

PROGETTO D'ECCELLENZA D'ATENEO

Dal laboratorio a bassa radioattività del Baradello alle ex-miniere di uranio in Val Vedello: un progetto interdisciplinare rivolto alla valutazione dell'impatto degli elementi radioattivi nell'ambiente montano fra Lago di Como e Valtellina.

RELAZIONE FINALE

Coordinatore : Prof. Carlo Dossi

INTRODUZIONE AL PROGETTO E RELAZIONE FINANZIARIA

Questo progetto di ricerca ha affrontato, secondo l'approccio interdisciplinare proprio delle scienze ambientali, la problematica della caratterizzazione degli isotopi radioattivi e stabili all'interno dell'ambiente montano delle Alpi e Prealpi lombarde e dell'inquinamento relativo, sfruttando le competenze scientifiche già presenti nelle due Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali di questa Università, in collaborazione con altre Università italiane (Bologna, Politecnico di Milano-Centro CESNEF) ed Enti operanti sul territorio (Parco Orobic Valtellinesi - Sondrio, ACSM - Como).

Il progetto si è indirizzato allo studio di due ambiti peculiari del territorio montano fra il Lago di Como e la Valtellina, quali i depositi conglomeratici del Baradello (Gonfolite Lombarda), e le ex-miniere di uranio in alta Val Vedello, nel territorio delle Alpi Orobic Valtellinesi. Nel primo caso, si è concentrati, come già previsto in fase di progetto, sulla caratterizzazione dettagliata della radioattività indotta da lantanidi ed attinidi presenti nella frazione granitica (predominante) della Gonfolite Lombarda per la definizione e l'utilizzo di un laboratorio ultrapulito in caverna sotto il Baradello (Como). Per quanto riguarda il secondo ambito di studio, si è indirizzati verso lo studio dei meccanismi di rilascio dell'uranio dalle ex-miniere AGIP in Val Vedello (Alpi Orobic Valtellinesi, Sondrio), per cercarne di valutare il bioaccumulo nella flora e fauna montane tramite studi di speciazione nelle acque superficiali.

La scelta dei due siti è così risultata estremamente funzionale per la definizione sia dei livelli naturali di fondo degli elementi radioattivi, sia della loro corretta quantificazione, in un settore critico della Catena Alpina caratterizzato dalla presenza della strategica risorsa idrica e idrogeologica del bacino lariano.

Si è immediatamente evidenziata la necessità di non limitarsi agli elementi radioattivi naturali, ma di estendere lo studio all'analisi isotopica in generale, comprendendo sia gli isotopi radioattivi che quelli stabili.

Ciò ha pertanto richiesto lo sviluppo sia di strumentazioni e metodologie analitiche dotate di elevate sensibilità che di sofisticati laboratori ultrapuliti, dotati di un basso fondo radioattivo per non ridurre la sensibilità delle misure e necessari per evitare inquinamenti indesiderati durante il trattamento dei campioni.

Si è in particolare valutata la necessità di dotarsi sia di strumenti a basso costo per l'analisi, in laboratorio e sul campo, di Radon ed Uranio, che di due strumentazioni analitiche di alto livello per lo studio degli isotopi, stabili e radioattivi, in grado di lavorare a bassissimi livelli di concentrazione, inferiori al ppb. L'impiego sinergico di queste strumentazioni permette di raggiungere ottimi livelli di qualità scientifica nel settore dello studio degli isotopi in ambiente, consentendo un'analisi accurata dei livelli degli elementi radioattivi, ed uno studio dettagliato del loro comportamento in ambiente.

Dopo un'attenta valutazione degli obiettivi di progetto, si è deciso di acquisire le seguenti strumentazioni :

1. Analizzatore voltammetrico Metrohm 757.
2. Strumentazione portatile per analisi del Radon (^{222}Rn) in acqua ed aria
3. Detector HPGe Ametek completo di Power Supply
4. ICP-MS VG Plasmaquad III

1. Analizzatore voltammetrico Metrohm 757

Questa strumentazione è dedicata all'analisi in traccia ed ultratraccia di Uranio e di altri metalli pesanti in campioni ambientali mediante tecniche di *stripping* anodico (ASV) o catodico di adsorbimento (AdCSV). Si ha inoltre la possibilità di ottenere informazioni sullo stato chimico

("speciazione") dell'analita nel campione acquoso, la cui valutazione è di fondamentale importanza per comprendere il comportamento in ambiente dell'elemento stesso.

