



ISPRA

Istituto Superiore per la Protezione
e la Ricerca Ambientale

**MISURE DI RADIOATTIVITA' NATURALE ATTRAVERSO LA
SPETTROMETRIA GAMMA ED ANALISI STATISTICA DEI DATI**

Dr.ssa Sara Mariani

Tutor: Dr. Giancarlo Torri

Co-Tutor: Dr. Leandro Magro

| Data | Firma Stagista | Tutor | Firma Responsabile Servizio |
|------|----------------|-------|-----------------------------------|
| | | | |

Abstract

The first aim of the stage was the study of gamma-ray spectrometry method applied to environmental samples containing natural radioactive nuclides. The measurements have been performed comparing germanium detectors with different characteristics and, also, the performances of two labs, on the same set of samples: the data produced by ISPRA were compared with those obtained by an External laboratory. The second aim was the definition of a statistical analysis procedure *ad hoc* for the particular experimental situation: for each sample there was only a couple of data set to be compared. In order to apply usual statistical methods and tests for comparison/compatibility of the results suitable variables had been defined from the data set and a specific analysis procedure had been developed. The results of comparison confirm the reliability of the analysis method and the compatibility of the experimental measurements.

Il primo obiettivo dello stage era l'applicazione della spettrometria gamma volta allo studio del contenuto di nuclidi radioattivi naturali in campioni ambientali. Le misurazioni sono state eseguite confrontando rivelatori al germanio con caratteristiche diverse e, anche, le prestazioni di due laboratori, sullo stesso set di campioni: i dati prodotti da ISPRA sono stati confrontati con quelli ottenuti da un laboratorio esterno. Il secondo obiettivo era la definizione di una procedura di analisi statistica *ad hoc* per la particolare situazione sperimentale: per ogni campione vi era solo un set di due dati da confrontare. Per applicare i metodi statistici e test di confronto/compatibilità dei risultati generalmente utilizzati è stato definito un set di variabili adatto ed è stata sviluppata una procedura di analisi dedicata. I risultati del confronto confermano l'affidabilità del metodo di analisi e la compatibilità delle misure sperimentali.

Prefazione

Durante il periodo in cui si è svolto lo stage, il Servizio Misure radiometriche del Dipartimento Nucleare, Rischio tecnologico e industriale, si trovava impegnato in un lavoro di supervisione tecnica di una campagna di caratterizzazione radiometrica ambientale eseguita su un sito che, in passato, aveva ospitato stabilimenti per la produzione di fertilizzanti fosfatici. I minerali fosfatici comunemente utilizzati per tale scopo contengono concentrazioni significativamente elevate di radionuclidi naturali rispetto al contenuto medio presente nella crosta terrestre; l'indagine radiometrica era, pertanto, finalizzata alla determinazione delle concentrazioni di radioattività naturale ascrivibili all'eventuale presenza, nei vari comparti ambientali, di residui derivanti dalle pregresse attività lavorative. In particolare, si stava eseguendo un confronto tra i dati di misure eseguite da un laboratorio esterno e le controanalisi eseguite dai laboratori dell'ISPRA.

La presente tesi focalizza l'attenzione sui confronti tra misure eseguite con la tecnica di spettrometria gamma, condotta con rivelatori assiali al germanio iperpuro raffreddati criogenicamente. L'interesse di tale lavoro verte principalmente sullo studio comparativo delle coppie di risultati ottenuti dai due diversi laboratori sui medesimi campioni, ma con rivelatori dalle caratteristiche costruttive diverse e, soprattutto, tarati in efficienza con procedure essenzialmente diverse. Infatti il laboratorio esterno ha eseguito le tarature in efficienza attraverso un metodo sperimentale, facendo uso di sorgenti certificate, mentre il laboratorio ISPRA ha condotto le tarature delle proprie strumentazioni attraverso l'uso di un software di simulazione, di tipo Montecarlo, certificato dalla casa costruttrice dei rivelatori.

Allo scopo di ottenere il maggior numero possibile di informazioni dai confronti effettuati, si sono elaborate procedure di analisi statistica dei dati specificamente adattate alle particolari condizioni sperimentali.

La trattazione della tesi si articola, quindi, nella descrizione del lavoro, prettamente sperimentale, di misura di concentrazioni di attività di radionuclidi naturali nei campioni e del lavoro, più teorico, di analisi statistica dei confronti tra i dati ISPRA e quelli esterni.

I risultati del lavoro sono da considerarsi molto soddisfacenti e, di tale esito, ha certamente beneficiato l'attività di stage, che ha permesso alla relatrice della tesi di maturare proficuamente conoscenze e competenze estremamente specialistiche.

Indice

| | |
|--|----|
| Introduzione..... | 5 |
| 1 Metodologia..... | 6 |
| 1.1 Spettrometria gamma..... | 6 |
| 1.1.1 Strumentazione di misura | 12 |
| 1.1.2 Misure di ^{40}K | 16 |
| 1.1.3 Le serie dell'Uranio | 16 |
| 1.1.3.1 Misure di Uranio..... | 17 |
| 1.1.3.2 Misure di ^{226}Ra | 18 |
| 1.1.3.3 Misure di ^{210}Pb | 21 |
| 1.1.4 La serie del Torio..... | 22 |
| 1.1.4.1 Misure di ^{232}Th | 22 |
| 1.2 Analisi statistica applicata ai risultati | 24 |
| 2 Caratterizzazione dei campioni misurati | 36 |
| 2.1 Laboratorio ISPRA..... | 37 |
| 2.2 Laboratorio Esterno | 37 |
| 3 Confronto statistico dei dati..... | 39 |
| 4 Conclusioni..... | 55 |
| Bibliografia..... | 56 |

Introduzione

La spettrometria gamma è una delle principali metodologie per la misura della concentrazione di radioattività naturale (ed artificiale) in diversi tipologie di campioni. Questo metodo utilizza rivelatori in grado di discriminare alle diverse energie le emissioni gamma dei vari radionuclidi di interesse. Gli elementi radioattivi naturali che si incontrano usualmente nell'ambiente appartengono alle serie radioattive naturali dell'uranio (^{238}U e ^{235}U), del torio (^{232}Th) e del potassio 40 (^{40}K). Ovviamente la concentrazione di questi elementi è molto variabile, in quanto essa può dipendere da caratteristiche ambientali quali il tipo di terreno, i fenomeni chimici della zona e il trasporto delle acque locali, più o meno superficiali.

Lo scopo del lavoro era principalmente l'approfondimento della conoscenza della metodologia della spettrometria gamma utilizzando rivelatori a semiconduttore costituiti da Ge (Germanio) iperpuro. Tali rivelatori, costantemente raffreddati con azoto liquido ed opportunamente schermati dalla radiazione esterna, possono rivelare emissioni gamma con energie comprese tra 10 e 2000 KeV circa: in questo intervallo ben si possono riconoscere i principali isotopi radioattivi di interesse sopra citati.

Il secondo scopo dello studio era la determinazione di una procedura di analisi statistica *ad hoc*:

1. per un lavoro sperimentale, come quello effettuato, in cui il numero di campioni/misure richiede cautela nell'applicazione dei comuni metodi statistici;
2. volta al confronto diretto tra dati di diversi laboratori, misurati con la stessa metodologia ma con strumentazione differente.

Il primo capitolo presenta dettagliatamente la metodologia utilizzata in questo lavoro e descrive la procedura di analisi statistica adottata. Nel secondo capitolo vengono definiti i campioni raccolti ed analizzati dai due laboratori, mettendo in luce le differenze di metodo utilizzate. Infine nel terzo capitolo vengono confrontati i risultati ottenuti alla luce della procedura di analisi statistica utilizzata.

1 Metodologia

Nell'ambito di questo lavoro di stage sono state realizzate misure di spettrometria gamma su campioni di sedimenti sabbiosi raccolti in Italia. Le misure di spettrometria sono state realizzate da due diversi laboratori: il laboratorio di spettrometria gamma dell'ISPRA (I) ed un laboratorio Esterno (E).

Erano scopi dello studio sia l'approfondimento delle competenze nella tecnica di spettrometria gamma, sviluppate attraverso la determinazione delle concentrazioni di attività dei radionuclidi naturali presenti nei campioni di sedimento, sia la messa a punto di una procedura di analisi statistica, ottimizzata per la particolare situazione sperimentale, e finalizzata alla comparazione dei dati di misura prodotti dai due diversi laboratori.

I risultati delle misure verranno presentati fornendo le concentrazioni di attività in ciascun campione in formato tabellare; risultati dei test statistici saranno presentati in formato grafico e tabellare.

1.1 Spettrometria gamma

Gli atomi che compongono la materia sono soggetti a forze di interazione di diversa natura: la forza gravitazionale, l'interazione elettromagnetica, la forza nucleare forte e l'interazione nucleare debole. La stabilità dei nuclei, e dunque degli atomi, viene regolata dall'interazione di queste forze in base all'energia di legame¹ (BE, Binding Energy) caratteristica dei singoli nuclei. Tale energia dipende dal numero di protoni in relazione al numero di neutroni: tanto più è diverso il loro numero tanto più il nucleo risulta instabile.

I nuclei instabili presenti in natura tendono a raggiungere il più velocemente possibile uno stato di equilibrio, cioè dopo un certo tempo, caratteristico per ciascun nucleo, decadono spontaneamente; il nucleo decaduto raggiunge uno stato di minore energia, trasformandosi in un elemento chimico diverso; la differenza in energia tra stato finale e stato iniziale è pareggiata dall'emissione di radiazioni di vario tipo.

I decadimenti radioattivi sono processi statistici: non è dunque possibile stabilire l'istante in cui un nucleo decadrà mentre è possibile prevedere quanti nuclei saranno decaduti in media in un certo intervallo di tempo. Il numero di decadimenti aspettati dN in un intervallo dt è proporzionale al numero di atomi presenti, N :

1.1.a
$$dN = -\lambda N dt$$

¹ energia necessaria per scomporre il nucleo nei suoi singoli costituenti portandoli ad una distanza tale che non vi sia più interazione tra di loro.

la soluzione dell'equazione differenziale è data dalla funzione esponenziale:

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

dove

$N(t)$: numero di atomi padri presenti dopo un tempo t

$N_0(t)$: numero di atomi padri presenti al tempo $t=0$

λ : costante di decadimento (s^{-1}), caratteristica di ogni processo di decadimento.

Si definisce *attività* di una sorgente radioattiva, $A(t)$, il numero di decadimenti subiti nell'unità di tempo ovvero:

1.1.c
$$A(t) = -\frac{dN}{dt} = \lambda N(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} = A_0 e^{-\lambda t}$$

Dove A_0 è l'attività del sistema al tempo $t=0$.

L'unità di misura è il Becquerel, Bq (1 Bq = 1 decadimento/s). Accanto all'attività si definisce l'*attività specifica* espressa come l'attività per unità di massa, di volume, etc. e si misura in Bq/kg, Bq/l, etc.

Un nucleo radioattivo può anche generare una serie, o catena, di decadimenti in cui vengono generati a loro volta altri elementi radioattivi: la catena termina quando si raggiunge un isotopo stabile. Ciascuno dei possibili decadimenti è caratterizzato da una costante di decadimento $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ legata alla probabilità che questo processo avvenga nell'unità di tempo. La probabilità totale di decadimento del sistema sarà legata alla costante di decadimento $\lambda_t = \lambda_1 + \lambda_2 + \dots + \lambda_n$ pari alla somma delle diverse costanti. In un sistema chiuso è possibile risalire alla concentrazione di uno dei capostipiti padri della catena di decadimento a partire dalla concentrazione di uno degli elementi figli²: questo è vero solo se è verificata la condizione di *equilibrio secolare* all'interno della catena di decadimento. Tale condizione è verificata quando l'attività di tutti i radionuclidi facenti parte della catena sono uguali:

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

Ciò significa che il numero dei nuclei figli creati nell'unità di tempo corrisponde esattamente al numero di elementi figli che decadono nell'unità di tempo: nel caso di una serie questo comporta che i nuclidi di transizione instabili decadranno con lo stesso tasso con cui si producono ([Fig.1-1](#)).

² il capostipite padre a cui si vuole risalire deve avere una vita media molto più lunga rispetto a quella degli elementi figli (un esempio ^{238}U la cui vita media è pari a 4.446810^9 anni).

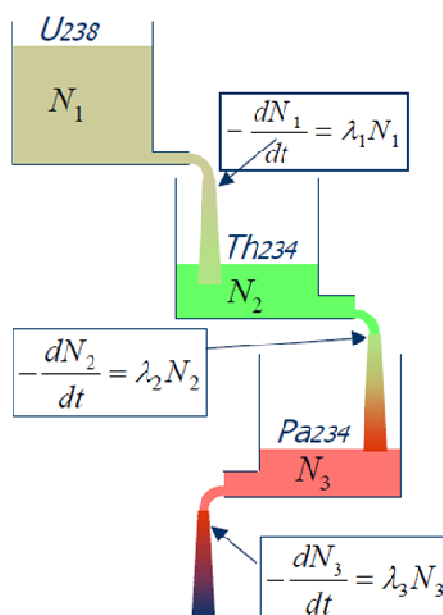


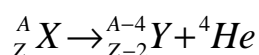
Figura 1-1. Rappresentazione grafica del concetto di equilibrio secolare. Se la catena di decadimento dell' ^{238}U è in equilibrio secolare nella sua totalità, l'uguaglianza tra il flusso entrante ed il flusso uscente è valida per ogni elemento della catena.

Alcuni radionuclidi possono decadere secondo modalità diverse e con più canali di decadimento: nonostante questo la vita media osservata rimane la stessa. Ogni ramo di decadimento è caratterizzato da una probabilità definita, detta *branching ratio* (rapporto di diramazione): essa corrisponde alla frazione di particelle che decadono secondo una modalità definita rispetto al numero totale che costituisce la sorgente radioattiva iniziale. Ad ogni transizione in ogni canale è associata un'energia caratteristica: rilevando le diverse energie di decadimento si può ricostruire lo spettro energetico complessivo. Poiché le relazioni tra nuclei figli e nuclei padri sono ben definite è possibile risalire al nucleo capostipite rivelando i nuclei figli.

Un decadimento radioattivo può avvenire con emissione di particelle come nei **decadimenti alfa** (α) e **beta** (β) spesso accoppiata all'emissione di energia sotto forma di radiazione elettromagnetica (**decadimento gamma**, γ).

Il decadimento alfa.

Un decadimento α è un processo in cui viene emessa una particella pesante, particella alfa, composta da due protoni e due neutroni, ^4He . Tale emissione è il principale metodo di decadimento per gli elementi con numero atomico $Z > 83$. Il nucleo che emette una particella alfa perde quattro unità di massa e due unità di carica:



L'emissione di una particella α può lasciare il nucleo padre direttamente allo stato fondamentale oppure portare a stati eccitati del nucleo figlio, dando origine ad un decadimento composto $\alpha\gamma$ (Fig. 1-2): ciò significa che lo stato fondamentale del nucleo figlio è raggiunto mediante vari passaggi in stati eccitati, durante i quali si verifica l'emissione di radiazione elettromagnetica di tipo γ .

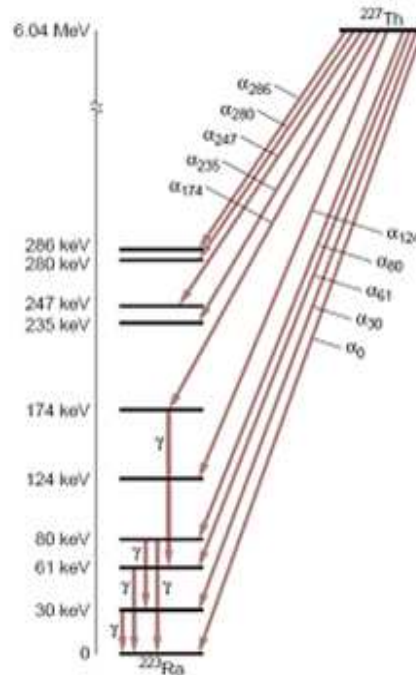


Figura 1-2. Schema di decadimento α e di decadimento composto $\alpha\gamma$ relativi all'isotopo radioattivo ^{227}Th .

Lo spettro energetico risultante del decadimento alfa è uno spettro discreto: esso infatti è composto da varie righe corrispondenti alle diverse transizioni energetiche possibili (Fig. 1-3).

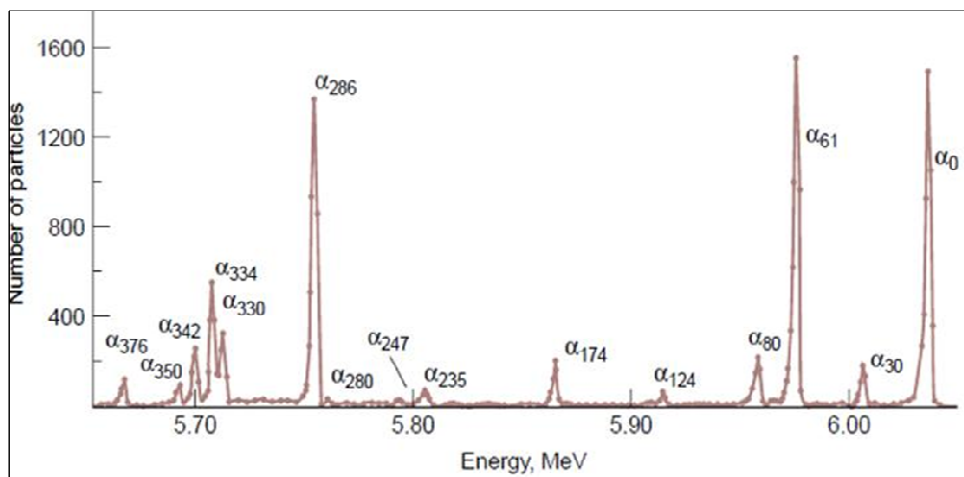
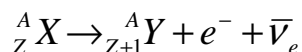


Figura 1-3. Esempio di spettro discreto alfa relativo all'isotopo ^{227}Th .

Il decadimento beta.

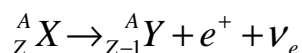
Il decadimento β prevede l'emissione di una particella carica, un elettrone o un positrone³: si ha dunque la trasformazione di neutroni in protoni (β^-) quando si hanno nuclei con eccesso di neutroni; si ha invece la trasformazione di protoni in neutroni (β^+) per nuclei con eccesso di protoni.

Per decadimenti β^- un neutrone viene trasformato in protone con l'emissione di un elettrone e di un antineutrino. La trasformazione che si osserva è del tipo:



dove $\bar{\nu}_e$ è l'antineutrino.

Il processo di decadimento β^+ prevede di contro la trasformazione di un protone in neutrone con l'emissione di un positrone e di un neutrino. La trasformazione è schematizzabile come:



dove ν_e è il neutrino.

