

Titolo

IL RUOLO DEL ¹⁴C NELLA GESTIONE DEI RIFIUTI RADIOATTIVI

Descrittori

Tipologia del documento: Rapporto tecnico

Collocazione contrattuale: Accordo di programma ENEA-MSE: tema di ricerca “Nuovo nucleare da fissione”

Argomenti trattati: Trattamento e stoccaggio dei rifiuti radioattivi

Sommario

Nel presente rapporto viene analizzata la produzione del ¹⁴C negli impianti nucleari ed il suo comportamento all'interno dei rifiuti radioattivi, evidenziandone gli effetti in termini di **performance assessment** e **monitoraggio**.

L'elevata **mobilità** nell'ambiente ed il lungo **tempo di dimezzamento** del ¹⁴C, fanno sì che sia considerato un radionuclide di interesse per l'analisi di sicurezza degli impianti nucleari e del deposito in quanto viene incorporato nella biosfera attraverso i cicli biologici ed è un costituente fondamentale della vita terrestre.

La comprensione della chimica del ¹⁴C all'interno dei rifiuti radioattivi e la conseguente valutazione dei meccanismi di rilascio e dei parametri che li influenzano può essere un'attività di particolare interesse sia in termini di **monitoraggio di un deposito**, sia nei termini di **analisi di sicurezza**.



Inoltre essendo il ¹⁴C uno dei radionuclidi più mobili, sarà possibile utilizzarlo come elemento target per valutazioni realistiche e conservative dei modelli matematici utilizzati nella **performance assesement**.

La necessità di studi scientifici sul comportamento migratorio di questo radionuclide assumerà sempre maggiore importanza man mano che i depositi LLW avranno raggiunto il loro limite di capacità. A tal riguardo i paesi che devono ancora progettare e realizzare un deposito per i rifiuti radioattivi dovranno tenere in opportuna considerazione gli studi svolti o in svolgimento su questa tematica.

Note: Lavoro svolto in esecuzione della linea progettuale LP4 dell'Accordo di Programma ENEA-MSE, PAR2008-09, obiettivo A

Autori: Antonietta Rizzo, Paolo Bartolomei, Elisabetta Nava, Ruggero Lorenzelli, Stefano Salvi

Copia n.
In carico a:

2			NOME			
			FIRMA			
1			NOME			
			FIRMA			
0	EMISSIONE	08/09/2011	NOME	A. Rizzo	A. Luce	P. Meloni
			FIRMA			
REV.	DESCRIZIONE	DATA	REDAZIONE	CONVALIDA	APPROVAZIONE	

Sommario

1	ORIGINE E CARATTERISTICHE DEL ¹⁴ C.....	3
	<i>Il carbonio</i>	3
	<i>La chimica del carbonio</i>	5
2	PRODUZIONE DI ¹⁴ C NEGLI IMPIANTI NUCLEARI	6
3	IL ¹⁴ C NEI RIFIUTI DEGLI IMPIANTI NUCLEARI.....	6
4	UTILIZZO DEL ¹⁴ C NELL' ANALISI DI SICUREZZA.....	8
	<i>Parametri per l'analisi di sicurezza</i>	10
	<i>Inventario</i>	11
	<i>Rapporto isotopico</i>	11
	<i>Cinetica del rilascio</i>	12
	<i>Speciazione</i>	12
	<i>Efficienza di decomposizione</i>	13
5	METODI DI DETERMINAZIONE DEL ¹⁴ C NEI RIFIUTI NUCLEARI	13
	<i>Liquid Scintillation Counting (LSC)</i>	14
	<i>Accelerator Mass Spectrometry (AMS)</i>	15
	CONCLUSIONI	16
	APPENDICE I.....	18
	BIBLIOGRAFIA	21

1 ORIGINE E CARATTERISTICHE DEL ¹⁴C

Il carbonio

Il Carbonio è il primo elemento del IV gruppo della tavola periodica degli elementi, di numero atomico 6 e peso atomico 12,01115 (g/mol) (1).

Gli isotopi stabili sono ¹²C e ¹³C e sono presenti nelle proporzioni rispettivamente del 98,892% e del 1,108%.

Il ¹⁴C è un prodotto di attivazione neutronica ed ha diverse origini:

Naturale (cosmogonica)	$^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$
Antropica Nuclear Power Plant Plant (NPP)	$^{17}\text{O} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^4\text{He}$ $^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$ $^{13}\text{C} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + \gamma$
Antropica Test Nucleari (NUKE)	$^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$

Attualmente la concentrazione nell'atmosfera del ¹⁴C rispetto a quella del ¹²C è data dal rapporto: $^{14}\text{C} / ^{12}\text{C} = 1,2 \cdot 10^{-12}$. L'attività specifica di ¹⁴C totale (in atmosfera e nella materia vivente) è attualmente 250 Bq/Kg di carbonio, che corrisponde circa a 1,5 $\cdot 10^{-10}$ % del carbonio totale.

Dal punto di vista radiologico il ¹⁴C è un beta-emettitore puro, con un tempo di dimezzamento di 5730 anni \pm 40 anni, (cui corrisponde una costante di decadimento $\lambda = 1,2096 \pm 0,0085 \cdot 10^{-4} \text{ y}^{-1}$) e decade in ¹⁴N stabile tramite reazione β^- con un massimo di energia a 156,4 KeV.

Valori tipici di produzione ¹ del ¹⁴C sono mostrati nella tabella seguente (2), (3), (4):

¹ Inventario al 1950: $226 \pm 1,1$ Bq/Kg di C nella CO₂ atmosferica (considerato il 100% PCM, percent modern carbon). Durante I test nucleari in atmosfera l'attività specifica è aumentata di 400 Bq/kg di C. Dal 1965 si assiste ad decremento del ¹⁴C a causa delle aumentate emissioni di CO₂ fossile che è depleta (*Effetto Suess*) (Levin, 2000).

Tabella 1

Origine	Rateo di produzione
Cosmogenica	1,54 PBq/anno
	8,5 103 PBq totali
NPP (Nuclear Power Plants)	280 ± 20 GBq/anno (per GWe in Germania nel 1999) 140GBq/anno (per 900 MWe in Francia nel 2003)
	21.1 PBq totali fino al 2003 (circa 0,75 PBq/anno)
NUKE (Nuclear Explosion)	213 PBq totali (400Bq/Kg di carbonio, fino al 1990)

I ratei di produzione cosmogenica e antropica hanno lo stesso ordine di grandezza, mentre il valore assoluto dell'inventario antropico è ovviamente molto inferiore a quello cosmogenico.

