

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITÀ DI BOLOGNA

FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E
NATURALI

Corso di laurea in SCIENZE AMBIENTALI
Indirizzo MARINO

**MISURE DI TRACCIANTI RADIOATTIVI
(Pb-210 E Cs-137) NELLA BAIA DI CÁDIZ
(SPAGNA)**

Tesi di laurea in
Prevenzione e controllo dell'impatto ambientale

Relatore
Prof. Guerra Roberta

Presentata da
Lionaki Sofia

Correlatore
Prof. García-Luque Enrique
Prof. Righi Serena

I sessione
Anno Accademico 2009/2010

INDICE

Premessa

Introduzione	6
1.1 Area di studio	6
1.2 Gli isotopi radioattivi	7
1.3 I traccianti radioattivi in ambiente marino.....	14
1.4 Il Pb-210 nell'ambiente marino	19
1.5 Il Cs-137 nell'ambiente marino	21
Materiali e metodi	22
2.1 Campionamento	22
2.2 Spettrometria Gamma	24
2.3 Calibrazione in energia ed efficienza	29
2.4 Modelli per il calcolo della velocità di sedimentazione e tasso di accumulo dei sedimenti	32
Risultati	37
3.1 Profili verticali del K-40	38
3.2 Profili verticali del Pb-210	40
3.3 Profili verticali del Cs-137.....	44
Discussione	46
4.1 Velocità di sedimentazione e tasso di accumulo dei sedimenti	46
4.2 Cs-137.....	50

Conclusioni52

Bibliografia53

Premessa

Il presente lavoro si inserisce all'interno del progetto EMIGAS (Zonas de EMision de GASes con efecto invernadero en los sistemas litorales: influencia de las entradas costeras y del metabolismo bentónico). Tale progetto è stato sviluppato per studiare l'importanza che hanno i processi bentonici di mineralizzazione della materia organica nei cicli biogeochimici del carbonio e dei nutrienti, sulla produzione di due gas ad effetto serra, il metano e il monossido di diazoto.

Gli obiettivi specifici di questa tesi sono stati:

- misurare i livelli di attività specifica del ^{210}Pb e ^{137}Cs nei sedimenti provenienti da due zone del Golfo di Cadice: la parte esterna della Baia di Cadice e la zona antistante la foce del fiume Guadalquivir;
- stimare la velocità di sedimentazione e i tassi di accumulo dei sedimenti calcolati con il modello Constant Flux: Constant Sedimentation (CF-CS) applicato ai profili verticali di ^{210}Pb in eccesso
- confrontare i risultati ottenuti con quelli di altri ambienti marini simili

A tale scopo, in questo lavoro di tesi sono stati misurati i traccianti radioattivi ^{210}Pb e ^{137}Cs in quattro carote di sedimento estratte dalle due aree di studio. Le misure sono state condotte mediante spettrometria gamma con un detector a semiconduttore al germanio intrinseco (HPGe).

Le attività dei due radionuclidi negli strati più superficiali dei sedimenti sono risultate simili all'interno della stessa area, però delle differenze si sono individuate fra le due aree.

I risultati ottenuti hanno mostrato che le velocità di sedimentazione e i tassi di accumulo dei sedimenti sono risultati più elevati nella Baia Cadice rispetto a quelli stimati per la zona del Guadalquivir. In generale, i valori stimati sono risultati in linea con quelli ottenuti in altri ambienti di piattaforma continentale nel Mediterraneo, del nord della Spagna e del Golfo del Leone.

Introduzione

1.1 Area di studio

La Baia di Cadiz (figura 1) è situata nella parte sud della penisola Iberica, dove l'oceano Atlantico incontra il Mediterraneo attraverso lo stretto di Gibilterra situato a circa 100 km dalla Baia. L'area è caratterizzata da un'ampia piattaforma di circa 50 km, ma in corrispondenza del fiume Guadiana è di solo 130 m (Abrantes, 1990). I fiumi più importanti sono il Guadalquivir e il Guadiana; il loro *runoff* arriva ai livelli più bassi nel periodo estivo (Garcia e Moyano, 1991). La Baia di Cadiz è una zona geografica singolare per il suo valore ecologico, economico, turistico, sociale e culturale.

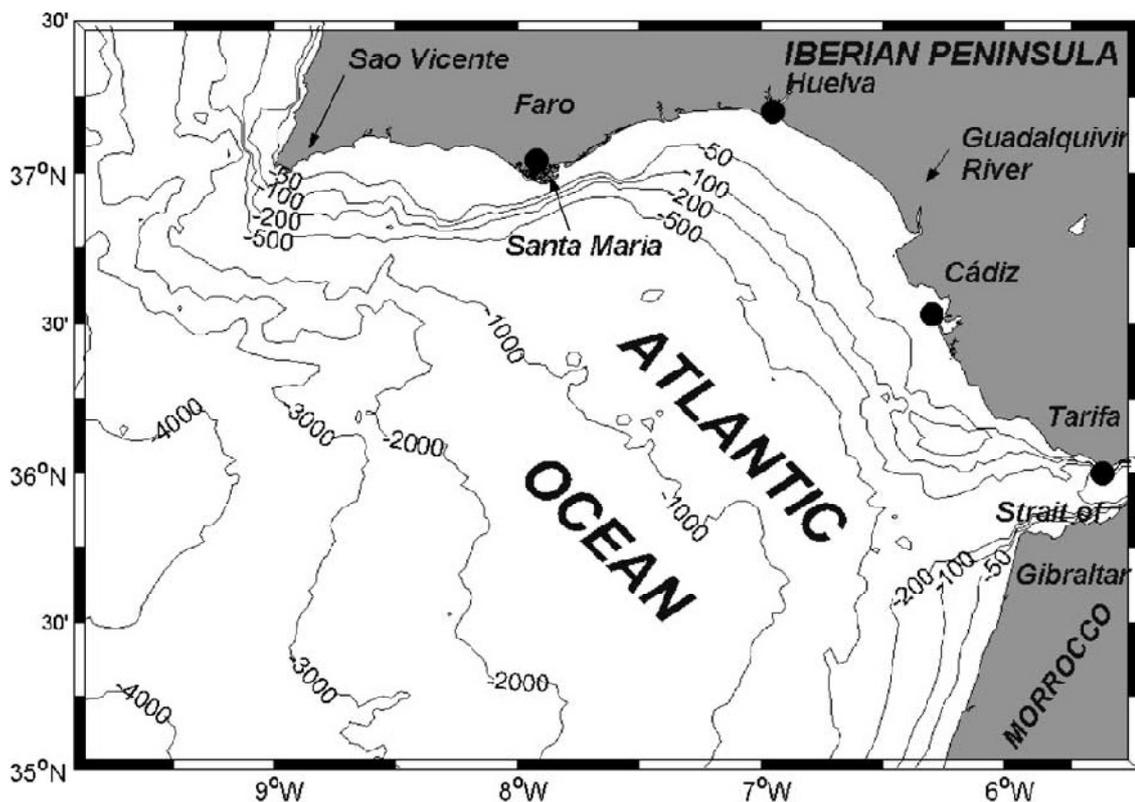


Figura 1.1 Mappa con la batimetria della Baia di Cadiz.

(Vargas et al., 2003)

1.2 Gli isotopi radioattivi

In natura non tutti i nuclei sono stabili. Un nucleo non stabile è destinato a decadere in un altro nucleo più stabile e con massa minore mediante l'emissione di radiazione corpuscolare (alfa o beta), spesso accompagnata da radiazione elettromagnetica (raggi gamma). Tali nuclei sono definiti radioattivi e l'emissione di radiazione è detta decadimento radioattivo o radioattività (Tipler, 1976). La legge che identifica il processo di decadimento radioattivo è un esponenziale negativa ed è caratteristica di tutti i fenomeni radioattivi. Se N è il numero di nuclei presenti a un certo tempo t , ci aspettiamo che il numero di nuclei che decadono¹ dopo un certo intervallo Δt sia direttamente proporzionale a N e a Δt . A causa di questi decadimenti, il numero N diminuirà e la sua variazione sarà data da:

$$\Delta N = -\lambda N \Delta t \quad (1.1)$$

Rispettivamente:

$$dN = -\lambda N dt \quad (1.2)$$

Dove λ (in s^{-1}) è la costante di decadimento. Se si risolve l'equazione (1.1) rispetto al numero di nuclei si ottiene la legge esponenziale (figura 1.2):

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t} \quad (1.3)$$

N_0 è il numero di nuclei al tempo $t = 0$. Il numero di decadimenti radioattivi riferito all'unità di tempo, è chiamato **attività** A :

$$A = \lambda N = dN/dt \quad (1.4)$$

L'inverso della costante di decadimento λ è chiamata vita media $\tau = 1/\lambda$. Un'altra

¹ Il decadimento di un singolo nucleo è un evento casuale statistico.

proprietà dei materiali radioattivi è il "*tempo di dimezzamento*" o "*emivita*". Il "*tempo di dimezzamento*" di un isotopo è il tempo necessario perché la metà degli atomi radioattivi decada nell'elemento figlio ($N(t_{1/2}) = N_0/2$). Il tempo di dimezzamento è legato alla vita media dalla relazione (Tipler, 1976):

$$t_{1/2} = \ln 2 \tau \approx 0,693\tau \quad (1.6)$$

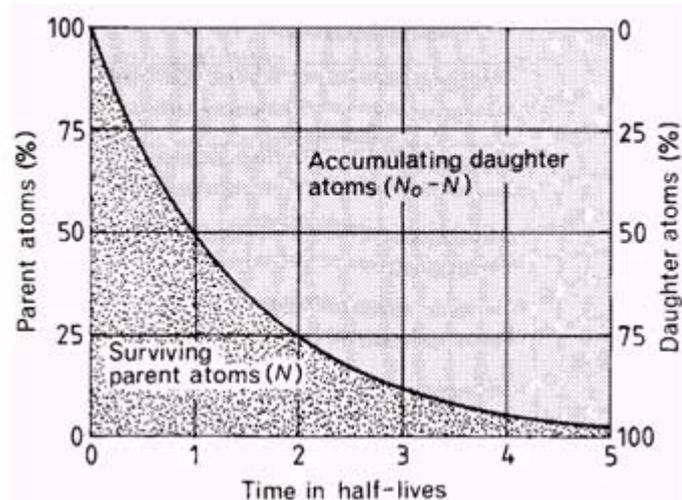
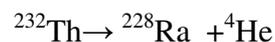


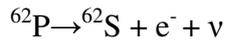
Figura 1.2 Grafico della diminuzione esponenziale dei nuclei radioattivi in funzione del tempo.

www.arch.unige.it/

Esistono tre tipi distinti di decadimenti α , β , γ (Tipler, 1976). Nel decadimento alfa i nuclei molto pesanti ($Z=83$) emettono una particella α che è un nucleo di elio. Sia il numero atomico e il numero dei neutroni del nucleo padre diminuisce di 2 e il numero di massa di 4. Un esempio è fornito da ^{232}Th ($Z=90$) che decade in ^{228}Ra ($Z=88$):



Il decadimento beta (β) si verifica per nuclei leggeri o intermedi che abbiano troppi o troppo pochi neutroni per essere stabili. Nel decadimento beta il numero di massa rimane invariato, il numero atomico diminuisce di uno (decadimento β^-) o aumenta di uno (decadimento β^+). Per esempio nel decadimento *beta* il nucleo emette un elettrone (Halliday *et al.*, 1977):



Nel decadimento *beta*⁺ il nucleo emette un positrone (una particella carica positivamente avente la massa di un elettrone):



Il simbolo ν rappresenta il *neutrino*, una particella priva di massa ed elettricamente neutra emessa dal nucleo insieme all'elettrone o al positrone durante il processo di decadimento (Halliday *et al.*, 1977).

Il decadimento *gamma* (γ) di solito avviene molto rapidamente e si osserva solo perché segue un decadimento α o β (Tipler, 1976). I raggi gamma sono radiazioni elettromagnetiche. Le proprietà di queste radiazioni sono che trasportano energia in forma di pacchetti d'onda, con l'energia depositata in campi elettrici e magnetici. Tutte le radiazioni elettromagnetiche possono essere descritte dalla loro lunghezza d'onda λ , dalla frequenza ν , o l'energia equivalente E . Queste quantità sono collegate tra loro dalle relazioni:

$$\begin{aligned} \lambda \cdot \nu &= c \quad (a) \\ e & \quad (1.5) \\ E &= h \cdot \nu \quad (b) \end{aligned}$$

dove c è la velocità della luce e h è la *costante di Plank*¹. L'unità di misura sono i keV. L'ammontare delle radiazioni presenti può essere descritto o dall'energia totale o dai singoli fotoni (Debertin, Helmer, 1988). Si parla di raggi gamma per quella che accompagna le transizioni nucleari.

Alcuni radioisotopi emettono radiazioni gamma con più di un'energia caratteristica. Si definisce "*branching ratio*" o "*yield*" la percentuale di atomi del radioisotopo che decade emettendo una particolare energia (Knoll, 1979). I raggi gamma essendo privi di carica sono rilevati solo quando producono interazioni significative nel detector. La radiazione gamma interagisce con la materia in tre modi principali: l'effetto fotoelettrico (fino a circa 0,5 MeV), lo *scattering*

¹ $h=6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ (J} \cdot \text{s)} = 4,1356692 \cdot 10^{-13} \text{ (eV} \cdot \text{s)}$

Compton (intorno al MeV), la creazione di coppie (sopra al MeV e specialmente tra 5-10 MeV) figura 1.3.

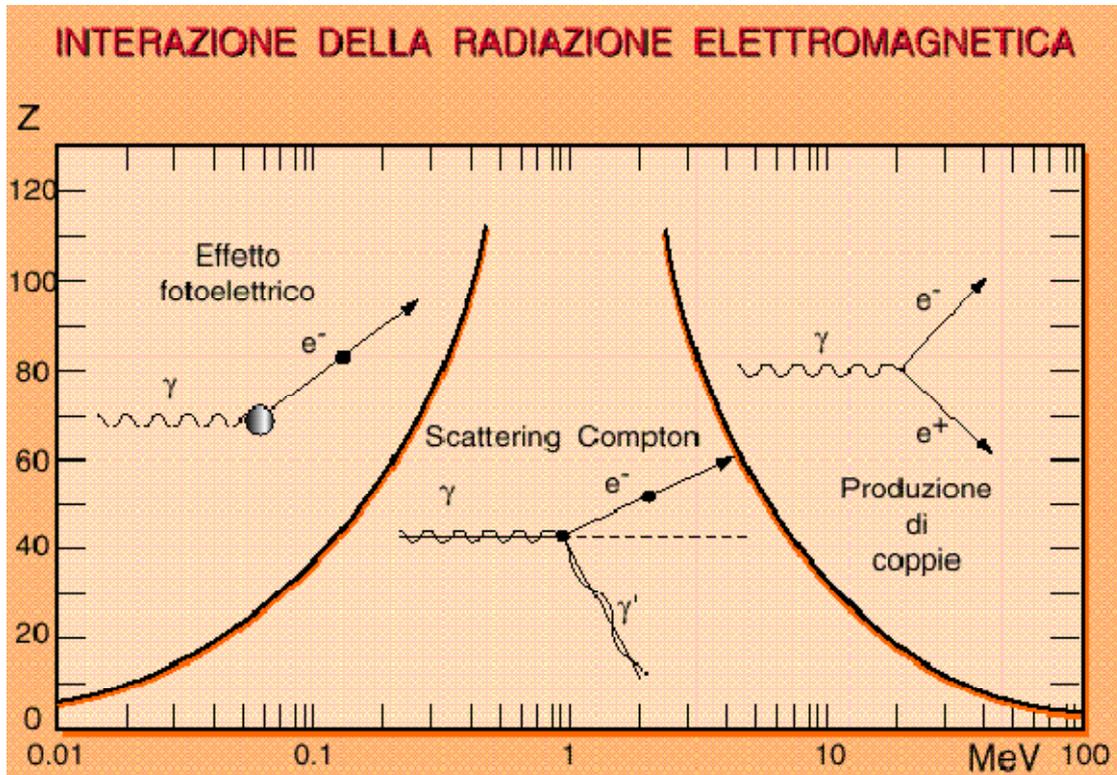


Figura 1.3 Dominio delle interazioni prevalenti dei raggi gamma con la materia.

