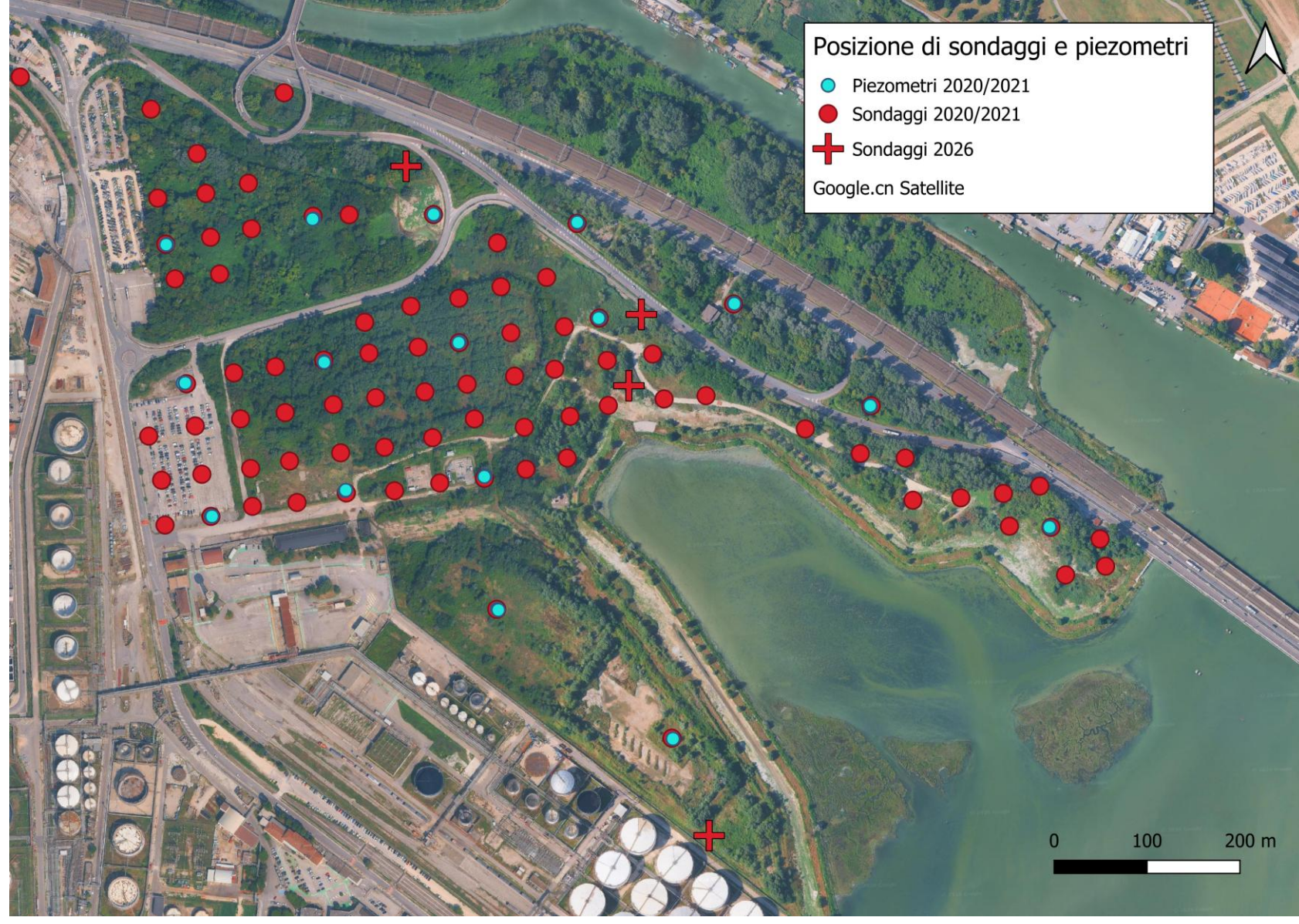


Premessa



All'interno del Sito di Interesse Nazionale (SIN) di Porto Marghera, un'area barenale di circa 40 ha, prospiciente la laguna di Venezia, tra il 1950 e il 1975 è stata oggetto di imbonimento con materiali di varia origine, tra i quali figurano i fosfogessi. I fosfogessi, sottoprodotti della produzione di acido fosforico, presentano contenuti non trascurabili di ^{226}Ra e ^{210}Pb , da ricondursi alla presenza della serie dell' ^{238}U nelle materie prime. L'area si colloca all'interno di una macroisola dotata di conterminazione completa verso la laguna, realizzata mediante opere di marginamento lungo tutto il perimetro. Attualmente l'area è per lo più inutilizzata e priva di infrastrutture, chiusa alla fruizione e ricoperta da vegetazione. In previsione di futuri sviluppi del sito, è in corso il procedimento di bonifica ai sensi della Parte IV, Titolo V del D.Lgs. 152/2006, in capo al MASE. Ai fini della caratterizzazione ambientale, nel biennio 2020/2021 sono state terebrate e analizzate n. 82 carote di materiale, oltre alla posa in opera di n. 16 coppie di piezometri destinati al monitoraggio della falda di riporto e della prima falda. Date le implicazioni di natura radioprotezionistica, la Prefettura di Venezia ha costituito la commissione consultiva ex art. 201 del D.Lgs. 101/2020, per definire le strategie di gestione dell'area, configurata come "situazione di esposizione esistente" ai sensi dell'art. 198 del medesimo decreto. In questo contesto le carote estratte, attualmente conservate in un container, sono state utilizzate per approfondimenti analitici; allo stesso modo, i piezometri, che risultano fruibili, sono stati utilizzati per il piano di caratterizzazione radiologica.

