiali plastiche ad alta resistenza meccanica o nella produzione di materiale da costruzione, vernici o smalti.

Questi sono alcuni dei molteplici studi prodotti sui fosfogessi ma si è ancora lontani da un'adeguata soluzione industriale vista la complessità degli aspetti che devono essere considerati. In attesa di una soluzione per il recupero di un materiale che potrebbe convenientemente sostituire materie prime di pregio, e risolvere alla radice, tutti i problemi di impatto ambientale, è necessaria una buona gestione dei depositi di tali residui. Purtroppo il confinamento controllato rimane ancora oggi la soluzione più diffusamente realizzata, questo comporta un attento studio dei problemi ambientali rappresentati dalle componenti inquinanti, chimiche e radiochimiche, presenti nei fosfogessi, ed un opportuno controllo delle opere realizzate per la messa in sicurezza. L'area di Passo a Campalto ben rappresenta questa situazione: dopo anni di accumulo indiscriminato di fosfogessi in un sito non adeguato, cui era seguita una ordinanza di sequestro dell'area da parte del sindaco di Venezia, il Magistrato alle Acque di Venezia ha incaricato il Consorzio Venezia Nuova (CVN) di realizzare la messa in sicurezza del deposito (Degetto et al., 2000).

### 3.LA DISCARICA DI PASSO A CAMPALTO

#### 3.1.INQUADRAMENTO GENERALE

La discarica del Passo a Campalto si trova nel territorio comunale di Venezia, è sita a nord-est dell'area di San Giuliano, a circa 1 km in linea d'aria dall'imbocco del Ponte della Libertà e a circa 3 km dal centro di Mestre. L'area si sviluppa secondo un

asse principale orientato in direzione NE-SW, ed è limitata a nord dal canale Osellino, a sud e a est dalla Laguna di Venezia, ad ovest dal canale delle Rotte. L'area è compresa entro il contermine lagunare (vedi fig 2).

Su questi terreni, costituenti la barena di Passo a Campalto, in un'area di circa 23 ha, sono stati scaricati per oltre un ventennio, fino agli anni '80 (come già detto precedentemente), materiali di risulta, rifiuti urbani speciali e fosfogessi, senza considerare l'impatto che ne sarebbe potuto derivare nei confronti del sottosuolo e delle acque lagunari.

In relazione alla tipologia dei rifiuti presenti, l'area può essere divisa in due settori distinti:

1. il settore orientale di circa 7 ha, con profonde incisioni erosive verso il margine lagunare, contiene per lo più fosfogessi, il cui spessore medio è all'incirca 3 m, con un volume complessivo di circa 385.000 m<sup>3</sup>;
2. il settore occidentale di circa 15 ha, contiene rifiuti di vario genere: scorie, macerie, terreni di riporto, bidoni, residui di idrocarburi ecc. per un volume complessivo di circa 525.000 m<sup>3</sup>. In questa zona sono stati individuati anche alcuni ammassi più modesti di fosfogessi per lo più sepolti da macerie e da altri rifiuti per un'estensione approssimativamente di 5 ha. In questo settore però maggior rilevanza è data da altri contaminanti come metalli pesanti e inquinanti organici persistenti.

Il settore orientale contenente la quasi totalità dei fosfogessi vede nel radon e nei radionuclidi, generati dal decadimento dello stesso, la componente di maggior importanza per le implicazioni ambientali. Tale settore è stato l'oggetto dello studio e del piano di monitoraggio illustrato ed esposto in questa tesi.

Figura 2- Foto aerea della discarica di Passo a Campalto all'inizio dell'opera di ripristino ambientale (da Montobbio L., Consorzio Venezia Nuova).



### 3.2. CARATTERISTICHE LITOSTRATIGRAFICHE E IDROGEOLOGICHE DELLA DISCARICA

L'indagine stratigrafica e idrogeologica che è stata condotta sull'area di interesse, per mezzo di sondaggi e controlli piezometrici, può essere riassunta come segue:

1. dal piano campagna, da +3 m s.m.m. (su medio mare) fino a 0.00 m s.m.m. era presente terreno di riporto di varia natura tra cui il banco dei fosfogessi ed i rifiuti industriali. In alcuni casi i depositi contigui dei fosfogessi e dei rifiuti industriali sono direttamente sovrapposti all'unità sedimentaria, in altri casi poggiano direttamente sullo strato di caranto esistente;
2. fino a -2 m si estende un'unità sedimentaria tipica delle aree barenali con uno spessore di 1-2 m, molto diversificata che presenta granulometrie medio-fini;
3. lo strato di caranto ha uno spessore variabile da circa 0,50 m ad 1 m e presenta un'estensione discontinua e permeabilità ridotta;

4. più in profondità si rinviene un banco sabbioso con uno spessore variabile da 2 a 10 m. Il tetto è ad una profondità variabile da -1.5 a -2.0 m s.m.m.. Questi terreni presentano le caratteristiche di un acquifero, la cui continuità verticale è interrotta a partire da -3÷-4 m s.m.m. da vari livelli di limo argilloso aventi spessore variabile da 0,5 a 4 m;
5. alla profondità variabile da -5 a -11 m s.m.m. si rinviene uno strato continuo in senso orizzontale di natura argillosa-limosa con spessore variabile da 1.5 a 5 m;
6. un acquifero più profondo è stato individuato con un'estensione da -18 a -22 m s.m.m.. Si tratta un acquifero discontinuo spesso interrotti da livelli di natura limosa e argillosa.

Pertanto l'indagine idrogeologica ha evidenziato la complessità dell'acquifero sottostante la discarica caratterizzato da più livelli di falde presenti nei diversi orizzonti limosi-sabbiosi:

- falda superficiale presente nei terreni di riporto;
- "prima falda", a profondità variabile da -1.5 a -2 m s.m.m., con uno spessore che va dai 2 ai 10 m, costituita da un banco sabbioso tra due livelli impermeabili;
- "seconda falda", si estende da -18 m a -22 m s.m.m., è un acquifero discontinuo spesso interrotto da livelli di natura limosa-argillosa.

Durante le indagini preliminari i rilievi piezometrici hanno permesso di mettere in evidenza per la falda superficiale e la "prima falda" la relazione esistente tra il livello delle stesse e le oscillazioni mareali, a dimostrazione del collegamento esistente tra l'area della discarica e l'ambiente lagunare.

A partire dal 1996 sono cominciate le prime indagini preliminari per meglio rilevare le problematiche della discarica, avviando così una caratterizzazione volta alla progettazione di un intervento di ripristino delle condizioni di sicurezza ambientale per il sito e per la laguna di Venezia.

I problemi evidenziati dall'accumulo di questi materiali, entro il conterminare lagunare ed adiacente ad un complesso residenziale densamente abitato, sono risultati i seguenti:

- inquinamento delle aree circostanti causato dall'erosione del deposito stesso, a seguito delle precipitazioni meteoriche ed ad opera delle acque di marea, con dispersione delle polveri verso la laguna;



- possibile inquinamento delle falde sotterranee per lisciviazione delle masse sovrastanti a seguito dei processi meteorici;
- emissione di gas radioattivi ( $^{222}\text{Rn}$ ), magnificata dall'effetto mareale di "pompaggio" che porta ad interessare tutta la massa dei fosfogessi (e non solo lo strato superficiale);
- possibile rischio di inalazione o ingestione di polveri radioattive a seguito di fenomeni di risospensione in aria di polveri superficiali;
- processi di bioaccumulo delle sostanze radioattive, particolare preoccupazione desta il  $^{210}\text{Po}$  in quanto è tra tutti radionuclidi presenti il più efficace nel realizzare elevati livelli di bio-concentrazione nei molluschi;
- esposizione diretta del pubblico a radiazioni gamma;
- possibile riduzione microbiologica dei solfati, con destabilizzazione chimico-fisica del radio e conseguente possibile incremento della mobilità sia di  $^{226}\text{Ra}$ , sia di  $^{210}\text{Po}$ .

#### 4. INDAGINI PRELIMINARI

Dopo lo studio idrogeologico, sono state programmate una serie di indagini preliminari necessarie per poter procedere alla determinazione dettagliata della radioattività di tutta l'area, non solo al livello superficiale ma per l'intera massa di materiale scaricato, considerando la possibile diffusione nell'ambiente circostante di radionuclidi provenienti dal decadimento  $^{226}\text{Ra}$  con particolare attenzione al  $^{210}\text{Po}$  e al  $^{222}\text{Rn}$ .

Dopo una prima valutazione speditiva del sito contaminato, sono cominciati gli studi per circostanziare in dettaglio l'area. Le indagini hanno previsto le seguenti attività:

- determinazione del contenuto di radionuclidi, nei materiali recuperati in numerosi carotaggi (fino ad interessare lo strato preesistente) in modo da consentire una lettura dettagliata e tridimensionale dell'area d'interesse;
- determinazione della concentrazione di attività media estesa a tutta la massa in esame;
- determinazione della concentrazione di attività dei singoli radionuclidi presenti in numerose sezioni di materiali provenienti dai carotaggi al fine di verificare la possibile migrazione preferenziale di talune componenti;

- determinazione della concentrazione media di radon esalato dalla discarica in varie condizioni meteorologiche ed analisi delle polveri inalabili a seguito di fenomeni di risospensione;
- determinazione dell'intensità media di equivalente di dose dovuta ad irraggiamento a 0,1 m dal suolo.

#### 4.1.DATI DI ATTIVITÀ DEI FOSFOGESSI IN CAMPIONI SUPERFICIALI

Durante le analisi preliminari sono stati raccolti ed analizzati con spettrometria gamma ad alta risoluzione (vedi paragr. 8.2) 15 campioni di fosfogessi strettamente superficiali (susceptibili di risospensione) che hanno fornito valori di  $^{226}\text{Ra}$  molto variabili da  $60 \text{ Bq kg}^{-1}$  a  $5963 \text{ Bq kg}^{-1}$  (tab 8).

I valori più elevati si sono dimostrati peculiari soprattutto dello strato superficiale; questi valori potrebbero essere una conseguenza del frazionamento determinato dal dilavamento meteorico con arricchimento in superficie di particelle di  $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$  altrimenti occluse in aggregati cristallini del più solubile  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (solubilità di  $\text{RaSO}_4 = 2 \cdot 10^{-5} \text{ g dm}^{-3}$ , del  $\text{BaSO}_4 = 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ g dm}^{-3}$  e del  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 3 \text{ g dm}^{-3}$ ).

Sono stati così osservati al microscopio elettronico e analizzati con microsonda a raggi X alcuni di questi campioni di fosfogessi e si è notato un maggior contenuto (qualitativamente parlando) di particelle di bario in campioni che presentavano una più elevata radioattività. Inoltre dalle analisi con EDP-XRF (tab. 9), il contenuto di Ba nei campioni (normalizzato su Ca) ha mostrato una buona relazione lineare con la radioattività dovuta al  $^{226}\text{Ra}$  (fig. 3) ciò rende plausibile un meccanismo di arricchimento dovuto a dissoluzione selettiva della matrice maggiormente solubile data dal  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Si rileva pertanto che i fosfogessi dello strato più superficiale, susceptibili di risospensione, possano incidere in modo specifico ai fini del rischio associato all'inalazione.

Per verificare l'effetto del dilavamento dovuto alle acque meteoriche è stata fatta anche una prova sperimentale che ha effettivamente avvalorato l'ipotesi dell'arricchimento. La prova è consistita nella lisciviazione di un campione di fosfogesso (1 kg con circa 150 L di acqua). La concentrazione di attività iniziale del  $^{226}\text{Ra}$  pari a  $1461 \text{ Bq kg}^{-1}$  è andata regolarmente aumentando nel tempo; a prova ultimata il campione residuo aveva una concentrazione di attività pari a  $2516 \text{ Bq kg}^{-1}$ .

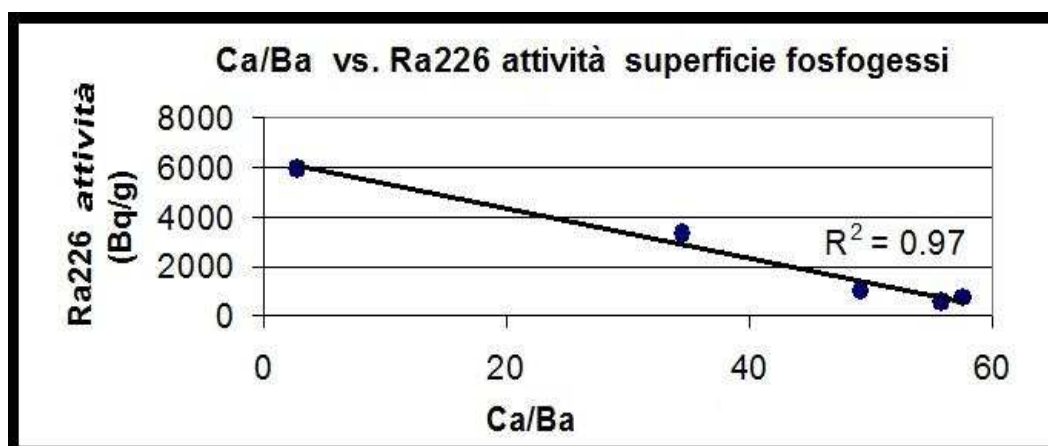
Tabella 8- Analisi radiochimiche di campioni superficiali di fosfogessi provenienti dalla discarica di Passo a Campalto. Tutti i dati sono espressi in Bq kg<sup>-1</sup> (errore statistico < 10%). MDA <sup>137</sup>Cs < 0.1 Bq kg<sup>-1</sup>; MDA <sup>40</sup>K < 1 Bq kg<sup>-1</sup>; MDA <sup>210</sup>Pb < 0.5 Bq kg<sup>-1</sup>; MDA <sup>214</sup>Pb < 0.1 Bq kg<sup>-1</sup>; MDA <sup>226</sup>Ra < 0.5 Bq kg<sup>-1</sup>; MDA <sup>234</sup>Th < 0.4 Bq kg<sup>-1</sup>.

SIGLA	<sup>7</sup> Be	<sup>137</sup> Cs	<sup>210</sup> Pb	<sup>214</sup> Bi	<sup>214</sup> Pb	<sup>226</sup> Ra	<sup>234</sup> Th	<sup>40</sup> K
WP024	n.d.	n.d.	811	623	685	730	n.d.	n.d.
WP025	n.d.	n.d.	781	531	590	773	n.d.	n.d.
WP026	n.d.	n.d.	564	441	504	566	n.d.	n.d.
WP027	n.d.	n.d.	616	376	431	462	n.d.	n.d.
WP028	n.d.	3,4	663	582	645	781	72	n.d.
WP029	n.d.	n.d.	2661	3132	3312	3327	n.d.	n.d.
WP030	63	38	547	428	456	614	n.d.	n.d.
WP031	n.d.	36	1442	1174	1244	2246	497	n.d.
WP032	35	310	509	188	205	311	31	n.d.
WP033	n.d.	430	3421	2941	3294	5963	2778	n.d.
WP034	n.d.	41	260	131	147	205	n.d.	278
WP035	n.d.	50	99	68	84	60	n.d.	367
WP036	631	244	1445	121	154	212	69	141
WP037	n.d.	n.d.	673	621	694	1010	n.d.	n.d.
WP038	n.d.	102	202	69	80	173	46	308

Tabella 9- Analisi EDP-XRF di campioni superficiali si evidenziano in particolar modo Ca, Ba e <sup>226</sup>Ra (errore statistico < 10%).

Ref.	Bq/kg <b>Ra226</b>	Analisi EDXRF di alcuni campioni superficiali (% s.s)									
		Al	Si	P	S	K	Ca	Ba	Mn	Fe	Zn
WP025	<b>773</b>	0.6	8.6	0.9	36.8	0.5	50.1	0.9	0.3	1.1	0.3
WP026	<b>566</b>	0.7	2.5	0.8	40.5	0.6	53.0	1.0	0.4	0.1	0.4
WP028	<b>781</b>	1.7	4.7	2.0	34.6	0.2	54.0	1.1	0.2	1.2	0.4
WP029	<b>3327</b>	2.0	8.7	1.7	16.1	0.3	66.9	1.9	0.4	1.6	0.5
WP033	<b>5963</b>	6.6	26.1	7.4	12.6	1.4	28.0	9.7	0.3	6.5	1.5

Figura 3- Il grafico mostra la correlazione tra il rapporto Ca/Ba e la concentrazione di attività del <sup>226</sup>Ra. Questa correlazione evidenzia la probabile associazione del radio con il bario presente come solfato insolubile entro la massa dei fosfogessi.



#### 4.2. DATI DI ATTIVITÀ DEI FOSFOGESSI NEL “CORPO” DELLA DISCARICA

Dopo l'analisi di campioni superficiali è stato necessario prelevare campioni più profondi, in totale 34 carote (28 campioni prelevati dalle ditte C.O.V.E.C.O. e S.G.S, 6 campioni prelevati da SELC), distribuite in modo omogeneo sulla discarica, in modo da caratterizzare la massa dei fosfogessi e stabilirne l'effettivo volume. Da tutti questi carotaggi sono stati ottenuti i dati di radioattività relativi allo strato di materiali scaricato, allo strato basale preesistente e allo strato immediatamente

inferiore. I valori di concentrazione di attività ottenuti sono risultati compresi nell'intervallo 130-1090 Bq kg<sup>-1</sup> di <sup>226</sup>Ra. Tali valori sono solo apparentemente indicativi di una variabilità, in realtà i fosfogessi non rimescolati con terreno possono considerarsi abbastanza omogenei attorno ad una concentrazione di attività media di circa 600-700 Bq kg<sup>-1</sup>, rispetto ad un valore locale di fondo naturale del suolo per il <sup>226</sup>Ra di 20÷30 Bq kg<sup>-1</sup>. Considerando, dunque, come "fosfogessi" quei materiali aventi una concentrazione di attività superiore ai 100 Bq kg<sup>-1</sup>, è stato stimato che lo strato di fosfogessi uno spessore medio di 3,9 m. Da questo valore, considerata l'estensione dell'area, il volume del materiale in questione è risultato di circa 385.000 m<sup>3</sup>.

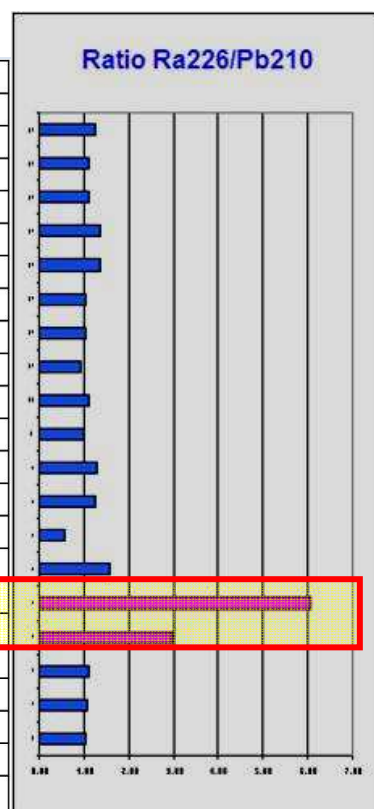
Le differenze trovate tra i valori non sono dovute ad una diversa origine dei fosfogessi ma ad una "diluizione" dovuta alla presenza di materiali inerti.

A confermare una sostanziale omogeneità dei fosfogessi sono state effettuate analisi dei profili verticali dettagliati di alcune carote prelevate. Nella tabella 10 sono riportati i dati di radioattività di campioni prelevati lungo il profilo di una carota, che dimostrano come la radioattività dovuta al <sup>226</sup>Ra non cambi in modo significativo lungo il profilo. Nel grafico a lato della tabella si riportano i valori del rapporto <sup>226</sup>Ra/<sup>210</sup>Pb che fornisce informazioni sull'eventuale mobilità dei radionuclidi. Infatti se il sistema considerato fosse isolato, senza possibili vie di fuga dei materiali presenti nella discarica, per ogni sezione della carota il rapporto dei due radionuclidi dovrebbe tendere ad 1, ad indicare una situazione di equilibrio radioattivo. Come si può notare questo risulta verificato fino agli strati corrispondenti all'acquifero. In due sezioni il rapporto è nettamente superiore ad 1 evidenziando un disequilibrio radioattivo, denotando così un possibile aumento del <sup>226</sup>Ra (proveniente dagli strati superiori) o una diminuzione del <sup>210</sup>Pb (perdita del progenitore gassoso <sup>222</sup>Rn). Osservando i dati in tabella si può supporre, dai valori di concentrazione di attività del <sup>226</sup>Ra superiori a quelli del fondo naturale (circa 20 Bq kg<sup>-1</sup> come si evince dalle attività registrate per gli strati più profondi), una possibile migrazione che interessa anche gli strati argillosi considerati impermeabili.

Tabella 10- Si riportano le concentrazioni di attività trovate nelle diverse sezioni lungo il profilo di una carota. L'ultima colonna mostra il rapporto  $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$ , che evidenzia lo stato di disequilibrio radioattivo. In corrispondenza dell'acquifero questo rapporto varia indicando una possibile contaminazione dovuta alla fuoriuscita di materiale. La presenza di  $^{40}\text{K}$  (componente caratteristica dei suoli) risulta complementare con quella dei fosfogessi (errore statistico < 10%).

DEPTH	Mineral profile	Pb210	Bi214	Pb214	Ra226	K40	Ra226/Pb210
■		Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg	Bq/kg	
0.0-0.4	PG	696.4	757	800	867.0		1.2
0.4-0.8	PG	728.2	658	736	813.8		1.1
0.8-1.2	PG	673.0	621	694	757.5		1.1
1.2-1.6	PG	605.7	605	716	831.0		1.4
1.6-2.0	PG	673.1	625	690	921.8		1.4
2.0-2.4	PG	805.8	703	806	825.8		1.0
2.4-2.8	PG	698.8	646	728	724.8		1.0
2.8-3.2	PG+ Water stratum	791.0	664	739	727.8		0.9
3.2-3.6	PG+ Water stratum	812.5	716	775	895.5		1.1
3.6-4.0	PG+ Water stratum	744.3	652	713	751.5		1.0
4.0-4.5	PG+ Water stratum	648.7	675	707	839.3		1.3
4.5-5.0	Clay	79.7	74	73	101.4	864	1.3
5.0-5.2	Clay	38.6	24	30	22.7	654	0.6
5.2-5.6	Clay	22.5	23	29	35.9	573	1.6
5.6-6.0	Sand + Water stratum	9.6	22	26	58.0	375	6.1
6.0-7.0	Sand + Water stratum	13.7	23	25	40.8	451	3.0
7.0-7.5	Sand + Water stratum	20.1	26	28	22.5	485	1.1
7.5-8.1	Mud	20.8	23	25	22.0	539	1.1
8.1-10	Clay - Mud	19.1	21	23	20.1	456	1.1

(\*) All data are in Bq/kg air dried sample; statistical error < 10%.



#### 4.3. ESALAZIONE DI $^{222}\text{Rn}$

La misura dell'esalazione di  $^{222}\text{Rn}$ , cioè il flusso di radon emesso dalla superficie della discarica, è influenzata da numerosi fattori tra cui principalmente:

- il coefficiente di emanazione del materiale (risultato mediamente del 22% nei fosfogessi interni e del 30% in quelli più superficiali);
- le escursioni mareali che possono agire come una specie di pompa entro la massa dei fosfogessi;
- le condizioni atmosferiche che comportano variazioni di pressione ;

- il contenuto di acqua dei fosfogessi e le condizioni di imbibizione superficiale.

Sono state fatte misure integrate per periodi superiori a tre giorni, utilizzando degli assorbitori contenenti una "cartuccia" di carbone attivo di circa 200 g (fig 4), posta direttamente a contatto del suolo entro un tubo di PVC del diametro di 10 cm e conficcato per circa 10÷15 cm entro il corpo della discarica. Le misure hanno riguardato tre periodi meteorologici: bagnato, umido e secco. I valori ottenuti nel periodo secco sono collocati tra i valori massimi previsti per una discarica industriale entro perimetrazione industriale ( $0.74 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , EPA 1998; vedi tab. 11), si tratta di valori di tutto rilievo non certo compatibili con le adiacenti aree abitative.

*Tabella 11- Dati relativi alla misure dell'esalazione del  $^{222}\text{Rn}$ , effettuate in tre diversi periodi meteorologici con diverse condizioni del suolo. I valori ottenuti sono risultati talvolta superiori ai limiti di esalazione (imposti da EPA 1998) per discariche industriali in area industriale ( $0.74 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  di  $^{222}\text{Rn}$ ). (errore statistico < 10%).*

Condizioni suolo	Flusso ( $\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ )
Molto bagnato	0,11
Umido	0,26
Molto secco	0,75-1,4

*Figura 4 - Misura dell'esalazione di radon, in evidenza un assorbitore a carboni attivi.*



#### 4.4.DETERMINAZIONE DELL'INTENSITÀ MEDIA DI DOSE PER IRRAGGIAMENTO

La misurazione del rateo di dose di radiazione gamma rappresenta uno dei parametri cui la legge fa riferimento per stabilire la necessità di applicare i dovuti controlli radioprotezionistici. La misura è stata effettuata tramite contatore proporzionale modello EBERLINE FH40GL (vedi paragr.8.3).

Sono stati fatti circa 50 rilievi sulla parte della discarica dove affioravano i fosfogessi ottenendo valori compresi tra i 0.16 e 0.82  $\mu\text{Sv h}^{-1}$ , con valore medio di 0.42  $\mu\text{Sv h}^{-1}$ . Questo valore va valutato confrontandolo con il livello di 0.5  $\mu\text{Sv h}^{-1}$ , che porterebbe al raggiungimento del pertinente limite individuale annuo di 1 mSv con un'esposizione di 2000 ore per lavoratori che dovessero svolgere attività lavorative sul sito. In realtà non va considerata la sola esposizione diretta ai raggi gamma ma occorre considerare anche il contributo conseguente la possibile inalazione/ingestione di polveri risospese ed il contributo dovuto al  $^{222}\text{Rn}$  e figli.

Sono state effettuate misure anche su fosfogessi in parte coperti e il valore medio calcolato è risultato di 0,24  $\mu\text{Sv h}^{-1}$  nettamente inferiore al valore di dose rilevata nei fosfogessi affioranti. (tabb.12a-b)

*Tabelle 12a-b - Valori di dose equivalente di fosfogessi in parte coperti e affioranti. I valori sono espressi in  $\mu\text{Sv h}^{-1}$  la strumentazione utilizzata per le misure è un contatore proporzionale, Radiometer Eberline mod.FH40GL.*

a)

Determinazione irraggiamento gamma		
Coordinate Gauss Boaga		Intensità media di equivalente di dose
Est	Nord	$\mu\text{Sv/h}$
2307905	5039522	0,23
2307930	5039525	0,27
2307919	5039558	0,20
2307904	5039593	0,22
2307965	5039667	0,27
2307919	5039663	0,26
2307878	5039592	0,34
2307850	5039574	0,20
2307892	5039544	0,20
2307864	5039535	0,20
2307877	5039500	0,21
2307894	5039455	0,45
2307845	5039504	0,20
2307837	5039527	0,16
2307890	5039600	0,21
Zona Fosfogessi in parte coperti		Valore medio=0,24



b)

Determinazione irraggiamento gamma		
Coordinate Gauss Boaga		Intensità media di equivalente di dose
Est	Nord	$\mu\text{Sv h}^{-1}$
2308245	5039735	0,46
2308285	5039730	0,36
2308263	5039695	0,44
2308277	5039664	0,40
2308265	5039639	0,48
2308295	5039633	0,41
2308250	5039614	0,47
2308252	5039575	0,16 min
2308240	5039581	0,24
2308217	5039592	0,42
2308227	5039616	0,44
2308235	5039644	0,45
2308208	5039647	0,46
2308229	5039675	0,47
2308226	5039707	0,41
2308204	5039723	0,51
2308152	5039708	0,40
2308177	5039690	0,47
2308153	5039665	0,27
2308181	5039660	0,43
2308164	5039625	0,39
2308193	5039609	0,43
2308183	5039588	0,43
2308114	5039575	0,43
2308145	5039606	0,48
2308106	5039612	0,45
2308111	5039660	0,47
2308106	5039685	0,45
2308082	5039582	0,45
2308005	5039521	0,45
2308047	5039627	0,43
2307996	5039652	0,50
2307930	5039593	0,45
2307971	5039622	0,38
2307963	5039581	0,38
2307993	5039578	0,82 max
2307950	5039560	0,39
2307916	5039496	0,42
2307936	5039570	0,33
2307968	5039492	0,30
Zona Fosfogessi affioranti		Valore medio= 0,42

#### 4.5. ANALISI DELLE ACQUE DEI POZZETTI PIEZOMETRICI

Dai pozzetti piezometrici presenti in discarica sono stati prelevati dei campioni d'acqua; i dati analitici sono riportati nella tabella 13. Valori di  $^{226}\text{Ra}$ , invece, compresi tra  $1 \div 3 \text{ Bq L}^{-1}$  sono stati trovati in campioni d'acqua che presentavano pH 2-3 (acidità propria dei fosfogessi). Poiché le acque in questione provengono dagli strati sotto i fosfogessi (prima e seconda falda) questo sta ad indicare la possibile

presenza di interruzioni nelle stratigrafie impermeabili, che potrebbero diventare vie di trasporto dei radionuclidi.

Oltre a valori di pH acidi, possono contribuire alla mobilizzazione dei radionuclidi la presenza di batteri solfato riduttori (rilevata in alcuni campioni), che potrebbero destabilizzare il sistema basato sulla presenza di un eccesso di ioni  $\text{SO}_4^{2-}$ .

I valori di radioattività riscontrati nelle acque non sono particolarmente elevati tuttavia il disequilibrio radioattivo rilevato tra  $^{226}\text{Ra}$  e figli fa temere che le acque interne alla discarica possano muoversi liberamente.

*Tabella 13- Dati analitici relativi alle acque prelevate nei pozzetti piezometrici; tutti i dati relativi ai radionuclidi sono espressi in  $\text{Bq kg}^{-1}$ . Per le misure gamma si sono utilizzati contenitori di Marinelli da 1L, (errore statistico <10%). MDA  $^{40}\text{K}$  <1  $\text{Bq kg}^{-1}$ ; MDA  $^{137}\text{Cs}$  <0.1  $\text{Bq kg}^{-1}$ ; MDA  $^{210}\text{Pb}$  <0.5  $\text{Bq kg}^{-1}$ ; MDA  $^{212}\text{Pb}$  <0.1  $\text{Bq kg}^{-1}$ ; MDA  $^{214}\text{Pb}$  <0.1  $\text{Bq kg}^{-1}$ ; MDA  $^{226}\text{Ra}$  <0.5  $\text{Bq kg}^{-1}$ ; MDA  $^{234}\text{Th}$  <0.4  $\text{Bq kg}^{-1}$ ; MDA  $^{210}\text{Po}$  <0.01  $\text{Bq kg}^{-1}$ . (\*)Misurato per via alfa.*

Piezometro	$\text{K}^{40}$	$\text{Cs}^{137}$	$\text{Pb}^{210}$	$\text{Pb}^{212}$	$\text{Bi}^{214}$	$\text{Pb}^{214}$	$\text{Ra}^{226}$	$\text{Th}^{234}$	pH	$\text{Po}^{210(\text{P})}$	Residuo secco 80°C g/kg
S01	4,8	0,1	1,6	0,2	3,5	2,9	1,7	n.d	3,17	0,21	11,5
S03	n.d	n.d	13,2	n.d	45,9	44,6	2,7	n.d	2,2	0,47	11,1
S12	4	n.d	n.d	n.d	0,1	n.d	1,4	n.d	7,42	0,07	2,2
S15	1,9	n.d	n.d	0,2	0,3	0,2	n.d	n.d	5,94	0,38	0,4
S16	4	n.d	n.d	n.d	0,1	n.d	n.d	n.d	5,54	0,04	12,9
SP2	n.d	n.d	n.d	0,1	0,5	0,2	n.d	n.d	6,86	0,06	0,9
13A	n.d	n.d	n.d	n.d	3,1	2,7	2,8	n.d	3,28	0,24	4,8
20A	2,3	n.d	n.d	0,3	4,9	4	n.d	n.d	7,04	0,02	4,5
23A	1,4	n.d	n.d	0,1	0,5	0,6	1,2	n.d	6,94	0,04	2,9
02B	n.d	n.d	n.d	0,1	1,1	0,8	n.d	n.d	6,66	0,09	3,3
14B	1,7	n.d	0,4	0,1	1,4	1,4	n.d	n.d	3,58	0,15	16

#### 4.6.MOBILITÀ DI $^{210}\text{Po}$ ENTRO I FOSFOGESSI

Particolare attenzione è data al  $^{210}\text{Po}$  la cui mobilità può dipendere da diversi fattori (Rutherford et al., 1994). In ambienti acidi si ha un evidente aumento della sua solubilità (in ambienti estremamente alcalini risulta altresì mobile formando radiocolloidi). Eventuali variazioni dello stato ossido-riduttivo del sistema (innescato da reazioni di origine microbiologica, causati ad es. dai batteri solfato riduttori, Birchard et al., 1990) possono portare ad un ulteriore aumento della sua mobilità. Tutto ciò sta ad indicare una facilità di

trasferimento che nel caso dell'area in questione, così strettamente legata all'area lagunare, potrebbe significare propagazione nelle acque lagunari e conseguente bioconcentrazione nei molluschi.

Le indagini preliminari condotte non hanno evidenziato eventualità di questo genere, tuttavia, dato lo stato ambientale del deposito devono comunque essere considerate come eventi possibili. Lo studio sulla mobilità dei radionuclidi ( $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$ ) presenti entro i fosfogessi e in particolare, del  $^{210}\text{Po}$  è stato l'oggetto delle analisi di cui alla tabella 14 che riporta i dati relativi a campioni di fosfogessi prelevati lungo il profilo di una carota campionata di fresco, in modo da poter utilmente verificare un eventuale disequilibrio tra  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$ . I dati ottenuti non hanno evidenziato mobilità differenziate dei diversi radionuclidi. Misure precedenti fatte su una carota in cui si era ormai stabilito l'equilibrio radioattivo  $^{226}\text{Ra}/^{210}\text{Pb}$  (vedi tab. 10), avevano però evidenziato una chiara alterazione nel rapporto, in corrispondenza del flusso di falda ad indicare la possibilità di allontanamento dei figli radioattivi del  $^{226}\text{Ra}$  dal corpo della discarica.

*Tabella 14- Analisi dei principali radionuclidi per evidenziare una eventuale mobilità di  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  con possibile allontanamento dal corpo della discarica ((errore statistico)<10%;). l'analisi del  $^{210}\text{Po}$  è stata fatta dopo circa 30 giorni dal carotaggio. I valori sono espressi in  $\text{Bq kg}^{-1}$ . (\*) Misurato per via alfa.  $\text{MDA } ^{40}\text{K} < 50 \text{ Bq kg}^{-1}$ ;  $\text{MDA } ^{137}\text{Cs} < 2 \text{ Bq kg}^{-1}$ ;  $\text{MDA } ^{212}\text{Pb} < 5 \text{ Bq kg}^{-1}$ ;  $\text{MDA } ^{234}\text{Th} < 5 \text{ Bq kg}^{-1}$ .*

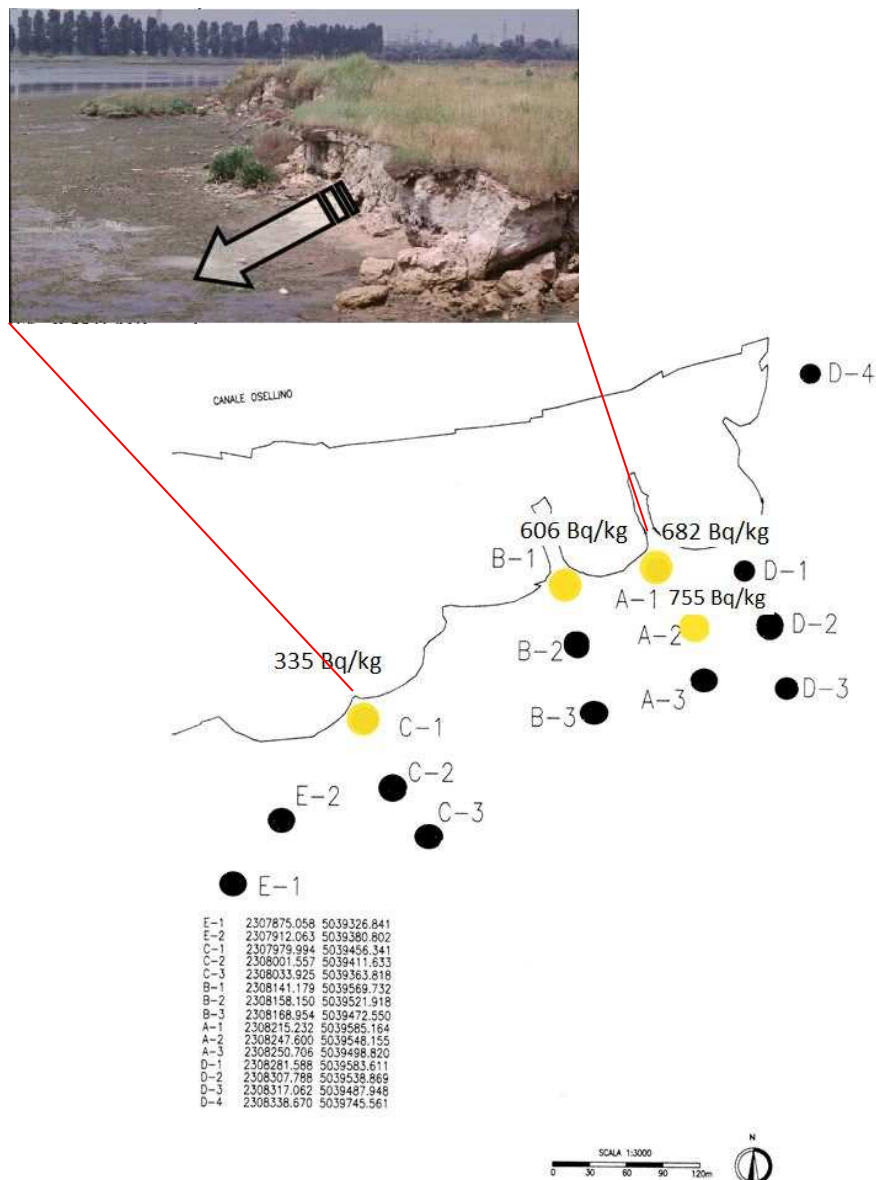
SIGLA	strato (cm)	$\text{K}^{40}$	$\text{Cs}^{137}$	$\text{Pb}^{210}$	$\text{Pb}^{212}$	$\text{Bi}^{214}$	$\text{Pb}^{214}$	$\text{Ra}^{226}$	$\text{Th}^{234}$	$\text{Po}^{210(*)}$
SS2-1	305-310	<50	<2	667	<5	505	537	747	<5	667
SS2-2	325-330	<50	<2	768	<5	536	572	905	<5	801
SS2-3	345-350	<50	<2	519	<5	385	406	493	121	695
SS2-4	370-375	343	3	414	17	307	326	481	33	432
SS2-5	385-390	842	<2	51	40	42	43	69	23	123

#### 4.7. DIFFUSIONE DELLA RADIOATTIVITÀ NELL'AREA BARENALE

Con riferimento alla necessità di definire l'entità dei materiali trasportati, per erosione o dilavamento, entro la zona barenale, sono stati effettuati anche una serie di carotaggi a partire dal bordo della discarica verso la laguna (fig.

