

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI SIENA
DIPARTIMENTO DI SCIENZE AMBIENTALI "G. SARAFATTI"

Scuola Superiore S. Chiara

Scuola di Dottorato di Ricerca in Scienze e Tecnologie Applicate all'Ambiente
Sez. Tecnologie Innovative per la Gestione del Territorio
XXIII Ciclo

*Caratterizzazione del contenuto di
radioattività naturale nelle rocce del
complesso metamorfico delle Alpi Apuane.*

Tutor

Dott. Riccardo Salvini

Tesi di Dottorato di

Dott.ssa Sara Mariani

Co-Tutor

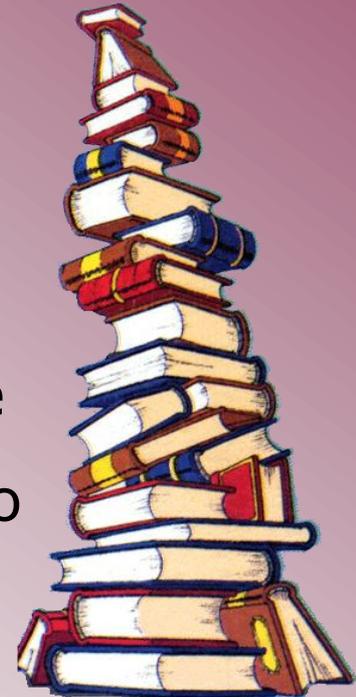
Dott. Fabio Mantovani

A.A. 2009-2010

Siena, 15 dicembre 2010

Summary

- Descrizione del Progetto di ricerca
- Cenni teorici di fisica nucleare
- La strumentazione per la spettroscopia gamma
- L'area di studio
- I campioni: raccolta, preparazione e misura
- Il DataBase utilizzato: *Apuane.mdb*
- Analisi statistica delle misure e delle incertezze
- Interpretazione dei risultati: la geologia
- Confronto con le rocce non metamorfiche toscane
- Confronto con i dati di attività specifica nel mondo
- Conclusioni



Il progetto di ricerca

Scopo: studiare il contenuto di radioattività naturale delle rocce metamorfiche apuane → studio delle possibili alterazioni del contenuto isotopico causate dal processo metamorfico

FASE 1 – Pianificazione del lavoro

- Definizione dell'area di studio
- Messa a punto delle procedure di campionamento
- Messa a punto delle procedure di preparazione dei campioni
 - Messa a punto della procedura di misura in laboratorio
 - Definizione del DB di riferimento

FASE 2 – La campagna di rilievo e realizzazione delle misure

- Ricerca degli affioramenti
- Preparazione dei campioni
- Misura dei campioni

FASE 3 – Analisi ed interpretazione dei dati

- Analisi dei dati
- Interpretazione dei risultati

Cenni teorici

Decadimento radioattivo: processo attraverso cui un atomo instabile cerca di raggiungere uno stato di stabilità cedendo l'energia in eccesso.



Processo statistico → è possibile prevedere quanti nuclei decadranno in un intervallo di tempo t :

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

N_0 : n. atomi padri a $t=0$
 λ : costante di decadimento (s^{-1})

Attività di una sorgente radioattiva, $A(t)$:

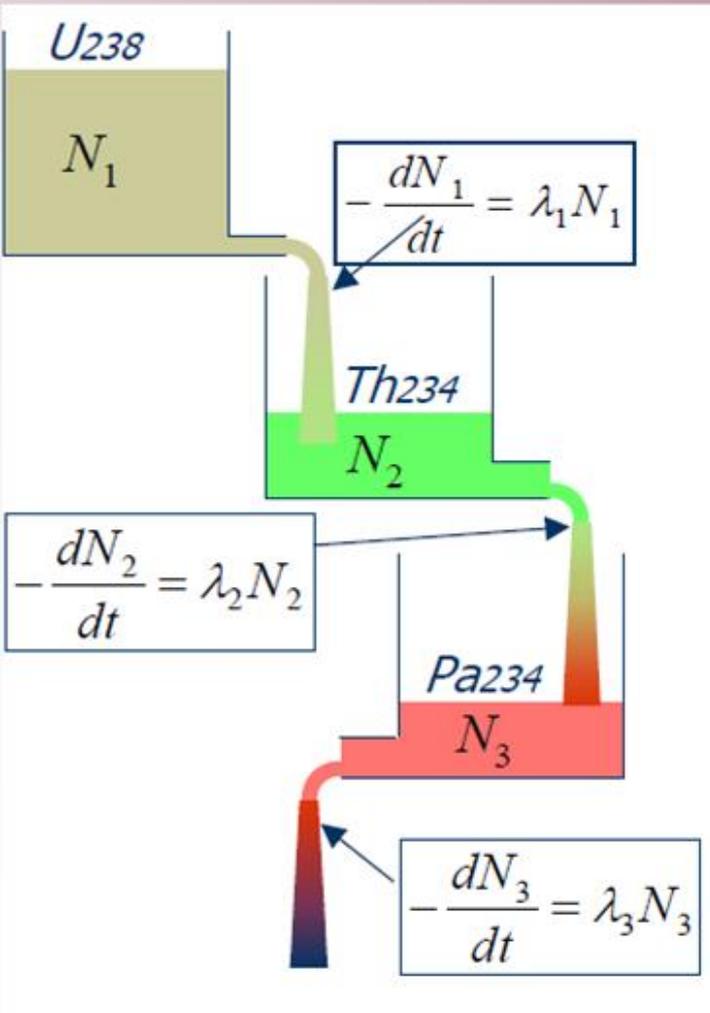
$$A(t) = -\frac{dN}{dt} = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t} \quad [\text{Bq}]$$

Attività specifica: attività per unità di massa [**Bq/kg**]

Il numero di atomi figli, N_f , prodotti si può ricavare dalla relazione:

$$N_f = N_0 - N(t) = N_0 (1 - e^{-\lambda t})$$

Catene di decadimento ed equilibrio secolare



In un sistema chiuso è possibile risalire alla concentrazione del capostipite della catena a partire dalla misura della concentrazione di uno dei figli SOLO SE:

$$\lambda_1 N_1 = \lambda_2 N_2 = \dots = \lambda_n N_n$$



Il numero di nuclei figli creati nell'unità di tempo corrisponde esattamente al numero di elementi figli che decadono nell'unità di tempo



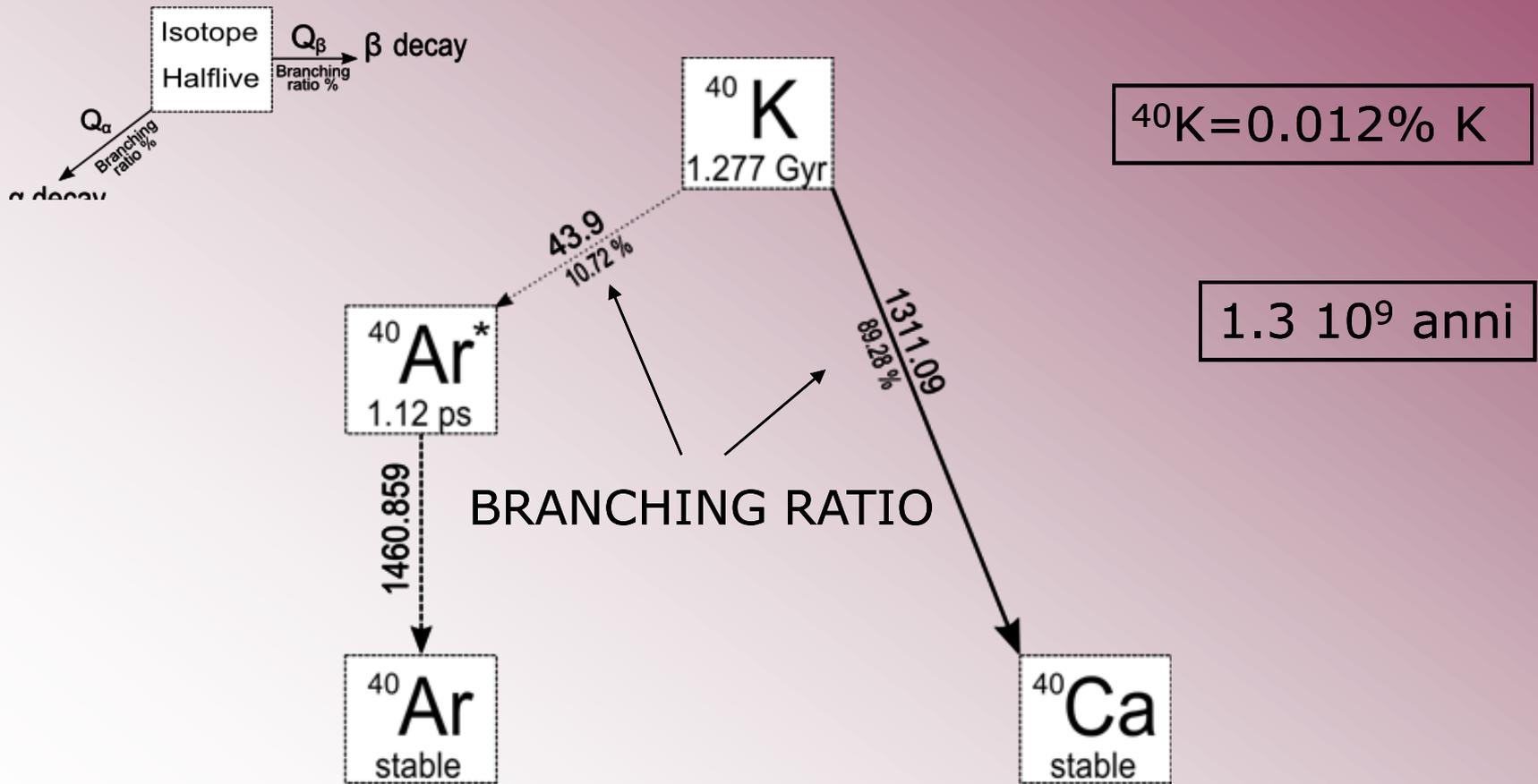
tasso di decadimento = tasso di produzione

Isotopi radioattivi naturali

^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th

Decadimenti alfa, beta → emissione di particelle

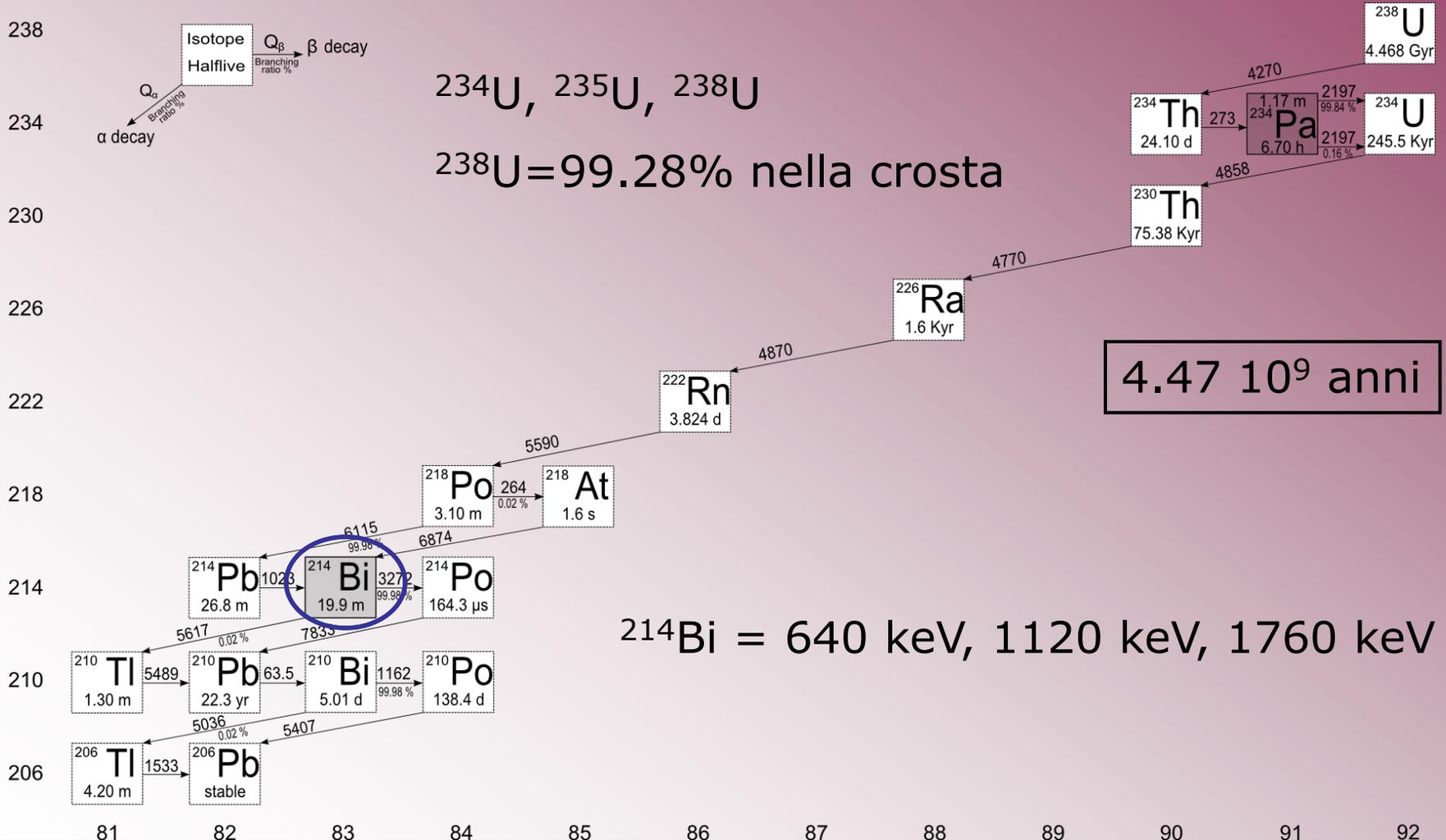
Decadimenti gamma → emissione di energia



