

Presenza di radionuclidi naturali ed artificiali in formazioni crioconitiche dei ghiacciai delle alpi occidentali

Massimo Faure Ragani*, Claudio Operti*, Giovanni Agnesod*, Stefano Bertino**, Giuliana Garbarino**, Mauro Magnoni**, Maura Ghione**

*ARPA Valle di Aosta, Loc. Grande Charrière 44 ,11020 Saint Christophe (AO),
m.faureragani@arpa.vda.it

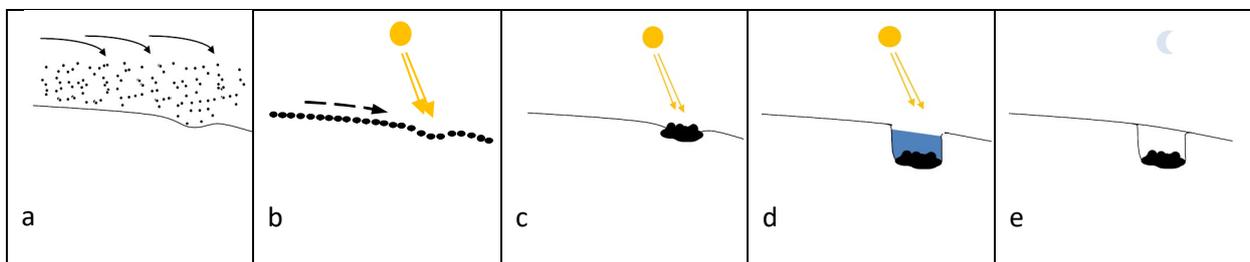
**ARPA Piemonte, Via Jervis 30, 10015 Ivrea (TO), m.magnoni@arpa.piemonte.it

PREMESSA

Nella zona delle alpi occidentali, la contaminazione ambientale diffusa da radionuclidi artificiali è dovuta principalmente a due fattori: la dispersione di sostanze radioattive conseguenti l'incidente di Chernobyl nel 1986 e le ricadute radioattive causate dagli esperimenti nucleari avvenuti negli anni '60-'70 e dall'incidente del satellite americano SNAP 9A nel 1964 [Tieber e al, 2009]). Un'ulteriore fonte diffusa, anche se minoritaria, è stata nel 2011 la dispersione a grande raggio di sostanze radioattive provenienti dalla centrale giapponese di Fukushima. Ognuna di queste fonti è caratterizzata dalla presenza di particolari radionuclidi, da rapporti isotopici specifici e da una distribuzione spaziale e temporale non sempre costante [Bossew e al., 2007]. Attualmente il principale radionuclide a vita lunga considerato nelle analisi su matrici ambientali è il ^{137}Cs , che risulta essere quasi sempre l'unico rilevabile e che quindi è stato preso come riferimento.

Nel presente lavoro è stata analizzata una matrice ambientale che da qualche anno è oggetto di attenzione da parte di diversi gruppi di ricerca nel campo della radiometria ambientale: la crioconite. Le crioconiti sono particolari accumuli di polvere aerodispersa che si deposita sulla superficie dei ghiacciai e sulla soprastante copertura nevosa. Il termine fu coniato dall'esploratore svedese A.E. Nordenskiöld durante un viaggio in Groenlandia nel 1870 per descrivere tasche di polvere fina, amorfa di cui era disseminata la superficie del ghiacciaio continentale: dal greco "Kryos"- freddo e "Konis"- polvere. Per capire il meccanismo di formazione di queste cavità facciamo riferimento alla figura 1.