Piano di caratterizzazione radiologica

Indagini preliminari

Per definire le modalità più idonee alla caratterizzazione radiologica della zona, ARPAV ha condotto delle indagini preliminari sia sui materiali solidi (fosfogessi) che sulle acque di falda, i cui esiti sono stati presentati durante gli ultimi eventi AIRP (Lucca 2024 e Padova 2025).

Metodiche

Tra gli elementi delle metodiche individuate vi è il ricorso alla spettrometria γ ad alta risoluzione per entrambe le matrici, con determinazione del ^{226}Ra tramite i discendenti γ -emittenti ^{214}Pb e ^{214}Bi in condizione di equilibrio secolare e l'applicazione delle correzioni per l'autoassorbimento ai fini della corretta quantificazione del ^{210}Pb . Mentre per i materiali solidi si segue la metodologia di trattamento preliminare dei rifiuti ai sensi del D.Lgs. 152/2006 (essiccazione e macinazione integrale del campione, compreso lo scheletro), per le acque di falda è necessario l'arricchimento del campione (tramite evaporazione a secco di 20 litri) abbinato a tempi di misura lunghi sul residuo solido. I protocolli menzionati sono stati integrati nel piano di caratterizzazione, recentemente approvato e avviato, in capo alla società proprietaria dell'area.

Analisi programmate

Il piano prevede l'analisi di:

- campioni di presunto fosfogesso prelevati da n. 17 carote terebrate nel 2020/2021 (conservate in un container) e da n. 4 carote terebrate a luglio 2026;
- acque di falda, sia all'interno del sito indagato sia in siti esterni per ottenere il fondo ambientale locale.

Fosfogesso			Laboratorio (analisi in spett. γ)	
N. sondaggi (campioni)	Anno terebrazione	Anno campionamento	Lab. 1	Lab. 2
4	2020/2021	2024	---	ARPAV
2	2020/2021	2026	Ditta	ARPAV
11	2020/2021	2026	Ditta	---
2	2026	2026	Ditta	ARPAV
2	2026	2026	Ditta	---

Acqua di falda (riporto e prima falda)		Laboratorio e tipo di analisi		
N. piezometri (campioni)	Area	Ditta	ARPAV	ISIN
4	Area	Spett. γ	---	---
4	Area	Spett. γ	Spett. γ	---
4	Area	Spett. γ	---	Radiochimica
4	Area	---	---	Radiochimica
2	Bianco	Spett. γ	Spett. γ	Radiochimica
2	Bianco	Spett. γ	---	Radiochimica

Analisi in doppio e integrative

Sono in corso di svolgimento alcune analisi su solido e acque con ARPAV; contestualmente, ISIN sta conducendo analisi radiochimiche su alcune aliquote di acque di falda per l'individuazione di ^{210}Po e ^{210}Pb .

Sopralluoghi congiunti

Nel 2026 si sono tenuti sopralluoghi congiunti tra ARPAV e la ditta:

- per eseguire misure di survey e individuare i punti con rateo di dose γ superficiale più elevato, ove effettuare le nuove terebrazioni;
- per campionare il materiale solido (fosfogesso) e le acque di falda, destinando le aliquote ad ARPAV e ISIN.

Al fine di individuare gli strati da campionare sulle carote selezionate (vecchie e nuove) ARPAV ha eseguito misure radiometriche speditive lungo il profilo di ciascuna carota.



Approfondimento sulle analisi in spettrometria γ

Le misure di ARPAV in spettrometria γ , sui campioni in doppio, sono state condotte su fosfogesso fresco macinato finemente posto in contenitori tipo Marinelli da 1 litro e vasi in vetro con tappo a tenuta di gas.

Misura della concentrazione di attività

I campioni in contenitori di Marinelli sono stati misurati mediante un HPGe tipo P con efficienza relativa di circa il 35% ed endcap finestrato al carbonio. Tale configurazione consente una migliore efficienza all'energia di emissione del ^{210}Pb (46 keV). L'acquisizione è durata circa 150k secondi. L'analisi è stata effettuata con software Gamma-Vision.