2. Strumentazione portatile per analisi del Radon (^{222}Rn) in acqua ed aria

Sono state acquistate due tipologie strumentali per l'analisi del radon in campioni ambientali sia di acqua che di aria, che impiegano (a) il metodo degli elettrodi, e (b) il sistema dei canestri a carboni attivi, permettendo così la massima versatilità per il campionamento e l'analisi.

3. Detector HPGe Ametek completo di Power Supply

La misura ad alta risoluzione della radiazione gamma viene eseguita con un rivelatore HPGe 30% della ditta AMETEK dotato di uno speciale criostato costruito con materiali a basso contenuto di radioattività. La schermatura del detector è stata realizzata all'interno del progetto in rame OFHC a basso contenuto di uranio e torio.

4. ICP-MS VG Plasmaquad III

Lo strumento è uno spettrometro di massa quadrupolare con sorgente al plasma ad accoppiamento induttivo, ed è dedicato all'analisi quantitativa ed isotopica di tutti gli elementi dal Li all'U con livelli di sensibilità inferiori ai $\mu\text{g/Kg}$.

Questa scelta strategica ha comportato che il finanziamento del progetto venisse destinato, per oltre il 90%, all'acquisizione di strumentazione scientifica, come risulta dal rendiconto finanziario allegato :

Totale importo assegnato : 100 000 €

TIPOLOGIA DI SPESA	IMPORTO SPESO
Borse attività di ricerca	0.00 €
Strumentazioni scientifiche	91415.26 €
Materiale di consumo	3529.74 €
Missioni	55.00 €
Congressi	0.00 €
Spese per personale occasionale (contratto Dr.Serva – ANPA Roma)	5000.00€
Spese per personale co.co.co	0.00 €
TOTALE	100000.00 €

Come conseguenza, si è dovuto richiedere un notevole onere di cofinanziamento ai vari gruppi di ricerca afferenti, in maniera da garantire il regolare svolgimento delle attività di ricerca, soprattutto per quanto riguarda tutto il materiale di consumo e il rimborso delle spese di trasferta per le campagne di campionamento ed analisi.

Il lavoro di ricerca si è concretizzato in due tesi di laurea, in Scienze Ambientali ed in Fisica, in pubblicazioni a stampa e in comunicazioni a congressi nazionali ed internazionali. Si è pertanto riusciti a realizzare quella stretta sinergia fra Università ed Enti esterni operanti sul territorio, fra didattica universitaria e ricerca applicata che ci si era proposti essere uno degli obiettivi prioritari del progetto di ricerca.

STUDIO CHIMICO AMBIENTALE DELL'AREA DELLE EX MINIERE DI URANIO IN VAL VEDELLO (SONDRIO)

1. Introduzione

Il gruppo di ricerca in Chimica Analitica ha concentrato la sua attenzione sullo studio chimico-ambientale delle acque superficiali presenti nell'area interessata dalle prospezioni minerarie in Val Vedello.

In particolare, si è studiato in dettaglio la distribuzione dello ione uranio nelle acque superficiali, dalla zona mineraria scendendo verso valle fino al bacino artificiale del lago di Scais, punto di raccolta terminale di tutti i corsi d'acqua provenienti dalla Val Vedello.

La prima fase della ricerca è stata quindi dedicata allo sviluppo di un metodo analitico per la determinazione dello ione uranile. A tal scopo, si è deciso di acquisire un polarografo Metrohm 757, strumentazione che permette di determinare con precisione concentrazioni a livello di tracce ed ultratracce di molti metalli. L'analisi può inoltre essere eseguita in modo automatico, caratteristica estremamente vantaggiosa quando è necessario studiare un elevato numero di campioni. Dopo aver perfezionato la metodica di analisi, sono state effettuate nove campagne di campionamento lungo l'arco di un anno per ottenere un'immagine dettagliata dell'origine, vie di trasporto e rimozione dello ione uranio in questi corsi d'acqua.

La ricerca è stata svolta presso il Laboratorio di Ricerca di Chimica Analitica dell'Università degli Studi dell'Insubria.