Figura 1 – Processo di formazione delle crioconiti



La polvere aerodispersa (a) si deposita sulla superficie del ghiacciaio (b) e nei punti in cui inizia ad accumularsi per effetto della morfologia superficiale (c), durante il periodo di ablazione caratteristico della stagione tardo primaverile – estiva, diminuisce l'albedo. In seguito all'aumentato assorbimento di calore dovuto al deposito scuro, il ghiaccio circostante fonde e si formano delle vaschette a conca, i cosiddetti "cryoconites holes" in cui sedimenta il deposito (d): il processo si

arresta quando il calore diurno non risulta più sufficiente a continuare la fusione. Quando le temperature tornano al di sotto del punto di fusione e con ulteriori precipitazioni, si riforma lo strato di ghiaccio che preserva la crioconite primitiva (e) che gli anni successivi si arricchirà di nuovo materiale. Queste dinamiche avvengono in un contesto ambientale remoto e poco soggetto ad ulteriori agenti perturbativi. La crioconite è quindi una matrice ambientale di accumulo e conservazione in tempi dell'ordine di diverse decine di anni. La composizione delle crioconiti è alquanto complessa e comprende materia cosmogenica, geogenica, biogenica e antropogenica. Le formazioni crioconitiche si trovano principalmente nella zone di ablazione dei ghiacciai, in particolare in quelli temperati presenti nella catena alpina. Le caratteristiche delle formazioni crioconitiche dipendono dal ghiacciaio su cui si trovano e possono assumere forme diverse, da singole cavità profonde fino a qualche decina di centimetri (figura 2) a strutture più diffuse in cui sono presenti rivoli di acqua di fusione che trascinano il "polviscolo nero detto crioconite, il quale s'arresta qua e là e si affonda nei pozzetti la cui acqua fa parte del velo scorrente sul ghiacciaio stesso" [Giacosa, 1896],(figura 3).

Figura 2 – Formazioni crioconitiche del ghiacciaio del Timorion– campagna di misura ottobre 2010



Figura 3– Formazioni crioconitiche del ghiacciaio dell'Indren– campagna di misura ottobre 2011.



OBIETTIVI

In questo lavoro si propone un'analisi radiometrica dei diversi radionuclidi presenti su cinque campioni di crioconiti prelevati sui ghiacciai delle Alpi nord-occidentali. Sono stati analizzati i seguenti radionuclidi di origine artificiale: ^{137}Cs , ^{134}Cs , ^{207}Bi , ^{241}Am , ^{90}Sr , ^{238}Pu e $^{239+240}\text{Pu}$.