Il ^{14}C prodotto in atmosfera si lega all'ossigeno per formare CO_2 , la quale a sua volta entra nel ciclo dei sistemi biologici vegetali ed animali con un tempo di residenza in atmosfera di circa 12-16 anni nell'emisfero settentrionale (5). Il tempo di residenza media in atmosfera paragonato al tempo di dimezzamento del ^{14}C porta all'osservazione che ogni organismo vivente è in equilibrio con la concentrazione di questo radionuclide in atmosfera (trattazione generale: (6).

Il ^{14}C viene incorporato negli organismi viventi e nei depositi organici superficiali (sedimenti, suoli, ...) e migra attraverso i meccanismi di trasformazione della materia vivente (ciclo del carbonio), mentre si accumula negli oceani e nella acque profonde nelle molecole di carbonato e bicarbonato che non contribuiscono al ciclo del carbonio in maniera significativa (anche se le emissioni vulcaniche contribuiscono in un bilancio generale a ripristinare il ^{14}C sequestrato nelle riserve naturali oceaniche). Il contenuto di ^{14}C nelle acque superficiali o poco profonde può essere considerato in equilibrio con l'atmosfera in maniera analoga alla materia vivente.

Il ^{14}C viene immesso in atmosfera anche sotto forma di metano CH_4 attraverso le trasformazioni batteriche in ambiente riducente (paludi, sedimenti,..) che ha un tempo di residenza medio in atmosfera di 0,7-6 anni (7).

La tabella mostra l'inventario del ^{14}C naturale (8).

Tabella 2

Serbatoio naturale	PBq di ^{14}C
Atmosfera	140
Terra	8.3 103
Totale	8.5 103

L'esposizione umana avviene attraverso il ciclo alimentare: la dose stimata individuale è 12 mSv/anno e quella collettiva efficace 120,000 man Sv/PBq.

La chimica del carbonio

La chimica del carbonio è strettamente correlata alla sua configurazione elettronica $1s22s22p2$ che gli permette di formare il maggior numero di composti rispetto ad ogni altro elemento. Le forme chimiche del carbonio sono controllate dal potenziale redox, dal pH e dalla temperatura del sistema. Il carbonio possiede vari stati di ossidazione, dal +IV (CO_2 , HCO_3^- ...) al -IV (CH_4) e nella sua forma elementale (stato di ossidazione 0) è presente sotto forma di grafite o di diamante. In ambiente acquoso dà luogo ad un equilibrio fra diverse specie chimiche fra le quali il biossido di carbonio ha un ruolo principale nella speciazione chimica dei radionuclidi.

CO_2 e CH_4 sono le specie più stabili in ambiente acido, mentre il carbonato completamente dissociato è il più stabile in ambiente alcalino. In condizioni STP, le specie dominanti in qualsiasi condizioni redox sono quelle carbonatiche, mentre in condizioni fortemente riducenti il CH_4 è stabile per tutti gli intervalli di pH.

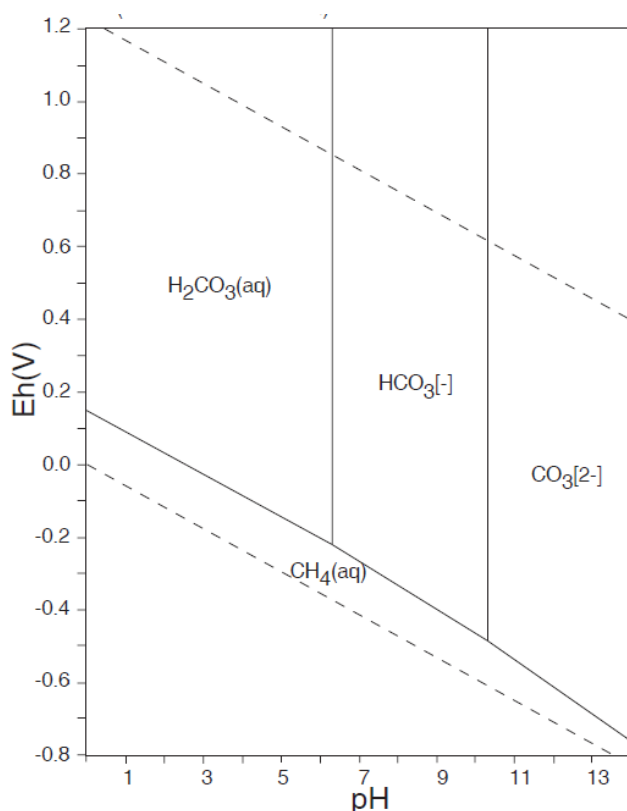


Figura 1 – Diagramma potenziale-pH per il carbonio in soluzione acquosa (Atlas of Eh-pH Diagrams, Geological Survey of Japan Open file Report n. 419, 2005)

2 PRODUZIONE DI ¹⁴C NEGLI IMPIANTI NUCLEARI

Il ¹⁴C è un prodotto di attivazione che può essere presente in tutte le parti del sistema primario di un reattore nucleare ed ha una alta velocità di produzione.

Si forma principalmente (tabella 3):

- nel combustibile nucleare per attivazione dell' ¹⁷O (n,α) e dalle impurezze di ¹⁴N (n,p) presenti nel combustibile e nel cladding;
- Nell'acqua di raffreddamento del circuito primario dall' ¹⁷O presente nelle molecole di H₂O e dall'azoto libero disciolto o dai composti azotati addizionati;
- Per attivazione neutronica del ¹³C della grafite dei riflettori

Tabella 3

Isotopo target	Reazione	Sezione d'urto termica	Abbondanza isotopica del materiale precursore (%)
¹⁴ N	$^{14}\text{N} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^1\text{H}$	1,81	99,6349
¹³ C	$^{13}\text{C} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + \gamma$	$9 \cdot 10^{-4}$	1,103
¹⁷ O	$^{17}\text{O} + n \rightarrow ^{14}\text{C} + ^4\text{He}$	$2,35 \cdot 10^{-1}$	0,0383

(IUPAC, 1984)

Circa il 95% del ¹⁴C generato nel circuito primario viene rilasciato in atmosfera sotto forma di biossido di carbonio (CO₂) attraverso il sistema di ventilazione; il rimanente quantitativo viene trattenuto nelle resine a scambio ionico (9) sotto forma di ione bicarbonato oltre che nel materiale solido irradiato come descritto sopra.