1. **L'effetto fotoelettrico** (figura 1.4). Nell'effetto fotoelettrico il fotone scompare completamente e il suo posto prende un fotoelettrone. L'interazione avviene con l'atomo (come unità) e non può avvenire con gli elettroni che sono liberi (Knoll, 1979). Nelle tipiche energie gamma, l'origine dell'elettrone estratto è dall'orbita più vicina al nucleo, quindi circa l'80% di tutti i fotoelettroni emessi sono dall'orbita K (Pellicioni, 1989). Per l'orbita K, il range di energie tipiche di legame vanno da alcuni keV per numero Z piccolo, a decine di keV per materiali con un numero atomico maggiore. Questa dipendenza della probabilità di effetto fotoelettrico dal numero atomico del mezzo è il principale motivo dell'uso di materiali con Z alto per schermare i rivelatori di radiazioni gamma (Knoll, 1979).

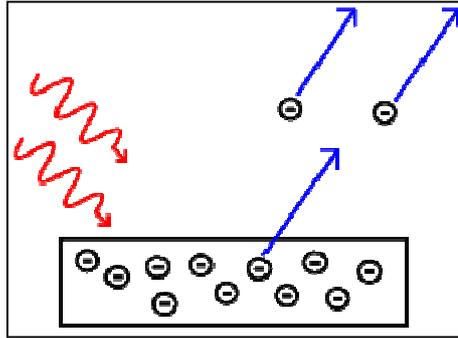


Figura 1.4 Effetto fotoelettrico.

http://en.wikipedia.org/wiki/Photoelectric_effect

Il fotone ha ceduto tutta la sua energia al fotoelettrone prodotto; parte è impiegata per rimuovere il fotoelettrone dalla sua orbita E_b (che è uguale all'energia di legame dell'elettrone nella determinata orbita), questa è chiamata ionizzazione primaria; e parte si trova sotto forma di energia cinetica E_e che provocherà nel mezzo la ionizzazione secondaria. L'energia cinetica può essere calcolata dalla relazione:

$$E_{e^-} = h\nu - E_b \quad (1.6)$$

Dove $h\nu$ è l'energia del fotone incidente (Knoll, 1979).

2. **Lo scattering Compton** (figura 1.5). Il processo d'interazione dell'effetto Compton avviene tra il fotone del raggio gamma incidente e un elettrone del mezzo (Knoll, 1979). Nell'effetto Compton, il fotone, chiamato fotone Compton, venne diffuso con un certo angolo (θ) rispetto alla direzione iniziale, e con energia minore perché parte di essa è trasferita all'elettrone, assunto inizialmente a riposo. Anche l'elettrone è diffuso con un certo angolo (ϕ). La ripartizione dell'energia fra l'elettrone e il fotone dipende dall'angolo di diffusione. L'energia del fotone diffuso $h\nu'$ si può calcolare dall'equazione:

$$h\nu' = \frac{h\nu}{1 + \varepsilon \cdot (1 - \cos \theta)} \quad (1.7)$$

dove

$$\varepsilon = \frac{h\nu}{m_0 \cdot c^2} \quad (1.8)$$

m_0c^2 è l'energia di riposo dell'elettrone (0.511 MeV). L'energia dell'elettrone è:

$$E_{e^-} = h\nu - h\nu' \quad (1.9)$$

Si possono identificare due casi estremi.

- L'angolo di diffusione è piccolo, quasi zero, $\theta = 0$. In questo caso

$$\begin{aligned} h\nu &\cong h\nu' \\ e \\ E_{e^-} &\cong 0 \end{aligned}$$

L'elettrone ha un'energia molto piccola e il fotone ha quasi la stessa energia del raggio gamma incidente.

- Si può però verificare che $\theta = \pi$. In questo caso il raggio gamma incidente è deflesso verso l'origine e l'elettrone invece si muoverà nella direzione d'incidenza (sempre un po' di energia iniziale è trattenuta dal fotone). Questa rappresenta l'energia massima che può essere trasferita all'elettrone a una singola interazione Compton. Le equazioni che derivano da questo caso estremo sono:

$$h\nu' |_{\theta=\pi} = \frac{h\nu}{1 + 2\varepsilon} \quad (1.10)$$

$$E_{e^-} |_{\theta=\pi} = h\nu \left(\frac{2\varepsilon}{1 + 2\varepsilon} \right) \quad (1.11)$$

si può dedurre che in circostanze normali, nel detector possono verificarsi tutti gli angoli di diffusione, per questo motivo le energie che possono essere

trasferite all'elettrone, hanno un range da zero fino al massimo predetto dall'equazione 1.10.

Dopodiché il fotone può dare altre collisioni Compton oppure effetto fotoelettrico (Knoll, 1979). Queste interazioni generano in uno spettro gamma una particolare distribuzione che si chiama "*spalla Compton*" e si manifesta con un innalzamento del fondo sulla parte sinistra del picco, (Pellicioni, 1989). Questo può rendere l'analisi quantitativa di alcuni radioisotopi difficoltosa. Il disturbo sarà tanto minore quanto più alto è il rapporto *altezza del picco-altezza della spalla Compton*, (Appleby *et al.* 1986; Appleby *et al.* 1988).

La probabilità che avvenga l'effetto Compton dipenderà da quanti elettroni sono disponibili come bersagli e per questo motivo aumenta linearmente con Z, e diminuisce gradualmente con l'aumento di energia.

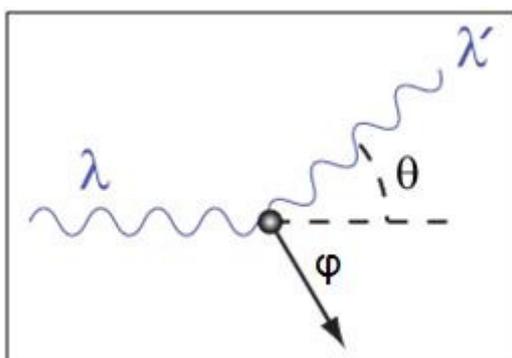


Figura 1.5 Effetto Compton.

http://en.wikipedia.org/wiki/Compton_scattering

3. **la creazione di coppie** (figura 1.6). La terza significativa interazione con la materia dei raggi gamma è la produzione di coppie. La probabilità che accada è molto bassa finché l'energia è di alcuni MeV. Il fotone incidente scompare cedendo tutta la sua energia per formare due particelle (un elettrone e un positrone). È necessaria un'energia pari a $2m_0c^2$ per creare la coppia elettrone – positrone; l'energia minima del raggio deve essere maggiore di 1,02 MeV, così che il processo è energeticamente possibile. Se l'energia del raggio è maggiore questo eccesso, si presenta sotto forma di energia cinetica suddivisa fra le due particelle. Possiamo dedurre che

questo processo consiste nel convertire il fotone del raggio incidente in energia cinetica per la coppia prodotta. L'equazione che la caratterizza è

$$E_{e^-} + E_{e^+} = h\nu - 2m_0c^2 \quad (1.12)$$

Per le energie tipiche sia l'elettrone sia il positrone viaggiano solo per alcuni millimetri prima di perdere la loro energia cinetica per ionizzazione degli atomi del mezzo. Quando l'energia è molto bassa (comparabile all'energia termica degli elettroni del mezzo), il positrone che è una particella molto instabile, interagisce con un elettrone della stessa con un processo che si chiama *annichilazione*. A questo punto avviene il processo inverso da quello iniziale. Le due particelle scompaiono formando due fotoni con energia m_0c^2 (= 0,511 MeV). Ciascuno dei due fotoni è emesso in direzione opposta e potrà interagire con la materia per effetto Compton o fotoelettrico.

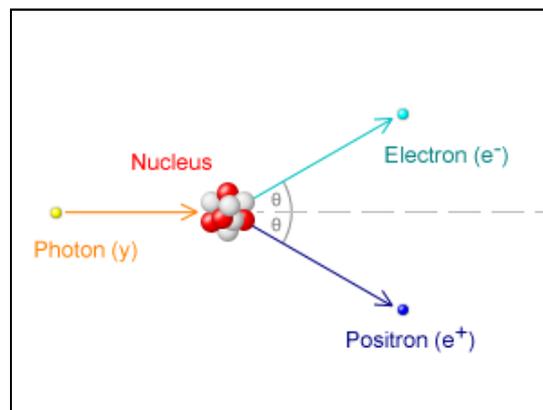


Figura 1.6 Creazione di coppie.

http://en.wikipedia.org/wiki/Pair_production

1.3 I traccianti radioattivi in ambiente marino

I radionuclidi appartengono a tre categorie:

1. **Naturali:** si trovano in natura e hanno una vita media molto lunga (es. ^{238}U , ^{232}Th , ^{235}U);
2. **Cosmogenici:** prodotti dall'interazione tra i raggi cosmici e i nuclidi presenti in atmosfera (es. ^{10}Be , ^{14}C);
3. **Antropogenici:** prodotti principalmente da esplosioni in atmosfera causate dall'attività umana (es. ^{137}Cs).

I radionuclidi naturali fanno parte di tre famiglie che sono chiamate con il nome dei loro capostipiti (figura 1.7):

- Famiglia dell'Uranio (U)
- Famiglia del Torio (Th)
- Famiglia dell'Attinio (Ac)

Ogni membro della famiglia è prodotto dal decadimento del nucleo genitore; l'ultimo membro di ciascun famiglia è un isotopo stabile dell'elemento piombo (Pb, Z = 82).

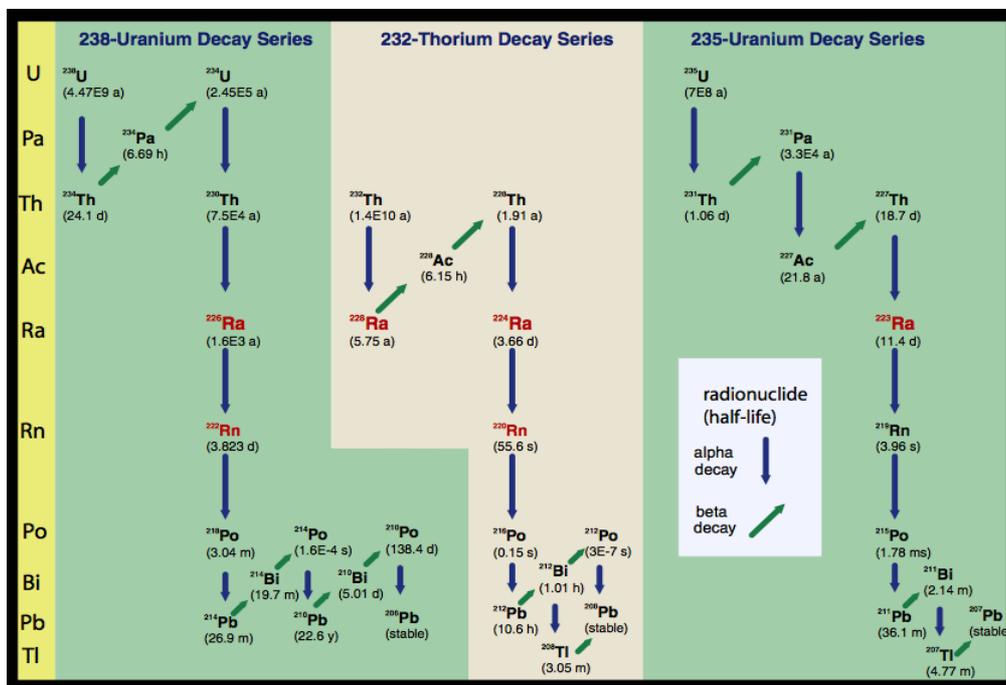


Figura 1.7 Catene delle tre famiglie radioattive.

<http://www.usgs.gov/>.

Negli ultimi anni è diventato sempre più importante definire come le attività umane possano provocare cambiamenti ambientali. Un importante aspetto della ricerca è determinare il tasso con cui avvengono questi cambiamenti.

Uno dei metodi migliori per la determinazione del tasso di cambiamento di un ecosistema è il monitoraggio a lungo termine; molto spesso non è possibile attuarlo e quindi si è cercato un metodo alternativo per ottenere le informazioni desiderate. L'evoluzione delle sorgenti di sedimento, la velocità di deposizione, il contenuto di materiale organico e di alcuni inquinanti sono studiati tramite: misure di radionuclidi, minerali, nutrienti, metalli pesanti ed inquinanti presenti nelle carote. La geocronologia dei sedimenti si basa sul "*tempo di dimezzamento*".

Per essere usato nella datazione radiometrica un isotopo radioattivo deve soddisfare i seguenti requisiti:

1. Le sue proprietà chimiche devono essere note,
2. L'emivita deve essere nota,
3. Deve essere anche nota la concentrazione iniziale (o una buona approssimazione della stessa),
4. Deve essere abbastanza facile da misurare,
5. La sua attività deve dipendere solo dal decadimento radioattivo.

Alcuni dei radioisotopi più usati per studi ambientali sono il ^7Be , il ^{14}C , il ^{40}K , il ^{137}Cs e il ^{210}Pb .

Il ^7Be , è un radioisotopo naturale prodotto dal bombardamento dei raggi cosmici degli atomi di azoto e dell'ossigeno atmosferico (figura 1.8). Ha tempo di dimezzamento di 53 giorni, quindi è ottimo per datare sedimenti di un anno. Si può utilizzare per datare i processi di miscelamento nell'oceano ma è molto importante anche perché è utilizzato come riferimento quando si lavora con altri radioisotopi utilizzati per la datazione (<http://geology.usgs.gov/>).

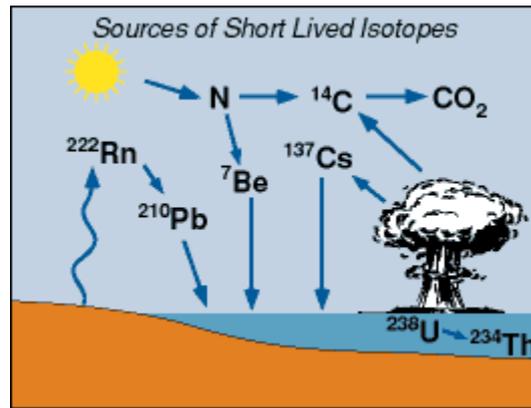


Figure 1.8 Origine dei principali radionuclidi.

<http://geology.usgs.gov/>

Il ^{14}C è prodotto dall'interazione dei raggi cosmici con ossigeno, carbonio, azoto e dai test nucleari (figura 1.8). Il ^{14}C ha contribuito significativamente ai picchi trovati in atmosfera nel biennio 1963-64 (figura 1.9). Il suo tempo di dimezzamento è di 5730 anni ed ha un tasso effettivo di applicazione che va da 100-50000 anni circa nella datazione del materiale organico (Press e Siever, 1997). Tutto il C è rapidamente ossidato in CO_2 ed assimilato nel ciclo del carbonio delle piante. E' un elemento essenziale delle cellule viventi di tutti gli organismi, per esempio nelle piante nella fase di crescita è assimilato continuamente nei loro tessuti. Insieme ai suoi isotopi stabili negli organismi viene anche assimilata una piccola quantità di ^{14}C . Quando una pianta muore, smette di assorbire anidride carbonica ed in quel momento la percentuale dell'isotopo instabile rispetto alla quantità d'isotopi stabili è uguale a quella che si osserva in atmosfera. Non si può calcolare l'esatto numero di atomi discendenti perché il prodotto di decadimento del ^{14}C è il ^{14}N che è un gas e quindi volatile. Si può calcolare il tempo trascorso dalla morte della pianta confrontando la quantità di ^{14}C rimasto nei tessuti al momento dell'analisi con la quantità iniziale, in equilibrio con l'atmosfera e supposta costante negli intervalli di tempo per i quali è applicabile questo metodo di datazione. Negli ambienti marini questa tecnica può essere usata per la datazione dei organismi come le foraminifera (zooplancton) o dei corali e del materiale organico nei sedimenti.

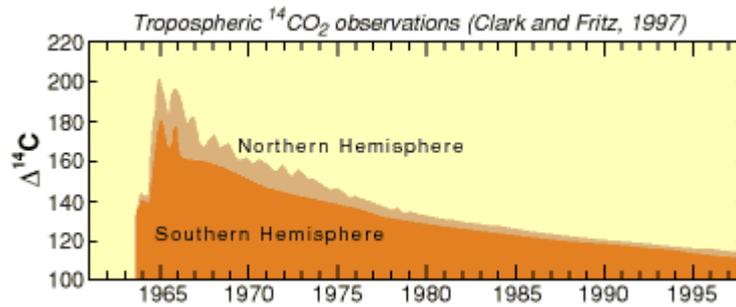


Figura 1.9 Picchi osservati nei due emisferi per il $^{14}\text{CO}_2$

<http://geology.usgs.gov/>

Il ^{40}K , è un radioisotopo primordiale prodotto insieme agli altri elementi durante la creazione della Terra. Dovuto al suo tempo di dimezzamento molto lungo di $1,28 \times 10^9$ yr è ancora presente nella Terra. Il ^{40}K è l'unico isotopo radioattivo del potassio ed è presente in una quantità dello 0,0119% dell'elemento naturale. Un grammo di potassio contiene 31,6 Bq di ^{40}K . L'attività del ^{40}K può essere usata per determinare la quantità totale di potassio. Il ^{40}K decade, tramite radiazione beta, in ^{40}Ca (stabile), e tramite emissione di radiazione gamma in ^{40}Ar anch'esso elemento stabile (con probabilità di disintegrazione dell'89% e 11% rispettivamente) (Lederer *et al.*, 1967). Il rapporto tra ^{40}K e il gas nobile ^{40}Ar ($^{40}\text{K}/^{40}\text{Ar}$), quando i due elementi si trovano ad un sistema chiuso, può essere utilizzato per la datazione; perché la quantità di ^{40}Ar è proporzionale alla quantità di potassio ma anche al tempo trascorso dalla chiusura del sistema.