MATERIALI E METODI

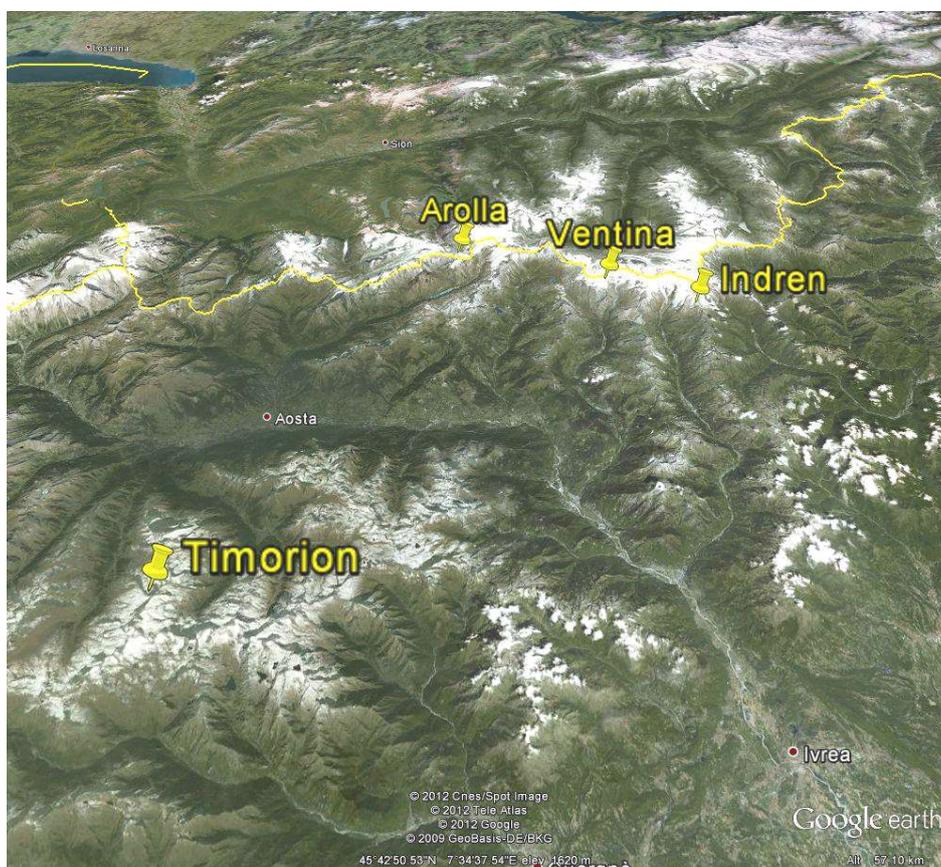
CAMPIONAMENTI

Sono stati effettuati negli anni 2010-2011 cinque campionamenti sui seguenti ghiacciai (figura 4):

- 2010: Timorion (Gran Paradiso), Arolla (Canton Vallese-Svizzera),
- 2011: Timorion (Gran Paradiso), Ventina e Indren (Monte Rosa).

I campioni sono stati ottenuti asportando dalla superficie glaciale i depositi crioconitici in modo da avere un campione di almeno di 50 ml. In laboratorio sono state effettuate analisi sui campioni tal quale laddove il materiale raccolto si presentava compatto e denso e, invece, dopo la separazione dalla fase acquosa, nei casi in cui il materiale si presentava molto umido (campioni raccolti sul ghiacciaio dell'Indren). Successivamente, il materiale è stato sottoposto ad essiccazione in stufa a 105°C , per 48 ore per determinare il fattore di conversione peso secco/peso fresco. I valori di concentrazione di attività rilevata sono riferiti al peso secco.

Figura 4 - Siti dei campionamenti.



SPETTROMETRIA GAMMA

Le analisi sono state effettuate mediante due catene gamma-spettrometriche al Germanio Iperpuro tipo P - efficienza nominale rispettivamente di 33% e 50% (campo di misura: 50 keV – 2,5 MeV), in pozzetto per conteggio campioni in piombo di spessore 10 cm, analizzatori multicanali DSPec e software di analisi "Gamma-Vision" EG&G ORTEC – AMETEK. I campioni sono stati conteggiati ponendo a diretto contatto del rivelatore il contenitore in polietilene, per tempi compresi tra 250000 s e 1000000 s. I campioni di crioconite analizzati avevano una massa compresa tra 20g e 90g e densità in genere pari a circa 1.4 g/cm³.

Nella tabella 1 sono riportate le righe di emissione scelte per quantificare l'attività di ogni radionuclide.

Tabella 1 – Righe di emissione utilizzate per la quantificazione dell'attività dei radionuclidi

Radionuclide	Energia (Kev)
⁷ Be	477.60
⁴⁰ K	1460.82
¹³⁷ Cs	661.66
²⁴¹ Am	59.54
²⁰⁷ Bi	1063.66
¹³⁴ Cs	604.72

Per la determinazione dell'attività dei radionuclidi ²⁰⁷Bi e ¹³⁴Cs, si è scelto di utilizzare esclusivamente le emissioni rispettivamente di 1063.66 keV e 604.72 keV in quanto prive di interferenti. Infatti, per quanto riguarda il ²⁰⁷Bi, nel picco relativo alla riga di emissione a 569.70 keV (probabilità di emissione gamma pari 97.76%) si rilevano anche i conteggi dovuti all'interazione dei raggi cosmici con la schermatura in piombo del pozzetto, ²⁰⁷Pb(n,n'γ) ed eventualmente anche quelli dovuti al ¹³⁴Cs (569.33 keV, probabilità di emissione gamma pari 15.39%). Per il ¹³⁴Cs non si è considerata la riga di emissione a 795.86 keV (probabilità di emissione gamma pari 85.4%) in quanto concorrente con l'emissione a 794.95 keV dell'²²⁸Ac (probabilità di emissione gamma pari 4.25%) presente nei campioni di crioconite e la cui deconvoluzione avrebbe previsto uno studio più approfondito dell'interferenza con il picco dell' ²²⁸Ac.