Come rifiuto è quindi presente principalmente nella grafite, nell'acciaio e nel cemento derivanti dai lavori di decommissioning dei reattori nucleari. All'interno del ciclo del combustibile, la maggior quantità di ¹⁴C sarà presente, quindi, all'interno dei rifiuti radioattivi, da stoccare in un deposito.

3 II ¹⁴C NEI RIFIUTI DEGLI IMPIANTI NUCLEARI

La forma chimica del carbonio nel materiale che verrà stoccato come rifiuto sarà diverso da quella con cui è presente nel sistema originario in quanto saranno variare le condizioni di temperatura e di potenziale redox.

L'ambiente tipico dello stoccaggio sarà ossidante e a temperatura ambiente per cui il ¹⁴C subirà una serie di reazioni di ossidazione che porteranno la maggior parte

dell'inventario in una forma **inorganica**: carbonio elementale, ioni carbonato e bicarbonato.

Il rilascio di ^{14}C da un materiale stoccato nel deposito per i rifiuti radioattivi dipende dal tipo e dalla durabilità della forma in cui è stoccato e del contenitore utilizzato. Se il radionuclide è concentrato alla superficie del rifiuto tramite forze di adesione, adsorbimento o scambio ionico, esso potrà essere facilmente rilasciato attraverso il dilavamento da parte dell'acqua; se invece è immobilizzato in una matrice solida (come cemento o polimeri) allora verrà rilasciato preferenzialmente attraverso i processi di migrazione nelle acque interstiziali del solido.

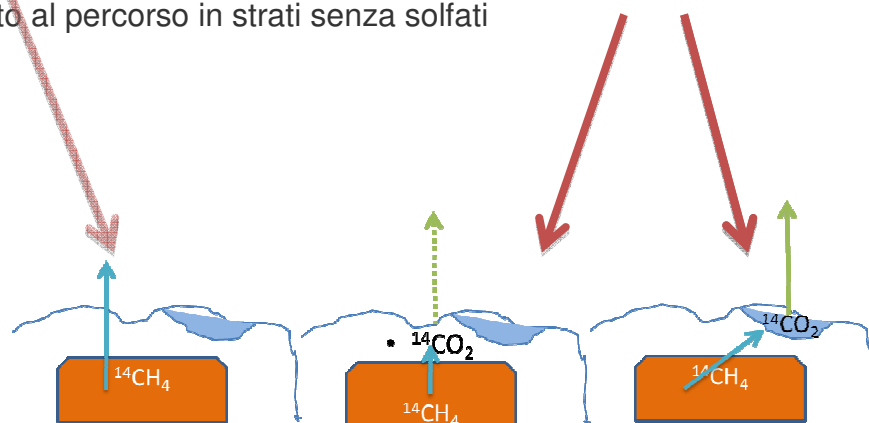
Il trasporto di ^{14}C da un deposito sotterraneo verso un recettore esterno è controllata dal movimento delle acque sotterranee e dai rilasci gassosi (10) ed ogni fenomeno di dispersione e diluizione ne influenza la portata.

- **Percorso acquoso** $\rightarrow \text{H}^{14}\text{CO}_3 - /^{14}\text{CO}_3^{2-} + \text{carbonati complessi}$

Il trasporto di ^{14}C da un deposito sotterraneo verso un recettore esterno è controllata dal movimento delle acque sotterranee e dai rilasci gassosi (11) ed ogni fenomeno di dispersione e diluizione ne influenza la portata.

Il trasporto per via acquosa viene anche influenzato da una serie di processi geochimici quali l'adsorbimento, l'immobilizzazione, la ritenzione, la diffusione e lo scambio isotopico con il C stabile presente nei suoli. La mobilità nel suolo viene definita attraverso il coefficiente di partizione K_d espresso in mL/g.

- **Percorso gassoso** $\rightarrow \text{CH}_4$ ma se passa attraverso strati minerali contenenti solfati si trasforma in carbonati $\text{HCO}_3 - / \text{CO}_3^{2-} \rightarrow$ rilascio inferiore alla biosfera rispetto al percorso in strati senza solfati



I gas metano e biossido di carbonio possono anche essere generati attraverso la **degradazione microbica** del materiale organico presente nei rifiuti. La fase gassosa può essere disponibile al rilascio in ambiente in maniera molto più significativa di quello liquido (attraverso le acque sotterranee). I microorganismi hanno un ruolo

significativo nella generazione di gas contenenti ^{14}C , sia direttamente attraverso il metabolismo (assimilazione di carbonio e produzione di CH_4 o CO_2) sia attraverso lo scambio isotopico fra ^{14}C e $^{12,13}\text{C}$ attraverso la respirazione. I gas prodotti dipenderanno inizialmente dall'evoluzione del potenziale redox e dal tipo di microrganismi, successivamente saranno gli stessi processi microbici a controllare il potenziale redox del sistema (12).

Condizioni aerobiche : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{cellulosa}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{biomassa} + \text{energia}$

Condizioni anaerobiche : $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{cellulosa}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2(\text{g}) + \text{biomassa} + \text{energia}$

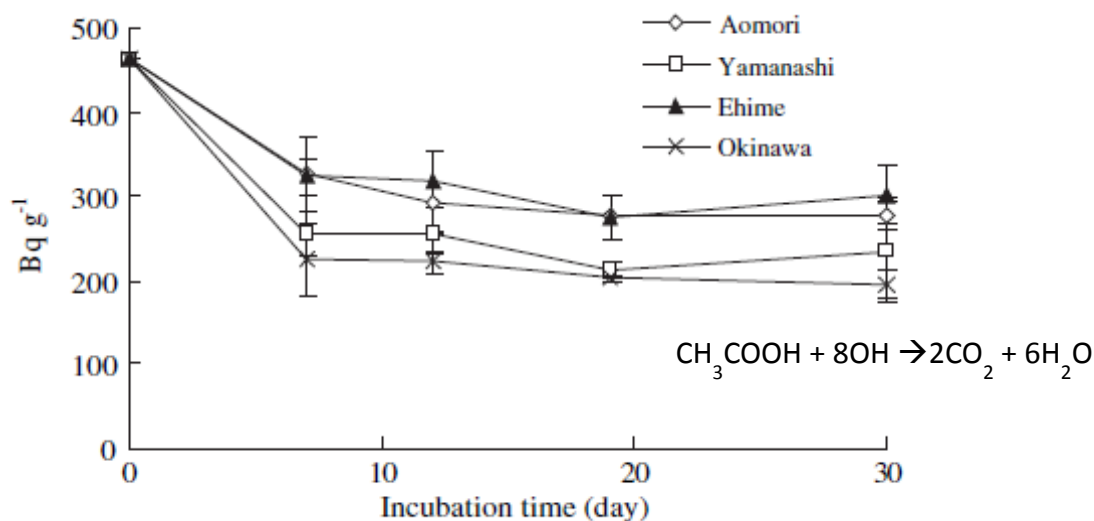


Figura 2 - Attività ^{14}C al passare del tempo di incubazione di suoli campionati in Giappone (13)(S. Ogiyama et al, 2010)

I processi microbici sono fortemente inibiti, però, nei residui cementizi a causa dell'elevato pH. Viene pertanto stimato che il 40-60% dell'attività totale del ^{14}C totale sia potenzialmente disponibile per il rilascio in fase gassosa attraverso l'attacco microbico (14).