Lo spettro di decadimento beta è uno spettro continuo (Fig.1-4): questa osservazione, accompagnata dal rispetto delle leggi di conservazione dell'energia, del momento angolare e della carica hanno suggerito l'ipotesi della presenza di una ulteriore particella di massa molto piccola e carica elettrica nulla (neutrino-antineutrino).

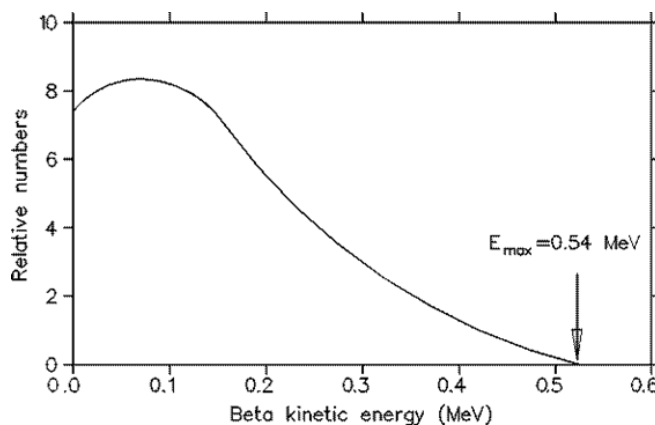


Figura 1-4. Esempio di spettro continuo β .

Generalmente una transizione β non avviene direttamente da uno stato fondamentale del nucleo padre ad uno stato fondamentale del nucleo figlio: lo stato di arrivo è spesso uno stato eccitato del nucleo figlio. In questo caso quello che avviene è un decadimento di tipo

³ Il positrone, o antielettrone, è l'equivalente di antimateria dell'elettrone.

$\beta\gamma$. La radiazione gamma viene rilasciata nel momento in cui il figlio nello stato eccitato si diseccita e raggiunge, attraverso una o più transizioni, lo stato fondamentale ([Fig. 1-5](#)).

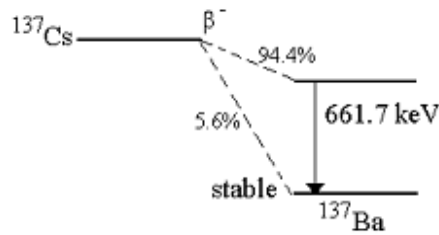
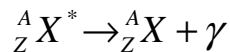


Figura 1-5. Esempio di decadimento $\beta\gamma$ relativo al ^{137}Cs : esso può avvenire attraverso un puro decadimento β^- allo stato fondamentale con una probabilità del 5.6% oppure attraverso un decadimento $\beta\gamma$ con una probabilità del 94.4%.

Emissione di radiazione gamma.

Il decadimento γ è una transizione di tipo elettromagnetico che comporta l'emissione di radiazione da parte di un nucleo che si trova in uno stato eccitato. In questo caso il nucleo non cambia né il numero di massa A né il numero di carica Z ma passa da un livello energetico ad energia maggiore ad uno di energia minore: durante questo passaggio avviene l'emissione di un fotone. Il processo può essere schematizzato come segue:



L'energia di decadimento gamma è dunque ben definita e pari alla differenza di energia tra i livelli nucleari coinvolti nella transizione. Tuttavia nei decadimenti nucleari l'intervallo tipico di emissione è $10 \leq E_\gamma \leq 3000 \text{ KeV}$. Essendo un'onda elettromagnetica essa viaggia alla velocità della luce c , possiede un'energia discreta E , una frequenza ν ed una lunghezza d'onda λ , legate dalla relazione:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

dove h è la costante di Plank, pari a $6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$.

La radiazione gamma accompagna solitamente una transizione alfa o beta, in cui il nucleo può trovarsi ancora in uno stato eccitato perché i suoi neutroni o protoni non hanno ancora raggiunto la nuova situazione di equilibrio: il nucleo si libera così dell'energia in eccesso attraverso l'emissione di radiazione elettromagnetica gamma, caratteristica per ciascun nucleo. Lo spettro energetico generato da un'emissione γ è dunque di tipo discreto ([Fig. 1-6](#)) ed è composto da tante righe quanti sono i possibili salti tra i livelli energetici.

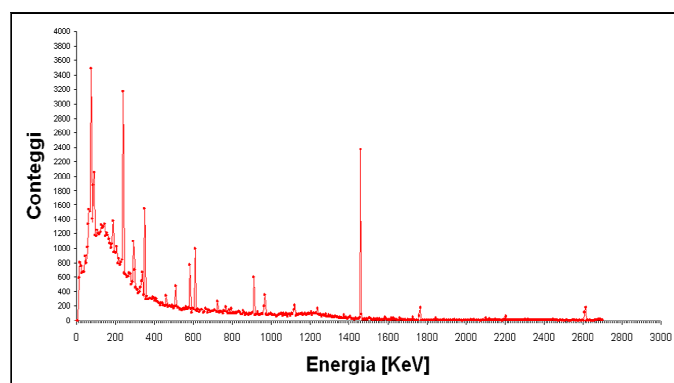


Figura 1-6. Esempio di spettro discreto γ in funzione dell'energia caratteristica di rivelazione dei diversi isotopi radioattivi.

1.1.1 Strumentazione di misura

Le misure di radioattività sono basate su conteggi di eventi. Gli spettrometri gamma si basano sulla misura dell'energia caratteristica della radiazione associata al decadimento di ciascun radionuclide.

Essi misurano il rilascio di energia della particella ionizzante all'interno del rivelatore. Il fondo scala dello strumento viene suddiviso in numero n di canali, in base al potere risolutivo dell'apparato di misura. Ad ogni data energia E_k viene quindi associato il canale k -mo ($1 \leq k \leq n$); i conteggi degli eventi $E_k = E_\gamma$, per una moltitudine di fattori casuali, si distribuiscono in maniera più o meno gaussiana, intorno al canale suddetto. La larghezza della distribuzione cresce con il crescere dell'energia; pertanto diventa importante conoscere anche la "forma" (*shape*) della tipica curva di distribuzione intorno a ciascun canale.

Ogni strumento di questo tipo deve quindi essere calibrato e tarato sperimentalmente con sorgenti note per ottenere la corrispondenza tra energia rilasciata, numero di canale, larghezza a mezza altezza della curva di distribuzione dei relativi conteggi, eventuale presenza di asimmetria rispetto al picco.

Ogni inesattezza nella calibrazione e nella taratura si riflette in un'inesattezza sistematica nei conteggi degli eventi che può eventualmente condurre alla mancata identificazione del nuclide di cui si vuole conoscere l'attività.

Uno dei controlli qualitativi effettuati sulle misure riguarda, pertanto, lo stato di aggiornamento delle calibrazioni e delle tarature e la verifica delle procedure seguite per questo scopo.

Nel caso della spettrometria gamma ad alta risoluzione, le energie e le probabilità di emissione dei fotoni associati ai decadimenti di ciascun radionuclide d'interesse sono registrate dal software d'analisi in apposite "librerie"; l'utilizzo, di tali librerie permette, quindi, d'identificare inequivocabilmente i singoli radioisotopi⁴, anche in caso di simultanea presenza nel campione di un numero relativamente alto di radionuclidi gamma-emettitori.

Nella spettrometria, dopo l'identificazione degli eventi associati a ciascun picco (cioè, a ciascun insieme di canali) si contano gli eventi stessi, per determinare l'attività del radionuclide.

Tuttavia, per determinare l'attività di un dato nuclide, sono necessarie altre informazioni:

- il numero di conteggi di fondo del rivelatore da sottrarre ai conteggi totali nelle aree relative a ciascun picco identificato;
- la curva di taratura dell'efficienza di conteggio dello strumento in funzione dell'energia della radiazione rivelata, cioè la stima della probabilità che il rivelatore intercetti e misuri una radiazione emessa in una direzione casuale all'interno dell'apparato; tale probabilità dipende dalle caratteristiche costruttive del rivelatore, dalla geometria e dalla natura del campione e varia in funzione dell'energia della radiazione stessa.

L'incertezza con cui si conoscono queste informazioni introduce incertezza sperimentale nella misura. Le inesattezze nella conoscenza di queste informazioni si traducono in inesattezze sistematiche nella misura.

Nell'ambito del lavoro di controllo effettuato dall'ISPRA sulle misure eseguite dal laboratorio Esterno si è provveduto a verificare ciascuno degli aspetti sopra elencati. In particolare si è verificato che:

- **(librerie)** entrambi i laboratori utilizzassero le medesime versioni di librerie⁵, con la cura che fossero quanto più aggiornate e autorevoli possibile;

⁴ L'identificazione è univoca a patto che non sussistano sovrapposizioni tra gli spettri di emissione dei vari radionuclidi contemporaneamente presenti nel campione analizzato.

⁵ Le librerie ISPRA sono state elaborate sulla base dei dati reperibili on line ai seguenti link: <http://laraweb.free.fr/>, <http://www.nndc.bnl.gov/chart/>

- **(fondi di conteggio strumentali)** fossero stati acquisiti di recente gli spettri con i conteggi di fondo dei rivelatori utilizzati; questo aspetto è particolarmente importante nel caso della radioattività naturale, in quanto essa è sempre presente, anche nell'atmosfera del laboratorio, e costituisce un rumore di fondo che deve, pertanto, essere conosciuto e sottratto con cura;
- **(taratura in efficienza)** fossero state predisposte in maniera omogenea tra i diversi laboratori procedure per tarature in efficienza adeguate alle matrici analizzate. Questo aspetto riveste importanza capitale. Nel caso della spettrometria gamma, ad esempio, esistono particolari problemi nelle misure di radioattività naturale, quali l'effetto di autoassorbimento⁶ per le emissioni di gamma a bassa energia (es.: ²¹⁰Pb, ²³⁴Th, ²³⁰Th) o l'effetto somma⁷, dovuto ad emissione contemporanea di più fotoni (es.: ²¹⁴Bi, ²²⁸Ac, ²⁰⁸Tl), che possono diminuire in maniera molto sensibile l'efficienza di rivelazione della radiazione emessa dal campione. La mancata correzione di questi effetti genera sistematica sottostima delle concentrazioni di attività.

Per quanto riguarda le misure di spettrometria gamma effettuate dal laboratorio ISPRA, sono stati utilizzati:

- rivelatori coassiali al Ge iperpuro ad alta risoluzione, caratterizzati dalla casa madre per uso del software di simulazione LABSOCS/Canberra atto alla determinazione della curva di taratura in efficienza;
- rivelatori di tipo:
 - P convenzionale,
 - Broad-Energy Germanio (BEGE) e con finestra sottile in carbonio (bassa spalla Compton in bassa energia).

Il laboratorio Esterno ha utilizzato:

- rivelatori coassiali al Ge iperpuro ad alta risoluzione,
- rivelatori di vario tipo:
 - P, convenzionale
 - Broad-Energy Germanio (BEGE), drogaggio di tipo N
 - γ/x - particolarmente adatto per basse energie

⁶ Il fotone di debole energia “scompare” prima di giungere al rivelatore, poiché cede tutta la sua energia (viene *auto-assorbito*) all'interno del campione.

⁷ Due fotoni distinti vengono emessi in cascata (*coincidenza*) e rivelati dallo strumento come un unico evento gamma di energia pari alla somma delle due.

- taratura in efficienza sperimentale.

I radionuclidi di interesse in questa indagine appartengono alle famiglie dell'uranio e del torio e all'isotopo radioattivo del potassio naturale (isotopo ^{40}K). Poiché tutti questi radionuclidi sono normalmente presenti nella crosta terrestre, uno dei principali problemi di misura consiste nella discriminazione tra il fondo naturale di radioattività ambientale e l'eventuale contributo aggiuntivo riconducibile alle attività antropiche.

Tale discriminazione tra i due contributi presenta difficoltà di varia natura, tra le quali, si evidenzia quella derivante dai livelli relativamente bassi di concentrazione di attività nella tipologia di campioni da noi considerati. È utile sottolineare alcuni aspetti generali che sono stati tenuti in considerazione per le nostre misure:

- Ci sono isotopi radioattivi dell'uranio, del torio e del potassio che hanno una vita media abbastanza lunga da essere presenti sul pianeta fin dai suoi primordi.
- L'uranio e il torio generano nel decadimento altri radionuclidi instabili che, a loro volta, decadono entro tempi più o meno lunghi. Si instaurano quindi delle catene di decadimento (*serie di d.*) che terminano con isotopi stabili del piombo⁸. La condizione di equilibrio secolare rende uguali tra loro le concentrazioni di attività di tutti i radionuclidi della serie.
- In un minerale di dimensioni macroscopiche, rimasto indisturbato per tempi di scala geologica, tutti gli elementi di una serie naturale presentano la medesima concentrazione di attività del capostipite primordiale (*equilibrio secolare*). In conseguenza di ciò, il numero di atomi di ciascun radionuclide per grammo di materiale risulta direttamente proporzionale alla vita media del radionuclide medesimo ([Fig. 1-1](#)).
- La determinazione delle concentrazioni di un progenitore può essere effettuata per via diretta o per via indiretta, cioè, attraverso la misura delle concentrazioni di attività di alcuni figli, sotto l'ipotesi che si trovino in equilibrio secolare con il progenitore.
- In generale, in una serie naturale di decadimenti radioattivi, l'ipotesi di equilibrio secolare tra progenitori e figli deve essere utilizzata con cautela; infatti, se il tempo di emivita di un radionuclide figlio è sufficientemente lungo, l'equilibrio secolare può essere, ad esempio, perturbato dalle diverse caratteristiche chimico-fisiche dei vari elementi della catena posti a contatto con l'ambiente in cui si trova immerso il

⁸ Vedi [Fig. 1-8](#) e [Fig. 1-9](#) delle catene di decadimento di Uranio e Torio.

campione da prelevare. Un esempio di alterazione dell'equilibrio, d'interesse per l'indagine, è rappresentato dai fosfogessi, residui dell'attacco acido delle fosforiti, nei quali il processo industriale di preparazione dell'acido fosforico liquido separa l'uranio, che rimane prevalentemente in soluzione, dallo scarto salino precipitato contenente la maggior parte del radio presente nel minerale di partenza. In tali situazioni, l'eventuale ricorso a misure indirette, condizionate dalla supposizione di equilibrio secolare tra gli elementi della serie, comporterebbe sistematica sottostima o sovrastima della concentrazione d'attività del progenitore.

1.1.2 Misure di ^{40}K

Il ^{40}K è l'isotopo radioattivo del potassio e si trova in rapporto di 0.012% rispetto al potassio presente in natura. Poiché il rapporto tra l'abbondanza di ^{40}K e l'abbondanza totale di potassio è fisso, la rivelazione delle radiazioni gamma del ^{40}K può essere utilizzata per stimare la quantità di potassio presente nel campione di interesse. Il decadimento del ^{40}K può avvenire in due modi: un canale di decadimento avente *branching ratio* di 89.28% in ^{40}Ca , il secondo ramo consiste invece nella cattura elettronica che porta alla formazione di uno stato eccitato dell' ^{40}Ar (Fig. 1-7). Quest'ultimo ha una vita media brevissima, pari a 1.12 ps, e decade nello stato fondamentale con l'emissione di un raggio gamma di 1460.859 keV. Il tempo di dimezzamento del ^{40}K è di $1.3 \cdot 10^9$ anni.

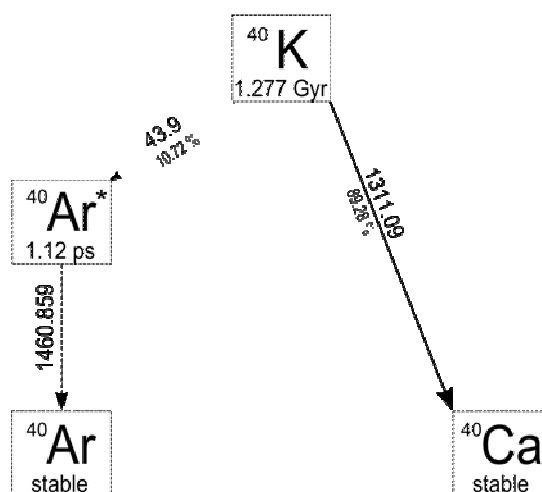


Figura 1-7. Rappresentazione schematica del decadimento del ^{40}K .

1.1.3 Le serie dell'Uranio

L'uranio è presente principalmente in natura in tre isotopi: ^{234}U , ^{235}U e ^{238}U ; nella crosta terrestre l' ^{238}U rappresenta il 99.28%. L'uranio genera due distinte catene di

decadimento: la prima catena ha come capostipite l' ^{238}U , mentre la seconda è generata dall' ^{235}U . L' ^{234}U appartiene alla catena di decadimento dell' ^{238}U .

L' ^{238}U è caratterizzato da una serie di decadimenti α e β sino ad arrivare allo stato fondamentale stabile del ^{206}Pb (Fig.1-8). Il tempo di dimezzamento dell' ^{238}U è di $4.47 \cdot 10^9$ anni. La determinazione delle concentrazioni dell'uranio con la spettrometria gamma avviene per via indiretta, cioè, attraverso la misura delle concentrazioni di attività di alcuni figli, sotto l'ipotesi che si trovino in equilibrio con il progenitore.

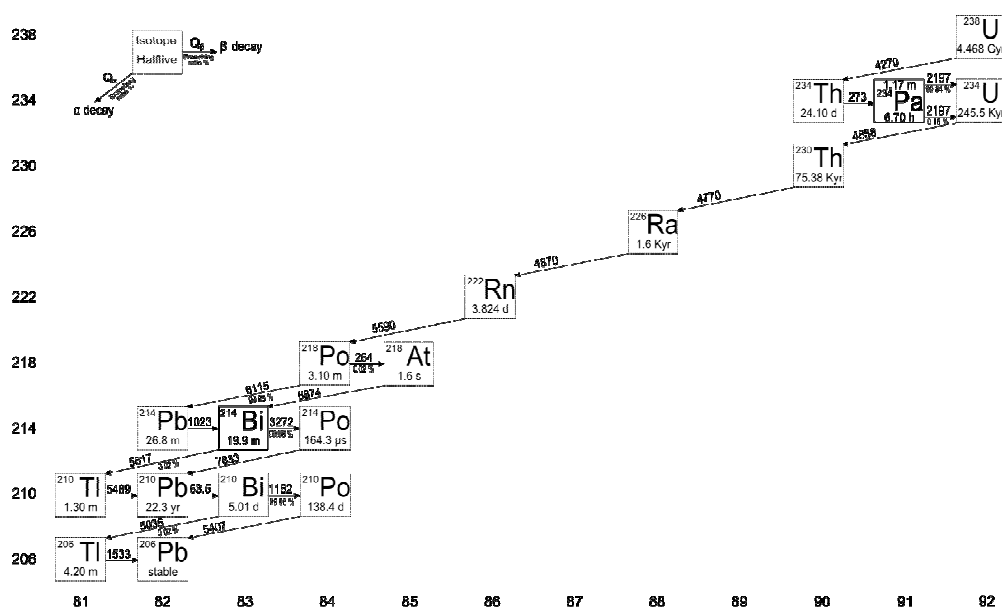


Figura 1-8. Rappresentazione schematica della catena di decadimento dell' ^{238}U .