Il tasso di sedimentazione per le aree marine invece è calcolato su una scala temporale di circa 100-150 anni utilizzando il ^{210}Pb e il ^{137}Cs . Il processo di rimescolamento nei sedimenti superficiali può essere studiato dall'attività del ^{234}Th in eccesso e del ^{210}Pb .

Ci sono anche altri radionuclidi che vengono utilizzati per la datazione e lo studio degli ambienti marini come per esempio il ^{226}Ra , il ^{228}Ra , il ^{228}Th e l' ^{238}U (figura 1.10) (Liu *et al.* 2007).

1.4 Il ^{210}Pb nell'ambiente marino

Tra i radioisotopi più studiati per ricostruire le cronologie dei sedimenti c'è il ^{210}Pb . Il suo tempo di dimezzamento è di 22,3 anni e fornisce un metodo capace di risoluzioni temporali da sedimenti in un arco di tempo di circa 100 -150 anni negli ambienti lacustri e marini. Il ^{210}Pb insieme ad altri marker può essere usato per ricostruire le cronologie delle attività umane nell'ambiente.

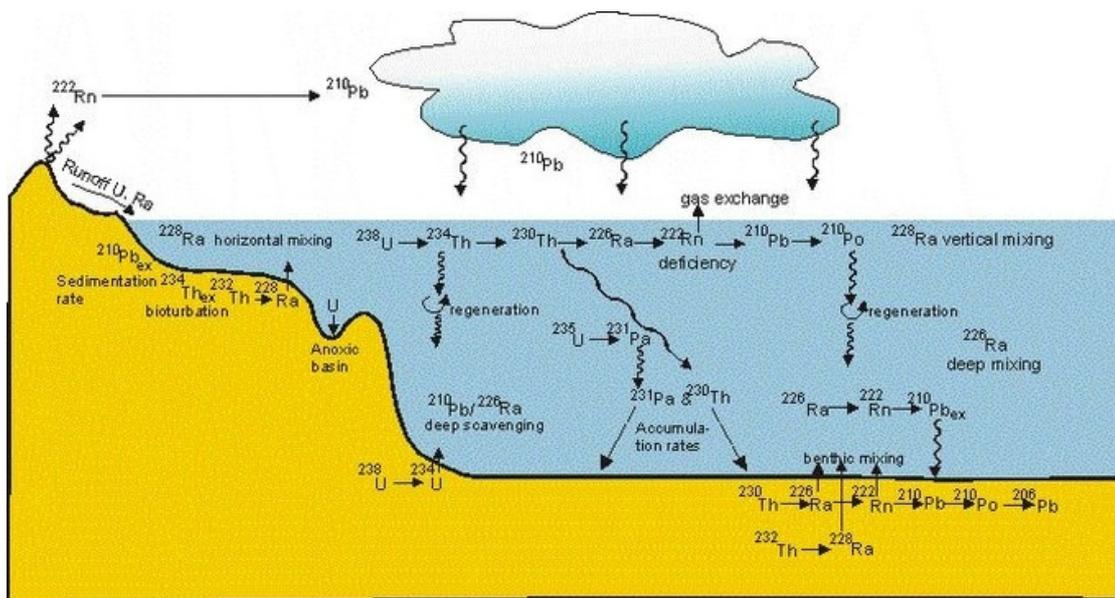


Figura 1.10 Origine e ciclo del ^{210}Pb nell'ambiente.

<http://www.awi.>

Il ^{210}Pb ($t_{1/2}=22,2$ yr) è un radionuclide naturale appartenente alla serie di decadimento del ^{238}U ($t_{1/2}= 4,47 \times 10^9$ yr) che termina con il ^{206}Pb che è un elemento stabile, come si può vedere in figura 1.10. La presenza del piombo nei sedimenti ha due origini (figura 1.7):

- il decadimento *in situ* del ^{226}Ra ($t_{1/2}=1600$ yr),
- il *fallout* atmosferico dal decadimento del ^{222}Rn ($t_{1/2}= 3,8$ d) emanato in atmosfera e depositato nei sedimenti.

Nel primo caso il ^{210}Pb prodotto proviene dal decadimento del suo genitore, il ^{226}Ra , che entra direttamente nel sistema acquatico come parte di materiale eroso; questo è definito ^{210}Pb supportato. La concentrazione di ^{210}Pb nei sedimenti risulta superiore a quella derivante dal decadimento *in situ* del ^{226}Ra . Questo è

dovuto al contributo di ^{210}Pb che deriva dal *fallout* atmosferico. Proprio per questo parliamo di ^{210}Pb *non supportato* o *in eccesso* ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$). Il $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ deriva dal decadimento del ^{222}Rn , un gas che tramite diffusione esce dai pori interstiziali del terreno nell'atmosfera, dove può rimanere per circa 10 giorni prima di ricadere per precipitazione umida e deposizione secca (<http://geology.usgs.gov/>).

Il ^{210}Pb nell'acqua si lega al particolato e poi viene accumulato nei fondali marini. La distribuzione dell'eccesso del ^{210}Pb ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) in funzione della profondità dei sedimenti (figura 1.11) si usa per calcolare la velocità di sedimentazione ed il tasso di accumulo dei sedimenti. Il piombo in eccesso non può essere calcolato direttamente ma tramite l'attività del ^{210}Pb totale meno il ^{210}Pb supportato, misurato indirettamente dal ^{226}Ra (figura 1.11). L'attività in eccesso del ^{210}Pb diminuisce in funzione della profondità del sedimento. Invece l'attività *in situ*, supportata dal genitore ^{226}Ra , non dipende dalla profondità perché assunta in equilibrio ed è quindi costante come si può notare in figura (1.11).

Esistono due metodi per la misura del ^{210}Pb (Frignani *et al.* 1993), il primo è tramite emissioni alpha del suo prodotto di decadimento ^{210}Po , invece il secondo è diretto tramite emissioni gamma. Il primo metodo si basa sull'ipotesi che i due radionuclidi sono in equilibrio secolare nel sedimento. Per questo metodo è necessaria la separazione preliminare del materiale radioattivo. Ciò si esegue con la dissociazione acida o dissoluzione del sedimento seguita dalla deposizione del Po su placche d'argento e dopodiché conteggiato tramite emissione alpha. I vantaggi di questo metodo possono essere che è più sensibile e accurato, serve un campione piccolo e la sua preparazione è molto più facile da quello che si potrebbe presumere; ma è un metodo distruttivo. Nel secondo metodo non serve la dissociazione acida o dissoluzione del sedimento. Il sedimento viene seccato, pressato e infine sigillato in un contenitore, dopodiché viene analizzato con un rivelatore gamma. I vantaggi sono che la misura è diretta, non distruttiva, è possibile ottenere una stima diretta del background inteso come il ^{210}Pb supportato dal decadimento in situ del ^{226}Ra nel sedimento; ma la correzione dell'effetto di autoassorbimento è cruciale (Frignani *et al.* 1993).

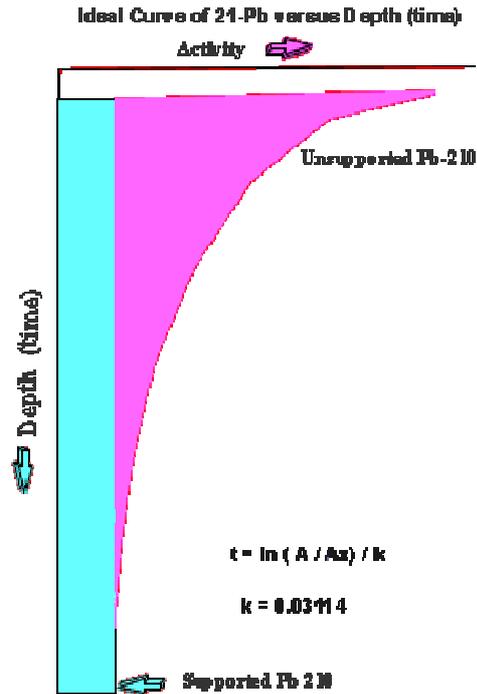


Figura 1.11 Grafico della curva ideale del ^{210}Pb in eccesso rispetto il ^{210}Pb supportato in funzione della profondità.

<http://geology.usgs.gov/>

1.5 Il ^{137}Cs nell'ambiente marino

Alcuni radionuclidi provengono dalla fissione dell'uranio o dall'attivazione di altri nuclidi risalenti al periodo dei test nucleari, da incidenti o dalla generazione di energia nucleare, ed essi si usano per la datazione. Uno dei più importanti è il ^{137}Cs con un tempo di dimezzamento di 30 anni. Il ^{137}Cs è un prodotto di fissione introdotto nell'ambiente in quantità significative attraverso l'atmosfera nel periodo dei test nucleari negli anni 50. Il primo input è avvenuto nel 1954, poi negli anni 63-64 si è verificato il maggior numero di esperimenti nucleari in atmosfera. Una grande quantità di questo radionuclide si è introdotta nell'atmosfera dall'incidente del reattore nucleare di Chernobyl, in Ucraina, il 26 Aprile del 1986. Questo processo ha continuato per tutto il mese di Maggio e le deposizioni radioattive si sono verificate anche a molti chilometri di distanza dal

luogo dell'incidente. Si è stimato che le deposizioni erano dell'ordine 10^{17} Bq rispetto il $4,3 \times 10^{17}$ Bq provenienti dai test nucleari (figura 1.12). La distribuzione non era uniforme ed era controllata da fattori meteorologici, (Begy *et al.* 2009).

Esso consente la datazione di alcuni livelli nella colonna sedimentaria in base all'andamento delle sue ricadute atmosferiche. Se il profilo non è particolarmente disturbato da fenomeni di diffusione e mescolamento, la base del profilo può identificare i sedimenti depositati nel 1954, poi un successivo picco corrisponde ai sedimenti depositati al 1963 (Aoyama *et al.*, 2006). Nei sedimenti più superficiali dell'Adriatico e del Mediterraneo, il ^{137}Cs proviene dall'incidente di Chernobyl e costituisce il *marker* stratigrafico più recente che può essere usato per valutare il tasso di accumulo e studiare i processi di mescolamento e diffusione molecolare nelle acque interstiziali (Frignani *et al.*, 1991).

Molto spesso si usa il ^{137}Cs per verificare la correttezza del metodo di datazione con il ^{210}Pb , essendo un tracciante indipendente che dà una misura cronostatigrafica abbastanza precisa (Begy *et al.* 2009).

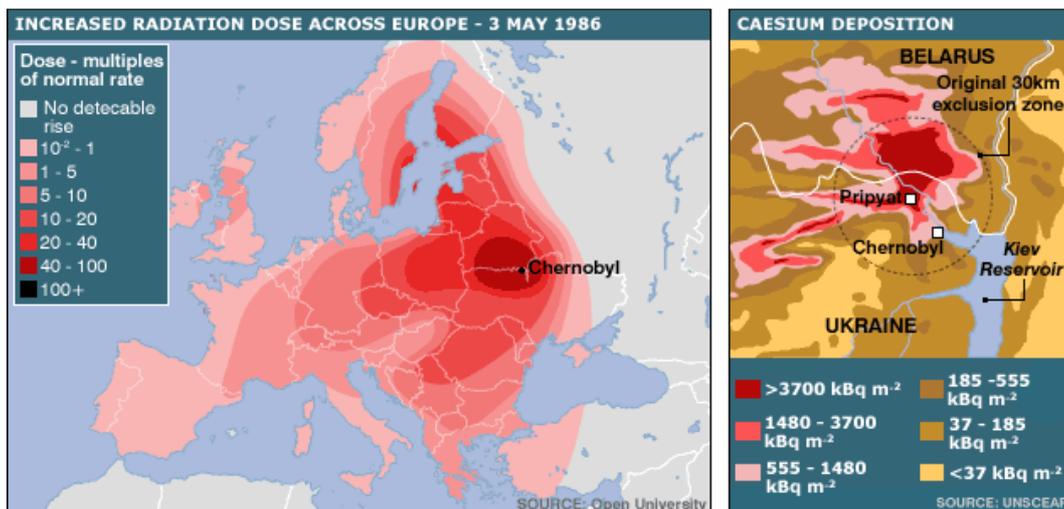


Figure 1.12 Incremento della dose radioattiva sopra l'Europa e deposizione del ^{137}Cs nel periodo seguente l'incidente di Chernobyl.

<http://www.btinternet.com/>

Materiali e metodi

2.1 Campionamento

Il campionamento è stato fatto a bordo di B/O Mytilus, nel mese di Giugno e Novembre del 2006 e rientra nel progetto **EMIGAS**. Sono state selezionate due aree,

- la baia di Cadice (BC1-BC5),
- l'area dell'estuario del fiume Guadalquivir (GL1-GL4).

Le carote di sedimento raccolte nella Baia di Cadice sono situate in una zona molto energetica dovuta alle correnti di marea entranti nella Baia dalla piattaforma esterna (figura 2.1) (Fuentes, 2008).

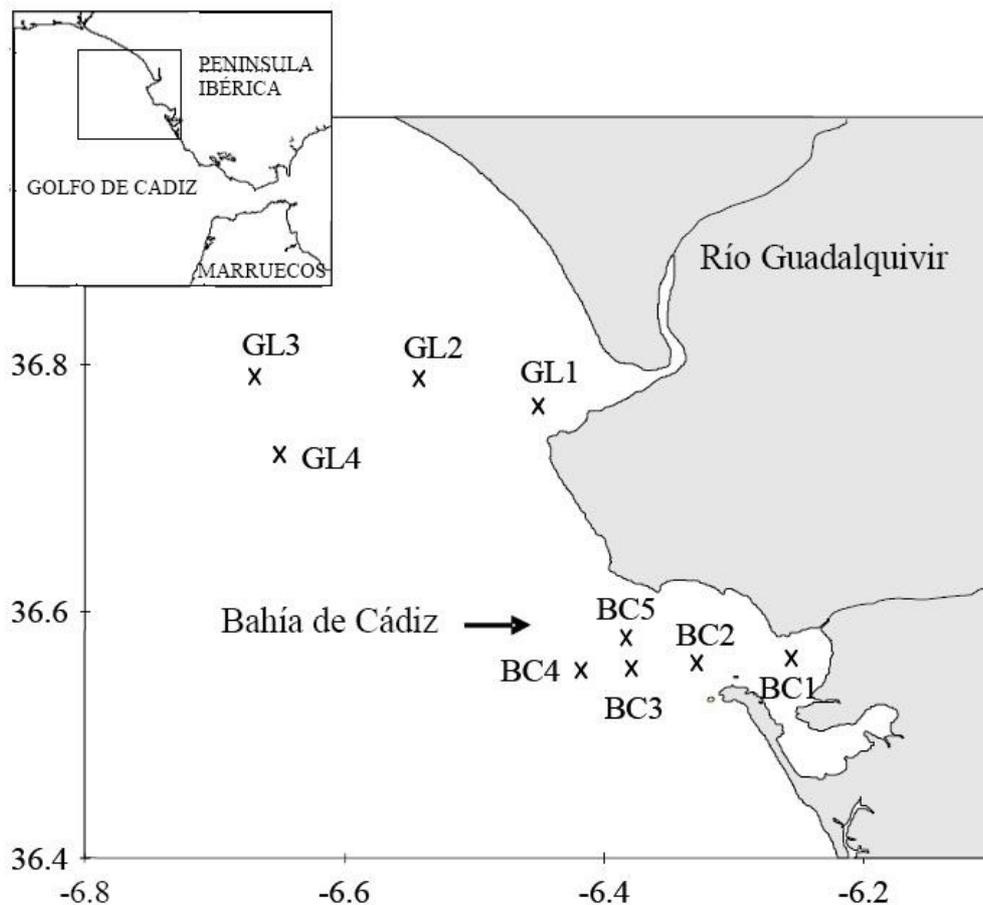


Figura 2.1 Baia di Cadice e con le stazioni da dove sono state prelevate le carote. (Fuentes, 2008)

Per il campionamento sono stati usati box-corer di 15 cm x 10 cm simili a quelli della figura 2.2.