5). In alcuni campioni prelevati vicino ai bordi della discarica sono stati rilevati valori di radioattività paragonabili a quelli della discarica stessa.

*Figura 5- Mappa dei carotaggi effettuati nella zona antistante la discarica di Campalto a verifica della contaminazione dei sedimenti dovuta al trasporto dei fosfogessi per erosione o dilavamento. In giallo i campioni che hanno mostrato una concentrazione di attività paragonabile a quella della discarica.*



In conclusione, i rilievi compiuti nell'area di Passo a Campalto hanno consentito di evidenziare diversi fattori di rischio per la salute dell'uomo e dell'ambiente. Pertanto, considerando la vicinanza ai centri abitati ed il delicato contesto ambientale in cui è inserita la discarica è apparsa del tutto necessaria una soluzione che potesse garantire il più completo ripristino ambientale ed il totale isolamento del deposito.

## 5.PROGETTO DI MESSA IN SICUREZZA

Il criterio fondamentale dell'intervento di messa in sicurezza è stato quello di prevedere un "sistema chiuso" all'interno del quale contenere i materiali pericolosi presenti, impedendo qualsiasi flusso in uscita dalla discarica, ovvero, nel caso del radon, evitando qualsiasi scambio con l'esterno o ritardandolo opportunamente (in modo da garantirne il decadimento radioattivo).

### **Scambi con l'ambiente lagunare:**

- a. scambi diretti: mediante rilasci di contaminanti (soluzioni acide, radionuclidi, metalli pesanti ecc.) verso la laguna per effetto del dilavamento (*run-off* e maree). La permeabilità dei fosfogessi e la loro posizione sopraelevata rispetto alle acque lagunari permette una comunicazione idraulica diretta per percolazione nella falda superficiale e per scorrimento laterale;
- b. scambi indiretti: tramite percolazione delle acque contaminate verso la "prima falda", separata dai fosfogessi da uno strato scarsamente coesivo e di scarsa potenza, localmente addirittura assente (il collegamento è dimostrato dalle oscillazioni del livello piezometrico dell'acquifero in relazione alle maree);
- c. scambi tramite l'acquifero profondo: mancano informazioni dirette in merito alle possibili connessioni di questo acquifero con le acque lagunari. I collegamenti potrebbero verificarsi per possibili discontinuità orizzontali del livello impermeabile o per resezione dello strato impermeabile in corrispondenza dei canali di marea più profondi.

Per impedire, dunque il rilascio dei contaminanti con l'ambiente lagunare il progetto prevede la realizzazione di opportune barriere in grado di intercettare tutti i flussi orizzontali.



Le barriere d'ostacolo ai flussi orizzontali sono state così realizzate:

1. una barriera strutturale di palancole metalliche (I barriera) che realizza per tutto il perimetro della discarica il confinamento fisico del fronte laguna, dove è più intensa l'azione erosiva delle acque lagunari (figg 6a-b-c); si estende per 1720 m complessivi tra le quote +1.3 e -7.7 m s.m.m. La barriera strutturale non è stata prevista lungo il perimetro adiacente al canale Osellino, poiché la presenza di un consistente argine impedisce che le azioni idrodinamiche possano danneggiare le barriere più interne;
  2. una barriera plastica (II barriera) costituita da cemento bentonitico ed interna alla prima barriera, si sviluppa per tutto il perimetro della discarica. Lo scopo di questa barriera è l'isolamento idraulico del deposito dalle acque lagunari, da quelle del canale Osellino e dalle acque freatiche della pianura contermina; il diaframma idraulico si estende fino a -13 m s.m.m.
  3. una barriera geochimica (III barriera) costituita da sabbia calcarea, delimita all'interno della barriera plastica l'area relativa al deposito dei fosfogessi. Tale barriera è stata realizzata con asporto di materiale e successivo riempimento dello scavo con sabbia calcarea, si estende fino alla profondità di -10 m s.m.m.
- L'effetto tampone del carbonato di calcio impedisce il possibile danneggiamento delle barriere idraulica e strutturale più esterne, ad opera dei fluidi acidi provenienti dai fosfogessi.

*Figure 6a-c- In queste foto la realizzazione lungo tutto il perimetro della discarica della barriera strutturale di palancole metalliche (I barriera) per il confinamento fisico del fronte lagunare (foto Montobbio L., Consorzio Venezia Nuova).*





### **Esalazione del gas radon**

Per quanto che concerne gli scambi verticali essi vengono impediti da una successione di strati di materiali diversi posti sopra la discarica.

Si trovano così in successione:

1. strato di regolazione della superficie della discarica costituito da terreni e limi di riporto a bassa permeabilità (spessore minimo 20 cm);
2. foglio di geocomposito bentonitico, con conducibilità idraulica dell'ordine di  $10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$ ;
3. strato di 50 cm, minimo, di materiale prevalentemente argilloso proveniente da scavi in laguna;
4. strato di 50 cm, minimo, di sabbia e terreno vegetale sovrapposto come ultimo ai precedenti per proteggere gli stessi da erosione, per drenare e allontanare le acque meteoriche in modo da impedirne la percolazione verso la massa dei rifiuti, e per garantire maggiormente il ritardo della migrazione del radon dai fosfogessi verso l'esterno e favorirne il decadimento all'interno della massa.

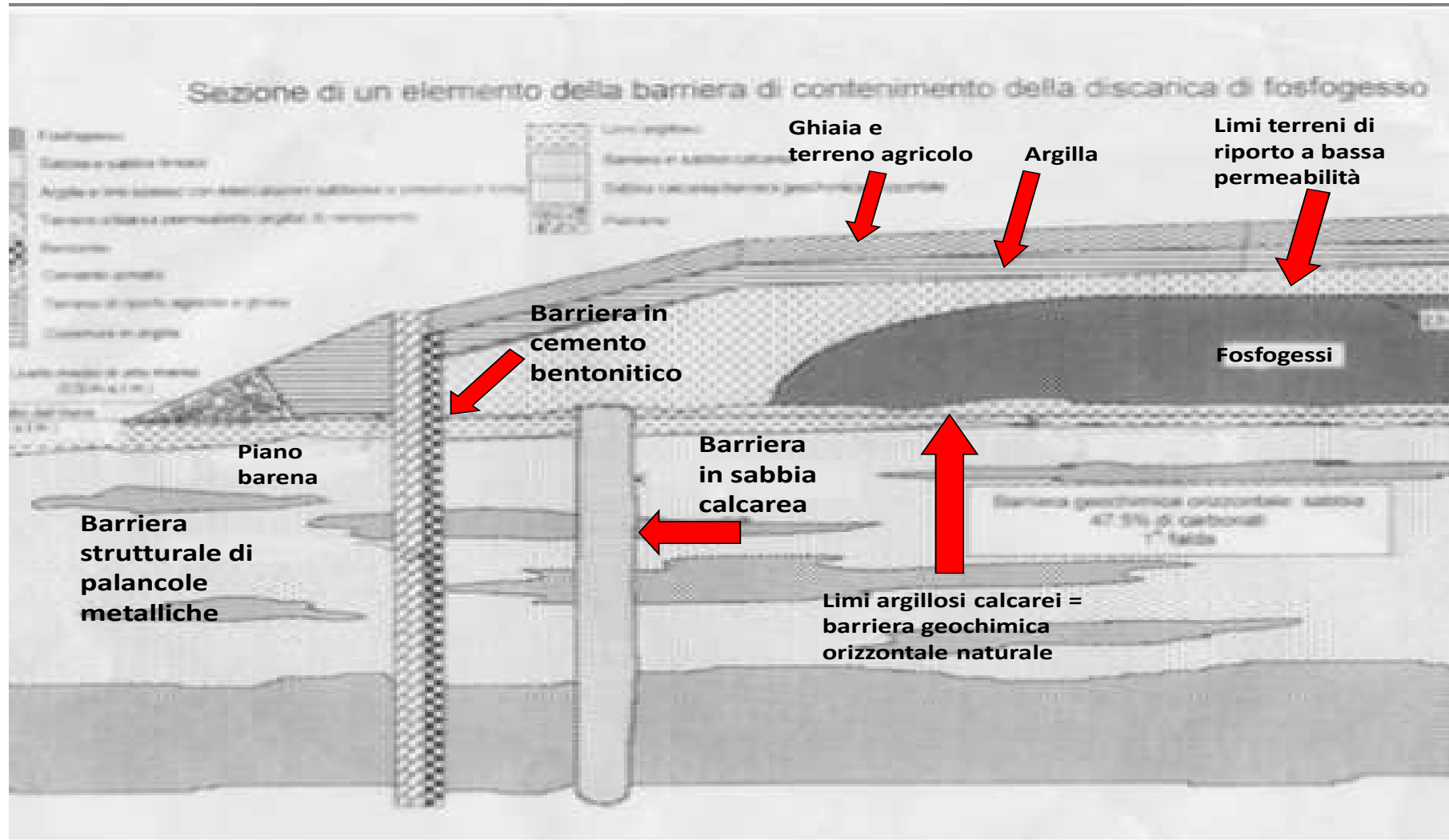
Secondo le indagini stratigrafiche effettuate è risultato che gli strati profondi sottostanti la discarica, sono costituiti da sedimenti a bassa permeabilità e per questo sono state considerate "barriere naturali". In particolare il progetto di messa in sicurezza si affida alla capacità di isolamento del più profondo dei livelli

impermeabili argillo-limosi, continuo in senso orizzontale e caratterizzato da bassissima permeabilità verticale (vedi paragr. 3.2).

L'opera realizzata si propone di confinare in modo stabile la discarica, rendere duratura la protezione della stessa dall'azione erosiva delle acque circostanti mediante barriere strutturali, garantire la tenuta idraulica delle barriere con diaframmi impermeabili, e chiudere l'area in sommità con una copertura che impedisce la percolazione delle acque meteoriche e rallenta la fuoriuscita del radon favorendone il decadimento all'interno del corpo del deposito. In fig. 7 sezione dell'opera di messa in sicurezza.



Figura 7- Sezione dell'opera di messa in sicurezza realizzata a Passo a Campalto.



## 6.MONITORAGGIO DELLA DISCARICA

Dopo la realizzazione della messa in sicurezza è stato necessario programmare una serie di operazioni di monitoraggio a verifica dell'effettiva efficacia dell'opera realizzata. In particolare le attività di monitoraggio della radioattività (settore fosfogessi) e dell'evoluzione dello stato di qualità del tratto di laguna antistante la discarica hanno avuto lo scopo di analizzare e controllare i seguenti elementi critici del sistema:

- la percolazione di acque meteoriche all'interno della massa di fosfogessi con conseguente possibilità di lisciviazione e dispersione nell'acquifero sottostante di radionuclidi e altri inquinanti,
  - la presenza di batteri solfato-riduttori (BSR);
  - l'influenza delle escursioni di marea, ovvero di ipotizzabili variazioni periodiche dei livelli di falda interni, sull'esalazione del  $^{222}\text{Rn}$  dalla superficie della discarica;
  - la tenuta delle opere di contenimento orizzontali.

Le attività di monitoraggio che hanno riguardato tali aspetti sono qui sotto elencate:

1. mappatura dei radionuclidi e di altri contaminanti presenti nella barena e valutazione dello stato di qualità nei sedimenti antistanti la discarica;
2. determinazione dei radionuclidi contenuti in molluschi nell'intorno della discarica;
3. mappatura delle emissioni di radiazioni gamma dalla superficie della discarica (determinazione del rateo di dose);
4. determinazione del rateo medio di esalazione del radon dalla discarica;
5. registrazione in continuo dell'attività del radon in aria sopra la discarica;
6. determinazione dei radionuclidi ed attività solfato riduttrice nelle acque dei piezometri.

### 6.1.LA PRESENZA DI RADIONUCLIDI NEI SEDIMENTI ANTISTANTI LA DISCARICA

#### 6.1.1.METODO DI INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE

Nell'immediato intorno della discarica sono state scelte 15 stazioni di campionamento, distribuite secondo 5 transetti come mostrato in figura 8. In ogni stazione è stata raccolta una carota di sedimento, tramite l'utilizzo di carotieri cilindrici, in plexiglas, del diametro di

10 cm (fig.9) che permettono il prelievo indisturbato del sedimento (profondità di almeno 30 cm) ed il controllo di eventuali fenomeni di compattazione.

Per poter raggiungere i punti di prelievo sono stati utilizzati un piccolo natante e un gommone che ha consentito l'accesso ai fondali più bassi (in qualche caso la batimetria è di soli 20-30 cm). Tutte le stazioni di campionamento sono state georeferenziate registrando le posizioni geografiche in coordinate Gauss-Boaga (tab. 15). Le carote prelevate sono state mantenute in posizione verticale e trasportate in laboratorio per la preparazione dei campioni, operazione compiuta nel giro di alcune ore; sono seguite immediatamente le operazioni di frazionamento delle carote, secondo il seguente schema di sezionamento: 0-5 cm, 5-15 cm e 15-30 cm. Ogni sezione è stata accuratamente omogeneizzata prima di procedere alle operazioni di sub-campionamento previste per lo svolgimento delle analisi programmate.

Su ciascuna sezione sono stati determinati i parametri chimici e fisici di seguito riportati:

1. determinazione residuo secco a 105°C (determinato per via gravimetrica mediante riscaldamento fino a massa costante);
2. determinazione della perdita di massa a 360°C (determinato per via gravimetrica mediante riscaldamento del campione seccato a 360°C);
3. determinazione peso specifico apparente (metodo gravimetrico: consiste nel determinare la massa di un volume noto di materiale tal quale; si esprime in  $\text{kg L}^{-1}$ );
4. determinazione della frazione granulometrica (viene eseguita mediante setacciatura ad umido, con vaglio da 50  $\mu\text{m}$ );
5. determinazione degli emettitori gamma ad alta e bassa energia. Le misure vengono eseguite tramite spettrometria gamma ad alta risoluzione con rivelatori al germanio iperpuro (vedi paragr. 8.2.). Per le analisi sono stati usati contenitori di Marinelli e/o contenitori cilindrici di diametro pari a quello del rivelatore (ca. 6 cm) ed altezza variabile ma nota, in questi contenitori viene messo il campione omogeneo e rappresentativo, con esclusione della frazione avente granulometria superiore a 2 mm;
6. determinazione quantitativa degli elementi chimici maggiori, minori ed in traccia tramite EDP-XRF (Fluorescenza a Raggi-X Polarizzati in Dispersione di Energia, vedi paragr. 8.1). Le analisi sono state compiute su campioni seccati all'aria con esclusione della frazione avente granulometria superiore a 2 mm, (la temperatura viene mantenuta <30°C per evitare perdita di sostanze volatili). I risultati sono stati comunque espressi sul secco tenendo conto della perdita di massa da 30°C a 105°C.

I prelievi di sedimenti sono stati effettuati in tre successive campagne di misura

(CAMPAGNA1, CAMPAGNA 2, CAMPAGNA 3) una volta all'anno nella stessa stagione (estiva) e negli stessi punti georeferenziati con GPS, e ulteriormente confermati da riferimenti locali opportunamente registrati.

*Figura 8- Le 15 stazioni di campionamento distribuite lungo 5 transetti, seguendo il perimetro della discarica.*



*Tabella 15: Coordinate Gauss-Boaga dei punti di campionamento dei sedimenti, georeferenziati con GPS.*

Sigla Stazioni		GB Est	GB Nord
SL1.1	868	2307647	5039077
SL1.2	869	2307677	5039050
SL1.3	865	2307745	5038737
SL2.1	872	2307762	5039179
SL2.2	870	2307886	5039030
SL3.1	873	2307896	5039322
SL3.2	874	2307975	5039223
SL3.3	875	2308056	5039022
SL4.1	876	2308392	5039097
SL4.2	878	2308435	5039053
SL5.1	880	2308486	5039210
SL5.2	879	2308526	5039124
SL5.3	881	2308568	5039059
SLO	866	2307657	5039701
SLR	867	2307459	5039436



*Figura 9-Carotiere manuale con tubi in plexiglass, diametro 10 cm, utilizzati nel campionamento dei sedimenti lagunari prospicienti l'area della discarica di Passo a Campalto.*

Dall'analisi dei dati raccolti nel corso delle 3 campagne di monitoraggio è stata evidenziata nell'area la ben nota situazione di inquinamento da metalli pesanti (lavoro "storico" sul tema è quello dovuto a Donazzolo et al., 1984; Bellucci et al., 2002). Nell'analisi dei dati si è osservato come le concentrazioni più elevate siano in maggior misura presenti nelle sezioni più profonde ad indicare una tendenza evolutiva generalmente favorevole. Per quanto concerne la presenza di radionuclidi, i valori di concentrazione di attività trovati sono in accordo con quanto normalmente riscontrato nell'area lagunare e non evidenziano alcuna anomalia (Degetto et Magistrato alle Acque-Consortio Venezia Nuova; 1999).

L'analisi comparata dei dati non è semplice perché richiede il confronto di determinazioni abbastanza vicine nello spazio ma molto prolungate "nel tempo". Si tenga presente infatti che la sedimentazione media nella laguna di Venezia è di circa  $0.3 \div 0.5 \text{ cm a}^{-1}$ , per cui uno spessore di 5 cm potrebbe corrispondere ad un periodo temporale di oltre 10 anni. Inoltre bisogna tenere in considerazione i possibili fenomeni di disturbo naturali ed antropici.

Nelle condizioni migliori la misura dei campioni corrisponde ad un dato integrato in termini temporali. L'integrazione minima è quella relativa allo strato superficiale di 5 cm che dovrebbe corrispondere a materiale di recente deposizione e perciò fornire i dati più significativi in termini di "guardia" della discarica. Le analisi relative agli strati più profondi sono servite, invece, per verificare la costanza di composizione nel corso delle tre campagne e di fornire gli elementi per una valutazione corretta dei risultati in presenza di fortuiti episodi erosivi, che potrebbero rendere superficiali strati depositati nel passato, comportando una possibile errata interpretazione dei dati ottenuti.

Per questi motivi il criterio interpretativo è stato quello di verificare se il livello di variabilità osservato negli strati superficiali fosse diverso rispetto a quello degli strati profondi, solo in questo caso le eventuali variazioni superficiali sarebbero risultate significative e avrebbero meritato considerazione, stabilendo così una possibile influenza della discarica. A questo si aggiunga la ben nota variabilità laterale dei sedimenti lagunari (Degetto et al., 2002).

Nel seguito sono riportati i dati delle analisi chimiche dei sedimenti ottenute con strumentazione EDP-XRF (tab. 16) ed i principali dati statistici (tab. 17). I valori trovati si possono confrontare con i limiti previsti dal Protocollo d'Intesa (1993), tabella 18. Nei grafici riportati nelle figg. 10a-10h e in figg 11a-11f sono mostrati, per ciascun strato, i valori della variazione percentuale delle diverse variabili rispetto al loro valore medio osservato per l'intera area nelle tre campagne successive.



Tabella 16 -La tabella illustra le concentrazioni medie degli elementi e i valori medi delle altre variabili considerate, per ogni campagna di campionamento.

Strato 0-5 cm	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Sn mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg	Gran %	S.O. %	Dens.App. Kg/L	<sup>210</sup> Pb Bq/kg	<sup>226</sup> Ra Bq/kg	<sup>137</sup> Cs Bq/kg
Camp1	29,1	70,3	485,1	19,1	2,2	5,0	1,2	61,6	52,8	3,4	1,4	76,1	24,6	19,3
Camp2	27,7	66,7	444,0	17,8	1,9	5,0	1,2	62,1	85,2	4,0	1,2	82,1	41,0	16,8
Camp3	26,8	69,3	465,5	18,6	2,1	5,0	1,2	60,1	87,4	3,5	1,3	75,9	34,5	14,5
Strato 5-10 cm	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Sn mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg	Gran %	S.O. %	Dens.App. Kg/L	<sup>210</sup> Pb Bq/kg	<sup>226</sup> Ra Bq/kg	<sup>137</sup> Cs Bq/kg
Camp1	30,0	83,4	719,8	21,6	3,6	5,4	1,4	69,9	53,9	3,2	1,4	66,1	23,2	18,6
Camp2	28,2	80,5	621,4	20,7	3,1	5,6	1,4	75,6	85,3	3,9	1,4	63,8	36,4	16,0
Camp3	28,2	79,6	661,5	20,9	3,2	5,3	1,4	66,6	91,3	3,2	1,4	60,2	33,9	14,4
Strato 15-30 cm	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Sn mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg	Gran %	S.O. %	Dens.App. Kg/L	<sup>210</sup> Pb Bq/kg	<sup>226</sup> Ra Bq/kg	<sup>137</sup> Cs Bq/kg
Camp1	30,1	88,6	978	23,9	4,7	5,3	1,3	70,2	59,7	3,0	1,6	61,6	24,1	17,7
Camp2	29,0	88,3	1080	25,3	5,2	5,2	1,5	71,8	87,5	3,3	1,5	45,0	35,3	13,4
Camp3	30,2	90,2	1038	24,3	4,9	5,4	1,2	70,5	90,8	2,9	1,5	46,5	34,8	17,2

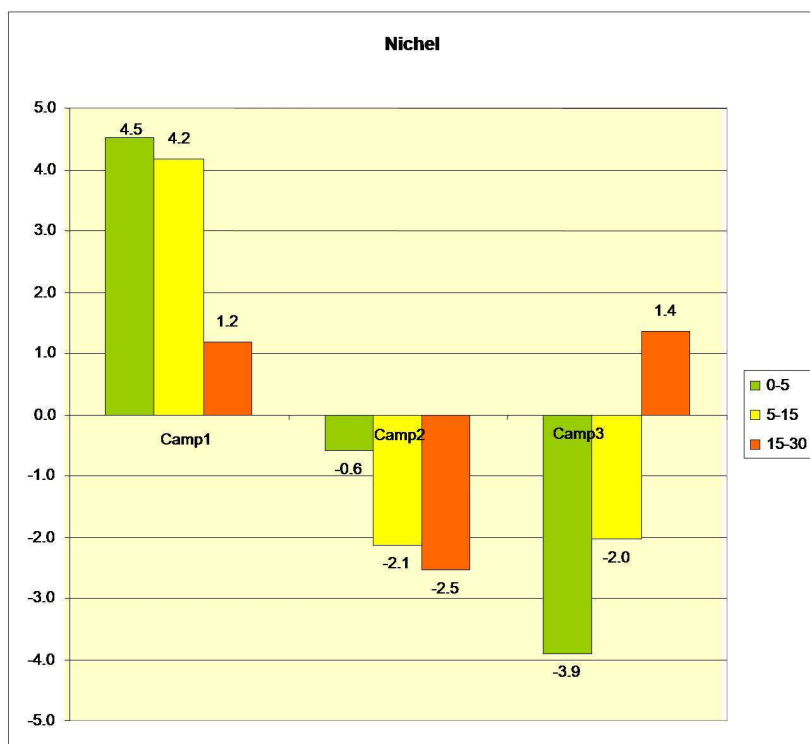
Tabella 17- Principali dati statistici delle analisi chimiche dei sedimenti.

	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Sn mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg	Gran%	S.O.%	Dens.App.Kg/L	<sup>210</sup> Pb Bq/kg	<sup>226</sup> Ra Bq/kg	<sup>137</sup> Cs Bq/kg
<b>media</b>														
0-5	27,87	68,77	464,87	18,50	2,07	5,00	1,20	61,27	75,13	3,63	1,30	78,03	33,37	16,87
5-15	28,80	81,17	667,57	21,07	3,30	5,43	1,40	70,70	76,83	3,43	1,40	63,37	31,17	16,33
15-30	29,77	89,03	1032,00	24,50	4,93	5,30	1,33	70,83	79,33	3,07	1,53	51,03	31,40	16,10
<b>devstd</b>														
0-5	1,16	1,86	20,56	0,66	0,15	0,00	0,00	1,04	19,37	0,32	0,10	3,52	8,26	2,40
5-15	1,04	1,99	49,48	0,47	0,26	0,15	2,72E-16	4,55	20,09	0,40	2,71948E-16	2,97	7,01	2,12
15-30	0,67	1,02	51,26	0,72	0,25	0,10	0,15	0,85	17,08	0,21	0,06	9,18	6,33	2,35
<b>mediana</b>														
0-5	27,70	69,30	465,50	18,60	2,10	5,00	1,20	61,60	85,20	3,50	1,30	76,10	34,50	16,80
5-15	28,20	80,50	661,50	20,90	3,20	5,40	1,40	69,90	85,30	3,20	1,40	63,80	33,90	16,00
15-30	30,10	88,60	1038,00	24,30	4,90	5,30	1,30	70,50	87,50	3,00	1,50	46,50	34,80	17,20

Tabella 18- Classificazione dei sedimenti previsto dal Protocollo d'Intesa, tra Ministero dell'Ambiente, la Regione Veneto, la Provincia di Venezia e i Comuni di Venezia e Chioggia recante "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e impiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia" stabilisce una classificazione del sedimento sulla base della concentrazione dei contaminanti in funzione della destinazione del materiale dragato. (Tabella modificata, riportati solo i limiti di riferimento dei metalli).

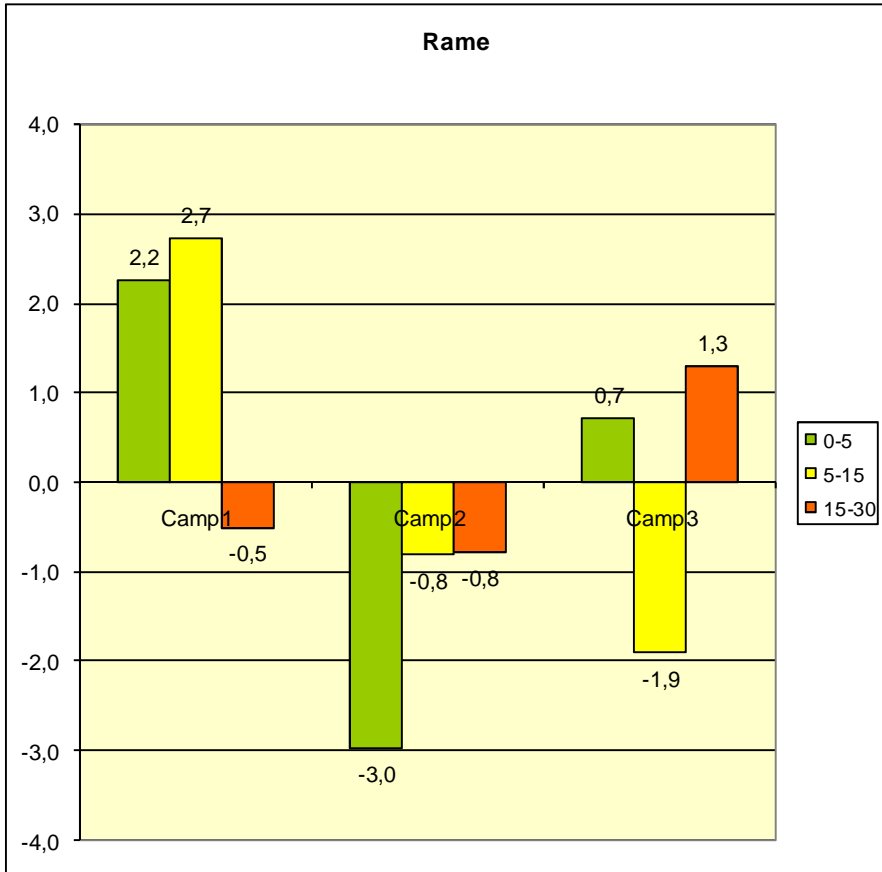
Protocollo d'Intesa del '93 mg/Kg SS				
Metallo	Classe			
	A	B	C	oltre C
Hg	0,5	2	10	>10
Pb	45	100	500	>500
Cd	1	5	20	>20
Ni	45	50	150	>150
Zn	200	400	3000	>3000
Cr	20	100	500	>500
Cu	40	50	400	>400

Figure 10a-h, 11a-f Deviazione % della concentrazione media osservata per le diverse variabili per ciascun strato nelle tre campagne, rispetto al valore medio dell'intera area osservato per le stesse variabili per il medesimo strato.

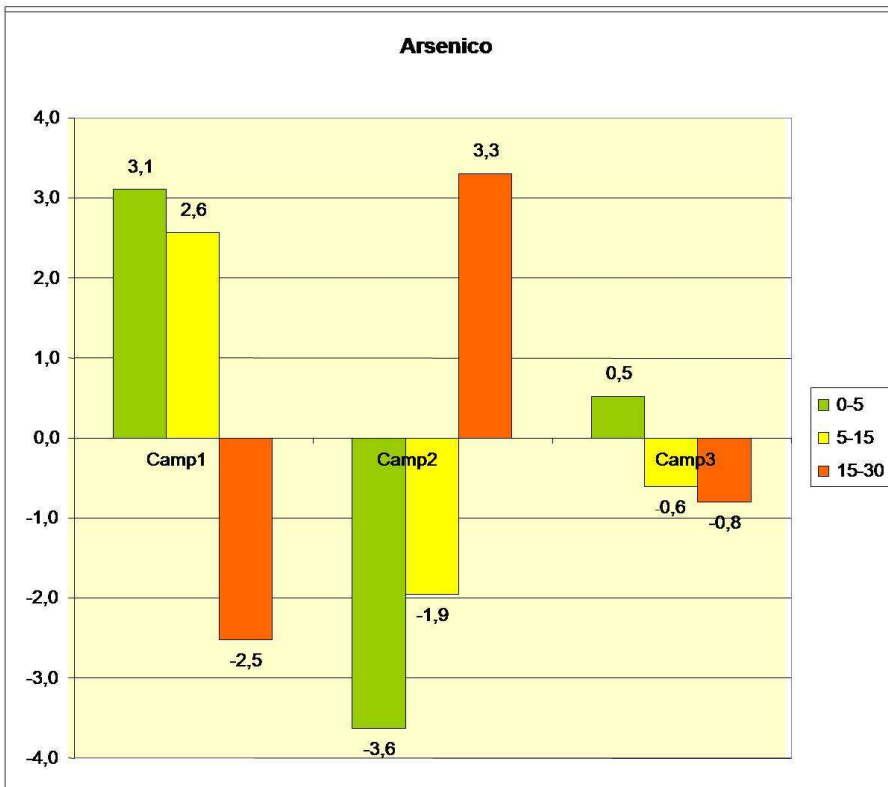


Figg. 10a)

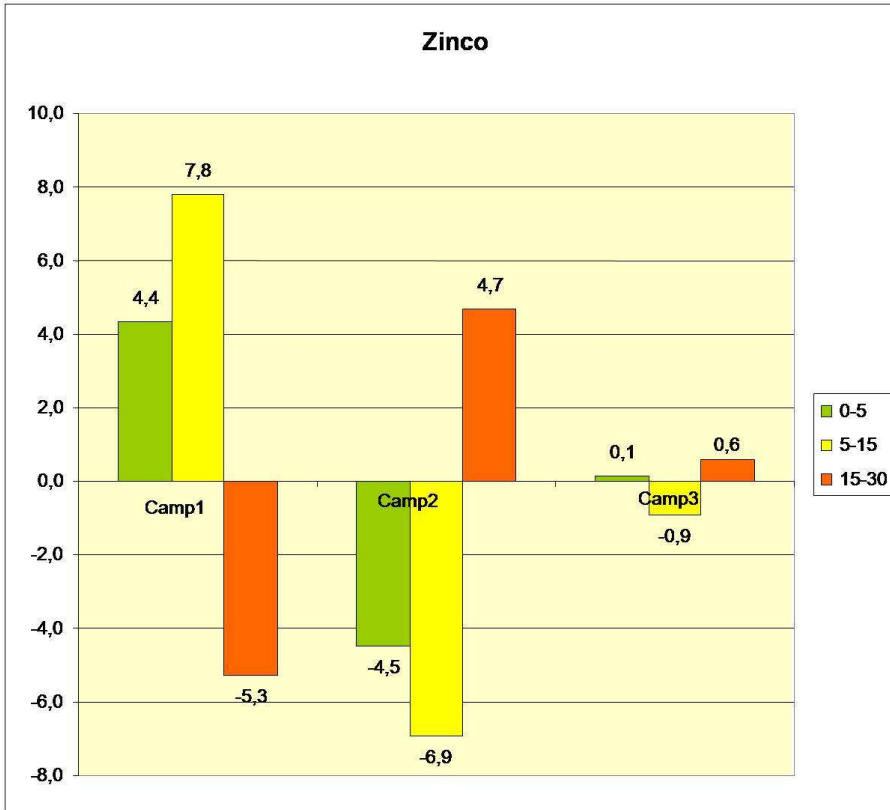




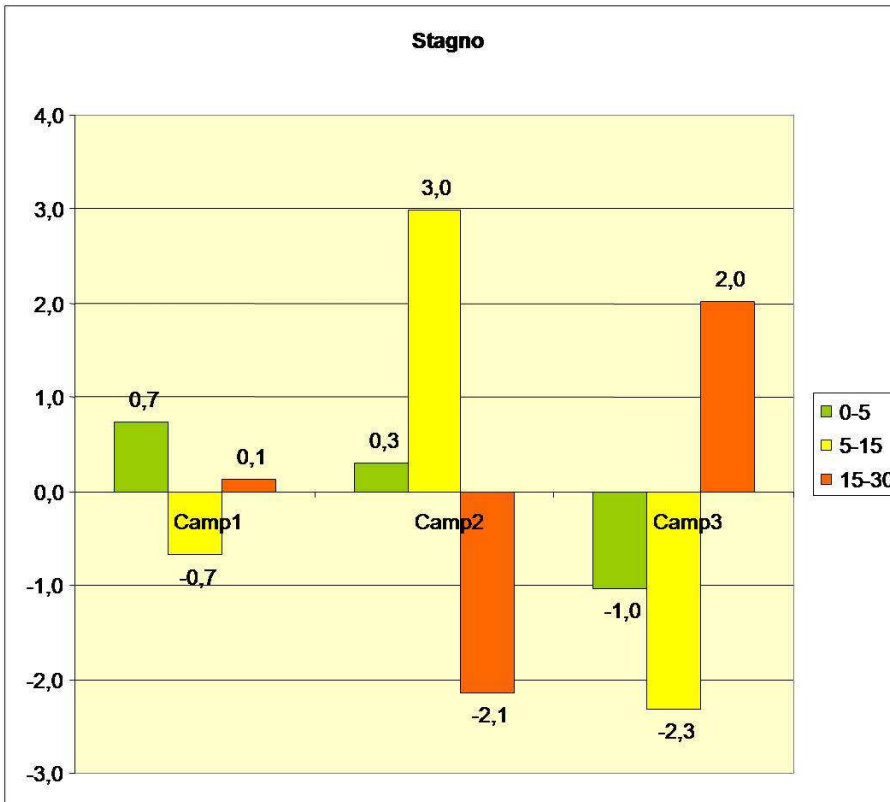
b)