1.1.3.1 Misure di Uranio

Nel caso dell'isotopo ^{238}U si utilizzano le righe di emissione gamma che accompagnano, con probabilità non trascurabile, il decadimento del ^{234}Th e del $^{234\text{m}}\text{Pa}$, due figli a vita relativamente breve dell' ^{238}U . Il tempo di dimezzamento del ^{234}Th è pari a 27 giorni; poiché si considera stabilito l'equilibrio dopo $8 \div 10$ tempi di dimezzamento, nel caso del ^{234}Th sarebbe, a rigore, necessario attendere poco meno di un anno per avere la certezza che il radionuclide figlio si trovi in equilibrio secolare con l' ^{238}U . Tuttavia, per i sedimenti sabbiosi profondi prelevati, solidi e insolubili, si è ritenuto lecito avallare l'ipotesi di equilibrio secolare tra i due nuclidi, anche senza tenere in considerazione il contributo favorevole del tempo trascorso tra campionamenti e misure.

Anche il ^{230}Th ($T_{1/2} \sim 75000$ a) presenta una debole riga di emissione gamma utilizzabile, in linea di principio, per determinare indirettamente la concentrazione del progenitore ^{234}U ; tuttavia la bassa probabilità di emissione del fotone gamma ($N_\gamma \sim 0.37\%$ dei decadimenti del ^{230}Th) rende critico l'utilizzo di questo metodo di misura, date le basse concentrazioni di uranio rilevate nei campioni nel corso della campagna di misure.

Nel caso dell' ^{235}U è possibile rivelare direttamente le emissioni gamma derivanti dal decadimento radioattivo di tale isotopo; tuttavia una notevole difficoltà in questo tipo di misura diretta è costituita dalla sovrapposizione tra la principale riga di emissione ^{235}U , con energia $E = 185.7$ keV, e la riga emessa nel decadimento del ^{226}Ra , a un'energia molto prossima ($E = 186.2$ keV).

Entrambi i laboratori ISPRA ed Esterno hanno effettuato misure di spettrometria gamma utilizzando rivelatori al germanio iperpuro ad alta risoluzione. Fin dalle fasi preliminari d'intercalibrazione, si è provveduto alla definizione di procedure idonee per la risoluzione del problema legato alla misura delle concentrazioni di ^{235}U e ^{226}Ra tramite questo metodo.

1.1.3.2 Misure di ^{226}Ra

Il radio è un elemento radioattivo appartenente al II gruppo della tavola periodica degli elementi; esibisce un comportamento chimico affine a quello del calcio e del bario. Tuttavia le caratteristiche di solubilità dei suoi composti sono tali da farlo precipitare più facilmente in fase solida rispetto agli altri elementi più leggeri del gruppo.

Nella produzione di acido fosforico in soluzione, ad esempio, esso precipita quasi totalmente nei fosfogessi, sotto forma di solfato.

Anche nell'estrazione di idrocarburi, esso si ritrova disciolto nelle acque di falda profonda che accompagnano il greggio in superficie; all'abbassarsi della temperatura e della pressione della miscela di liquidi, i sali di radio disciolti in soluzione precipitano aderendo alla superficie interna delle tubazioni.

Per queste ragioni, ai fini dell'indagine, il radio, e in particolare l'isotopo ^{226}Ra , riveste il ruolo di radionuclide di riferimento. Il ^{226}Ra appartiene alla catena di decadimento della serie dell' ^{238}U . Il suo tempo di dimezzamento è notevolmente lungo ($T_{1/2} \sim 1600$ a); il progenitore diretto, il ^{230}Th , è caratterizzato da un'emivita ancora più lunga ($T_{1/2} \sim 75000$ a); in un ambiente come quello marino, dove sussistono continui scambi dinamici tra i comparti (sedimenti, acqua, biota,...), non è possibile ipotizzare a

priori la sussistenza dell'equilibrio d'attività tra il ^{226}Ra e gli altri elementi della serie dell' ^{238}U , in ciascun tipo di matrice. Infatti:

- L'equilibrio con i suoi progenitori può essere alterato dai diversi coefficienti di solubilità dei composti del radio rispetto a quelli del torio e dell'uranio.
- L'equilibrio con i figli è alterato dalla mobilità del gas ^{222}Rn , che può sfuggire dalla matrice originaria.
- Verosimilmente, ci si può aspettare di trovare il radio e gli altri elementi della catena in equilibrio all'interno dei granelli di sabbia dei sedimenti (*essiccati*) del sito. Tale contributo costituisce il fondo naturale di ^{226}Ra in questo tipo di matrice.

Misure dirette

Il ^{226}Ra emette una sola riga gamma con intensità non trascurabile ($E = 186.2 \text{ keV}$; $Y \approx 3.6$ fotoni/100 decadimenti). Tale riga è sovrapposta con l'emissione gamma più intensa generata dal decadimento dell' ^{235}U ($E = 185.7 \text{ keV}$; $Y = 57.2\%$).

Se, per ipotesi, si analizzasse un minerale naturale verosimilmente si troverebbe:

- il ^{226}Ra in equilibrio secolare con l' ^{238}U
- L' ^{235}U nel rapporto naturale di abbondanza rispetto all'isotopo ^{238}U

In queste ipotesi, per l' ^{235}U varrebbe

$$A_{U^{235}}(t) = \frac{N_{U^{235}}}{\tau_{U^{235}}} = \frac{N_{U^{238}}}{\tau_{U^{238}}} \cdot 0.007 = 0.007 \frac{\tau_{U^{238}}}{\tau_{U^{235}}} A = 0.044 \times A \Leftrightarrow A_{U^{238}} = 22.5 A_{U^{235}}$$

Considerando le probabilità di emissione gamma all'energia d'interesse ($\sim 186 \text{ keV}$) per il ^{226}Ra (3.6%) e per l' ^{235}U (57.2%), si deduce che i due contributi alla riga dello spettro gamma sono confrontabili. Infatti, per il rapporto tra i numeri di fotoni emessi al secondo dai due radionuclidi vale la seguente relazione:

$$\begin{aligned} N_{Ra^{226}}^{\gamma}(186.2 \text{ KeV}) / s &= 0.036 A \\ N_{U^{235}}^{\gamma}(185.7 \text{ KeV}) / s &= 0.572 \cdot 0.044 A = 0.0254 A \\ \Rightarrow \frac{N_{U^{235}}^{\gamma}(185.7 \text{ KeV})}{N_{Ra^{226}}^{\gamma}(186.2 \text{ KeV})} &= 0.715 \end{aligned}$$

Per la precedente equazione si deduce che se sullo spettro si è osserva un picco intorno a 186 keV in cui figurano N conteggi di fotoni gamma, allora:

$$\begin{aligned} N^{\gamma}(186 \text{ KeV}) &= N_{Ra^{226}}^{\gamma}(186.2 \text{ KeV}) + N_{U^{235}}^{\gamma}(185.7 \text{ KeV}) \\ \Rightarrow N_{Ra^{226}}^{\gamma}(186.2 \text{ KeV}) &= 0.583 N^{\gamma}(186 \text{ KeV}) \\ \Rightarrow N_{U^{235}}^{\gamma}(185.7 \text{ KeV}) &= 0.417 N^{\gamma}(186 \text{ KeV}) \end{aligned}$$

Questa equazione può essere utilizzata per deconvolvere lo spettro nei casi in cui sussistano le condizioni di equilibrio secolare nella serie dell' ^{238}U e i naturali rapporti d'abbondanza tra i diversi isotopi d'uranio.

Nei casi in cui non sia lecito assumere a priori le precedenti ipotesi, la deconvoluzione dello spettro può essere realizzata a patto che si riesca a misurare indipendentemente l'attività di almeno uno dei due radionuclidi, facendo, ad esempio, uso delle righe secondarie (*meno intense*) di emissione dell' ^{235}U .

Per questa ragione il protocollo concordato tra i laboratori per le misure gamma sui campioni di sedimento, prevede di attendere un tempo di conteggio sufficientemente lungo da permettere di misurare l'attività dell' ^{235}U sulla base dell'attività di alcune sue righe secondarie di emissione gamma.

Per gli altri tipi di matrice le concentrazioni di attività di ^{235}U sono così basse da non permettere di utilizzare in pratica una tale prescrizione operativa.

Misure indirette

Una determinazione indiretta della concentrazione di attività di ^{226}Ra si ottiene tramite spettrometria gamma, misurando le concentrazioni d'attività di ^{214}Pb e ^{214}Bi , due discendenti a vita breve ($T_{1/2} \approx 20$ min), il cui decadimento è accompagnato da un'intensa emissione di radiazione gamma.

Poiché nella serie dell' ^{238}U essi discendono dal decadimento del ^{222}Rn , un gas nobile che esala facilmente dai campioni trattati, affinché le concentrazioni di ^{214}Pb e ^{214}Bi siano mantenute in equilibrio secolare con il progenitore ^{226}Ra è necessario:

- sigillare ermeticamente il contenitore del campione per impedire la dispersione in atmosfera del ^{222}Rn ;
- procedere alla misura dopo aver atteso per un tempo pari a $8 \div 10$ emivite del ^{222}Rn ($T_{1/2} \approx 3.8$ d), cioè circa un mese dopo la sigillatura.

Il vantaggio del metodo consiste nella maggiore sensibilità e nella minore incertezza sperimentale relativa; ciò è dovuto alla maggiore intensità e al numero delle righe di emissione non affette da problemi di sovrapposizione con altri radionuclidi.

Inoltre, le molteplici righe di emissione gamma del ^{214}Pb e del ^{214}Bi coprono uno spettro di energia ampio e permettono di effettuare controlli qualitativi generali su tutte le misure gamma, specialmente riguardo alla consistenza delle correzioni degli effetti di auto-assorbimento e degli effetti di somma.

Lo svantaggio principale consiste nel maggiore dispendio di tempo, dovuto alla maggiore complessità della preparazione dei campioni e all'attesa del raggiungimento dell'equilibrio secolare.

1.1.3.3 Misure di ^{210}Pb

Il ^{210}Pb è un radionuclide con un tempo di emivita superiore a 20 anni. Esso decade prevalentemente ($P > 99.999\%$) in ^{210}Bi ($T_{1/2} \approx 5 \text{ d}$) e da qui in ^{210}Po ($T_{1/2} \approx 138 \text{ d}$). Nell'ambiente naturale può trovarsi in disequilibrio rispetto agli altri elementi della serie dell' ^{238}U per varie ragioni:

- L'equilibrio con i suoi progenitori può essere alterato dai diversi coefficienti di solubilità dei composti del piombo rispetto a quelli del torio e dell'uranio e del radio.
- L'equilibrio con il radio è alterato dalla mobilità del gas ^{222}Rn , che può sfuggire dalla matrice originaria. Negli strati superficiali dei sedimenti, si può osservare un arricchimento di ^{210}Pb (e ^{210}Po) rispetto agli strati sottostanti; infatti, il radon che si disperde nell'acqua o nell'atmosfera soprastante decadendo, produce ^{210}Pb e ^{210}Po che aderiscono rapidamente al particolato sospeso e, dopo qualche tempo, riprecipitano sulla superficie dei sedimenti.
- Verosimilmente, ci si può aspettare di trovare il ^{210}Pb (e il ^{210}Po) e gli altri elementi della catena in equilibrio all'interno dei granelli di sabbia dei sedimenti (*essiccati*) del sito. Vale per questo radionuclide quanto detto a proposito del radio nel caso di dissoluzione parziale del campione di sedimento.

Il ^{210}Pb , può essere rilevato direttamente tramite spettrometria gamma. Tuttavia sussistono problemi nell'applicazione di questo metodo:

- la probabilità di emissione gamma non è molto elevata (4.25 %) e ciò pone un limite alla minima concentrazione di attività rivelabile;
- l'energia dell'unica riga emessa con intensità apprezzabile è relativamente bassa: $E = 46.5 \text{ keV}$; in tale regione i comuni rivelatori al germanio di tipo P presentano un rapporto segnale/rumore molto sfavorevole;
- anche facendo uso di rivelatori più adatti all'uso in bassa energia, bisogna porre molta cura nella correzione dell'effetto di autoassorbimento dei fotoni emessi.

Per tutte queste ragioni la messa a punto dei metodi per la rilevazione delle concentrazioni di ^{210}Pb è stata curata con particolare attenzione fin dalle fasi preliminari.

1.1.4 La serie del Torio

Il radionuclide ^{232}Th è l'unico costituente del torio naturale, caratterizzato da una vita media di $1.39 \cdot 10^{10}$ anni. Analogamente all' ^{238}U , dà origine ad una catena di decadimento che termina nell'isotopo stabile del ^{208}Pb (Fig.1-9). Nella crosta terrestre il torio è più abbondante dell'uranio ($\text{Anat} \approx 10 \text{ ppm}$) ed è possibile trovarne traccia in tutti i comparti ambientali. In presenza di ioni fosfati⁹ forma precipitati di varia composizione chimica, che risultano insolubili in acqua e in soluzioni acide.

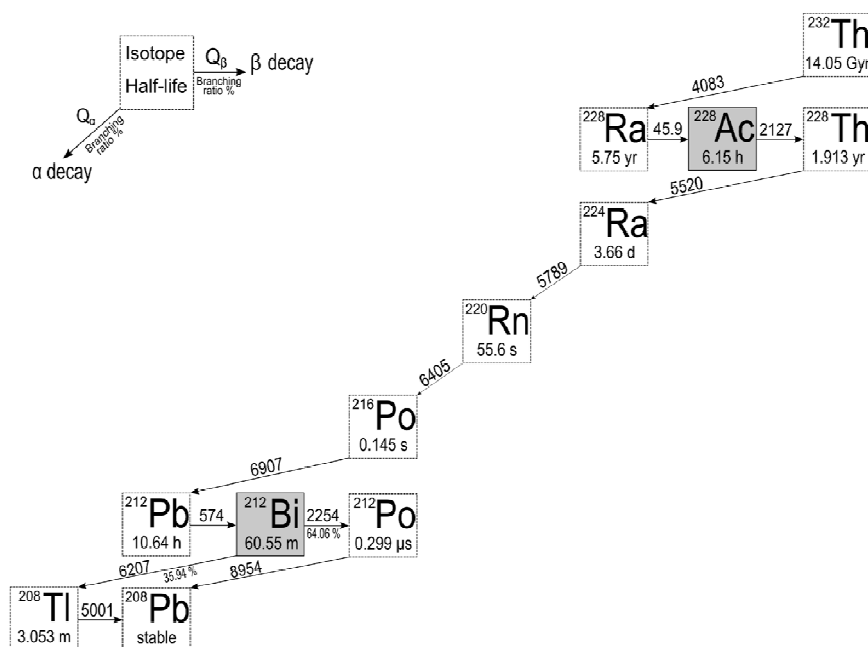


Figura 1-9. Rappresentazione schematica della catena di decadimento del ^{232}Th .

1.1.4.1 Misure di ^{232}Th

Il decadimento alfa del ^{232}Th non è accompagnato da righe di emissione gamma abbastanza intense da risultare utilizzabili in pratica. La misura di spettrometria gamma deve dunque essere indirettamente basata sulla determinazione della concentrazione di attività di un figlio (*o più figli*) gamma-emettitore, che si trovi in condizioni di equilibrio secolare con il progenitore. Neanche il discendente diretto, il ^{228}Ra esibisce righe significative nell'intervallo utilizzabile dalla strumentazione (*una sola riga, ma con energia molto bassa $E = 13.5 \text{ keV}$*).

⁹ Fonte: <http://en.wikipedia.org/wiki/Thorium>

Il tempo di emivita del ^{228}Ra è relativamente lungo ($T_{1/2} \approx 5.7$ a); pertanto, per quanto già detto a proposito delle misure indirette, si deve verificare che l'ipotesi di equilibrio secolare tra ^{232}Th e ^{228}Ra sia plausibile, in base alla natura del campione analizzato.

L' ^{228}Ac è il successivo anello della catena. Si tratta di un radionuclide gamma-emettitore a breve vita. La spettrometria gamma sull' ^{228}Ac fornisce, dunque, un'affidabile misura indiretta della concentrazione di attività di ^{228}Ra .

Il ^{228}Th è il figlio del ^{228}Ra e presenta un'emivita di durata confrontabile con quella del padre ($T_{1/2} \approx 1.9$ a).

Se si verifica che ^{228}Th e ^{228}Ra sono in equilibrio di concentrazione, ci sono buone ragioni per ritenere che nel corso di un periodo di qualche anno prima della data di misura non siano intervenuti fattori ambientali che abbiano agito dinamicamente, attraverso processi chimico-fisici (solubilità, trasporto, diffusione, etc.), sulle concentrazioni relative di torio o radio nel campione. Per tale motivo diventa molto probabile che anche il capostipite ^{232}Th si trovi in equilibrio con il radio della serie.

Per misurare indirettamente il ^{228}Th si possono utilizzare convenientemente tre discendenti a vita breve: ^{212}Pb , ^{212}Bi e ^{208}Tl , anche se non mancano, come di consueto, le complicazioni:

- essi discendono dal decadimento di un isotopo del gas nobile radon, il $^{220}\text{Rn}^{10}$. Tuttavia, a differenza del ^{222}Rn , che ha un'emivita di circa 3 giorni, il ^{220}Rn decade entro pochi minuti e, pertanto, la sua capacità di mobilità nell'ambiente è molto meno significativa, ai fini della misura;
- le righe di emissione gamma vanno scelte con la cura di evitare le sovrapposizioni con righe di energia simile, emesse da radionuclidi delle altre serie naturali, presenti nel campione;
- l'analisi dello spettro di emissione gamma, specialmente per il ^{212}Bi e il ^{208}Tl , è complicata dalla presenza di molteplici righe emesse in coincidenza (*effetto somma*).

A questo proposito, si osserva che

- il problema della fugacità del ^{220}Rn è risolto dalla procedura di sigillatura ermetica dei contenitori dei campioni;
- le sovrapposizioni indesiderate tra le righe gamma sono state eliminate attraverso la messa a punto delle librerie, concordata tra i laboratori;

¹⁰ É comunemente conosciuto anche con il nome di thoron.

- l'efficace correzione dell'effetto somma dipende dalle procedure di taratura volte a determinare la curva d'efficienza dell'apparato di misura¹¹.