Isotopi radioattivi naturali:U

^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th

Decadimenti alfa, beta → emissione di particelle
 Decadimenti gamma → emissione di energia



^{234}U , ^{235}U , ^{238}U

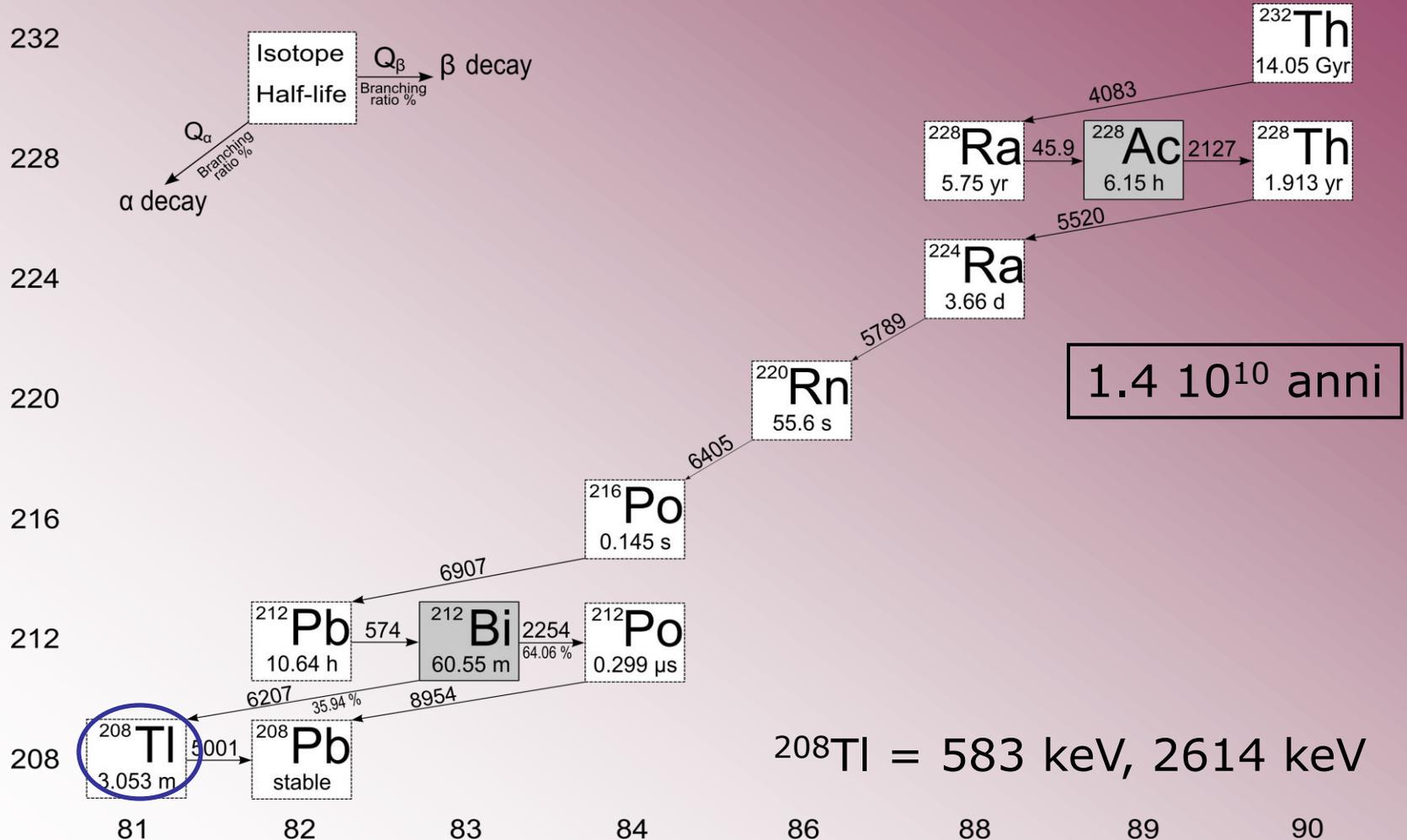
$^{238}\text{U} = 99.28\%$ nella crosta

$4.47 \cdot 10^9$ anni

$^{214}\text{Bi} = 640 \text{ keV}, 1120 \text{ keV}, 1760 \text{ keV}$

Isotopi radioattivi naturali:Th

^{40}K , ^{238}U , ^{232}Th Decadimenti alfa, beta → emissione di particelle
 Decadimenti gamma → emissione di energia



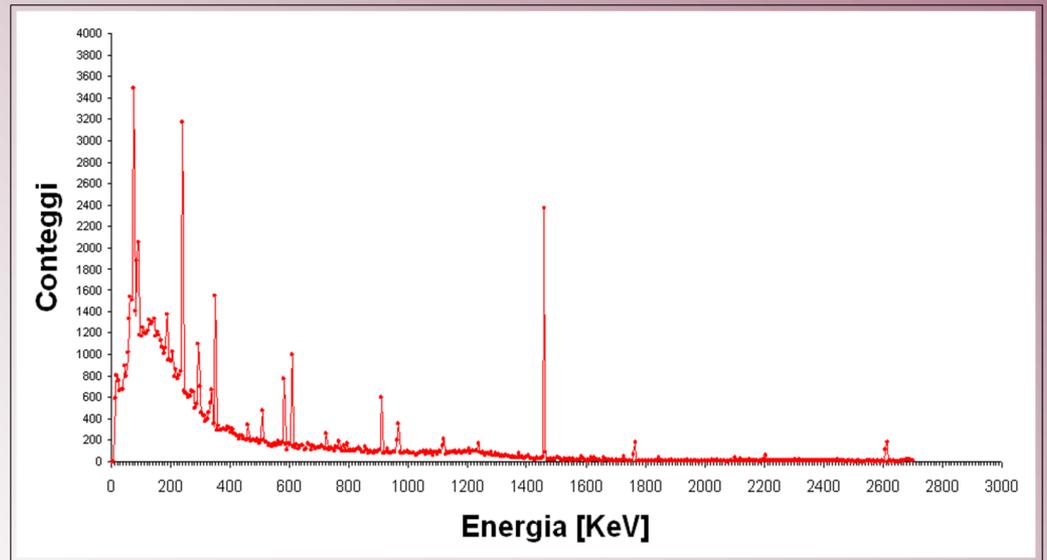
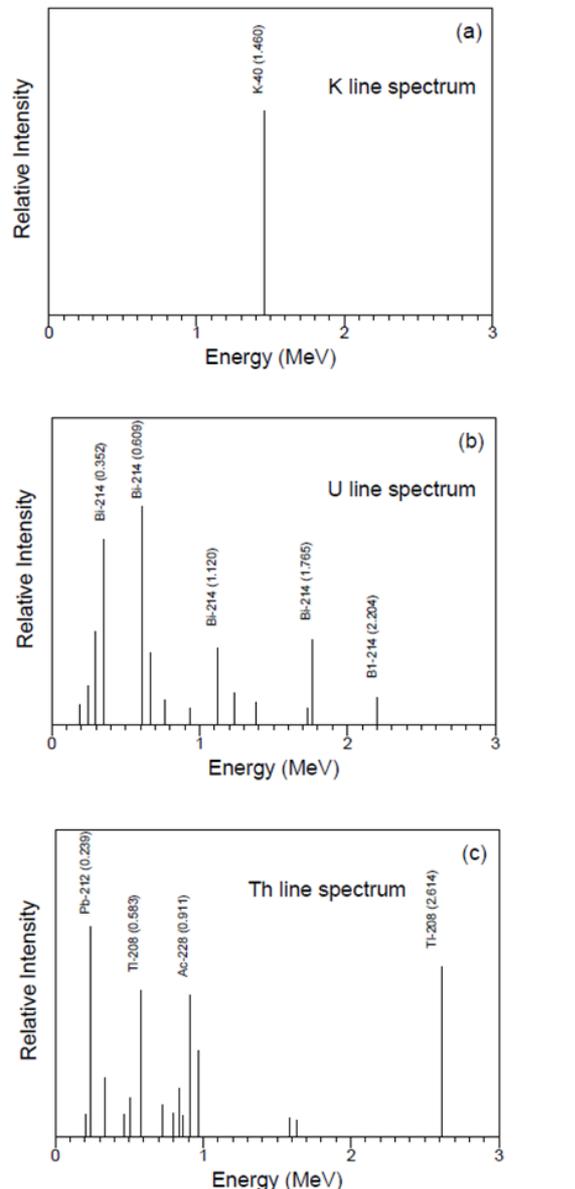
Lo spettro gamma

spettro gamma → composto da righe energetiche relative alle diverse transizioni

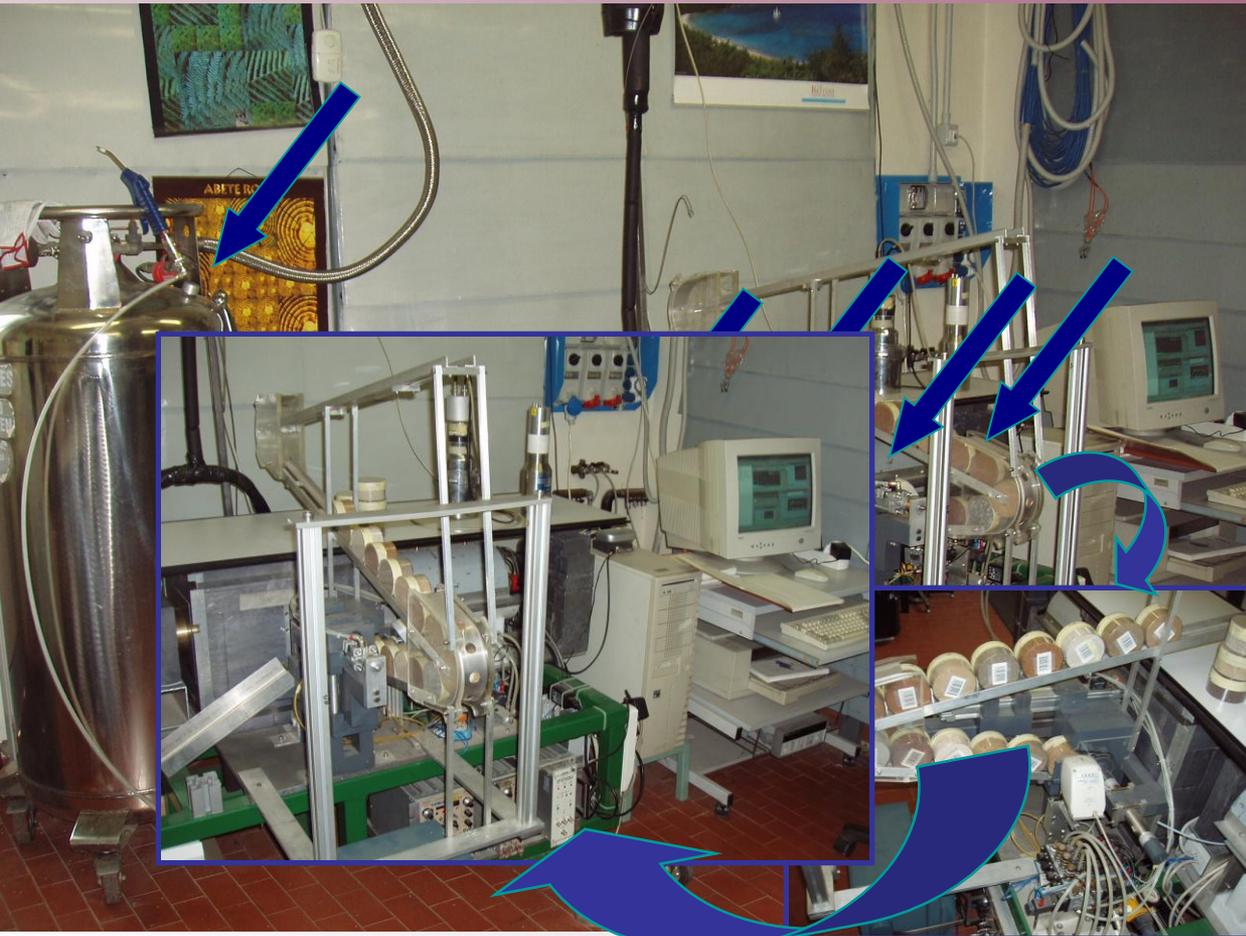
spettro ideale

Spettro reale:

- background
- continuo Compton



Lo strumento MCA_Rad



- 2 rivelatori HPGe di 350cc ca
- schermatura Cu e Pb
- sistema caricamento campioni
- sistema di lettura codice a barre: fino a 24 misure giornaliere
- azoto liquido (-190°C)
- sistema acquisizione segnale