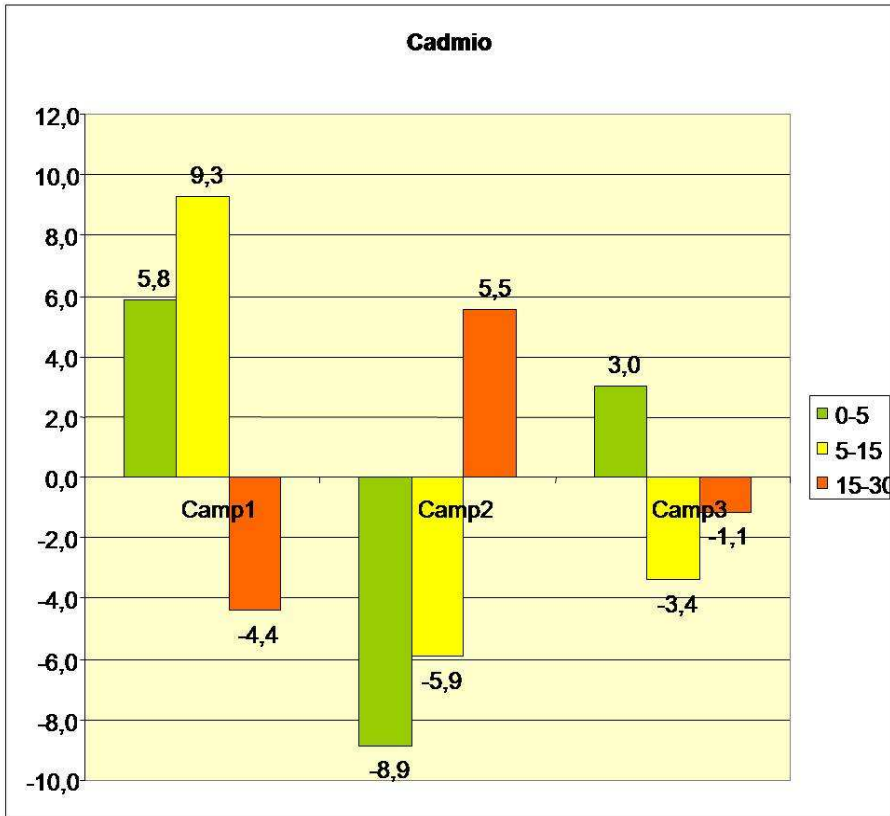
c)



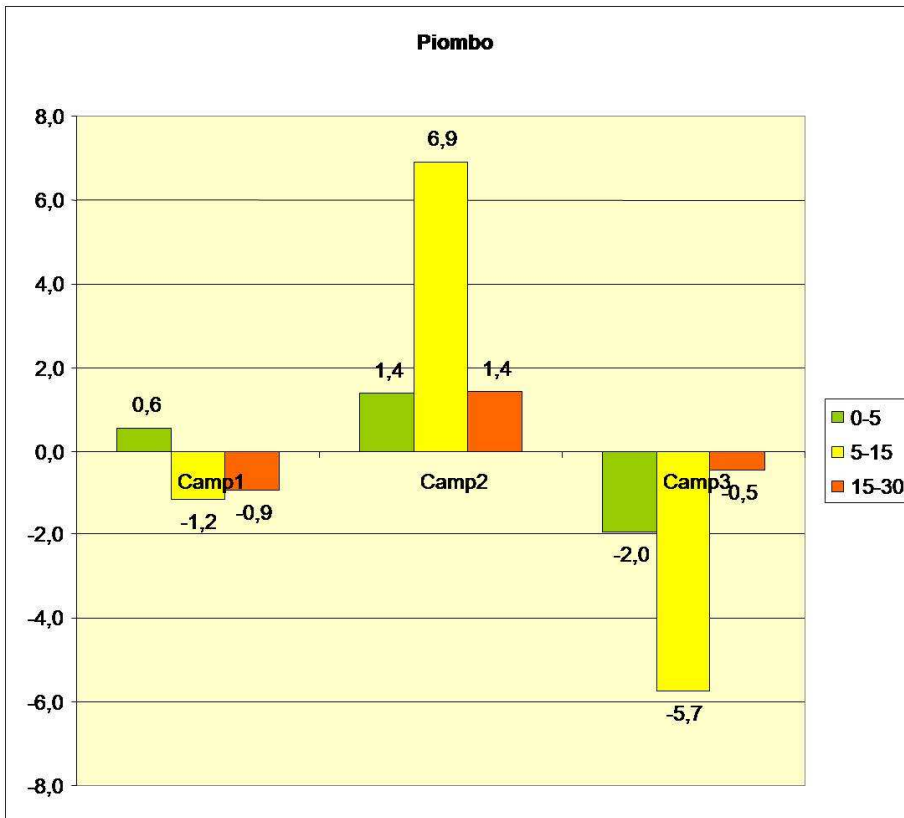
d)



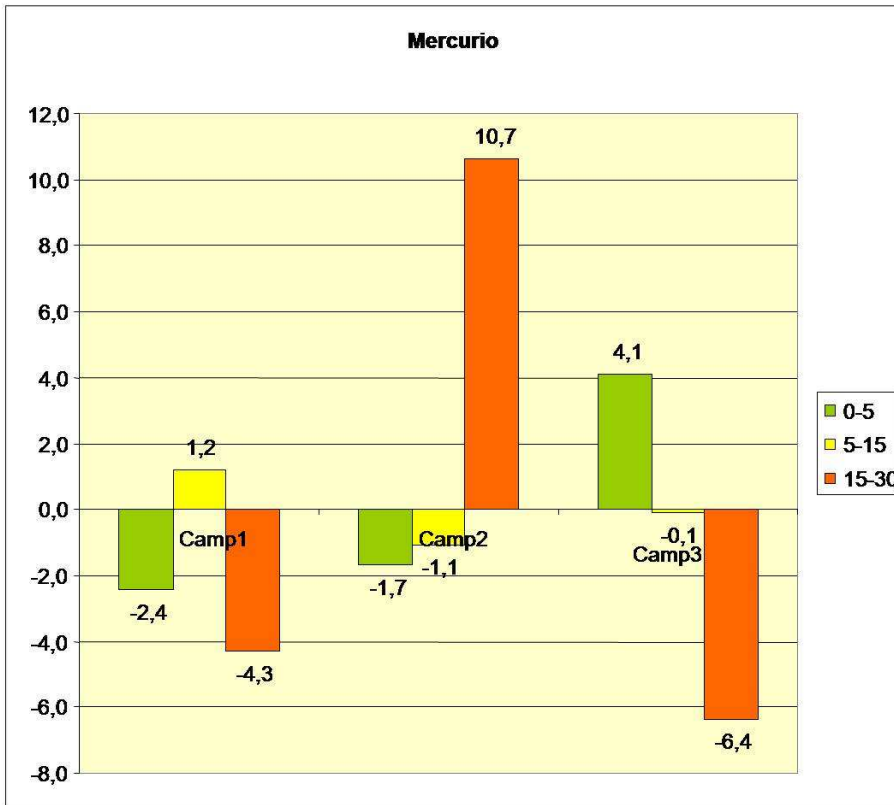
e)



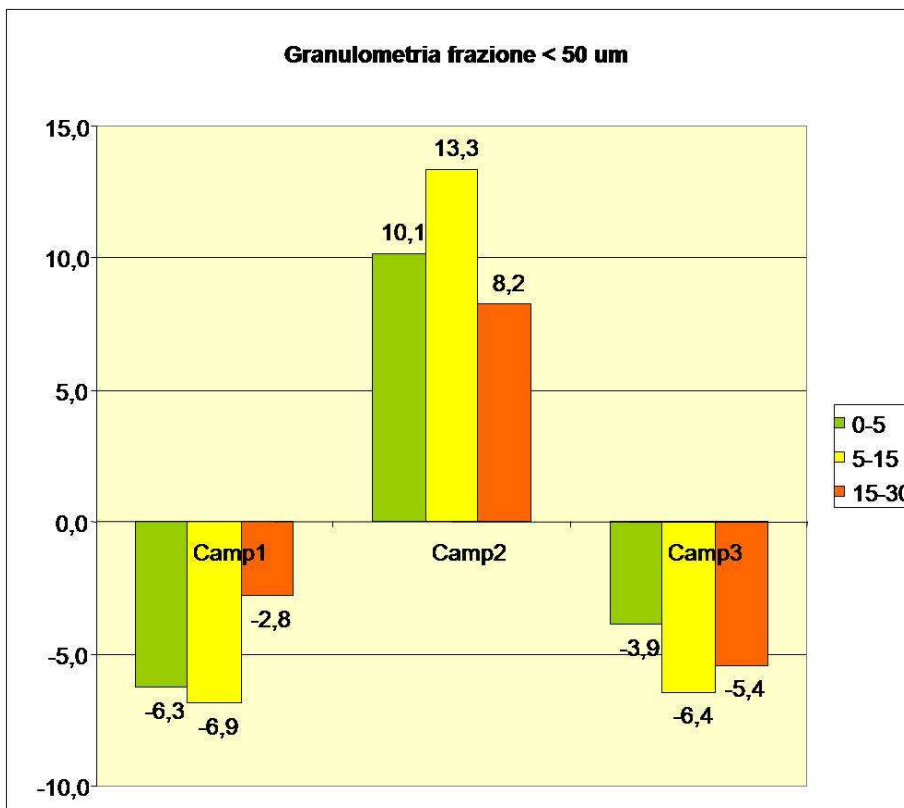
f)



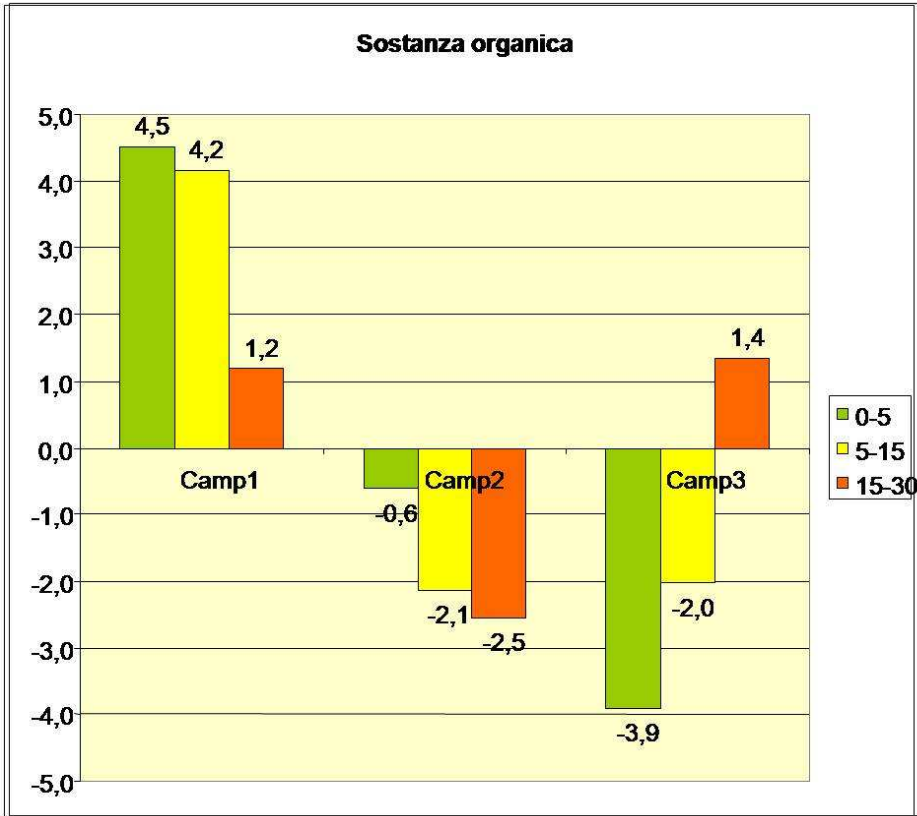
g)



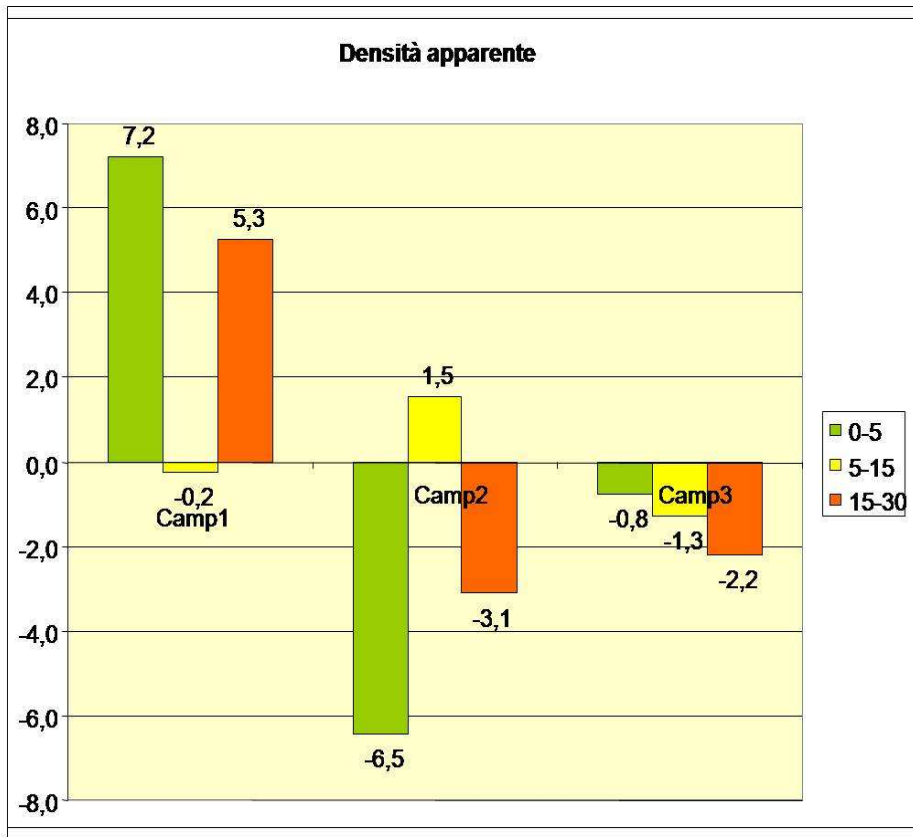
h)



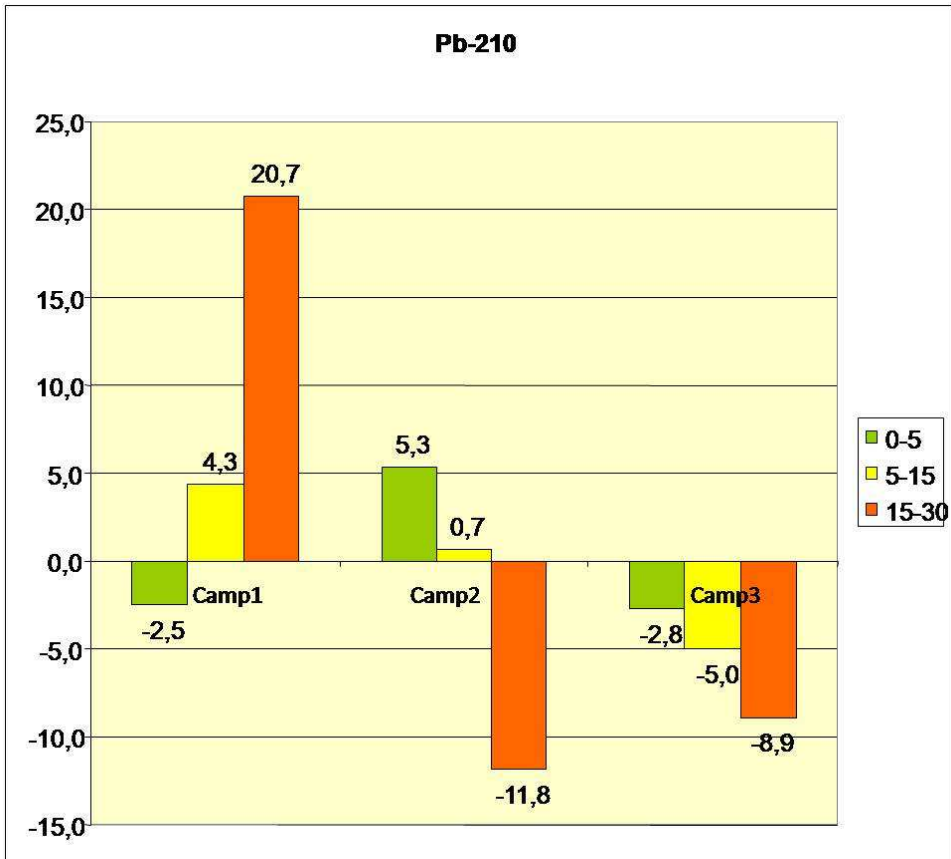
Figg.11a)



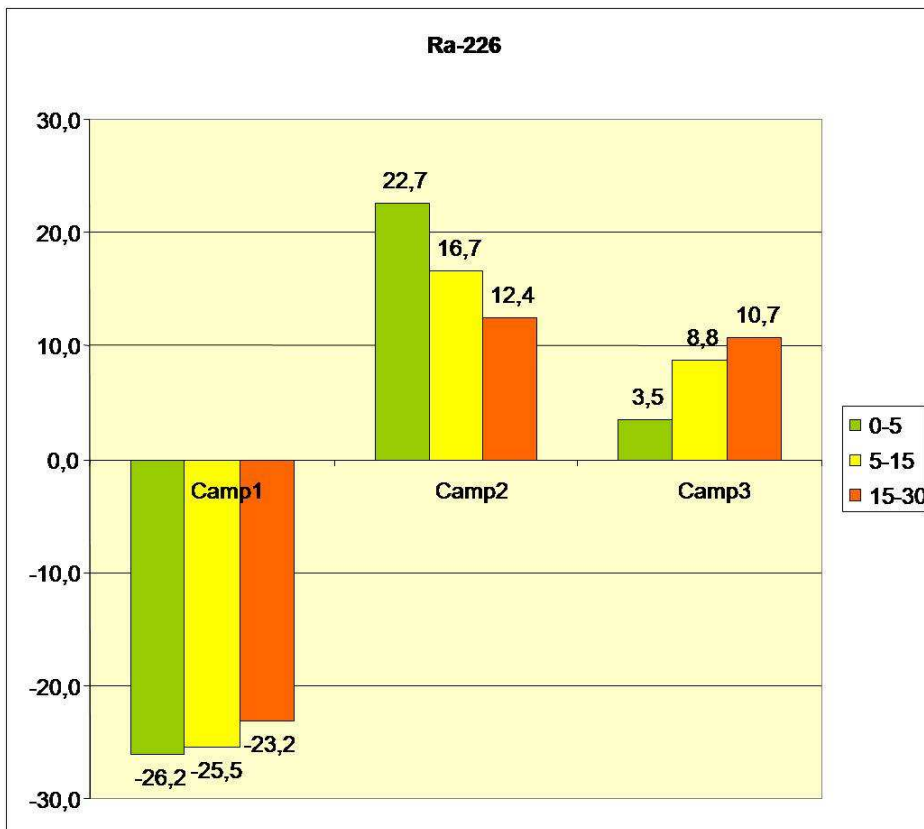
b)



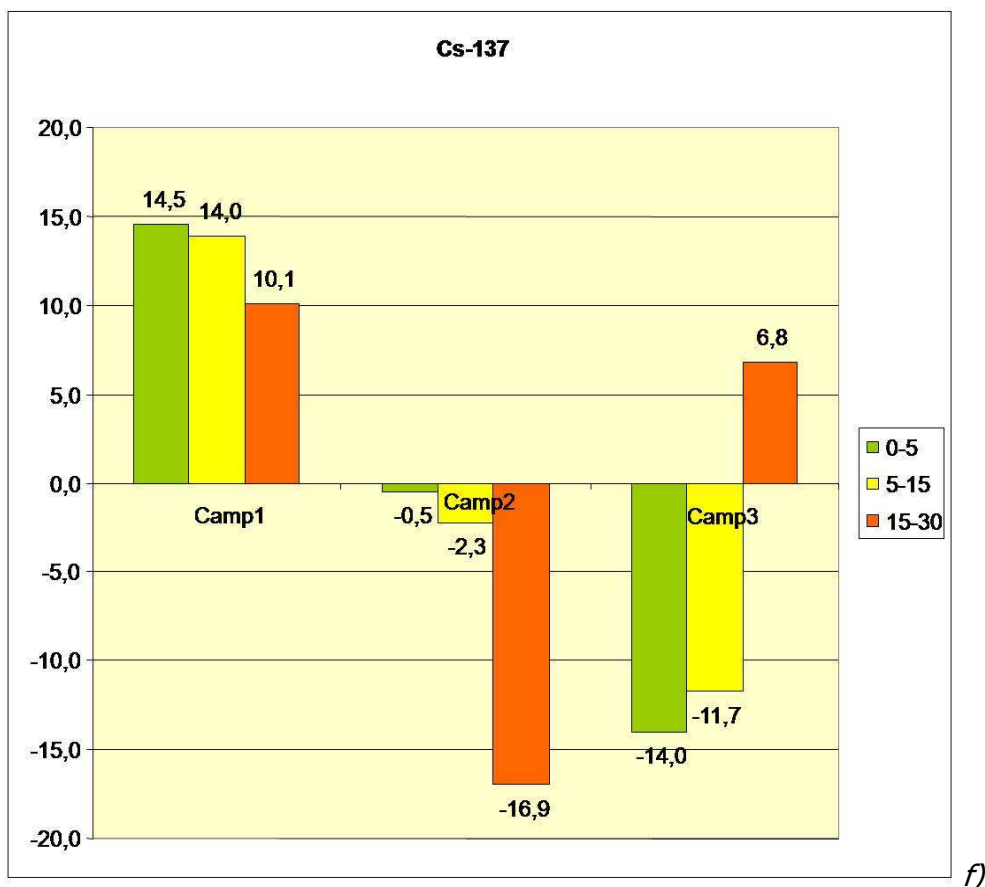
c)



d)



e)



### 6.1.2. RISULTATI OTTENUTI

La modalità utilizzata, in considerazione della citata variabilità laterale dei sedimenti lagunari, consente di valutare i risultati confrontando i dati di superficie con i dati "profondi" che dovrebbero presentare, in linea di principio, una modestissima variabilità. Dai valori così ottenuti è risultato che la variabilità osservata per tutte le campagne e per tutti gli strati è essenzialmente dello stesso ordine, anche se per lo strato 15-30 cm la variabilità risulta appena leggermente inferiore. In definitiva non si può dare rilevanza e significato alle modeste variazioni di concentrazione osservate nelle diverse campagne di misure.

Queste differenze sono state verificate utilizzando i microelementi Ni, Cu, Zn, As, Cd, Sn, Hg, Pb, il contenuto di materia organica ed inoltre i radionuclidi  $^{210}\text{Pb}$ , di  $^{226}\text{Ra}$  e di  $^{137}\text{Cs}$ ; alcuni di questi elementi sono noti inquinanti antropici, ma possono anche provenire dalla discarica, altri sono di origine naturale, ma possono anch'essi provenire dalla discarica, altri ancora sono di origine indipendente dalla discarica. Non potendo considerare dunque la discarica come unica fonte di apporto di tali elementi sono stati

considerati in modo cumulativo i valori rilevati nell'intorno della discarica nelle tre campagne, distinti in tre gruppi corrispondenti agli strati 0-5 cm, 5-10 cm e 15-30 cm.

Tenendo ben presenti le considerazioni sopra riportate, possiamo ora esaminare in modo critico sia i grafici in figg.10a-h, sia la sequenza delle misure medie rilevate per le diverse variabili, per ciascuna campagna di indagine e per ciascun strato analizzato.

Le osservazioni che si possono trarre sono le seguenti: Cu, Zn, Cd ed As correlano fortemente tra di loro; Pb e Sn, anch'essi elementi con forte componente antropogenica, correlano pure fortemente tra di loro ma non altrettanto bene con il gruppo precedente. Il Ni ed il Hg sono poco correlati agli altri elementi considerati, il Ni perché di origine quasi esclusivamente naturale (Magistrato alle Acque di Venezia-Consorzio Venezia Nuova, 2005), mentre per quel che riguarda la mancata correlazione di Hg con il gruppo degli antropici è possibile che possa essere casuale e dovuta essenzialmente alle relativamente basse concentrazioni (tab.19).

In definitiva non si sono evidenziate variazioni significative dei valori di concentrazione tra le diverse campagne. Analogamente le correlazioni osservate tra i diversi elementi non hanno permesso di riconoscere un qualche selettivo apporto della discarica.

*Tabella 19- Matrice di correlazione ottenuta analizzando i valori medi di concentrazione dei diversi elementi, osservati per tutti gli strati e per tutte le campagne.*

	Ni mg/kg	Cu mg/kg	Zn mg/kg	As mg/kg	Cd mg/kg	Sn mg/kg	Hg mg/kg	Pb mg/kg
Ni mg/kg	1							
Cu mg/kg	0,759	1						
Zn mg/kg	0,711	0,947	1					
As mg/kg	0,713	0,963	0,992	1				
Cd mg/kg	0,720	0,969	0,996	0,997	1			
Sn mg/kg	0,451	0,696	0,459	0,507	0,520	1		
Hg mg/kg	0,162	0,525	0,429	0,509	0,490	0,531	1	
Pb mg/kg	0,520	0,815	0,675	0,718	0,723	0,907	0,682	1

Per quanto concerne gli elementi radioattivi, si nota una netta tendenza del <sup>210</sup>Pb a diminuire con la profondità (come logico attendersi dato che la concentrazione superficiale risente degli apporti atmosferici), mentre per il <sup>137</sup>Cs le attività non presentano un andamento regolare, questo potrebbe essere dovuto ad effetti di mixing combinati con gli apporti temporali episodici del 1986 (Chernobyl) e del 1964 (Weapon test in the atmosphere).



Il trend del  $^{226}\text{Ra}$  mostra sostanzialmente valori del tutto compatibili con le caratteristiche generalmente osservate nei sedimenti (Degetto et Magistrato alle Acque-Consortio Venezia Nuova, 1999) però destano qualche perplessità i valori generalmente inferiori trovati nella campagna Camp1. In mancanza di altre informazioni circa la composizione della matrice non sembra possibile potere fornire una spiegazione plausibile, né tanto meno avvalorare la discarica come origine dei valori più elevati trovati nella Camp2 e Camp3 dato che le concentrazioni possibilmente anomale non variano tra lo strato superficiale e lo strato profondo. La stessa osservazione vale anche per i diversi strati di sedimento relativi alla campagna Camp1.

A questo proposito, è necessario richiamare le seguenti considerazioni: la determinazione del  $^{226}\text{Ra}$  è intrinsecamente affetta da un errore superiore a quello degli altri radionuclidi in quanto ottenuta per differenza tra due misure, tuttavia nel caso in oggetto, nonostante alcune analogie tra attività del  $^{226}\text{Ra}$ , granulometria e densità apparente, si ritiene che le osservazioni relative all'anno Camp1 siano risultate affette da un qualche errore di tipo sistematico di carattere strumentale in virtù del fatto che le variazioni hanno interessato contemporaneamente tutti gli strati.

Concludendo si può dire che l'indagine svolta sui sedimenti ha sottolineato i limiti propri dovuti alle caratteristiche del sito: elevatissima antropizzazione, elevata variabilità laterale dei sedimenti, scarsa sensibilità dovuta al carattere di integrazione temporale delle determinazioni. Tutto questo ha messo in evidenza una insufficiente sensibilità dell'approccio adottato.

## 6.2.MAPPATURA EMISSIONI RAGGI GAMMA

### 6.2.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE

Per effettuare la mappatura dell'emissione gamma dalla discarica sono stati utilizzati dati raccolti inizialmente con sonda a scintillazione (FHZ 502 con rivelatore NaI(Tl) , vedi paragr. 8.3) su almeno 300 punti omogeneamente distribuiti sulla superficie della discarica. I rilievi sono stati condotti in modalità "trekking" ed i punti sono stati georeferenziati tramite GPS in modalità differenziale. Dai risultati ottenuti in cps  $\text{s}^{-1}$  sono stati scelti 10 punti (nel range compreso tra il valore massimo e il valore minimo) nei quali misurare, mediante un contatore proporzionale (modello EBERLINE FH40GL, vedi paragr. 8.3) posto all'altezza di 1 metro dal piano campagna, anche i valori di emissione gamma

in termini di rateo di dose ( $\mu\text{Sv h}^{-1}$ ). In questo modo è stato possibile ricavare i valori di rateo di dose per tutti i 300 punti e le mappe relative.

Nel corso dei tre anni di monitoraggio sono state effettuate 5 campagne. Le prime tre campagne sono state attuate in corrispondenza di 3 periodi caratterizzati da differenti condizioni del clima e del suolo, allo scopo di individuare eventuali differenze del rateo di emissione in funzione delle diverse condizioni meteo-climatiche. Dai risultati dei rilievi delle prime 3 campagne si sarebbe dovuto individuare il periodo di maggior emissione in cui svolgere i successivi rilievi; ma come si vedrà di seguito le differenze trovate nei tre diversi periodi non sono risultate molto marcate:

- 1° Campagna: primavera (I anno)
- 2° Campagna: autunno (I anno)
- 3° Campagna: estate (I anno)
- 4° Campagna: estate (II anno)
- 5° Campagna: estate (III anno)

#### 6.2.2. RISULTATI OTTENUTI

La misura del rateo di equivalente di dose, riferita ad 1 metro dal piano campagna, rappresenta il rateo di dose in aria a cui è convenzionalmente esposta una persona che si trova sulla superficie del sito. I valori misurati sono la somma di diversi contributi: quello della radiazione cosmica, della radiazione cosmogenica (radionuclidi creati in atmosfera dalla radiazione cosmica,) e quello dei radionuclidi naturali ed artificiali presenti nel suolo ed in aria (vedi Cap.1)

Tutti i contributi ambientali al fondo naturale sono variabili nel tempo (cosmici, cosmogenici...) ma la loro distribuzione attesa al suolo è sostanzialmente omogenea date le caratteristiche del sito: piano, privo di alberi, edifici etc. Pertanto le variazioni maggiormente significative dovrebbero riguardare la distribuzione dei valori, in senso relativo, dovuti ai radionuclidi naturali ed artificiali presenti nel suolo stesso; in questo senso, le variazioni osservate potrebbero essere indicatrici di migrazioni preferenziali del  $^{222}\text{Rn}$  (e figli) in punti specifici della superficie dal corpo della discarica. In assenza di tali migrazioni preferenziali, la distribuzione delle attività dovrebbe risultare sostanzialmente invariata nel corso del tempo. Tuttavia le diverse condizioni atmosferiche (in particolare le precipitazioni meteoriche) possono influenzare i rilievi di dose in modo significativo. A tale scopo, all'inizio delle diverse campagne di misura, è stata utilizzata come riferimento un'area vicino alla discarica non influenzata dal deposito di fosfogessi. Si tratta di un'area

dove i valori di irraggiamento sono stati trovati sistematicamente i più bassi di quanto verificato entro la discarica.

I dati di dose ottenuti sono stati necessariamente normalizzati rispetto all'area di riferimento, data la possibile presenza al suolo di concentrazioni variabili di radionuclidi di origine atmosferica. Quest'ultimi come già detto sono radionuclidi naturali che si depositano a seguito di eventi meteorici. Tra questi vi sono i figli del  $^{222}\text{Rn}$ , ma soprattutto il  $^7\text{Be}$  che ha una emissione gamma a 477.6 keV, che certamente interferisce con i rilievi di dose.

La determinazione del valore medio di dose da irraggiamento gamma, rilevato per ciascuna campagna di misura nell'area di riferimento, è stato ottenuto come media di oltre 20 determinazioni

Nelle diverse campagne di misura sono stati ottenuti per l'area di riferimento i valori di dose elencati nella tabella 20; i dati, in termini di dose efficace, sono espressi in  $\text{nSv h}^{-1}$ :

*Tabella 20- Valori medi di dose efficace in  $\text{nSv h}^{-1}$  nell'area di riferimento del background (errore statistico delle singole misure <15%).*

1° Campagna	2° Campagna	3° Campagna	4° Campagna	5° Campagna
138.8	168.1	173.0	172.1	152.4

La scelta del valore di normalizzazione è del tutto marginale; un valore di riferimento logico potrebbe essere il valore più basso, oppure il valore medio, oppure ancora il valore più frequente; in quest'ultimo caso i dati di dose potrebbero essere normalizzati sul valore 171.

Pertanto le correzioni da apportare ai dati di origine (o anche ai valori delle isolinee relative alle varie mappe riportate di seguito), normalizzati sul valore 171, sono le seguenti (tab. 21):

*Tabella 21- Correzioni da apportare ai dati di origine.*

1° Campagna	2° Campagna	3° Campagna	4° Campagna	5° Campagna
+32.2	+2.9	-2.0	-1.1	+18.6

Sulla base di queste informazioni la lettura delle mappe (relative alle diverse campagne, figg 12a-f) non mostra differenze significative, né zone anomale di irraggiamento. Infatti il

valore medio della dose efficace, determinato per ciascuna campagna, è risultato significativamente costante, con una deviazione inferiore al 2% (vedi tab. 22).

*Tabella 22- Valori medi normalizzati estesi all'area per ogni campagna, espressi in nSv h<sup>-1</sup>, valore di fondo circa 0.1µSv h<sup>-1</sup> (errore statistico delle singole misure <15%).*

1° Campagna	2° Campagna	3° Campagna	4° Campagna	5° Campagna
169.2	178.6	176.1	174.7	172.1

Per evidenziare eventuali deviazioni di dettaglio è stata analizzata in modo specifico l'area comprendente i piezometri A1-19, A2-23 e in particolar modo il D9-24 (vedi paragr. 6.5), dove sono state rilevate le uniche "anomalie" di concentrazione nelle acque presenti nei piezometri e nel sito di misura dell'esalazione, segnato con la sigla DEG9 (vedi paragr. 6.3), che ha fornito valori stabilmente più elevati in tutte le campagne di misura dell'esalazione.

Il risultato, espresso in termini di valore medio esteso all'area "anomala" analizzata, è evidenziato dalla tabella seguente (tab.23):

*Tabella 23- Valori medi del rateo di dose rilevati nell'area "anomala" per ogni campagna, espressi in nSv h<sup>-1</sup>, (errore statistico delle singole misure <15%).*

1° Campagna	2° Campagna	3° Campagna	4° Campagna	5° Campagna
175.3	181.7	180.8	178.7	175.6

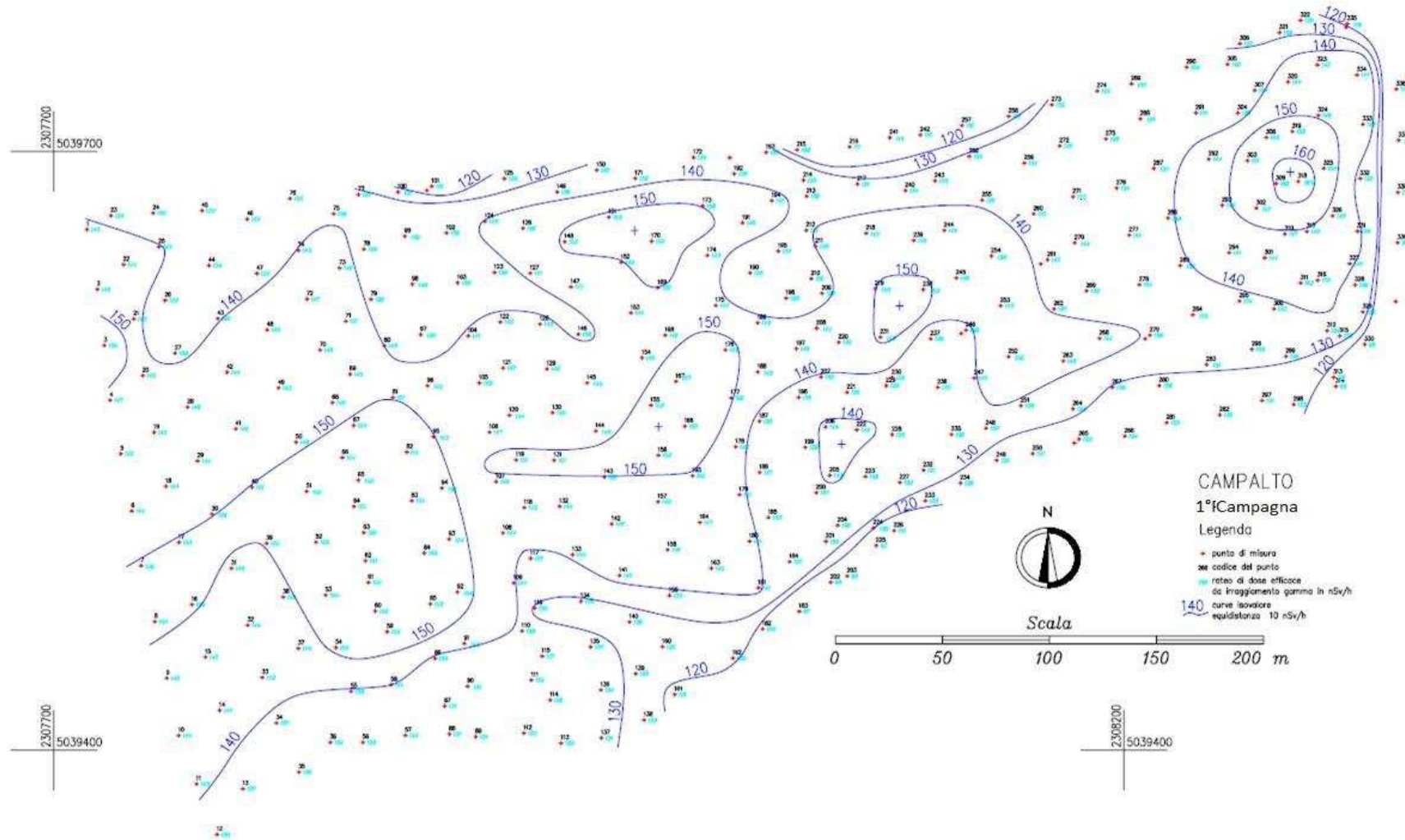
Le variazioni osservate hanno, ancora una volta, uno scostamento massimo inferiore al 2%, rispetto al valore medio; pertanto si può affermare che, dopo le necessarie normalizzazioni, non si riscontrano variazioni di irraggiamento significative, nei diversi punti della discarica, nel corso di tutte le campagne di misura. Questo risulta di maggior rilievo vista l'analisi di dettaglio compiuta nell'area dove si sono verificate le maggiori anomalie.