Si è, inoltre, prestata particolare attenzione alle correzioni dovute all'"effetto somma" per il ¹³⁴Cs ed il ²⁰⁷Bi che per le righe di emissione utilizzate, nelle geometrie di analisi sono state quantificate in percentuali comprese tra il 19% ed il 26%.

ANALISI RADIOCHIMICHE

Il metodo utilizzato per le separazioni radiochimiche permette, con gli opportuni accorgimenti, la determinazione degli isotopi del plutonio e dello stronzio a partire dallo stesso campione. Il metodo si basa sulla distruzione del campione calcinato mediante lisciviazione acida con acido nitrico e fluoridrico, portando i radioisotopi del Pu e lo ⁹⁰Sr in soluzione. Successivamente si opera la riduzione del Pu con l'aggiunta di sodio nitrito; il Pu viene fissato su una resina anionica, mentre radionuclidi interferenti quali U, Th, Am, Fe vengono eluiti e scartati. Su questa soluzione di scarto può essere determinato lo ⁹⁰Sr. Il Pu viene recuperato con acido iodidrico e si effettua un ulteriore passaggio in colonna cromatografica utilizzando un letto di polietilene in polvere su cui viene

fissato triottilfosfina ossido (TOPO), al fine di eliminare ulteriori tracce di uranio e altri radionuclidi. Il Pu isolato chimicamente viene elettrodeposto e messo a contare.

La determinazione dello ^{90}Sr viene eseguita indirettamente attraverso l' ^{90}Y , supponendo già raggiunta, in questa tipologia di campioni, la condizione di equilibrio secolare $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$. La separazione dell' ^{90}Y nei campioni è stata effettuata utilizzando un derivato organico dell'acido fosforico (HDEHP) che complessa selettivamente l' ^{90}Y in un determinato intervallo di pH e viene fissato su una fase solida. Mediante eluizioni e l'aggiunta di acido ossalico l'ittrio viene recuperato e poi fatto precipitare sotto forma di ossalato, che viene filtrato e messo a contare.

La determinazione degli isotopi del Pu avviene mediante conteggio in condizione di vuoto spinto con la tecnica della spettrometria alfa ad alta risoluzione e rivelazione delle emissioni alfa principali degli isotopi del plutonio: ^{238}Pu a 5499 keV, ^{239}Pu a 5156 keV e ^{240}Pu a 5168 keV (aventi rispettivamente probabilità di emissione alfa pari a 71.6%, 73.2% e 73.5%).

La determinazione dello ^{90}Sr avviene mediante conteggio dell' ^{90}Y utilizzando un contatore a basso fondo a flusso di gas dotato di dispositivo di anticoincidenza e di sottrazione del fondo. Viene effettuato un numero di cicli di misura sufficiente per seguire il decadimento dell'ittrio e si verifica che il decadimento sperimentale ottenuto sia compatibile con il decadimento teorico del solo ^{90}Y confrontando i rispettivi tempi di dimezzamento.

RISULTATI

Tutti i dati riportati si riferiscono al peso secco del campione e sono riferiti alla data del campionamento. In tabella 2 si riportano anche le incertezze totali con fattore di copertura $K=2$.

Tabella 2 – Concentrazioni di attività di radionuclidi trovati nei campioni di crioconiti.

	TIMORION 2010		TIMORION 2011		AROLLA 2010		VENTINA 2011		INDREN 2011	
	Bq/kg	inc. Bq/Kg	Bq/kg	inc. Bq/Kg	Bq/kg	inc. Bq/Kg	Bq/kg	inc. Bq/Kg	Bq/kg	inc. Bq/Kg
^7Be	1212	30	1489	28	1185	39	1468	28	615	19
^{40}K	494	18	632	16	854	35	511	20	764	17
^{137}Cs	2446	36	5693	111	8894	159	4251	93	5533	110
^{241}Am	13.7	6.7	32.2	7.6	40.8	12.8	25.7	7.4	28.1	6.4
^{207}Bi	3.2	1.6	6.2	1.0	13.8	4	4.7	0.6	4.9	0.8
^{134}Cs	< MAR		1.62	0.91	< MAR		1.13	0.81	1.13	0.74
^{90}Sr	66	105	77	123	-	-	68	109	195	312
$^{239+240}\text{Pu}$	13.4	1.8	19.3	2.4	-	-	15.7	2.0	26.6	3.6
^{238}Pu	0.56	0.10	0.83	0.12	-	-	0.61	0.08	1.19	0.18