4 UTILIZZO DEL ^{14}C NELL' ANALISI DI SICUREZZA

L'analisi di sicurezza a lungo termine di un deposito finale per rifiuti radioattivi a bassa e media attività richiede una valutazione e verifica della potenziale dose derivante dall'esposizione al rilascio di radionuclidi in soluzione acquosa e gassosi. L'elevata mobilità nell'ambiente ed il lungo tempo di dimezzamento del ^{14}C , fanno sì che sia considerato un radionuclide di interesse per l'analisi di sicurezza degli impianti nucleari e del deposito in quanto viene incorporato nella biosfera attraverso i cicli biologici ed è un costituente fondamentale della vita terrestre (15).

La chimica versatile del carbonio ed i molteplici percorsi dei composti carboniosi in tutti i comparti ambientali (geosfera, idrosfera, biosfera) fanno sì che sia considerato

uno dei radionuclidi più mobili, insieme al trizio e pertanto lo studio del contributo in ^{14}C delle attività nucleari sia di primaria importanza (16), (17).

Il ^{14}C è un radionuclide che può contribuire in modo significativo anche al rilascio via gas in quanto gli altri radionuclidi che possono presentarsi in forma gassosa hanno una vita minore, o un valore di inventario più basso o una bassa rilevanza radiologica (11).

E' ovvio che non tutto il ^{14}C prodotto dagli impianti diventa biodisponibile grazie alle barriere ingegneristiche messe in atto per minimizzarne il rilascio in ambiente, tuttavia l'inventario totale di questo radioisotopo tende a crescere nei dintorni degli impianti nucleari e l'effetto di diluizione dovute all'emissione in atmosfera di gas fossili, mitiga solo in parte la portata di questo incremento.

Nell'esercizio dell'impianto per i Low-Level Waste negli Stati Uniti, il ^{14}C è uno dei nuclide limitanti presenti nell'inventario ed è uno dei dimostratori utilizzato nelle verifiche normative (norma 10CFR61) (18) (NCRP, 1985).

Negli impianti nucleari la maggior parte del ^{14}C prodotto viene immobilizzato tramite resine a scambio ionico, che vengono spesso stoccate per lunghi periodi; durante questo tempo la degradazione del materiale costituente la resina può essere causa di ri-mobilizzazione del contenuto in ^{14}C e successivo rilascio nell'ambiente.

Un altro caso di quantità ingenti di ^{14}C (tali da superare i limiti per la classificazione di LLW), trovati in materiale da impianti, è relativo all'elevata concentrazione di questo radionuclide nei filtri a dimensioni sub-micrometrica utilizzati nei sistemi di pulizia del circuito di raffreddamento. Questi filtri che erano stati appunto introdotti per ridurre la dose all'ambiente sono pertanto materiali da trattare con cautela quando saranno dismessi.

Nella progettazione del deposito per High-Level Waste in Yucca Mountain il ^{14}C è stato l'unico radionuclide che ha superato i limiti originali di rilascio stabiliti nella normativa EPA (19) (EPA, Environmental Radiation Protection Standards for Management and Disposal of Spent Nuclear Fuel, High-Level and Transuranic Radioactive Wastes, 1994), anche se, successivamente gli standard sono stati rivisitati secondo un approccio basato sulla dose effettiva (20) (EPA, 40 CFR Part. 197. Public Health and Environmental Radiation Protection Standards for Yucca Mountain. Nevada, 2001).

Il deposito di Sheffield, Illinois, è stato operativo fra il 1966 ed il 1978. Durante le operazioni di chiusura è stata evidenziata la migrazione di trizio e di ^{14}C (quest'ultimo con velocità inferiori) attraverso gli strati di sabbia sottostanti le trenches del deposito. Lo scarico del trizio e del ^{14}C avveniva in un piccolo corpo idrico adiacente il sito. Le cause di tale migrazione sono state riconosciute nella subsidenza della copertura della trincea, nell'elevata quantità di precipitazioni e nella circolazione delle acque sotterranee superficiali. La predisposizione di adeguate contromisure (rinforzamento della ricopratura con argille, vegetazione sulla superficie per contrastare l'erosione) ed il monitoraggio dei corpi idrici sotterranei tramite pozzi di

ispezione ha permesso di diminuire sensibilmente la migrazione del trizio a valori di background o comunque entro i limiti normativi.

Questi ed altri esempi (21), (22) sottolineano l'importanza di **considerare questo radionuclide come uno dei principali radionuclidi per l'analisi di sicurezza** di un deposito fin dalla sua fase di progettazione.

In aggiunta, se il concetto di monitoraggio di un sito viene considerato non solo limitatamente all'aspetto di radioprotezione, ma anche a quello di individuazione di segnali precursori di eventuali anomalie, allora occorre considerare i **nuclidi più mobili**, fra cui il radiocarbonio (insieme a trizio e gas nobili). A queste considerazioni di aggiunge anche l'importanza che può avere un buon programma di monitoraggio nella fase di ricerca di consenso per la localizzazione di un impianto/deposito.