Laboratori Nazionali di Legnaro - INFN

- ✓ Risoluzione energetica 2.02 keV a 1.33 MeV (^{60}Co)
- ✓ Efficienza relativa 80%
- ✓ Errore sistematico $< 5\%$

Caratteristiche geologiche dell'area di studio

2 unità tettono-metamorfiche:

- "Autoctono" Autc.
- Unità di Massa

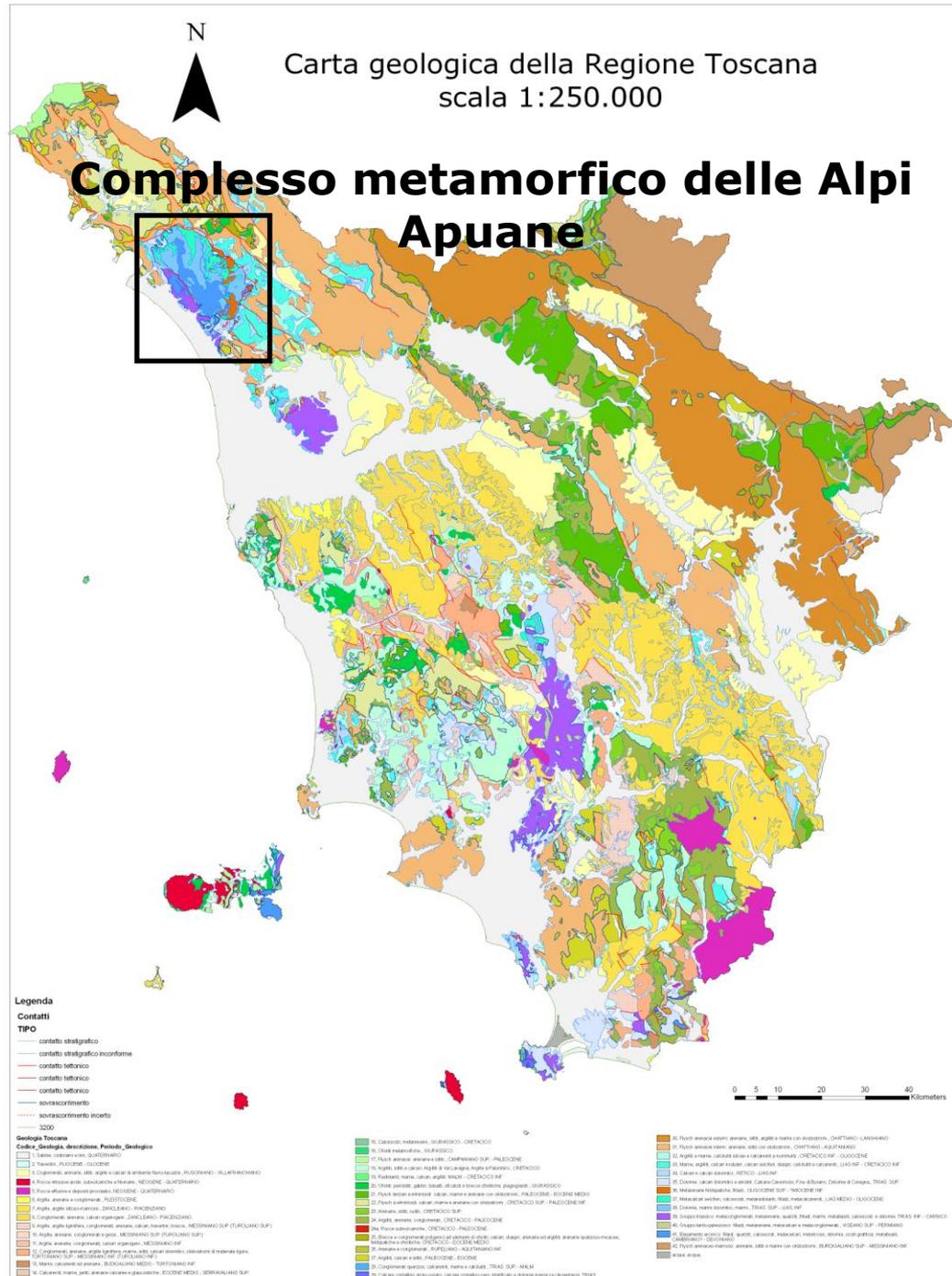
Metamorfismo di tipo regionale* di basso grado (T=350°-550° C)



Unità di Massa: metamorfiti di più alto grado dell'Appennino Sett.

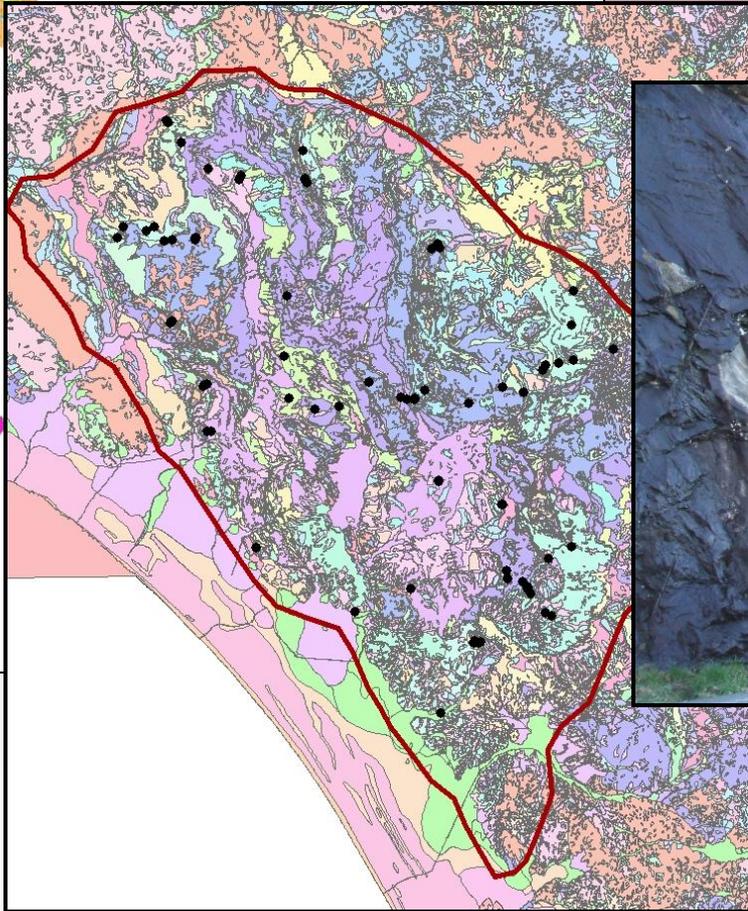
Nell'area si trovano rocce provenienti dalla metamorfosi di rocce sedimentarie terrigene, sedimentarie calcaree e vulcaniche

*per approfondimento di grandi masse rocciose



Il campionamento

Area ~ 330 Km² → 98 campioni



✓ Carta 1:10.000

✓ GPS Stick™ USB 54 canali

✓ Documentazione fotografica

✓ Annotazione informazioni sia geologiche che di carattere generale: DB

Preparazione dei campioni

Misura dopo 38 giorni* dalla preparazione dei campioni



Per rispettare la condizione di **equilibrio secolare** (^{228}Ra - ^{222}Rn)

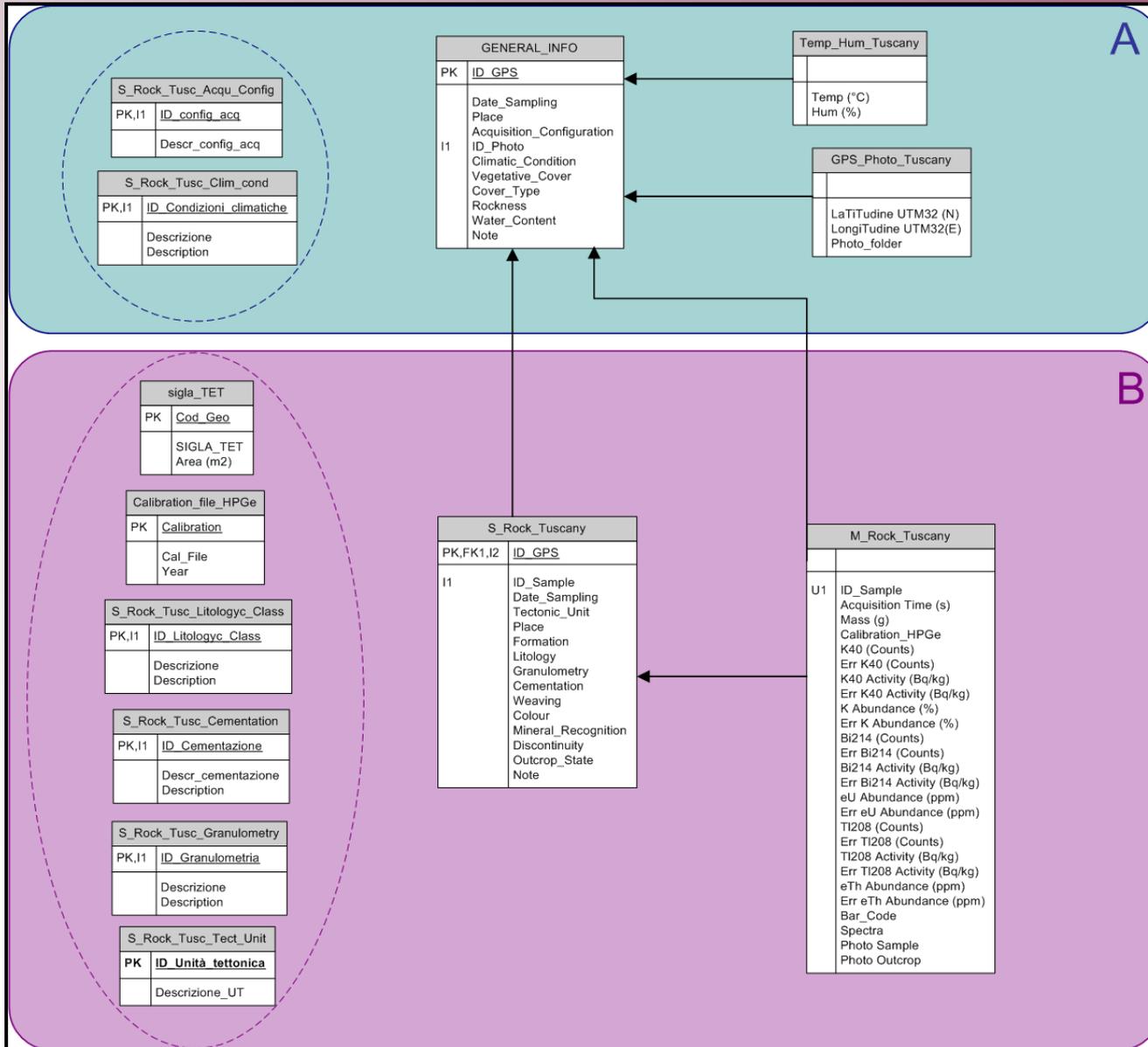


- durata misura
- tipo campione
- quantità (in g o in cc)
- descrizione/codice identificativo

Durata	Nome del File	Ripetizioni
3600	M2010-09-01N001	1
Numero Riv.	Tipo Campione	Quantità
2	Peso [gr]	130
Descrizione del Campione		
Rad_222		
Analisi	<input type="checkbox"/> Camp.dentro	Codice Barre
AccessGeo		1007743000101
Mostra elenco		Aggiungi
Genera Files	Cancel	

*38 giorni: pari a 10 volte il tempo di dimezzamento ^{222}Rn

Il DataBase Apuane.mdb



A:

- informazioni riferite al sito
- da compilare in situ

B:

- informazioni riferite al campione
- da compilare parte in situ e parte dopo la misura

**Chiave primaria:
ID_GPS**

Il parametro MDA

Software di analisi: jRadView → conteggi → attività specifica (Bq/kg)

$$x \pm \Delta x$$

Δx : incertezza statistica

abbondanza isotopica (% , ppm)

ε : incertezza sistemica (~5%)

MDA (Minimum Detectable Activity): rappresenta la minima quantità che può essere determinata, in termini di attività

$$MDA = \frac{L_D}{\varepsilon_\gamma I_\gamma t} = \frac{2.17 + 4.65\sqrt{B}}{\varepsilon_\gamma I_\gamma t}$$

L_D : limite di rilevazione in conteggi

t : tempo di acquisizione (s)

I_γ : prob. di emissione gamma per ciascun isotopo

ε_γ : efficienza energetica di ciascun isotopo

B : background relativo ai picchi considerati

Se $(x - 3\Delta x) > MDA$ ✓

Se $(x - 3\Delta x) < MDA$ ✗

Dato = Valore MDA

Analisi statistica e distribuzione LogNormale

Dati geologici ed isotopici: no distribuzione Normale, ma LogNormale [1, 6]

x si distribuisce in modo lognormale se $\ln(x)$ si distribuisce in modo normale

Parametri di riferimento: **media logaritmica**, \tilde{x} , e **varianza**, $\tilde{\sigma}$.