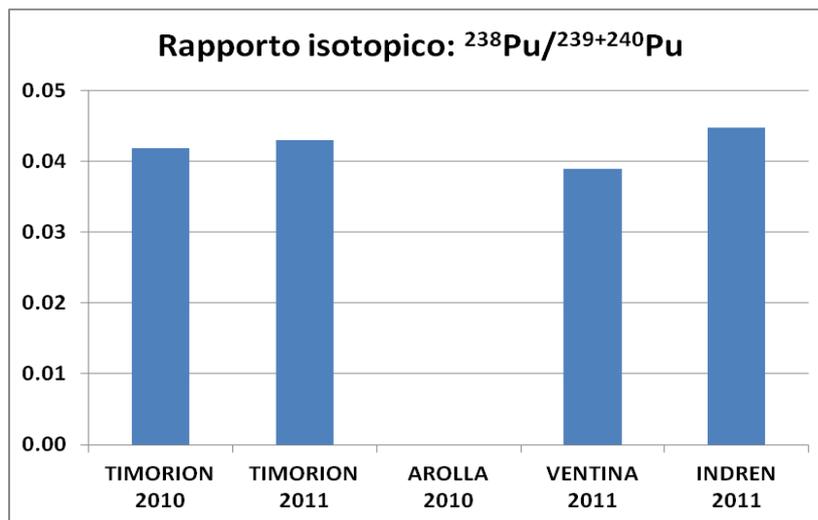
OSSERVAZIONI

Da una attenta analisi dei dati riportati in tabella 2 si possono effettuare le seguenti affermazioni:

- le concentrazioni di attività dei radionuclidi risultano essere molto elevate rispetto alle matrici ambientali comunemente utilizzate, in particolare si riescono a quantificare alcuni radionuclidi artificiali che generalmente risultano essere al di sotto del limite di rilevanza, come per esempio il ^{207}Bi ed il ^{238}Pu .

- Il ^{134}Cs è risultato quantificabile in tutti e soli i campioni prelevati nel 2011 e per questo motivo è riconducibile al fall-out successivo all'incidente di Fukushima del marzo 2011, come confermato anche dalla presenza di questo radionuclide nel campione di particolato atmosferico relativo al mese di aprile 2011 (concentrazione di attività di ^{134}Cs pari a qualche decina di $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$). La presenza di questo radionuclide dimostra che questa matrice è efficace nell'accumulo anche di particolato "recente", come confermato anche dall'elevata presenza di ^7Be .
- Il ^{207}Bi risulta essere stato immesso in atmosfera durante i test termonucleari degli anni '60, in particolare è stato ipotizzato [Bossew e al., 2006] che il maggior rilascio di ^{207}Bi sia stato prodotto nel test del 10 ottobre 1961 in Novaya Semlya (Unione Sovietica) e successivamente depositato nell'emisfero boreale principalmente durante il 1963.
- Il ^{137}Cs si può separare in due grandi contributi: quello dovuto all'incidente di Chernobyl e quello pre-Chernobyl, definito in genere "globale" e che tiene conto di tutti i rilasci precedenti al 1986. Nel caso in cui si fosse quantificato il ^{134}Cs nei campioni del 2010, si sarebbe potuto associare questo radionuclide al rilascio di Chernobyl e si sarebbe potuto procedere con una separazione dei due contributi, "globale" e "Chernobyl", per il ^{137}Cs .
- L' ^{241}Am , come prodotto di decadimento del ^{241}Pu , è dovuto ai rilasci pre-Chernobyl [Tieber e al, 2009] e risulta presente in tutti i campioni di crioconite analizzati ad indicare la presenza di particolato "vecchio".
- In tutti i campioni sottoposti ad analisi radiochimica si è rilevato il ^{238}Pu oltre al $^{239+240}\text{Pu}$. Il ^{238}Pu risulta dovuto principalmente all'incendio del satellite americano SNAP 9A nel 1964. Il rapporto isotopico $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ varia tra valori di 0.039 e 0.045 (figura 5) e testimonia una origine riconducibile principalmente al fall-out "globale" del campione (valore di riferimento del rapporto isotopico pari a 0.035 ± 0.008 [Tieber e al, 2009]). La separazione radiochimica dei picchi corrispondenti a ^{238}Pu e $^{239+240}\text{Pu}$ è risultata buona nonostante la complessità chimica della matrice.