Parametri per l'analisi di sicurezza

I parametri, pertanto, da tenere in considerazione per predisporre l'analisi di sicurezza di un deposito sono:

- 1) INVENTARIO RADIOLOGICO
- 2) RAPPORTO ISOTOPICO
- 3) CINETICA DEL RILASCIO
- 4) SPECIAZIONE
- 5) EFFICIENZA DI DECOMPOSIZIONE

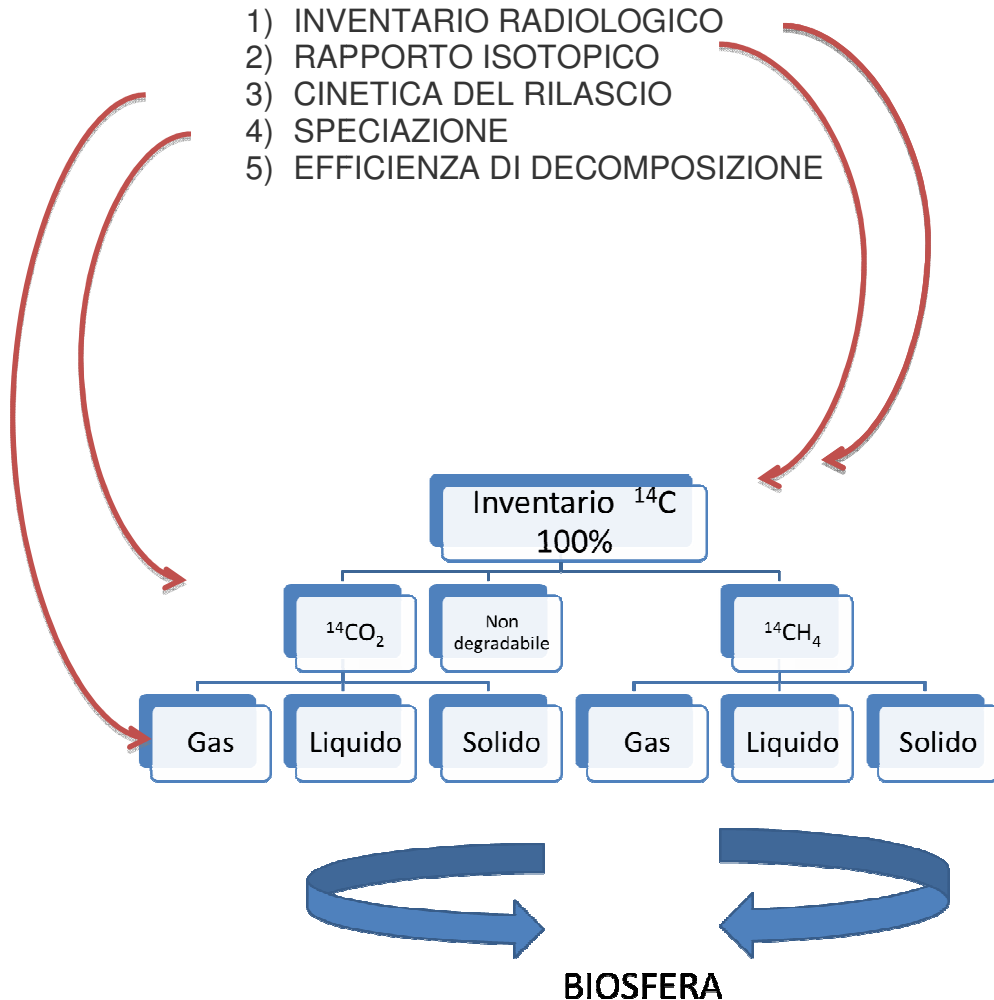


Figura 3 Schema del ciclo del ¹⁴C di un deposito

Inventario

L'inventario radiologico e chimico è essenziale per qualsiasi analisi di sicurezza. Nel caso del ^{14}C il contenuto finale sarà quello alla chiusura del deposito in quanto, nei rifiuti a bassa attività, non ci si aspetta alcun contributo aggiuntivo da reazioni successive. La tabella mostra alcuni valori tipici di inventario di ^{14}C di un deposito tedesco costruito all'interno di un giacimento di sale (23); i valori di inventario possono tuttavia variare di alcuni ordini di grandezza anche all'interno dello stesso deposito ma in zone diverse o in fusti di contenimento diversi, essendo legati alla composizione stessa dei rifiuti. In prima approssimazione l'intervallo tipico di rapporto ^{14}C /carbonio totale nei rifiuti radioattivi a bassa attività è $10^{-8} - 10^{-9}$.

Tabella 4
VALORI TIPICI DI INVENTARIO RADIOLOGICO E DI CONCENTRAZIONE
PER UN DEPOSITO TEDESCO LLW IN MINERA DI SALE (23)

	Inventario ^{14}C (10^{11} Bq)	Concentrazione ^{14}C (su C totale) (10^5 Bq/Kg)
Valore minimo	0,02	0,05
Valore tipico	0,5-5	1-10
Valore massimo	10	35

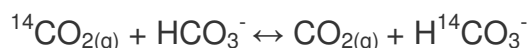
Rapporto isotopico

L'equilibrio isotopico avviene attraverso lo scambio fra le stesse specie chimiche e porta a una diluzione isotopica in ^{14}C :

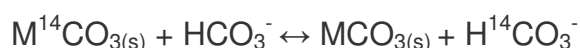
- Nei carbonati avviene attraverso lo scambio di idrogeno:



- In fase gas passa attraverso lo scambio di CO_2 con la fase liquida:



- Fra fase solida e fase liquida avviene attraverso i meccanismi di dissoluzione e precipitazione la cui cinetica è lenta in quanto è governata dall'area superficiale e dalle concentrazioni nelle due fasi:



- Per il carbonio organico legato in idrocarburi, alcol, acidi grassi, il meccanismo di scambio isotopico è simile al precedente e governato dalla cinetica, che nel caso di queste molecole più complesse è ancora più lenta.

Cinetica del rilascio

Il processo di diffusione dipende dal coefficiente effettivo di diffusione del radionuclide nel materiale e dalle condizioni al contorno che governano il gradiente di concentrazione, responsabile del rilascio ed è fortemente influenzata dai fattori cinetici.

La cinetica delle reazioni può anche influire sulla presenza o meno delle diverse specie chimiche in quanto le reazioni veloci possono spingere alcune specie chimiche fuori dal loro campo di stabilità prima che si raggiunga l'equilibrio termodinamico (vedi descrizione precedente delle reazioni di decomposizione microbica aerobica ed anaerobica del carbonio organico). Sarà così possibile che alcune specie esistono solo in particolari condizioni di pressione e temperatura (come all'interno del reattore), mentre non sono stabili in condizioni standard (condizioni di campionamento) o durante la vita di un deposito.

Poiché il tempo di vita del ^{14}C è lungo anche le cinetiche lente possono essere influenti nella valutazione del rilascio totale.

Speciazione

La **speciazione** indica la quantità (relative) di varie forme chimiche di uno stesso elemento, presenti all'interno di un sistema.