2. Ottimizzazione del metodo analitico

Per l'analisi dell'uranio è stato utilizzato un metodo di Voltammetria di Stripping Catodico (CSV), ottimizzando una metodica presente in letteratura (Sander S. *et al.*, Anal. Chim. Acta 305 (1995) 154-158). Lo ione uranile (UO_2^{++}), specie più abbondante dell'uranio presente in acque naturali, viene complessato dall'acido cloranilico in soluzione cloridrica a pH 2 e successivamente adsorbito e ridotto sulla goccia di mercurio. L'uranile, infatti, non forma amalgama con il mercurio e necessita quindi di un complessante per essere determinato con elevata sensibilità in voltammetria di stripping. L'analisi prevede l'adsorbimento a potenziale costante per un tempo definito, durante il quale il complesso dell'uranio con l'acido cloranilico viene adsorbito sulla goccia di mercurio. Successivamente viene eseguita una scansione di potenziale ad impulso differenziale in senso catodico che causa la riduzione dell'uranio (VI) a uranio (V). La variazione dell'intensità di corrente viene registrata in funzione del potenziale: l'altezza del picco di riduzione è proporzionale alla concentrazione di uranio presente in soluzione e viene utilizzata come segnale analitico.

I più importanti parametri strumentali e chimici sono stati ottimizzati per raggiungere la massima sensibilità e precisione nell'analisi. In particolare, è stato individuato il miglior valore dello step di potenziale, parametro molto importante in quanto definisce la velocità della scansione di potenziale e la frequenza di campionamento del segnale. Tutti i parametri strumentali impiegati per l'analisi sono riportati nella seguente tabella.

DEPOSIZIONE	
Potenziale di deposizione (V)	0.1
Tempo di deposizione (s)	60
Tempo di riposo (s)	10

SCANSIONE	
Potenziale iniziale (V)	0.05
Potenziale finale (V)	-0.15
Ampiezza dell'impulso (V)	0.05
Durata dell'impulso (s)	0.04
Step di potenziale (V)	0.004
Durata dello step di potenziale (s)	0.3
Velocità di scansione (V/s)	0.013

Inoltre è stato indagato in modo sistematico l'effetto della concentrazione del complessante, al fine di determinare il valore che assicura la massima sensibilità e stabilità della risposta: questa indagine ha permesso di definire un valore di concentrazione ottimale dell'acido cloranilico pari a 20 μM , che è stato impiegato per tutte le analisi successivamente svolte sui campioni.

Una volta ottimizzati i parametri strumentali, sono state valutate le caratteristiche del metodo in termini di limite di quantificazione (LOQ) e di limite di linearità (LOL). Il primo, LOQ, individua la più bassa concentrazione dell'analita che è possibile determinare in modo quantitativo, mentre il secondo, LOL, delimita il limite superiore oltre il quale la risposta strumentale non è più lineare. E' quindi importante operare all'interno di questo intervallo per ottenere dei risultati precisi ed accurati. L'intervallo di applicabilità del metodo utilizzato in questo studio è compreso tra 0.33 $\mu\text{g/L}$ e 10 $\mu\text{g/L}$ di uranio. Tuttavia le tecniche di stripping permettono di abbassare il limite di determinazione quantitativa aumentando il tempo di deposizione e quindi la risposta strumentale. In effetti questa possibilità è stata indagata e si è osservato che è possibile portare questo parametro fino ad un valore di 420 secondi con un aumento lineare del segnale analitico. Un tempo di deposizione più elevato è stato quindi sfruttato per analizzare i campioni con concentrazioni di uranio al di sotto del $\mu\text{g/L}$. I campioni con concentrazioni più elevate del LOL sono stati invece opportunamente diluiti, quando necessario, in modo da rientrare nel limite di linearità del metodo.

Nella fase conclusiva dell'ottimizzazione del metodo analitico è stata verificata la possibilità di analizzare il campione senza pretrattamenti. Le tecniche elettroanalitiche richiedono solitamente un trattamento preventivo di digestione ultravioletta per eliminare tutte le sostanze organiche presenti nel campione che causano fenomeni di interferenza in questo tipo di analisi. Le indagini effettuate sui campioni prelevati in Val Vedello hanno dimostrato che non è necessario eseguire la digestione ultravioletta del campione, in quanto questo pretrattamento non porta ad alcun miglioramento nei risultati.