$$\tilde{x} = e^{\mu}$$

μ : media della distribuzione logaritmica

$$\tilde{\sigma} = e^{2\mu + \sigma^2} \cdot (e^{\sigma^2} - 1)$$

σ : deviazione standard distribuzione logaritmica



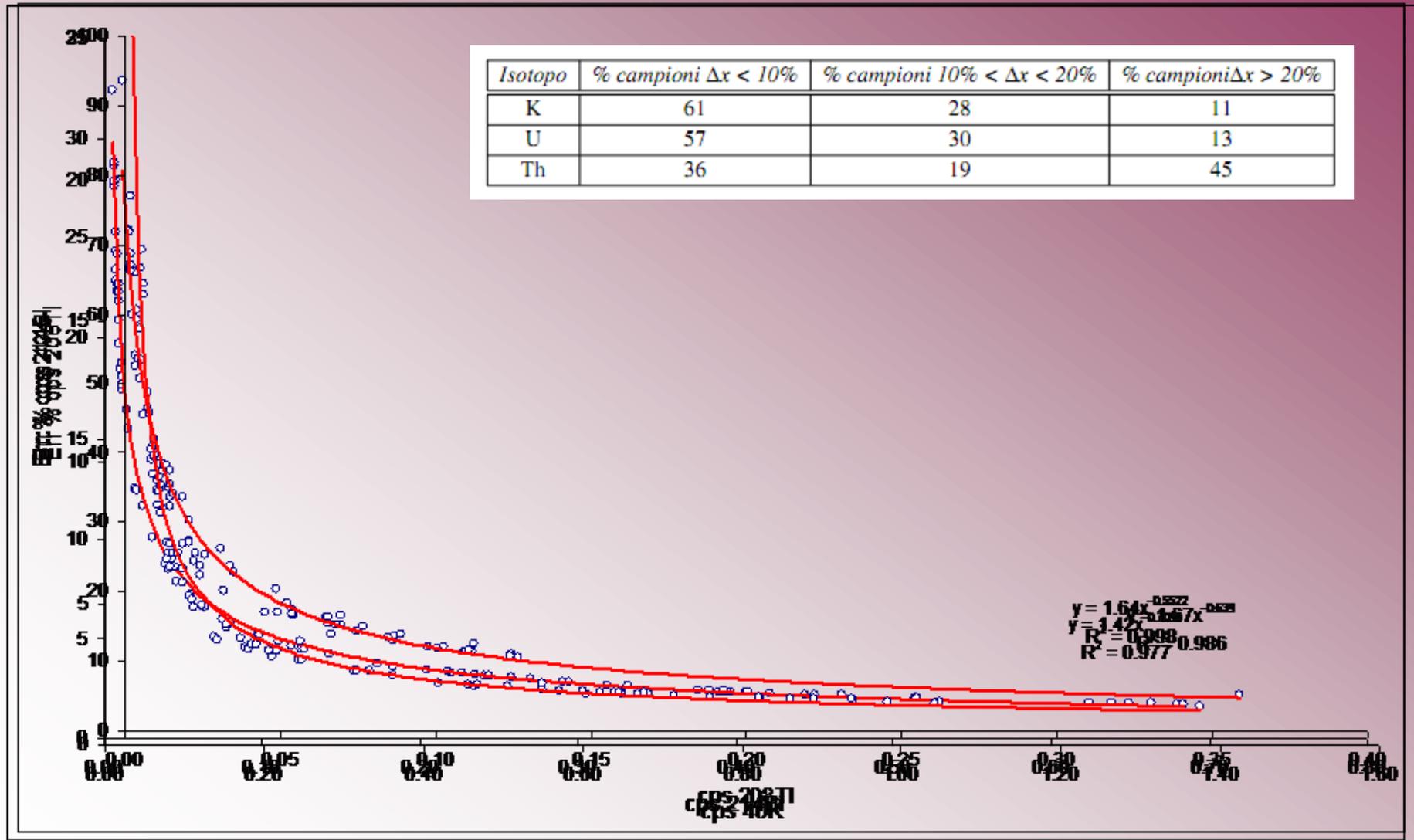
Mediana della distribuzione di x: è il parametro ottimale che meglio si avvicina alla *media logaritmica* calcolata ([6])

[1] Ahrens L.H., "The lognormal distribution of the elements (A fundamental law of geochemistry and its subsidiary)", *Geochimica and Cosmochimica Acta* 5, pp. 49-73, 1954.

[6] Arevalo R. jr & McDonough W., "Chemical variations and regional diversity observed in MORB", *Chemical Geology* 271, pp. 70-85, 2010

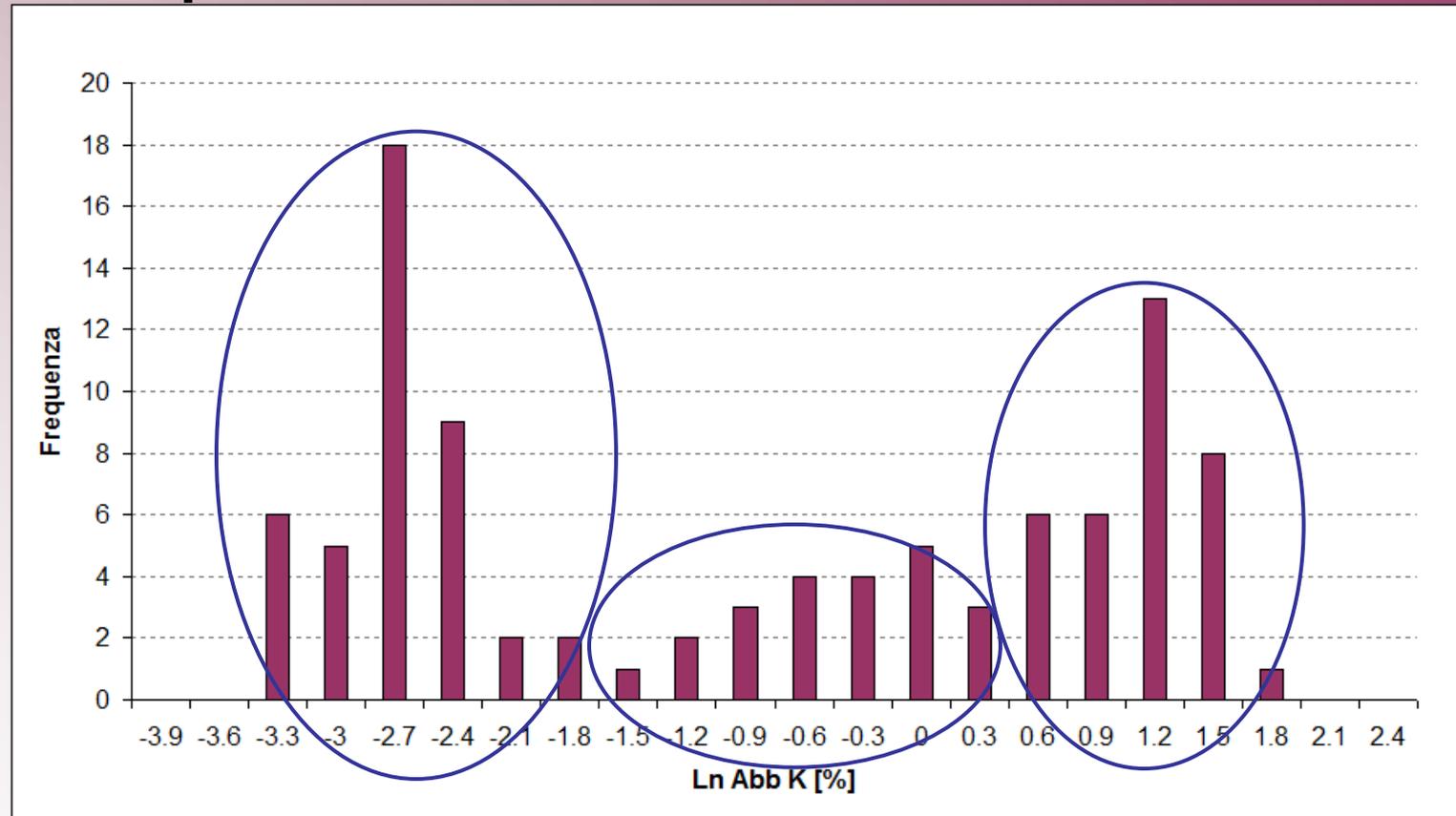
Le incertezze di misura

Misure da 3600 s



Analisi dei risultati: potassio

Distribuzione pluri-modale

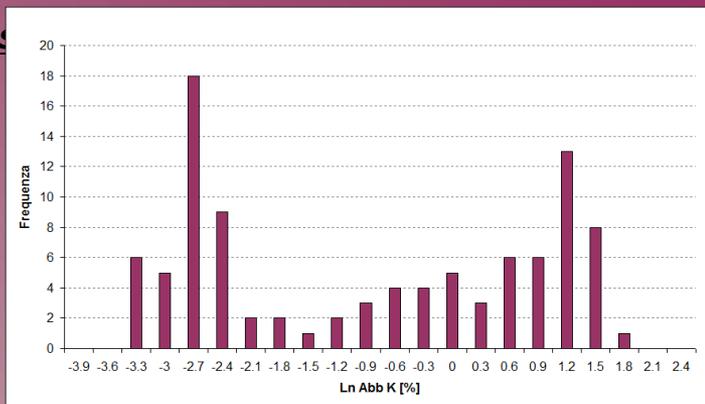


Classe 1. $\text{Ln}K < -1.5$ ($K < 0.2\%$)

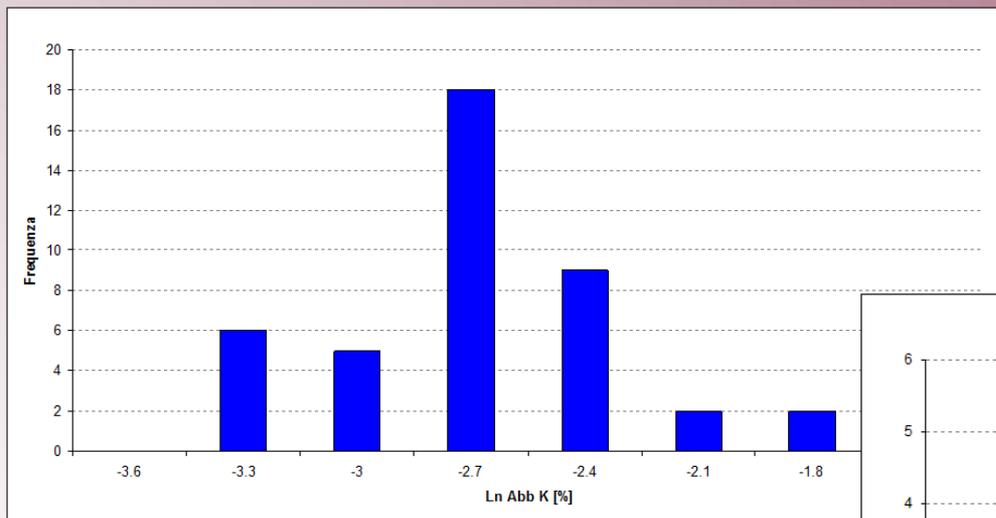
Classe 2. $-1.5 < \text{Ln}K < 0.3$ ($0.2 < K < 1.35\%$)

Classe 3. $\text{Ln}K > 0.3$ ($K > 1.35\%$)