Nel caso del carbonio, tipicamente, la speciazione si riferisce alla percentuale di carbonio in forma organica ed inorganica, presente nei rifiuti..

Tipicamente il carbonio in forma organica rappresenta il 10-30 % del carbonio totale, essendo il rimanente presente in forma inorganica, legato a matrici metalliche (derivante dall'attivazione delle impurezze presenti nei materiali del reattore) , cementizie (carbonati), o ceneri (carburi).

Tabella 5
SPECIAZIONE TIPICA DEL CARBONIO DISSOLTO E DEI CARBONATI
IN UN DEPOSITO LLW IN MINIERA DI SALE (23)

SPECIAZIONE	CONCENTRAZIONE* (10^{-5} mol/(Kg H ₂ O))
C (da inventario, totalmente dissolto)	$2 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^6$
C inorganico (totalmente dissolto)	0,8 – 40
CO₃²⁻	0,04 – 1,0
HCO₃⁻	$1 \cdot 10^{-6} - 3,0$

* la concentrazione è considerata come moli di C in Kg di H₂O interstiziale della matrice di riempimento. Il carbonio si considera completamente dissolto ed in equilibrio con la fase solida.

Efficienza di decomposizione

La presenza di radiazioni γ , può favorire la formazione di radicali (\bullet) che, a loro volta, accelerano la reazione del carbonio inorganico verso il carbonio organico, con formazione di CO₂ gassosa che migra verso l'esterno.

- acido acetico : $\text{CH}_3\text{COOH} + 8\text{OH}^\bullet \rightarrow 2\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- etanolo : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + 12\text{OH}^\bullet \rightarrow 2\text{CO}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$
- formaldeide : $\text{HCHO} + 4\text{OH}^\bullet \rightarrow \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$

L'efficienza di decomposizione viene espressa (24) come:

$$\text{Decomposition efficiency (\%)} = \text{Decomposition ratio/Irradiation factor}$$

dove:

$$\text{Decomposition ratio (\%)} = 1 - (\text{C}_{\text{org}}/\text{C}_{0\text{org}}) \times 100$$

$$\text{Irradiation factor } n_{\text{OH}} = n_{0\text{OH}}$$

In cui:

$\text{C}_{0\text{org}}$ = concentrazione iniziale di C organico prima dell'irraggiamento

C_{org} = concentrazione di C organico dopo l'irraggiamento

n_{OH} = numero di radicali OH formati durante l'irraggiamento

$n_{0\text{OH}}$ = numero stechiometrico di radicali OH necessari per il 100% di decomposizione del C organico presente

L'efficienza di decomposizione del carbonio organico verrà riflessa nella probabilità di una maggiore mobilità del ¹⁴C.

5 METODI DI DETERMINAZIONE DEL ¹⁴C NEI RIFIUTI NUCLEARI

Le tecniche di misura utilizzate per determinare l'attività del ¹⁴C in rifiuti nucleari sono la gas proportional counter (GPC), la Scintillazione liquida (LSC) e la spettrometria di massa con acceleratore (AMS, soprattutto per misure di attività specifica molto basse).

Le tecnologie disponibili per queste determinazioni sono anche indicate esplicitamente nelle norme ASTM 6866 ed UNI CEN 15747.

1. **Gas Proportional Counter (GPC):** è storicamente la prima tecnica utilizzata, consiste nel convertire il campione organico in CO₂ (oppure metano) e immettere questo gas in un contatore proporzionale che misura le ionizzazioni prodotte dai decadimenti radioattivi del ¹⁴C. Si tratta di una tecnica quasi completamente abbandonata.
2. **Liquid Scintillation Counting (LSC).** Dopo aver convertito il campione in CO₂ questa viene portata allo stato liquido mediante la conversione in benzene o per adsorbimento in composti chimici (es amine). Questo prodotto viene miscelato con un liquido scintillante (idrocarburi aromatici) e posto in un apparato di conteggio che rivela le scintillazioni causate dai prodotti del decadimento radioattivo. La tecnica con benzene è molto precisa, ma richiede un grande dispendio di tempo e costi.
3. **Accelerator Mass Spectrometer (AMS).** In questo caso invece di misurare i decadimenti radioattivi viene determinata la massa degli isotopi, cosa che non può essere fatta con i normali spettrometri di massa a causa dei troppi isobari del ¹⁴C, ma richiede necessariamente l'utilizzo di un acceleratore (normalmente un Tandatron da 2-3 milioni di Volts). Questa tecnica ha il grande vantaggio di aver bisogno di pochi milligrammi di campione, mentre per le tecniche precedenti ne servono delle decine di grammi. Gli svantaggi dell'AMS sono gli alti costi dovuti all'ammortamento dell'impianto e la complessità della gestione di una macchina acceleratrice.

Attualmente, a livello internazionale esistono circa 120 laboratori radiocarbonio tradizionali (praticamente quasi tutti utilizzano LSC) e 44 laboratori AMS. L'unico operatore che ha una dimensione industriale è la Beta Analytic di Miami (USA) con una produttività di decine di migliaia di campioni/anno, mentre tutti gli altri sono laboratori di ricerca, con produttività molto limitate. In Italia sono presenti 3 laboratori AMS (Università di Firenze, di Napoli-Caserta e di Lecce) e 3 LSC (ENEA-Bologna, CNR-Roma e Università di Roma "La Sapienza").

Liquid Scintillation Counting (LSC)

Nella LSC il radionuclide da misurare viene separato in forma liquida e viene addizionato di composti organici scintillanti che trasformano l'energia emessa dal decadimento in fotoni. Per analizzare il contenuto in ¹⁴C dei campioni inorganici quali cemento, suoli, sedimenti occorre ossidare il carbonio presente a biossido (CO₂), principalmente tramite combustione in atmosfera di ossigeno e poi adsorbirla tramite ammine (o polimeri ionici) per formare carbammato (**CO₂ → R-NH(CO)O-R'**) o utilizzarla per sintetizzare il benzene tramite la reazione **CO₂ → carburo di litio → acetilene → benzene**.

Il campione così ottenuto (carbammato o benzene) viene addizionato di un opportuno scintillatore e misurato tramite un contatore beta.

Per analizzare il contenuto di ^{14}C in metalli (alluminio o acciai) si utilizza la stessa procedura descritta sopra avendo l'accortezza di frammentare il campione per favorire la reazione di ossidazione.