La metodica di analisi così definita è stata successivamente automatizzata per permettere di analizzare l'elevato numero di campioni raccolti. Anche in questo caso, sono stati individuati ed ottimizzati i parametri critici della tecnica di automazione, sia per quanto riguarda la temporizzazione delle diverse componenti del sistema, che gli aspetti più chimici della metodica stessa.

In conclusione, la procedura analitica definita in questo studio permette di determinare con adeguata sensibilità e precisione lo ione uranile nelle acque naturali. Inoltre la possibilità di analizzare in modo automatico e senza pretrattamento i campioni consente un'elevata resa e di conseguenza il trattamento di un grande numero di campioni.

3. Campagne di campionamento

Sono stati individuati undici siti di campionamento suddivisi in quattro zone: il versante interessato dalla coltivazione della miniera di uranio, il versante opposto, il torrente Caronno proveniente dalla valle adiacente e il lago di Scais.

La miniera è situata sul versante idrografico destro della Val Vedello, interessa la maggior parte della sua superficie ed è distribuita su circa 300 m di dislivello (tra la galleria a quota inferiore e quella a quota superiore). In questo scenario, la miniera si distribuisce su tre livelli differenti. Il livello principale è a quota 1980 m s.l.m. con un'estensione di circa un chilometro tra le due gallerie posizionate agli estremi e individuato da quattro ingressi dislocati in modo equidistante tra loro sull'intera lunghezza. Un sublivello con una sola galleria è situato a quota 1800 m s.l.m., un livello superiore a quota 2080 m s.l.m. anch'esso rappresentato da una sola galleria. Sul versante interessato dalla miniera sono stati raccolti sei campioni come si può osservare in Fig. 1.



Figura 1

I campioni da C2 a C5 sono stati prelevati in corrispondenza dello sbocco delle gallerie di escavazione, mentre con la sigla C1 è stato indicato il campione raccolto dal torrente che riunisce le acque di scioglimento dei nevai sovrastanti la zona mineraria. Il campione prelevato dal torrente Vedello (C6) è stato raccolto a quota 1605 m s.l.m. davanti alla baita di Cornascio. Questo campione ha un significato particolare nella valutazione della evoluzione della concentrazione di uranio dalla zona della miniera al lago di Scais.

Al fine di ottenere un quadro completo della distribuzione dello ione uranile nella zona in esame, sono state inoltre campionate due sorgenti presenti sul versante sinistro della Val Vedello, opposto a quello della miniera. La prima (C9), situata a quota 1855 m s.l.m., si trova a metà della valle, mentre il secondo campionamento ha interessato una sorgente che si trova nella testata della valle (C10, 2030 m s.l.m.). Nell'ambito dell'attività mineraria in Val Vedello sono state eseguite delle perforazioni che hanno raggiunto il bacino idrografico del torrente Caronno, nell'omonima valle, situata ad est della Val Vedello. Si è pertanto ritenuto opportuno campionare anche questo torrente in corrispondenza della sua immissione nel Lago di Scais (campione C11, quota 1465 m s.l.m). Un fattore altrettanto importante è l'effetto diluizione che l'acqua di questo torrente opera, in termini di concentrazione di uranio, sull'acqua proveniente dalla Val Vedello.

Il bacino artificiale del lago di Scais raccoglie le acque provenienti dal torrente Caronno, dal torrente Vedello e dagli impluvi presenti sui versanti che ne costituiscono le sponde. L'acqua del lago (C7) è stata campionata a quota 1460 m s.l.m. esattamente sul lato opposto a quello di immissione dei torrenti, in modo da avere una ragionevole certezza sull'omogeneità dell'acqua campionata. I siti di campionamento, individuati mediante georeferenziazione satellitare, sono riportati nella seguente carta topografica regionale.

I dati utilizzati per georeferenziare i siti di campionamento sono riportati nella tabella seguente.



Figura 2

CAMPIONE	EST	NORD
C1	1571798	5102267
C2	1571641	5102247
C3	1571641	5102501
C4	1571229	5101989
C5	1571361	5102510
C6	1571378	5103092
C7	1571347	5104234
C8	1572030	5102834
C9	1570980	5102780
C10	1570716	5102128
C11	1571954	5103879

I valori riportati nelle colonne EST e NORD si riferiscono a coordinate Gauss-Boaga planari espresse in unità di misura metriche.