Le variazioni da punto a punto, all'interno della discarica, (benché costanti nel corso delle diverse campagne) sono risultate molto più importanti e significative (con differenze del 20÷40%); molto probabilmente queste differenze sono legate alla natura dello strato di copertura ma mancano ad oggi dati di verifica del manto di copertura che possano

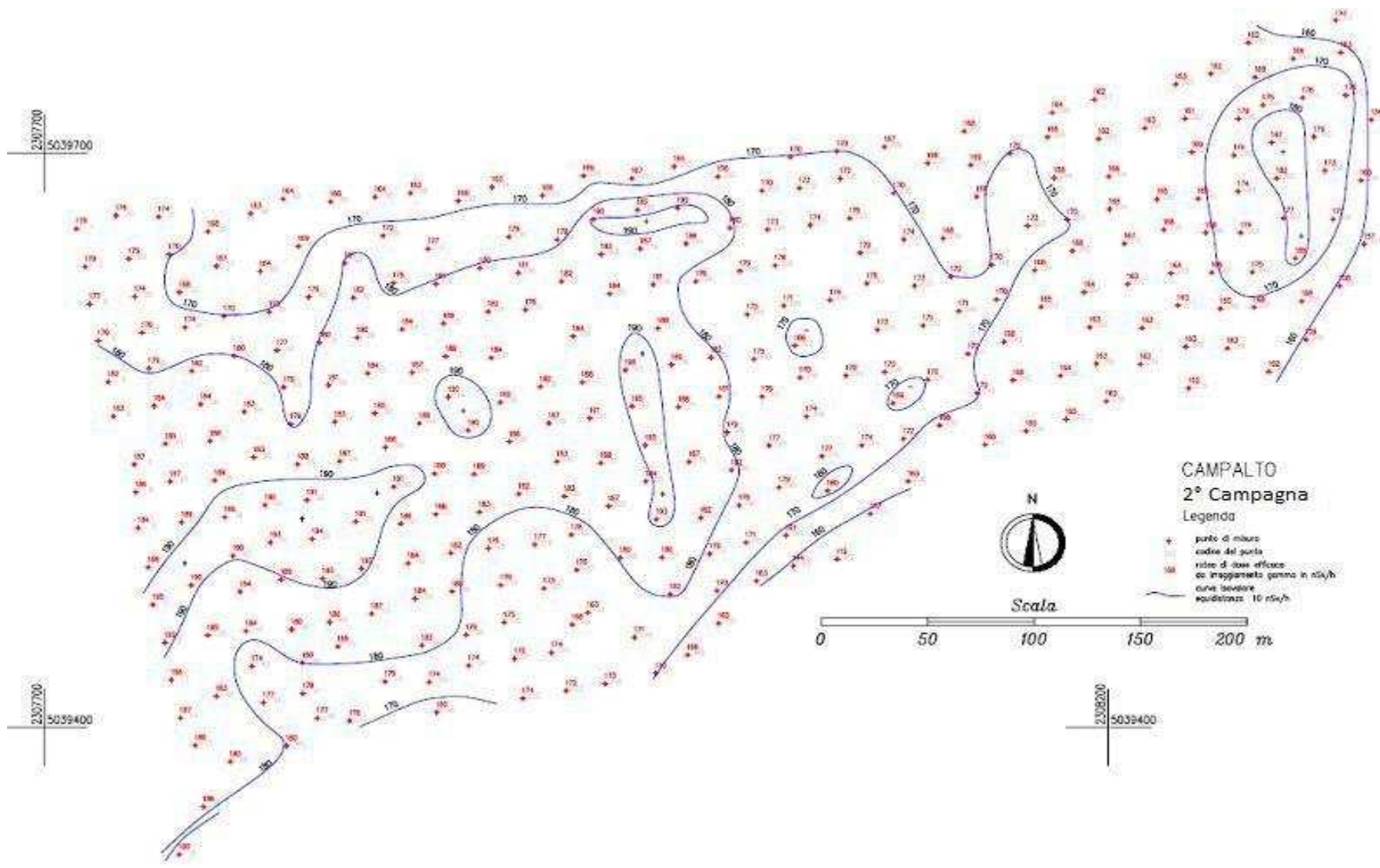
avvalorare questa ipotesi, sarà necessario verificare la qualità dello strato di suolo utilizzato per la copertura (mediante analisi di Spettrometria Gamma ad Alta Risoluzione dello strato superficiale) per appurare la congruità delle differenze significative osservate in emissione nei diversi punti della discarica.

Di seguito si riportano le mappe del rateo di dose gamma che come già detto, devono essere confrontate in termini relativi, in quanto le diverse condizioni atmosferiche (in particolare le precipitazioni meteoriche) hanno influenzato i rilievi di dose in modo significativo.

Figure 12a-f - Mappature del rateo di dose misurato in 5 diverse campagne effettuate in differenti condizioni meteo-climatiche.

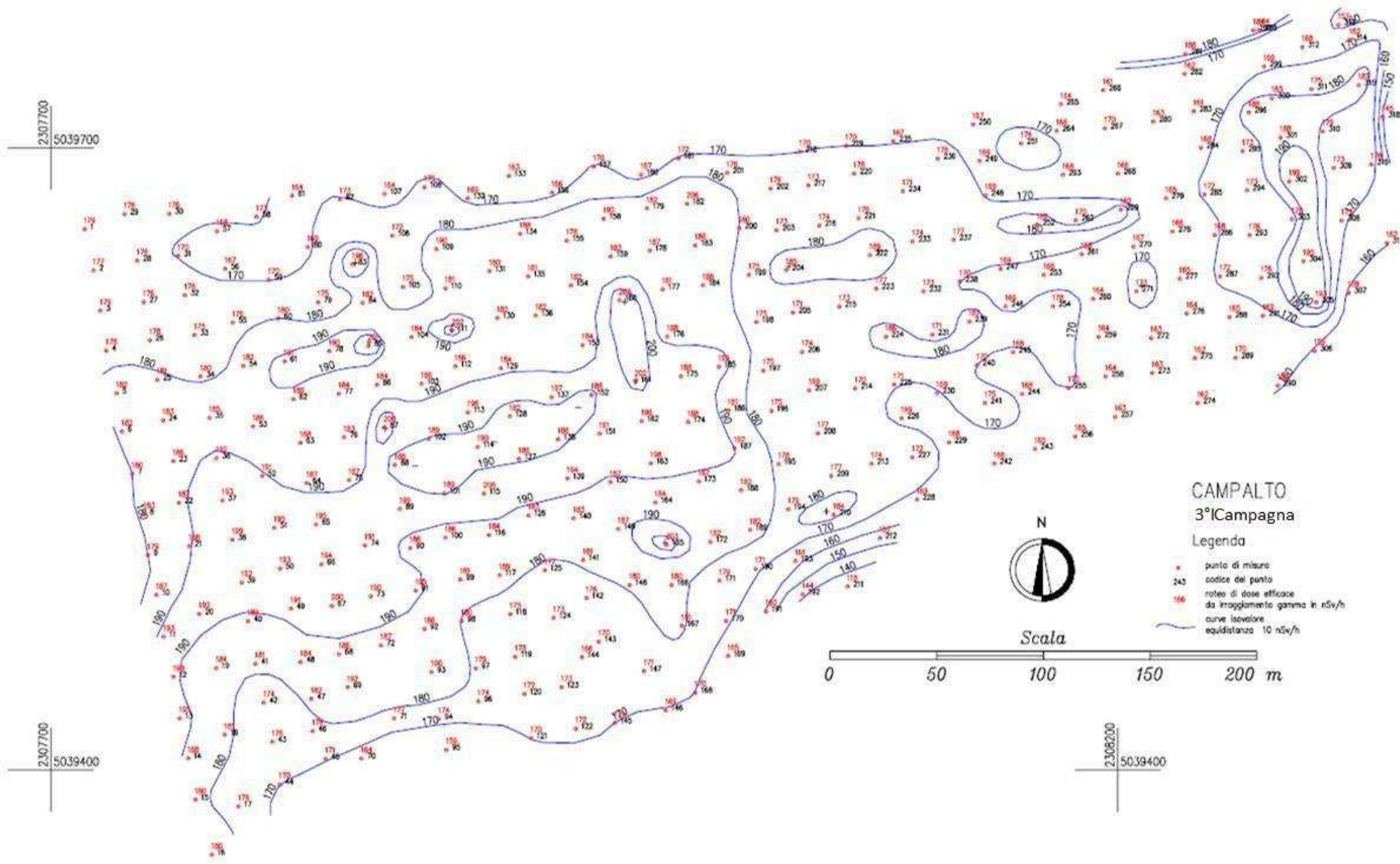


a)



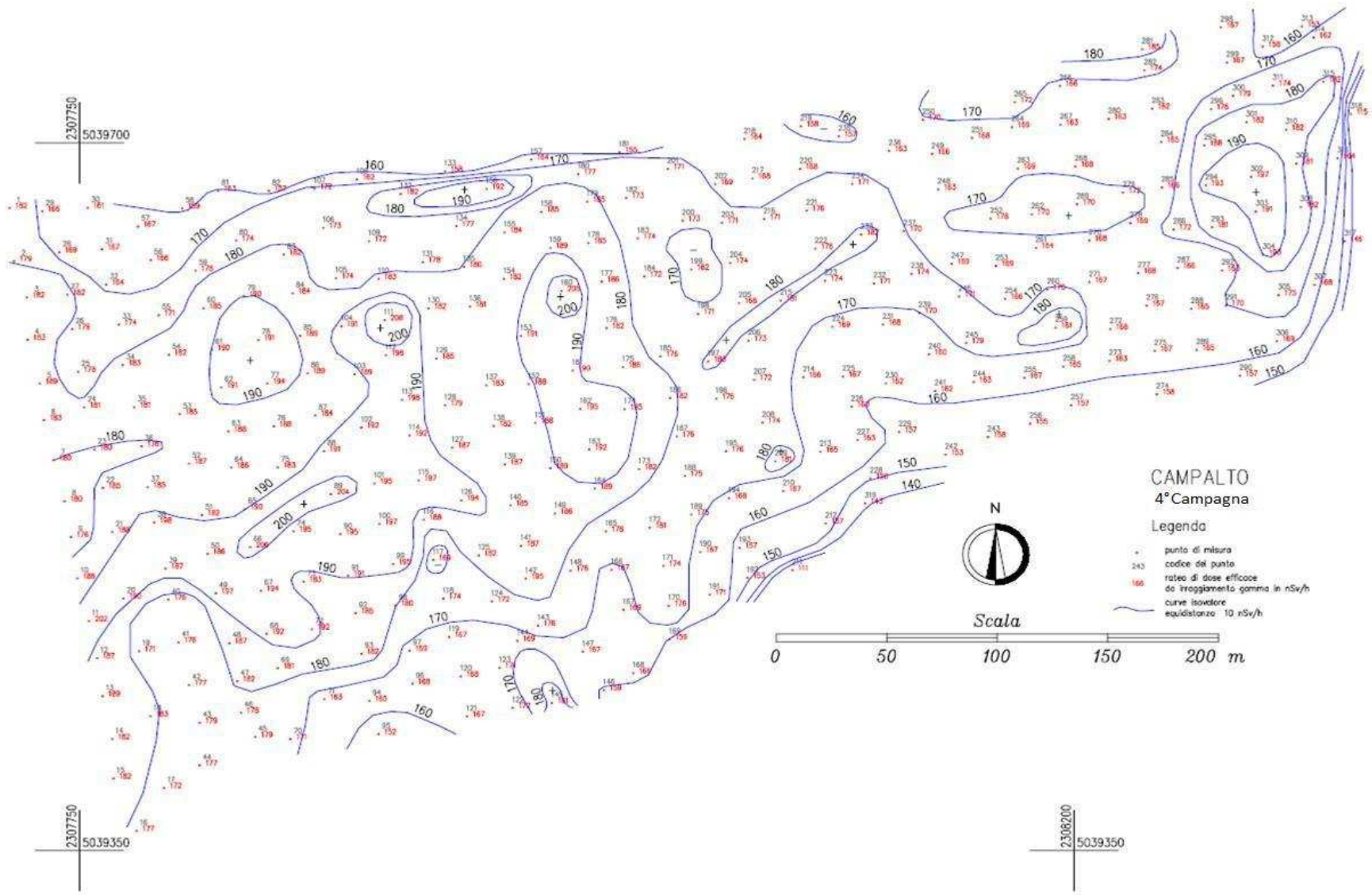
b)



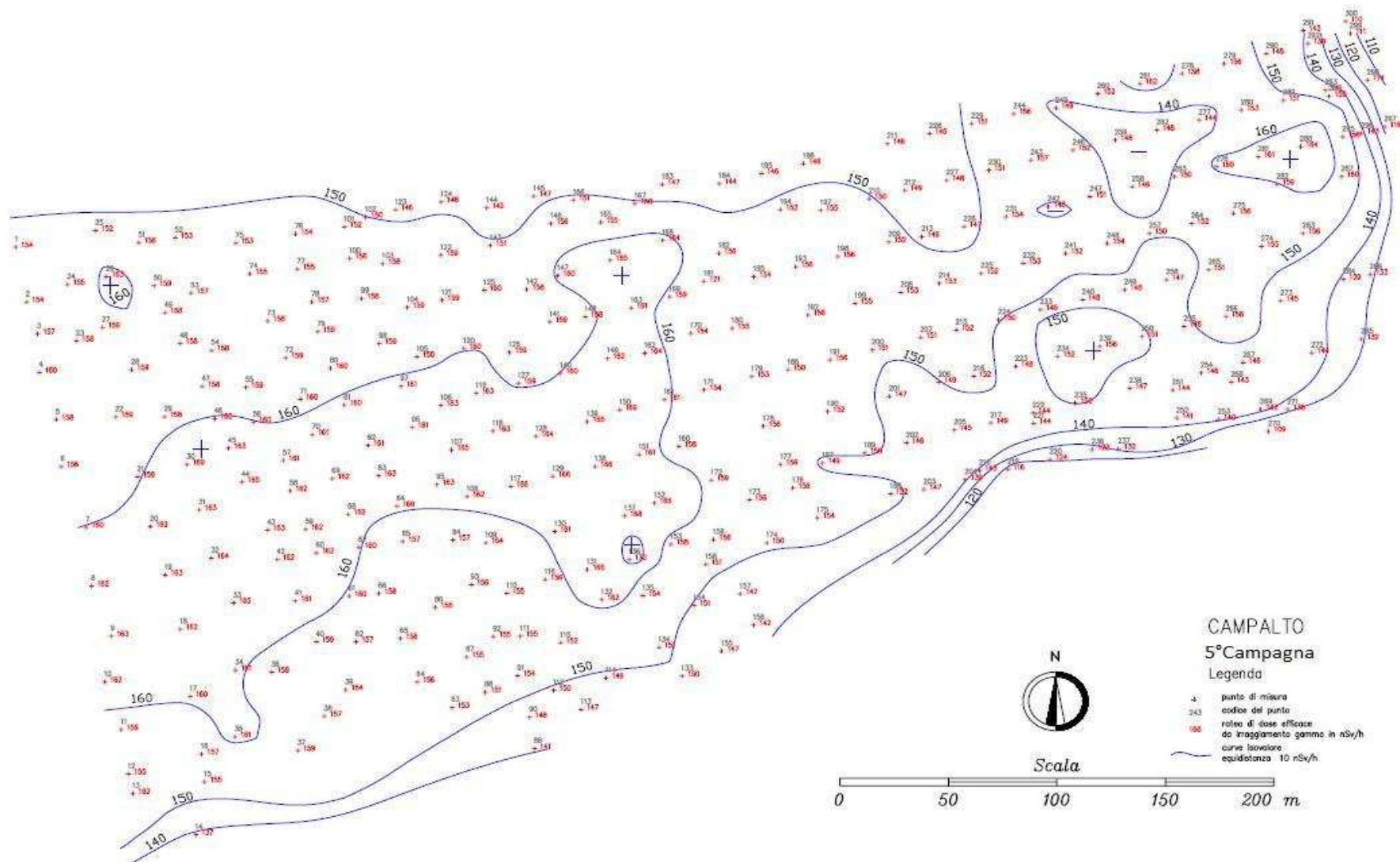


c)





d)



f)

## 6.3.DETERMINAZIONE DEL RATEO MEDIO DI ESALAZIONE DEL RADON DALLA DISCARICA.

### 6.3.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE

Questa attività ha previsto la determinazione del rateo medio di esalazione del radon (espressa in  $\text{Bq m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) dalla superficie della discarica in 10 punti distribuiti in modo omogeneo sulla superficie dell'area fosfogessi.

Per effettuare questa misura sono stati utilizzati degli assorbitori contenenti una "cartuccia" di carbone attivo di circa 200 g (fig. 13), posta direttamente a contatto col suolo entro un tubo di PVC del diametro di 10 cm e conficcato per circa 10÷15 cm entro il corpo della discarica.

Con queste condizioni operative, il  $^{222}\text{Rn}$  esalato viene totalmente assorbito dal carbone attivo (dove in parte decade durante il periodo di raccolta). Il tempo ideale di misura è di 50÷100 ore in quanto questo intervallo temporale coniuga in modo ottimale i seguenti parametri sensibili:

1. esalazione integrata su un periodo comprendente numerosi cicli di marea;
2. tempo di misura breve rispetto alle condizioni di equilibrio dinamico: nel breve arco temporale di misura del radon esalato si verifica una crescita del radon, accumulato in funzione del tempo di esposizione, che approssima la linearità;
3. nel breve periodo di tempo utilizzato per le misure, la quantità di radon esalata è molto modesta, ancorché perfettamente misurabile; in queste condizioni il carbone attivo presente negli assorbitori garantisce la totale cattura del radon esalato anche in presenza di elevati livelli di umidità.

*Fig. 13- Le foto punti 1 e 2 mostrano un assorbitore costituito da una "cartuccia" di carboni attivi. Nella foto punto 3 si vede un contenitore di Marinelli con all'interno il carbone attivo pronto per l'analisi di spettrometria gamma.*



Durante le indagini preliminari è stata verificata l'indipendenza dei risultati dalle variazioni di umidità atmosferica in relazione all'efficienza del mezzo assorbente.

Nel corso dei tre anni di monitoraggio, sono stati effettuati 5 rilievi. I primi 3 rilievi sono stati effettuati in corrispondenza di periodi caratterizzati da differenti condizioni meteorologiche (i medesimi periodi delle misure di rateo di dose equivalente); dai risultati delle misure nei primi 3 periodi si sarebbe dovuto individuare il periodo di maggior emissione in cui svolgere i successivi 2 rilievi; come si vedrà di seguito le differenze trovate non sono risultate molto marcate.

- 1° Rilievo: estate (I anno)
- 2° Rilievo: autunno (I anno)
- 3° Rilievo: primavera, misura ripetuta (3° rilievo bis) (I anno)
- 4° Rilievo: estate (II anno)
- 5° Rilievo: estate (III anno)

### 6.3.2. RISULTATI OTTENUTI

Questa indagine consiste nella misura del rateo di esalazione del  $^{222}\text{Rn}$  dalla superficie del suolo, cioè la misura dell'attività di  $^{222}\text{Rn}$  che fuoriesce dal suolo per unità di superficie e di tempo, su 10 punti opportunamente scelti in modo da coprire in maniera omogenea tutta la superficie della discarica (fig.14 e tab. 24):

*Tabella 24-: La tabella riporta le coordinate in Gauss-Boaga e la sigla dei punti dove sono stati posizionati gli assorbitori*

<b>Sigla Stazioni</b>	<b>GB Est</b>	<b>GB Nord</b>
DEG 1 882	2308260	5039717
DEG 2 883	2308210	5039725
DEG 3 884	2308019	5039650
DEG 4 885	2307948	5039678
DEG 5 886	2307896	5039550
DEG 6 887	2307866	5039510
DEG 7 888	2307931	5039496
DEG 8 890	2307989	5039492
DEG 9 889	2307956	5039535
DEG 10 891	2308146	5039620



Figura 14- Distribuzione degli assorbitori all'interno dell'area dei fosfogessi per la misura dell'esalazione di radon (evidenziato con linea nera il confine dell'area fosfogessi).



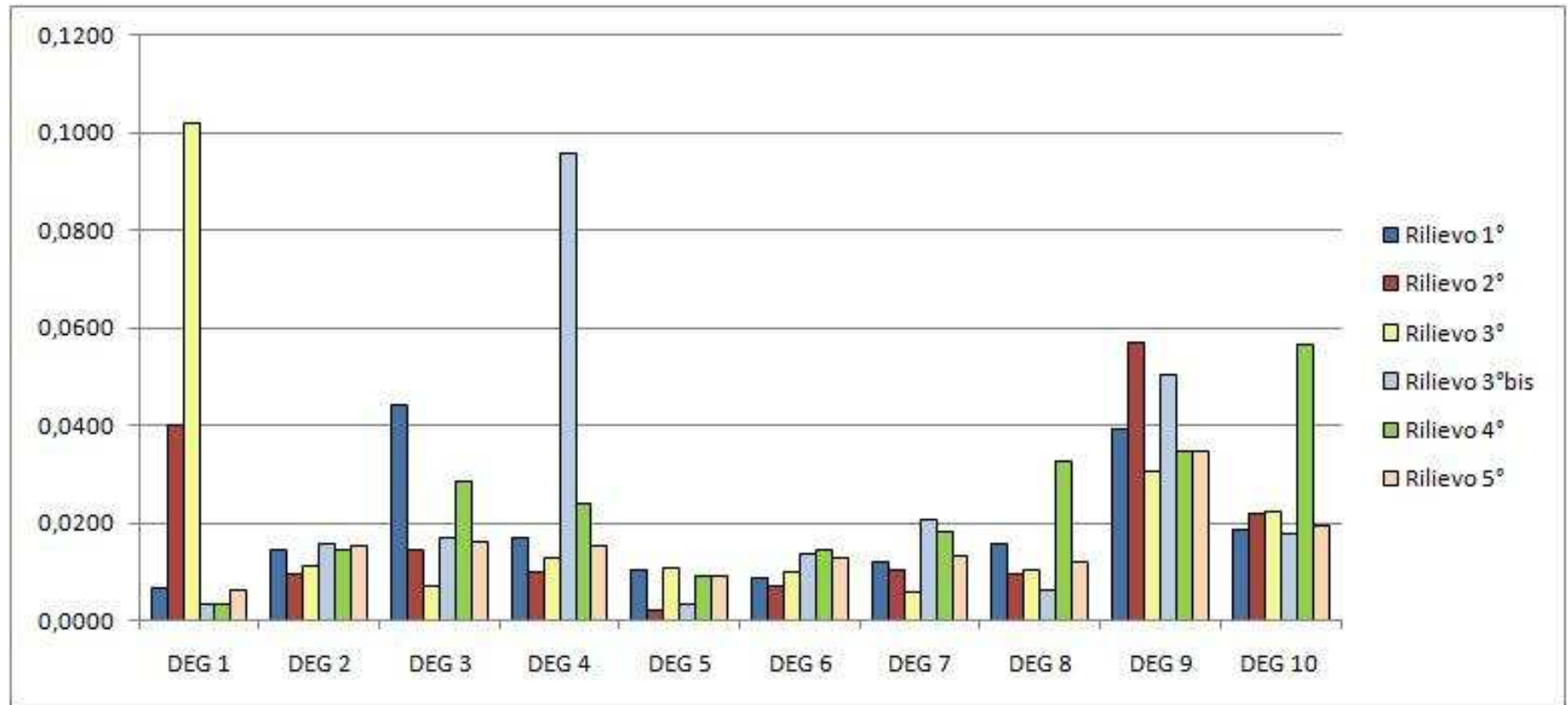
Il flusso di esalazione può essere influenzato da numerosi fattori (vedi paragr. 4.3), tra i quali:

- il contenuto di radio nel suolo nel punto di prelievo;
- il coefficiente di emanazione del materiale contenente il  $^{226}\text{Ra}$ ;
- la porosità del suolo;
- il contenuto di acqua del suolo;
- le condizioni atmosferiche (quali pressione ed umidità);
- le variazioni del livello piezometrico entro la discarica.

Si osservi che il flusso di radon che esce dalla superficie dello strato di copertura della discarica di Passo a Campalto, è dovuto sia alla frazione prodotta entro la massa dei fosfogessi (che riesce a superare in quantità misurabile le barriere di contenimento), sia al radon prodotto nello stesso strato di suolo utilizzato per la copertura superficiale.

Si riporta in seguito il grafico (fig.15) che confronta i risultati del rateo di esalazione di Rn di tutte le campagne. In tab.25 vengono riportati anche i principali parametri statistici, i valori medi del flusso per ogni campagna (fig.16) e per ogni stazione (fig.17).

Figura 15- Grafico di confronto comprendente i risultati di tutte le campagne (errore statistico < 10%).



Nel grafico mostrato, nelle tabelle e figure che seguono oltre al 3°rilievo compare anche un 3° rilievo bis, effettuato a distanza di un mese, per verificare il variare dei dati dopo un periodo intenso di pioggia.

*Tabella 25- La tabella riporta il confronto tra i principali parametri statistici dei risultati di tutte le campagne.*

	1°Rilievo (Bq m-2 s-1)	2°Rilievo (Bq m-2 s-1)	3°Rilievo (Bq m-2 s-1)	3°Rilievobis (Bq m-2 s-1)	4°Rilievo (Bq m-2 s-1)	5°Rilievo (Bq m-2 s-1)
media 10 posizioni	0,0187	0,0183	0,0223	0,0244	0,0237	0,0155
deviazione std	0,0128	0,0173	0,0290	0,0285	0,0155	0,0077
minimo	0,0068	0,0019	0,0059	0,0032	0,0034	0,0063
massimo	0,0444	0,0572	0,1021	0,0958	0,0568	0,0346
media -2 dev. std.	-0,0068	-0,0163	-0,0358	-0,0326	-0,0073	0,0002
media +2 dev. std.	0,0442	0,0528	0,0804	0,0814	0,0546	0,0308

*Figura 16 -Questo grafico mette a confronto i valori medi del flusso per campagna di misura esteso a tutta l'area della discarica.*

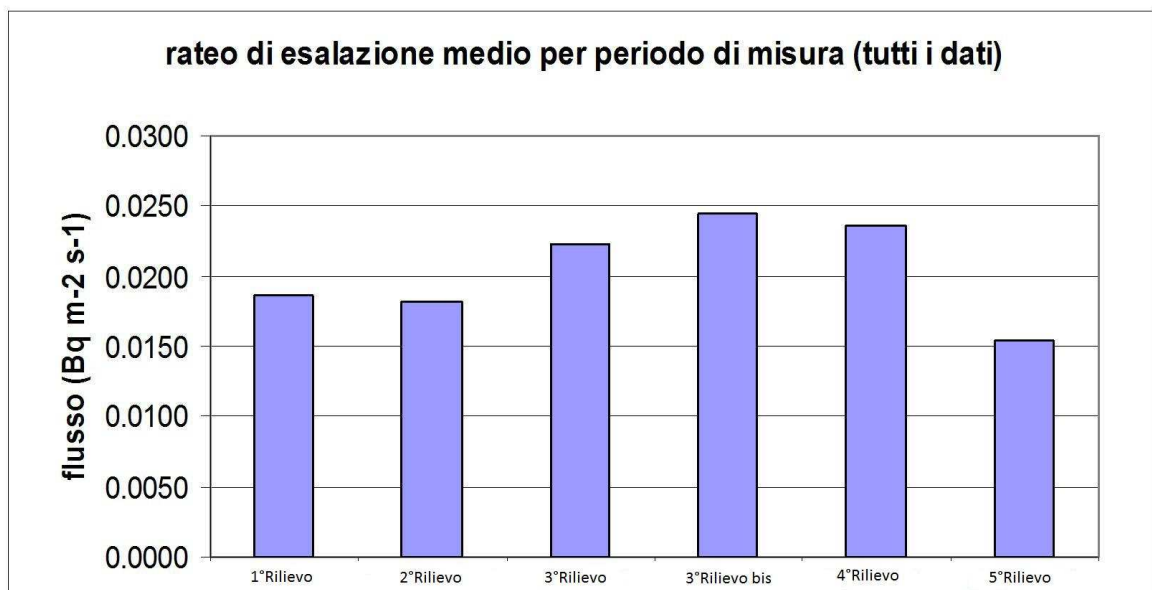
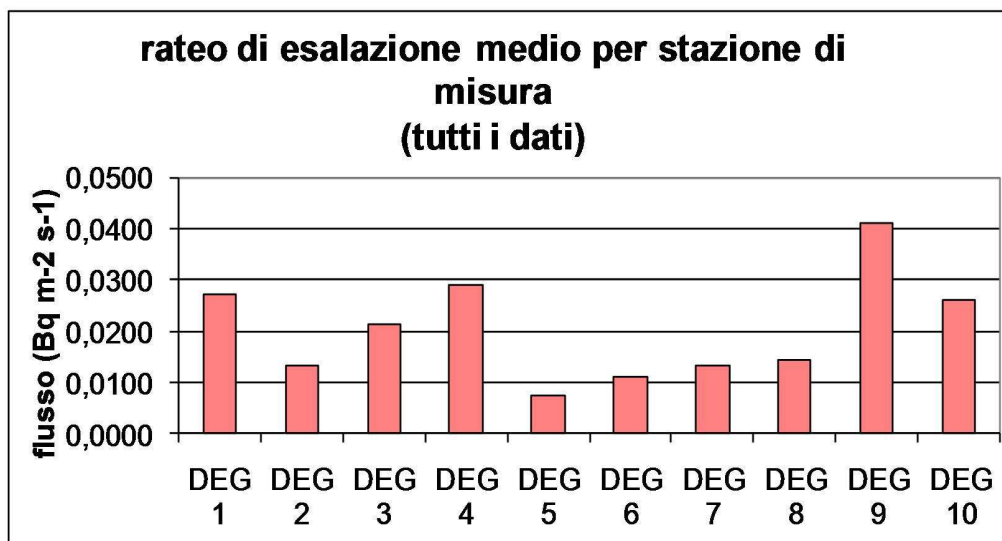


Figura 17-Grafico dei valori medi del flusso per stazione di misura.



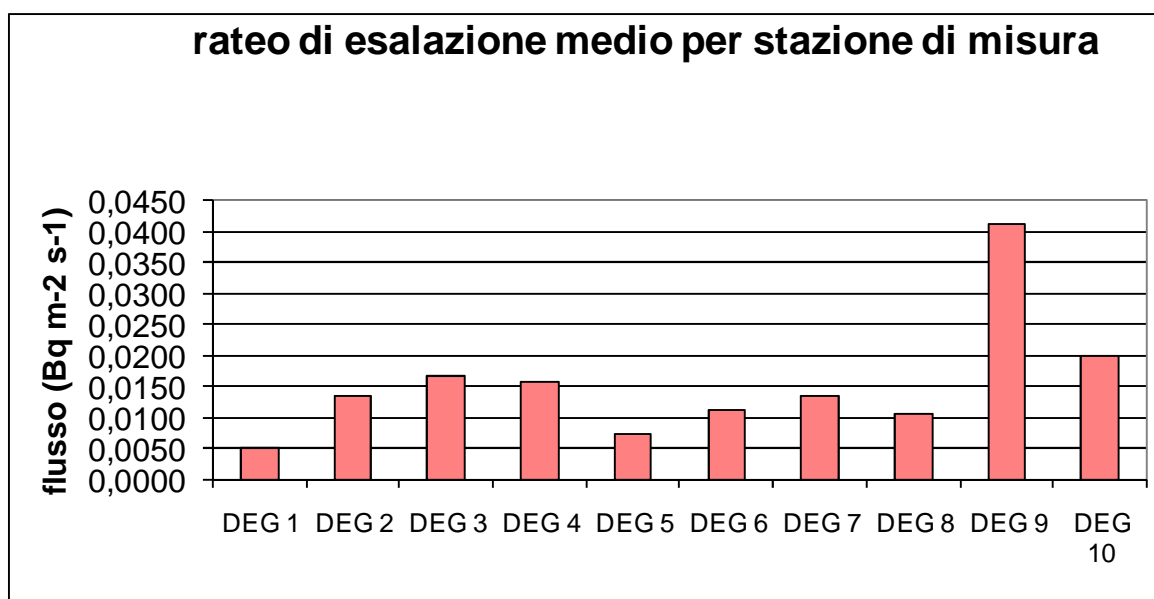
Alcuni dei risultati ottenuti presentano dei dati fortemente anomali che non compaiono in tutte le campagne (outliers). I dati "anomali" potrebbero essere indicativi di saltuarie vie di fuga del radon (e pertanto non trascurabili), ma avrebbero potuto falsare il valore medio dei risultati della campagna. Pertanto è stata fatta anche una successiva rielaborazione escludendo alcuni risultati di flusso (quelli che superavano il doppio della media degli altri valori determinati). I nuovi valori medi del flusso, ricalcolati per campagna (fig.18) e per stazione di misura (fig.19) sono riportati nei grafici che seguono.

Figura 18- Valori medi del flusso ricalcolati per campagna di misura, dopo aver tolto i dati anomali.





Figura 19- Valori medi del flusso per stazione di misura, dopo aver tolto i dati anomali.



Dal grafico relativo alla media del flusso per periodo di misura si può vedere come i valori medi per campagna di misura così ottenuti non si discostino molto tra loro, ed oscillino intorno a  $0,015 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ ; il periodo di massima emissione corrisponde al 4° Rilievo, ma risulta di poco superiore ai valori medi delle altre campagne.

Per quanto riguarda invece il confronto tra le 10 stazioni di misura dell'esalazione, permane costantemente più elevato il flusso nella stazione DEG 9.

I risultati delle diverse campagne di misura possono essere utilmente confrontati, sia con quanto verificato nella discarica prima dell'intervento, sia con un suolo avente un contenuto di radio medio tipico dei suoli locali.

I valori ricavati durante le indagini preliminari erano risultati superiori, in periodo secco, al limite di esalazione imposto da EPA 1998 per discariche industriali in area industriale ( $0,74 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  di  $^{222}\text{Rn}$ ); i valori trovati erano infatti compresi tra i  $0,75$  e  $1,4 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Il valore medio delle misure di esalazione, effettuate in diverse condizioni meteorologiche in un suolo senza anomalie nel contenuto di radio (si tratta del suolo dell'Area della Ricerca del CNR di Padova) è risultato di  $0,060 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ , superiore a quanto verificato presso la discarica di Campalto dopo le opere di messa in sicurezza. L'analisi di esalazione di radon potrebbe ora essere utilmente implementata passando da misure integrate nel tempo, ad una serie di misure di esalazione condotte in

continuo sul suolo che consentano di verificare possibili correlazioni con le escursioni di marea.

#### 6.4.REGISTRAZIONE IN CONTINUO DELL'ATTIVITÀ DEL RADON IN ARIA SOPRA LA DISCARICA

##### 6.4.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE

L'attività consiste nella misura in continuo per 3 giorni, della concentrazione di radon in aria al di sopra della discarica. Sono state eseguite 5 misure nel corso dei tre anni di monitoraggio. Le prime tre misure sono state effettuate in corrispondenza di tre diversi periodi caratterizzati da differenti condizioni meteo-climatiche. Questa determinazione è stata svolta contemporaneamente alla registrazione del profilo dei livelli della falda più superficiale e dei principali dati meteo-climatici.