Per analizzare il contenuto di ^{14}C nell'acqua di raffreddamento del circuito primario e nei rifiuti acquosi il campione deve essere portato a pH basico, quindi evaporato (per eliminare il trizio), poi ridisciolto ed ossidato per produrre CO_2 che viene quindi processata con il metodo del carbammato o del benzene tramite la stessa tecnica utilizzata per gli altri tipi di materiali.

I fotoni emessi dal cocktail di scintillatori a seguito del decadimento beta vengono raccolti dal tubo fotomoltiplicatore (PMT) del contatore beta. L'altezza del segnale elettrico in uscita dal fotomoltiplicatore è proporzionale al numero di fotoni emessi e quindi all'energia della particella beta iniziale (approssimativamente per ogni keV di energia della particella corrispondono 5.7 fotoni). Un tipico contatore beta contiene due fotomoltiplicatori affacciati entrambi sul campionatore e che operano in coincidenza per sopprimere il background (il segnale viene considerato proveniente dal campione solo se entrambi i fotomoltiplicatori rilevano un segnale allo stesso tempo). Il segnale elettrico vien poi digitalizzato e analizzato da un multicanale che permette di ottenere uno spettro di energia.

Accelerator Mass Spectrometry (AMS)

La tecnica della spettrometria di massa con acceleratore si basa sul principio che il materiale da analizzare viene utilizzato come sorgente di ioni. Il campione opportunamente trattato (come sopra) viene ossidato a CO_2 e poi viene ridotto a grafite pura tramite combustione in atmosfera di idrogeno e con il Fe come catalizzatore. Dalla grafite vengono estratti gli atomi di carbonio come ioni negativi tramite sputtering. Gli ioni negativi ($^{14}\text{C}^-$) vengono accelerati verso l'elettrodo positivo ad alta tensione in cui subiscono lo stripping tramite gas argon e diventano ioni positivi. A questo punto gli ioni positivi vengono accelerati una seconda volta e separati da filtri magnetici ed elettrostatici. Nell'AMS si contano anche gli isotopi stabili del carbonio.

Tabella 6
TECNICHE DI MISURA E DETECTION LIMIT PER IL ¹⁴C DI DUE LABORATORI EUROPEI

Materiale	Metodo di separazione	Tecnica di misura	Quantità ottimale	Detection Limit (Riso)	Detection Limit *(ENEA)
Cemento	Combustione ossidativa	Scintillazione Liquida	2-5 g	0.05 Bq/g	NA
Suolo	Combustione ossidativa	Scintillazione Liquida	2-5 g	0.05 Bq/g	0,01 Bq/g
Resine a scambio ionico	Combustione ossidativa	Scintillazione Liquida	1-3 g	0.05 Bq/g	NA
Biomassa	Combustione ossidativa	Scintillazione Liquida	2-5 g	0.05 Bq/g	0,01 Bq/g
Metalli	Combustione ossidativa/Digestione	Scintillazione Liquida	2-5 g	0.05 Bq/g	NA
H₂O	Arricchimento elettrolitico/Combustione ossidativa	Scintillazione liquida	50-1000 g	0.05 Bq/g	NA

* **Laboratorio radiocarbonio - ENEA Sede di Bologna, Laboratorio di Monteccuolino²:**
La Minima Attività Rilevabile è calcolata considerando 4,395 g di carbonio estratto dal campione (cioè 5,00 cc di benzene analizzabile in LSC)

CONCLUSIONI

L'elevata mobilità nell'ambiente ed il lungo tempo di dimezzamento del ¹⁴C, fanno sì che sia considerato un radionuclide di interesse per l'analisi di sicurezza degli impianti nucleari e del deposito in quanto viene incorporato nella biosfera attraverso i cicli biologici ed è un costituente fondamentale della vita terrestre (15).

Esistono numerosi studi sulla caratterizzazione, migrazione e trasporto del ¹⁴C negli impianti nucleari (soprattutto negli anni '80 e '90).

Appare evidente che la comprensione della chimica del ¹⁴C all'interno dei rifiuti radioattivi e la conseguente valutazione dei meccanismi di rilascio dei parametri che

² La lunga esperienza del **laboratorio radiocarbonio dell' ENEA di Bologna** risulta preziosa in questo contesto, soprattutto perché può integrarsi con le competenze radiometriche dei **laboratori ENEA del Brasimone** (in particolare per la lunga esperienza sul trizio) e con le attività in corso nell'ambito della verifica del trattato **CTBT** (Comprehensive Nuclear Test Ban Treaty) e per la rilevazione di **gas nobili** radioattivi (principalmente Xenon).

li influenzano può essere un 'attività di particolare interesse sia in termini di monitoraggio di un deposito, sia nei termini di analisi di sicurezza.

Inoltre essendo il ^{14}C uno dei radionuclidi più mobili, sarà possibile utilizzarlo come elemento target per valutazioni realistiche e conservative dei modelli matematici utilizzati nella performance assesement.

Nonostante i parametri sanciti dalle normative per la valutazione del rilascio sono cambiati nel corso degli anni, nel futuro, quando i depositi LLW avranno raggiunto il loro limite di capacità, l'interesse e la necessità di studi scientifici sul comportamento migratorio di questo radionuclide diventerà nuovamente un imperativo. A tal riguardo i paesi che devono ancora progettare e realizzare un deposito per i rifiuti radioattivi dovranno tenere in opportuna considerazione gli studi svolti o in svolgimento su questa tematica.

APPENDICE I

A titolo di esempio si riporta uno studio che evidenzia la criticità della migrazione del ^{14}C .

DEPOSITO LOW-MEDIUM LEVEL WASTE IN KOREA

Yoon et al. [J.Radioanal. Nucl. Chem. (2010) 284: 591-595] riportano una serie di analisi di ^{14}C e di ^3H nella zona identificata per la costruzione del deposito coreano, in località Naa-ri, nel sud-est della penisola coreana, prospiciente la costa del Mare Cinese Orientale. Il sito presenta una formazione alpina lungo la direzione nord-sud. Il sistema idrologico è meno sviluppato di quello montagnoso pertanto il bacino è piccolo; non ci sono grandi fiumi ma solo piccoli corsi d'acqua. Nelle vicinanze del sito, tuttavia ci sono impianti nucleari ed è importante svolgere una scrupolosa attività di monitoraggio per potere anche discriminare il contributo delle due diverse attività nucleari (impianto di potenza e deposito).