I campionamenti sono stati effettuati nell'arco di un anno solare, articolati in nove campagne a partire da maggio 2002 fino a giugno 2003, con un'interruzione durante la stagione invernale in quanto non era possibile raggiungere la Val Vedello a causa delle abbondanti nevicate.

Le campagne di campionamento sono state effettuate nelle seguenti date.

ID	Data	Campioni prelevati
Campagna 1	31/5/2002	C3, C7
Campagna 2	2/7/2002	C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7
Campagna 3	30/7/2002	C8
Campagna 4	16/9/2002	Indagine geologica
Campagna 5	15/10/2002	C1, C2, C3, C4, C5, C6, C7
Campagna 6	29/10/2002	C5, C9, C10, C11
Campagna 7	8/4/2003	C5
Campagna 8	13/5/2003	C1, C3, C5
Campagna 9	16/6/2003	C1, C2, C3, C4, C5, C6

4 Presentazione e discussione dei risultati

Tutti i campioni indicati nella tabella precedente sono stati analizzati con lo scopo di determinare le concentrazioni di uranio. Per ogni campione è stata determinata sia la concentrazione totale di uranio che quella "disciolta", operativamente definita come la concentrazione di uranio presente nel campione dopo filtrazione su membrana con dimensione dei pori di 0.45 μm . Questo tipo di indagine permette di ottenere informazioni sulle modalità di trasporto e l'eventuale adsorbimento sul particolato dello ione uranile. A questo riguardo, i risultati delle analisi hanno dimostrato che nella maggior parte dei campioni le differenze tra la concentrazione totale e quella presente nella fase disciolta sono attorno al 10%-20%: solo in un numero limitato di casi si osservano differenze più elevate tra le due concentrazioni. Lo ione uranile è quindi presente principalmente in forma disciolta in questi scorsi d'acqua ed è solo in minima parte adsorbito sul particolato.

I valori di concentrazione di ione uranile determinati negli undici campioni presentano un range di variabilità molto elevato. Nella zona interessata dalle prospezioni minerarie le acque presentano infatti concentrazioni comprese tra 0.6 e 0.01 μM , mentre le sorgenti poste sul versante opposto (Campioni C9 e C10) e il torrente a monte delle gallerie (campione C1) si attestano su valori vicini o inferiori a 1 nM. Le acque in uscita dalle gallerie di escavazione sono quindi fortemente arricchite in uranio a causa della interazione delle acque stesse con i giacimenti attraverso i quali le gallerie sono state scavate. Per ottenere una visione d'insieme della distribuzione dello ione uranile nelle acque superficiali della Val Vedello, i valori delle concentrazioni degli undici siti di campionamento sono stati riportati sulla carta topografica: per ottenere una distribuzione continua nello spazio ci si è avvalsi di un modello di interpolazione (contouring). Si è deciso di utilizzare il valore del logaritmo della concentrazione di uranio poiché la differenza tra il campione con concentrazione di uranio minore e quello con concentrazione di uranio maggiore è di tre ordini di grandezza (tra 0.4 nM e 0.5 μM) e rappresentare i dati direttamente non permetterebbe infatti di apprezzare le differenze tra i campioni. Nella figura successiva (Fig. 3) è riportata la distribuzione spaziale della concentrazione di uranio sulla carta topografica: i dati impiegati per costruire questo modello sono riportati nella tabella nella pagina successiva. I cerchi rossi indicano i punti di campionamento, mentre il colore verde indica zone a bassa concentrazione di uranio e il giallo

zone con livelli più alti dell'analita. Il modello permette anche di tracciare isolinee che uniscono tutti i punti con uguale concentrazione di ione uranile.