Figura 5 – Rapporti isotopici $^{238}\text{Pu}/^{239+240}\text{Pu}$ presenti nei campioni di crioconiti

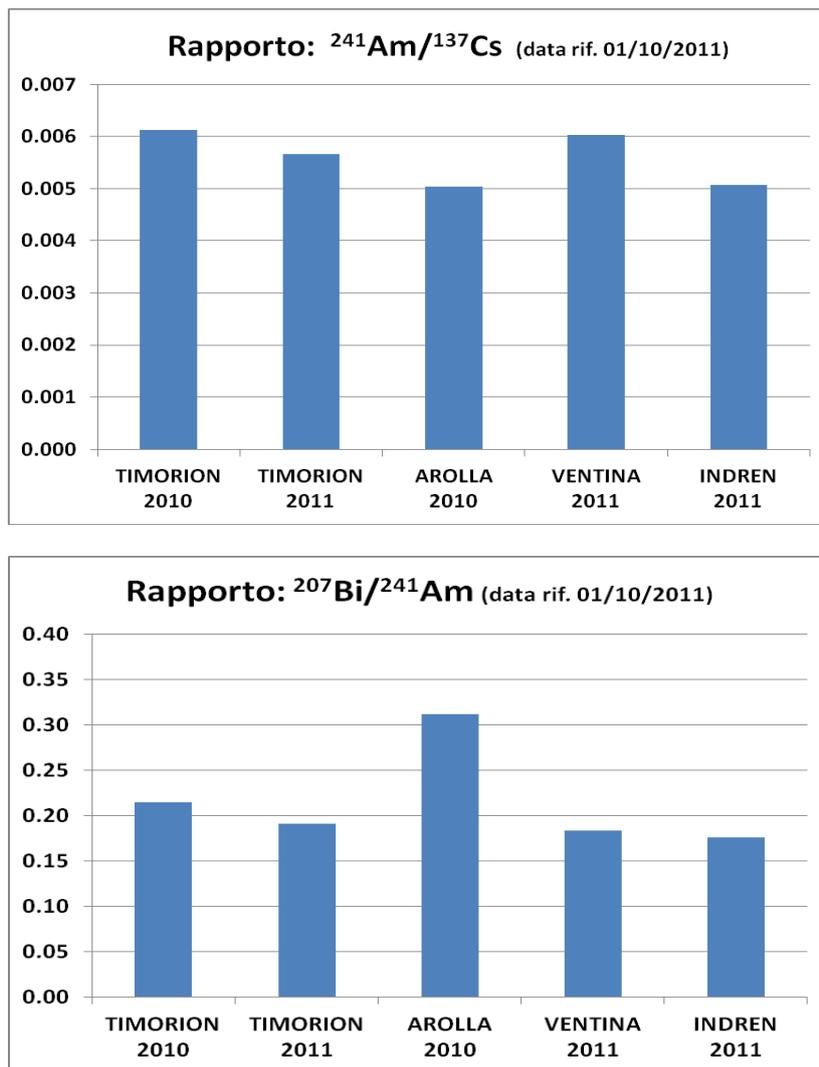


- La separazione dello ^{90}Sr dagli interferenti naturali è risultata, come atteso, di notevole complessità. Confrontando infatti il tempo di dimezzamento sperimentale con quello del solo ^{90}Y è risultata evidente la difficoltà di separare lo ^{90}Sr dal ^{210}Bi . La differenza tra i valori di concentrazione di attività dei campioni appartenenti ai siti di studio analizzati (tabella 2)