Il laboratorio Esterno ha preferito non utilizzare lo spettro di emissione del ²⁰⁸Tl.

1.2 Analisi statistica applicata ai risultati

Per ottenere un'interpretazione quanto più possibile diretta dei risultati ottenuti dalle misure radiometriche svolte nei due laboratori interessati è stata svolta un'analisi statistica mirata allo scopo del lavoro.

Si è cercato di valutare sia l'entità dei singoli scarti tra coppie di misure, sia l'eventuale presenza di scarti sistematici, attribuibili all'uso di una particolare tecnica, da parte di ciascun laboratorio. In particolare, per quest'ultimo aspetto, si è cercato di evidenziare, attraverso valori medi opportunamente definiti su insiemi di misure omogenee, l'eventuale tendenza sistematica alla sovrastima (*o sottostima*), per ciascun tipo di misure eseguite da un laboratorio, su un dato sottoinsieme di campioni, rispetto alle misure eseguite dall'altro, sul medesimo set di campioni.

Il metodo di analisi statistica utilizzato ha il vantaggio di essere consistente nonostante il ridotto numero di dati a disposizione (una misura per ciascun campione): sono state definite due variabili adimensionali, comode nell'uso e relativamente semplici da interpretare.

La prima di queste variabili è definita dalla seguente relazione, nella quale l'indice "E" sta per laboratorio "Esterno", mentre "I" significa "ISPRA":

$$1.2.a \quad X_{EI}(N_i) = \frac{X_E(N_i) - X_I(N_i)}{\sqrt{u_E^2(N_i) + u_I^2(N_i)}}$$

$X_E(N_i)$: concentrazione del nuclide *i*-mo misurata dal laboratorio Esterno

$u_E(N_i)$: incertezza di misura del nuclide *i*-mo (lab. Esterno)

$X_I(N_i)$: concentrazione del nuclide *i*-mo misurata dal laboratorio ISPRA

$u_I(N_i)$: incertezza di misura del nuclide *i*-mo (lab. ISPRA)

¹¹ Vedi [sezione 2.1](#)

La variabile casuale $X_{EI}(N_i)$ misura lo scarto puntuale risultante dal confronto tra due misure eseguite, sul medesimo campione, dai due laboratori diversi; in caso di assenza di effetti sistematici di sovrastima/sottostima relativa tra le coppie di misure, i valori attesi di $X_{EI}(N_i)$ e del suo scarto quadratico medio sarebbero i seguenti:

$$E\{X_{EI}(N_i)\} = \tilde{X}_{EI}(N_i) = 0$$

1.2.b

$$E\{s^2(X_{EI}(N_i) - \tilde{X}_{EI}(N_i))\} = \sigma_{EI}^2(N_i) = 1$$

La prima delle precedenti formule equivale all'ipotesi per cui se i due diversi laboratori eseguissero un elevato numero di prove ripetute sul medesimo campione, i risultati medi dei due insiemi di misure coinciderebbero, fornendo il medesimo valore di concentrazione di attività (per ciascun nuclide), cioè la migliore stima del cosiddetto “valore vero”.

La coincidenza tra i valori medi

$$\langle X_E \rangle = \langle X_I \rangle \Leftrightarrow \langle X_{EI} \rangle = 0$$

equivale all'assenza di effetti sistematici di sovrastima (o sottostima) relativa nel confronto tra i due laboratori.

Dalla seconda formula, nell'ipotesi di distribuzione normale standardizzata per la variabile casuale $X_{EI}(N_i)$, discende che, se vale la condizione:

$$-2 \leq X_{EI}(N_i) \leq +2 \Leftrightarrow -2 \cdot \sigma_{EI}(N_i) \leq X_{EI}(N_i) \leq +2 \cdot \sigma_{EI}(N_i)$$

i risultati delle misure eseguite indipendentemente dai due laboratori sono tra loro compatibili, con un livello di confidenza del 95%.

A rigore, per avere una buona stima dei parametri della distribuzione sperimentale della variabile $X_{EI}(N_i)$, si dovrebbero eseguire n ripetizioni della stessa prova.

Tuttavia è possibile ottenere una stima quantitativa della distribuzione di $X_{EI}(N_i)$ riportando su grafico gli n valori delle $X_{EI}^k(N_i)$, ($k=1, \dots, n$), relativi a un set di n misure dello i -mo radionuclide N_i , eseguite su differenti campioni; la fondatezza di tale affermazione è basata sul fatto che per ognuna delle n variabili indipendenti $X_{EI}^k(N_i)$ vale:

$$E\{X_{EI}^k(N_i)\} = \tilde{X}_{EI}^k(N_i) = 0$$

1.2.c

$$E\{s^2(X_{EI}^k(N_i) - \tilde{X}_{EI}^k(N_i))\} = \sigma_{EI}^{k^2}(N_i) = 1$$

$$k = 1, \dots, n$$

Attraverso questo metodo si riesce a verificare visivamente l'entità degli scostamenti tra i risultati ottenuti dai laboratori nel corso di prove distinte.

In caso di valori della variabile che presentino scostamenti consistenti ($>3\sigma$) si effettuano controlli *ad hoc* andando a verificare i dati originari per cercare di stabilire la ragione di tale eccessivo scostamento. Bisogna verificare, ad esempio, se il dato, inaccettabile rispetto al confronto esterno, esibisca anche problemi di consistenza (*interna*) rispetto alle misure sugli altri radionuclidi della serie di decadimento che il laboratorio ha eseguito sul medesimo campione.

Si sono presentati casi in cui è stata confermata un'indubbia consistenza interna pur presentando una chiara divergenza esterna: una causa a tale fenomeno può essere attribuita, nel nostro caso, ad una scarsa omogeneizzazione del campione dovuta alla presenza di sottili stratificazioni intercalate nel sedimento raccolto che presentano differente morfologia e concentrazione di radioattività rispetto al circostante sedimento sabbioso. In questi casi i laboratori si trovano a determinare le concentrazioni di due campioni con caratteristiche diverse: in genere, questi casi particolari vengono esclusi dal set dei dati valutati attraverso la normale procedura di confronto.

Basi teoriche.

Supponiamo che il laboratorio E misuri (in media) il “valore vero” \hat{X} , mentre il laboratorio I tenda a sovrastimare sistematicamente ($\varepsilon\%$) rispetto al valore vero \hat{X} :

$$\begin{aligned} E\{X_E\} &= \hat{X} \\ E\{X_I\} &= (1 + \varepsilon)\hat{X} \end{aligned}$$

Ne deriva che

$$\begin{aligned} \sigma_E^2 &= E\{(X_E - \hat{X})^2\} \\ \sigma_I^2 &= E\{(X_I - (1 + \varepsilon)\hat{X})^2\} \end{aligned}$$

Dal confronto tra i laboratori E ed I:

$$1.2.d \quad E\{X_{EI}\} = E\left\{\frac{X_E - X_I}{\sqrt{u_E^2 + u_I^2}}\right\} = \frac{-\varepsilon\hat{X}}{\sqrt{u_E^2 + u_I^2}} = \tilde{X}_{EI}$$

La formula precedente può essere riscritta utilizzando alcune semplici trasformazioni:

$$1.2.e \quad E\{X_{EI}\} = \frac{-\varepsilon\hat{X}}{\sqrt{u_E^2 + u_I^2}} = \frac{-\varepsilon\hat{X}}{\sqrt{u_{EI}^2}} = \frac{-\varepsilon\hat{X}}{u} = -\frac{\varepsilon}{\frac{\partial \hat{X}}{\hat{X}}} = \tilde{X}_{EI}$$

Si deve supporre che, adottando la medesima procedura per un insieme di misure eseguite sullo stesso campione, l'incertezza relativa $\frac{\delta\hat{X}}{\hat{X}}$ rimanga costante¹²; da questa considerazione consegue che:

$$1.2.f \quad E\{X_{EI}\} = \tilde{X}_{EI} = -k\varepsilon$$

Ciò significa che \tilde{X}_{EI} è direttamente proporzionale

- a una costante k , che è determinata dai valori d'incertezza relativa caratteristici delle tecniche di misura utilizzate dai due laboratori E ed I;
- alla sovrastima sistematica ε da cui sono affette le misure di I.

Risulta intuitivo attendersi che lo scostamento medio dallo zero del valore di \tilde{X}_{EI} sia riconducibile all'effetto sistematico di sovrastima da parte di I.

Si deve osservare inoltre che una sistematica sottostima delle reali incertezze di misura contribuisce ad amplificare l'effetto di scostamento, così come un'eccessiva sovrastima delle incertezze relative tenderebbe a nascondere la presenza di effetti sistematici.

Nell'analisi dei dati, bisogna dunque cercare di distinguere i due contributi e valutarli separatamente.

Per quanto riguarda la varianza della distribuzione di X_{EI} vale la seguente:

$$1.2.g \quad \begin{aligned} \sigma_{EI}^2 &= E\{X_{EI}^2 - E^2\{X_{EI}\}\} = E\left\{\left(\frac{X_E - X_I}{\sqrt{u_E^2 + u_I^2}}\right)^2 - \tilde{X}^2\right\} = \\ &= \frac{1}{u_E^2 + u_I^2} \left(E\{X_E^2 - \hat{X}^2\} + E\{X_I^2 - (1 + \varepsilon)^2 \hat{X}^2\} \right) = \frac{\sigma_E^2 + \sigma_I^2}{u_E^2 + u_I^2} \end{aligned}$$

$$\sigma_{EI}^2 = \frac{\sigma_E^2 + \sigma_I^2}{u_E^2 + u_I^2} \Rightarrow se: \sigma_{EI}^2 > 1 \Rightarrow \sigma_E^2 + \sigma_I^2 > u_E^2 + u_I^2$$

In altre parole, se i laboratori sottostimano le incertezze sperimentali $u_E^2 + u_I^2$ associate alle misure ne consegue che $\Rightarrow \sigma_{EI}^2 > 1$. I valori della variabile casuale X_{EI} , relativi a un set di misure ripetute sul medesimo campione, risulteranno maggiormente dispersi rispetto a quanto previsto, cioè rispetto a quanto ci si può attendere in base alla stima (*inesatta*) delle incertezze sperimentali.

¹² In realtà si può supporre che, a parità di procedura d'analisi, l'incertezza relativa non vari sensibilmente neanche al variare del *valore vero* \hat{X} , cioè per determinazioni relative a differenti campioni.

É interessante notare che l'effetto di maggiore dispersione dei dati sperimentali, rispetto a quanto previsto dai laboratori, non dipende dalla presenza di una sistematica sovrastima, poiché la varianza reale dei dati prodotti da I misura lo scarto quadratico medio dal valore medio sperimentale effettivamente ottenuto dal laboratorio I (cioè da un "inesatto" valore vero: $\hat{X}_I = (1 + \varepsilon)\hat{X}$):

$$\sigma_I^2 = E\{X_I^2 - (1 + \varepsilon)^2 \hat{X}^2\}$$

Pertanto una stima sperimentale della σ_{EI} consentirebbe di valutare separatamente la correttezza dei valori assunti dai laboratori per le incertezze sperimentali che compaiono nella 1.2.e).

Tuttavia nel confronto tra dati dei due laboratori si dispone soltanto di singole coppie di dati per ciascun campione, e non è possibile elaborare medie su ripetizioni di misure.

In considerazione di questa situazione operativa si deve fare ricorso ad ulteriori strumenti di analisi.

Per evidenziare gli effetti di eventuali sovrastime (*sottostime*) sistematiche si definisce, quindi, una seconda variabile casuale che si basa sul valor medio sperimentale di $X_{EI}(N_i)$, secondo la seguente definizione:

$$1.2.h \quad \bar{X}_{EI}(N_i) = \sum_{k=1}^n \left(\frac{X_{EI}^k(N_i)}{n} \right) = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n \left(\frac{X_E(N_i) - X_I(N_i)}{\sqrt{u_E^2(N_i) + u_I^2(N_i)}} \right)_k$$

Essa rappresenta la media aritmetica degli n valori delle $X_{EI}^k(N_i)$, cioè dei confronti tra n coppie di misure relative al medesimo radionuclide N_i , eseguite su n campioni diversi.

Nel caso ideale, cioè nel caso in cui gli scarti tra le due misure dei laboratori messi a confronto fossero simmetricamente distribuiti intorno al valore medio nullo, anche questa variabile, come ciascuna delle $X_{EI}^k(N_i)$, avrebbe valore medio atteso pari a 0:

$$E\{\bar{X}_{EI}(N_i)\} = \sum_{k=1}^n \left(\frac{E\{X_{EI}^k(N_i)\}}{n} \right) = \sum_{k=1}^n 0 = 0$$

In generale, viceversa, risulterà sperimentalmente che:

$$\bar{X}_{EI}(N_i) = \sum_{k=1}^n \left(\frac{X_{EI}^k(N_i)}{n} \right) \neq 0$$

É allora necessario valutare quanto sia significativo tale scostamento sperimentale dallo zero.

Per il valore atteso della variabile vale la seguente relazione:

$$1.2.i \quad E\{\bar{X}_{EI}\} = E\left\{\sum_{i=1}^n \left(\frac{X_{EI}^i}{n}\right)\right\} = -\varepsilon \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n k_i = -\bar{k}\varepsilon$$

Questa relazione è notevole, poiché \bar{k} è un valore calcolabile dai dati sperimentali; pertanto una stima del valore atteso della variabile \bar{X}_{EI} consentirebbe di misurare indirettamente il valore della sistematica sovrastima ε effettuata da I. Tuttavia, poiché si dispone di un solo valore di \bar{X}_{EI} , per ogni set di misure di confronto, si deve valutare se lo scostamento misurato attraverso l'unico valore disponibile è significativo oppure se rientra nell'ambito di normali fluttuazioni statistiche.

A questo scopo si può ricorrere a considerazioni più stringenti basate sulla varianza della distribuzione di \bar{X}_{EI} .

$$1.2.l \quad \sigma_{\bar{X}}^2 = E\left\{\left(\bar{X}_{EI} - E\{\bar{X}_{EI}\}\right)^2\right\} = \frac{1}{n} E\left\{\frac{\sum_{i=1}^n \left(X_{EI}^i - (k_i\varepsilon)^2\right)}{n}\right\} =$$

$$= \frac{1}{n} \frac{\sum_{i=1}^n E\left\{X_{EI}^i - (k_i\varepsilon)^2\right\}}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{(\sigma_{EI}^i)^2}{n} = \frac{1}{n} \bar{\sigma}_{EI}^2$$

La grandezza $\sigma_{\bar{X}}^2$ può essere stimata sperimentalmente, anche se non in maniera molto accurata, attraverso la seguente relazione:

$$1.2.m \quad \sigma_{\bar{X}}^2 \approx \frac{1}{(n-1)} s_{EI}^2 = \frac{1}{(n-1)} \sum_{k=1}^n \frac{X_{EI}^2 - \bar{X}_{EI}^2}{n-1} = \frac{1}{(n-1)} s_{EI}^2$$

In pratica quest'ultima relazione si può utilizzare per eseguire un test sui dati:

$$1.2.n \quad \bar{X}_{EI} - 2 \frac{s_{EI}}{\sqrt{n-1}} \leq 0 \leq \bar{X}_{EI} + 2 \frac{s_{EI}}{\sqrt{n-1}}$$

Se entrambe le disuguaglianze sono verificate, si può affermare che i risultati sono compatibili entro un livello di confidenza prossimo al 95%.

Qualora tale condizione non sia verificata dai dati, se ne deduce che, con grande probabilità, esiste un problema di sistematica sovrastima/sottostima del valore vero di misura da parte di almeno uno dei due laboratori: in altre parole se lo scostamento relativo è apprezzabile sperimentalmente, la sua origine è, verosimilmente, di natura sistematica e non può essere attribuito a fluttuazioni casuali.

Si può quindi valutare la direzione e l'entità dello scostamento sistematico ($\pm \varepsilon$) a partire dall'[equazione 1.2.i](#), in cui si sostituiscono i valori sperimentali ricavati ai valori teorici attesi:

$$1.2.o \quad E\{\bar{X}_{EI}\} \cong \bar{X}_{EI} \cong -\varepsilon \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n k_i = -\bar{k} \varepsilon \Rightarrow \varepsilon \cong -\frac{\bar{X}_{EI}}{\bar{k}}$$

Informazioni utili si possono ricavare anche utilizzando il test statistico del χ^2 .

Data la variabile X_{EI} , per quanto detto sopra, si può verificare l'ipotesi che essa si distribuisca effettivamente come una funzione gaussiana standard, caratterizzata dai seguenti parametri:

$$\begin{aligned} E\{X_{EI}\} &= 0 = m \\ E\{X_{EI}^2\} &= 1 = \sigma^2 \end{aligned}$$

Se così fosse, la variabile casuale x , così definita

$$x = \sum_{k=1}^n (X_{EI}^2)_k$$

Seguirebbe, per definizione, la distribuzione χ^2 , con parametri:

$$\begin{aligned} \text{numero di gradi di libertà} &= n \\ E\{x\} &= n \\ E\{(x-n)^2\} &= 2n \end{aligned}$$

Servendosi della [Tabella 1-1](#)¹³, è possibile valutare se, entro uno stabilito livello di confidenza, i valori di X_{EI} sperimentali siano compatibili con l'[ipotesi 1.2.o](#).

In caso d'incompatibilità (es.: $x \approx 3n$) si deduce che, allo stabilito livello di confidenza, le incertezze sperimentali (*comprese le incertezze derivanti dalla probabilità di effettuare una sistematica sovrastima/sottostima di misura*) sono state sottostimate da parte dei laboratori.

Per scorporare il contributo dello scostamento sistematico e concentrare l'analisi sulla verifica della corretta valutazione delle incertezze sperimentali di altra natura, si definisce la variabile y :

$$y = \sum_{k=1}^n (X_{EI}^k - \bar{X}_{EI}^k)^2$$

¹³Fonte: http://it.wikipedia.org/wiki/Variabile_casuale_Chi_Quadrato#Tabella_dei_valori_critici

Si esegue sulla nuova variabile un analogo del test dell'[ipotesi 1.2.o](#); tuttavia, in questo caso, un grado di libertà è stato utilizzato per calcolare il valore medio; pertanto la distribuzione di χ^2 da utilizzare per il test è caratterizzata dai seguenti parametri:

$$\text{numero di gradi di libertà} = n - 1$$

$$E\{y\} = n - 1$$

$$E\{(y - n + 1)^2\} = 2(n - 1)$$

Se il valore di y così ottenuto è ancora troppo grande, significa che le incertezze sperimentali sono state sottostimate dai laboratori

$$(u_k = \left(\sqrt{u_E^2 + u_I^2}\right)_k < \sigma_{EI}^k).$$

Viceversa, nel caso in cui y risultasse minore del valore statisticamente accettabile si concluderebbe che le incertezze u sono state eccessivamente sovrastimate.