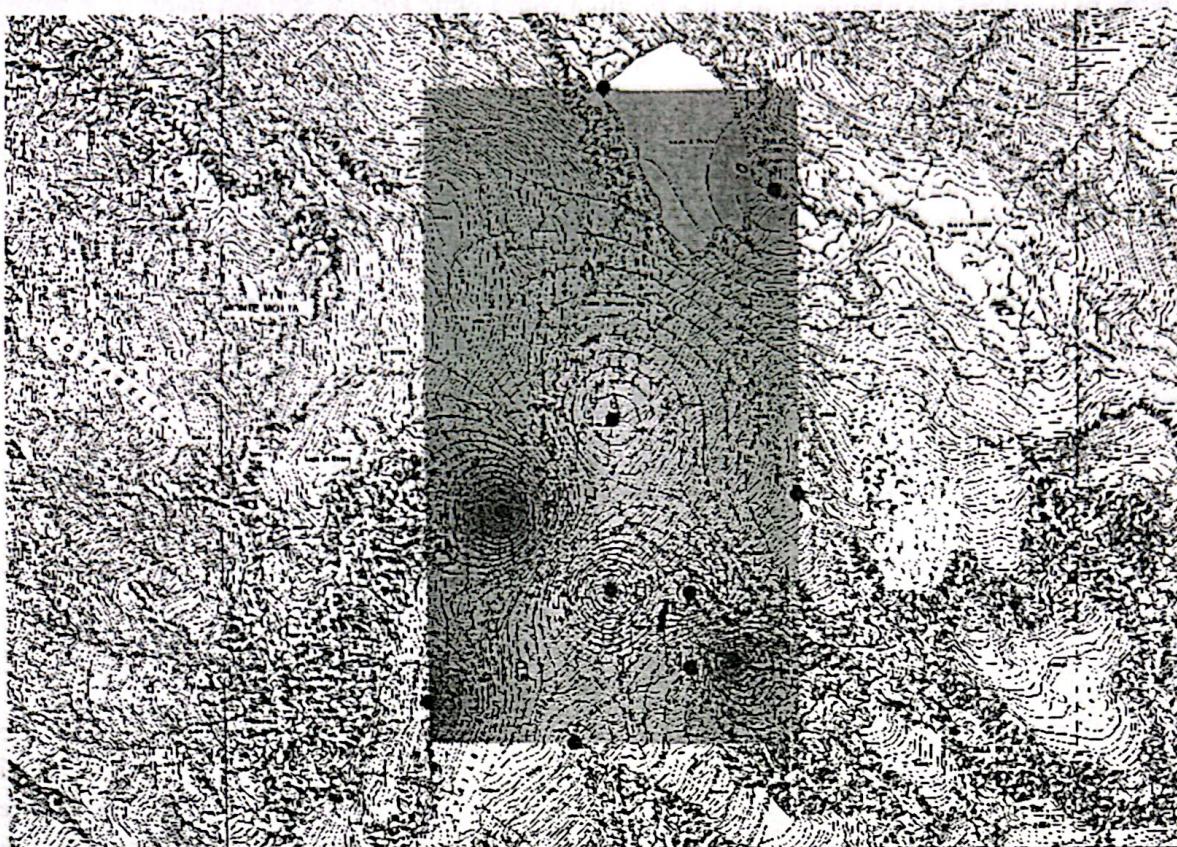


Figura 3

CAMPIONE	c_U (nM)	$\log(c_U)$
C1	0.90	-0.668
C2	17.4	0.617
C3	120	1.456
C4	57.8	1.138
C5	478	2.055
C6	79.4	1.276
C7	5.5	0.113
C8	10.5	0.396
C9	0.45	-0.973
C10	0.72	-0.768
C11	3.0	-0.149

Come evidenziato in precedenza, le acque in uscita dalle gallerie di escavazione presentano una concentrazione di uranio molto elevata, mentre nelle zone non interessate dalle prospezioni i valori sono nettamente inferiori. La concentrazione di uranio è particolarmente elevata in prossimità dell'ingresso della galleria del sublivello (C5, $0.48 \mu\text{M}$), mentre è nettamente minore

nell'acqua prelevata nel lago di Scais (C7, 5.5 nM). Come si può notare osservando il contouring, la diminuzione della concentrazione di uranio nelle acque non è causato solo dall'effetto diluizione dovuto all'acqua immessa nel bacino del lago di Scais dal torrente Caronno, in quanto una sostanziale diminuzione si registra già a metà del corso del torrente Vedello (C6, 79 nM). Risulta quindi evidente che sono attivi processi di rimozione dello ione uranile: in particolare la precipitazione e conseguente deposizione sono anche favoriti dalla percolazione attraverso il terreno. L'ulteriore diminuzione della concentrazione registrata nel lago di Scais è da ricondurre sia alla diluizione causata dall'apporto del torrente Caronno che al più elevato tempo di residenza delle acque nel bacino artificiale.