Le due misure successive sono state compiute nel periodo individuato come maggiormente significativo sulla base dei risultati delle attività svolte precedentemente e comunque sempre in concomitanza alle misure piezometriche.

L'indagine è stata condotta tramite strumentazione attiva, (vedi paragr. 8.4) collocando la sonda nella parte centrale dell'area fosfogessi, e registrando la concentrazione media oraria di radon per 72 ore consecutive. Nei medesimi periodi d'indagine, inoltre, sono state eseguite misure di confronto, una settimana prima e una settimana dopo le misure a Campalto, in un'area non influenzata da possibili emissioni della discarica (Area della Ricerca del CNR di Padova).

Le misure sono state attuate secondo questo ordine:

- 1°Campagna: primavera (I anno)
- 2°Campagna: estate (I anno)
- 3°Campagna: inverno (II anno)
- 4°Campagna: estate (II anno)
- 5°Campagna: primavera (III anno)

##### 6.4.2.RISULTATI OTTENUTI

In condizioni normali la concentrazione di radon outdoor è soggetta a grandi variazioni in funzione di fattori quali il sito, le condizioni meteorologiche, la stagione, il

periodo circadiano (in particolare l'irraggiamento solare, la ventilazione e soprattutto il verificarsi o meno di condizioni di inversione termica).

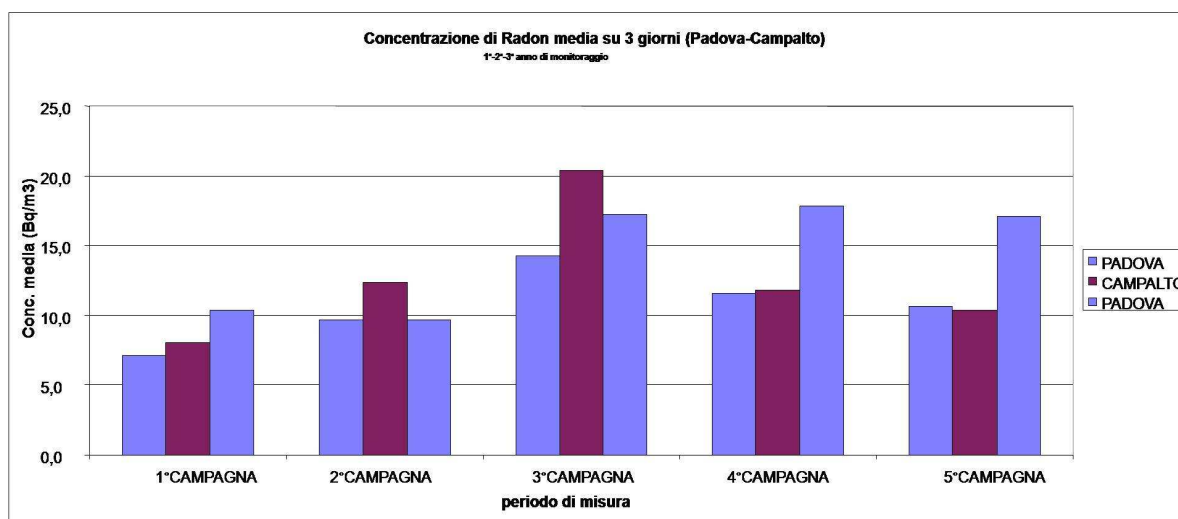
Per meglio confrontare le variazioni osservate a Campalto è stata presa come riferimento l'area di Padova, non soggetta a sorgenti di radon diverse dal contenuto normale di  $^{226}\text{Ra}$  nel suolo. Le differenze notate sono ampiamente nei limiti delle variazioni attese a seguito delle oscillazioni dovute alle condizioni meteorologiche. Non si evince alcun effetto suppletivo possibilmente dovuto ad una emissione residua della discarica; la media generale dei rilievi di radon in aria ottenuti nelle 2 stazioni di misura fornisce valori praticamente coincidenti:  $12,5 \text{ Bq m}^{-3}$  a Padova e  $12,6 \text{ Bq m}^{-3}$  a Campalto.

Nelle tabelle e nei grafici che seguono sono riportati in modo riassuntivo i risultati ottenuti nelle 5 campagne di misura effettuate nel corso dei tre anni di monitoraggio: due campagne il I anno, due campagne il II anno e una campagna il III anno. (tabb. da 26a fino 26e; figg. da 21a fino 21q).

Il grafico in figura 20 mette a confronto le concentrazioni di radon medie su tre giorni nei tre anni di monitoraggio, a Padova e a Campalto, i valori più alti appartengono alla 3° Campagna, II anno di monitoraggio.

Pertanto è del tutto evidente che la presenza dei fosfogessi, dopo l'intervento di messa in sicurezza, è sostanzialmente ininfluenza rispetto alla concentrazione di radon rilevato in aria sopra la discarica.

*Figura 20- Concentrazioni medie nei tre giorni di misura dell'esalazione di radon sopra la discarica per tutte le campagne, confronto tra Padova e Campalto.*



*Tabelle 26(a-e) - Queste tabelle riportano i valori della concentrazione media del radon sopra la discarica (72 ore) per un totale di 5 campagne. Per ogni campagna sono state effettuate tre misure consecutive, di cui due a Padova, come riferimento, prima e dopo le misure a Campalto.*

a)

<b>CAMPAGNA n° 1</b>	<b>conc. media di 72 ore (Bqm<sup>-3</sup>)</b>
Padova 1°settimana maggio 1°anno	7,1
Campalto 2°settimana maggio 1°anno	8,1
Padova 3°settimana maggio 1°anno	10,3

b)

<b>CAMPAGNA n° 2</b>	<b>conc. media di 72 ore (Bqm<sup>-3</sup>)</b>
Padova 1°settimana luglio 1°anno	9,7
Campalto 2°settimana luglio 1°anno	12,3
Padova 3°settimana luglio 1°anno	9,7

c)

<b>CAMPAGNA n° 3</b>	<b>conc. media di 72 ore (Bqm<sup>-3</sup>)</b>
Padova 1°settimana gennaio 2°anno	14,3
Campalto 2°settimana gennaio 2°anno	20,4
Padova 3°settimana gennaio 2°anno	17,2

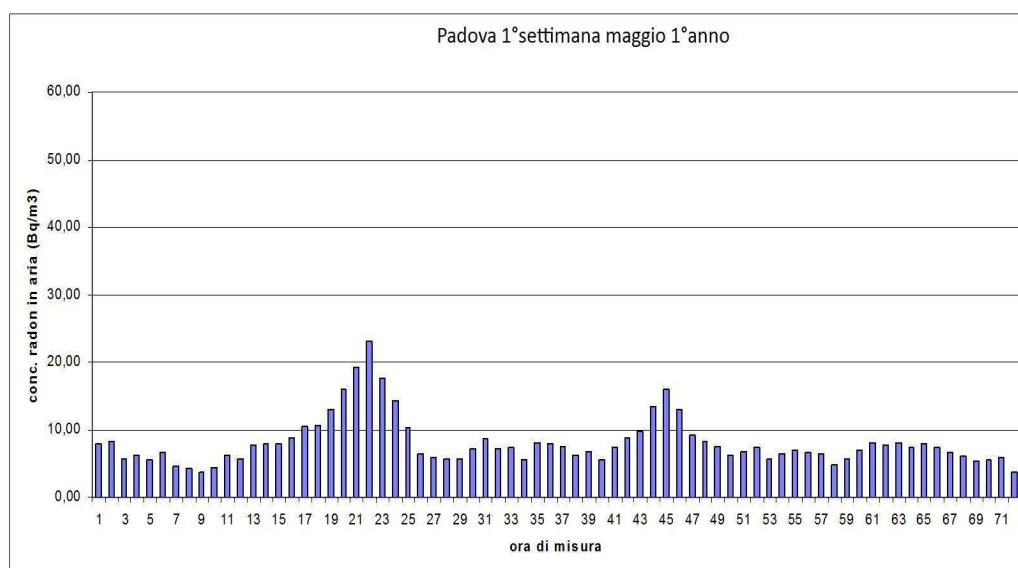
CAMPAGNA n° 4	conc. media di 72 ore (Bqm <sup>-3</sup> )
Padova 1°settimana luglio 2°anno	11,6
Campalto 2°settimana luglio 2°anno	11,8
Padova 3°settimana luglio 2°anno	17,8

d)

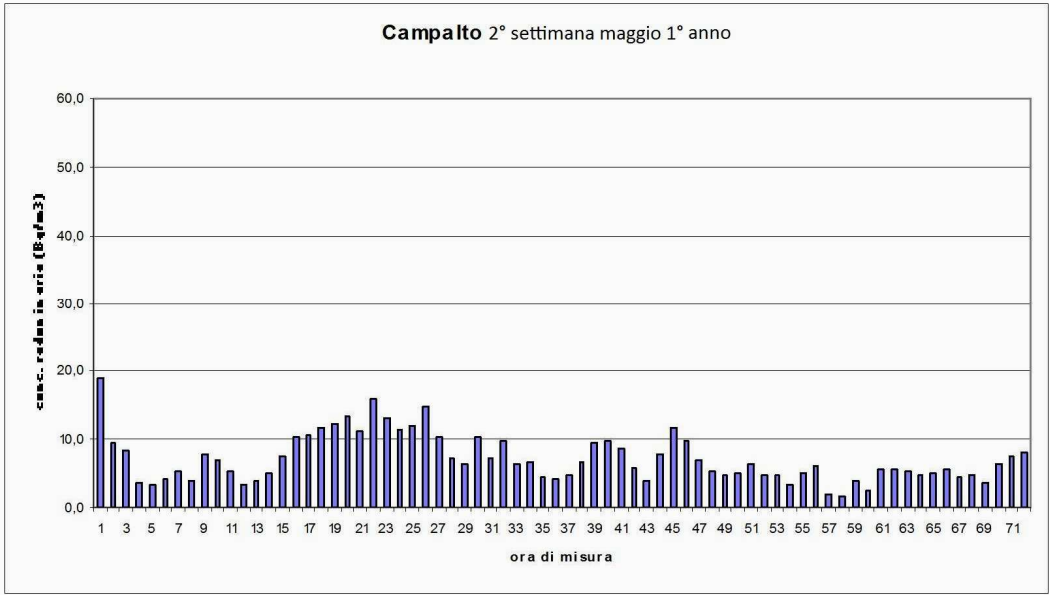
CAMPAGNA n° 5	conc. media di 72 ore (Bqm <sup>-3</sup> )
Padova 1°settimana marzo 3°anno	10,6
Campalto 2°settimana marzo 3°anno	10,4
Padova 3°settimana marzo 3°anno	17,0

e)

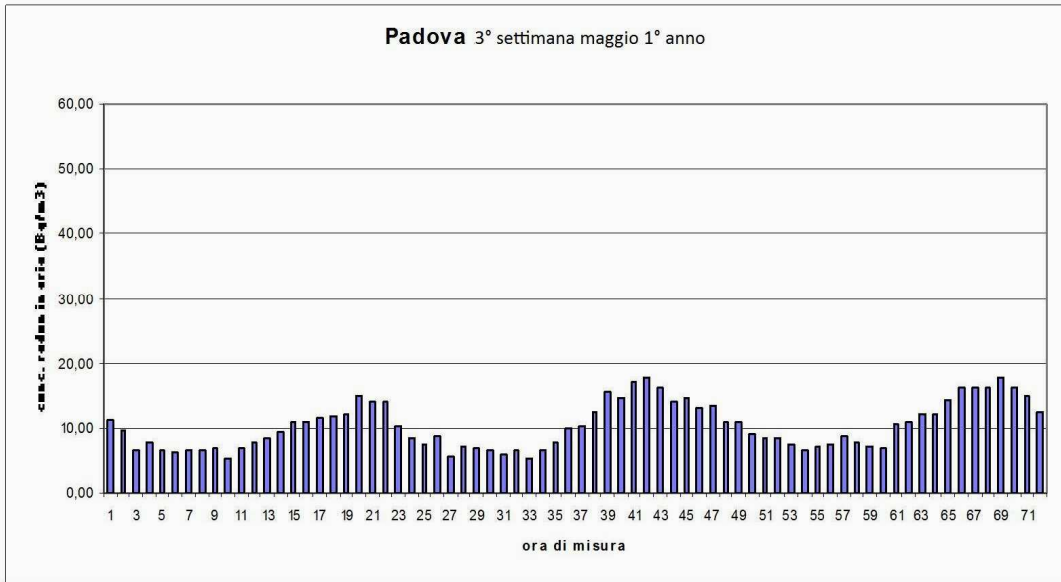
Figure 21(a-q) - I grafici sopra illustrati rappresentano l'andamento del radon sopra la discarica in relazione alle ore di misura per un totale di circa 72 ore.



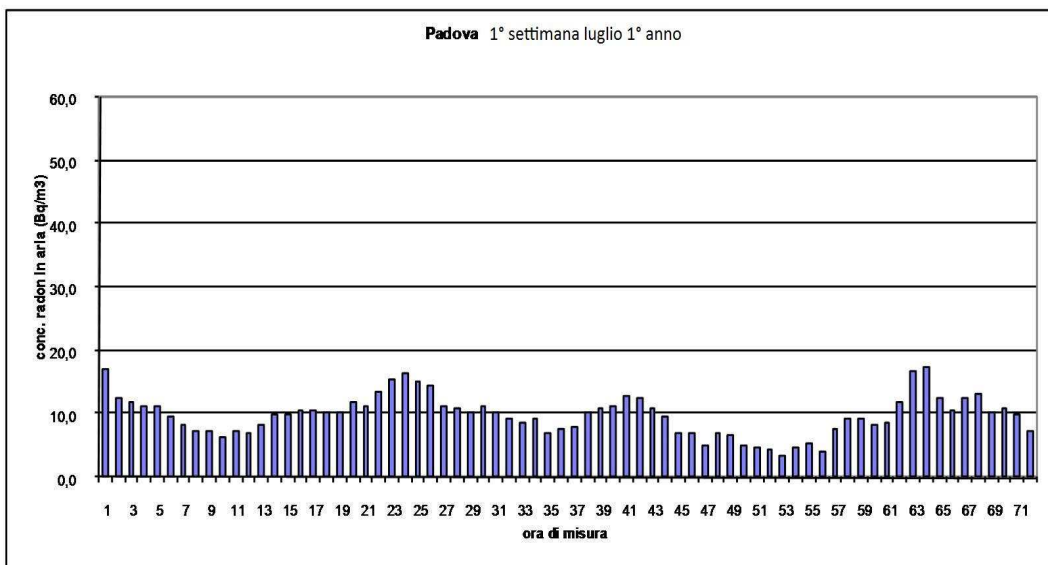
a)



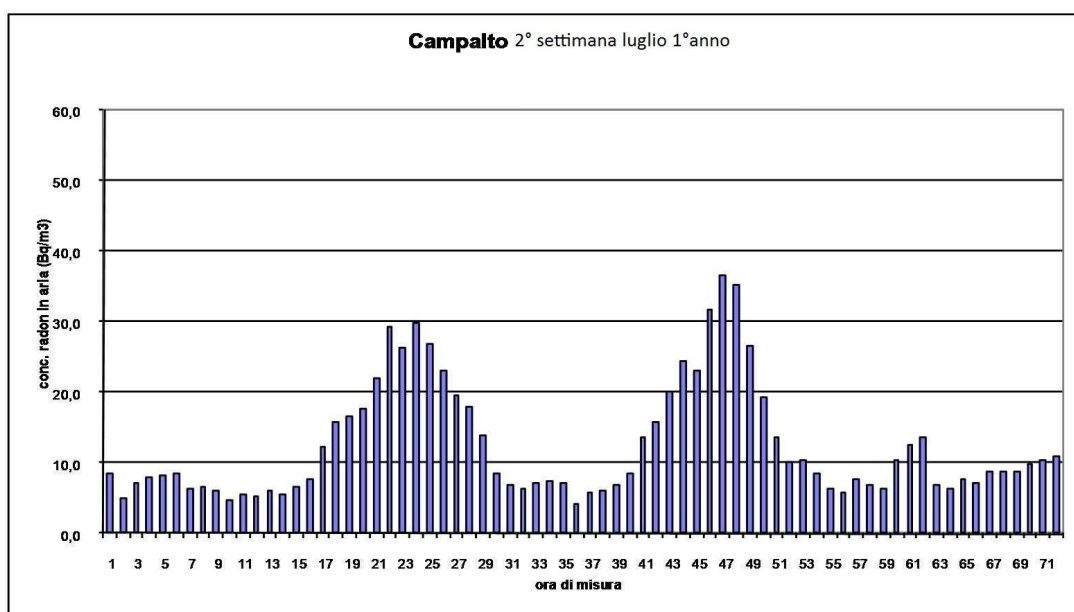
b)



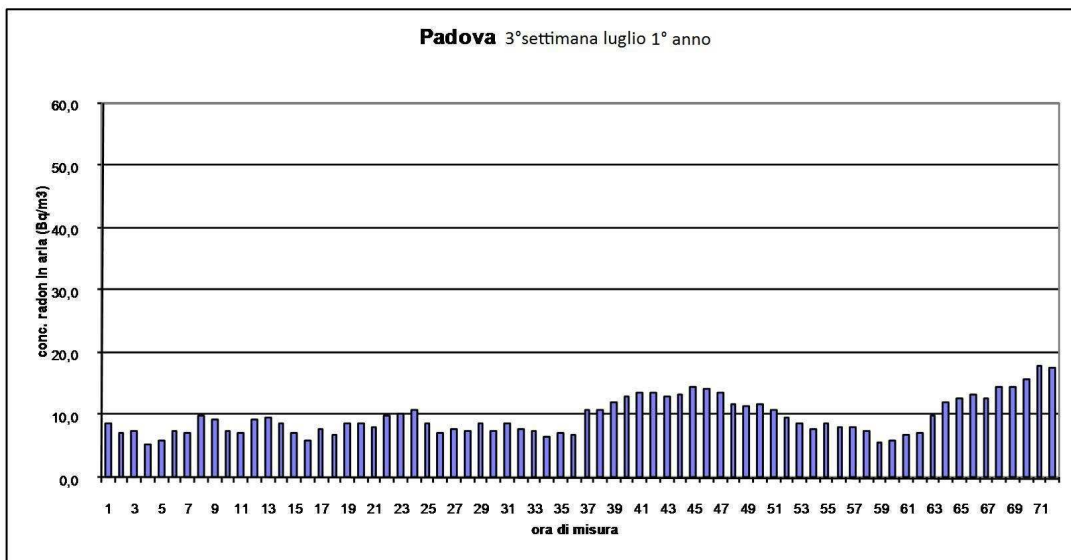
c)



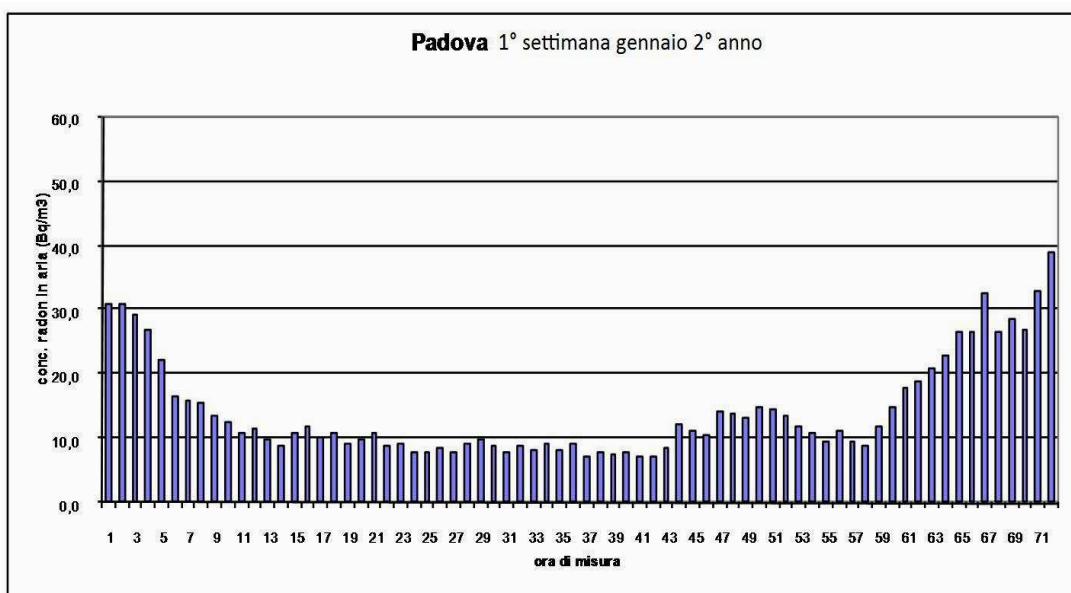
d)



e)

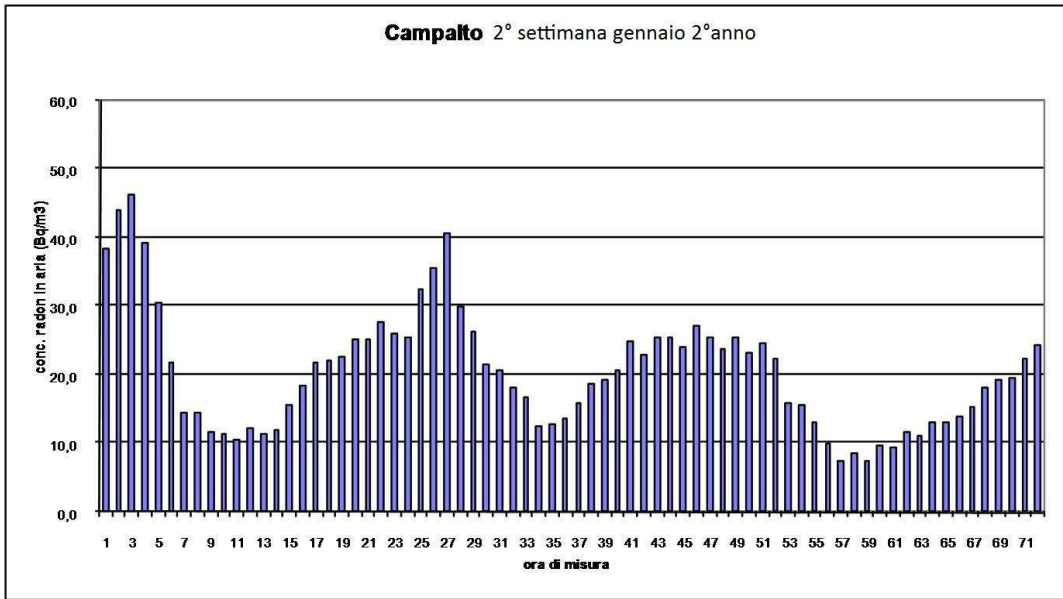


f)

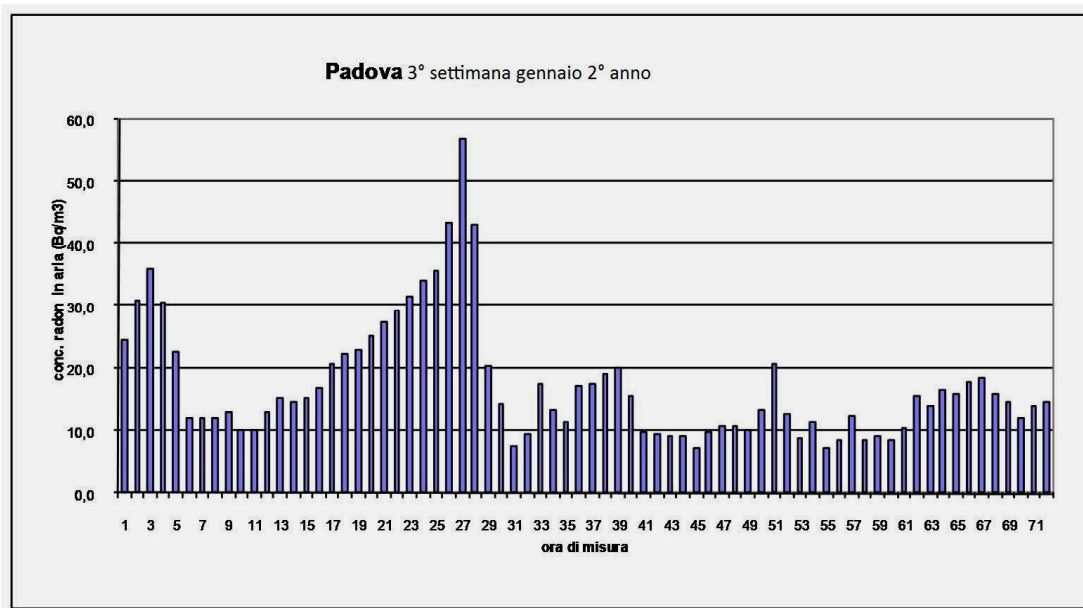


g)

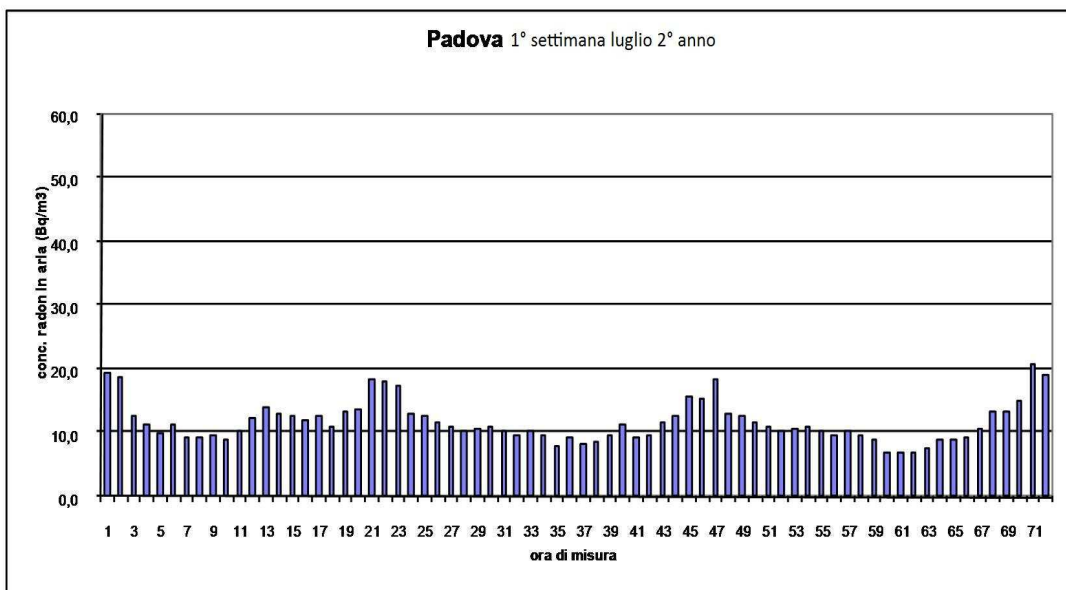




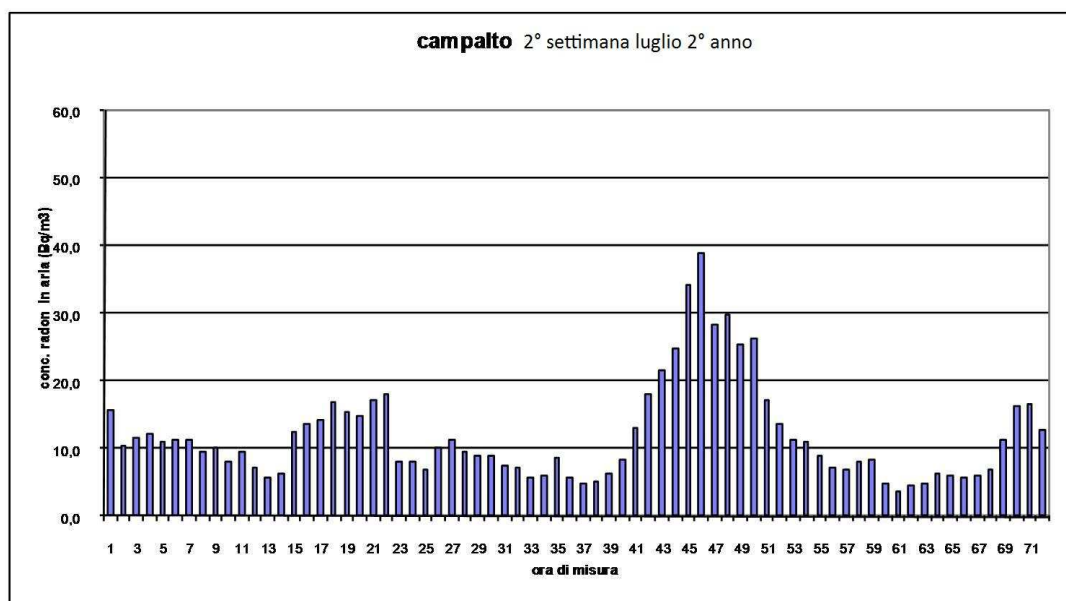
*h)*



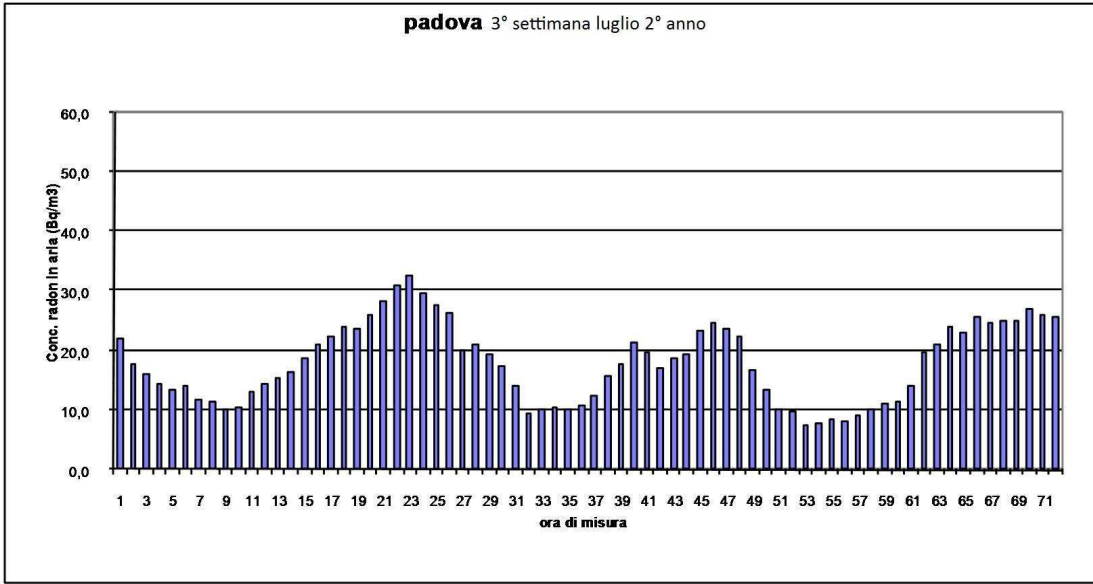
*i)*



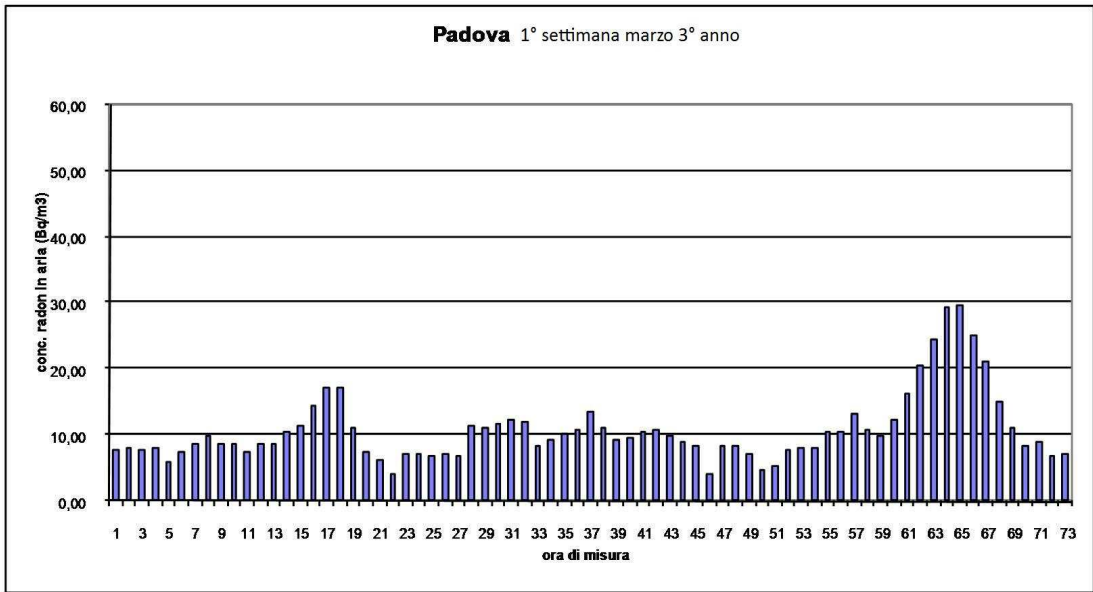
l)



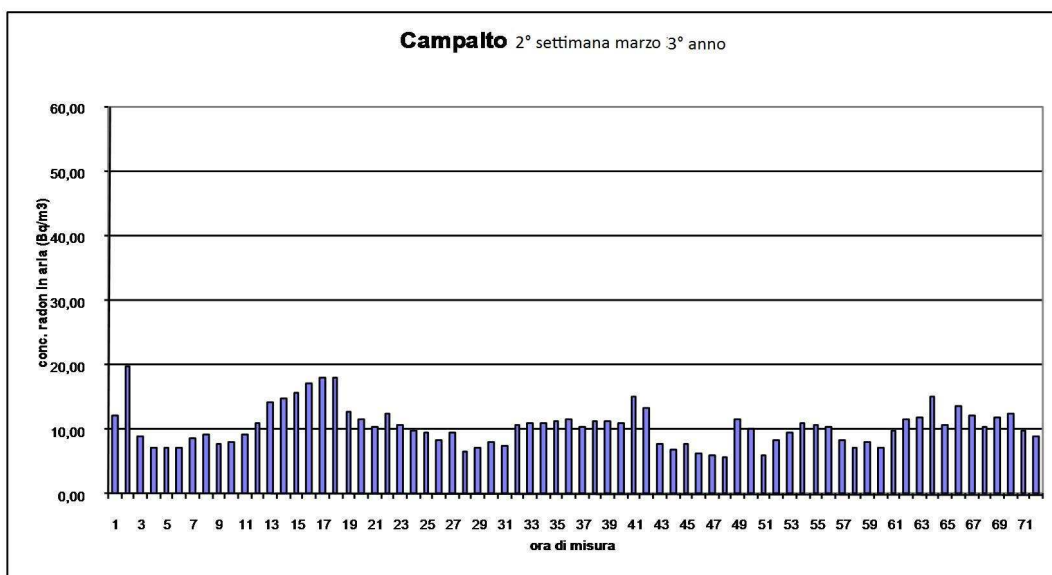
m)



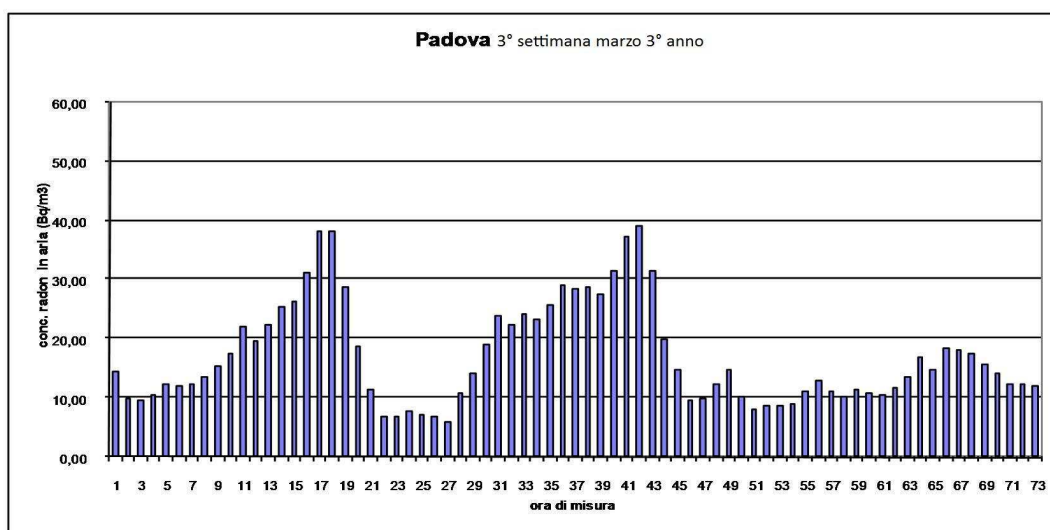
n)



o)



p)



q)

Questa modalità di misura non ha consentito, come ci si aspettava, di mettere in evidenza un eventuale effetto dovuto a differenze di "esalazione" del radon a seguito di variazioni dei livelli della falda, associati alle escursioni di marea. A tale proposito sono state compiute alcune misure preliminari di registrazioni in continuo dell'esalazione del radon dalla superficie del suolo presso l'Area del CNR di Padova e presso la discarica di Campalto; si ritiene che questa diversa modalità possa consentire di individuare differenze significative tra i due siti in relazione alla presenza di possibili percorsi preferenziali di esalazione del radon. Le misure in aria sono

tuttavia importanti in quanto consentono di tranquillizzare la popolazione locale per quanto attiene il possibile rischio radon esalato dalla discarica.