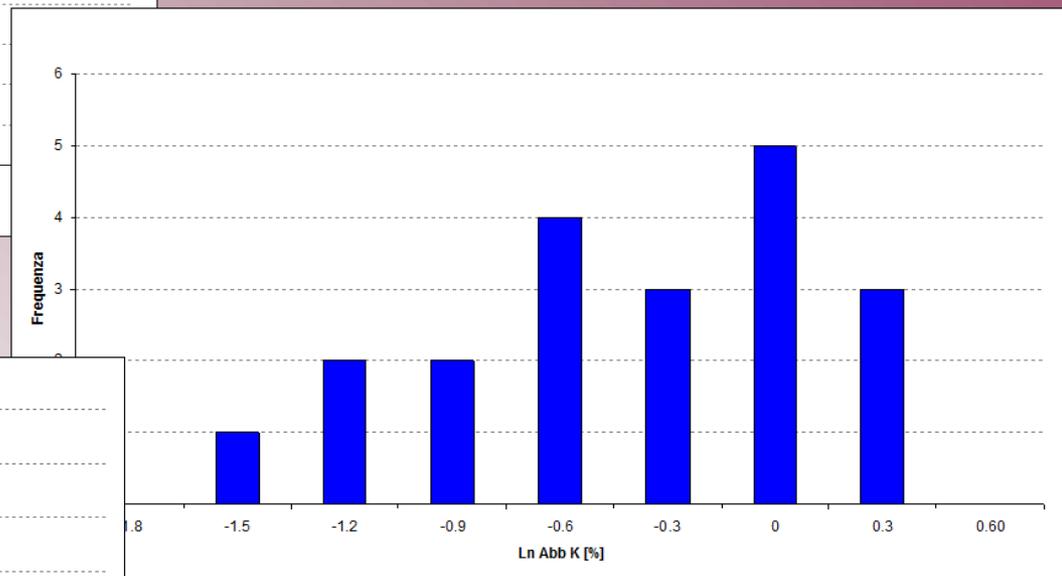
Le classi di potassio



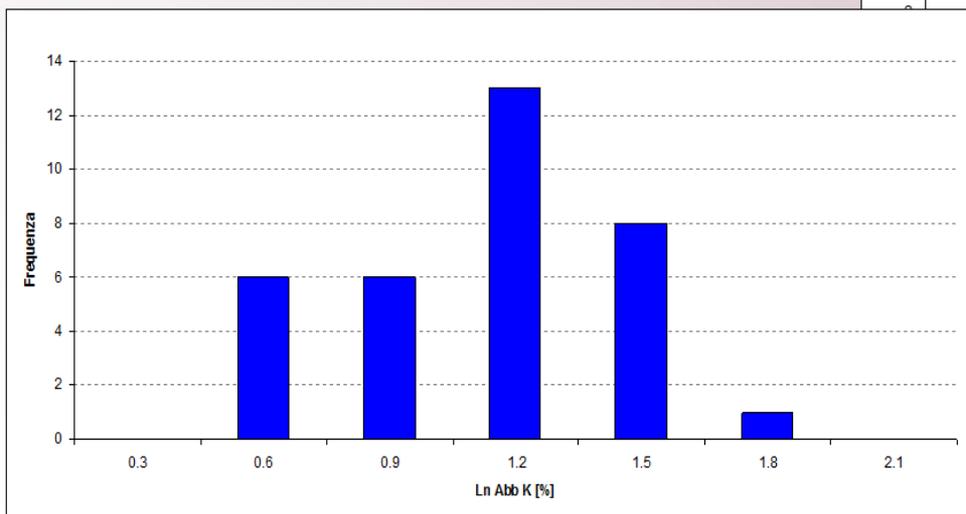
Classe 1: 42 campioni



Classe 2: 22 campioni



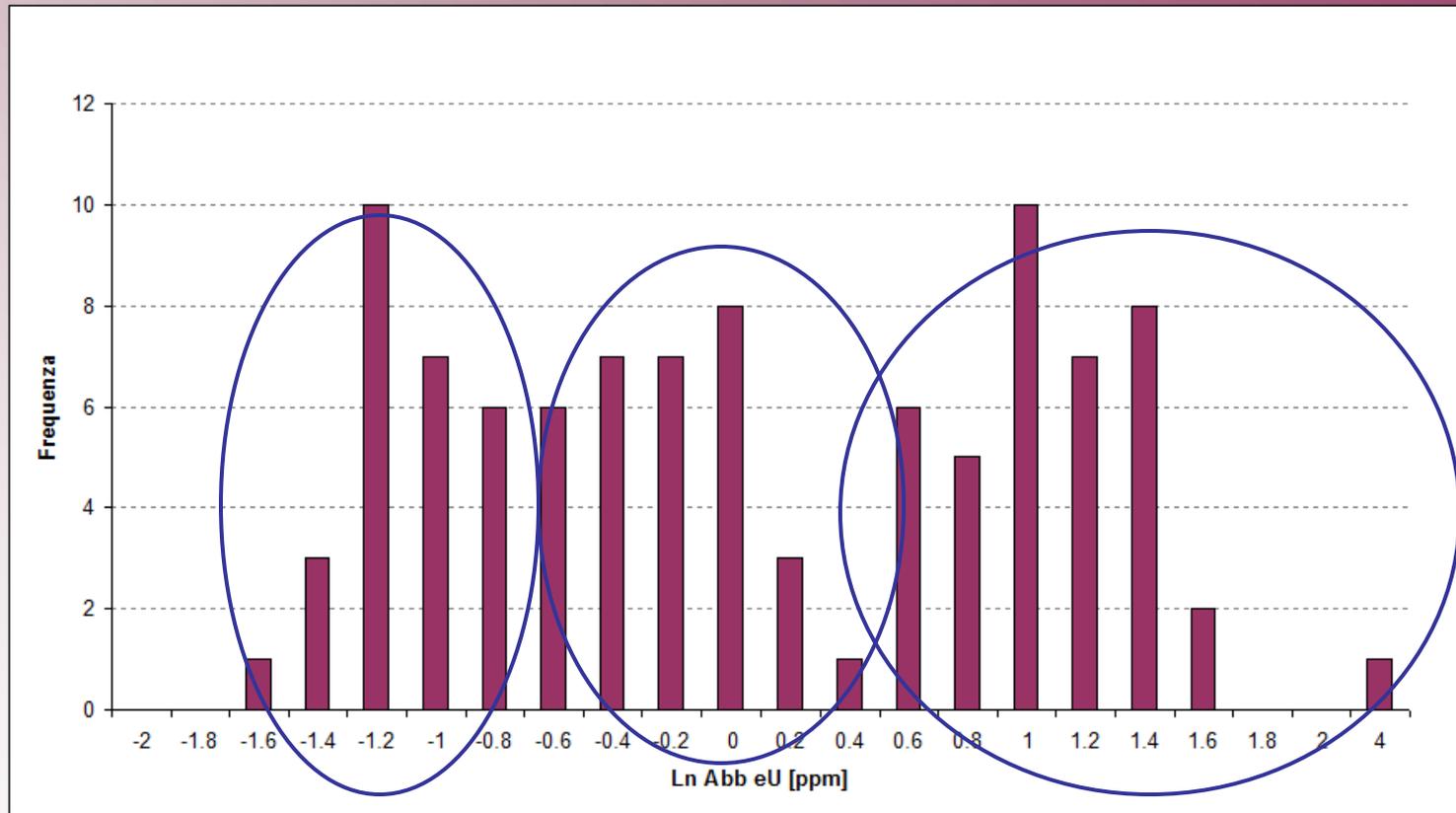
Classe 3: 34 campioni



	Classe 1 - K [%]	Classe 2 - K [%]	Classe 3 - K [%]
mediana	0.050	0.555	2.960
$\bar{x} \pm \bar{\sigma}$	0.055 ± 0.001	0.577 ± 0.170	2.748 ± 1.046

Analisi dei risultati: uranio

Distribuzione pluri-modale



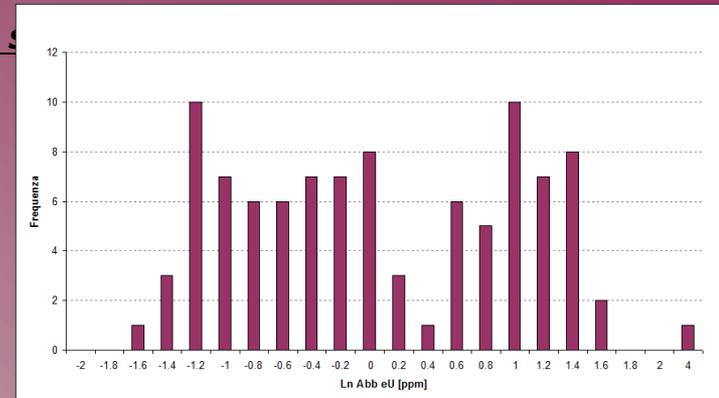
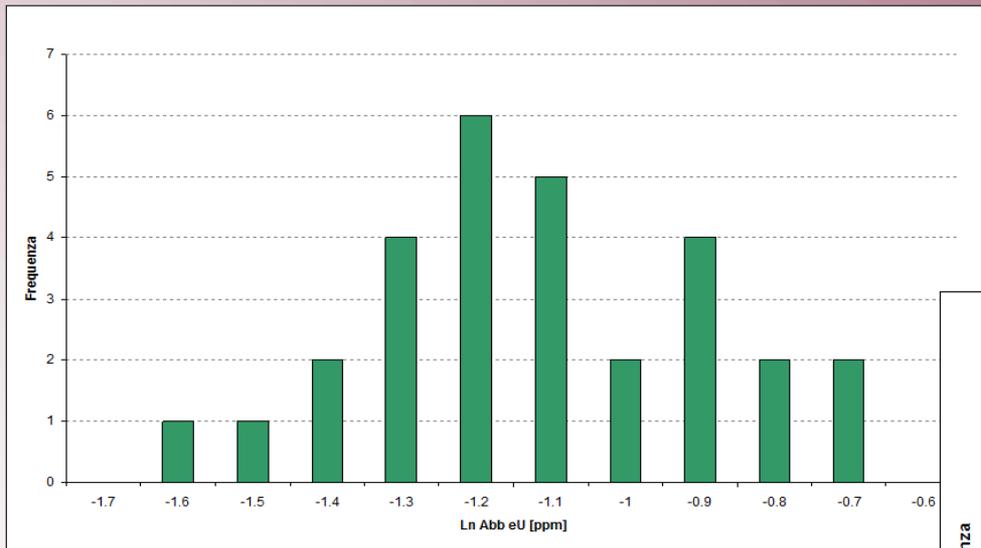
Classe 1. $\text{Ln}(eU) < -0.8$ ($eU < 0.45$ ppm)

Classe 2. $-0.8 < \text{Ln}(eU) < 0.3$ (0.45 ppm $< eU < 1.35$ ppm)

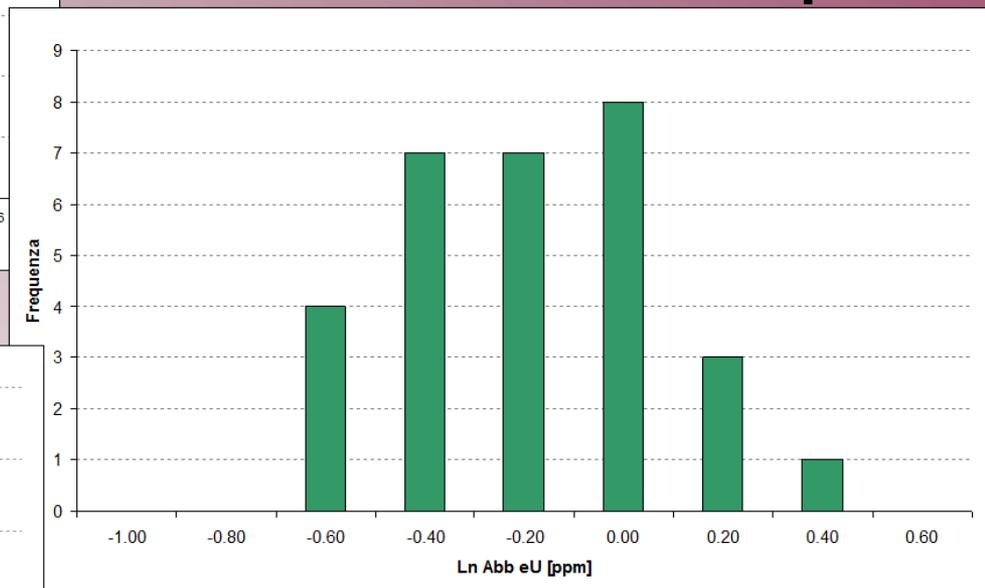
Classe 3. $\text{Ln}(eU) > 0.3$ ($eU > 1.35$ ppm)