Correzione per densità e matrice

La matrice del campione di fosfogesso comporta una attenuazione della radiazione gamma diversa rispetto alla sorgente di taratura della catena spettrometrica (tipicamente matrice acquosa). Per tener conto di tale fenomeno si è impiegato il software GESPECOR il quale consente di calcolare (con metodo montecarlo) i coefficienti correttivi da applicare alle varie energie di emissione. Il materiale è modellizzato con la composizione isotopica del fosfogesso di riferimento IAEA reference material 434: $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (96%), P_2O_5 (1-2%), F Total (1.2%), SiO_2 (1%), Al_2O_3 (0.2%). La densità apparente del materiale è risultata di circa 1,2 g/cm³. La bontà della correzione è verificata confrontando l'attività del ^{214}Pb calcolata indipendentemente sulle due emissioni a 53 e 351 keV. L'accordo è risultato entro il 6%, differenza compatibile con le incertezze del metodo di calcolo dei coefficienti di correzione GESPECOR. Altra verifica può essere effettuata confrontando l'attività del $^{234\text{m}}\text{Pa}$ e del ^{234}Th , tali radionuclidi sono naturalmente in equilibrio, nelle misure effettuate le reciproche attività sono in accordo entro le rispettive incertezze. I valori del coefficiente di correzione calcolati per alcuni radionuclidi sono riportati nella tabella a seguire.

Radionuclide	E [keV]	F_att
^{210}Pb	46	0,65
^{234}Th	63	0,82
^{226}Ra	186	0,97

Correzione per effetto somma

I radionuclidi delle catene naturali sono affetti da somma in coincidenza. La correzione a tale effetto può essere ottenuta sempre mediante l'impiego del software GESPECOR che fornisce i coefficienti correttivi sia per la curva di calibrazione che per lo spettro del campione misurato. Per valutare l'entità di tale effetto sui campioni in esame, si sono confrontati i risultati ottenuti impiegando unicamente la correzione per autoassorbimento con quelli ottenuti correggendo sia per autoassorbimento che per effetto somma. I risultati hanno mostrato una differenza contenuta dei risultati tra le due metodiche entro pochi punti percentuali. Considerate le finalità delle misure si è deciso di trascurare la correzione per somma in coincidenza introducendo una componente di incertezza aggiuntiva pari al 5%.

Misura del ^{226}Ra in equilibrio con i suoi prodotti di decadimento

I campioni presentano una concentrazione di ^{235}U al di sotto del limite di rilevazione, ciò non consente di effettuare la discriminazione dei contributi di ^{226}Ra e ^{235}U nel picco a 186 keV. Si procede dunque a misurare la concentrazione di ^{226}Ra a partire dai prodotti di decadimento ^{214}Pb e ^{214}Bi una volta in equilibrio secolare. Il materiale è stato quindi sigillato in vasi di vetro a tenuta e sono state effettuate due misure, la prima appena chiuso il contenitore, la seconda dopo 30 giorni (sul medesimo detector). Dal confronto del segnale dei picchi di ^{214}Pb e ^{214}Bi si è ricavato un accrescimento di circa il 10%. Tale dato è coerente con la tipologia di materiale e consente di verificare l'effettiva sigillatura del contenitore.

Complessità spettrali riscontrate in analisi

^{234}Th : l'attività del radionuclide è stata determinata dall'emissione a 63 keV, le emissioni a ~ 92 keV non sono state impiegate a causa dell'interferenza causata dai figli del ^{226}Ra . Il segnale a 63 keV risulta debole a causa dell'alto fondo compton causato da radio e figli. La definizione di tale picco ha richiesto una analisi dedicata;

$^{234\text{m}}\text{Pa}$: il picco a 1001 keV è risultato quasi indistinguibile dal fondo compton, l'attività risultante è dunque affetta da un'alta incertezza. L'attività ricavata è stata impiegata unicamente per confronto con l'attività calcolata del ^{234}Th .

Fosfogesso		Concentrazione di attività [Bq/kg]		
Cod.	Profondità prelievo	^{234}Th	^{226}Ra	^{210}Pb
5	1,7 - 3,8 m	27,4 ± 7,1	918 ± 94	850 ± 120
6	1,5 - 3,0 m	33,0 ± 8,1	935 ± 95	883 ± 115

Criterio per il confronto ARPAV-ditta incaricata

Come criterio di confronto tra i risultati dei due laboratori si prevede di fissare un limite del 20% in termini di bias relativo (riferimento tipico Proficiency Test IAEA) e la valutazione del parametro zeta-score.

Conclusioni

La caratterizzazione radiologica del sito sarà completata entro fine anno; i dati raccolti saranno fondamentali per valutare se i futuri piani di sviluppo siano compatibili con lo stato dell'area.

Si è dimostrato assai utile il confronto metodologico diretto tra organi tecnici e la parte, all'interno della Commissione prefettizia ex art. 201 del D.Lgs. 101/2020.

L'analisi in spettrometria γ sui campioni di fosfogesso richiede specifiche attenzioni considerata la complessità della matrice, tra le quali la correzione per autoassorbimento che tiene conto della composizione tipica del fosfogesso.

Infine, si conferma l'importanza fondamentale della sinergia tra le componenti ARPAV specializzate in radioprotezione, ai sensi del D.Lgs. 101/2020, e quelle specializzate in bonifiche ambientali, ai sensi del D.Lgs. 152/2006.