Figura 2.2 Box-corer e campionamento delle carote di sedimento.

<http://projects.bo.ismar.cnr.it/>

In questo lavoro di tesi sono state analizzate quattro carote, due provenienti dalla Baia di Cadice (BC-2 e la BC-5), e due provenienti dall'area antistante alla foce del fiume Gualquivir (GL-3, la GL-4); informazioni concernenti queste carote sono presenti nella tabelle 2.1.

Tabella 2.1

Sito	Data	Profondità (m)	Temp.ra (C°)	Salinità (psu)	Latitudine	Longitudine
GL3	02/06/2006	25	18,2	36,3	36°47'2.4" N	6°40'0.12" W
GL4	03/06/2006	32	19,3	36,2	36°43'46.164" N	6°39'23.904" W
BC2	08/11/2006	13	18,8	36,2	36°33'33.66" N	6°19'45.228" W
BC5	11/11/2006	18	17,9	36,3	36°34'37.2" N	6°23'0.6" W

2.2 Spettrometria gamma

I raggi gamma essendo privi di carica sono rilevati solo quando producono interazioni significative nel detector. La rivelazione delle radiazioni gamma avviene misurando le ionizzazioni indotte nel mezzo rivelatore dal raggio incidente e dagli elettroni da esso direttamente liberati (ionizzazioni primarie e secondarie) (Ivanovich e Harmon, 1982). L'efficienza di un rivelatore è data dalla percentuale di radiazioni che è in grado di rilevare rispetto a quelle emesse effettivamente dalla sorgente. La probabilità che un'interazione avvenga dipende dalle caratteristiche del mezzo rivelatore (volume attivo della zona intrinseca), e dall'energia dei raggi gamma. L'efficienza diminuisce all'aumentare dell'energia perché in questo modo i raggi gamma sono in grado di percorrere distanze più lunghe senza interazioni rilevanti. L'efficienza dipende anche dalla geometria usata per il campione, perché può influire sulla frazione delle radiazioni emesse che si dirigono verso il detector per essere rivelate. La risoluzione di un rivelatore è la sua capacità di distinguere righe spettrali. Si misura in ampiezza del picco a metà altezza (FWHM, Full Width at Half Maximum), teoricamente i picchi devono avere un'ampiezza a metà altezza di 5-6 canali per energie dell'ordine di 100 keV e 5-6 per 1 MeV. Si deve ricordare che la risoluzione in energia (R) di un detector è:

$$R = \frac{FWHM}{H_0} \quad (2.1)$$

Dove H_0 è il valore di massima energia del picco. R è una percentuale e quando ha un valore basso è maggiore la capacità del detector di separare due energie che sono molto vicine tra loro. L'attività è calcolata dall'equazione:

$$A = \frac{area}{t \cdot \varepsilon \cdot y \cdot m} \quad (2.2)$$

Dove area è l'area sotto il picco del radionuclide in esame, t è il tempo di conteggio, ε è l'efficienza, y è la probabilità di emissione e m è la massa del campione. Per le nostre analisi abbiamo usato una geometria cilindrica (capsule Petri da 50 ml). L'acquisizione minima dello spettro era di quarantotto ore e quella massima di settantadue per minimizzare l'errore sulla misura. I dati riguardanti i radionuclidi rivelati sono presenti nella tabella 2.2.

Tabella 2.2 Dati di decadimento dei radionuclidi rivelati.

Nuclide	Nuclide che emette γ-radiazione	E_γ (keV)	Intensità %
^{40}K	^{40}K	1460,5	10,67
^{137}Cs	^{137}Cs	661,5	85,00
^{226}Ra	^{214}Pb	295,2	19,10
		351,9	37,06
^{210}Pb	^{210}Pb	46,5	4,00

Prima dell'analisi i campioni di sedimento sono stati pesati e sigillati in capsule Petri per un periodo di quattro settimane per ristabilire l'equilibrio secolare³ tra il ^{226}Ra e il suo prodotto di decadimento a breve vita (^{214}Pb) (Frignani *et al.*, 1991). Le misure sono state eseguite con un detector a semiconduttore al germanio intrinseco (HPGe) (figura 2.3). La risoluzione del sistema (FWHM) è da 1,9 keV a 1,33MeV (^{60}Co) ed efficienza del 22,6%.

³ Quando il tasso di decadimento di un radionuclide è uguale a quello del nucleo figlio, si dice che il sistema è in equilibrio secolare.



Figura 2.3 Spettrometro gamma al germanio intrinseco (HPGe).

Uno spettrometro gamma (figura 2.4), è composto di tre parti principali (Debertin, Helmer, 1988).

1. Sistema di rivelazione

- Il rivelatore di tipo-n con configurazione coassiale è dotato di una finestra di Germanio con dimensioni: diametro 54 mm, altezza 48,5 mm e volume 109 cm^3 , abbastanza sensibile anche alle energie basse. Per esempio le energie indispensabili per la determinazione del ^{210}Pb ($E_\gamma = 46,52 \text{ keV}$) e ^{234}Th ($E_\gamma = 63,23$ ed $E_\gamma = 92,38 \text{ keV}$).
- La schermatura, è un pozzetto di piombo, con spessore di 10 cm che al suo interno contiene un sottile strato di rame e cadmio per diminuire l'influenza della radioattività ambientale sulle misure è per minimizzare il rischio di esposizione dell'operatore.
- I rivelatori devono operare a temperature molto basse. Il raffreddamento del detector, avviene montando il detector

stesso a una sbarra metallica dove la sua parte opposta è immersa in un dewar (thermos) di azoto liquido di 30 lt di capacità. Poiché la parte esterna del detector si trova a temperatura ambiente e il detector si trova a temperatura di 77K, è dunque indispensabile uno scudo termico in modo da prevenire il trasferimento di calore dalla parte esterna al detector (Debertin e Helmer, 1988). Due sono i motivi per quest'accoppiamento; il primo, che in mancanza di raffreddamento quando il detector è sotto tensione può provocare la rottura del cristallo; il secondo, che per distinguere gli impulsi elettrici è necessario ridurre a un livello sufficiente il *rumore termico* (Fifield e Kealey, 1999).

2. Catena elettronica

Il sistema di analisi degli impulsi che è composto da:

- **Preamplificatore:** è il primo elemento della catena elettronica e produce alla sua uscita un segnale proporzionale alla carica raccolta nel detector. In generale il preamplificatore è il più vicino possibile al rivelatore in modo da diminuire il rumore generato dalla capacità dei fili che lo connettono al cristallo e i problemi di microfonia causati da eventuali vibrazioni dei fili stessi.
- **Amplificatore:** forma il segnale e lo amplifica. All'amplificatore arrivano gli impulsi provenienti dal preamplificatore, li trasforma in segnali di corretta polarità e li filtra in modo da massimizzare il rapporto segnale rumore. Le caratteristiche principali di un amplificatore sono la linearità e la stabilità di guadagno. Tra tutti gli elementi della catena elettronica è quello con il maggior numero d'impostazioni da parte dell'operatore, quali il guadagno e la scelta della costante di tempo di formazione del segnale.
- **ADC e MCA:** Il convertitore analogico digitale (ADC), ha la funzione di convertire le informazioni dall'amplificatore da

analogico a digitale, in modo da misurare la distribuzione altezza-pulsazione. Le informazioni sull'altezza dell'impulso devono essere immagazzinate in un analizzatore multicanale (MCA), dove il numero dei segnali con ampiezza compresa in un certo intervallo è conteggiato nel canale corrispondente. L'analizzatore MCA permette di visualizzare lo spettro in entrata. Inoltre è controllata la durata dei conteggi e visualizzata la frazione di tempo vivo rispetto al tempo reale di acquisizione dello spettro (Debertin e Helmer, 1988).

3. Sistema di registrazione e trattamento dei dati.

I dati immagazzinati nell'unità di memoria sono trasmessi a un calcolatore, dotato di un software (Silena Gamma Plus) in grado di fornire un'interfaccia grafica dello spettro, permettendo così di fare un'analisi immediata (Debertin e Helmer, 1988)

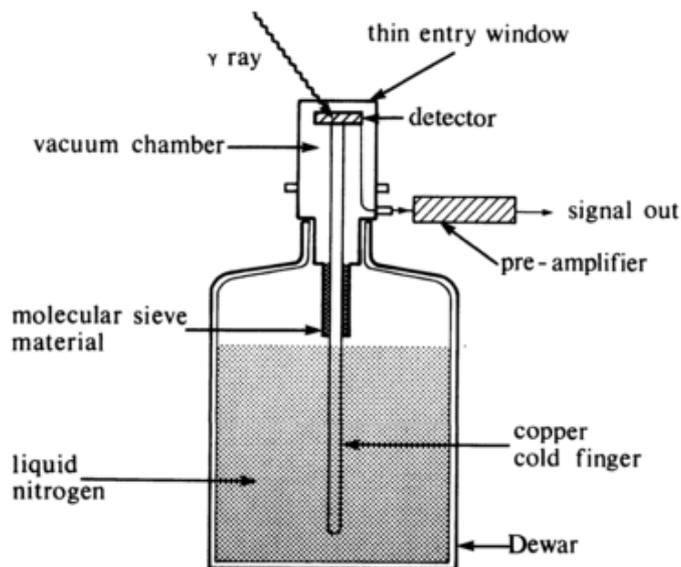


Figura 2.4 Schema di un rivelatore.

<http://www.search.com/>

2.3 Calibrazione in energia ed efficienza

- ***Calibrazione in energia***

Come nell'analizzatore sull'asse x sono rappresentati i canali, perché si possano identificare i vari picchi dello spettro è necessario che ad ogni canale corrisponda un'energia. Per fare ciò è misurata una sorgente standard (multipicco) di radiazioni gamma a energie note e s'individua la posizione del picco corrispondente sullo schermo. Ogni spettro gamma viene registrato in 4096 canali, poiché il range di energie che c'interessano è circa 2000 keV, ogni canale corrisponde a 0,5 keV. Per le nostre analisi abbiamo usato sorgenti puntiformi di ^{152}Eu ($E_\gamma = 122$, $E_\gamma = 344$, $E_\gamma = 1408$ keV), ^{137}Cs ($E_\gamma = 662$ keV) e ^{241}Am ($E_\gamma = 59$ keV), e abbiamo acquisito lo spettro per un tempo tale che i conteggi per ogni picco siano circa 100.000. Ad ogni picco noto, che corrisponde a un canale, si associa l'energia teorica.

- ***Calibrazione in efficienza***

Per le analisi quantitative abbiamo bisogno di conoscere l'efficienza, a tutte le energie alle quali possono esserci dei picchi dovuti a radionuclidi d'interesse, e per la geometria utilizzata. Il nostro strumento è stato calibrato in efficienza con un materiale geologico della International Atomic Energy Agency (IAEA), RGU-1, con attività certificate per l'uranio. L'U-238 e i suoi prodotti di decadimento, tra i quali ^{226}Ra e ^{210}Pb , sono in equilibrio secolare (Tabella 2.3).

In figura 2.5 è riportato uno spettro di emissione gamma dei radionuclidi appartenenti alle serie naturali di decadimento radioattivo dell'U-238 e del Th-232.

Tabella 2.3 Concentrazioni e attività specifiche del materiale certificato IAEA RGU-1.

Elemento	Concentrazione (µg/g)	Radionuclide	Attività specifica (Bq/kg)
U	400 ± 2	²³⁸ U	4941 ± 25
		²³⁵ U	230 ± 1
Th	< 1	-	-
K	<20	-	-

L'efficienza per un fotopicco specifico è data dal rapporto tra i conti per secondo registrati dal detector e l'attività certificata dello standard:

$$Eff. = \frac{cps}{Bq} \times \frac{1}{branching\ ratio} \quad (Bq) \quad (2.3)$$

Dall'interpolazione dei dati si ottiene la **curva di efficienza** dalla quale si ricavano i valori di efficienza per tutte le energie intermedie.

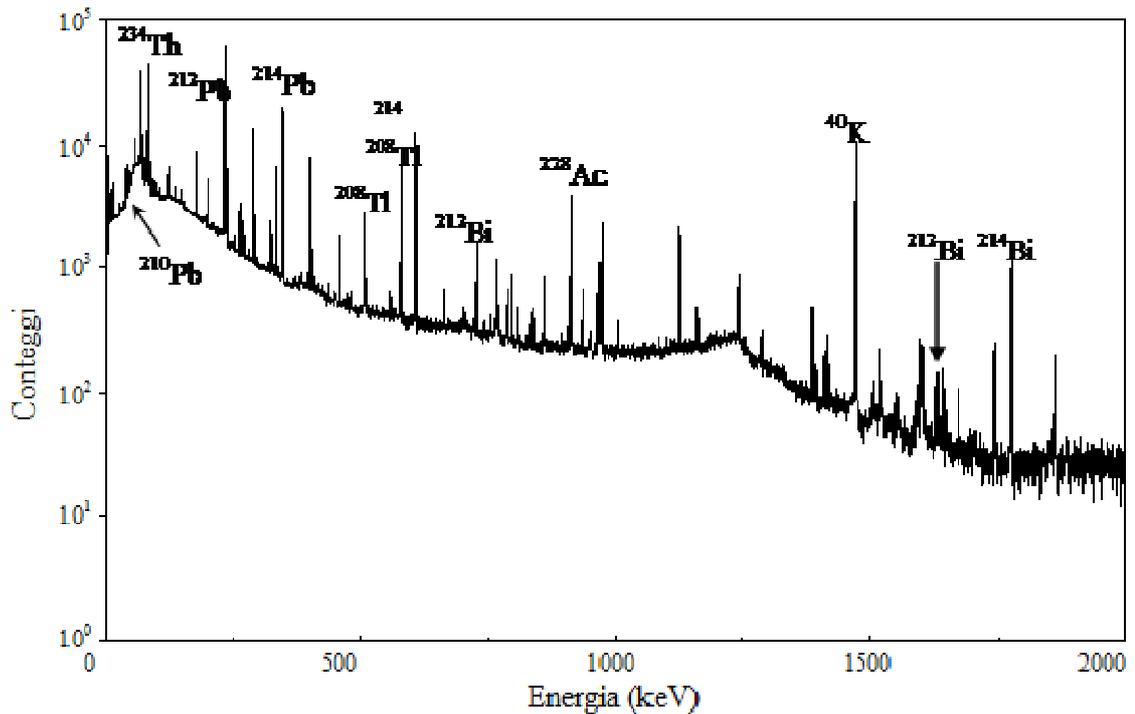


Figura 2.5 Spettro di emissione gamma.

Per i radionuclidi che emettono sotto i 100 keV come nel nostro caso, il ²¹⁰Pb (46,5 keV) è necessaria la correzione per l'*autoassorbimento*. Questo fenomeno consiste in un'attenuazione delle radiazioni gamma durante l'attraversamento del materiale in cui è contenuto il nostro radioisotopo (Sorgente *et al.* 1991).

Il fattore di correzione è dipendente dalla composizione del campione. Come conseguenza, la radiazione gamma emessa dal campione di sedimento, varia dipendendo dalla mineralogia. Quindi è indispensabile o che la composizione sia nota o che un metodo per la correzione di autoassorbimento viene utilizzato (Cutshall *et al.*, 1983). Per questo lavoro di tesi otteniamo il fattore di correzione per l'autoassorbimento (ϕ) confrontando l'attività di una sorgente standard posta sopra ogni campione con quella misurata rispetto al vuoto:

$$\phi = \frac{\ln(A/A_0)}{(A/A_0) - 1} \quad (2.4)$$

Dove A è l'area del picco originata alla presenza del campione e A_0 è l'area del picco originata alla presenza del vuoto. La stessa operazione deve essere eseguita sullo standard. Infine la correzione sull'attività si fa usando la seguente formula:

$$attività = attività\ misurata \times \frac{\varphi_{campione}}{\varphi_{standard}} \quad (2.5)$$

La durata della misura era di 60 secondi facendo tre repliche per ogni campione, tre repliche per lo standard e infine dieci per la sorgente con il vuoto (Sorgente *et al.* 1991).

Nel periodo tra il Novembre 2009 e l'Aprile 2010, lo strumento è stato sottoposto anche ad un test d'intercalibrazione (The IAEA-CU-2009-03 World-wide open proficiency test). I risultati sono riportati nella tabella 2.4 (Guerra e Righi, 2010).

Tabella 2.4 Risultati del test d'intercalibrazione.