Le classi di uranio

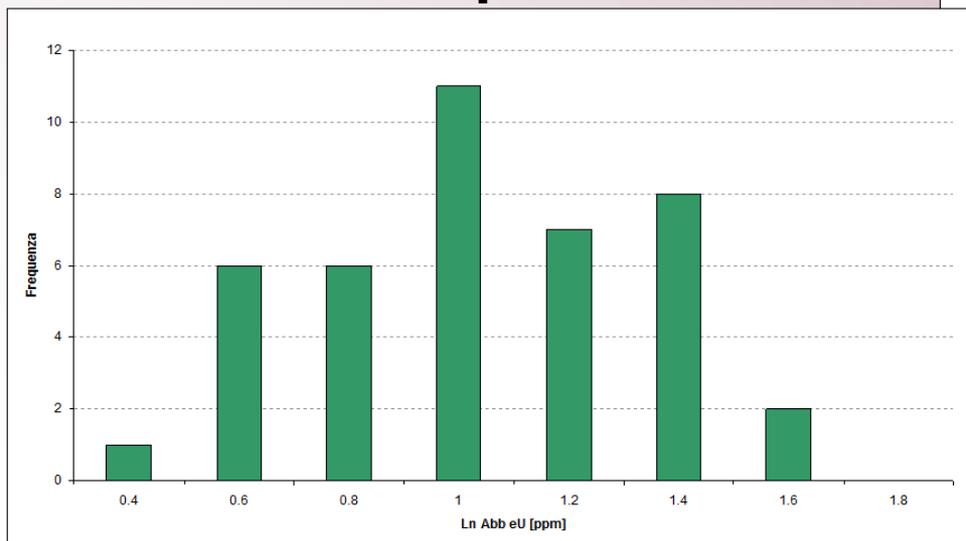
Classe 1: 29 campioni



Classe 2: 30 campioni



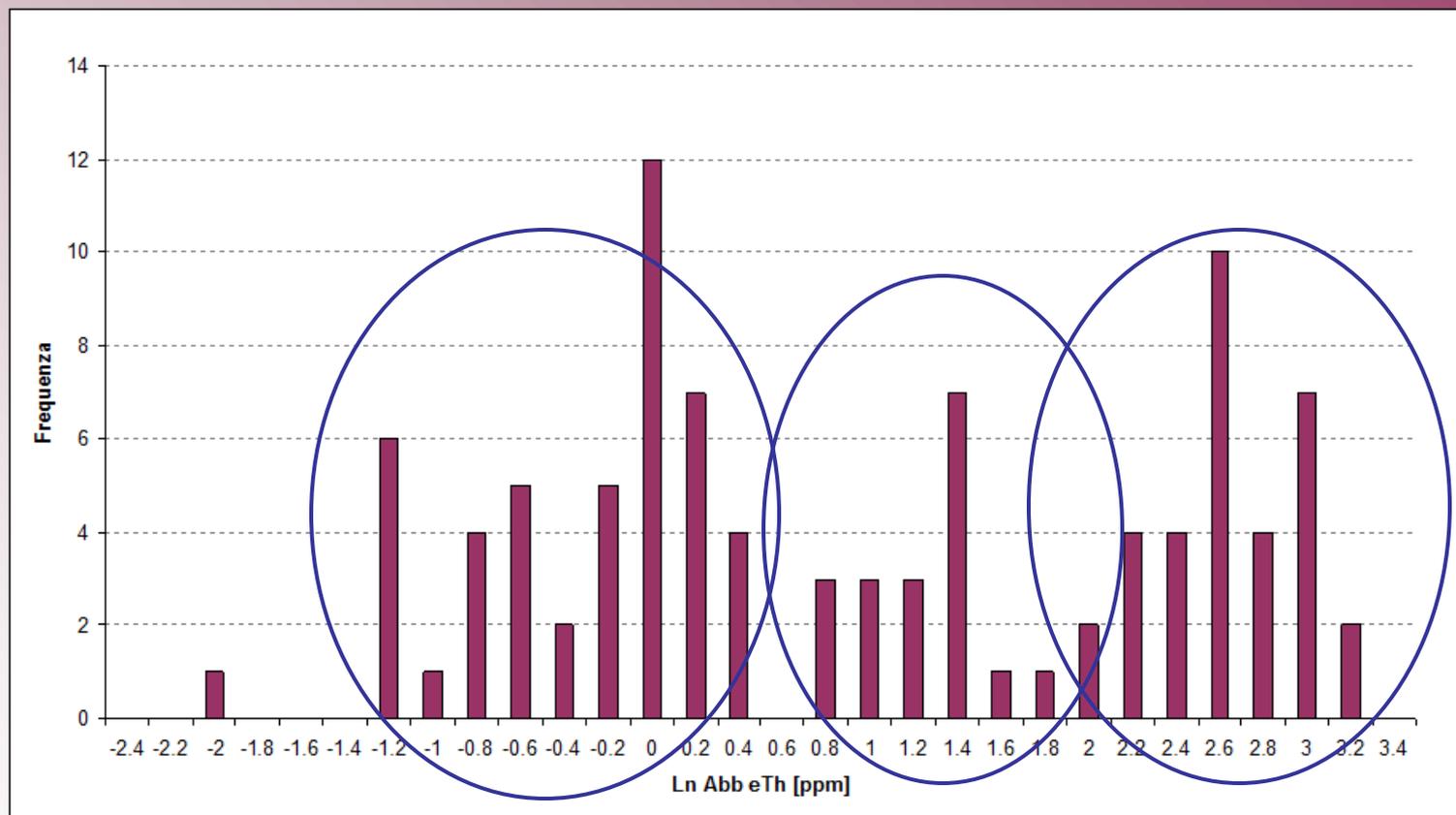
Classe 3: 39 campioni



	Classe 1 - eU [ppm]	Classe 2 - eU [ppm]	Classe 3 - eU [ppm]
mediana	0.310	0.755	2.505
$\bar{x} \pm \sigma$	0.311 ± 0.005	0.760 ± 0.059	2.640 ± 0.654

Analisi dei risultati: torio

Distribuzione pluri-modale



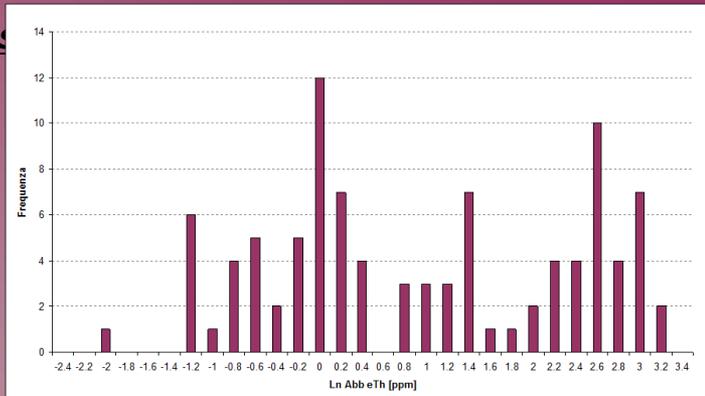
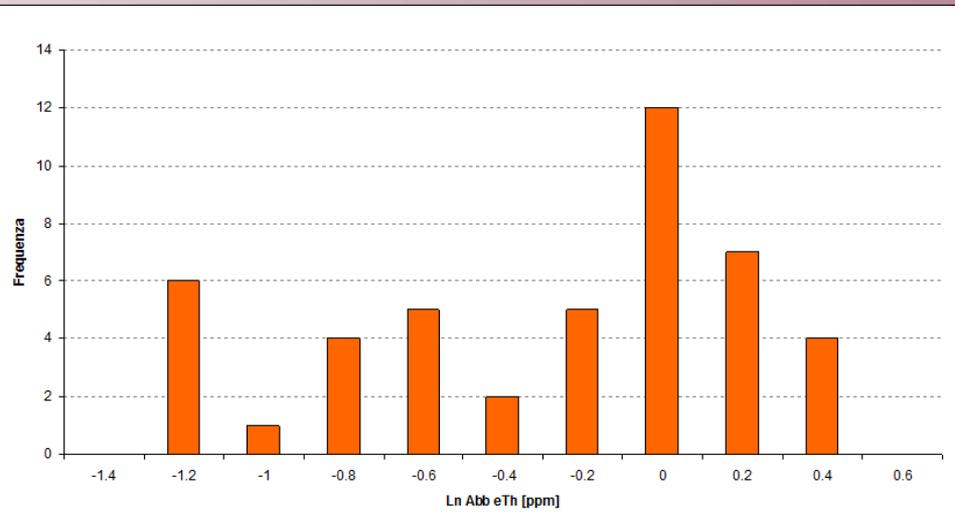
Classe 1. $\text{Ln}(\text{eTh}) < 0.5$ ($\text{eTh} < 1.65$ ppm)

Classe 2. $0.5 < \text{Ln}(\text{eTh}) < 2$ (1.65 ppm $< \text{eTh} < 7.4$ ppm)

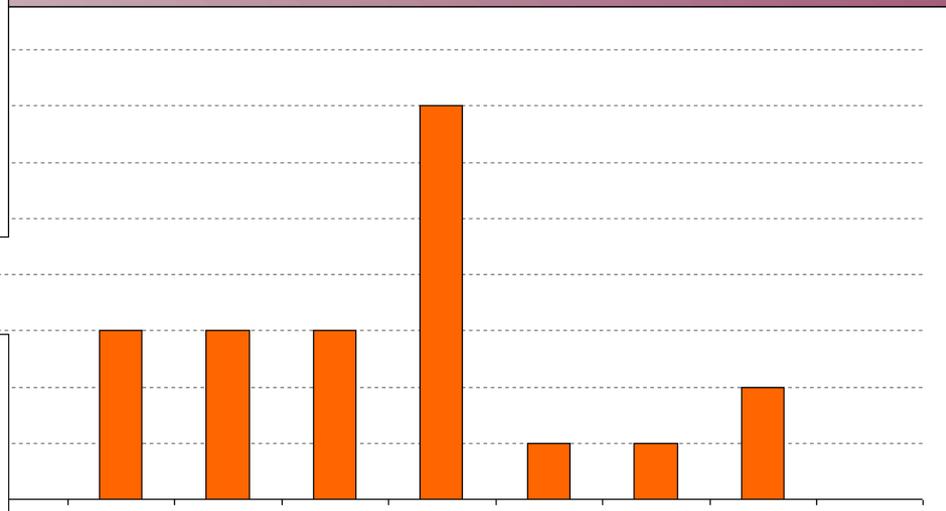
Classe 3. $\text{Ln}(\text{eTh}) > 2$ ($\text{eTh} > 7.4$ ppm)

Le classi di torio

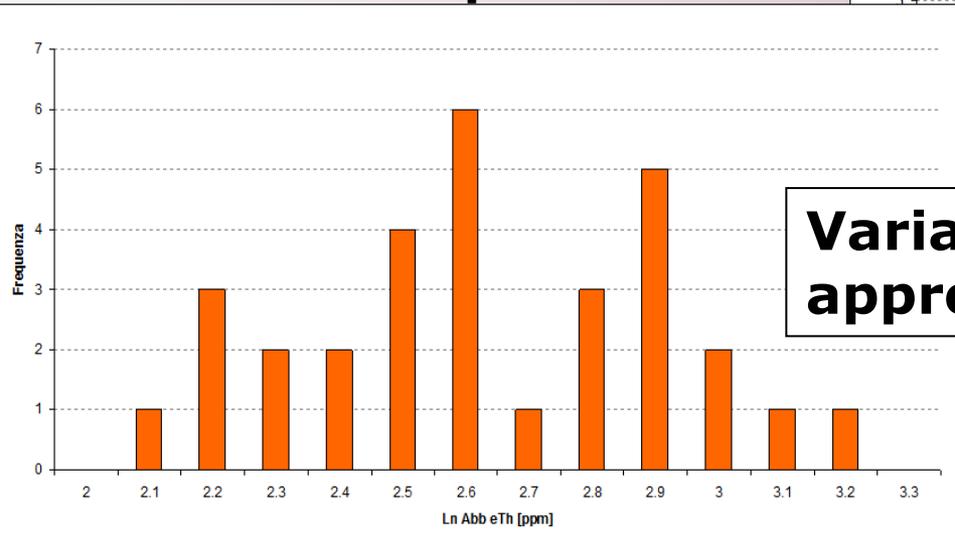
Classe 1: 47 campioni



Classe 2: 20 campioni



Classe 3: 31 campioni



Varianza elevata → alta variabilità: approccio poco corretto per Th

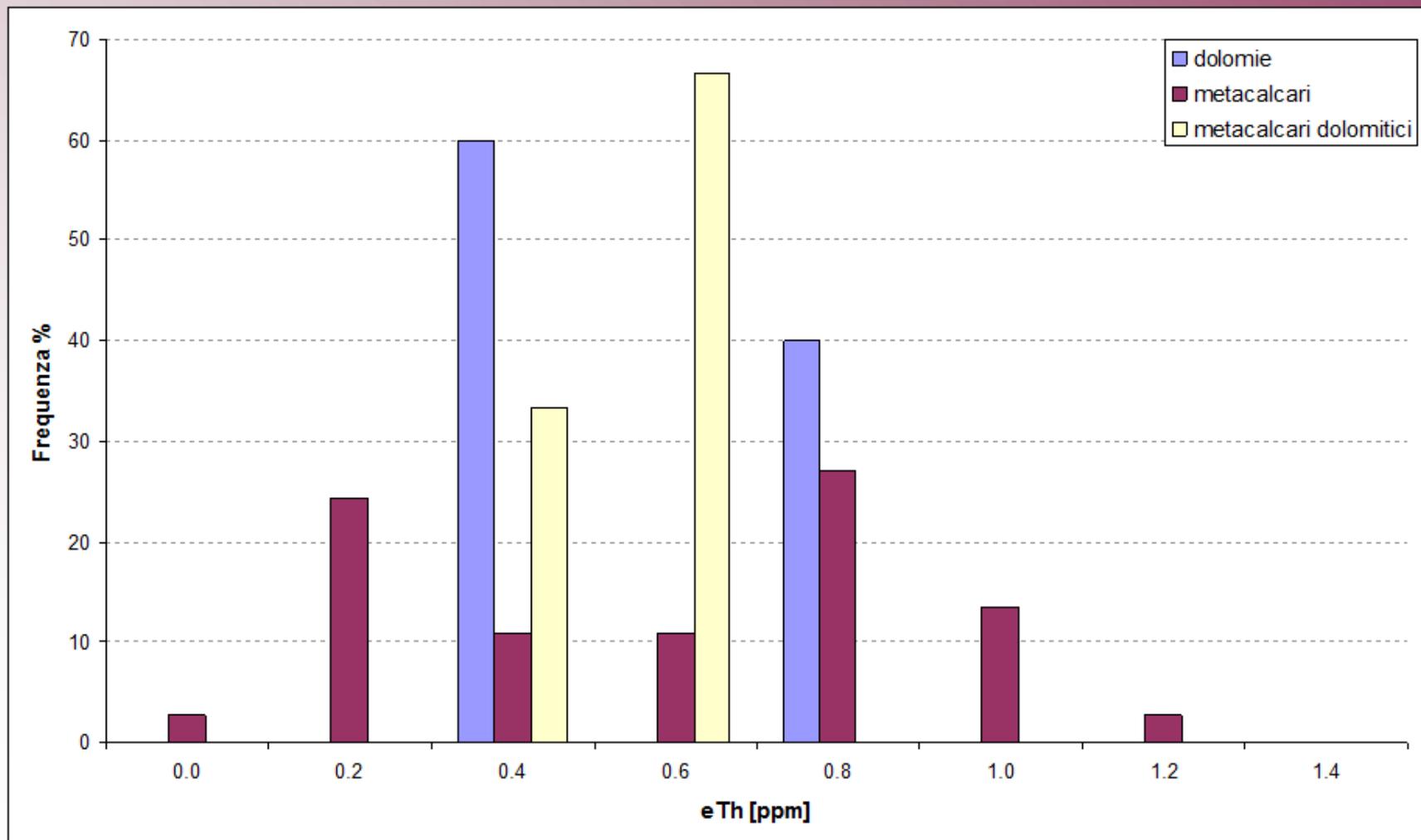
	Classe 1 - eTh [ppm]	Classe 2 - eTh [ppm]	Classe 3 - eTh [ppm]
mediana	0.800	3.450	13.060
$\bar{x} \pm \bar{\sigma}$	0.672 ± 0.179	3.385 ± 1.842	13.225 ± 15.892