Tabella 1-1. Valori di riferimento per il test del chi-quadro: in verde sono evidenziati i livelli di confidenza accettati dalla procedura definita (5-95%); in colonna sono indicati i gradi di libertà.

| k \ a | 0.001 | 0.002 | 0.005 | 0.01 | 0.02 | 0.05 | 0.1 | 0.2 | 0.5 | 0.75 | 0.8 | 0.9 | 0.95 | 0.98 | 0.99 | 0.995 | 0.998 |
|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|------------|-------------|------------|------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.001 | 0.004 | 0.016 | 0.064 | 0.455 | 1.323 | 1.642 | 2.706 | 3.841 | 5.412 | 6.635 | 7.879 | 9.55 |
| 2 | 0.002 | 0.004 | 0.01 | 0.02 | 0.04 | 0.103 | 0.211 | 0.446 | 1.386 | 2.773 | 3.219 | 4.605 | 5.991 | 7.824 | 9.21 | 10.597 | 12.429 |
| 3 | 0.024 | 0.039 | 0.072 | 0.115 | 0.185 | 0.352 | 0.584 | 1.005 | 2.366 | 4.108 | 4.642 | 6.251 | 7.815 | 9.837 | 11.345 | 12.838 | 14.796 |
| 4 | 0.091 | 0.129 | 0.207 | 0.297 | 0.429 | 0.711 | 1.064 | 1.649 | 3.357 | 5.385 | 5.989 | 7.779 | 9.488 | 11.668 | 13.277 | 14.86 | 16.924 |
| 5 | 0.21 | 0.28 | 0.412 | 0.554 | 0.752 | 1.145 | 1.61 | 2.343 | 4.351 | 6.626 | 7.289 | 9.236 | 11.07 | 13.388 | 15.086 | 16.75 | 18.907 |
| 6 | 0.381 | 0.486 | 0.676 | 0.872 | 1.134 | 1.635 | 2.204 | 3.07 | 5.348 | 7.841 | 8.558 | 10.645 | 12.592 | 15.033 | 16.812 | 18.548 | 20.791 |
| 7 | 0.598 | 0.741 | 0.989 | 1.239 | 1.564 | 2.167 | 2.833 | 3.822 | 6.346 | 9.037 | 9.803 | 12.017 | 14.067 | 16.622 | 18.475 | 20.278 | 22.601 |
| 8 | 0.857 | 1.038 | 1.344 | 1.646 | 2.032 | 2.733 | 3.49 | 4.594 | 7.344 | 10.219 | 11.03 | 13.362 | 15.507 | 18.168 | 20.09 | 21.955 | 24.352 |
| 9 | 1.152 | 1.37 | 1.735 | 2.088 | 2.532 | 3.325 | 4.168 | 5.38 | 8.343 | 11.389 | 12.242 | 14.684 | 16.919 | 19.679 | 21.666 | 23.589 | 26.056 |
| 10 | 1.479 | 1.734 | 2.156 | 2.558 | 3.059 | 3.94 | 4.865 | 6.179 | 9.342 | 12.549 | 13.442 | 15.987 | 18.307 | 21.161 | 23.209 | 25.188 | 27.722 |
| 11 | 1.834 | 2.126 | 2.603 | 3.053 | 3.609 | 4.575 | 5.578 | 6.989 | 10.341 | 13.701 | 14.631 | 17.275 | 19.675 | 22.618 | 24.725 | 26.757 | 29.354 |
| 12 | 2.214 | 2.543 | 3.074 | 3.571 | 4.178 | 5.226 | 6.304 | 7.807 | 11.34 | 14.845 | 15.812 | 18.549 | 21.026 | 24.054 | 26.217 | 28.3 | 30.957 |
| 13 | 2.617 | 2.982 | 3.565 | 4.107 | 4.765 | 5.892 | 7.042 | 8.634 | 12.34 | 15.984 | 16.985 | 19.812 | 22.362 | 25.472 | 27.688 | 29.819 | 32.535 |
| 14 | 3.041 | 3.44 | 4.075 | 4.66 | 5.368 | 6.571 | 7.79 | 9.467 | 13.339 | 17.117 | 18.151 | 21.064 | 23.685 | 26.873 | 29.141 | 31.319 | 34.091 |
| 15 | 3.483 | 3.916 | 4.601 | 5.229 | 5.985 | 7.261 | 8.547 | 10.307 | 14.339 | 18.245 | 19.311 | 22.307 | 24.996 | 28.259 | 30.578 | 32.801 | 35.628 |
| 16 | 3.942 | 4.408 | 5.142 | 5.812 | 6.614 | 7.962 | 9.312 | 11.152 | 15.338 | 19.369 | 20.465 | 23.542 | 26.296 | 29.633 | 32 | 34.267 | 37.146 |
| 17 | 4.416 | 4.915 | 5.697 | 6.408 | 7.255 | 8.672 | 10.085 | 12.002 | 16.338 | 20.489 | 21.615 | 24.769 | 27.587 | 30.995 | 33.409 | 35.718 | 38.648 |
| 18 | 4.905 | 5.436 | 6.265 | 7.015 | 7.906 | 9.39 | 10.865 | 12.857 | 17.338 | 21.605 | 22.76 | 25.989 | 28.869 | 32.346 | 34.805 | 37.156 | 40.136 |
| 19 | 5.407 | 5.969 | 6.844 | 7.633 | 8.567 | 10.117 | 11.651 | 13.716 | 18.338 | 22.718 | 23.9 | 27.204 | 30.144 | 33.687 | 36.191 | 38.582 | 41.61 |
| 20 | 5.921 | 6.514 | 7.434 | 8.26 | 9.237 | 10.851 | 12.443 | 14.578 | 19.337 | 23.828 | 25.038 | 28.412 | 31.41 | 35.02 | 37.566 | 39.997 | 43.072 |
| 21 | 6.447 | 7.07 | 8.034 | 8.897 | 9.915 | 11.591 | 13.24 | 15.445 | 20.337 | 24.935 | 26.171 | 29.615 | 32.671 | 36.343 | 38.932 | 41.401 | 44.522 |
| 22 | 6.983 | 7.636 | 8.643 | 9.542 | 10.6 | 12.338 | 14.041 | 16.314 | 21.337 | 26.039 | 27.301 | 30.813 | 33.924 | 37.659 | 40.289 | 42.796 | 45.962 |
| 23 | 7.529 | 8.212 | 9.26 | 10.196 | 11.293 | 13.091 | 14.848 | 17.187 | 22.337 | 27.141 | 28.429 | 32.007 | 35.172 | 38.968 | 41.638 | 44.181 | 47.391 |
| 24 | 8.085 | 8.796 | 9.886 | 10.856 | 11.992 | 13.848 | 15.659 | 18.062 | 23.337 | 28.241 | 29.553 | 33.196 | 36.415 | 40.27 | 42.98 | 45.559 | 48.812 |
| 25 | 8.649 | 9.389 | 10.52 | 11.524 | 12.697 | 14.611 | 16.473 | 18.94 | 24.337 | 29.339 | 30.675 | 34.382 | 37.652 | 41.566 | 44.314 | 46.928 | 50.223 |
| 26 | 9.222 | 9.989 | 11.16 | 12.198 | 13.409 | 15.379 | 17.292 | 19.82 | 25.336 | 30.435 | 31.795 | 35.563 | 38.885 | 42.856 | 45.642 | 48.29 | 51.627 |
| 27 | 9.803 | 10.597 | 11.808 | 12.879 | 14.125 | 16.151 | 18.114 | 20.703 | 26.336 | 31.528 | 32.912 | 36.741 | 40.113 | 44.14 | 46.963 | 49.645 | 53.023 |
| 28 | 10.391 | 11.212 | 12.461 | 13.565 | 14.847 | 16.928 | 18.939 | 21.588 | 27.336 | 32.62 | 34.027 | 37.916 | 41.337 | 45.419 | 48.278 | 50.993 | 54.411 |
| 29 | 10.986 | 11.833 | 13.121 | 14.256 | 15.574 | 17.708 | 19.768 | 22.475 | 28.336 | 33.711 | 35.139 | 39.087 | 42.557 | 46.693 | 49.588 | 52.336 | 55.792 |
| 30 | 11.588 | 12.461 | 13.787 | 14.953 | 16.306 | 18.493 | 20.599 | 23.364 | 29.336 | 34.8 | 36.25 | 40.256 | 43.773 | 47.962 | 50.892 | 53.672 | 57.167 |
| 35 | 14.688 | 15.686 | 17.192 | 18.509 | 20.027 | 22.465 | 24.797 | 27.836 | 34.336 | 40.223 | 41.778 | 46.059 | 49.802 | 54.244 | 57.342 | 60.275 | 63.955 |
| 40 | 17.916 | 19.032 | 20.707 | 22.164 | 23.838 | 26.509 | 29.051 | 32.345 | 39.335 | 45.616 | 47.269 | 51.805 | 55.758 | 60.436 | 63.691 | 66.766 | 70.618 |
| 45 | 21.251 | 22.477 | 24.311 | 25.901 | 27.72 | 30.612 | 33.35 | 36.884 | 44.335 | 50.985 | 52.729 | 57.505 | 61.656 | 66.555 | 69.957 | 73.166 | 77.179 |
| 50 | 24.674 | 26.006 | 27.991 | 29.707 | 31.664 | 34.764 | 37.689 | 41.449 | 49.335 | 56.334 | 58.164 | 63.167 | 67.505 | 72.613 | 76.154 | 79.49 | 83.657 |

Per illustrare lo schema logico della procedura di comparazione si è fatto ricorso al digramma di flusso, riportato in [Figura 1-10](#): esso descrive la procedura logica utilizzata per stabilire se i dati messi a confronto sono compatibili entro i limiti preventivamente stabiliti.

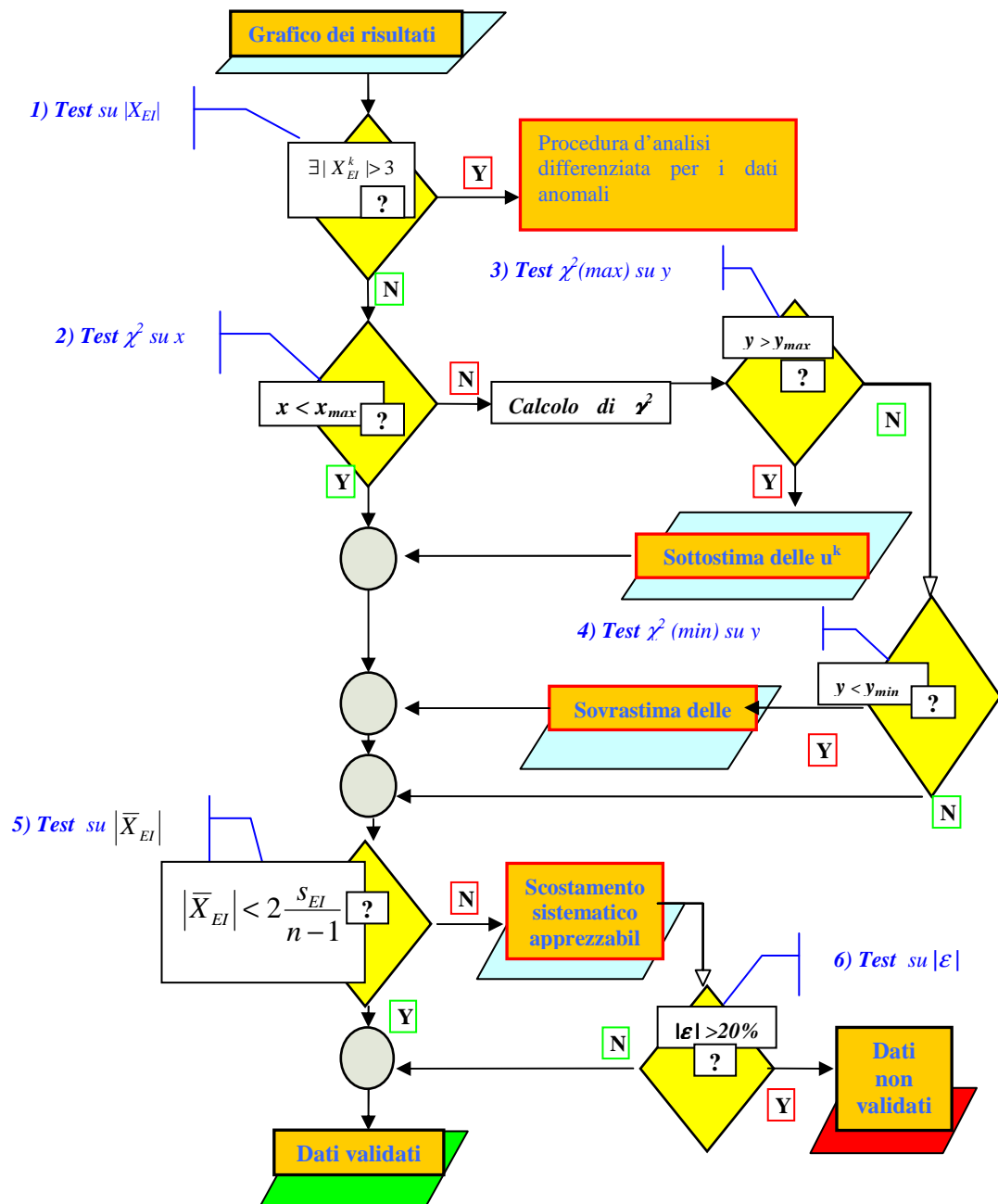


Figura 1-10. Diagramma di flusso relativo alla procedura di analisi definita, costituita da una successione di 6 test.

I dati di misura vengono sottoposti a una successione di 6 test:

- 1) Test su $|X_{EI}|$:= Per quanto detto precedentemente, se $X_{EI} > 3$ (oppure $X_{EI} < -3$) la coppia di dati messi a confronto presenta uno scarto eccessivo. I risultati sono dunque analizzati con una procedura differenziata. In alcuni casi si è deciso di scartare dal confronto misure su campioni possibilmente affetti da problemi di cattiva omogeneizzazione, oppure singole misure, accidentalmente mal riuscite.
- 2) Test χ^2 su x := La variabile $x = \sum_{k=1}^n (X_{EI}^k)^2$ viene sottoposta a test χ^2 per valutare l'ipotesi che X_{EI} si distribuisca normalmente ($m=0, \sigma=1$). Se l'esito del test è negativo, si esegue il test successivo. Tra parentesi si riporta l'intervallo di probabilità in cui ricade il valore di x .
- 3) Test χ^2 su y := La variabile $y = \sum_{k=1}^n (X_{EI}^k - \bar{X}_{EI}^k)^2$ viene sottoposta al test $y < \chi_{\max}^2$ per valutare se, una volta sottratto l'effetto di un eventuale scostamento sistematico ($\bar{X}_{EI}^k \neq 0$), la dispersione dei dati torni ad essere accettabile, entro un livello di confidenza del 95%, ossia, se le incertezze sperimentali, che determinano la dispersione per motivi casuali, non siano state sottostimate. Tra parentesi si riporta l'intervallo di probabilità in cui ricade il valore di y .
- 4) Test χ^2 su y := La variabile y viene sottoposta al test $y < \chi_{\min}^2$ per valutare se le incertezze sperimentali non siano state sovrastimate.
- 5) Test $|\bar{X}_{EI}| < 2s$; $\left(s \equiv \frac{s_{EI}}{\sqrt{n-1}} \right)$:= In caso di esito negativo si ritiene significativo l'effetto di scostamento sistematico del valore medio dallo 0; lo scostamento percentuale ε viene calcolato.
- 6) Test $\varepsilon < 20\%$:= Se $\varepsilon < 20\%$ i dati sono giudicati compatibili; in caso contrario vengono giudicati non compatibili, entro i limiti di accuratezza prefissati.

Nelle schede di confronto gli esiti della procedura vengono riportati in formato tabellare di questo tipo:

| Test | ? | R | Val. Rif. | Y/N |
|-------------------|-------------------------------|-------------------------|-------------------------------------|-----|
| X_{EI} | $ X_{EI}(k) > 3$ | val_1, val_2,... | ± 2 | Y!! |
| $\chi^2(x); n=12$ | $x < x_{\max}$ | $x = 32.1$ | $P > 0.99$ | N! |
| $\chi^2(x); n=11$ | $y > y_{\max}$ | $y = 14.2$ | $13.7 < y < 14.6$ $P(0.75, 0.8)$ | N |
| $\chi^2(x); n=11$ | $y < y_{\min}$ | | | N |
| $ <X_{EI}> $ | $ <X_{EI}> < 2\underline{s}$ | $<X_{EI}> = 0.49$ | 0 | N |
| | | $s_{EI} = 1.68$ | 1 | |
| | | $2\underline{s} = 0.96$ | 0.60 | |
| e>20% | $ \mathcal{E} > 0.20$ | $\mathcal{E} = 0.06$ | < 0.20 | N |
| | | $k = 8.74$ | - | |

2 Caratterizzazione dei campioni misurati

Il campionamento dei sedimenti marini è stato realizzato mediante diversi carotaggi al fine di prelevare campioni a diversa profondità.



Figura 2-1. Particolare dell'arenile sabbioso campionato: evidenza di stratificazioni disomogenee.

Per le misure di spettrometria gamma volte anche all'interconfronto tra i due laboratori sono stati scelti prevalentemente i campioni più superficiali (come è possibile notare nelle [Tab. 3-1](#) e [Tab. 3-2](#)) in grado di operare il maggior scambio dinamico con l'ambiente circostante. I campioni misurati con la spettroscopia gamma sia dal laboratorio ISPRA che dal laboratorio Esterno sono 9; i valori delle misure sono riportati nelle Tabelle suddette.

I campioni raccolti sono successivamente stati preparati e misurati indipendentemente dai due laboratori: nei paragrafi seguenti verranno esposti i diversi metodi utilizzati.

2.1 Laboratorio ISPRA

I sedimenti marini campionati sono stati accuratamente preparati per le successive misure di spettrometria. In particolare, ciascuno dei 9 campioni è stato setacciato e sigillato in appositi contenitori cilindrici da 100 cc di volume. Le misure sono state realizzate 40 giorni dopo la sigillatura in modo da poter ritenere valida l'ipotesi di equilibrio secolare delle catene di decadimento dei radionuclidi di interesse (^{238}U e ^{232}Th).

La composizione di ciascun campione è stata caratterizzata studiando le principali composizioni dei sedimenti sabbiosi dell'area di studio, prevalentemente composti da silicio, ossigeno e calcio: questo aspetto è di fondamentale importanza per la successiva fase di analisi delle misure utilizzando il metodo Monte Carlo (MC) LABSOCS su cui si basa il software di misura e analisi Genie-2000 (Canberra, [\[1\]](#), [\[2\]](#)).