## 6.5.DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI ED ATTIVITÀ SOLFATO-RIDUTTRICE (BSR) NELLE ACQUE DEI PIEZOMETRI

### 6.5.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE

Questa attività consiste nella determinazione del contenuto di  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Po}$  nei campioni di acqua prelevati da 20 piezometri distribuiti nell'area fosfogessi:

- A1 e A2; piezometri singoli posti all'interno dell'area fosfogessi, a profondità <3 m (s.m.m.), sopra il caranto (vedi paragr. 3.2), identificati come A1-19 e A1-23;
- C1 e C2, triplette di piezometri (3 piezometri per punto,) posti a cavallo delle barriere di contenimento (vedi Cap.5), profondità <10 m (s.m.m.), sotto il caranto; identificati come C1(20-21-22) e C2(31-32-33);
- D6, D7, D8, D9, D10 e D11, doppiette di piezometri (2 piezometri per punto) posti a cavallo della barriera plastica, profondità <10 m (s.m.m.), sotto il caranto; (piezometri interni all'area fosfogessi e doppiette/triplette di piezometri poste a cavallo delle barriere di contenimento, vedi fig.22); identificati come D6(27-28), D7(34-35), D8(29-30), D9(24-25), D10(16-17) e D11(1-15).

Nei campioni di acqua il contenuto totale (disciolto più particolato) di  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  è stato determinato tramite spettrometria gamma ad alta risoluzione, mentre per il  $^{210}\text{Po}$  è stato determinato il contenuto nella fase disciolta tramite spettrometria alfa.

Nel corso dei tre anni di monitoraggio sono state effettuate 7 campagne di misura nel seguente ordine cronologico:

- 1°Campagna: primavera (I anno)
- 2°Campagna: estate (I anno)
- 3°Campagna: inverno (I anno)
- 4°Campagna: primavera (II anno)
- 5°Campagna: autunno (II anno)
- 6°Campagna: inverno (II anno)
- 7°Campagna: inverno (III anno)

Figura 22- In figura le 10 stazioni piezometriche all'interno dell'area fosfogessi del Passo a Campalto.



### 6.5.2. RISULTATI OTTENUTI

I contenuti di radionuclidi su campioni di acqua prelevati in alcuni pozzetti piezometrici nelle indagini preliminari condotte nel 1998, indicavano valori non trascurabili di  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  (vedi paragr. 6.5). Tuttavia queste informazioni non sono facilmente confrontabili con i risultati attuali in quanto le posizioni dei piezometri non coincidono e non si conoscono con precisione le caratteristiche di finestratura dei pozzetti ante-operam.

Facendo riferimento a tutte le campagne di misura si osserva che  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  solo in alcuni casi superano il limite di rilevazione, fissati a  $0.5 \text{ Bq L}^{-1}$  per  $^{226}\text{Ra}$  e  $1 \text{ Bq L}^{-1}$  per  $^{210}\text{Pb}$ . Nella tripletta di piezometri C1 (20-21-22) si osserva in modo occasionale la presenza di  $^{210}\text{Pb}$ ; stessa presenza occasionale di  $^{210}\text{Pb}$  anche nella doppietta di piezometri D9-24 (interno barriera plastica) e D9-25 (esterno barriera plastica).

Per quanto riguarda il contenuto di  $^{210}\text{Po}$  nella fase disciolta, in quasi tutti i piezometri, i valori trovati erano al di sotto del limite di rilevazione ( $<0.01 \text{ Bq L}^{-1}$ ) o appena al di sopra. I valori più elevati in assoluto si presentano sempre nel D9-24 (vedi anche paragr. 6.3) che si trova nel lato nord del sito all'interno della barriera

plastica (valore massimo di  $0,085 \text{ Bq L}^{-1}$ , il più elevato di tutte le campagne). Valori bassi, ma superiori ai limiti di rilevazione si notano in tutte le campagne di misura nei piezometri A1-19 e A2-23 (che si trovano nella parte più interna dell'area fosfogessi). Nei rimanenti piezometri si osservano valori circa uguali o di poco superiori al limite di rilevazione, indipendentemente dal fatto che siano interni o esterni alle barriere di contenimento.

I risultati della prima campagna hanno fornito lo stato ambientale del sito dopo la messa in sicurezza e sono quindi il punto di riferimento e la base di partenza per le attività di monitoraggio post-operam.

Per quanto riguarda lo stato delle acque di falda ante-operam, sono disponibili, come ricordato, i dati dell'indagine preliminare condotta nel 1998 (vedi paragr. 6.5).

Riportiamo nel seguito, in modo grafico, i risultati ottenuti dalle misure, nel corso di tutte le campagne, della concentrazione di attività in acqua del  $^{210}\text{Po}$  (fig.23). Come si può vedere dal grafico il contenuto di  $^{210}\text{Po}$  nelle acque dei piezometri ha presentato un andamento abbastanza costante e riproducibile durante tutto il periodo di indagine (all'interno di ciascun piezometro).





➤ **Confronto con gli altri dati chimici e fisici determinati contemporaneamente nelle acque dei piezometri.**

Durante le 7 campagne di misura delle acque dei piezometri, oltre ai dati radiochimici, sono state considerate altre variabili (dati ottenuti da laboratori certificati a cura del MAV) di cui si riportano nella tabella 26 i principali dati statistici. Questi dati evidenziano per alcune variabili notevoli differenze fra i valori trovati, come si rileva dalla tab. 27 osservando i valori massimo, minimo, la media e la moda riportati per tutte le variabili.

*Tabella 27- Si riportano i principali dati statistici delle variabili analizzate durante le 7 campagne di misura delle acque piezometri.*

	Batteri solforiduttori	Salinità	Carbonio Organico Totale (TOC)	Residuo 105 °C	Densità	Potenziale Redox	Solfati	Arsenico	Cadmio	Zinco
U.M.	MPN/ml	‰	mg/l	%	Kg/l	mV	mg/l	µg/l	µg/l	µg/l
Media	5,638	16,837	71,385	2,229	1,014	-59,455	2641,053	102,698	1,613	37,912
Moda	0,15	8,2	15	1,5	1,015	-130,3	1615	10	0,5	2,5
Mediana	1,5	16,74	33,7	2	1,015	-69,6	2327	47	0,5	2,5
Min	0,15	3	1,4	0,4	0,99	-336,2	484	3,3	0,5	0,25
Max	93	39,5	810	6,4	1,032	239,4	9535	631,4	17	1636

Le correlazioni osservate tra le diverse variabili sono risultate generalmente poco significative. Si osservano correlazioni significative solo tra Salinità, Densità e Residuo Secco; inoltre si evidenziano limitate variazioni tra le concentrazioni osservate, per le diverse specie, in ciascun piezometro, nelle diverse campagne.

Al fine di verificare possibili correlazioni con quanto osservato in particolare per la variabile  $^{210}\text{Po}$ , è stata generata la matrice di correlazione riportata in tabella 28 considerando solo i dati di quei piezometri che presentano valori di concentrazione di attività di  $^{210}\text{Po}$  più significativi ovvero: A1-19, A2-23 e D9-24 (vedi fig.23) senza prendere in considerazione i piezometri in cui la presenza del  $^{210}\text{Po}$  è molto bassa o al di sotto del limite di rilevabilità.

Tabella 28- Matrice di correlazione dei dati dei piezometri che hanno mostrato valori significativamente più elevati.

	Batteri solfatoriduttori	Salinità	Carbonio Organico Totale (TOC)	Residuo 105 °C	Densità	Potenziale Redox	Solfati	Arsenico	Cadmio	Zinco	<sup>210</sup> Po
Batteri solfatoriduttori	1										
Salinità	0,134	1									
Carbonio Organico Totale (TOC)	0,100	0,085	1								
Residuo 105 °C	0,360	0,753	0,439	1							
Densità	-0,136	0,500	0,363	0,441	1						
Potenziale Redox	0,098	0,190	0,343	0,569	0,550	1					
Solfati	0,023	0,447	0,572	0,876	0,615	0,684	1				
Arsenico	-0,057	0,322	0,498	0,409	0,775	0,526	0,421	1			
Cadmio	-0,072	0,319	0,580	0,494	0,368	0,339	0,627	0,337	1		
Zinco	-0,072	0,070	0,503	0,293	0,471	0,527	0,366	0,699	0,426	1	
<sup>210</sup> Po in acqua	0,214	0,153	0,476	0,494	0,461	0,604	0,726	0,412	0,581	0,560	1

Ciò che più importava verificare era l'eventuale correlazione positiva tra una maggiore concentrazione di attività del <sup>210</sup>Po disciolto e la presenza di batteri solfatoriduttori, che potrebbero determinare una destabilizzazione della massa dei fosfogessi con conseguente aumento della mobilità dei radionuclidi (Birchand et al., 1990). È stato evidenziato invece che la presenza di questi batteri è risultata distribuita in modo apparentemente casuale e comunque non correlata alla concentrazione di <sup>210</sup>Po.

Una buona corrispondenza esiste invece tra solfati, arsenico, cadmio e zinco, questo sembra essere spiegabile con una maggiore presenza di acque interstiziali provenienti dai fosfogessi.

## 6.6.DETERMINAZIONE DI RADIONUCLIDI IN MOLLUSCHI

### 6.6.1.METODO D'INDAGINE E FREQUENZA DELLE MISURE

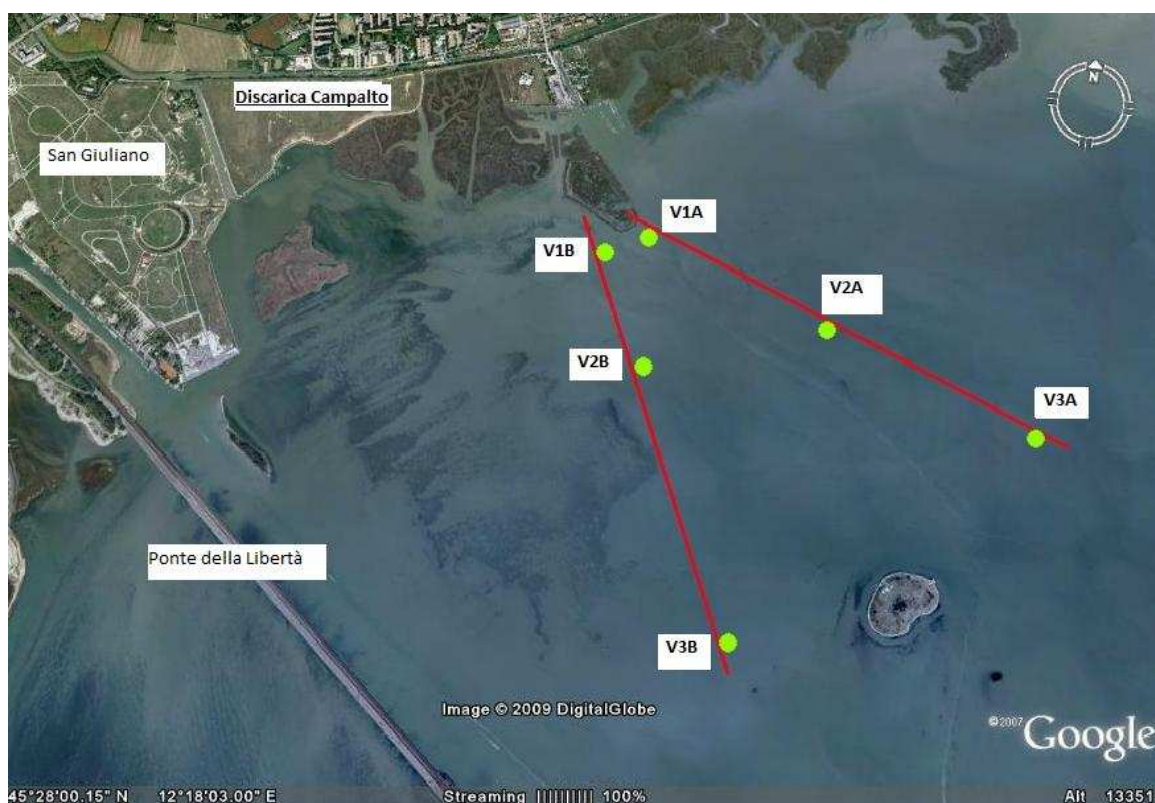
Per questa indagine sono stati prelevati organismi lagunari, per la precisione molluschi del genere *Tapes philippinarum*, in 6 stazioni nell'area barenale e di bassofondo antistante il sito, lungo 2 transetti (vedi fig. 24). Non sono stati trovati molluschi vicino alla discarica.

Per ogni stazione di prelievo la parte edule degli esemplari raccolti, riuniti e disidratati tramite liofilizzazione, è stata suddivisa in 2 aliquote, una per la determinazione del <sup>210</sup>Po via spettrometria alfa, l'altra per la determinazione del <sup>210</sup>Pb e <sup>226</sup>Ra tramite spettrometria gamma. Tutti i campioni raccolti nelle diverse campagne sono stati selezionati sulla base di una stessa dimensione.

Sono stati effettuati campionamenti ed analisi semestrali nel corso dei tre anni di monitoraggio. Le attività sono state svolte seguendo il seguente ordine cronologico:

- 1°Campagna: autunno (I anno)
- 2°Campagna: estate (I anno)
- 3°Campagna: estate (II anno)
- 4°Campagna: autunno (II anno)
- 5°Campagna: inverno (III anno)
- 6°Campagna: primavera (III anno)

*Figura 24 - Stazioni di prelievo dei molluschi *Tapes philippinarum*. In totale 6 stazioni distribuiti lungo due transetti nell'area antistante alla discarica.*



### 6.6.2. RISULTATI OTTENUTI

I campionamenti sono stati acquisiti tramite pescatori professionisti ma fin dalla prima campagna di campionamento si sono manifestate eccezionali difficoltà nel reperimento degli esemplari nelle posizioni stabilite inizialmente che dovevano essere proprio a ridosso della discarica (alla distanza di 100, 250 e 500 m dalle barriere di contenimento). I campioni sono stati quindi raccolti lungo le direttrici indicate in figura 24. orientate a Nord

ed a Sud dell'isola di Murano. I campioni sono stati prelevati nelle posizioni ove si è potuto reperirli a partire dalla minima distanza possibile dalla discarica (vedi coordinate di prelievo, tab.29).

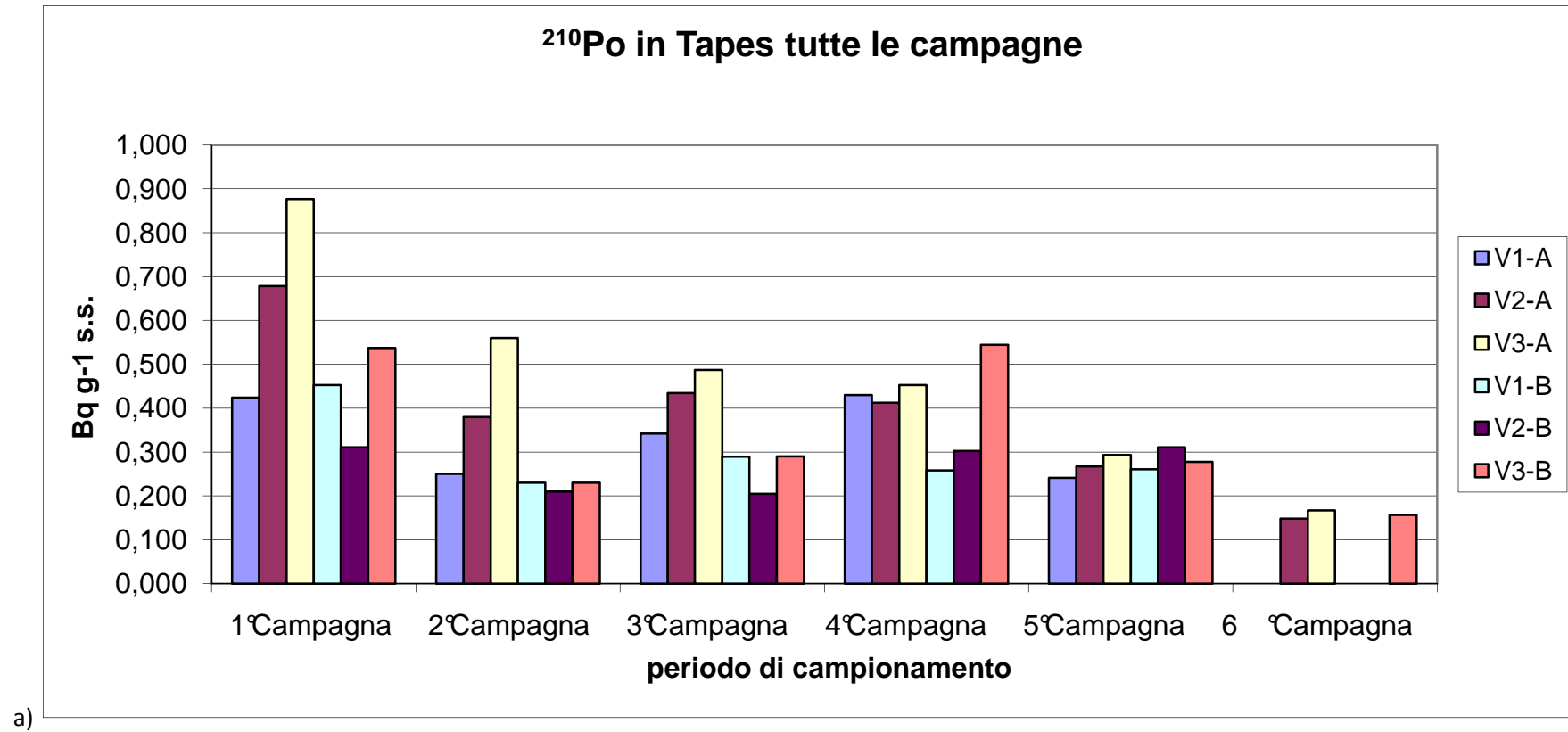
*Tabella 29 -In tabella sono riportate le coordinate Gauss-Boaga per ogni stazione di prelievo.*

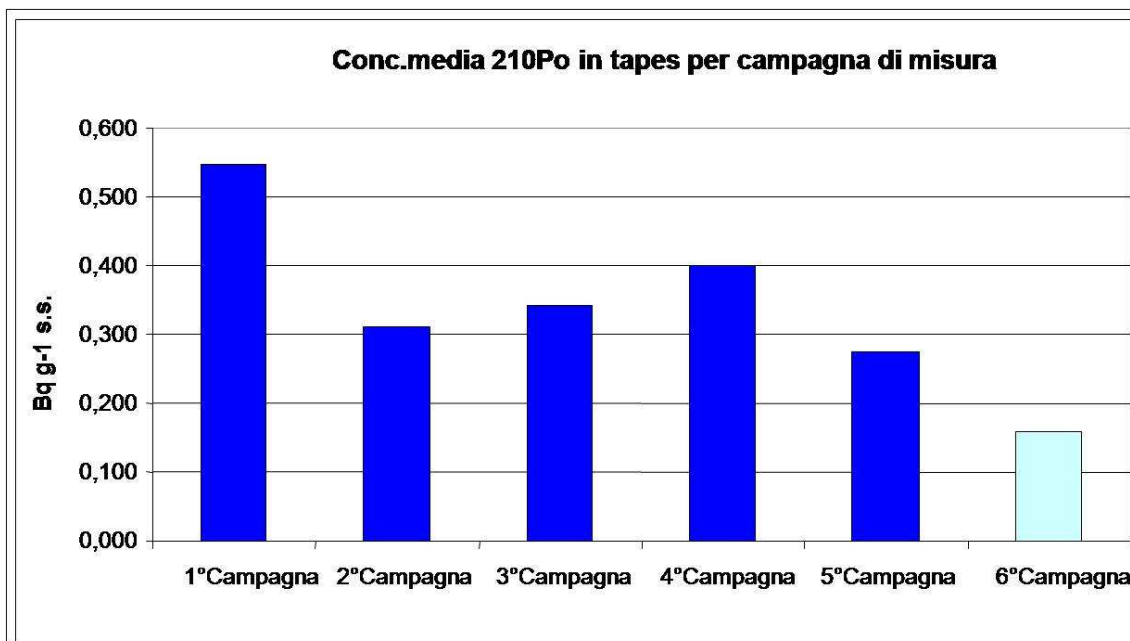
<b>SIGLA STAZIONI</b>	<b>COORDINATE GB Est</b>	<b>COORDINATE GB Nord</b>
V1-A	2310110	5038731
V2-A	2311135	5038838
V3-A	2311790	5038855
V1-B	2309848	5038562
V2-B	2310070	5038107
V3-B	2310427	5037424

Il contenuto di  $^{210}\text{Pb}$  e di  $^{226}\text{Ra}$  in tutti i campioni analizzati è risultato inferiore ai limiti di rilevazione strumentale (rispettivamente  $0,020 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ s.s.}$  e  $0,007 \text{ Bq kg}^{-1} \text{ s.s.}$ ).

Il confronto dei risultati di  $^{210}\text{Po}$  in tutte le campagne è riportato nei grafici seguenti (figg.25a-b).

Figure 25a-b - Il primo grafico riporta i valori di concentrazione di attività di  $^{210}\text{Po}$  confrontando tutte le stazioni e le campagne di prelievo; il secondo riporta la media della concentrazione di attività di  $^{210}\text{Po}$  ottenuta per ogni campagna (errore statistico < 10%). MDA  $^{210}\text{Po}$  < 0,1 Bqg<sup>-1</sup>.





b)

Il confronto tra le medie dei dati ottenuti dall'analisi dei campioni di Tapes philippinarum può essere fatto solamente tra le prime 5 campagne perché la 6° campagna è stata caratterizzata da un abnorme deposito algale che ha consentito il reperimento dei molluschi solo nelle stazioni V2-A, V3-A e V3-B.

La difficoltà di reperimento dei campioni, specialmente in prossimità della discarica, ha reso difficile identificare con sicurezza un possibile ruolo della stessa. I risultati ottenuti mostrano concentrazione di attività per il  $^{210}\text{Po}$  che giustificano un approfondimento del tema sia per quanto riguarda la possibile dose a particolari gruppi di consumatori (è ben nota la radiotossicità del  $^{210}\text{Po}$ ), sia per definire un possibile ruolo stagionale, sia infine per definire in modo univoco il ruolo della discarica. Si ritiene che le anomalie rilevate sul contenuto del  $^{210}\text{Po}$  nei molluschi in relazione ad un possibile ruolo della discarica richiedano un approccio spaziale più esteso; inoltre si ritiene che le analisi sui molluschi debbano essere sostituite/integrate con l'analisi del contenuto di  $^{210}\text{Po}$ , sia nell'acqua, sia nel particolato sospeso, in modo da poter verificare anche le immediate vicinanze della discarica.

In tabella 30 si riportano a confronto i valori trovati per  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$ . I valori del  $^{210}\text{Po}$  sono più elevati degli altri radionuclidi, come era ragionevole aspettarsi se si considera che il  $^{210}\text{Po}$  rispetto a questi nuclidi ha una mobilità ambientale e un fattore di concentrazione acqua/molluschi più elevati.

*Tabella 30 -Confronto tra concentrazioni di attività di  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Po}$  nei molluschi analizzati. La differenza tra i valori misurati dipende dalla mobilità ambientale e dal fattore di concentrazione acqua/molluschi, caratteristici di ciascun nuclide.  $\text{MDA } ^{210}\text{Pb} < 0,02 \text{ Bq g}^{-1}$ ;  $\text{MDA } ^{260}\text{Ra} < 0,007 \text{ Bq g}^{-1}$ ;  $\text{MDA } ^{210}\text{Po} < 0,1 \text{ Bq g}^{-1}$ .*

Contenuto $^{210}\text{Pb}$ $\text{Bq g}^{-1}$	Contenuto $^{226}\text{Ra}$ $\text{Bq g}^{-1}$	Contenuto $^{210}\text{Po}$ $\text{Bq g}^{-1}$
<0.020	<0.007	0.24-0.54

## 7.CONCLUSIONI

A seguito delle indagini svolte, l'area barenale di Passo a Campalto è stata definita sito contaminato per la presenza di rifiuti tossico nocivi e per la radioattività proveniente dai fosfogessi. Si è reso pertanto necessario procedere alla messa in sicurezza ad isolare il deposito dall'ambiente circostante, tenendo conto delle differenti problematiche esistenti dovute alla diversa natura dei rifiuti presenti.

A verifica dell'opera attuata è stato programmato un primo piano di monitoraggio *postoperam* durato tre anni.

Le indagini preliminari hanno consentito di individuare le seguenti problematiche:

- esposizione diretta del pubblico a radiazioni gamma;
- pericolo di inalazione o ingestione di polveri radioattive a seguito di fenomeni di risospensione in aria di polveri superficiali;
- inquinamento delle aree circostanti per erosione del deposito stesso, con dispersione del materiale verso la laguna;
- contaminazione delle falde sotterranee per lisciviazione a seguito di eventi meteorici;
- emissione di gas radioattivi ( $^{222}\text{Rn}$ ), amplificata dall'effetto "pompaggio" dovuto alla marea che trasmette importanti dislivelli batimetrici entro la massa di fosfogessi;
- processi di bioaccumulo delle sostanze radioattive con particolare attenzione al  $^{210}\text{Po}$  in quanto è tra tutti radionuclidi presenti il più efficace nel realizzare elevati

livelli di bioconcentrazione lungo la catena trofica.

Dopo la messa in sicurezza, sulla base delle informazioni raccolte, sono state programmate le seguenti azioni di monitoraggio:

1. mappatura dei radionuclidi e di altri contaminanti presenti nella barena e valutazione dello stato di qualità nei sedimenti antistanti la discarica;
2. mappatura delle emissioni dalla superficie della discarica (determinazione del rateo di dose);
3. determinazione del rateo medio di esalazione del radon dalla discarica;
4. registrazione in continuo dell'attività del radon in aria sopra la discarica;
5. determinazione dei radionuclidi ed attività solfato riduttrice nelle acque dei piezometri;
6. determinazione dei radionuclidi contenuti in molluschi nell'intorno della discarica.

Tutte le attività relative al monitoraggio si sono svolte durante il dottorato di ricerca; la sottoscritta ha tuttavia collaborato anche alle attività preliminari svolte prima dell'inizio del periodo di dottorato.

La programmazione e la realizzazione di queste attività di monitoraggio hanno richiesto l'approntamento di nuove metodologie per ottenere, nel miglior modo possibile, i dati necessari a dare informazioni adeguate sullo stato dell'area.

Vediamo ora quali sono stati i risultati ottenuti nelle attività previste nel piano di monitoraggio postoperam a confronto con i valori iniziali misurati durante le indagini preliminari.

## 7.1. ANALISI DEI SEDIMENTI

La messa in sicurezza realizzata ha avuto lo scopo di isolare la massa di rifiuti e di bloccarne così gli effetti dannosi per l'ambiente circostante. Per valutare gli eventuali effetti dovuti all'erosione dei fosfogessi e quindi l'influenza del deposito sull'ambiente circostante anche dopo l'avvenuto isolamento della discarica sono state programmate tre campagne di campionamento di sedimenti e per ogni campione prelevato sono state fatte le analisi chimiche (contenuto di elementi maggiori, minori ed in traccia) e radiochimiche (contenuto di elementi radioattivi).

Questo approccio in realtà si è dimostrato poco adatto per verificare gli eventuali apporti



derivanti dalla discarica. Innanzitutto a causa delle difficoltà legate alla ben nota variabilità laterale lagunare (Degetto et al., 2002; vedi paragr. 6.1.1) dovuta a diffusi fenomeni di disturbo naturali e antropici, in secondo luogo a causa di una sensibilità intrinsecamente ridotta per il carattere d'integrazione temporale dei campioni di sedimenti raccolti (i primi 5 cm potrebbero corrispondere a circa 10 anni di sedimenti depositati).

Per interpretare correttamente l'origine delle differenze di composizione osservate negli strati superficiali (i più importanti per valutare un eventuale contributo della discarica), sono stati confrontati fra di loro anche gli strati più profondi in modo da appurare se il livello di variabilità osservato fosse nettamente inferiore rispetto a quello degli strati superficiali, solo in questo caso infatti le variazioni superficiali potevano essere ritenute significative.

L'analisi dei dati ha invece dimostrato che la variabilità è dello stesso ordine di grandezza per tutti gli strati e per tutte le campagne (in alcuni casi addirittura una maggiore variabilità è stata evidenziata tra gli strati più profondi). In queste condizioni non è possibile attribuire alla discarica le differenze osservate (vedi Cap.6).

Quello che si è potuto appurare è una tendenza evolutiva favorevole dato che le concentrazioni più elevate, dei metalli e degli elementi in traccia, sono state riscontrate negli strati più profondi.

Per quanto riguarda i radionuclidi non si sono evidenziate anomalie e i valori di concentrazione di attività sono risultati in accordo con quanto registrato nell'area lagunare (Degetto, 1999).

Pertanto l'indagine svolta sui sedimenti è risultata limitata proprio dalle stesse caratteristiche del sito: l'elevata antropizzazione, l'elevata variabilità laterale dei sedimenti, la scarsa sensibilità dovuta al carattere d'integrazione temporale dei campioni analizzati.

Si ritiene che considerando queste problematiche, meglio sarebbe utilizzare delle camere di risospensione che permettano di raccogliere strati strettamente superficiali di materiali sedimentari, da cui più facilmente evidenziare i possibili effetti di un eventuale rilascio della discarica.

## 7.2.DETERMINAZIONE DEL RATEO DI DOSE DALLA SUPERFICIE DELLA DISCARICA

Per verificare l'effettiva riduzione delle emissioni gamma dalla superficie della discarica ad opera dello strato di copertura realizzato sopra la massa dei fosfogessi, è stato necessario fare una nuova serie di rilievi del rateo di dose.

I rilievi effettuati hanno permesso la realizzazione di una nuova mappatura di emissione dal deposito e i valori medi dell'area dopo la normalizzazione (vedi paragr.6.2.2) sono stati confrontati per verificare eventuali significative variazioni nell'arco delle diverse campagne quali possibili indicatori di esalazione preferenziale del  $^{222}\text{Rn}$  dal corpo della discarica.

Segue una tabella riassuntiva che confronta i valori del rateo di dose dell'emissione gamma sopra la discarica misurati dopo la messa in sicurezza con i valori di dose prima dell'opera, il valore dell'area di riferimento priva di anomalie e il livello di attenzione previsto dalla normativa di riferimento (tab.31).

*Tabella 31- Valori medi di rateo di dose gamma a confronto prima e dopo la messa in sicurezza e il valore medio del fondo naturale dell'area di riferimento.*

	AREA DISCARICA MONITORAGGIO <i>Postoperam</i> VALORE MEDIO nSv/h	AREA DI RIFERIMENTO VALORE MEDIO DI FONDO nSv/h	AREA DISCARICA MONITORAGGIO <i>Anteoperam</i> VALORE MEDIO nSv/h
CAMPAGNA 1	170	161	420
CAMPAGNA 2	179		
CAMPAGNA 3	176		
CAMPAGNA 4	174		
CAMPAGNA 5	172		

Dai dati in tabella si può notare come, rispetto al valore inizialmente trovato durante le indagini preliminari, il rateo di dose dalla superficie della discarica sia notevolmente diminuito avvicinandosi così al valore medio di fondo.

Rapportando, dunque, tutti i dati (opportunitamente normalizzati) si può affermare che non si sono riscontrate variazioni di irraggiamento significative (scostamento massimo <2%), nel corso di tutte le campagne di misure e che pertanto non si sono evidenziati

punti di fuoriuscita preferenziale.

Da evidenziare però che da punto a punto, all'interno della discarica, le variazioni sono molto più importanti e significative con differenze del 20÷40%; queste differenze sono, probabilmente, da correlare alla natura dello strato di copertura (vedi paragr. 6.2.2).

Potrebbe essere utile, infatti, effettuare un controllo della qualità del suolo utilizzato per la copertura (mediante analisi gamma ad alta risoluzione, vedi paragr. 8.2) per verificare la congruità delle differenze significative osservate in emissione, nei diversi punti della discarica.

### 7.3. MISURA DELL'ESALAZIONE DI RADON

Le indagini preliminari avevano evidenziato un valore medio per il flusso di radon sopra la discarica di  $0,72 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  vicino al limite massimo previsto da EPA 1998 per le zone industriali di  $0,74 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .

Dopo l'opera di messa in sicurezza il valore medio esteso a tutta la discarica del flusso di radon è risultato  $<0.025 \text{ Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}$  e per meglio capire l'importanza del dato ottenuto si osservi la tabella 32.

*Tabella 32- Dati del flusso di  $^{222}\text{Rn}$  a confronto prima e dopo l'opera di messa in sicurezza.*

<b>Rateo di esalazione medio <math>\text{Rn}^{222}</math> (<math>\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}</math>)</b> <b>Anteoperam</b>	<b>Rateo di esalazione medio <math>\text{Rn}^{222}</math> (<math>\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}</math>)</b> <b>Postoperam</b>	<b>Rateo di esalazione medio <math>\text{Rn}^{222}</math> (<math>\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}</math>)</b> <b>Suolo senza anomalie</b>	<b>LIMITE MAX DI ESALAZIONE per le zone industriali (EPA 1998) (<math>\text{Bq m}^{-2} \text{ s}^{-1}</math>)</b>
<b>0.72</b>	<b>&lt;0.025</b>	<b>0.060</b>	<b>0.74</b>

La realizzazione degli strati di copertura si è dimostrata particolarmente efficace nell'abbattimento del flusso di esalazione del radon.

I valori medi ottenuti per ogni campagna non si discostano molto fra loro, pur mostrando un flusso costantemente più elevato in una delle stazioni di misura (DEG9),

ciò potrebbe indicare una possibile via preferenziale di fuoriuscita attraverso la copertura (vedi paragr.6.3.2).

L'analisi dell'esalazione di radon potrebbe essere utilmente implementata passando da misure integrate nel tempo ad una serie di misure di esalazione condotte in continuo che consentano di verificare possibili correlazioni con le escursioni di marea.

#### 7.4.DETERMINAZIONE DEL RADON IN ARIA SOPRA LA DISCARICA

Per poter definire l'attività del  $^{222}\text{Rn}$  in aria è stata effettuata una serie di registrazioni in continuo della durata di tre giorni (per mediare su un congruo numero di cicli di marea) in corrispondenza a tre differenti periodi climatici, per un totale di cinque campagne. Il confronto tra i valori misurati a Campalto rispetto all'area di riferimento di Padova hanno mostrato che la concentrazione di radon in aria fornisce valori medi praticamente coincidenti:  $12,5 \text{ Bq m}^{-3}$  a Padova,  $12,6 \text{ Bq m}^{-3}$  a Campalto (vedi paragr. 6.4.2).

I dati ottenuti risultano particolarmente rassicuranti per la popolazione locale.

Tuttavia questa metodologia di prelievo non ha consentito di rilevare possibili effetti di esalazione di radon riconducibili alle variazioni del livello di falda, in modo da consentire di valutare l'effettivo grado di isolamento della discarica dal sistema ambientale. Un metodo più efficace per verificare questo rapporto potrebbe essere una misura in continuo di esalazioni dal suolo in parallelo alle variazioni batimetriche registrate per livelli piezometrici.

#### 7.5.DETERMINAZIONE DEI RADIONUCLIDI NELLE ACQUE DEI PIEZOMETRI

Lo studio dei radionuclidi presenti nelle acque dei piezometri ha rivelato che solo in alcuni pozzetti e solo in alcuni pochi casi i valori di  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  hanno superato il limite di rilevabilità.

Il  $^{210}\text{Po}$  ha presentato un andamento abbastanza costante per ciascun sito durante tutto il periodo di indagine. I valori sono stati trovati per lo più vicini al limite di rilevabilità tranne che per le acque dei piezometri D9-24 (sito all'interno della barriera plastica), A1-19 e A2-23 situati nella parte più interna dell'area fosfogessi (vedi fig.23). In particolare nel punto D9-24 i valori sono risultati superiori di un ordine di grandezza rispetto alla media degli altri piezometri.

I valori di concentrazione di attività del  $^{210}\text{Po}$  sono stati confrontati con le altre variabili

chimiche; in particolare con la concentrazione dei solfati, con le concentrazioni di As, Cd e Zn, e con la presenza di batteri solfato-riduttori (Birchand et al., 1990), As, Cd e Zn, per verificarne una possibile corrispondenza (vedi tab. 33).