Analyte	IAEA Value [Bq/kg d. m.]	IAEA Unc [Bq/kg d. m.]	Lab Value [Bq/kg d. m.]	Lab Unc [Bq/kg d. m.]
Cs-137	425	10	415	20
K-40	550	20	490	70
Pb-210	424	20	420	50
Pb-214	26,0	2,0	22	2

2.4 Modelli per il calcolo della velocità di sedimentazione e il tasso di accumulo dei sedimenti

Sono stati studiati diversi modelli per l'interpretazione delle deviazioni significative del profilo di ^{210}Pb in eccesso dal semplice andamento esponenziale. In tutte le applicazioni, l'accuratezza della datazione con il Pb dipende dal modello⁴ usato per il calcolo. L'elaborazione del profilo di Pb deve essere fatta su un modello che tiene conto dei processi che hanno portato il Pb stesso nel sedimento.

⁴ Si deve sempre ricordare che i modelli di calcolo di datazione con il Pb non sono modelli matematici, ma solo relazioni età - profondità.

I modelli devono tenere conto di tre differenti processi:

- la naturale deposizione del ^{210}Pb dall'atmosfera,
- il trasporto di ^{210}Pb nei sedimenti,
- la migrazione post-deposizione nella colonna di sedimento.

I processi che governano il trasferimento del ^{210}Pb nella colonna di sedimento, sono complessi. Sono stati sviluppati tre semplici modelli empirici, inizialmente per ambienti lacustri, ma spesso usati anche in oceanografia per i profili di ^{210}Pb in sedimenti senza mescolamento. I vari modelli sono basati sull'ipotesi di differente flusso di rifornimento del ^{210}Pb e tasso di accumulo di particelle nel sedimento. Nel modello che denominato **CF-CS** (constant flux-constant sedimentation) ambedue i flussi sono costanti. Il modello **CRS** (constant rate of supply) si basa sull'ipotesi di flusso costante di ^{210}Pb indipendentemente dal tasso di variazione della sedimentazione. Un'altra ipotesi è che i due tassi variano insieme sia perché un maggior numero di particelle implica un maggior numero di radionuclidi sia perché i sedimenti hanno la stessa concentrazione iniziale di $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$. Questo modello è chiamato **CIC** (constant initial concentration). Questi modelli per la datazione assumono che la migrazione post-deposizione è insignificante nella colonna sedimentaria e che l'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ di un dato strato del sedimento diminuisca esponenzialmente nel tempo in accordo con l'equazione del decadimento radioattivo (Sorgente *et al.* 1991).

In questo lavoro di tesi abbiamo utilizzato il CF-CS che rappresenta l'approccio più semplice per l'interpretazione dei profili di attività del piombo. In questo modello si assume che sia il flusso di $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ sia il tasso di accumulo del sedimento (MAR, Mass Accumulation Rate) sono costanti nel tempo e di conseguenza anche il loro rapporto rimane costante nel tempo. Inoltre, il coefficiente di rimescolamento è trascurabile al di sotto dello strato mescolato superficiale di sedimenti (SML, Superficial Mixed Layer) ove presente.

Quindi, conoscendo l'attività all'interfaccia acqua-sedimento (A_0), si può calcolare l'età (t_z) di qualsiasi livello sedimentario z di quale si conosca l'attività (A_z) applicando la legge del decadimento radioattivo:

$$A_z = A_0 e^{-\lambda t} \quad (2.6)$$

$$t_z = -\frac{\ln(A_z/A_0)}{\lambda} \quad (2.7)$$

dove λ è la costante di decadimento.

I processi dominanti che influenzano la distribuzione verticale del ^{210}Pb nei sedimenti sono: l'accumulo dei sedimenti, il mescolamento fisico o biologico del sedimento e il decadimento radioattivo del piombo in eccesso. Questi processi sono rappresentati dall'equazione:

$$\frac{\delta A}{\delta t} = D_b \frac{\delta^2 A}{\delta z^2} - \omega \frac{\delta A}{\delta z} - \lambda A \quad (2.8)$$

dove A è l'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Bq/kg), t è il tempo (anni), D_b è il coefficiente di bioturbazione (cm^2/y), z è la profondità dei sedimenti (cm) e ω è la velocità di sedimentazione (cm/y) (Goldberg e Koide, 1962). Generalmente si considera lo stato stazionario ($\delta A/\delta t = 0$) quindi l'equazione 2.18 è uguale a zero:

$$D_b \frac{\partial^2 A}{\partial z^2} - \omega \frac{\partial A}{\partial z} - \lambda A = 0$$

assumendo il mescolamento trascurabile

$$D_b = 0 \rightarrow A = A_0 e^{\frac{\lambda}{\omega} z}$$

risolvendo per ω si ottiene

$$\omega = -\frac{\lambda}{\frac{\ln \frac{A_0}{A}}{z}} \quad \text{dove} \quad \frac{\ln \frac{A_0}{A}}{z} = m_1$$

con m_1 che rappresenta la pendenza della retta del **best fitting**:

$$\omega = -\frac{\lambda}{m_1} \quad (2.9)$$

Nota la costante di decadimento del ^{210}Pb ($0,03114 \text{ yr}^{-1}$) e calcolando il coefficiente angolare (m_2) della retta di regressione lineare che si ottiene plottando il logaritmo naturale dell'attività del ^{210}Pb in eccesso in funzione della profondità, espressa in gr cm^{-2} , è possibile determinare il tasso di accumulo dei sedimenti (MAR, $\text{gr m}^{-2} \text{ y}^{-1}$) con la formula:

$$MAR = -\frac{\lambda}{m_2} \quad (2.10)$$

Per esprimere la profondità di massa ($z = \text{gr cm}^{-2}$) si calcola la sommatoria dello spessore di ogni fetta (s) moltiplicato per la sua densità apparente (*dry bulk density*) ρ :

$$z_n = s_1\rho_1 + s_2\rho_2 + \dots + s_n\rho_n \quad (2.11)$$

Un metodo per trovare la densità apparente ρ (g/cm^3) è tramite la formula proposta da Berner (1971):

$$\varphi = \frac{w\rho}{w\rho + 1 - wd_w} \quad (2.12)$$

e

$$d = (1 - \varphi)\rho \quad (2.13)$$

Dove φ è la porosità, w è l'umidità, ρ è la densità dei sedimenti e d_w è la densità dell'acqua interstiziale. Molto spesso le variazioni in ρ sono molto minori che le variazioni in φ e quindi si può usare come valore di ρ la densità media dei sedimenti che è tipicamente $2,5 - 2,6 \text{ g/cm}^3$ (Berner, 1971).

Risultati

Nelle nostre analisi abbiamo misurato i seguenti radionuclidi: ^{210}Pb , ^{214}Pb , ^{137}Cs , ^{40}K nelle carote di sedimento provenienti dalla zona del Guadalquivir (GL3 e GL4) e dalla Baia di Cadice (BC2 e BC5). I risultati ottenuti sono riportati nelle tabelle 3.1 – 3. 4.

Tabella 3.1 Misura dei radionuclidi presenti nella carota GL3.

profondità (cm)	Pb-210		Pb-214		210Pbxs		Cs-137		K-40	
	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore
0,5	169,9	29,4	28,4	3,6	141,4	29,6	7,9	1,3	365	56
1,5	147,3	22,0	26,1	2,6	121,2	22,1	7,4	1,0	541	43
2,5	113,7	9,9	24,8	1,2	88,9	10,0	6,7	0,5	430	19
3,5	88,4	16,7	28,0	2,0	60,4	16,8	7,4	0,8	580	34
4,5	105,2	10,1	25,7	1,1	79,4	10,1	6,6	0,4	447	18
5,5	100,5	10,1	27,6	1,2	72,9	10,2	5,7	0,5	372	19
6,5	115,5	10,3	26,7	1,2	88,8	10,3	6,2	0,5	374	19
7,5	99,6	9,3	25,7	1,1	73,8	9,4	5,9	0,4	382	18
8,5	96,1	9,5	27,8	1,2	68,3	9,6	6,3	0,4	779	18
9,5	99,8	11,5	28,0	1,4	71,9	11,6	6,5	0,6	789	22
10,5	106,8	10,7	27,9	1,2	78,9	10,7	6,8	0,5	403	19
11,5	96,9	10,0	25,6	1,2	71,4	10,0	7,5	0,5	418	19
12,5	103,2	10,3	25,5	1,1	77,8	10,4	7,4	0,5	435	19
13,5	87,5	10,2	26,6	1,2	60,9	10,3	9,3	0,5	495	20
14,5	87,1	9,9	24,4	1,2	62,7	10,0	8,9	0,5	418	19

Tabella 3.2 Misura dei radionuclidi presenti nella carota GL4.

profondità (cm)	Pb-210		Pb-214		210Pbxs		Cs-137		K-40	
	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore
0,5	169,5	12,4	22,9	1,3	146,7	12,5	7,6	0,5	445	21
1,5	133,5	10,9	22,2	1,1	111,2	10,9	7,2	0,5	493	20
2,5	104,4	9,4	22,8	1,0	81,6	9,5	6,0	0,4	423	18
3,5	80,6	7,1	20,7	0,8	59,9	7,1	5,2	0,4	764	10
4,5	57,4	7,5	19,5	0,8	37,9	7,6	5,9	0,4	891	11
5,5	72,0	6,8	16,7	0,7	55,2	6,8	6,2	0,4	862	11
6,5	64,9	6,8	17,1	0,7	47,7	6,8	4,8	0,4	844	11
7,5	55,7	6,7	19,9	0,8	35,8	6,8	5,4	0,4	826	11
8,5	65,8	7,0	20,0	0,8	45,8	7,1	5,4	0,4	835	11
9,5	97,8	7,2	19,1	0,8	78,6	7,2	7,9	0,4	883	11
10,5	60,8	6,5	21,2	0,8	39,5	6,6	6,4	0,4	868	10
11,5	64,7	6,1	20,1	0,7	44,5	6,1	4,4	0,3	725	9
12,5	59,8	8,9	21,3	1,0	38,5	9,0	4,5	0,4	870	11
13,5	107,0	7,0	21,8	0,8	85,2	7,1	6,0	0,4	813	10

Tabella 3.3 Misura dei radionuclidi presenti nella carota BC2.

profondità (cm)	Pb-210		Pb-214		210Pbxs		Cs-137		K-40	
	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore
0,5	50,3	5,5	15,0	0,7	35,4	5,6	1,69	0,3	297	12
1,5	51,3	5,9	15,0	0,7	36,3	5,9	1,19	0,26	284	12
2,5	40,5	5,8	17,1	0,8	23,4	5,8	< DL ¹	< DL ¹	284	13
3,5	36,9	5,8	14,2	0,7	22,7	5,8	0,95	0,27	281	12
4,5	33,5	6,1	15,6	0,8	17,8	6,2	< DL ¹	< DL ¹	266	13
5,5	37,5	6,1	14,7	0,8	22,9	6,2	< DL ¹	< DL ¹	260	13
6,5	30,6	7,0	15,6	0,9	14,9	7,0	< DL ¹	< DL ¹	290	14
7,5	36,8	6,3	17,1	0,9	19,7	6,4	< DL ¹	< DL ¹	261	13

¹DL Detectable Limit < 0,9 Bq/kg

Tabella 3.4 Misura dei radionuclidi presenti nella carota BC5.

profondità (cm)	Pb-210		Pb-214		210Pbxs		Cs-137		K-40	
	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore	Bq/kg	errore
0,5	154,8	15,0	36,4	1,8	118,4	15,1	3,2	0,5	351	26
1,5	85,9	8,3	24,9	1,1	61,0	8,3	2,2	0,3	241	16
2,5	79,0	8,5	23,9	1,0	55,1	8,5	2,4	0,3	256	16
3,5	78,2	8,5	25,1	1,0	53,1	8,5	2,1	0,3	254	15
4,5	79,2	8,8	25,6	1,1	53,6	8,8	2,7	0,3	245	15
5,5	75,2	7,8	24,4	1,0	50,8	7,9	2,4	0,3	272	15
6,5	50,1	7,3	25,4	1,0	24,7	7,4	2,0	0,3	283	15
7,5	44,5	7,9	25,5	1,0	18,9	8,0	< DL ¹	< DL ¹	324	16
8,5	75,3	8,5	38,5	1,2	36,8	8,6	1,3	0,3	364	17
9,5	121,9	8,9	25,8	1,1	96,2	8,9	< DL ¹	< DL ¹	267	16
11,5	36,5	8,5	24,6	1,1	11,9	8,6	< DL ¹	< DL ¹	259	16
12,5	39,6	7,8	24,6	1,1	14,9	7,9	< DL ¹	< DL ¹	315	16
13,5	47,9	9,1	23,8	1,1	24,1	9,2	< DL ¹	< DL ¹	304	16

¹DL Detectable Limit < 0,9 Bq/kg

3.1 Profili verticali del K-40

Nella carota GL3 l'attività specifica del ^{40}K varia da un minimo di 365 ± 56 Bq/kg in superficie ad un massimo di 789 ± 22 Bq/kg a circa 10 cm di profondità, con un'attività media di 482 ± 137 Bq/kg.

Nella carota GL4, il ^{40}K varia da un minimo di 423 ± 18 Bq/kg a 891 ± 11 Bq/kg, e presenta valori di attività specifica compresi tra i 400 e i 500 Bq/kg negli strati più superficiali, mentre negli strati successivi le attività variano da 725 a 891 Bq/kg, con un'attività media di 753 ± 169 Bq/kg.

Nella carota BC2, l'attività specifica del ^{40}K si trova in un intervallo di valori che variano da un minimo di 261 ± 13 Bq/kg nella parte inferiore della carota ad un massimo di 297 ± 12 Bq/kg al strato più superficiale. In tutta la carota, i valori sono vicino alla media di 278 ± 14 Bq/kg.

L'attività specifica del radionuclide nella carota BC5 varia da un minimo di 241 ± 16 Bq/kg a un massimo di 364 ± 17 Bq/kg, con un valore medio $287 \pm 40,8$ Bq/kg.

Le carote provenienti dalla zona antistante la Baia di Cadice (BC2 e BC5) presentano valori medi di attività del K-40 confrontabili, mentre quelle provenienti dalla zona dell'estuario del Guadalquivir (GL3 e GL4) presentano valori consistentemente più elevati nella carota GL4.

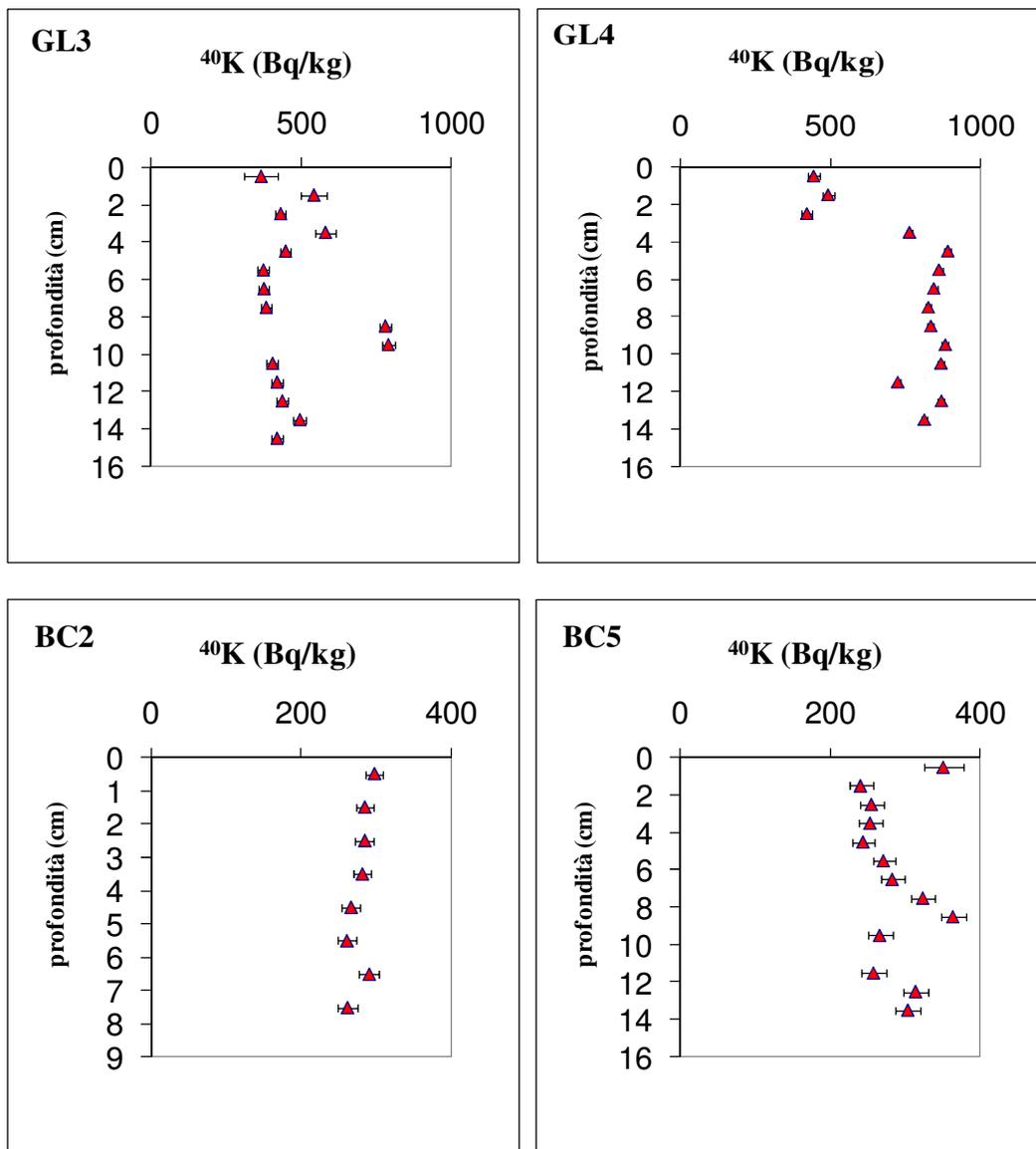


Figura 3.1 Profili attività (Bq/kg) – profondità (cm) del ^{40}K alle carote 4 carote GL3, GL4, BC2 e BC5.