Il metodo di simulazione MC necessita della conoscenza di parametri quali la geometria e la densità del campione, oltre alle caratteristiche intrinseche del rivelatore di misura. MC simula, a partire dalla caratterizzazione della sorgente, l'emissione di radiazione gamma con un'energia di distribuzione definita, tenendo presente tutti i vari effetti di interazione con la materia. Utilizzando tale simulazione è possibile ottenere la curva di efficienza in energia specifica rivelatore/sorgente, essenziale per la definizione della concentrazione dei diversi isotopi di interesse.

Le misure di spettrometria hanno avuto una durata di 5 gg ciascuno sufficienti alla rivelazione del segnale gamma.

La calibrazione in energia dei rivelatori utilizzati è stata definita a partire da misure di sorgenti di calibrazione certificate; sono state inoltre realizzate misure della radiazione di fondo allo scopo di definire il segnale di *background* relativo a ciascuno strumento di misura da sottrarre a ciascuna misura per la corretta definizione del segnale della sorgente.

Prove preliminari sono state realizzate da entrambi i laboratori su materiali di riferimento contenenti concentrazioni di attività note di vari radionuclidi di origine naturale.

2.2 Laboratorio Esterno

I 9 campioni selezionati sono stati misurati anche dal laboratorio Esterno: le diverse caratteristiche della strumentazione utilizzata ([sezione 1.1.1](#)) e la scarsa quantità di dati hanno reso più impegnativo il confronto tra i risultati dei due laboratori. In particolare, l'aspetto di maggior interesse è legato alla diversa caratterizzazione in efficienza: il

laboratorio Esterno, infatti, ha utilizzato per le sue analisi una taratura in efficienza sperimentale contro quella simulata con MC del laboratorio ISPRA.

3 Confronto statistico dei dati

I dati delle misure messe a confronto sono riportati nelle [Tabelle 3.1](#) e [3.2](#). Le lettere a e b, che figurano in colonna “C” delle tabelle contraddistinguono i laboratori in cui sono state svolte le misure. La presenza di duplici misure in uno stesso laboratorio indica che il campione è stato misurato due volte con rivelatori diversi.

Le celle contrassegnate in rosso indicano anomalie nei dati di misura che sono discusse individualmente nei paragrafi dedicati alla discussione dei risultati.

Tabella 3-1. Risultati delle misure dei laboratori I ed E per le concentrazioni di attività dei radionuclidi delle serie di ^{232}Th e ^{40}K .

| Codice Utente | strato | | Pb-212 | S | Bi-212 | S | Tl-208 | S | K-40 | S |
|-------------------------|---------|-----|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | [cm] | LAB | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg |
| GL01/0038/Rad/P04/A.02a | 10-30 | a | 10.20 | 1.10 | 11.40 | 1.30 | | | 190.00 | 14.00 |
| | | b | 8.69 | 0.71 | 10.75 | 0.76 | 9.40 | 0.47 | 184.63 | 7.86 |
| | | b | 8.82 | 0.72 | 8.82 | 1.05 | 8.58 | 0.52 | 171.77 | 7.32 |
| GL01/0074/Rad/P02/A.02a | 10-30 | a | 11.20 | 0.90 | 11.70 | 1.40 | | | 186.00 | 17.00 |
| | | b | 12.09 | 0.98 | 13.08 | 0.93 | 12.93 | 0.63 | 172.43 | 7.08 |
| GL01/0157/Rad/P01/A.02a | 10-30 | a | 10.50 | 1.00 | 9.00 | 1.20 | | | 168.00 | 17.00 |
| | | b | 9.22 | 0.53 | 9.80 | 0.56 | 9.44 | 0.36 | 190.46 | 7.75 |
| | | b | 9.21 | 0.52 | 10.49 | 0.56 | 9.60 | 0.36 | 181.91 | 7.05 |
| GL01/0206/Rad/R08/a.02a | 10-30 | a | 33.60 | 2.70 | 34.60 | 31.00 | | | 197.00 | 19.00 |
| | | b | 26.44 | 1.49 | 26.98 | 1.21 | 25.34 | 0.83 | 188.88 | 7.37 |
| GL01/0219/Rad/p03/A.02a | 10-30 | a | 35.70 | 2.30 | 38.20 | 2.70 | | | 194.00 | 19.00 |
| | | b | 18.96 | 1.53 | 19.12 | 1.20 | 17.72 | 0.78 | 151.97 | 6.42 |
| GL01/0260/Rad/R15/A.02a | 10-30 | a | 12.70 | 0.90 | 11.70 | 1.00 | | | 151.00 | 15.00 |
| | | b | 14.38 | 1.17 | 14.99 | 1.01 | 14.25 | 0.67 | 160.74 | 6.86 |
| GL01/0275/Rad/P05/A.02a | 10-30 | a | 22.80 | 1.60 | 24.20 | 1.90 | | | 165.00 | 16.00 |
| | | b | 17.94 | 1.45 | 19.94 | 1.30 | 17.88 | 0.83 | 152.60 | 6.50 |
| GL01/0163/Rad/P08/A.04a | 60-100 | a | 33.30 | 2.20 | 30.90 | 2.40 | | | 379.00 | 31.00 |
| | | b | 33.00 | 2.67 | 36.22 | 2.31 | 36.00 | 1.61 | 395.85 | 16.71 |
| GL01/0163/Rad/P08/A.06a | 160-200 | a | 34.70 | 2.10 | 31.50 | 2.50 | | | 409.00 | 36.00 |
| | | b | 37.20 | 3.01 | 41.56 | 2.61 | 37.16 | 1.65 | 425.51 | 17.92 |

| Colonna | LEGENDA |
|---------------------|--|
| A | Codice di identificazione del campione |
| B | Profondità e spessore, espressi in cm, dello strato del carotaggio |
| C | Laboratorio che ha eseguito la misura e tecnica utilizzata: a= spettrometria gamma Esterno b= spettrometria gamma ISPRA |
| D, E | Concentrazione di attività di U-238 e relativa incertezza sperimentale; ove possibile, risultati di tipo b sono stati ottenuti attraverso la media pesata delle concentrazioni di attività di Th-234 e Pa-234m |
| F e seguenti | Concentrazioni di attività e relative incertezze sperimentali degli altri radionuclidi misurati; le celle colorate in rosso segnalano anomalie (eccessivo disaccordo) nei dati di misura |

Tabella 3-2. Risultati delle misure dei laboratori I ed E per le concentrazioni di attività dei radionuclidi delle serie di ^{238}U e ^{235}U .

| Codice Utente | strato | | U238 | S | Th234 | S | Pa234m | S | Th230 | S | U235 | S | Ra-226 | S | Pb-214 | S | Bi-214 | S | Pb-210 | S | Ac-228 | S |
|-------------------------|---------|-----|--------|------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|
| | [cm] | LAB | | | Bq/kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg | Bq/Kg |
| GL01/0038/Rad/P04/A.02a | 10-30 | a | 14.83 | 3.46 | | | | | | | 0.72 | 0.36 | 15.80 | 3.40 | 17.00 | 1.70 | 16.50 | 2.50 | 19.8 | 2.1 | 10.10 | 1.00 |
| | | b | 14.69 | 1.38 | 13.03 | 1.37 | 17.23 | 2.78 | | | | | | | 15.00 | 0.83 | 14.00 | 0.43 | 22.6 | 3.3 | 9.01 | 0.29 |
| | | b | 11.51 | 1.73 | 11.51 | 1.73 | | | | | | | | | 14.27 | 0.81 | 13.90 | 0.48 | 21.8 | 3.7 | 7.92 | 0.30 |
| GL01/0074/Rad/P02/A.02a | 10-30 | a | 14.90 | 2.36 | | | | | | | 0.67 | 0.31 | 14.50 | 3.90 | 16.50 | 1.30 | 14.10 | 1.40 | 19.4 | 1.8 | 11.10 | 1.00 |
| | | b | 15.40 | 1.67 | 15.40 | 1.67 | 21.78 | 3.25 | | | | | | | 16.43 | 0.93 | 15.23 | 0.51 | 23.3 | 3.5 | 12.54 | 0.36 |
| GL01/0157/Rad/P01/A.02a | 10-30 | a | 15.80 | 1.60 | | | | | | | 0.74 | 0.27 | 14.20 | 2.90 | 13.30 | 1.20 | 11.90 | 1.20 | 15.6 | 1.8 | 9.40 | 0.90 |
| | | b | 13.96 | 1.17 | 14.35 | 1.27 | 13.12 | 2.44 | 15.91 | 3.60 | | | | | 16.60 | 0.69 | 15.36 | 0.37 | 21.3 | 2.7 | 9.64 | 0.25 |
| | | b | 12.19 | 1.11 | 12.19 | 1.11 | | | | | | | | | 14.38 | 0.62 | 13.91 | 0.37 | 18.0 | 2.4 | 9.80 | 0.23 |
| GL01/0206/Rad/R08/a.02a | 10-30 | a | 34.00 | 5.06 | | | | | | | 1.40 | 0.50 | 35.10 | 4.60 | 38.10 | 3.20 | 33.00 | 3.10 | 39.8 | 3.6 | 33.00 | 2.60 |
| | | b | 27.77 | 1.84 | 29.81 | 2.56 | 25.29 | 2.63 | 33.35 | 5.66 | 1.08 | 0.10 | 38.17 | 3.81 | 32.47 | 1.35 | 30.85 | 0.65 | 42.1 | 5.3 | 25.54 | 0.51 |
| GL01/0219/Rad/p03/A.02a | 10-30 | a | 35.63 | 5.32 | | | | | | | 1.50 | 0.60 | 37.60 | 4.50 | 37.00 | 3.10 | 34.80 | 3.10 | 38.7 | 3.6 | 36.20 | 2.40 |
| | | b | 22.68 | 1.59 | 22.40 | 2.32 | 22.93 | 2.17 | 32.26 | 5.47 | 1.10 | 0.11 | 20.84 | 3.78 | 22.84 | 1.26 | 20.68 | 0.54 | 35.66 | 5.19 | 18.39 | 0.50 |
| GL01/0260/Rad/R15/A.02a | 10-30 | a | 15.70 | 2.51 | | | | | | | 0.76 | 0.29 | 16.10 | 3.90 | 17.40 | 1.60 | 15.10 | 1.60 | 16.3 | 1.9 | 12.00 | 0.90 |
| | | b | 16.63 | 1.74 | 16.63 | 1.74 | | | 9.57 | 5.89 | 0.66 | 0.11 | 18.10 | 3.06 | 19.36 | 1.07 | 18.76 | 0.54 | 25.72 | 3.75 | 14.51 | 0.42 |
| GL01/0275/Rad/P05/A.02a | 10-30 | a | 22.47 | 2.85 | | | | | | | 1.20 | 0.40 | 22.10 | 3.50 | 23.40 | 1.70 | 21.20 | 1.70 | 22.8 | 2.0 | 22.40 | 1.60 |
| | | b | 19.39 | 1.71 | 19.39 | 2.04 | 19.39 | 2.97 | | | 0.80 | 0.18 | 24.68 | 4.39 | 22.11 | 1.23 | 20.04 | 0.59 | 23.47 | 3.47 | 18.25 | 0.51 |
| GL01/0163/Rad/P08/A.04a | 60-100 | a | 125.67 | 8.77 | | | | | | | 6.50 | 0.60 | 114.00 | 10.60 | 114.00 | 7.10 | 103.00 | 7.40 | 122.0 | 8.4 | 30.80 | 2.20 |
| | | b | 102.63 | 5.96 | 103.76 | 10.64 | 101.87 | 6.96 | 131.11 | 20.50 | 4.12 | 0.26 | 108.83 | 15.62 | 106.41 | 5.87 | 103.10 | 2.52 | 115.85 | 16.81 | 35.00 | 0.97 |
| GL01/0163/Rad/P08/A.06a | 160-200 | a | 68.33 | 6.14 | | | | | | | 3.50 | 0.70 | 62.40 | 7.10 | 64.70 | 5.40 | 57.50 | 5.00 | 74.4 | 6.6 | 31.50 | 2.10 |
| | | b | 90.79 | 5.21 | 85.52 | 8.79 | 94.28 | 6.42 | 103.61 | 16.95 | 3.92 | 0.29 | 100.76 | 14.80 | 93.80 | 5.13 | 86.85 | 2.15 | 102.75 | 15.01 | 36.91 | 1.01 |

²¹⁰Pb

²¹⁰Pb – X_{ab}: Spettrometria gamma E vs Spettrometria gamma I

Commenti:

I test 2, 3 e 5 indicano che le incertezze sperimentali composte u_i sono stimate realisticamente.

Esiste uno scostamento sistematico analiticamente apprezzabile tra le misure di E e quelle I ($\epsilon = -0.13$).

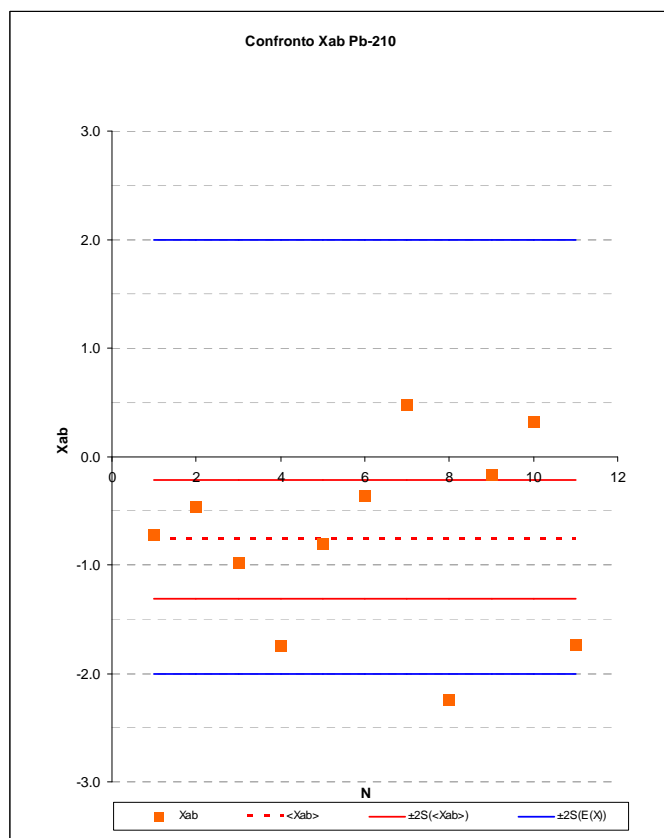
Il segno dello scostamento indica una sovrastima relativa da parte dell'ISPRA.

Lo scostamento è contenuto entro limiti accettabili.

È necessario procedere a un'analisi di consistenza interna dei dati per valutare le correzioni per autoassorbimento di radiazione gamma a bassa energia ($E < 100$ keV).

Risultato:

I dati sono compatibili entro i limiti prefissati.



| Test | ? | R | Val. Rif. | Y/N |
|--------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------------------------|-----|
| X _{ab} | X _{ab} (k) > 3 | - | ±2 | N |
| $\chi^2(x)$; n=11 | x < x _{max} | x = 13.9 | 13.7 < x < 14.6 P [0.75, 0.80] | Y |
| $\chi^2(x)$; n=10 | y > y _{max} | y = 7.47 | 6.2 < y < 9.3 P [0.20, 0.50] | N |
| $\chi^2(x)$; n=10 | y < y _{min} | | | N |
| <X _{ab} > | <X _{ab} > < 2s | <X _{ab} > = -0.76 | 0 | N! |
| | | s _{ab} = 0.86 | 1 | |
| | | 2s = 0.54 | 0.63 | |
| ε > 20% | ε > 0.20 | ε = -0.13 | < 0.20 | N |
| | | k = 5.73 | - | |

²¹⁰Pb, Discussione dei risultati

Le analisi di ²¹⁰Pb eseguite dai laboratori E ed I attraverso la spettrometria gamma risultano compatibili.

Si osserva che le misure gamma eseguite da I, a differenza di quelle del laboratorio E, tendono mediamente a sovrastimare (~ 10%) la concentrazione di attività di ²¹⁰Pb. Questo fenomeno è attribuibile alla differente procedura di determinazione della curva di efficienza dei rivelatori.

Come si è già accennato in precedenza, il laboratorio E utilizza una procedura sperimentale basata su successive determinazioni dell'attività di sorgenti note di taratura "schermate" da diversi spessori di campione. In questo modo, con un set adeguato di misure, è possibile stimare il coefficiente di attenuazione, a diverse energie, del materiale analizzato e quindi si effettuano le opportune correzioni dell'effetto di autoassorbimento.

L'ISPRA utilizza un software, fornito dal costruttore dei rivelatori, che simula l'effetto di autoassorbimento alle varie energie d'interesse, una volta che siano note la geometria, la densità apparente e la composizione chimica (*approssimativa*) del campione. L'uso del software di simulazione si rivela molto più agile e flessibile della taratura sperimentale, soprattutto per geometrie non semplificate del campione. Tuttavia alle basse energie la curva di efficienza varia molto rapidamente e una piccola inesattezza nei dati di input, critici soprattutto per la definizione della composizione chimica della matrice, si può tradurre in apprezzabili effetti sistematici di sovrastima o sottostima delle concentrazioni di attività. Si sottolinea che, nei casi esaminati, tali effetti sistematici si sono rivelati di entità contenuta e assolutamente compatibile con l'accuratezza prefissata per gli scopi dell'indagine.

²²⁶Ra – Misure dirette

²²⁶Ra – X_{ab}; Spettrometria gamma (misura diretta): E vs I

Commenti:

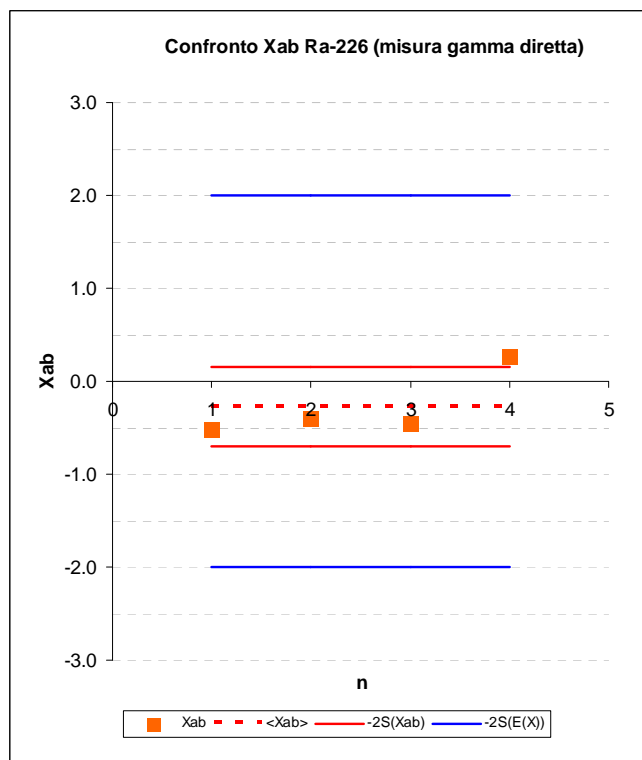
La statistica è molto limitata (4 punti). Il confronto sulle misure gamma dirette di ²²⁶Ra è indicativo della qualità del metodo utilizzato per la deconvoluzione tra i picchi di emissione coincidenti tra ²³⁵U e il ²²⁶Ra medesimo. Le misure gamma indirette di ²²⁶Ra, basate soprattutto sul ²¹⁴Pb in equilibrio con il progenitore sono ritenute più affidabili, perché affette da minore incertezza relativa.