non riflette pertanto una reale diversità nelle dinamiche di deposizione del fall-out radioattivo, ma piuttosto una problematicità analitica. Negli sviluppi futuri del presente lavoro si prevede di mettere a punto una metodica di separazione radiochimica più efficiente per matrici complesse come le crioconiti.

- In figura 6 sono riportati i rapporti $^{241}\text{Am}/^{137}\text{Cs}$ e $^{207}\text{Bi}/^{241}\text{Am}$ (riportati temporalmente al 01/10/2011). Si osserva che utilizzando i rapporti dei radionuclidi i campioni prelevati nel Timorion negli anni 2010 e 2011 risultano molto più confrontabili rispetto al semplice raffronto delle concentrazioni delle attività. Inoltre i valori ritrovati risultano essere in accordo con quanto riportato dagli studi sulle crioconiti in Austria [Tieber e al, 2009].

Figura 6 – Rapporti $^{241}\text{Am}/^{137}\text{Cs}$ e $^{207}\text{Bi}/^{241}\text{Am}$ presenti nei campioni di crioconiti



Il rapporto $^{241}\text{Am}/^{137}\text{Cs}$ nei nostri campioni assume valori compresi tra 0.0051 e 0.0061, quello pubblicato nello studio austriaco ha un range che va da 0.0026 e 0.0054, valori leggermente più bassi avendo le Alpi Nord-orientali risentito maggiormente del fall-out dovuto all'incidente di Chernobyl.

Il rapporto $^{207}\text{Bi}/^{241}\text{Am}$ nei nostri campioni assume valori compresi tra 0.18 e 0.31, quelli pubblicati nello studio austriaco tra 0.20 e 0.26. Questo rapporto non risente del diverso

fall-out di Chernobyl, essendo entrambi radionuclidi presenti quasi esclusivamente nel fall-out "globale".

DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Le crioconiti si confermano essere un ottimo indicatore ambientale in quanto rappresentative di dinamiche globali e relative ad un orizzonte temporale di svariati anni. Esse, inoltre, permettono di valutare radionuclidi che in altre matrici ambientali sono del tutto assenti. Si evidenzia l'importanza di definire procedure standardizzate di campionamento e gestione dei campioni e l'interesse per confronti su scala continentale e mondiale.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Aldersley A. *The formation and development of cryoconite holes*, 2011, http://bccs.bristol.ac.uk/toProgramme/project/2010/Andy_Aldersley_S10
- [2] Bossew P., Lettner H., Erlinger C., Gastberger M. *Activity ratios of ^{137}Cs , ^{90}Sr and $^{239-240}\text{Pu}$ in environmental samples*, 2007, *Journal of Environmental Radioactivity* 97 (2007) 5-19
- [3] Bossew P., Lettner H., Hubmer A. *A note on ^{207}Bi in environmental samples*, 2006, *Journal of Environmental Radioactivity* 91 (2006) 160-166
- [4] Giacosa P. *Spedizione scientifica al Monte Rosa (1894 e 1895)*, 1896 Bollettino del Club Alpino Italiano 1895-96 Vol. 29 Num. 62
- [5] Sattler B., Anesio A., Antlinger I., Lettner H., *Microbial Communities of Cryoconites as Sensitive Indicators for Radioactive Impact on Artic and Alpine Glaciers – Project Description*, 2007, 8th Ny- Ålesund seminar, Cambridge, UK 16-17 October 2007.
- [6] Tieber A., Lettner H., Bossew P., Hubmer A., Sattler B., Hofmann W. *Accumulation of anthropogenic radionuclides in cryoconites on Alpine glaciers* 2009, *Journal of Environmental Radioactivity* 100 (2009) 590-598