Torio: analisi su base litologica

2 intervalli di abbondanze → 0 - 1.4 ppm: Classe 1

Classe 1

→ 1.4 - 24 ppm: Classe 2

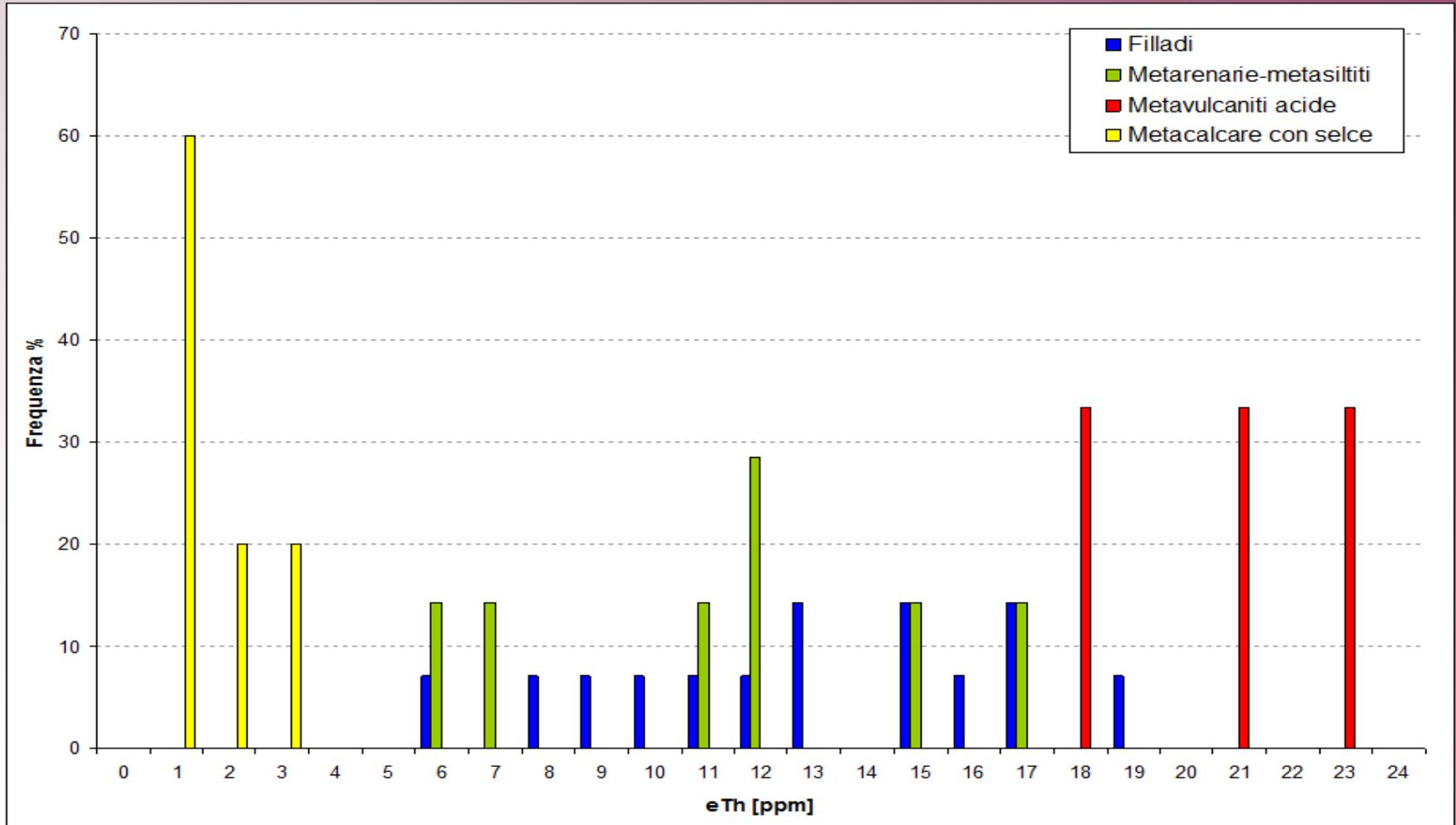


Torio: analisi su base litologica

2 intervalli di abbondanze → 0 - 1.4 ppm: Classe 1

Classe 2

→ 1.4 - 24 ppm: Classe 2



Potassio ed Uranio: interpretazione geologica

Potassio

Classe 1. Metacalcari, metacalcari dolomitici e dolomie.

Classe 2. Metacalcari con selce.

Classe 3. Filladi, metavulcaniti acide, metarenarie e metasiltiti.

Uranio

Classe 1. Metacalcari.

Classe 2. Metacalcari con selce e metacalcari dolomitici.

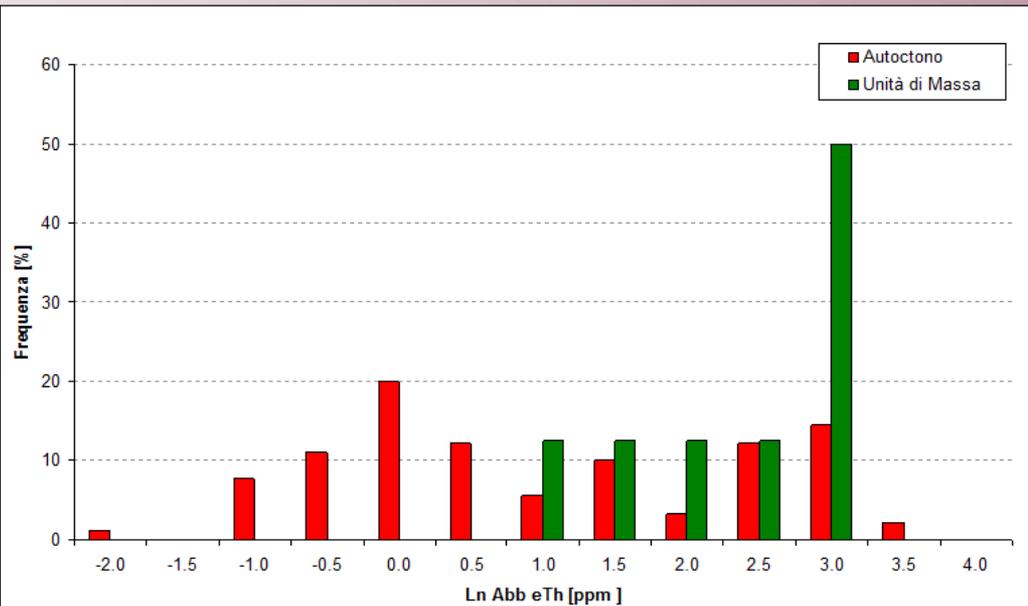
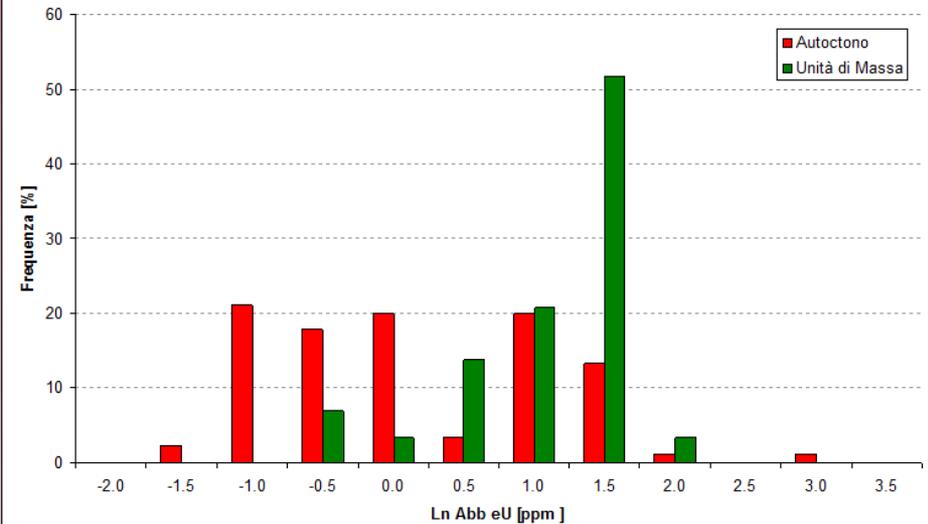
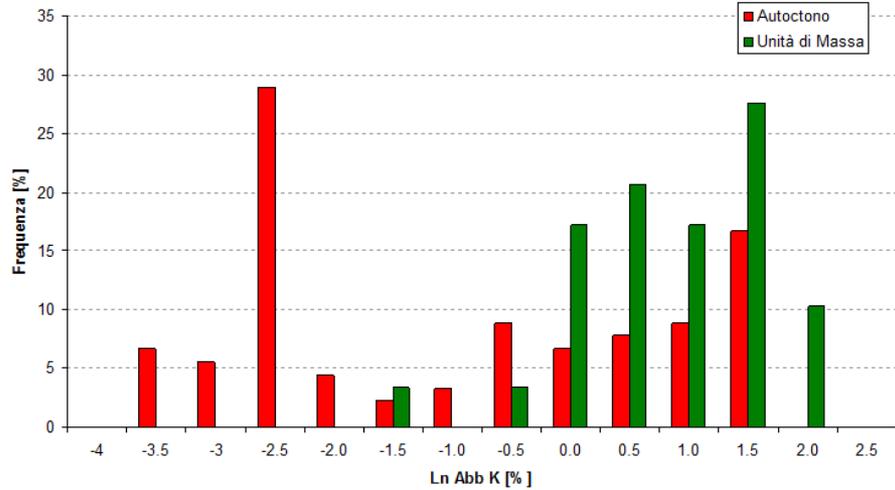
Classe 3. Filladi, metavulcaniti acide, metarenarie e metasiltiti, dolomie.

Valori calcolati per litologia

Formazione	Litologia	K [%]	eU [ppm]	eTh* [ppm]
Marmi	metacalcare	0.07 ± 0.01	0.44 ± 0.14	0.77 ± 0.48
Marmi Dolomitici	metacalc. dolom.	$0.05 \pm 0.04 \cdot 10^{-3}$	0.471 ± 0.001	0.58 ± 0.14
Grezzoni	dolomia	$0.04 \pm 0.01 \cdot 10^{-2}$	2.21 ± 0.09	0.63 ± 0.21

	Litologia	Classe K	Classe eU	Classe eTh	
Form	metacalcare	1	1	1]
Calc	metacalcare dolomitico	1	2	1	8
	dolomia	1	3	1	
Va	metacalcare con selce	2	2	2	7
Port	metavulcanite acida	3	3	2	9
Pseu	metarenaria	3	3	2	9
	metasiltite	3	3	2	
*per il	fillade	3	3	2	