Scartati i dati relativi ai campioni
GL01/0219/Rad/p03/A.02a
GL01/0163/Rad/P08/A.06a.

I test 3 e 5 indicano che le incertezze sperimentali composte u_i sono leggermente sovrastimate.

Lo scostamento sistematico lieve tra le misure di E e quelle di I ($\epsilon = -0.06$) è al limite di compatibilità con le fluttuazioni casuali.

Il segno dello scostamento indicherebbe una sovrastima relativa da parte dell'ISPRA, che dovrebbe riflettersi in una sottostima tendenziale delle concentrazioni di attività dell'²³⁵U.



Risultato:

I dati sono compatibili entro i limiti prefissati.

| Test | ? | R | Val. Rif. | Y/N |
|-------------------------|--------------------------|----------------------------|---------------------------------|-----|
| X _{ab} | X _{ab} (k) > 3 | 2.85; -2.34 | ±2 | Y! |
| χ ² (x); n=4 | x < x _{max} | x = 14.31 | P > 0.999 | Y! |
| χ ² (x); n=3 | y > y _{max} | y = 0.71 | 13.7 < y < 14.6 P(0.75, 0.8) | N |
| χ ² (x); n=3 | y < y _{min} | | | N |
| <X _{ab} > | <X _{ab} > < 2s | <X _{ab} > = -0.28 | 0 | Y |
| | | s _{ab} = 0.37 | 1 | |
| | | 2s = 0.43 | 1.16 | |
| ε > 20% | ε > 0.20 | ε = -0.06 | < 0.20 | N |
| | | k = 4.9 | - | |

²²⁶Ra: Misure indirette

²¹⁴Pb (²²⁶Ra) – X_{ab}: Spettrometria gamma E vs Spettrometria gamma I

Commenti:

Si ritiene che la misura indiretta di ²²⁶Ra basata sulla concentrazione di attività del ²¹⁴Pb in equilibrio con il progenitore sia la migliore stima praticamente effettuabile tramite spettrometria gamma.

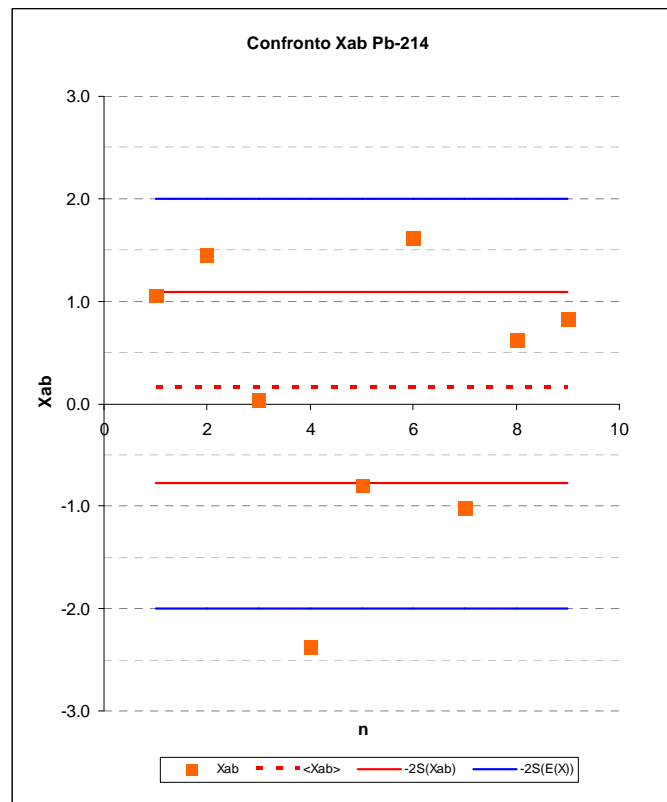
Scartati i dati relativi ai campioni
GL01/0219/Rad/p03/A.02a
GL01/0163/Rad/P08/A.06a.

I test 2, 3 e 5 indicano che le incertezze sperimentali composte u_i sono stimate realisticamente.

Lo scostamento sistematico tra le misure dei E e quelle I, stimato analiticamente, non è statisticamente significativo ($\varepsilon = 0.02$).

Risultato:

I dati sono compatibili entro i limiti prefissati.

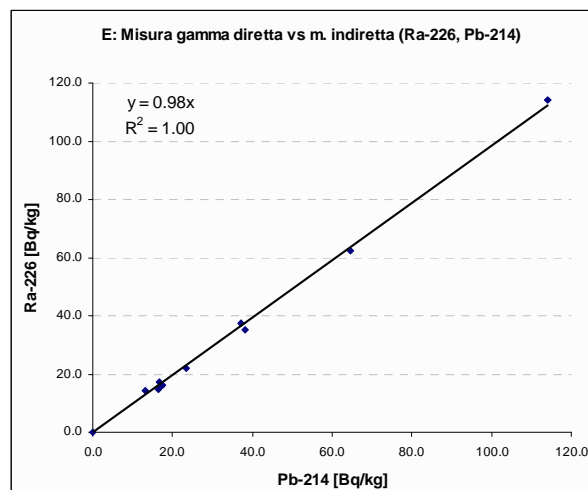
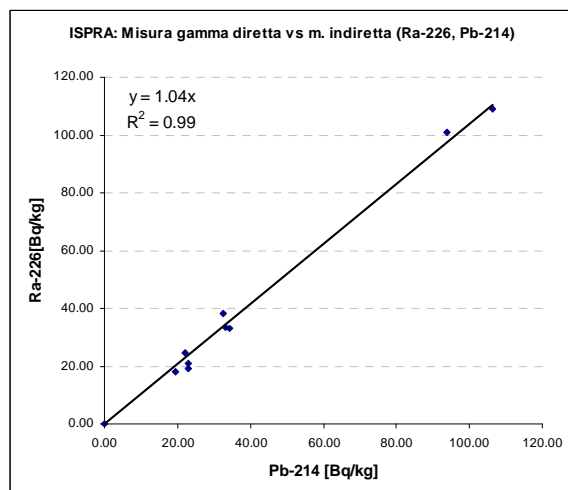


| Test | ? | R | Val. Rif. | Y/N |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----|
| X _{ab} | X _{ab} (k) > 3 | 4.2; -3.9 | ±2 | Y! |
| χ ² (x); n=9 | x < x _{max} | x = 14.24 | 12.2 < x < 14.7 P [0.80, 0.90] | N |
| χ ² (x); n=8 | y > y _{max} | y = 14.02 | 13.4 < y < 15.5 P [0.90, 0.95] | N |
| χ ² (x); n=8 | y < y _{min} | | | N |
| <X _{ab} > | <X _{ab} > < 2s | <X _{ab} > = 0.16 | 0 | Y |
| | | s _{ab} = 1.32 | 1 | |
| | | 2s = 0.94 | 0.71 | |
| ε > 20% | ε > 0.20 | ε = 0.02 | < 0.20 | N |
| | | k = 10.1 | - | |

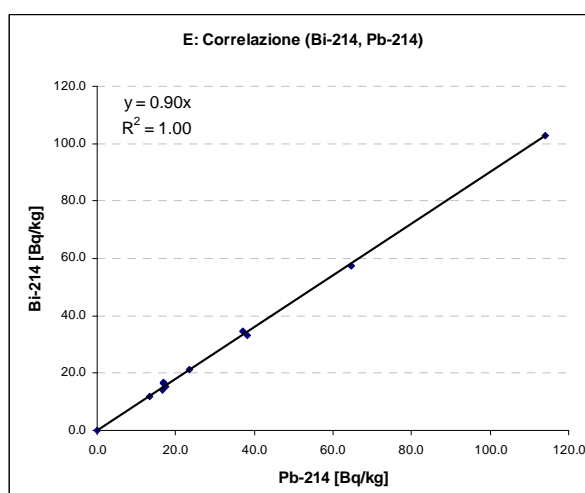
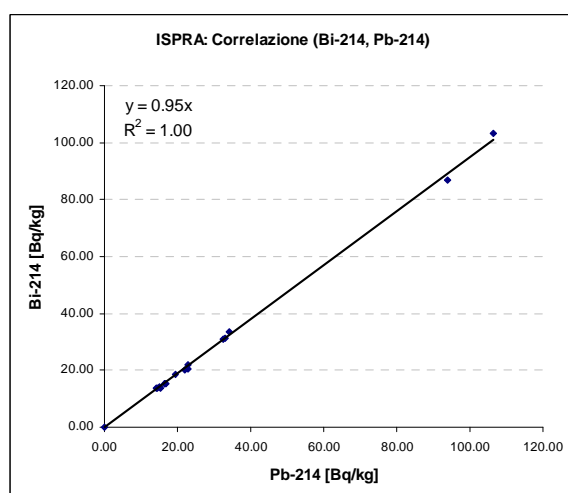
²²⁶Ra Discussione dei risultati

Le analisi di ²²⁶Ra eseguite dai laboratori E e da quelli I, sia con tecniche dirette che indirette (gamma/²¹⁴Pb), esibiscono risultati di confronto compatibili entro i limiti prefissati.

Si riportano infine alcuni grafici di correlazione.



Si osserva il buon accordo tra misure gamma dirette e indirette di ²²⁶Ra, indice di una buona tecnica di deconvoluzione del picco E=186 keV comune al ²²⁶Ra e all'²³⁵U, per entrambi i laboratori. Nei successivi grafici si confronta la misura di ²¹⁴Pb con quella di ²¹⁴Bi (in equilibrio tra loro).

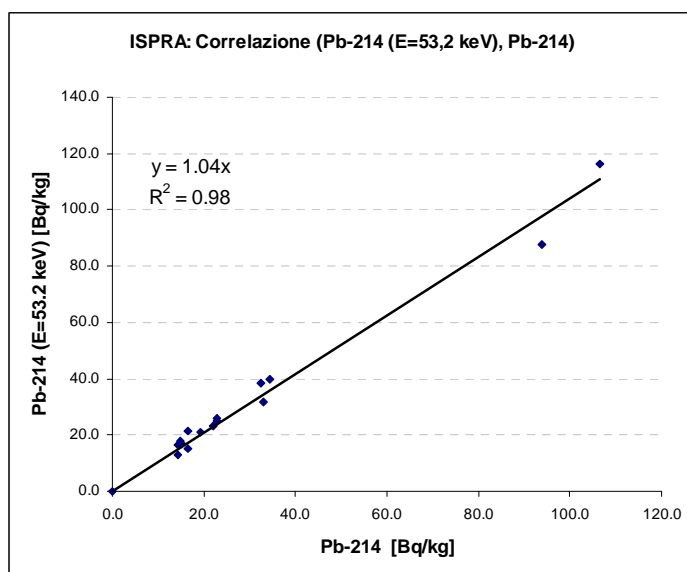


Lo spettro di emissione gamma del ²¹⁴Bi è estremamente complesso e presenta notevoli effetti di coincidenza tra le righe (*effetti somma*). Si osserva che la correzione effettuata dal software utilizzato da ISPRA ($y=0.95x$) è mediamente più efficace rispetto alle analisi Esterne ($y=0.90x$); infatti il coefficiente angolare della retta di tendenza

dovrebbe essere $m = 1$, dato che le concentrazioni di attività dei due radionuclidi si trovano necessariamente in equilibrio¹⁴.

Il software utilizzato da ISPRA si era invece rivelato meno efficace per la correzione dell'autoassorbimento gamma in bassa energia.

Per verificare indipendentemente tale circostanza si è provveduto a confrontare i risultati delle misure di concentrazione di ^{214}Pb , basate sulla riga a bassa energia $E=53.2$ keV (*non utilizzata nelle analisi*), rispetto alle medesime misure basate sulle righe effettivamente utilizzate nelle analisi.



Si osserva un effetto di sovrastima, dell'ordine del 4%, quando la concentrazione di attività viene stimata sulla base dell'intensità della riga di bassa energia ($E=52.3$ keV).

(Analoghi confronti sono ripetuti a proposito delle misure di concentrazione di attività di ^{234}Th , che presenta una riga di emissione con $E \approx 64$ keV).

¹⁴ Vedi [sezione 1.1.3.2](#) (Misure indirette)

²³⁸U: Misura indiretta

Media pesata (²³⁴Th, ^{234m}Pa) – X_{ab}: Spettrometria gamma E vs Spettrometria gamma I

Commenti:

Scartati i dati relativi ai campioni
GL01/0219/Rad/p03/A.02a
GL01/0163/Rad/P08/A.06a.

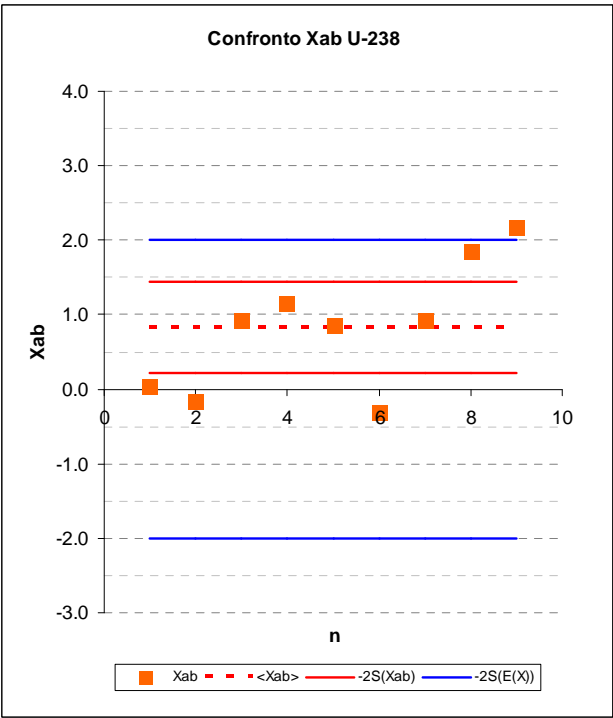
I test 2, 3 e 5 indicano che le incertezze sperimentali composte u_i sono stimate realisticamente.

Lo scostamento sistematico tra le misure del laboratorio Esterno e quelle del laboratorio Interno, stimato analiticamente, è statisticamente significativo ($\epsilon = 0.13$).

Il segno dello scostamento indica una tendenza alla sovrastima relativa dalla parte delle misure E.

Risultato:

I dati sono compatibili entro i limiti prefissati.



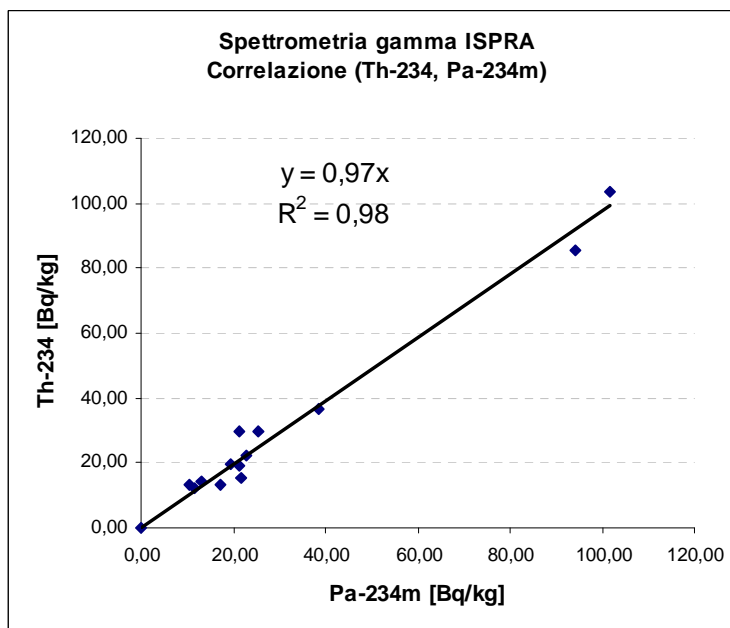
| Test | ? | R | Val. Rif. | Y/N |
|-------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----|
| X _{ab} | X _{ab} (k) > 3 | - | ±2 | N |
| χ ² (x); n=9 | x < x _{max} | x = 12.1 | 11.4 < x < 12.2 P [0.75, 0.80] | N |
| χ ² (x); n=8 | y > y _{max} | y = 5.9 | 4.6 < y < 7.3 P [0.20, 0.50] | N |
| χ ² (x); n=8 | y < y _{min} | | | N |
| <X _{ab} > | <X _{ab} > < 2s | <X _{ab} > = 0.83 | 0 | N! |
| | | s _{ab} = 0.86 | 1 | |
| | | 2s = 0.61 | 0.71 | |
| ε > 20% | ε > 0.20 | ε = 0.13 | < 0.20 | N |
| | | k = 6.3 | - | |

Uranio – Discussione dei risultati

É interessante notare che per le misure ISPRA di ^{235}U , ^{234}U (misura indiretta tramite ^{230}Th) e ^{238}U (misura indiretta, ^{234}Th e $^{234\text{m}}\text{Pa}$) condotte tramite spettrometria gamma si ottengono, malgrado i limiti della tecnica, di cui si è ampiamente discusso, risultati tutto sommato accettabili per accuratezza relativa e compatibili con i valori attesi:

$$\text{S. gamma ISPRA: } R_1 = \frac{^{234}\text{U}}{^{238}\text{U}} = 1.21 \pm 0.12; R_2 = \frac{^{238}\text{U}}{^{235}\text{U}} = 23.9 \pm 1.8$$

Sempre a proposito di controllo di qualità sulla consistenza interna dei dati di spettrometria gamma ISPRA si riportano il seguente grafico di correlazione:



Si ricorda che la misura gamma di concentrazione di attività del ^{234}Th è basata su una linea con bassa energia del gamma emesso ($E=62.3$ keV), mentre il fotone gamma emesso nel decadimento del $^{234\text{m}}\text{Pa}$ è dotato di un'alta energia, ($E=1001.2$ keV) che rende la rivelazione della radiazione molto meno sensibile all'effetto di

autoassorbimento.