3.2 Profili verticali del Pb-210

Il ^{210}Pb in eccesso ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$) è stato calcolato sottraendo l'attività misurata del Pb-210 supportato (Pb_{sup}) all'attività misurata del ^{210}Pb totale (Pb_{tot}):

$$A(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}) = A(\text{Pb}_{\text{tot}}) - A(\text{Pb}_{\text{sup}})$$

Il ^{210}Pb supportato è rappresentato dal ^{226}Ra che è stato misurato indirettamente attraverso il suo prodotto di decadimento, il ^{214}Pb .

L'attività specifica del ^{210}Pb totale varia da un minimo di $87,1 \pm 9,9$ Bq/kg nello strato più profondo della carota GL3, ad un massimo di $169,9 \pm 29,4$ Bq/kg in quello più superficiale, con un'attività media di $107,8 \pm 22,7$ Bq/kg. L'attività specifica del ^{210}Pb supportato (^{226}Ra) risulta compresa in un intervallo di valori che variano da un minimo di $24,4 \pm 1,2$ ad un massimo di $28,4 \pm 3,6$ Bq/kg, con un'attività media di $26,6 \pm 1,3$ Bq/kg. Per quello che riguarda il $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, l'attività varia in un range compreso tra $60,4 \pm 16,8$ Bq/kg e $141,4 \pm 29,6$ Bq/kg. Come si può notare dalla figura 3.2 il Pb-210 in eccesso presenta un profilo esponenziale decrescente nei primi 4 cm, mentre negli strati sottostanti l'attività rimane quasi costante.

Nella carota GL4, l'attività specifica del ^{210}Pb totale varia da un minimo di $55,7 \pm 6,7$ Bq/kg ad un massimo di $169,5 \pm 12,4$ Bq/kg, con una attività media di $85,3 \pm 33,7$ Bq/kg. L'attività specifica del ^{210}Pb supportato è compresa in un intervallo che varia da un minimo di $16,7 \pm 0,7$ Bq/kg ad un massimo di $22,9 \pm 1,3$ Bq/kg con una media di $20,4 \pm 1,9$ Bq/kg. La concentrazione del ^{210}Pb in eccesso varia tra un minimo di $35,8 \pm 6,8$ Bq/kg ad un massimo di $146,7 \pm 12,5$ Bq/kg. Anche nella carota GL4, il ^{210}Pb in eccesso presenta un andamento esponenziale decrescente negli strati più superficiali di sedimento, mentre al di sotto dei 5 cm la sua attività si mantiene più o meno costante, senza raggiungere l'equilibrio (figura 3.3).

Possiamo notare che le carote provenienti dall'area antistante alla foce del fiume Guadalquivir (GL3 e GL4), presentano un profilo verticale di ^{210}Pb totale molto simile, che decresce in modo esponenziale nei primi 5 centimetri. Negli strati di sedimento sottostanti, il suo andamento rimane costante senza raggiungere l'equilibrio con il ^{210}Pb supportato. I valori più alti dell'attività specifica del ^{210}Pb totale si riscontrano nella carota GL3.

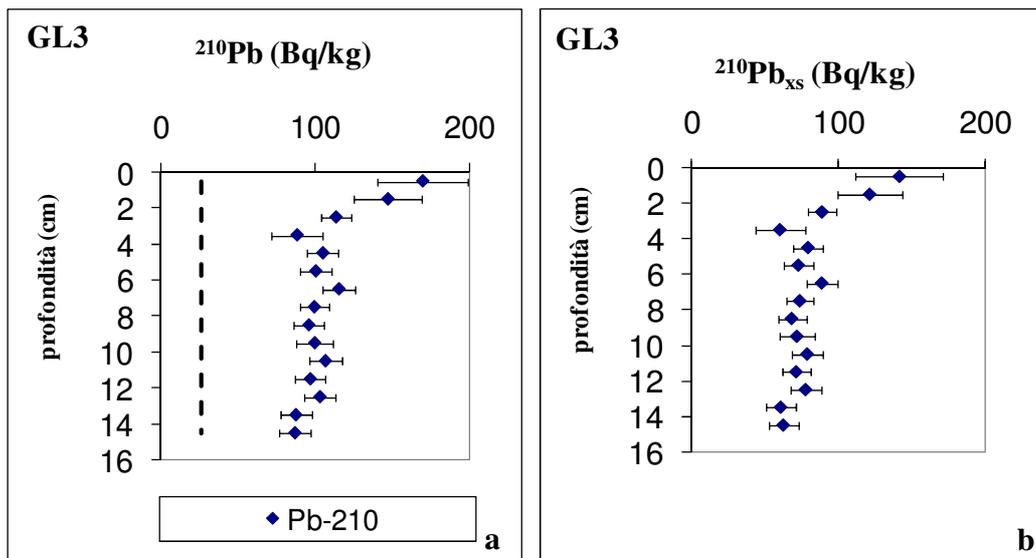


Figura 3.2 Profili verticali di attività in Bq/kg nella carota di sedimento GL3. Nel grafico (a) è riportato il ^{210}Pb totale, la linea tratteggiata rappresenta l'attività media del ^{210}Pb supportato. Nel grafico (b) è riportato il ^{210}Pb in eccesso ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$).

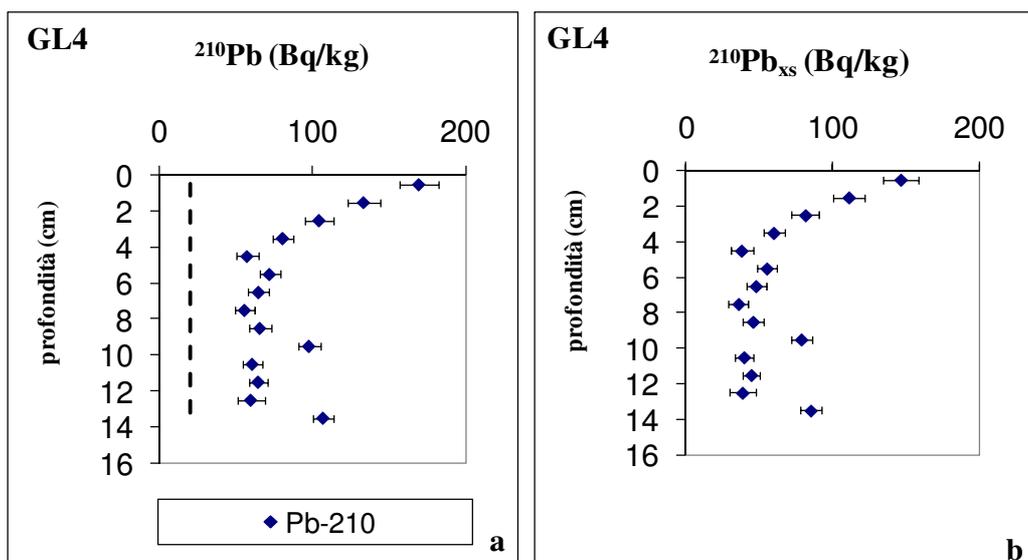


Figura 3.3 Profili verticali di attività in Bq/kg nella carota di sedimento GL4. Nel grafico (a) è riportato il ^{210}Pb totale, la linea tratteggiata rappresenta l'attività media del ^{210}Pb supportato. Nel grafico (b) è riportato il ^{210}Pb in eccesso ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$).

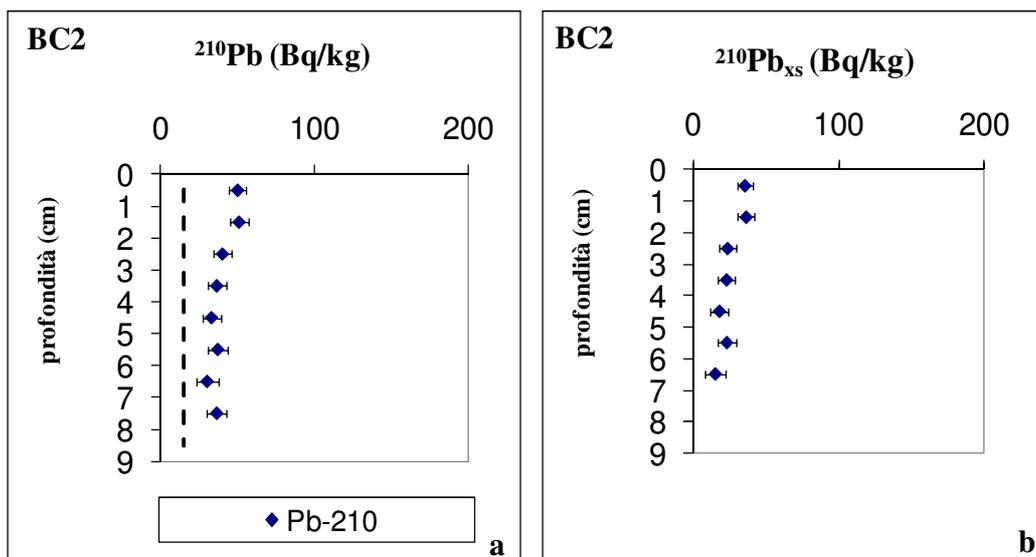


Figura 3.4. Profili verticali di attività in Bq/kg nella carota di sedimento BC2. Nel grafico (a) è riportato il ^{210}Pb totale, la linea tratteggiata rappresenta l'attività media del ^{210}Pb supportato. Nel grafico (b) è riportato il ^{210}Pb in eccesso ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$).

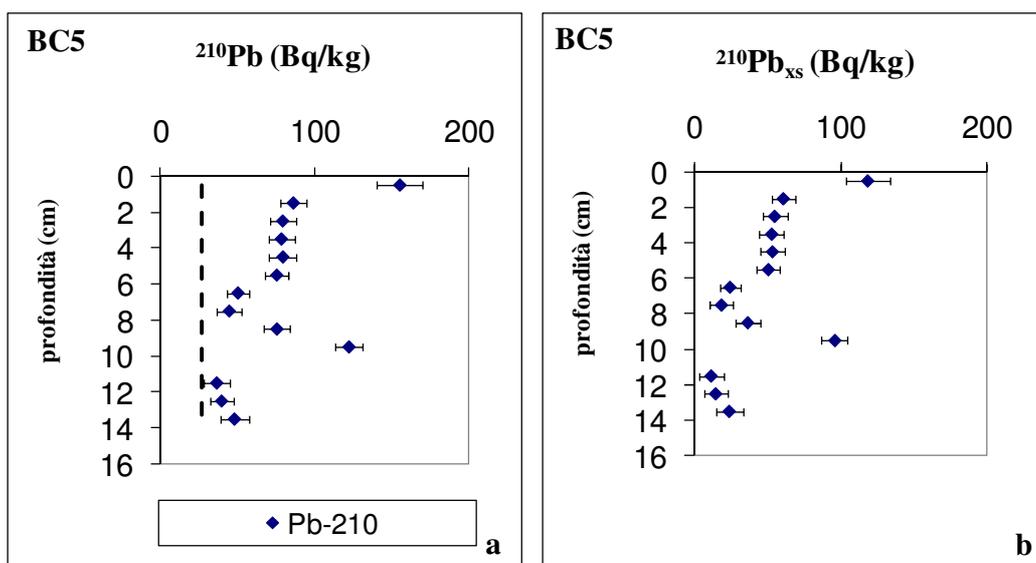


Figura 3.5 Profili verticali di attività in Bq/kg nella carota di sedimento BC5. Nel grafico (a) è riportato il ^{210}Pb totale, la linea tratteggiata rappresenta l'attività media del ^{210}Pb supportato. Nel grafico (b) è riportato il ^{210}Pb in eccesso ($^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$).

Nella carota BC2, l'attività specifica del ^{210}Pb totale varia da un minimo di $30,6 \pm 7,0$ Bq/kg ad un massimo di $51,3 \pm 5,9$ Bq/kg vicino allo strato superficiale, con un'attività media di $39,7 \pm 7,5$ Bq/kg. L'attività specifica del ^{210}Pb supportato è compresa in un intervallo di valori che variano da un minimo di $14,2 \pm 0,7$ ad un

massimo di $17,1 \pm 0,8$ Bq/kg, con un'attività media di $15,5 \pm 1,1$ Bq/kg. Il $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, invece varia in un range compreso tra $14,9 \pm 7,0$ Bq/kg e $36,3 \pm 5,9$ Bq/kg. Come si può notare dalla figura 3.4 il Pb-210 in eccesso presenta un profilo esponenziale decrescente nei primi 5 cm, mentre negli strati sottostanti l'attività rimane quasi costante.

Il ^{210}Pb totale presenta un massimo di $154,8 \pm 15,0$ Bq/kg nello strato più superficiale della carota BC5, proveniente dalla Baia di Cadice, e un minimo di $36,5 \pm 8,5$ Bq/kg a 12 cm di profondità. La concentrazione media è $74,5 \pm 33,9$ Bq/kg. Per il ^{210}Pb supportato l'attività varia da $23,8 \pm 1,1$ Bq/kg a $38,5 \pm 1,2$ Bq/kg con una media di $26,8 \pm 4,8$ Bq/kg. Il ^{210}Pb in eccesso ha una concentrazione che varia da un massimo di $118,4 \pm 15,1$ Bq/kg a un minimo di $11,9 \pm 8,6$ Bq/kg. Come si può osservare dalla figura 3.5, il profilo del ^{210}Pb in eccesso decresce esponenzialmente nei primi 2-3 cm, mentre negli strati sottostanti assume un andamento quasi costante.

3.3 Profili verticali del Cs-137

Nella zona dell'estuario del Guadalquivir, l'attività specifica del Cs-137 varia da un massimo di $9,3 \pm 0,5$ Bq/kg ad un minimo di $5,7 \pm 0,5$ Bq/kg nella carota GL3; e da $7,9 \pm 0,4$ Bq/kg a $4,4 \pm 0,3$ Bq/kg nella carota GL4. I valori più elevati di Cs-137 si riscontrano negli strati più superficiali dei sedimenti e in quelli più profondi (Figura 3.6).

Nei sedimenti prelevati nella Baia di Cadice, le attività specifiche del Cs-137 sono state notevolmente inferiori a quanto ritrovato nella zona del Guadalquivir. Infatti, i suoi valori variano da $1,7 \pm 0,3$ Bq/kg a non rilevabile nella carota BC2, e da $3,2 \pm 0,5$ Bq/kg nello strato più superficiale della carota BC5 a non rilevabile negli strati più profondi. Come si può notare nella figura 3.6, l'attività specifica di questo radionuclide è risultata inferiore al limite di rivelabilità strumentale negli strati di sedimento al di sotto dei 10 cm di profondità.

E' possibile notare che i profili verticali di attività del Cs-137 non presentano picchi caratteristici riconducibili ai fallout dei test nucleari degli anni 1963-1964,

e dell'incidente di Chernobyl del 1986, sia nella zona del Guadalquivir, sia nella zona della Baia di Cadice (Aoyama *et al.*, 2006).