*Tabella 33- Coefficienti di correlazione tra la concentrazione di attività del  $^{210}\text{Po}$ , la presenza di batteri solfato-riduttori e le concentrazioni di ioni solfato, As, Cd e Zn.*

	Batteri solfato-riduttori	Solfati	Arsenico	Cadmio	Zinco
$^{210}\text{Po}$ in acqua	0,21	0,73	0,41	0,58	0,56

La concentrazione di attività del  $^{210}\text{Po}$  trovata non è risultata correlata alla presenza di batteri solfato-riduttori, mentre mostra una qualche correlazione con le altre variabili, ad indicare la possibile presenza, nelle acque dei piezometri, di acque interstiziali provenienti dal corpo dei fosfogessi.

Si sottolinea che i valori più elevati di  $^{210}\text{Po}$ , sono stati rilevati in piezometri posti all'**interno** delle barriere di isolamento.

In ogni caso si tratta di parametri che meritano attenzione in relazione alla individuazione di possibili vie di fuga del radon.

In termini assoluti i valori di  $^{210}\text{Po}$  trovati nelle acque dei piezometri sono generalmente confrontabili con quanto trovato nelle adiacenti acque lagunari (dove sono state determinate concentrazioni medie comprese tra 5÷10 mBq L<sup>-1</sup>). Questo fa risaltare maggiormente l'anomalia nel piezometro D9-24 che presenta valori superiori di circa 1 ordine di grandezza.

Per quanto riguarda le determinazioni di  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$  i limiti di rilevazione, come già detto, sono superati solamente in pochi casi; tuttavia considerando che, soprattutto per quel che riguarda il  $^{226}\text{Ra}$ , i valori medi lagunari rilevati nelle aree circostanti sono normalmente <10 mBq L<sup>-1</sup> potrebbe essere importante svolgere un lavoro di indagine più approfondito abbassando di almeno un ordine di grandezza i limiti di rilevazione.

## 7.6.DETERMINAZIONE DEI RADIONUCLIDI NEI MOLLUSCHI

L'eventuale contaminazione delle acque lagunari antistanti la discarica è stata verificata analizzando dei molluschi (*Tapes philippinarum*) quali bioconcentratori. Il reperimento degli esemplari è stato molto difficoltoso proprio per la quasi assenza degli stessi in vicinanza della discarica. Questo fatto non ha consentito un campionamento adeguato, e non ha consentito di escludere con sicurezza un possibile ruolo della stessa.

I risultati ottenuti hanno mostrato un contenuto di  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{226}\text{Ra}$  molto bassi, inferiori ai limiti di rilevazione strumentale ( $0,020 \text{ Bq Kg}^{-1}$  s.s di  $^{210}\text{Pb}$  e  $0,007 \text{ Bq Kg}^{-1}$  s.s di  $^{226}\text{Ra}$ ). Il confronto prende in considerazione solo le prime 5 campagne, escludendo la 6° campagna durante la quale non è stato possibile effettuare il campionamento in tutte le stazioni di prelievo.

Per quanto concerne il  $^{210}\text{Po}$  le concentrazioni di attività trovate potrebbero giustificare un approfondimento sul tema. Questo concetto è meglio evidenziato dalla tabella 34 che riporta la concentrazione di attività di  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  e la dose corrispondente trovata per l'uomo, con l'utilizzo di opportuni coefficienti (D.Lgs 230/95 e successive modificazioni e integrazioni, vedi fig. 26) e calcolata basandosi su consumi medi non elevati di molluschi (dati COSES). Questi dati sono stati confrontati con il livello d'azione di dose efficace (D.Lgs 230/95) oltre al quale sono necessarie azioni di rimedio per ridurre l'impatto radiologico, con particolare attenzione ai gruppi di riferimento. Si tratta di dati sostanzialmente tranquillizzanti, tuttavia osservando criticamente il valore della dose del  $^{210}\text{Po}$  in proporzione al livello d'attenzione, è ragionevole pensare alla necessità di non sottovalutare il caso. Infatti, la rilevanza della bioconcentrazione del polonio ed il valore osservato, che di per sé è più elevato per gruppi particolari della popolazione, giustifica la necessità di ottenere maggiori informazioni, con un approccio spaziale più esteso ed integrato, comprendente l'analisi del  $^{210}\text{Po}$  sulle acque e sul particolato sospeso ad ovviare la mancanza di molluschi.

Pertanto i risultati ottenuti giustificano a nostro avviso un approfondimento che consenta di estendere l'indagine al fine di poter escludere con sicurezza un possibile contributo della discarica.

Figura 26- Coefficienti di dose efficace in relazione ai diversi radionuclidi.

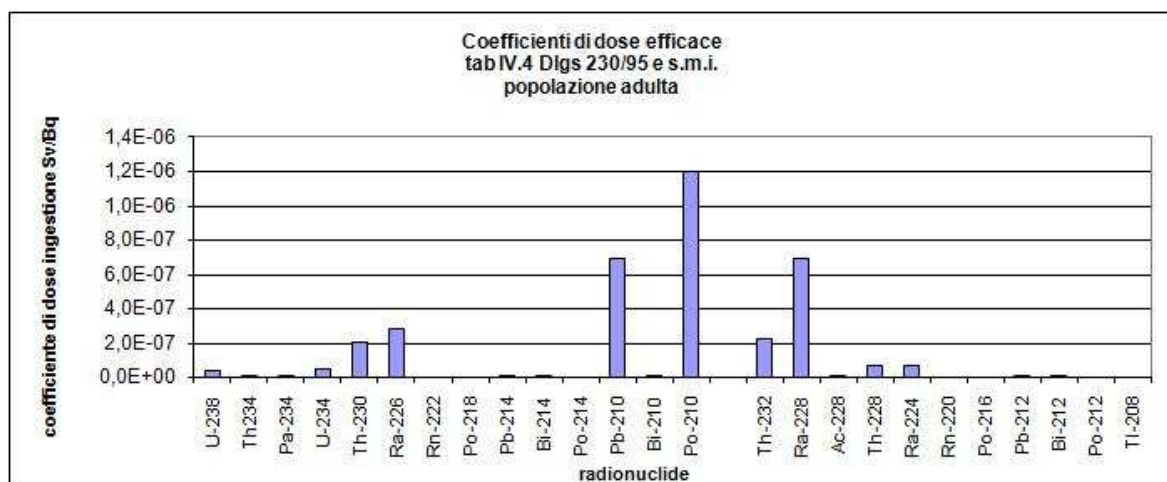


Tabella 34 - Confronto tra le dosi efficaci calcolate dalle concentrazioni di attività di  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Po}$  misurate nei molluschi analizzati e il livello d'azione di dose efficace previsto dal D.Lgs 230/95, oltre al quale devono essere previste delle misure di rimedio volte a ridurre l'impatto radiologico.

Contenuto $^{210}\text{Pb}$ Bq/g	Contenuto $^{226}\text{Ra}$ Bq/g	Contenuto $^{210}\text{Po}$ Bq/g	Livello d'azione di dose efficace (D.Lgs 230/95)
<0.020	<0.007	0.24-0.54	300µSv/a
Dose Pb $^{210}$ µSv/a	Dose Ra $^{226}$ µSv/a	Dose Po $^{210}$ µSv/a	
0.5	0.07	12-30	

**(\*)Calcolo della dose dovuta a  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  ipotizzando un consumo medio non elevato di molluschi.**

Utilizzando i dati del COSES sui consumi ittici dei veneziani è possibile effettuare una stima della dose dovuta all'ingestione di  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{210}\text{Pb}$  e  $^{210}\text{Po}$  contenuti nelle vongole. Secondo le stime COSES il 54% della popolazione consuma meno di 1400 g al mese di prodotti ittici, scarti compresi; il 44% del consumo totale riguarda i molluschi (quindi mediamente 616 g al mese, sempre compresi gli scarti); 1/3 dei molluschi consumati sono vongole. Consideriamo quindi 205 gr di vongole al mese, con il 15% di parte

*edibile: si ha un consumo stimato di 369 g all'anno di polpa. Utilizzando opportuni coefficienti di dose per ingestione di ciascun radionuclide (senza tener conto delle fasce d'età), la concentrazione media del  $^{210}\text{Po}$  e il limite di rilevabilità (quale concentrazione massima di  $^{226}\text{Ra}$  e  $^{210}\text{Pb}$ ), si ottengono i valori riportati in tabella 34.*

In conclusione, come già detto all'inizio di questo lavoro, le modalità operative e i criteri riguardanti la gestione dei siti contaminati da NORM risultano problematici da definire in quanto essi dipendono dalle specificità e dalle caratteristiche ambientali del sito.

La prima incertezza riguarda la scelta su quale sia la migliore modalità di intervento. Ovvero, se sia necessario, o comunque più opportuno, un intervento di bonifica oppure un procedimento di messa in sicurezza. Ognuna di queste decisioni necessita di una completa disamina delle numerosissime variabili in gioco in cui agli aspetti tecnici e normativi si aggiungono necessariamente anche problematiche di tipo economico e sociale.

Anche la scelta delle modalità di intervento per la messa in sicurezza ed il ripristino ambientale del sito contaminato del Passo a Campalto, sono state definite dopo una attenta valutazione di più centri decisionali, preposti alla tutela dell'interesse pubblico. Le diverse componenti sono state chiamate a stimare sia gli aspetti normativi legati alla valutazione del rischio (anche) potenziale, sia i dettagli tecnici (e non) specifici del sito. Fanno parte inoltre delle attività preliminari di studio, la definizione degli obiettivi da conseguire mediante la realizzazione dell'intervento e la verifica del bilancio ottenibile tra il beneficio, legato al decremento del rischio, ed i costi ad esso legati, oltre che ad altri fattori di carattere sociale.

Da un punto di vista squisitamente tecnico la soluzione migliore era sembrata la bonifica integrale del sito ed il trasferimento dei fosfogessi in un'area di deposito preparata ad hoc. Tuttavia nel caso in oggetto la scelta di un intervento di messa in sicurezza è stata considerata come l'unico possibile compromesso che garantisse un giusto rapporto rischi/benefici/costi.

I risultati ottenuti in questi primi anni di monitoraggio post-operam, hanno dato evidenza di un efficiente funzionamento dell'opera di confinamento, tuttavia le operazioni di monitoraggio non sono state del tutto completate. Sono tuttora in corso alcuni studi integrativi a verifica di taluni aspetti non ancora completamente definiti tra questi: una ricerca dettagliata di possibili "vie di fuga" del radon dalla superficie della



discarica ed uno studio particolareggiato sulla distribuzione della concentrazione di attività del  $^{210}\text{Po}$  nelle acque lagunari che circondano la discarica.

## 8.STRUMENTAZIONE

### 8.1.FLUORESCENZA A RAGGI X

#### ANALISI CHIMICA ELEMENTARE VIA EDP - XRF

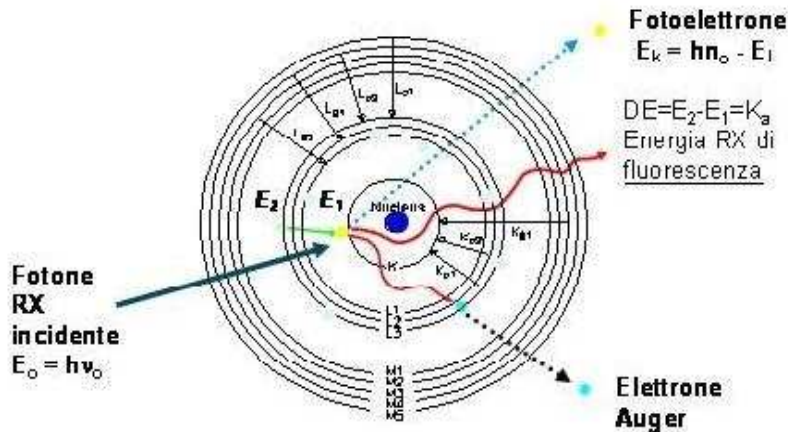
Con una analisi spettrale XRF (X-ray Fluorescence) si può disporre simultaneamente di una "fotografia" molto ampia della composizione chimica del campione. Il dato analitico misurato con ED-XRF (a dispersione di energia) fornisce una informazione di tipo quantitativo. L'impiego di un normale ED-XRF, presenta problemi di risoluzione spettrale per elementi in traccia a concentrazione minore di  $1\text{-}2\ \mu\text{g g}^{-1}$  dovuti all'interferenza della *radiazione di scattering*. Per abbattere la radiazione di scattering e migliorare nettamente la risoluzione spettrale alle bassissime concentrazioni, viene utilizzato l'EDP-XRF che si avvale di raggi X polarizzati tramite l'uso di opportuni *targets* (polarizzazione dei raggi X nella spettrometria a dispersione di energia).

#### PRINCIPI BASE DELL' EDP – XRF

I raggi X primari di eccitazione, che colpiscono un atomo, sono in grado di espellere elettroni dai livelli energetici più interni, creando così vacanze elettroniche con conseguente creazione di un atomo in uno stato eccitato. Il ritorno allo stato fondamentale avviene tramite una serie di transizioni, dovute alla cascata di elettroni dagli orbitali più esterni, caratterizzate dall'emissione di raggi X di fluorescenza. Il dato analitico si basa sulla rilevazione dei raggi X emessi dagli atomi eccitati che sono caratteristici di ciascun elemento. Poiché un elettrone vacante può essere sostituito da elettroni di differenti strati elettronici, è emessa non solo una linea (o serie) di raggi X ma una serie completa. Lo spettro di lunghezze d'onda imputabile ai salti di elettroni che abbiano come stato energetico finale il livello K, viene caratterizzato come "*serie K*"; analogamente vengono definite le serie L e M. Ogni transizione è descritta da una lettera greca  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  etc,

che identifica la radiazione in base ai sottolivelli interessati dalla transizione (fig. 27).

Figura 27- Emissione di raggi X di fluorescenza.



#### STRUMENTAZIONE DI EDP – XRF

Lo strumento utilizzato per le analisi è uno SPECTRO X – LAB 2000 (SN DK 949196), Energy Dispersive, Polarised X-Rays Fluorescence spectrometer (=EDP-XRF).

Il principio di funzionamento è il seguente: il tubo a raggi X emette una radiazione che viene polarizzata da un target posizionato su un carosello rotante il quale può ospitare fino a 8 targets differenti per l’ottimizzazione dell’eccitazione degli elementi. Il raggio polarizzato incide sulla superficie del campione e la radiazione di fluorescenza emessa viene raccolta dal detector (semiconduttore al Si-Li) raffreddato ad azoto liquido.

#### Targets utilizzati in EDP-XRF

Lo scattering della radiazione diminuisce di 1 ordine di grandezza usando la radiazione polarizzata per eccitare il campione.

Vengono usati tre tipi di targets:

##### 1. Target *secondario*

Il bersaglio del tubo a raggi X emette un fascio di raggi composto da una banda continua; per selezionare l’intervallo di lunghezze d’onda o la riga di interesse di un

fascio di raggi X si possono applicare filtri costituiti da sottili lamine di metallo. Questi filtri sono i targets secondari costituiti da metalli puri (nel nostro caso il Mo): emettono una radiazione X monocromatica (non polarizzata) molto intensa.

### 2. Target di *Barkla*

Sono cristalli (nel nostro caso in  $Al_2O_3$ ) che emettono una intensa radiazione X policromatica polarizzata, in grado di eccitare gli elementi con numero atomico maggiore di 22.

### 3. Target di *Bragg*

Questi targets (nel nostro caso in Cd) emettono una radiazione X monocromatica polarizzata molto intensa ideale per analisi di elementi con un basso numero atomico.

Utilizzando contemporaneamente questi 3 targets e' possibile ridurre il fondo di diffusione e migliorare in modo rilevante i limiti di rilevabilità.

## PREPARAZIONE DEL CAMPIONE

Utilizzando lo SPECTRO X-LAB 2000 e' possibile analizzare qualsiasi tipo di matrice con il vantaggio di non dover eseguire lunghe e difficili manipolazioni del campione. L'unico accorgimento da seguire e' rendere altamente omogeneo il campione da analizzare in relazione alla diversa capacità di auto-assorbimento dei singoli granuli aventi diversa composizione.

Da tutti i campioni di suolo o di sedimento è stata prelevata un'aliquota rappresentativa di campione di circa 10 g, che viene seccata (in stufa o all'aria) a temperatura < 30°C (per evitare la perdita di eventuali elementi volatili, ad es. Hg) e poi setacciata con vaglio di 2 mm. Se il campione non presenta problemi di agglomerazione dei granuli (in tal caso e' necessaria una prima macinazione manuale in un mortaio in agata) si passa alla polverizzazione utilizzando un mulino a vibrazione (MM 200 Retsch) o un mulino planetario (PM 200 Retsch); la granulometria, dopo questa operazione, è di pochi  $\mu m$ . sia le giare che le sfere utilizzate per la macinazione devono essere costituite di materiali congruenti con le determinazioni richieste; generalmente si usano ossido di zirconio o ossido di alluminio.

A questo punto si pesano 4,0 g del campione polverizzato e lo si mescola a 0,9 g di cera paraffinica, Waschs-C 80004005 Mikropulver, trasparente ai raggi X, che funge da aggregante e ne facilita anche la riduzione in forma di pastiglia. Utilizzando una pressa idraulica manuale (GRASEBEY SPECAC) si preparano delle pastiglie con una buona resistenza meccanica e con una superficie levigata e omogenea.

Il rapporto "peso campione/peso cera legante" è quello consigliato dalla ditta costruttrice per ottenere una buona pastiglia atta all'analisi EDP-XRF.

I tempi di misura possono essere selezionati dall'utente in funzione dei limiti di rilevabilità che si desidera raggiungere per uno o più elementi, e sono in genere tra 100 e 1000 secondi per campione.

#### CALIBRAZIONE DELLA MATRICE

L'intensità della radiazione di fluorescenza non dipende solamente dalla concentrazione dell'elemento da determinare, ma anche da tutti gli altri elementi contemporaneamente presenti nel campione. Per questo motivo un aspetto critico della spettrometria a raggi X è costituito dalla dipendenza del dato analitico dalla natura, dalla qualità e dalla composizione della matrice. Per superare il problema, esiste un sistema di calibrazione completamente automatico e gestito da software interno in cui la correzione degli effetti di matrice si basa sulla informazione dell'analisi multielementare stessa. Si tratta di un programma, costruito su complessi algoritmi matematici che permette di creare automaticamente, e di volta in volta, una sorta di standard interno in funzione delle diverse matrici utilizzate con una sola calibrazione, osservando il comportamento della linea  $K_{\alpha}$  di un elemento presente nel target di polarizzazione: il molibdeno (la linea  $K_{\alpha}$  emessa dall'elemento in seguito alla ionizzazione del guscio K). Per calibrare lo strumento per l'analisi di campioni costituiti da matrici diverse, il software di calibrazione utilizza i valori teorici del coefficiente di attenuazione lineare  $\mu$  e costruisce le curve di dipendenza di  $\mu$  (misurato a 17.4 keV che è l'energia della transizione  $K_{\alpha}$  del Mo) in funzione dell'intensità della  $K_{\alpha}$ . Si ottengono così una serie di punti che definiscono le diverse energie delle linee  $K_{\alpha}$  del Mo nelle varie matrici. Unendo questi punti si ricavano le rispettive curve di calibrazione, che il software registra come standard interni. Al momento dell'analisi, sulla base del valore calcolato per il coefficiente  $\mu$  della serie  $K_{\alpha}$  del Mo nei confronti della matrice del campione, il sistema riconosce a quale andamento corrispondono le intensità misurate per i vari elementi e legge i dati analitici in funzione dell'andamento individuato.

## ASSICURAZIONE E CONTROLLO QUALITÀ DELLE MISURE DI FLUORESCENZA

Nel laboratorio Chimico e Radiochimico Ambientale dell'ICIS-CNR di Padova la qualità delle analisi è supportata da tutta una serie di controlli, alcuni dei quali svolti quotidianamente, su campioni standard internazionali che garantiscono la continua affidabilità dei risultati ottenuti. Vengono inoltre valutati secondo procedure standard sia i limiti strumentali di rilevabilità sia il verificarsi di eventuali contaminazioni accidentali. L'accuratezza dei risultati (QA) è garantita mediante analisi di confronto con campioni standard certificati (vedi tab.35) e campioni naturali con aggiunte note di standard. I controlli di qualità (QC) sono stati realizzati con il laboratorio di Geochimica dell'Università di Padova, con un laboratorio certificato (APS-Ambiente-Padova) e con un laboratorio del CNRS (Centre de Recherches Geochimiques, Paris). Tutte le procedure di controllo hanno fornito risultati compresi entro i limiti di errore previsti dagli standard stessi. Esperimenti di confronto interlaboratorio, riguardanti i principali metalli inquinanti di origine antropica, sono stati compiuti in modo informale anche con ARPAV ed SGS.

*Tabella 35 -Elenco degli standard certificati utilizzati.*

<b>SRM</b>	<b>Tipo</b>	<b>Origine</b>
2709	Terreno	National Institute of Standard & Technology (USA)
2781	Fango domestico	National Institute of Standard & Technology (USA)
GBW07310 (GSD-10)	Sedimento	National Institute of Standard & Technology (GB)
GBW 08303	Terreno contaminato	Standard Bureau of Metrology (China)
12-1-12	Cenere inceneritore	Czecho-Slovak Institute of Metrology
LKSD-1	Sedimento	Canadian Certified Reference Material Project

12-3-13	Fango domestico	Slovak Institute of Metrology
MURST-ISS-A1	Sedimento	ISS (Italia)
12-3-12	Fango depuratore urbano	Slovak Institute of Metrology
PACS-2	Sedimento	Canadian Certified Reference Material Project
CRM 144 R	Fango domestico	Community Bureau of Reference (UE)
1633 b	Polvere carbone	National Institute of Standard & Technology (USA)
2711	Terreno	National Institute of Standard & Technology (USA)
LGC 6138	Terreno	LGC (GB)
12-3-14	Fango depuratore urbano	Slovak Institute of Metrology

La precisione analitica, misurata in termini di deviazione standard per Al, Pb, Cd, As, Zn, Cu, Ni, Hg e Cr è risultata compresa tra il 4% ed il 6%, ma è risultata del 10% per Hg e Cr. I limiti di rilevabilità in ppm, con il Metodo CNR-755 sono i seguenti Al=12; Pb=1.3; Cd=0.2; As=1.4; Zn=0.6; Cu=0.7; Ni=0.8; Hg=0.3 e Cr=2.3. [Ove necessario la concentrazione di Hg può essere determinata tramite HGG3-Scintrex Mercury AA Spectrometer che opera con effetto Zeeman e nelle condizioni d'uso presenta un limite di rilevabilità di 0.05 ppm.]. L'errore standard medio osservato rispetto ai Materiali Standard Certificati è risultato inferiore al 10% per Cr, Hg, As e Cd e sotto il 7% per Al, Ni, Cu, Zn e Pb.

## 8.2.SPETTROMETRIA GAMMA AD ALTA RISOLUZIONE

La spettrometria gamma è una tecnica analitica non distruttiva che consiste nella misura quantitativa delle emissioni di raggi gamma da nuclidi radioattivi. Per la

spettrometria gamma ad alta risoluzione si utilizzano in genere, come rivelatori, cristalli di germanio iperpuro.

I raggi gamma che incidono sul rivelatore interagendo con il cristallo semiconduttore danno luogo alla produzione di coppie elettrone-lacuna che vengono opportunamente elaborate dall'elettronica associata. L'identificazione dell'energia dei raggi gamma permette di risalire al radionuclide che li ha emessi.

I dati ottenuti sono espressi come frequenza di impulsi emessi alle diverse energie caratteristiche di ciascun radioisotopo gamma emettitore presente.

La misura dell'attività di un radioisotopo è essenzialmente una misura di confronto condotta nello stesso assetto geometrico, con campioni standard ad attività nota. L'attività "vista" da un rivelatore dipende però da molti fattori fra cui in particolare l'assetto geometrico del campione, le sue caratteristiche di auto assorbimento e dalla efficienza del rivelatore stesso.

Un grande vantaggio in questo tipo di analisi, oltre ad essere una tecnica tipicamente non distruttiva, è sicuramente la semplicità di preparazione del campione che, non dovendo subire nessun trattamento chimico, permette di eliminare all'origine molte cause di errore.

#### PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

La spettrometria gamma permette la determinazione diretta di molti radionuclidi naturali ed artificiali (vedi tab. 36) riducendo di molto i tempi di preparazione del campione rispetto ad altre tecniche analitiche.

Il campione di sedimento o suolo, essiccato a 30°C o tal quale, omogeneizzato e setacciato a meno di 2 mm, viene posto in contenitori di dimensioni e geometria standard (contenitori di Marinelli da 0.5-1-2 L, contenitori cilindrici da 50 mL). Tale metodica richiede di norma l'applicazione di correzioni per l'autoassorbimento dei raggi gamma a bassa energia, in quanto i campioni ambientali spesso differiscono nella composizione chimica tra loro e rispetto agli standard utilizzati in calibrazione. La procedura utilizzata è riportata in dettaglio in Cantaluppi et al, 2003.

Tabella 36- Elenco dei principali radionuclidi determinati, tempo di semivita, energia dei raggi gamma emessi e probabilità di emissione.

<b>Radionuclide</b>	<b>Semivita ( t 1/2 )</b>	<b>Energia ( keV )</b>	<b>Probabilità % di emissione</b>
<sup>210</sup> Pb	22.6 a	46.52	4.24
<sup>226</sup> Ra	1622 a	186.21	3.51
<sup>137</sup> Cs	30.25 a	661.66	85.2
<sup>40</sup> K	1.26*10 <sup>9</sup> a	1460.8	10.67

#### CALIBRAZIONE DELLO STRUMENTO

La spettrometria gamma, come già detto, è essenzialmente una tecnica di confronto e pertanto necessita di opportune calibrazioni sia in *energia* sia in *efficienza*. La calibrazione in energia consente di definire in modo univoco le energie dei fotopicchi di emissione gamma e viene condotta mediante una sorgente standard multipicco di composizione nota; ovvero contenente emettitori gamma noti; la calibrazione in efficienza viene realizzata mediante la misura delle intensità dei conteggi dei fotopicchi, alle diverse energie, provenienti da sorgenti di attività nota. La sorgente standard di calibrazione utilizzata nel presente lavoro era costituita da una soluzione acquosa multipicco certificata del "National Physical Laboratory Teddington (U.K.)" contenente i seguenti radionuclidi con attività certificata alla data di riferimento (tab.37).



Tabella 37– Composizione qualitativa della soluzione standard certificata di calibrazione.

<b>Radionuclide</b>	<b>PRINCIPALI EMISSIONI GAMMA</b>
<sup>241</sup> Am	60 keV
<sup>109</sup> Cd	88 keV
<sup>57</sup> Co	122 keV
<sup>139</sup> Ce	166 keV
<sup>203</sup> Hg	279 keV
<sup>113</sup> Sn	392 keV
<sup>85</sup> Sr	514 keV
<sup>137</sup> Cs	662 keV
<sup>88</sup> Y	898 e 1836 keV
<sup>60</sup> Co	1173 e 1333 keV

La soluzione standard contenente una miscela di radioisotopi a concentrazioni di attività certificate, per la determinazione della curva di efficienza, è stata utilizzata nella stessa identica geometria utilizzata per le misure dei campioni.

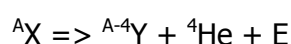
#### ANALISI DI ASSICURAZIONE E CONTROLLO DELLA QUALITA' NELLE MISURE RADIOMETRICHE

La precisione delle misure, verificata mediante analisi di numerosi replicati, si è dimostrata in ogni caso molto elevata rispetto agli errori che sono inevitabilmente associati ai problemi di campionamento. Le procedure standard di controllo dei limiti strumentali e delle eventuali contaminazioni accidentali, assicurano infatti una riproducibilità analitica costante e molto elevata. Per quanto concerne l'assicurazione di qualità sono stati utilizzati principalmente Campioni Standard Certificati Internazionali, ed aggiunte di quantità note di standard certificati ai campioni naturali in esame;

questa seconda tecnica è ritenuta la più affidabile nel caso di campioni ambientali a bassa attività specialmente per il controllo delle correzioni dovute agli effetti matrice. L'analisi di controllo della qualità viene fatta per interconfronto dei dati ottenuti per gli stessi campioni in altri laboratori o nel corso di appositi programmi di verifica predisposti da Enti sia Nazionali sia Internazionali. Recentemente sono stati scambiati una serie di campioni con l'Istituto di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti IMRI-ENEA, APAT-Roma e IAEA-Vienna ed NPL-UK.

## 8.2.SPETTROMETRIA ALFA AD ALTA RISOLUZIONE

La reazione generale del decadimento alfa è la seguente (vedi fig. 28):



Dove E è l'energia totale di disintegrazione rilasciata. Il decadimento alfa è energeticamente possibile quando si verifica:

$$E = M(Z,A) - M(Z-2,A-4) - M(2,4) > 0$$

L'eccesso di energia E rappresenta in pratica l'energia cinetica della particella alfa (più l'energia di rinculo del nucleo figlio).

La spettrometria alfa è una tecnica analitica che consiste nella misura quantitativa delle emissioni alfa da nuclidi radioattivi (tab. 38), l'energia delle particelle alfa sono molto elevate comprese solitamente tra i 4 e i 9 MeV; si tratta di emissioni monoenergetiche che sono caratteristiche dell'isotopo emettitore. Nella spettrometria alfa ad alta risoluzione si utilizzano in genere rivelatori a semiconduttore al silicio a barriera di superficie (Silicon Surface Barrier).

*Figura 28-Schema di decadimento alfa*

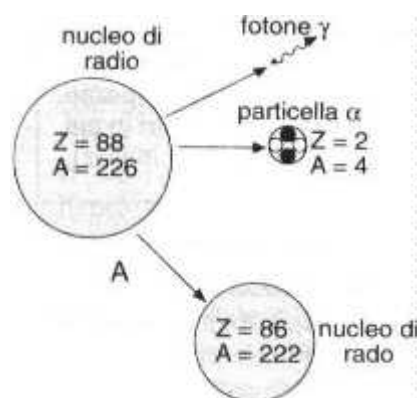


Tabella 38- Elenco di nuclidi alfa-emettitori, tempo di dimezzamento ed energia di emissione.

	tempo di dimezzamento		emissioni alfa (MeV)	
<sup>232</sup> U	6,98E+01	anni	5,3203	5,263
<sup>233</sup> U	1,59E+05	anni	4,824	4,783
<sup>234</sup> U	2,46E+05	anni	4,774	4,722
<sup>235</sup> U	7,04E+08	anni	4,398	4,366
<sup>236</sup> U	2,34E+07	anni	4,494	4,445
<sup>238</sup> U	4,47E+09	anni	4,198	4,151
<sup>238</sup> Pu	8,77E+01	anni	5,499	5,456
<sup>239</sup> Pu	2,41E+04	anni	5,156	5,144
<sup>240</sup> Pu	6,56E+03	anni	5,168	5,123
<sup>242</sup> Pu	3,75E+05	anni	4,856	4,9
<sup>241</sup> Am	4,33E+02	anni	5,442	5,544
<sup>243</sup> Am	7,37E+03	anni	5,233	5,275
<sup>237</sup> Np	2,14E+06	anni	4,788	4,771
<sup>223</sup> Ra	1,14E+01	giorni	5,716	5,606
<sup>224</sup> Ra	3,64E+00	giorni	5,685	5,448
<sup>226</sup> Ra	1,60E+03	anni	4,784	4,601
<sup>210</sup> Po	1,38E+02	giorni	5,304	
<sup>209</sup> Po	1,02E+02	anni	4,883	4,885
<sup>208</sup> Po	2,90E+00	anni	5,114	

#### PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

La preparazione dei campioni per l'analisi di emettitori alfa richiede un particolare trattamento del campione inteso ad evitare fenomeni di auto assorbimento dovuti alla matrice del campione stesso. Le particelle alfa infatti, possono venire completamente assorbite anche da un sottile foglio di carta, pertanto si usa spesso la tecnica di deposizione galvanica (o elettrolitica) del nuclide in analisi, in modo da ottenere un deposito pressoché monomolecolare e perciò stesso esente da autoassorbimento. Inoltre è necessario operare sotto vuoto, in fase di misura, perché pochi cm di aria sono sufficienti per bloccare completamente le particelle alfa.

I metodi utilizzati per la separazione e la deposizione dei diversi emettitori alfa nelle diverse matrici, dipendono, sia dalle caratteristiche chimiche dell'elemento in analisi, sia

dal tipo di matrice in cui è contenuto. In ogni caso un potente aiuto per ottenere una accurata determinazione è costituito dall'utilizzo del controllo radiochimico della resa separativa globale. In pratica il processo analitico inizia con l'aggiunta al campione in esame di una quantità nota di un tracciante radioattivo (costituito da un diverso isotopo dello stesso elemento in analisi); la resa radiochimica registrata per il tracciante consentirà di normalizzare il risultato ottenuto per l'isotopo a concentrazione incognita. Un altro grande vantaggio di questa metodica riguarda la possibilità di utilizzare tecniche separative semplici anche se non quantitative.

Si riportano nello specifico le procedure di preparazione dei campioni di acqua dei piezometri e dei molluschi di Passo a Campalto l'analisi del  $^{210}\text{Po}$ :

Preparazione campioni d'acqua per l'analisi alfa:

1. Dopo aver sbattuto energicamente la bottiglia contenente acqua e particolato sospeso, 200 ml di sospensione sono stati filtrati su filtro Millipore da 0,45  $\mu\text{m}$ . L'acqua è stata travasata in un pallone da 250 ml contenente una quantità nota di  $^{209}\text{Po}$  come standard interno di resa. Dopo acidificazione con 5 ml di HCl concentrato, si sono aggiunti citrato di sodio ed idrossillamina ed il pH è stato portato a 1,5 ottenendo una soluzione idonea alla preparazione della sorgente di polonio.
2. La sorgente è stata preparata per deposizione galvanica del polonio su disco di Ag alla temperatura di 85°C da soluzione tenuta in agitazione per 4 ore
3. Il disco di Ag, su cui è avvenuta la deposizione del polonio viene poi misurato, per circa 24 ore, in spettrometria alfa.

Preparazione campioni di Tapes Philippinarum per l'analisi alfa:

1. A 250 mg di campione è stata aggiunta una quantità nota di  $^{209}\text{Po}$  come standard interno di resa. Il campione è stato trattato a 85°C con piccole porzioni di acqua regia a ricadere, evaporando poi ogni volta la soluzione. Il residuo è stato trattato ripetutamente con  $\text{HNO}_3$  concentrato e acqua ossigenata, infine ripreso con 200 ml di HCl 1M. Alla soluzione sono stati aggiunti citrato di sodio ed idrossillamina ed il pH è stato portato a 1,5 ottenendo una soluzione idonea alla preparazione della sorgente di polonio.
2. La sorgente è stata preparata per deposizione spontanea del polonio su dischi di Ag alla temperatura di 85°C da soluzioni tenute in agitazione per 4 ore.
3. Il disco di Ag, su cui è avvenuta la deposizione del polonio viene poi misurato, per circa 24 ore, in spettrometria alfa.

## CALIBRAZIONE IN ENERGIA DELLO STRUMENTO

Calibrazione in energia con sorgenti standard elettrodepositate:

Radionuclide	Emissione alfa (MeV)	Intensità (%)	Tempo di dimezz. (anni)
$^{239}\text{Pu}$	5,1566	73,3	24110
$^{241}\text{Am}$	5,4856	84,5	432,2
$^{244}\text{Cm}$	5,805	76,4	18,10

## ASSICURAZIONE E CONTROLLO DELLA QUALITÀ NELLE MISURE RADIOMETRICHE

La precisione delle misure, verificata mediante analisi di numerosi replicati, si è dimostrata in ogni caso molto elevata rispetto agli errori che sono inevitabilmente associati ai problemi di campionamento. Le procedure standardizzate di controllo dei limiti strumentali e delle eventuali contaminazioni accidentali, assicurano infatti una riproducibilità analitica costante e molto elevata. Per quanto concerne l'assicurazione di qualità sono stati utilizzati principalmente Campioni Standard Certificati Internazionali, ed aggiunte di quantità note di standard certificati ai campioni naturali in esame; questa seconda tecnica è ritenuta la più affidabile nel caso di campioni ambientali a bassa attività specialmente per il controllo delle correzioni dovute agli effetti matrice.

L'analisi di controllo della qualità viene fatta per interconfronto dei dati ottenuti per gli stessi campioni in altri laboratori o nel corso di appositi programmi di verifica predisposti da Enti sia Nazionali sia Internazionali. Il Gruppo di Radiochimica partecipa abitualmente a controlli internazionali organizzati da NPL (UK), inoltre, anche recentemente, sono stati scambiati una serie di campioni di interconfronto con l'APAT-Roma e IAEA-Vienna.