Comparando le misure di concentrazione di attività di ^{234}Th e quelle corrispondenti di $^{234\text{m}}\text{Pa}$ si può valutare l'efficacia delle correzioni per autoassorbimento effettuate dal software di analisi utilizzato dal laboratorio ISPRA.

In questo grafico osserva che l'eccesso di correzione, che portava ad una sovrastima dell'ordine del 10% nel caso del ^{210}Pb ($E=46.5$ keV) e del 4%, nel caso della riga ($E=53.2$ keV) del ^{214}Pb , sparisce completamente all'energia $E=64.3$ keV del ^{234}Th .

²³²Th

Le misure di concentrazione di attività dei radionuclidi appartenenti alla serie del ²³²Th sono state effettuate da entrambe i laboratori unicamente per mezzo di spettrometria gamma.

Si tratta di misure indirette di concentrazioni d'attività di ²²⁸Ra, tramite ²²⁸Ac, e di ²²⁸Th, tramite ²¹²Pb, ²¹²Bi (e ²⁰⁸Tl, nel caso dell'ISPRA).

²²⁸Ra(²²⁸Ac), misura gamma indiretta –X_{ab}:

Commenti:

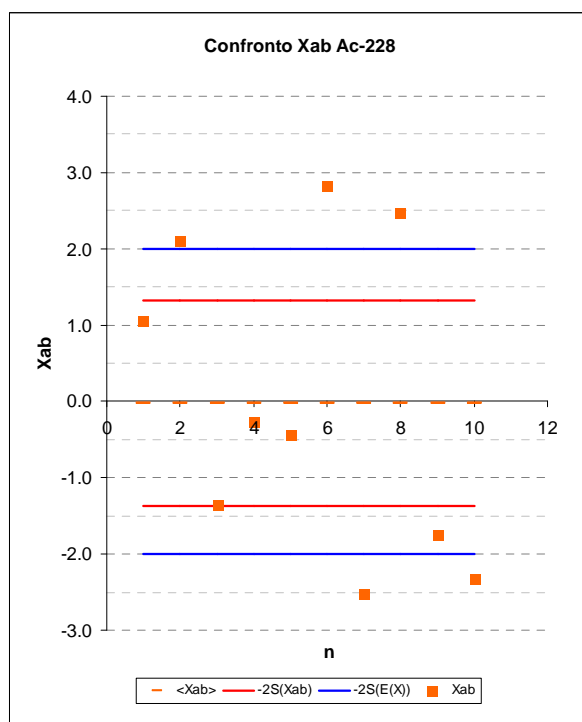
Scartato il dato relativo al campione GL01/0219/Rad/p03/A.02a

I test 2, 3 e 5 indicano che le incertezze sperimentali composte u_i sono sottostimate.

Lo scostamento sistematico tra le misure del laboratorio Esterno e quelle del laboratorio ISPRA, stimato analiticamente, non è apprezzabile ($\varepsilon = 0.00$).

Risultato:

I dati sono compatibili entro i limiti prefissati.



| Test | ? | R | Val. Rif. | Y/N |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------|-----|
| X _{ab} | X _{ab} (k) > 3 | - | ±2 | N |
| χ ² (x); n=10 | x < x _{max} | x = 36.4 | P > 0.999 | N! |
| χ ² (x); n=9 | y > y _{max} | y = 36.4 | P > 0.999 | Y! |
| χ ² (x); n=9 | y < y _{min} | | | N |
| <X _{ab} > | <X _{ab} > < 2s | <X _{ab} > = 0.02 | 0 | Y |
| | | s _{ab} = 2.0 | 1 | |
| | | 2s = 1.34 | 0.67 | |
| ε > 20% | ε > 0.20 | ε = 0.00 | < 0.20 | N |
| | | k = 11.3 | - | |

²²⁸Th(²¹²Pb), misura gamma indiretta –X_{ab}:

Commenti:

Scartato il dato relativo al campione
GL01/0219/Rad/p03/A.02a

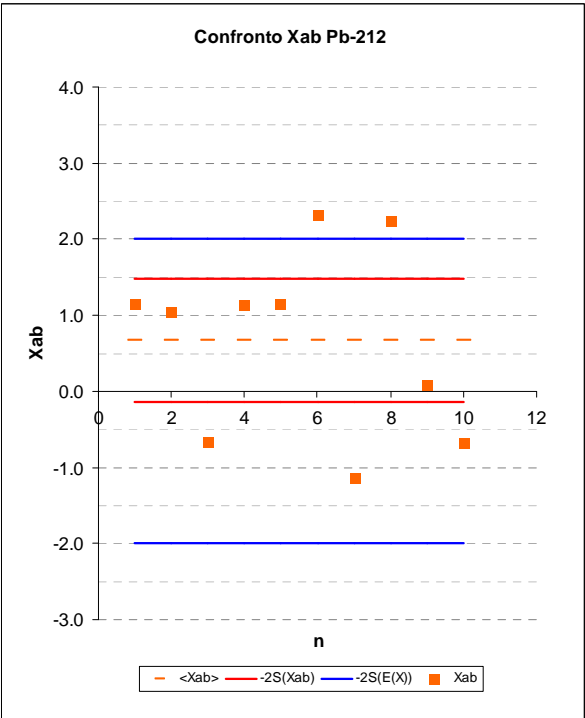
I test 2, 3 e 5 indicano che le incertezze
sperimentali composte u_i sono stimate in
maniera abbastanza realistica.

Lo scostamento sistematico tra le misure
dell'E e quelle ISPRA, è analiticamente
apprezzabile (ε= 0.07).

Il segno dello scostamento indica una
tendenziale sovrastima relativa nel verso
della spettrometria gamma E.

Risultato:

I dati sono compatibili entro i limiti
prefissati.



| Test | ? | R | Val. Rif. | Y/N |
|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-----------------------------------|-----|
| X _{ab} | X _{ab} (k) > 3 | - | ±2 | N |
| χ ² (x); n=10 | x < x _{max} | x = 17.7 | 16.0 < x < 18.3 P [0.90, 0.95] | N! |
| χ ² (x); n=9 | y > y _{max} | y = 18.0 | 16.9 < x < 19.7 P [0.95, 0.98] | Y! |
| χ ² (x); n=9 | y < y _{min} | | | N |
| <X _{ab} > | <X _{ab} > < 2s | <X _{ab} > = 0.67 | 0 | Y |
| | | s _{ab} = 0.81 | 1 | |
| | | 2s = 1.21 | 0.67 | |
| ε > 20% | ε > 0.20 | ε = 0.07 | < 0.20 | N |
| | | k = 9.0 | - | |

$^{228}\text{Th}(^{212}\text{Bi})$, misura gamma indiretta $-X_{ab}$:

Commenti:

Scartato il dato relativo al campione
GL01/0219/Rad/p03/A.02a

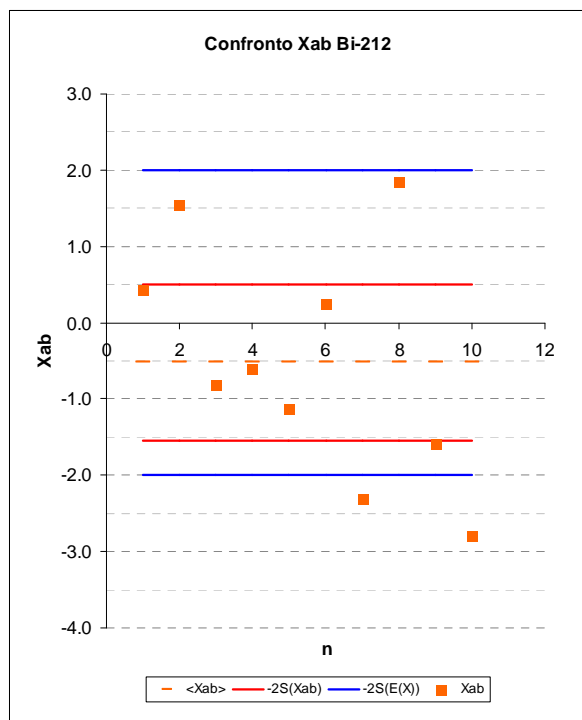
I test 2, 3 e 5 indicano che le incertezze
sperimentali composte u_i sono sottostimate.

Lo scostamento sistematico tra le misure
dell'E e quelle ISPRA, è analiticamente
apprezzabile ($\varepsilon = -0.07$).

Il segno dello scostamento indica una
tendenziale sovrastima relativa nel verso
della spettrometria gamma ISPRA.

Risultato:

I dati sono compatibili entro i limiti
prefissati.

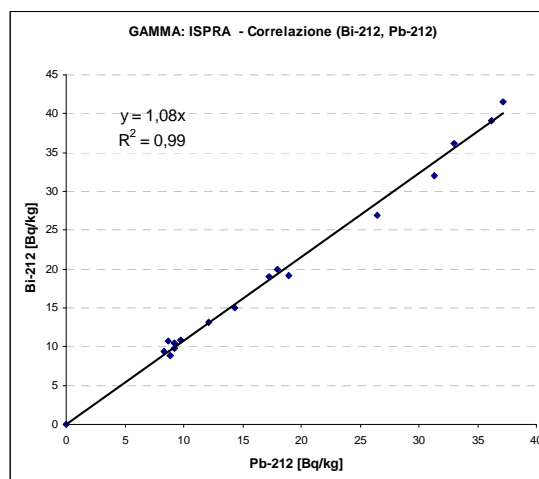
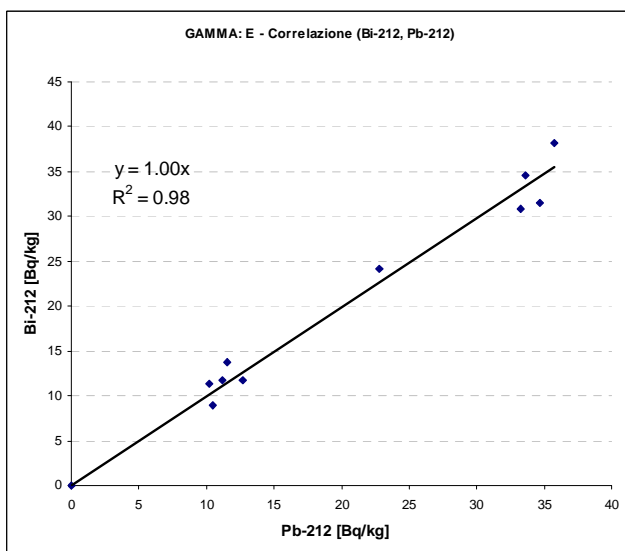
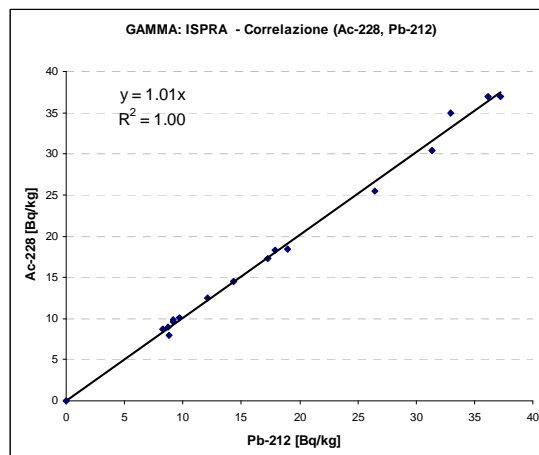
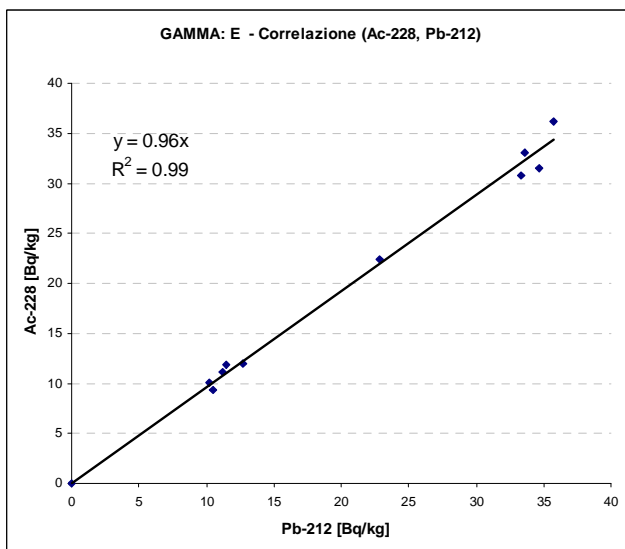


| Test | ? | R | Val. Rif. | Y/N |
|------------------------|------------------------|-----------------------|------------|-----|
| X_{ab} | $ X_{ab}(k) > 3$ | - | ± 2 | N |
| $\chi^2(x); n=10$ | $x < x_{\max}$ | $x = 24.0$ | $P > 0.99$ | N! |
| $\chi^2(x); n=9$ | $y > y_{\max}$ | $y = 23.8$ | $P > 0.99$ | Y! |
| $\chi^2(x); n=9$ | $y < y_{\min}$ | | | N |
| $ <X_{ab}> $ | $ <X_{ab}> < 2s$ | $<X_{ab}> = -0.52$ | 0 | Y |
| | | $s_{ab} = 1.54$ | 1 | |
| | | $2s = 1.03$ | 0.67 | |
| $ \varepsilon > 20\%$ | $ \varepsilon > 0.20$ | $\varepsilon = -0.07$ | < 0.20 | N |
| | | $k = 7.5$ | - | |

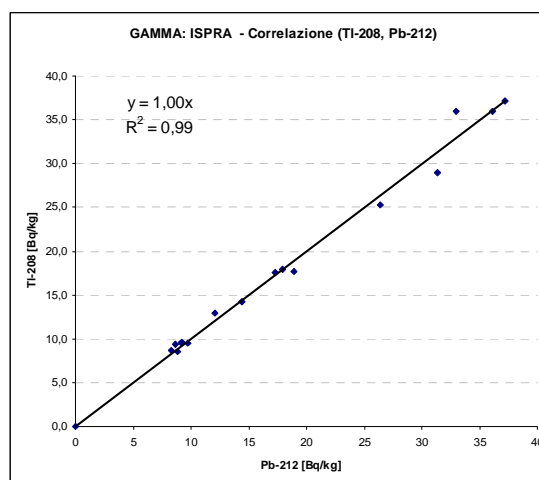
²³²Th – Discussione dei risultati

I confronti tra le misure di spettrometria gamma di tutti gli isotopi appartenenti alla serie naturale del ²³²Th dato risultati comparabili entro i limiti prefissati.

Dall'analisi dei seguenti grafici di correlazione si osserva che l'ipotesi di equilibrio secolare tra i radionuclidi ²²⁸Ac, ²¹²Pb, ²¹²Bi e ²⁰⁸Tl (solo per ISPRA) è consistente.



Ciò è consistente con l'ipotesi di sussistenza dell'equilibrio secolare, nei sedimenti marini, delle concentrazioni d'attività di tutti i radionuclidi della serie, compreso il progenitore ²³²Th.

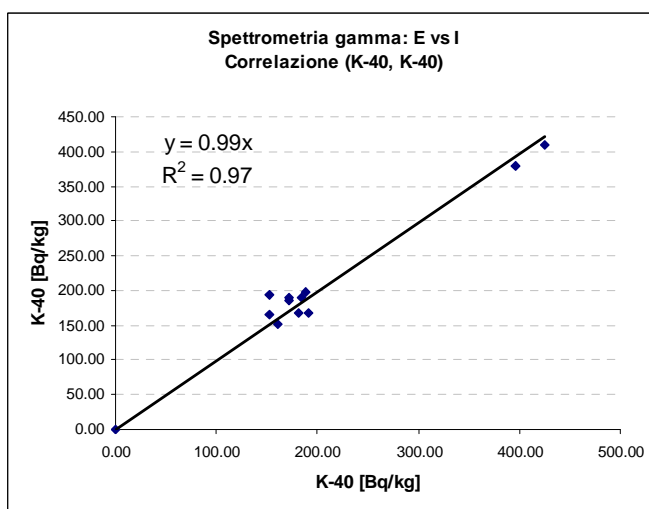


Sebbene gli spettri di emissione dei radionuclidi in questione siano complessi per la diffusa presenza di emissioni coincidenti, per entrambi i laboratori si manifesta una soddisfacente correzione degli effetti somma.

⁴⁰K

Si tratta di misure di controllo sulla qualità delle determinazioni di concentrazione di attività ottenute per mezzo di spettrometria gamma.

I dati di misura risultano assolutamente correlati con coefficiente angolare della retta di tendenza sostanzialmente unitario.



4 Conclusioni

Il lavoro di stage svolto presso il Laboratorio di Spettrometria Gamma del Dipartimento RIS (Nucleare Rischio tecnologico e industriale), Servizio Misure radiometriche, ha permesso in primo luogo di approfondire la conoscenza della metodologia di spettrometria gamma. Le misure realizzate hanno consentito infatti di acquisire una maggiore competenza nella metodologia e nell'utilizzo della strumentazione di misura: è stato possibile l'utilizzo di vari rivelatori a semiconduttore Ge iperpuro con caratteristiche intrinseche diverse per ciascuno strumento; il confronto delle diverse misure ha permesso di sviluppare una maggiore consapevolezza nello studio della spettrometria gamma.

La procedura di analisi statistica definita durante questo lavoro, finalizzata all'interconfronto con il laboratorio esterno, ha permesso inoltre di sviluppare un approccio mirato al problema specifico, adattando a tale fine tecniche e test di analisi standard.

Il redattore della presente tesi ritiene di poter affermare che gli obiettivi definiti all'inizio di questo percorso di stage, sviluppato in sei mesi presso l'ISPRA, siano stati pienamente raggiunti; di conseguenza osserva che il lavoro svolto abbia favorito l'arricchimento nelle conoscenze e nelle competenze relative alla metodologia della spettrometria gamma, secondo il proprio principale interesse, espresso al momento dell'accettazione dello stage.

Bibliografia

- [1] Breisemeister, J.F. (ed.) *MCNP-A general Monte Carlo N particle Transport Code Version 4C*, Los Alamos Laboratory Report LA-13709-M (March 2000).
- [2] Bronson, FL, and Wang, L., *Validation of the MCNP Monte Carlo Code for Germanium Detector Gamma Efficiency Calibrations*, In Proceedings of International Conference WC '96, February 25-29, 1996, Tucson, AZ.

Ringraziamenti

Ritengo doveroso, nonché un piacere, ringraziare il dott. Giancarlo Torri, responsabile del Servizio Misure radiometriche, e tutto lo staff del Servizio, che mi hanno aiutato in questo lavoro; un ringraziamento speciale al dott. Leandro Magro, che ha messo a disposizione il suo tempo e le sue competenze, necessarie per la mia crescita formativa.