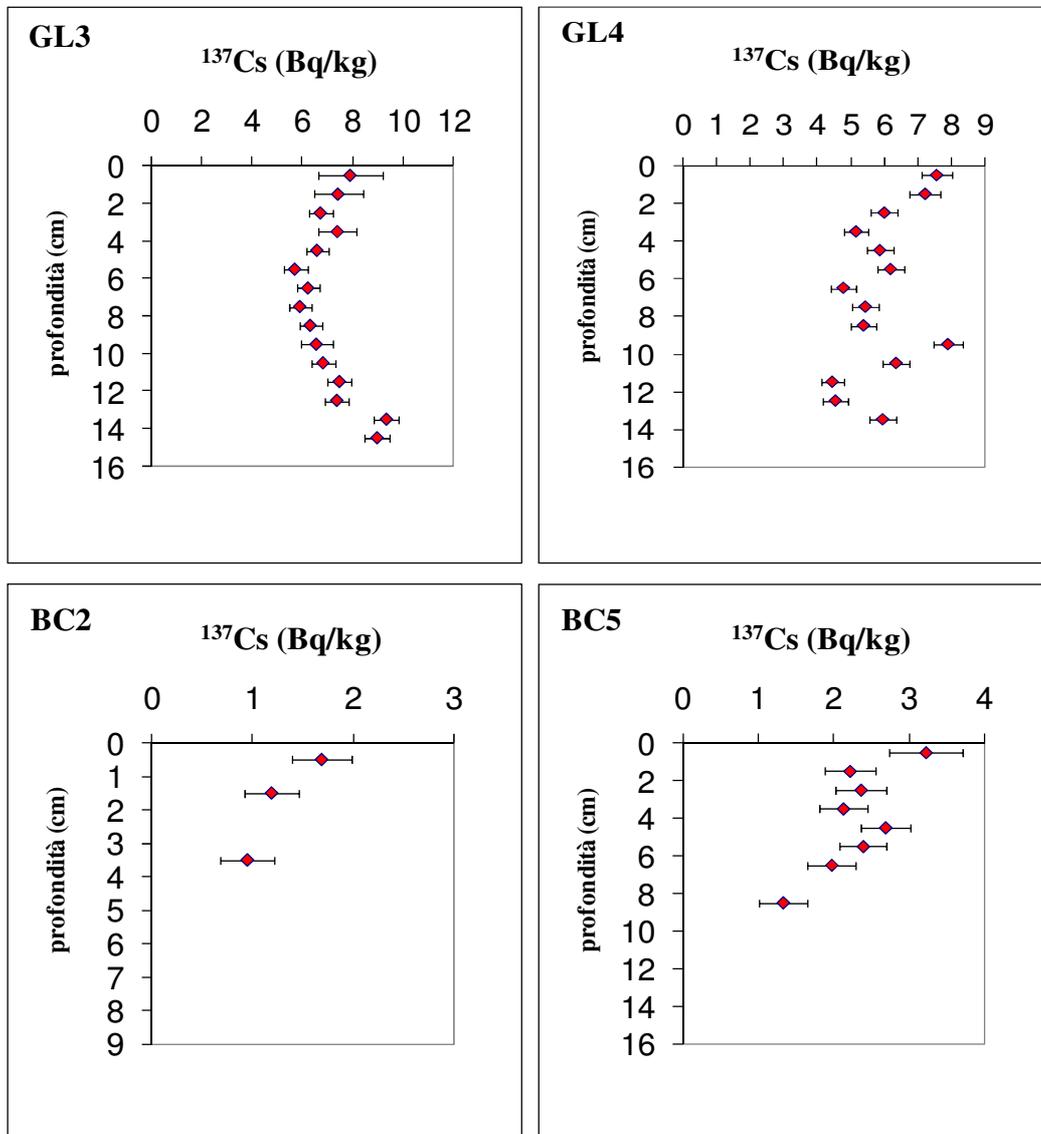


Figura 3.6 Profili attività (Bq/kg) – profondità (cm) del ^{137}Cs .

Discussione

4.1 Velocità di sedimentazione e tasso di accumulo dei sedimenti

Per calcolare la velocità di sedimentazione e il tasso di accumulo dei sedimenti abbiamo utilizzato il modello CF-CS applicato ai profili di $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ (Figure 4.1 e 4.2).

I valori calcolati per la velocità di sedimentazione nella Baia di Cadice sono risultati più alti rispetto a quelli calcolati per la zona del Guadalquivir ($\omega = 0,17\text{-}0,12 \text{ cm yr}^{-1}$ e $0,09\text{-}0,11 \text{ cm yr}^{-1}$) (Tabella 4.1).

I tassi di accumulo dei sedimenti (M.A.R.), invece, hanno mostrato valori compresi tra $0,08 \text{ g}$ e $0,25 \text{ cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$. Anche i tassi di accumulo dei sedimenti (M.A.R.), hanno mostrato valori inferiori per la zona del Guadalquivir ($0,08 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$). Il valore massimo è stato registrato nella carota BC2 localizzata nella Baia di Cadice ($0,25 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$) (Tabella 4.1).

Ligero et al. (2002) ha stimato valori di ω e M.A.R. compresi tra $0,16$ e $0,27 \text{ cm yr}^{-1}$ e tra $0,089$ e $0,204 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$ nei sedimenti provenienti dalla zona più interna della Baia di Cadice, che concordano con i valori stimati da noi.

In generale, i valori stimati di ω e M.A.R. per la zona del Golfo di Cadice sono risultati simili a quelli ritrovati nelle zone di piattaforma continentale del Nord della Spagna ($0,13\text{-}0,50 \text{ cm yr}^{-1}$; Jouanneau *et al.*, 2008), del Mediterraneo in prossimità di Barcellona ($0,07\text{-}0,297 \text{ cm yr}^{-1}$ e $0,062\text{-}0,51 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; Sanchez-Cabeza *et al.*, 1999), del Mediterraneo nord occidentale ($0,01\text{-}0,63 \text{ cm yr}^{-1}$; Miralles *et al.*, 2005), della Baia di Biscay ($0,04\text{-}1,1 \text{ cm yr}^{-1}$ e $0,27\text{-}0,7 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; Schmidt *et al.*, 2008), del Golfo del Leone ($0,030\text{-}0,133 \text{ cm yr}^{-1}$ e $0,022\text{-}0,124 \text{ g cm}^{-2} \text{ yr}^{-1}$; Miralles et al., 2005); DeGeest *et al.*, 2008), e della Galizia ($0,12\text{-}0,40 \text{ cm yr}^{-1}$; Corredeira *et al.*, 2009).

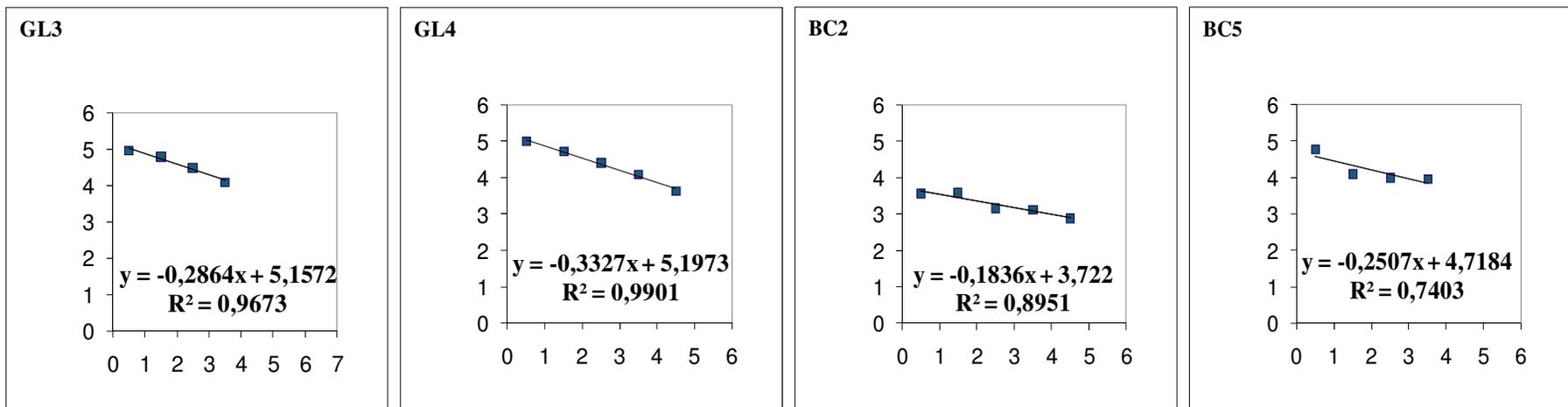


Figura 4.1 Rette di regressione lineare $\text{Ln}(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ – profondità (cm) nelle carote.

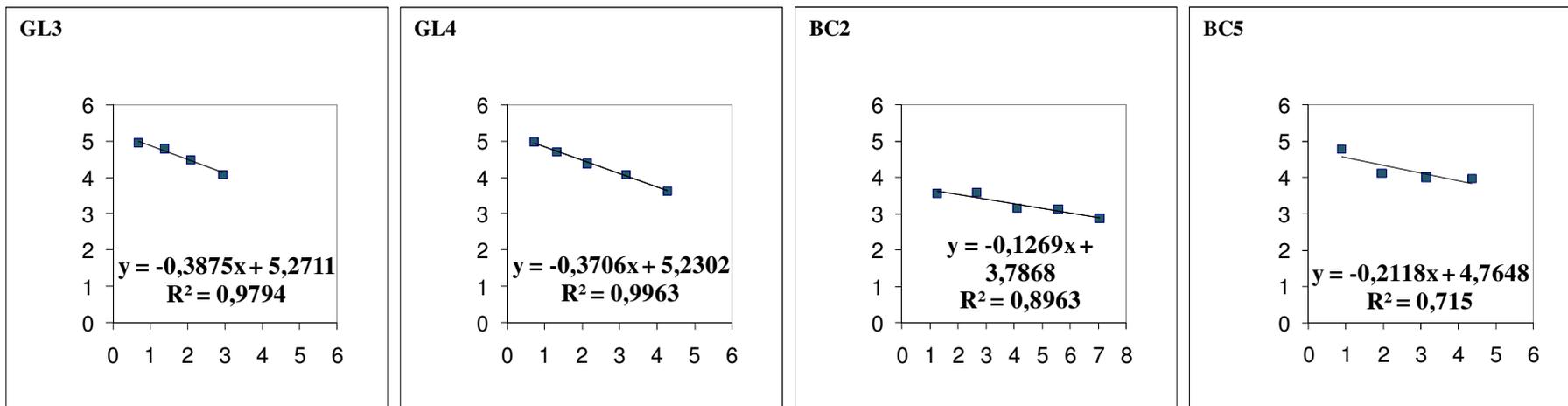


Figura 4.2 Rette di regressione lineare $\text{Ln}(^{210}\text{Pb}_{\text{xs}})$ – profondità di massa (g/cm^2)

Tabella 4.1 Velocità di sedimentazione e tassi di accumulo dei sedimenti.

Stazione	ω (cm yr ⁻¹)	M.A.R. (g cm ⁻² yr ⁻¹)
BC2	0,17	0,25
BC5	0,12	0,15
GL3	0,11	0,08
GL4	0,09	0,08

Le attività di ²¹⁰Pb_{xs} misurate nello strato più superficiale dei sedimenti variano da 35.2 ± 5.6 a 118 Bq kg⁻¹ nella Baia di Cadice e da 141 a 147 Bq kg⁻¹ nella zona del Guadalquivir. Come si può osservare dalla Figura 4.3, tali valori aumentano all'aumentare della profondità della colonna d'acqua. Questo risultato è in accordo con quanto ritrovato da Alexander e Venherm (2003) nella piattaforma continentale e nella scarpata di Santa Monica e nella piattaforma continentale in prossimità di Barcellona (Sanchez-Cabeza et al., 1999).

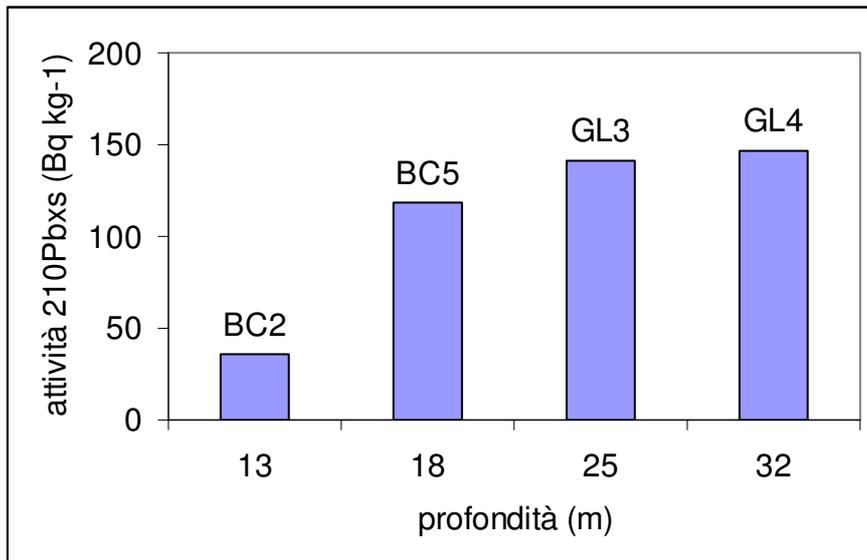


Figura 4.3 Attività del ²¹⁰Pb_{xs} nello strato superficiale dei sedimenti provenienti dalla Baia di Cadice (BC2 e BC5) e dalla zona dell'estuario del Guadalquivir (GL3 e GL4).

L'inventario del piombo-210 in eccesso (kBq m^{-2}) calcolato come somma del $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ in tutti gli strati delle carote di sedimento, varia da 2.7 a 8.4 Bq kg^{-1} nella zona della Baia di Cadice e da 7,9 a 11.9 Bq kg^{-1} nell'area del Guadalquivir (Figura 4.4). La carota di sedimento BC2, prelevata ad una profondità di 13 m ha riportato il valore di inventario più basso, mentre le carote BC5, GL3 e GL4, localizzate a 18, 25 e 32 metri di profondità hanno mostrato valori di inventario più elevati, compresi tra 7,9 e 11,9 kBq m^{-2} . Questo trend concorda con quanto ritrovato nella piattaforma continentale di Santa Monica per profondità inferiori ai 200 m (Alexander e Venherm, 2003) e nel margine continentale del Golfo del Leone (Miralles et al., 2005). Infatti, l'attività di $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ e l'inventario aumentano all'aumentare della profondità nelle zone di piattaforma e scarpata continentale. L'inventario del piombo-210 in eccesso è normalmente influenzato da una serie di fattori, tra i quali, la granulometria, la profondità della colonna d'acqua, la velocità di sedimentazione, il tasso di deposizione di ^{210}Pb in atmosfera, il tasso di rimescolamento (bioturbazione) e la risospensione dei sedimenti. Nelle zone di canyon e di scarpata continentale, la risospensione dei sedimenti sembra essere la causa di valori d'inventario del piombo-210 in eccesso da 2 a 7 volte maggiori rispetto a quelli ritrovati nella piattaforma continentale (Carpenter et al., 1981). Inoltre, elevate velocità di sedimentazione sono normalmente correlate a elevati valori di inventario.

In questo lavoro, il $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ non va all'equilibrio con il piombo supportato (^{226}Ra) in nessuna delle carote analizzate, e quindi i valori d'inventario calcolati sono incompleti.

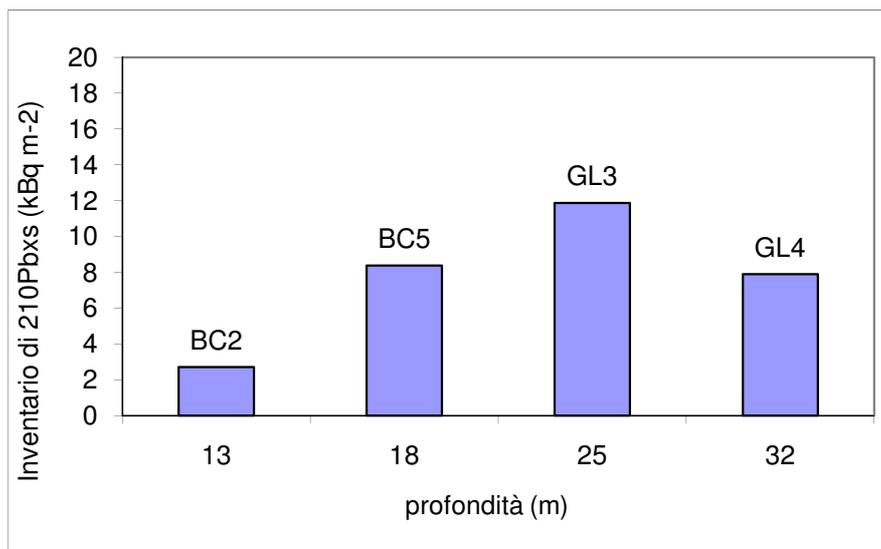


Figura 4.4 *Inventario del $^{210}\text{Pb}_{xs}$ calcolato per i sedimenti provenienti dalla Baia di Cadice (BC2 e BC5) e dalla zona dell'estuario del Guadalquivir (GL3 e GL4).*

4.2 Cs-137

I profili verticali di attività misurata non mostrano picchi caratteristici riconducibili ai test nucleari (1963-1964) o all'incidente di Chernobyl (1986).