Il grado di metamorfismo

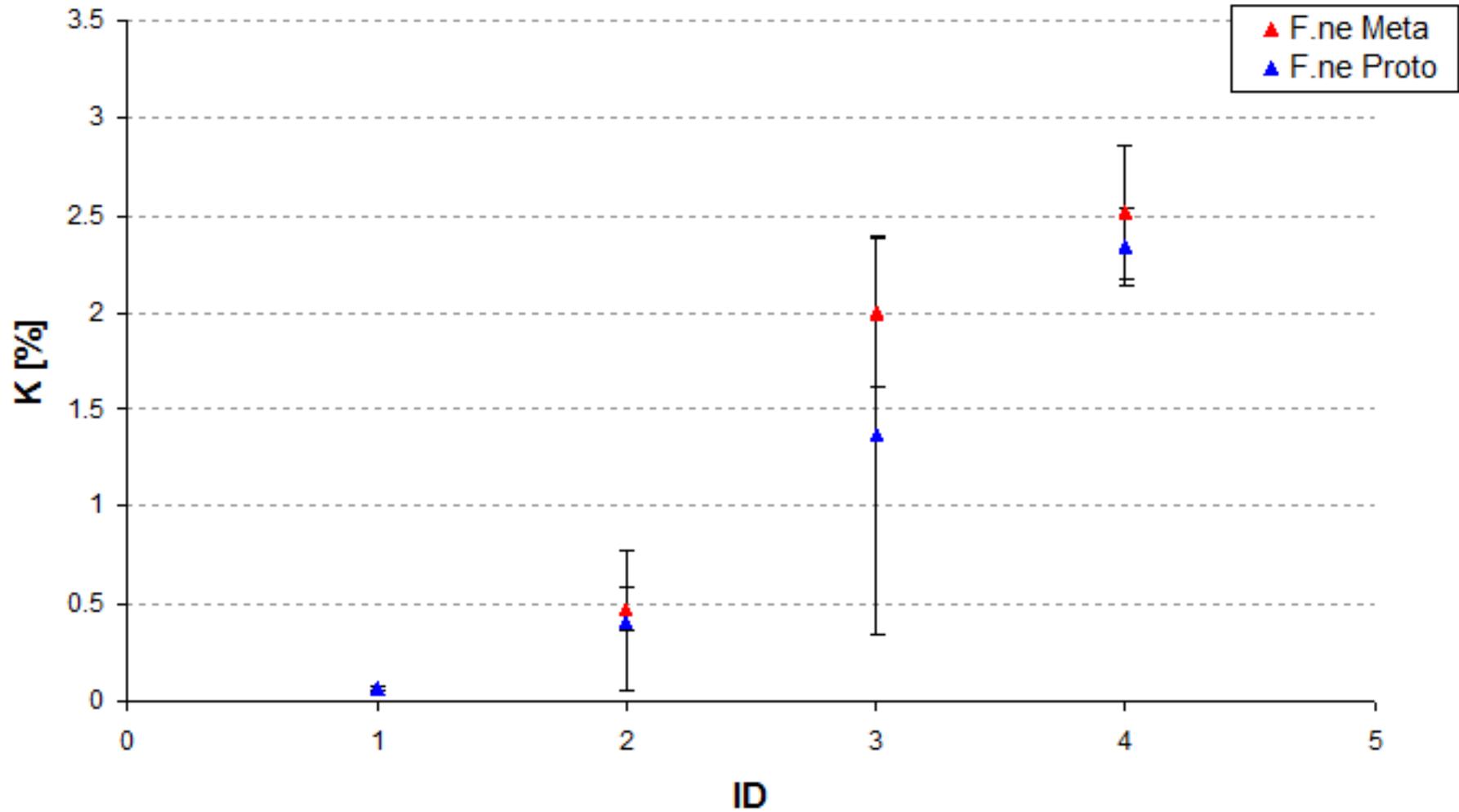


Confronto: rocce metamorfiche e protoliti

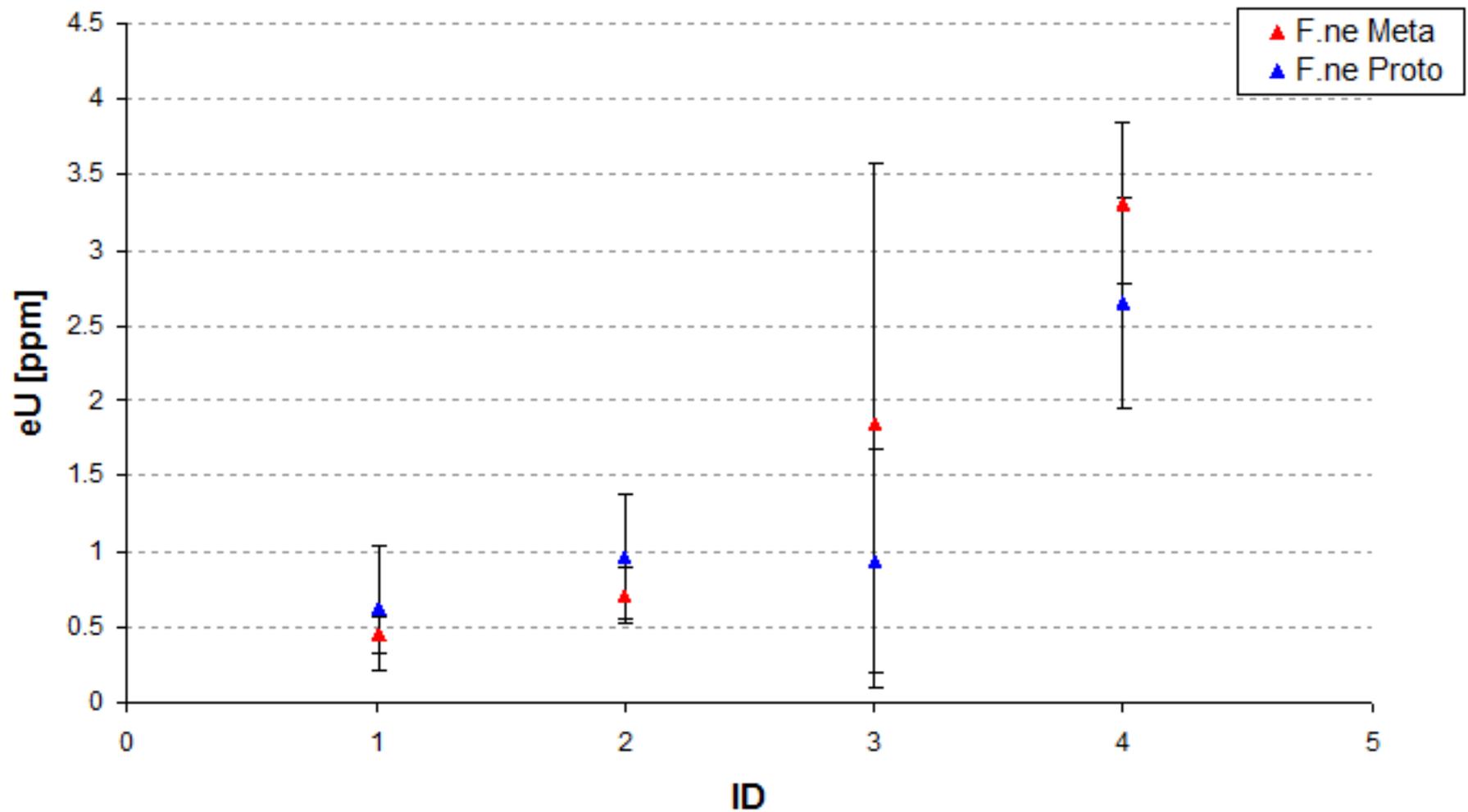
Dominio Toscano: esistono delle corrispondenze tra
Successione Metamorfica – Successione Non Metamorfica

ID	Formazione	Meta - Proto	K [%]	eU [ppm]	eTh* [ppm]
1	Marmi	M	0.07 ± 0.01	0.45 ± 0.12	0.77 ± 0.48
1	Calcere Massiccio	P	0.07 ± 0.01	0.63 ± 0.41	0.76 ± 0.47
2	Calcari Selciferi	M	0.47 ± 0.11	0.71 ± 0.18	2.14 ± 1.08
2	Calc. Sel. di Limano	P	0.41 ± 0.36	0.96 ± 0.41	2.49 ± 2.53
3	Scisti Sericitici	M	2.00 ± 0.39	1.84 ± 1.74	10.83 ± 4.72
3	Scaglia Toscana	P	1.37 ± 1.03	0.94 ± 0.74	6.62 ± 4.35
4	Pseudomacigno	M	2.52 ± 0.34	3.31 ± 0.53	12.04 ± 3.79
4	Macigno	P	2.34 ± 0.20	2.65 ± 0.70	11.89 ± 2.48

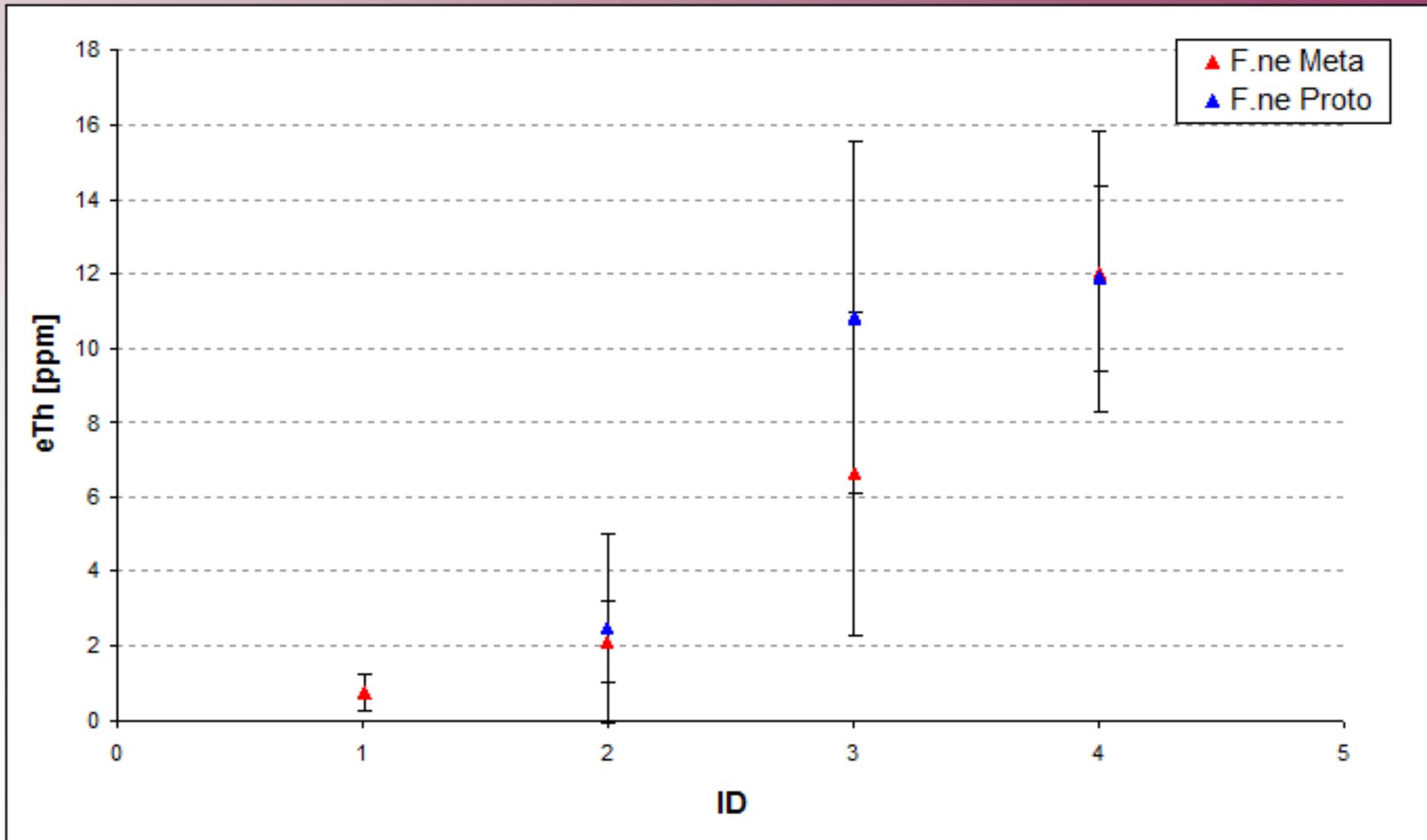
Rocce metamorfiche e protoliti: K



Rocce metamorfiche e protoliti: U



Rocce metamorfiche e protoliti: Th



Confronto con le rocce metamorfiche nel mondo

Bibliografia	Zona provenienza	Tipologia campione	^{40}K [Bq/kg]	^{232}Th [Bq/kg]	^{238}U [Bq/kg]
Carrera, 1997	Liguria	Marmi	5	< 0.3	---
Carrera, 1997	Lombardia	Marmi	< 2	< 0.3	---
Carrera, 1997	Toscana	Marmi	2 - 5	< 0.4	---
Carrera, 1997	Venezia	Marmi	14	2.7	---
Amrani, 2001	Algeria	Frammenti Marmo	310	18	---
Sonkawade, 2008	---	Marmi	230	---	29
Rizzo, 2001	Importazione	Marmi	16 ± 20	0.9 ± 3.6	---
Krstic, 2007	Europa	Marmi	8.8 - 986	0.4 - 142	---
Walley, 2001	Egitto	Marmi	5.4 - 44.6	1.5 - 2.9	4.2 - 152.3
Walley, 2001	Importazione	Marmi	4.9 - 32.4	1.2 - 2.1	3.1 - 5.1
Al-Shales, 2007	---	Marmi	0.68 - 897	0.10 - 32.0	0.71 - 44.1
Righi, 2006	---	Marmi	20	3.9	---
Prog. Ricerca	Alpi Apuane	Marmi	9.8 - 98.9	0.5 - 8.5	2.4 - 15.8
Righi, 2006	---	Porfiroidi	870 - 1140	44 - 62	---
Prog. Ricerca	Alpi Apuane	Porfiroidi	1273 - 1337	75 - 94	42 - 56
Rizzo, 2001	Sicilia	Scisti	766 ± 258	54 ± 12	---
Rizzo, 2001	Importazione	Scisti	925 ± 499	50 ± 26	---
Prog. Ricerca	Alpi Apuane	Scisti	488 - 923	23 - 67	9.9 - 34.4

Conclusioni

- Analisi statistica degli errori: i bassi valori di radioattività misurati forniscono incertezze statistiche relativamente alte
- Analisi delle distribuzioni di frequenza: K ed U confermano una distribuzione log-normale e mostrano un buon accordo con le informazioni geologiche
- L'analisi della distribuzione log-normale di frequenza del Th suggerisce una distribuzione centrale, ma non normale: approccio geologico
- Grado di metamorfismo: non può essere considerato come un fattore di distinzione per un arricchimento/impoverimento di abbondanze isotopiche
- Il confronto tra le rocce metamorfiche ed i rispettivi protoliti non mostra una significativa variazione nei contenuti di radioattività naturale

Conclusioni

- 1 - Processo di dolomitizzazione ha arricchito le dolomie in U**
- 2 - Processo metamorfico regionale proprio del Complesso delle Alpi Apuane sembra essere ISOCHIMICO**
- 3 - Sulla base delle informazioni geologiche, la litologia sembra essere una chiave preferenziale rispetto alla formazione**



GRAZIE PER L'ATTENZIONE