### 8.3. CONTATORE PROPORZIONALE PER MISURAZIONE DI EMISSIONI GAMMA

Le misure sono state condotte mediante unità portatile FHT 40SZ EBERLINE costituita da:

- contatore proporzionale FH40GL: intervallo energia 30 keV-1.3MeV; massima deviazione della linearità 5%; sensibilità 2.2 cps per  $\mu\text{Sv h}^{-1}$ ; certificato PTB ISO 9001;
- Sonda a scintillazione FHZ 502 con rivelatore NaI(Tl) 2"x2" con sensibilità di 1400 cps per  $\mu\text{Sv h}^{-1}$  sul  $^{137}\text{Cs}$ .

L'accuratezza delle misure è stata garantita dalle tarature periodiche dello strumento e dal controllo del buon funzionamento all'inizio di ogni campagna di misura.

Le misure sono state effettuate con una precisione di misura migliore del 15%; l'accuratezza della calibrazione dello strumento è migliore del 20%.

La mappatura dell'area è stata condotta facendo le misure di rateo gamma ad 1 m di altezza dal suolo mediante l'unità collegata alla sonda a scintillazione. Ciò ha permesso di coprire l'intera area con oltre 300 punti di misura georeferenziati in tempi accettabili e comunque tali da poter assicurare la costanza delle condizioni meteo.

Il dato analitico diretto esteso all'intera area è stato quindi espresso in  $\text{s}^{-1}$ ; immediatamente dopo la conclusione della campagna, con le medesime condizioni meteo, sono state condotte misure di rateo di dose utilizzando l'unità portatile come contatore proporzionale in un congruo numero di punti distribuiti nel range minimo-massimo dei valori in  $\text{s}^{-1}$ .

In questo modo è stata ricavata una relazione tra misure in  $\text{s}^{-1}$  e misure in  $\mu\text{Sv h}^{-1}$  mediante la quale per ogni campagna si è ottenuta la mappa dei valori di rateo di dose.

### 8.4. MONIRADON

L'apparecchiatura MONIRADON è un sistema modulare per il monitoraggio di bassi livelli di concentrazione di radon in aria, adatto all'esecuzione di campagne di misura:

- Tensione al fototubo = 1300 V;
- Tensione discriminatore = 2000 mV;
- Fattore di calibrazione = 41,5 cpm/pCi/l (pari a 1.12 cpm/Bq/m<sup>3</sup>);
- Fondo = 149±14 impulsi/ora;
- Limite di rivelazione = 0,88 Bq m<sup>-3</sup>;

- FOM ( $\epsilon^2/B$ )=11.56.

È costituita dalle seguenti parti:

- rivelatore di particelle alfa di radon;
- elettronica associata ed amplificatore;
- prelevatore d'aria a flusso costante;
- acquisizione dati.

È uno scintillatore costituito da una camera a forma cilindrica (volume di 10 L, figg.28-29) il cui interno è rivestito di un sottile strato di ZnS(Ag). Il solfuro di zinco ogni qualvolta viene colpito da particelle alfa prodotte dal decadimento del  $^{222}\text{Rn}$  emette un certo numero di fotoni che vengono amplificati e contati da un fotomoltiplicatore. Il segnale viene trasformato in un impulso digitale che viene acquisito ed elaborato tramite un software.

L'aria viene prelevata servendosi di un tubicino in teflon (che non interagisce con il radon ed è sufficientemente lungo da consentire il decadimento del "toron"), viene deumidificata utilizzando una colonna con gel di silice, garantendo così il mantenimento delle caratteristiche di funzionamento del rivelatore e quindi del fattore di calibrazione delle misure. Prima di entrare nel rivelatore l'aria viene inoltre filtrata a  $0,45\ \mu\text{m}$ .

Un sistema automatico di regolazione garantisce la costanza del flusso d'aria campionato ( $0 \div 1\ \text{L min}^{-1}$ ). Il flusso ottimale è di circa  $0,8\ \text{L min}^{-1}$ , questo basso valore di portata consente comunque un sufficiente ricambio d'aria nella camera.

La taratura periodica dello strumento per garantire l'accuratezza delle misurazioni, è effettuata tramite sorgente NIST di  $^{226}\text{Ra}$  in cui è certificato il flusso di emissione del radon prodotto.

Figura 28- Moniradon: strumentazione utilizzata per la registrazione in continuo del gas radon in aria.

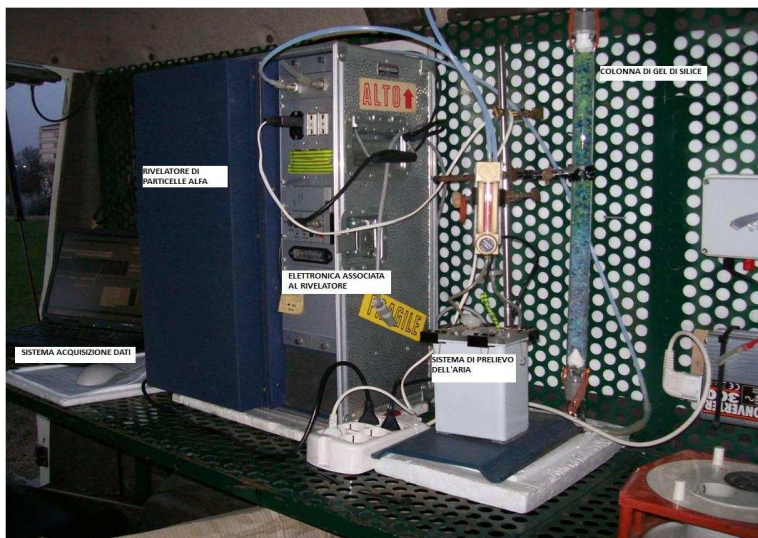
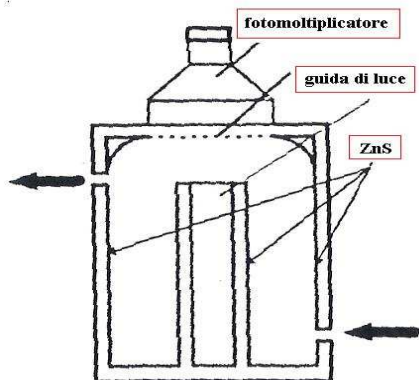


Figura 29- Sezione che mostra la struttura della "bottiglia" utilizzata per la misura del radon outdoor.





## BIBLIOGRAFIA

Abril J.-M., Rafael G-T., Enamorado Santiago M, M. Dolores Hurtado,. Andreu L. and Delgado A.: **The cumulative effect of three decades of phosphogypsum amendments in reclaimed marsh soils from SW Spain:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{238}\text{U}$  and Cd contents in soils and tomato fruit.** Science of The Total Environment, Volume 403, Issues 1-3, pp 80-88, 15 September 2008.

Bellucci L. G., Frignani M., Paolucci D. and. Ravanelli M: **Distribution of heavy metals in sediments of the Venice Lagoon: the role of the industrial area.**The Science of The Total Environment Volume 295, Issues 1-3, 5 August 2002, Pages 35-49

Birchand L.D. Bachofen R.: **Effects of microorganism on the environmental mobility of radionuclides.** J.M. Bollag and G. Stotzky (Eds), Soil Biochemistry, Vol.6, 1990.

Büyükköç A., Aksöz R., Onat L.: **Phosphogypsum as set retarder in Portland cement.** Estratto da "Il Cemento" 1992; vol. 92 ottobre-novembre 1995.

Cantaluppi C., Degetto S.: **Fast self-absorption correction procedure for low energy  $^{210}\text{Pb}$  gamma emission in environmental samples.** Journal of Anal. & Chem.- Annali di Chimica 93, 2003.

Cherdron, Egon (Limburgerhof, Pfalz, DT) Forster, Hans-joachim (Schwetzingen, DT) Potencsik, Istvan (Mannheim, DT): **Method of precipitating radium to yield high purity calcium sulfate from phosphate ores,** US Patent 3949047 1976

COSES Rapporto n. 10/1996 "Il sistema Ittico: produzione lagunare e abitudini di consumo delle famiglie veneziane", a cura di Cristiana Pedenzini, agosto 1996.

Cyrkiewicz, Marcelli; (PL).Herling, Erwin; (US).Kleszczewski, Jacek; (PL): **A process for the manufacture of polymeric materials with a high chemical and mechanical resistance** WO/1995/028440, 1995

**D.Lgs** 17 marzo 1995, **n.230** e s.m.i., SO. N.74 alla GU n. 136 del 13 giugno 1995

Degetto S., Bernstein A., Montobbio L.: **Characterisation of stockpiled radioactive phosphogypsum waste in the Venice Lagoon and evaluation of its environmental impact.** International waste management and landfill Sardinia, 1999.

Degetto S., Cantaluppi C., Schintu M.: **La rappresentatività del campione nel prelevamento dei sedimenti: disomogeneità a corto raggio dei depositi sedimentari nella laguna di Venezia.** Atti VII Congresso Naz. Di Chim. Ambientale Venezia Giugno 2002.

Degetto S., Cianchi A., Cantaluppi C., Montobbio L., Are D.: **Long term effects of radioactive phosphogypsum waste stockpiled in different time in two nearby areas of the lagoon of Venice (Italy).**- Marc V- International conference on methods and applications of radioanalytical chemistry- Kailua Kona (USA) 7-14 April 2000.

Degetto S., Magistrato alle Acque-Consortio Venezia Nuova: **Progetto "Orizzonte 2023" linea B-Indagine B1"**, 1999

Değirmenci N., Okucu A., Turabi A.: **Application of phosphogypsum in soil stabilization.** Building and Environment 42 (9), pp.3393-3398, 2007.

Değirmenci N.: **Utilization of phosphogypsum as raw and calcined material in manufacturing of building products.** Construction and Building materials, Volume 22, Issue 8, pp 1857-1862, August 2008.

Donazzolo R., Orio A.A., Pavoni B., Perin G. **Heavy metals in sediments of the Venice lagoon.** Oceanol.Acta 7 1, pp. 25-32, 1984.

Ellis, William J. (Lake City, FL, US) Bailey, Clark (Germantown, TN, US) **Gypsum decontamination patent.** US Patent 7118718, 2006.

**EPA**, 1998. Code of Federal Regulations, 1998. Title 40, vol. 7, Parts 61.202 and 61.204 (40CFR61.202 and 40CFR61.204)

Kacimi L., Simon-Masseron A., Ghomari A., Dermiche: **Reduction of clinkerization temperature by using phosphogypsum.** Z , Journal of hazardous materials, 137 (1), p.129-137, September 2006.

Koopman C.: **Purification of gypsum from the phosphoric acid production by recrystallization with simultaneous extraction.** PhD thesis, TU, Delf, 2001.

Kovler K., Somin M., **Producing conscious building materials from phosphogypsum.** Tecnion, Haifa, Israel, 2004.

Kuryatnyk T., Angulski da Luz C., Ambroise J. and Pera J.: **Valorization of phosphogypsum as hydraulic binder**. Journal of Hazardous Materials 160, 681–687, 2008.

Lardinoye M.H., Weterings K. and Van der Berg W.B: **Unexpected Ra-226 buildup in wet phosphoric-acid plants**. Health Phys. 42 (1982), pp. 503–514.

Larson, Harold V. (Houston, TX): **Process for producing a calcium sulfate product containing low amounts of radium** United States Patent 4282192, August 1981.

**Legge** 29 novembre 1984, n. **798**, GU n. 332 del 3 dicembre 1984.

Lindeken C.L.: **Radiological considerations of phosphogypsum utilization in agriculture**. In: D.P. Borris and P.W. Boody, Editors, Proceedings of the International Symposium on phosphogypsum Lake Buena Vista, FL, , Florida Institute of Phosphate Research (1980), pp. 459–480.

Magistrato alle Acque di Venezia, Consorzio Venezia Nuova: **Project ICSEL. "Evaluation of anthropogenic pollutants in recent sediments"**. Part A and B Venice, 103, 2005.

Mazzilli B., Saueia C.H.: **Implicações radiológicas da utilização de fosfogesso como material de construção**. Ambiente Construído, Vol. 1, No 2, 1997.

Meng, Xiangsheng; (US).Peacock, Lawrence, A.; (US).Tsobanakis, Paraskevas; (US).Olson, Ronald, E.; (US).Clark, Donald, R.; (US).Sanderson, Charles; (US): **Phosphogypsum treatment process**. WO/2005/118222, 2005

Palmer, Jay W. (Temple Terrace, FL) Gaynor, John C. (Des Plaines, IL) **Process for reducing radioactive contamination in phosphogypsum**. US Patent 4388292, 1983.

Palmer, Jay W. (Temple Terrace, FL) Gaynor, John C. (Des Plaines, IL): **Process for reducing radioactive contamination in phosphogypsum**. United States Patent 4388292, June 1983.

Palmer, Jay,W., (Tampa,FL), Gaynor, John C. (Des Plaines, IL): **Process for purifying phosphogypsum**. United States Patent 4421731, December 1983.

Papastefanou C., Stoulos S., Ioannidou A. and Manolopoulou M.:**The application of Phosphogypsum in agriculture and the radiological impact**. Journal of Environmental radioactivity, 89 (2), p. 188-198, January 2006.

Paris James L. (5403 E. Decker Rd., Custer, MI, 49405): **Method for mixing phosphogypsum within earthen material.** US Patent 6059447, 2000.

**Protocollo d'Intesa** "Criteri di sicurezza ambientale per gli interventi di escavazione, trasporto e impiego dei fanghi estratti dai canali di Venezia", 8 Aprile 1993.

Rafael Pérez-López, Antonio M. Álvarez-Valero and José Miguel Nieto: **Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes.** Journal of Hazardous Materials, vol 148, Issue 3, pp 745-750; 2007.

Reijnders L.: **Cleaner phosphogypsum, coal combustion ashes and waste incineration ashes for application in building materials.** A review, Building and environment 42 (2), pp 1036-1042, 2007.

Roessler C.E., Smith Z.A., Bolch W.E. and Prince R.J.: **Uranium and radium-226 in Florida phosphate materials.** Health Phys., 37: 269-277, 1979a.

Rusch K.A., Guo T., Seals R.K.: **Stabilization of phosphogypsum using class C fly ash and lime: assessment of the potential for marine applications.** Journal of Hazardous Materials, 93 (2), p.167-186, March 2002.

Rutherford P.M., Dudas M.J., Arocena J.M.: **Heterogeneous distribution of radionuclides, barium and strontium in phosphogypsum by-product.** The Science of the Total Environment, 180 (3), p.201-209, February 1996.

Rutherford P.M., Dudas M.J., Semek R.A.: **Environmental impacts of phosphogypsum.** The Science of the Total Environment 149 1-38, 1994.

Singh M., Garg M., Verma C.L., Handa S.K and Kumar R.: **An improved process for the purification of phosphogypsum.** Construction and Building Materials Volume 10, Issue 8, December 1996, Pages 597-600.

Tayibi H., Choura M., López Félix A., Alguacil Francisco J. and López-Delgado A.: **Environmental impact and management of phosphogypsum.** Journal of Environmental Management Volume 90, Issue 8, pp 2377-2386, June 2009.

Trinci L., Marella G.(APAT): **Azioni di rimedio su siti contaminati da residui di lavorazioni contenenti radionuclide di origine naturale.** Normativa e giurisprudenza-  
Bonifica radionuclidi, pp 4-14, 2005.

USEPA, 2002. U.S Environmental Protection Agency, 2002. **National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants**, Subpart R.

## RINGRAZIAMENTI

Si ringrazia il Magistrato alle Acque di Venezia per l'utilizzo di dati ottenuti presso l'Istituto ICIS del CNR di Padova nell'ambito del Progetto "Monitoraggio della radioattività e della evoluzione dello stato di qualità nella zona della discarica del Passo a Campalto" predisposto tramite il Consorzio Venezia Nuova (legge 798/84).

## ACRONIMI

ALARA= As Low As Reasonably Achievable

ANPA= Agenzia Nazionale Protezione Ambiente

APAT= Agenzia Protezione Ambiente e Territorio

ARPAV= Agenzia per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto

BSR= Batteri Solfato Riduttori

CNRS= Centre de Recherches Geochimiques (France)

CO.VE.CO.= COnsorzio VEneto COoperativo

DPI= Dispositivi di Protezione Individuale

EDPXRf= Energy Dispersive Polarised X-rays Fluorescence

EURATOM= EURpean ATOMIC Energy Community

FOM= Figure Of Merit

IAEA= International Atomic Energy Agency

ICRP= International Commission on Radiological Protection

IMRI= Istituto di Metrologia delle Radiazioni Ionizzanti

ISO= Internazional i Standard Organization

ISS= Istituto Superiore di Sanità

NORM= Naturally Occurring Radioactive Materials

NPL= Nationale Physical Laboratories-Teddington (UK)

QA= Quality Accuracy

QC= Quality Control

SELC= Società per l'Ecologia delle Lagune e delle Coste

SGS=Società Generale Services

TENORM= Technologically Enhanced Naturally Occurring Radioactive Materials

UNSCEAR= United Nations Scientific Committee on the Effects of Atomic Radiation

# APPENDICE A

## LA RADIOATTIVITÀ

Con i termini di *radioattività* o di *decadimento radioattivo* si sogliono denotare quei cambiamenti spontanei negli stati dei nuclei atomici che avvengono con rilascio di energia sotto forma di particelle o di radiazione elettromagnetica.

In fisica classica si è soliti distinguere tra **radiazioni corpuscolari** e **radiazioni elettromagnetiche** sulla base del loro comportamento prevalente.

Le prime sono costituite da particelle sub-atomiche che si spostano con velocità assai elevate, spesso prossime alla velocità della luce. A seconda della massa e della carica possono essere raccolte in tre gruppi:

- particelle leggere elettricamente cariche:** le più importanti sono elettroni e positroni con massa di quiete pari a circa  $1/1836$  della massa dell'atomo di idrogeno e carica elettrica, negativa o positiva, pari alla carica elementare, ovvero  $1,6 \cdot 10^{-19}$  C (Coulomb);
- particelle pesanti elettricamente cariche:** nuclei di atomi a basso numero atomico aventi carica positiva (protoni, deutoni, particelle alfa etc.);
- particelle neutre:** l'esempio più importante è il neutrone, particella priva di carica elettrica e di massa circa pari a quella del protone.

Le **radiazioni elettromagnetiche**, prive di massa e carica, si propagano con la velocità della luce ed in relazione alla loro lunghezza d'onda ed alla loro energia possono essere classificate secondo lo schema seguente:

### *Classificazione di alcune radiazioni elettromagnetiche*

Tipo di radiazione	Lunghezza d'onda $\lambda$	Energia del fotone $h\nu$
Onde elettriche	$> 3 \cdot 10^5$ cm	$< 4,1 \cdot 10^{-10}$ eV
Radio-onde	da $10^{-1}$ cm a $3 \cdot 10^5$ cm	da $4,1 \cdot 10^{-10}$ a $1,24 \cdot 10^{-3}$ eV
Raggi infrarossi	da 0,78 $\mu$ m a 1000 $\mu$ m	da $1,24 \cdot 10^{-3}$ eV a 1,59 eV
Luce visibile	da 400 nm a 780 nm	da 1,59 a 3,10 eV
Raggi ultravioletti	da 100 nm a 400 nm	da 3,10 a 12,40 eV
Raggi X, $\gamma$	$< 100$ nm	$> 12,40$ eV

un eV corrisponde a  $1,6 \cdot 10^{-19}$  J

Quando una radiazione è in grado di produrre, direttamente o indirettamente, la ionizzazione degli atomi e delle molecole del mezzo attraversato si dice che è una *radiazione ionizzante*.

Tutte le radiazioni corpuscolari sono ionizzanti mentre quelle elettromagnetiche lo sono esclusivamente da un'energia superiore a circa 10 eV (raggi UV ad alta energia).

*Alcune caratteristiche delle radiazioni ionizzanti*

Tipo di radiazione	Simbolo	Carica elettrica (relativa)	Massa di quiete (relativa)	Energia $Mc^2$ (MeV)
<b>Elettroni o particelle <math>\beta^-</math></b>	$e^-, \beta^-$	-1	1/1836	0,511
<b>Positroni o particelle <math>\beta^+</math></b>	$e^+, \beta^+$	+1	1/1836	0,511
<b>Protoni</b>	<b>p</b>	+1	1	938,3
<b>Deutoni</b>	<b>d</b>	+1	2	1875,6
<b>Particelle <math>\alpha</math></b>	<b><math>\alpha</math></b>	+2	4	3727,3
<b>Neutroni</b>	<b>n</b>	0	1	939,6
<b>Raggi X e <math>\gamma</math></b>	<b>X, <math>\gamma</math></b>	0	--	

un eV corrisponde a  $1,6 \cdot 10^{-19}$  J

**Interazioni delle radiazioni ionizzanti con la materia**

L'energia liberata durante il decadimento radioattivo può interagire lungo il suo percorso con la materia inanimata o con tessuti di organismi viventi ed essere assorbita da questi, determinandone così un'esposizione dell'organismo ad un determinato livello di energia il cui valore medio per unità di massa nel tessuto è definito *dose assorbita*.

L'esposizione può avvenire attraverso irradiazione interna in cui le sorgenti radianti sono introdotte nell'organismo, o irradiazione esterna, attraverso una o più sorgenti esterne ad esso.

La valutazione dei possibili effetti delle radiazioni ionizzanti su un organismo vivente è effettuata a partire dall'energia assorbita media, per unità di massa, nella materia vivente, in conseguenza dei fenomeni di ionizzazione ed eccitazione che avvengono a livello atomico e molecolare.

Alcuni di questi fenomeni hanno carattere reversibile, poiché non interessano sistemi indispensabili alla vita cellulare, oppure vengono riparati da sistemi enzimatici intra-cellulari, altri, invece, portano a morte cellulare o a danni permanenti al DNA.

Attraverso opportuni coefficienti di ponderazione è possibile calcolare, dalla dose assorbita,



un'altra grandezza definita *dose efficace* che consente di tener conto, a livello dell'intero organismo, di irradiazioni sia interne che esterne, anche specifiche per ciascun organo o tessuto. Questa grandezza permette di stimare anche la probabilità di effetti dannosi conseguenti alle esposizioni stesse.

Le principali vie di esposizione alle sostanze radioattive sono :

- l'inalazione, attraverso la respirazione;
- l'ingestione, soprattutto attraverso l'alimentazione;
- l'assorbimento percutaneo, per alcuni radionuclidi.

Una volta che le sostanze radioattive sono state introdotte all'interno dell'organismo, il destino di esse dipende dalle loro caratteristiche specifiche (in primo luogo la forma chimica) che ne regolano l'incorporazione e dai meccanismi metabolici.

La dose efficace derivante dall'inalazione e dall'ingestione di sostanze radioattive è particolarmente rilevante per radionuclidi emettitori di particelle alfa o beta in grado di trasferire ai tessuti irradiati, quantità di energia per unità di percorso, maggiori rispetto alle radiazioni gamma, con possibili danni al DNA o alle altre cellule dei tessuti colpiti e conseguenti effetti dannosi, cancerogeni e mutageni.

Per quel che concerne l'esposizione esterna, contrariamente ai percorsi sopra descritti, le particelle alfa hanno limitata rilevanza in quanto non riescono a penetrare lo strato esterno della cute, ma possono comunque comportare un rischio in caso di ferite cutanee.

Più significative risultano le particelle beta che riescono ad attraversare epidermide e cristallino, ma di maggior rilievo, per questo tipo di esposizione, sono i raggi gamma, in grado di percorrere lunghe distanze e di penetrare fino a raggiungere gli organi interni.

### **Alcune definizioni**

Nel seguito ho riportato alcune definizioni di grandezze caratteristiche delle sorgenti di radiazioni e relative unità di misura

#### **Attività**

Valore atteso del numero di trasformazioni nucleari che avvengono in una data quantità di materiale per unità di tempo. L'unità di misura nel sistema SI dell'attività è ( $s^{-1}$ ) e il suo nome speciale è becquerel (Bq).

#### **Becquerel**

Nome attribuito all'unità di misura dell'attività nel sistema SI.

I fattori di conversione da utilizzare quando l'attività è espressa in curie (Ci) sono i seguenti:

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ Bq (esattamente)}$$

$$1 \text{ Bq} = 2,7027 \times 10^{-11} \text{ Ci};$$

### **Curie**

Nome tradizionale dell'unità di misura dell'attività; ancora usato ma non appartenente al sistema SI; corrisponde al numero di trasformazioni che avvengono in un grammo di  $^{226}\text{Ra}$  in un secondo.

### **Concentrazione di attività**

Attività presente nell'unità di massa o di volume di materiale contenente radionuclidi; si esprime solitamente in  $\text{Bq kg}^{-1}$  o  $\text{Bq L}^{-1}$ .

### **Attività specifica**

Attività presente per unità di massa di radionuclide puro.

### **Legge del decadimento radioattivo**

I radionuclidi instabili decadono secondo una legge esponenziale che dà il numero  $N$  di atomi di un nuclide radioattivo residui al tempo  $t$

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t}$$

dove  $N_0$  è il numero iniziale di atomi e  $\lambda$  ( $\text{s}^{-1}$ ) è la costante di decadimento che rappresenta la probabilità che un atomo radioattivo si disintegri nell'unità di tempo.

### **Tempo di dimezzamento**

Tempo necessario perché l'attività di un radionuclide si dimezzi; è una caratteristica del radionuclide generalmente indipendente dalle sue condizioni chimico fisiche.

$$T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

### **Dose assorbita**

Definita come "energia assorbita per unità di massa e cioè il quoziente di  $dE$  diviso per  $dm$ , in cui  $dE$  è l'energia media ceduta dalle radiazioni ionizzanti alla materia in un elemento volumetrico e  $dm$  la massa di materia contenuta in tale elemento volumetrico; la *dose assorbita indica la dose media in un tessuto o in organo* e la sua unità di misura è il gray.

Una dose assorbita di 1 gray corrisponde ad  $1 \text{ J kg}^{-1}$ ; è peraltro ancora in uso il rad corrispondente a  $100 \text{ erg g}^{-1}$  per cui  $1 \text{ Gy} = 100 \text{ rad}$ .

**Dose equivalente**,  $H_T$  definita come dose in un organo o tessuto  $T$  ed espressa da:

$$H_T = \sum_R w_r \cdot D_{T,R}$$

dove  $D_{T,R}$  è la dose media assorbita dalla radiazione R in un tessuto od organo T, e  $w_R$  è il fattore di ponderazione della radiazione: fattore adimensionale per il quale viene moltiplicata la dose assorbita dall'organo o dal tessuto.

Poiché  $w_R$  è adimensionale, l'unità di misura della dose equivalente è uguale a quella che esprime la dose assorbita, ovvero  $J\ kg^{-1}$ , cioè il sievert (Sv).

**Dose efficace**  $E$  somma delle dosi equivalenti ponderate per i vari organi o tessuti, secondo l'espressione

$$E = \sum_T w_T \cdot \sum_R w_R \cdot D_{T,R}$$

oppure

$$E = \sum_T w_T \cdot H_T$$

in cui  $H_T$  o  $w_R D_{T,R}$  è la dose equivalente in un tessuto o in un organo T, e  $w_T$  è il fattore di ponderazione del tessuto: fattore per il quale la dose equivalente in un tessuto o organo T viene ponderata al fine di rappresentare il contributo relativo di quel tessuto od organo al detrimento sanitario totale che deriva dall'irradiazione uniforme dell'organismo. Questo fattore è normalizzato in modo tale che: l'unità di misura della dose efficace sia la stessa che esprime la dose assorbita, ovvero  $J\ kg^{-1}$ , e il suo nome speciale è ancora il sievert (Sv). Quando la dose equivalente o la dose efficace sono espresse in rem valgono le seguenti relazioni:

$$1\ rem = 10^{-2}\ Sv$$

$$1\ Sv = 100\ rem;$$

## LA NORMATIVA ITALIANA IN MATERIA DI RADIOPROTEZIONE

La legge quadro in materia di radioprotezione in Italia, è il D.Lgs n.230 del 17/03/1995 e successive modifiche, costituite in particolare dal D.Lgs n.241 del 26/05/2000 e dal D.Lgs n.257 del 09/05/2001, decreti attuativi della direttiva 96/29/Euratom, che stabilisce i criteri per la protezione dalle radiazioni ionizzanti nella Comunità Europea.

Le disposizioni della Direttiva si ispirano alle raccomandazioni dell'International Commission on Radiological Protection (ICRP) e dalle norme tecniche della International Atomic Energy Agency (IAEA) dell'ONU.

Le novità normative introdotte dalle disposizioni integrative sono inerenti al diverso approccio radioprotezionistico, da applicare alle sorgenti radioattive in funzione della loro derivazione. Viene così introdotta la fondamentale differenza tra:

- **Pratica:** *un'attività umana che è suscettibile di aumentare l'esposizione degli individui alle radiazioni provenienti da una sorgente artificiale, o da una sorgente naturale di radiazioni, nel caso in cui radionuclidi naturali siano trattati per le loro proprietà radioattive, fissili o fertili, o da quelle sorgenti naturali di radiazioni che divengono soggette a disposizioni del presente decreto ai sensi del capo III-bis. Sono escluse le esposizioni dovute ad interventi di emergenza*
- **Attività lavorative con sorgenti naturali di radiazioni:** *attività umane aventi ad oggetto sorgenti di radiazioni ionizzanti artificiali o naturali che non siano, o non siano state trattate per le loro proprietà radioattive, fissili o fertili;*
- **Intervento:** *attività umana intesa a prevenire o diminuire l'esposizione degli individui alle radiazioni dalle sorgenti che non fanno parte di una pratica o che sono fuori controllo per effetto di un incidente, mediante azioni sulle sorgenti, sulle vie di esposizione e sugli individui stessi.*

Nella gestione radioprotezionistica di queste attività umane (**pratiche**) devono essere applicati i seguenti principi:

### **1) Principio di giustificazione**

Tutte le attività pacifiche che comportano esposizione dell'uomo a radiazioni ionizzanti devono essere preventivamente giustificate e periodicamente riconsiderate alla luce dei benefici che da esse derivano. È necessaria quindi un'analisi rischio-beneficio preventiva e periodica: cioè nessuna pratica può essere attuata senza giustificati vantaggi economici, sociali o di altro tipo rispetto al detrimento sanitario che ne può derivare.

### **2) Principio di ottimizzazione**

Il controllo dell'esposizione alle radiazioni, derivante dall'attuazione della pratica, deve essere mantenuto al livello più basso ragionevolmente ottenibile (ALARA), sulla base di una valutazione dei fattori economici e sociali, quindi sulla base, anche qui, di un'analisi costo-beneficio.

### 3) Principio del rispetto dei limiti di dose

La somma delle dosi ricevute ed impegnate derivanti da tutte le pratiche non deve essere superiore ai limiti stabiliti per tutte le categorie di individui esposti (lavoratori esposti, lavoratori non esposti, apprendisti, studenti ed individui della popolazione).

I limiti di dose attualmente in vigore per i lavoratori esposti, per i lavoratori non esposti e la popolazione sono:

	<b>LAVORATORI esposti.</b>	<b>LAVORATORI Non esposti</b>	<b>POPOLAZIONE</b>
<b><i>Dose efficace</i></b>	20 mSv/anno	1 mSv/anno	1 mSv/anno
<b><i>Dose eq. organo</i></b>			
<b>cristallino</b>	150 mSv/anno	15 mSv/anno	15 mSv/anno
<b>pelle</b>	500 mSv/anno	50 mSv/anno	50 mSv/anno
<b>mani e piedi</b>	500 mSv/anno	50 mSv/anno	50 mSv/anno

Si noti che i limiti per i lavoratori esposti e per la popolazione sono gli stessi; non è così per quanto riguarda il metodo e i coefficienti di calcolo delle dosi efficaci.

Le norme che riguardano le attività lavorative prevedono che vengano effettuate, tramite un Esperto Qualificato, valutazioni sull'impatto radioprotezionistico, derivante dalle attività con NORM, per lavoratori ed individui dei gruppi di riferimento della popolazione. Ove le valutazioni indichino che la dose efficace supera il livello di azione di  $1\text{mSv a}^{-1}$  di dose efficace per i lavoratori o il livello d'azione di  $0,3\text{ mSv a}^{-1}$  di dose efficace per le persone del pubblico, l'esercente adotta misure di rimedio volte a ridurre l'impatto radiologico.

Ai fini della decisione in merito alla necessità di intervenire con attività di bonifica e/o di messa in sicurezza in un sito contaminato da NORM si devono effettuare un insieme di valutazioni dettate da una procedura di analisi del rischio. Questa consente di stabilire la dose a cui sono sottoposti gli individui dei gruppi critici della popolazione a causa dell'esposizione allo stato di contaminazione radioattiva presente nel sito considerato.

La decisione di intervenire è regolata dai seguenti principi:

- un intervento è attuato solo se la diminuzione del detrimento sanitario, dovuto alle esposizioni a radiazioni ionizzanti, è tale da giustificare i danni e i costi, inclusi quelli sociali, dell'intervento;

- la durata, l'ampiezza e la qualità dell'intervento devono essere ottimizzati in modo che il vantaggio della riduzione del detrimento sanitario sia massimo, dopo aver ipotizzato il danno connesso con l'intervento;
- alle operazioni svolte in caso di intervento si applicano i limiti di dose previsti per le esposizioni prolungate che fanno riferimento ai limiti stabiliti per le pratiche.

### **Alcune definizioni**

**Lavoratori non esposti:** soggetti sottoposti, in ragione dell'attività lavorativa svolta per conto del datore di lavoro, ad una esposizione che non sia suscettibile di superare uno qualsiasi dei limiti fissati per le persone del pubblico.

**Lavoratori esposti:** persone sottoposte, per l'attività che svolgono, a un'esposizione che può comportare dosi superiori ai pertinenti limiti fissati per le persone del pubblico. Sono lavoratori esposti di categoria A i lavoratori che, per il lavoro che svolgono, sono suscettibili di ricevere in un anno solare una dose superiore ai 3/10 di uno dei limiti stabiliti per i lavoratori esposti; gli altri lavoratori esposti sono classificati in categoria B.

**Gruppi critici (gruppi di riferimento):** comprendono persone la cui esposizione è ragionevolmente omogenea e rappresentativa di quella parte di individui della popolazione maggiormente esposti, in relazione ad una determinata fonte di esposizione.

**Limite di dose:** limiti massimi fissati per le dosi derivanti dall'esposizione di qualunque individuo alle radiazioni ionizzanti causate dalle attività disciplinate nel D.Lgs 230/95 e successive modifiche ed integrazioni.

## Estratto per riassunto della tesi di dottorato

Studente: Federica Ceccotto\_\_\_\_\_ matricola: 955370\_\_\_\_\_

Dottorato: in Scienze Ambientali\_\_\_\_\_

Ciclo: 22°\_\_\_\_\_

Titolo della tesi:

### **"Piano di monitoraggio della discarica di materiali TENORM del Passo a Campalto dopo la realizzazione della messa in sicurezza"**

Abstract:

Il fosfogesso (=FG) è un sottoprodotto formato per precipitazione durante il processo di attacco ad umido delle fosforiti con acido solforico, la produzione mondiale è di circa  $300 \times 10^6 \text{ t a}^{-1}$ . FG ha un significativo impatto ambientale caratterizzato dalle elevate concentrazioni di una serie di impurità e un'augmentata concentrazione di attività dei radionuclidi presenti. Per evitare qualsiasi contaminazione è necessario confinare in modo adeguato i FG. In circa 20 anni nell'area del Passo a Campalto è stato depositato un volume pari a circa 400.000 m<sup>3</sup> di FG. I problemi posti da tale discarica presente nel conterminare lagunare sono risultati i seguenti: la risospensione di polveri radioattive, la dispersione di radionuclidi per erosione ad opera di agenti meteorici, l'esalazione incontrollata di radon e fenomeni di bioaccumulo delle sostanze radioattive presenti. Sono stati così svolti studi per comprendere l'entità dell'impatto dovuto alla presenza di questi materiali depositati in un'area non adeguatamente allestita. Le indagini svolte hanno portato alla realizzazione di una grande opera di messa in sicurezza. Questo lavoro di tesi è il risultato del monitoraggio dell'area a verifica dell'efficacia dell'opera realizzata.

Phosphogypsum (=PG) is an acidic by-product, formed during the wet processing of phosphate rocks by sulphuric acid and produced worldwide at a rate of about  $300 \times 10^6 \text{ t y}^{-1}$ . PG has a significant environmental impact characterised by elevated levels of impurities and enhanced radionuclides concentrations. In order to avoid environmental contamination it is necessary to properly confine PG. In the past 20 years in an uncontrolled discharge area in Campalto (Venice) a volume of about 400.000 m<sup>3</sup> of PG has been deposited. The problems caused by such a dump in the lagoon bordering are: the presence of radioactive dust, the dispersion of radionuclides due to erosions caused by the tidal waters and meteorological agents towards the lagoon, the uncontrolled radon exhalation and the bioaccumulation of the radioactive substances. In order to understand the severity of the PG impact a research program has been carried out. The results of these studies and field surveys allowed the realization of a constrained contamination work. This thesis shows the results of the environmental monitoring conducted over the area in order to assess the effectiveness of the work.

Firma dello studente