I valori misurati nelle carote provenienti dalla zona del Guadalquivir (GL3 e GL4) sono risultati più elevati di quelli misurati nella Baia di Cadice (BC2 e BC5). In ogni caso, tali valori sono risultati confrontabili con quelli misurati nella parte interna della Baia di Cadice ($0 - 9 \text{ Bq kg}^{-1}$; Ligeró et al., 2005). In entrambe le zone, valori più elevati di ^{137}Cs sono stati misurati nei primi cm di sedimento rispetto agli strati immediatamente sottostanti, in accordo a quanto ritrovato da Ligeró et al. (2005). Le attività del ^{137}Cs nello strato più superficiale dei sedimenti sono risultate pari a $1,69 \pm 0,3$ e $3,2 \pm 0,5 \text{ Bq kg}^{-1}$ nella Baia di Cadice (BC2 e BC5), e $7,9 \pm 1,3$ e $7,6 \pm 0,5 \text{ Bq kg}^{-1}$ nella zona del Guadalquivir (GL3 e GL4). Questi valori sono risultati inferiori a quanto ritrovato nei sedimenti superficiali del Mar Mediterraneo ($11,04 - 33,3 \text{ Bq kg}^{-1}$; Garcia-Orellana et al., 2009).

I valori di inventario calcolati per il ^{137}Cs sono risultati inferiori nelle carote BC2 e BC5 localizzate nella Baia di Cadice (0,04 e 0,21 kBq m⁻²) rispetto alle carote GL3 e GL4 localizzate nella zona del Guadalquivir (1,08 e 0,75 kBq m⁻²). Tali valori rientrano nell'intervallo di valori calcolato per la parte più interna della Baia di Cadice (0,166 – 2,41 kBq m⁻²; Ligeró et al., 2005) e sono in accordo a quanto ritrovato in diverse aree del Mar Mediterraneo (0,070 – 0,142 kBq m⁻², García-Orellana et al., 2009).

I valori dell'inventario del ^{137}Cs sono inferiori a quelli stimati alla latitudine 30-40° nell'emisfero Nord (2 kBq m⁻²; UNSCEAR, 2000).

Una delle possibili spiegazioni di questi bassi livelli di ^{137}Cs registrati nella Baia di Cadice potrebbe essere il fatto che tal elemento si accumula di più nei sedimenti che hanno un maggior contenuto di carbonio organico (Ligeró *et al.*, 2005). Infatti, i sedimenti provenienti dalla Baia di Cadice hanno mostrato un contenuto di carbonio organico minore rispetto a quelli provenienti dalla zona della foce del Guadalquivir (Guerra et al., in press). Un'altra spiegazione potrebbe essere dovuta al fatto che le zone di accumulo del ^{137}Cs sono le zone di calma idrodinamica; infatti, possiamo notare che la concentrazione del radionuclide è più alta nella zona dell'estuario del Guadalquivir (GL3 e GL4) che è caratterizzata da un regime idrodinamico moderato rispetto la Baia di Cadice (BC2 e BC5) che è una zona molto energetica dovuto alla corrente di marea entrante nella Baia dalla piattaforma esterna (Fuentes, 2008). Un'altra limitazione nel comportamento di questo radionuclide è il suo alto grado di mobilità nella colonna sedimentaria. Il ^{137}Cs è diffuso dagli strati superficiali che hanno un'attività più alta verso profondità maggiori. Il flusso di diffusione del ^{137}Cs nei sedimenti è la conseguenza della combinazione di vari processi di trasporto (Robbins e Edgington, 1975; Robbins, 1990); tra i quali la diffusione molecolare del radionuclide nell'acqua interstiziale del sedimento e il movimento fisico di particelle di piccola dimensione (< 1 mm) che hanno incorporato in precedenza il ^{137}Cs (Ligeró *et al.*, 2005).

Conclusioni

Tramite l'applicazione del modello CF-CS ai profili del $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ sono stati determinati la velocità di sedimentazione (ω) e il tasso di accumulo dei sedimenti (M.A.R.) in due diverse aree del Golfo di Cadice. Si è notato che le velocità di sedimentazione erano più alte nella Baia di Cadice rispetto a quelle calcolate per zona del Guadalquivir. L'attività del $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ nello strato più superficiale dei sedimenti ha mostrato un trend in aumento all'aumentare della profondità della colonna d'acqua. Anche l'inventario calcolato del $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$, sembra mostrare una relazione con la profondità, anche se sarebbero necessarie ulteriori indagini nella zona di studio per verificare questo trend. In ogni caso tale inventario è risultato incompleto in tutte e due le zone di studio a causa del fatto che il $^{210}\text{Pb}_{\text{xs}}$ non va all'equilibrio con il $^{210}\text{Pb}_{\text{sup}}$ neanche negli strati più profondi delle carote di sedimento.

Le attività specifiche misurate per il ^{137}Cs sono risultate più elevate nella zona dell'estuario del fiume Guadalquivir rispetto a quelle misurate nella Baia di Cadice. La ragione di questa differenza può essere la preferenza del ^{137}Cs di depositarsi in ambienti con un regime idrodinamico moderato, come quello relativo alla foce del Guadalquivir.

Infine, possiamo concludere che per questa area di grande interesse, servirebbero delle analisi più approfondite e dettagliate estese anche ad altre zone della piattaforma continentale di Cadice in modo da poter determinare le dinamiche temporali di deposizione dei sedimenti degli ultimi 100 - 150 anni.

Bibliografia

Abrantes F., (1990). The influence of the Guadalquivir River on modern surface sediments diatom assemblages: Gulf of Cadiz. *Comun, Serv. Geol. Portugal*, 76: 23-31.

Alexander Clark R., Venherm Claudia (2003). Modern sedimentary processes in the Santa Monica, California continental margin: sediment accumulation, mixing and budget. *Marine Environmental Research* 56: 177–204.

Appleby P.G., Nolan P.J., Gifford D.W., Godfrey M.J., Oldfield F., Anderson N.J., Battarbee R.W. (1986). ^{210}Pb dating by low background gamma counting. *Hydrobiologia* 143: 21-27.

Appleby P.G., Nolan P.J., Godfrey M.J., Oldfield F., Richardson N., Higgitt S.R. (1988). ^{210}Pb dating of lake sediments and ombrotrophic peats by gamma assay. *The Science of total environment*, 69: 157-177.

Berner R.A. (1971). *Principles of Chemical Sedimentology*. McGraw-Hill, New York. pp: 240.

Begy R., Cosma C., Timar A. (2009). Recent changes in Red Lake (Romania) sedimentation rate determined from depth profiles of ^{210}Pb and ^{137}Cs radioisotopes. *Journal of environmental radioactivity*, 100: 644-648.

Carpenter R., Bennett J.T., Peterson M.L. (1981). ^{210}Pb activities in and fluxes to sediments of the Washington continental slope and shelf. *Geochim. Acta* 45, 1155-1172.

Corredeira C., Araújo M. F., Gouveia A., Jouanneau J. M. (2009). Sediments of Galician Continental Shelf: elemental composition and accumulation rates. *J Radioanal Nucl Chem* 281: 265–268.

Cutshall Norman H., Larsen Ingvar L., Olsen Curtis R. (1983). Direct analysis of ^{210}Pb in sediment samples: Self –absorption corrections. *Nuclear Instruments and Methods* 206: 309-312.

Debertin K., Helmer R. G. (1988). *Gamma- and X-Ray spectrometry with semiconductor detectors*. Elsevier, Amsterdam. pp: 71-89.

DeGeest A.L., Mullenbach B.L., Puig P., Nittrouer C.A., Drexler T.M., Durrieu de Madron X., Orange D.L. (2008). Sediment accumulation in the western Gulf of Lions, France: The role of Cap de Creus Canyon in linking shelf and slope sediment dispersal systems. *Continental Shelf Research* 29: 2031-2047.

Fifield F. W., Kealey D. (1999). *Chimica Analitica-Teoria e Pratica*. A cura di Taddia M.. Zanichelli, Bologna. pp: 314-355.

Folkard A. M., Davies P., Fiùza A. F. G. and Ambar I. (1997). Remotely sensed sea surface thermal patterns in the Gulf of Cadiz and the Strait of Gibraltar: variability, correlations and relationships with the surface wind field, *Journal of Geophysics Research*, 102: 5669-5683.

Frignani M., Langone L., Ravaioli M., Sticchi A. (1991). Cronologia dei sedimenti marini-Analisi di radionuclidi naturali ed artificiali mediante spettrometria gamma. CNR, Istituto per la Geologia Marina, Rapporto tecnico n.24. pp: 29.

Frignani M., Langone L., Albertazzi S., Ravaioli M. (1993). Cronologia dei sedimenti marini-Analisi di ^{210}Pb via ^{210}Po mediante spettrometria alfa. CNR, Istituto per la Geologia Marina, Rapporto tecnico n.28. 24. pp: 29.

Fuentes A.G. (2008). Flujos diffusivo de carbonio inorgànico disuelto en sedimentos de la plataforma noreste del Golfo de Cádiz. Tesis de master, Universita di Cadiz.

Garcia C.M., Prieto L., Vargas M., Echevarría F., Garcia-lafuente J., Ruiz J. And Rubin J. P. (2002). Hydrodynamics and the spatial distribution of plankton and TEP in the Gulf of Cadiz (SW Iberian Peninsula), *Journal of Plankton research*, 24: 817-833.

Garcia-Orellana J., Pates J.M., Masqué P., Bruach J.M., Sanchez-Cabeza J.A. (2009). Distribution of artificial radionuclides in deep sediments of the Mediterranean Sea. *Science of the total environment* 407: 887-898.

Goldberg E. D. e Koide M. (1962). Geochronological studies of deep sea sediments by the ionium/thorium method. *Geochim. Cosmochim. Acta* 26. pp: 417-450.

Guerra R., Righi S. (2010). IAEA-CU-2009-03 World wide open proficiency test on the determination of natural and artificial radionuclides in moss-soil and spiked water. Individual evaluation report for laboratory No. 155. pp: 1-6.

Guerra R., Dinelli E., Righi S., Forja J. M., García-Luque E.. Sediment Geochemistry and Accumulation Rates in the northeastern shelf of the Gulf of Cádiz (SW Iberian Peninsula). *Scientia Marina*, *in press*.

Halliday D., Resnick R., Walker J. (1977). *Fondamenti di Fisica*. A cura di Lanfranco Cicala. Casa editrice Ambrosiana, Milano. pp: 949-967.

Ivanovich M. e Harmon R.S. (1982). Uranium series disequilibrium. Applications to environmental problems. Clarendon Press. Oxford. pp: 127-145.

Jouanneau J.-M., Weber O., Champilou N., Cirac P., Muxika I., Borja A., Pascual A., Rodríguez-Lázaro J., Donard O. (2008). Recent sedimentary study of the shelf of the Basque country. *Journal of Marine Systems* 72: 397-406.

Knoll G.F., (1979). *Radiation detection and measurements*. John Wiley and Sons, Inc., New York. pp: 30-59 e 287-326.

Lederer M., Hollander J. M., Perlmann I. (1967). Table of isotopes. Wiley and Sons, New York.

Ligero R.A., Barrera M., Casas-Ruiz M., Sales D., López-Aguayo F. (2002). Dating of marine sediments and time evolution of heavy metal concentrations in the Bay of Cádiz, Spain. *Environmental Pollution* 118 : 97–108

Ligero R.A., Barrera M., Casas-Ruiz M. (2005). Levels of ^{137}Cs in muddy sediments on the seabed in the Bay of Cádiz (Spain). Part II. Model of vertical migration of ^{137}Cs . *Journal of Environmental Radioactivity* 80: 87–103.

Liu G., Liu S., Zhang J., Min Chen Y.H. (2007). Sedimentary processes of the Qingdao nearshore traced using a multi-radionuclide approach. *Water air soil pollut: Focus* 7: 693-701.

Michio Aoyama, Katsumi Hirose and Yasuhito Igarashi (2006). Re-construction and updating our understanding on the global weapons tests ^{137}Cs fallout. *Journal of Environmental Monitoring* 8: 431-438.

Miralles J., Radakovitcha O., Aloisi J.-C. (2005). ^{210}Pb sedimentation rates from the Northwestern Mediterranean margin. *Marine Geology* 216: 155– 167.

Pelliccioni M., (1989). *Fondamenti fisici della radioprotezione*. Pitagora, Bologna. pp: 47-53.

Press F.e Siever R., (1997). *Capire la terra*. A cura di Palmieri E.L. e Parotto M., Zanichelli, Bologna. pp: 200-202.

Robbins, J.A. (1990). Transport and storage of ^{137}Cs and ^{210}Pb in sediments of Lake St. Clair. *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 47: 572–587.

Robbins, J.A., Edgington, D.N. (1975). Determination of recent sedimentation rates in Lake Michigan using ^{210}Pb and ^{137}Cs . *Geochim. Cosmochim. Acta* 39: 285–304.

Sanchez-Cabeza J.A., Masqué P., Ani-Ragolta I., Merino J., Frignani M., Alvisi F., Palanques A., Puig P. (1999). Sediment accumulation rates in the southern Barcelona continental margin (NW Mediterranean Sea) derived from ^{210}Pb and ^{137}Cs chronology. *Progress in Oceanography* 44: 313–332.

Schmidt S., Howa H., Mouret A., Lombard F., Anschutz P., Labeyrie L. (2009). Particle fluxes and recent sediment accumulation on the Aquitanian margin of Bay of Biscay. *Continental Shelf Research* 29: 1044–1052.

Sorgente D., Frignani M., Langone L., Ravaioli M. (1991). Cronology of marine sediments –Interpretation of activity-depth profiles of ^{210}Pb and other radioactive tracers, CNR, Istituto per la Geologia Marina, Rapporto tecnico n. 54. Pp: 32

Stevenson R. E., (1977). Huelva front and Malaga, Spain, eddy chain as defined by satellite and oceanographic data. *Deutsche Hydrophisce Zeilschrifl.*, 30. 51-53.

Tipler P. A. (1976). *Fisica 2*, Zanichelli, Bologna. pp: 985-1015.

UNSCEAR. United Nations scientific committee on the effects of atomic radiation. Sources and effects of ionizing radiation. 2000 report. New York: United Nations; 2000. 566 pp.

<http://geology.usgs.gov/>

Riferimenti fotografici

Figura 1.1 Mappa con la batimetria della Baia di Cadice.

Vargas M. J., Garcia.Lafuente J., Delgado J. And Criado F. (2003). Seasonal and wind induced variability of sea surface temperature patterns in the Gulf of Cadiz, Journal of marine systems, 3: 205-219.

Figura 1.2 Grafico della diminuzione esponenziale dei nuclei radioattivi in funzione del tempo.

www.arch.unige.it/

Figura 1.3 Dominio delle interazioni prevalenti dei raggi gamma con la materia.

http://www.asl.vt.it/Staff/SPP/Documentazione/neoassunti/corso/ionizz_rosso

Figura 1.4 Effetto fotoelettrico. http://en.wikipedia.org/wiki/Photoelectric_effect

Figura 1.5 Effetto Compton. http://en.wikipedia.org/wiki/Compton_scattering

Figura 1.6 Creazione di coppie. http://en.wikipedia.org/wiki/Pair_production

Figura 1.7 Catene delle tre famiglie radioattive. <http://www.usgs.gov/>

Figure 1.8 Origine dei principali radionuclidi. <http://geology.usgs.gov/>

Figura 1.9 Picchi osservati nei due emisferi per il $^{14}\text{CO}_2$. <http://geology.usgs.gov/>

Figura 1.10 Origine e ciclo del ^{210}Pb nell'ambiente.

http://www.awi.de/en/research/research_divisions/geosciences/marine_geochemistry/natural_radionuclides_and_geotraces/tracers_for_transport_processes

Figura 1.11 Grafico della curva ideale del ^{210}Pb in eccesso rispetto il ^{210}Pb

supportato in funzione della profondità.

<http://geology.usgs.gov/>

Figure 1.12 Incremento della dose radioattiva sopra l'Europa e deposizione del ^{137}Cs nel periodo seguente l'incidente di Chernobyl.

<http://www.btinternet.com/>

Figura 2.1 Baia di Cadice con le stazioni da dove sono state prelevate le carote (Fuentes, 2008).

Figura 2.2 Box-corer e campionamento delle carote di sedimento.

http://projects.bo.ismar.cnr.it/CRUISE_REPORTS/2005/GELA05/projects.bo.ismar.cnr.it/CRUISE_REPORTS/2005

Figura 2.3 Schema di un rivelatore.

http://www.search.com/reference/Neutron_activation_analysis