Per quanto riguarda la parallela Val Caronno, le concentrazioni di uranio nel torrente Caronno (campione C11) siano minori rispetto a quelle del torrente Vedello, ma maggiori delle concentrazioni dei campioni prelevati sul versante sinistro della Val Vedello (sorgenti) e del campione prelevato al di sopra della zona mineraria, torrenti che scorrono al di fuori della zona interessata dalle escavazioni. È quindi ipotizzabile che il materiale di scarico abbandonato sul versante orografico sinistro di questa valle rilasci ione uranile nel torrente Caronno a causa del dilavamento operato dalle acque atmosferiche.

L'elevato numero di campagne di campionamento effettuate permette di individuare degli andamenti caratteristici in funzione della stagione. Nel seguente grafico, Fig. 4, sono riportati i valori di concentrazione dello ione uranile in funzione della data di campionamento per i campioni da C1 a C7 (è stato possibile campionare le acque superficiali da C8 a C11 solo una volta).

I campioni C3, C4, C5, C6 e, in modo meno evidente, C7 presentano un andamento comune e caratteristico: la concentrazione di ione uranile cresce durante il periodo invernale - primaverile mentre durante l'estate le concentrazioni scendono a valori pari a circa la metà di quelli determinati durante l'inverno.

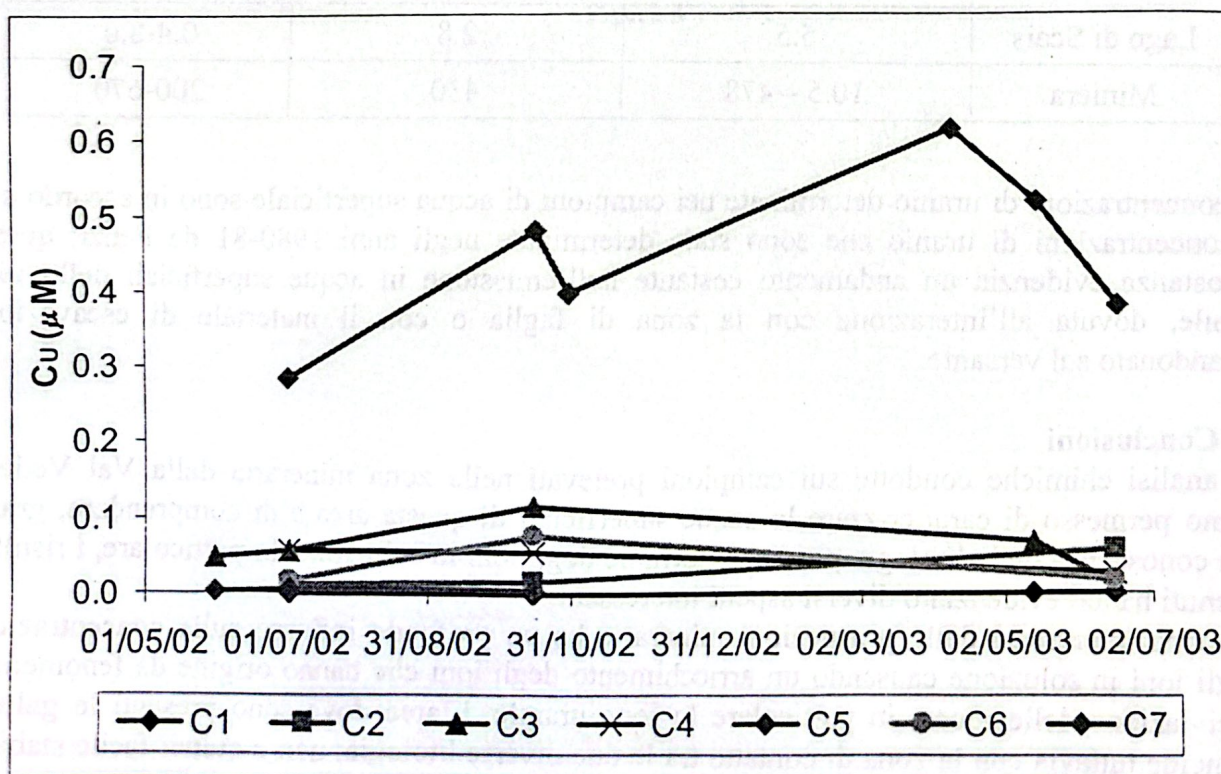


Figura 4