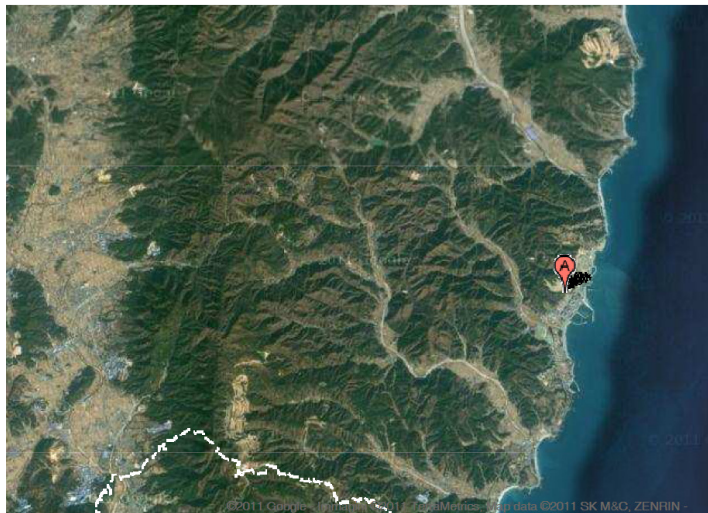
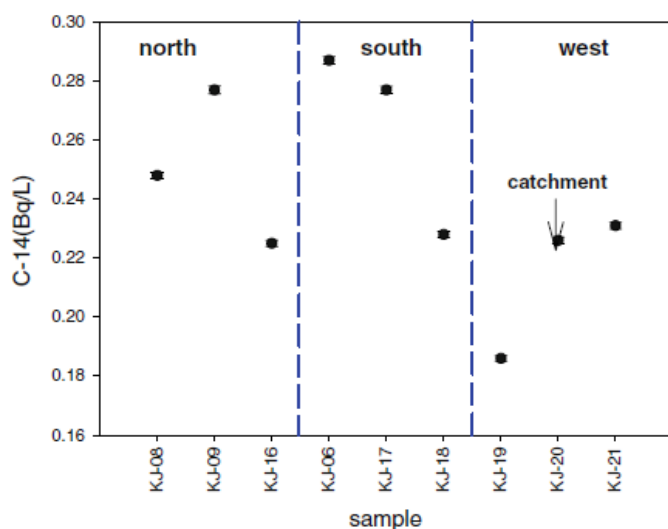


Figura 4 – immagine aerea della località Naa-ri in cui sorge il deposito low-medium level waste della Repubblica di Corea

A titolo di esempio si riportano i dati di misure di attività di ^{14}C nelle acque sotterranee e superficiali intorno al deposito per LLRW in Korea. Per ogni misura viene anche riportato il valore di conducibilità elettrica (che esprime la concentrazione di specie ioniche presenti) e la distanza dal deposito.

Tabella 7

Campione	C14 (Bq/l) errore $\pm 0,5\%$	Electr. Conduct. ($\mu\text{S}/\text{cm}$)	Distanza dal deposito (Km)	Altitudine (m)
KJ-06	0,287	173,5	2,1	33
KJ-08	0,248	201,0	2,7	19
KJ-09	0,277	143,2	4,3	24
KJ-16	0,225	223,0	0,9	19
KJ-17	0,277	178,2	5,1	4
KJ-18	0,228	180,0	9,7	9
KJ-19	0,186	316,0	5,3	42
KJ-20	0,226	163,2	5,8	102
KJ-21	0,231	181,5	10,8	107


Figura 5 – Distribuzione geografica dell'attività di ^{14}C dei campioni di acqua prelevati in prossimità del deposito LLWR coreano
Tabella 8 – attività media di ^{14}C e ^3H nelle tre direzioni Ovest/Nord/Sud

	West	North	South	Average
H-3(Bq/L)	1.18 ± 0.12	1.11 ± 0.78	2.85 ± 2.66	2.01 ± 1.75
C-14(Bq/L)	0.215 ± 0.021	0.250 ± 0.021	0.264 ± 0.026	0.243 ± 0.033

L'analisi della distribuzione geografica dell'attività del ^{14}C , seppur necessita di ulteriori approfondimenti, mette in evidenza una relazione della distribuzione con le

caratteristiche geomorfologiche del sito e delle condizioni meteorologiche. La direzione principale del vento mediamente durante l'anno è sud-nord ma il campionamento è stato effettuato in inverno durante il quale la direzione era opposta (nord-sud) e questo spiega i valori maggiori di attività del ^{14}C nei campioni prelevati nel sud della zona. Il confronto con i dati di ^3H permette inoltre di supportare, dati i tempi brevi di dimezzamento, che la contaminazione da parte dell'impianto nucleare in prossimità del deposito influenza l'analisi del background della zona su cui sorgerà il deposito e, pertanto, occorre approfondire lo studio dei processi di migrazione dei radionuclidi attraverso una costante attività di monitoraggio.

BIBLIOGRAFIA

1. **IUPAC.** *Element by element review of their atomic weights. Pure and Applied Chemistry.* 1984. pp. 56, 695-76.
2. **Van der Stricht, S., Janssens, A.** Radioactive effluents from nuclear power stations and nuclear fuel reprocessing plants in the European Union, 1995e1999. *Radiation Protection 127.* Luxembourg. : Office for Official Publications of the European Communities, 2001.
3. **UNSCEAR.** *Sources and effects of ionizing radiation United Nations scientific committee on the effects of atomic radiation.* s.l. : UNSCEAR, 2001. p. Vol.1.
4. **EDF,** 2003. *Nucleaire et environnement, 2002-2003.* s.l. : EDF, 2003.
5. **Kotzer, T.G., Watson, W.L.** *Spatial and Temporal Distribution of C14 in Cellulose in Tree Rings in Central and Eastern Canada: Comparison with Long-term Atmospheric and Environmental Data.* Atomic Energy of Canada Limited. Chalk River, Onthario : s.n., 1999.
6. **Morel, F.M.M., Herig, J.G.** *Principles and Applications of Aquatic Chemistry.* New York : Wiley-Interscience, 2000.
7. **Ehalt, D.H.** Methane in the Atmosphere. [book auth.] G.M., Pecan, E.V. (Eds.) Woodwell. *Carbon and the Biosphere, Proceedings of the 24th Brookhaven Symposium in Biology.* Washington,D.C : U.S. Atomic Energy Commission, 1973.
8. **Choppin, G.R., Liljenzin, J.-O.,.** *Radiochemistry and Nuclear Chemistry, 3rd edition.* Woburn, MA : Butterworth-Heinemann, 2002.
9. **Ho-Yeon Yang, Ji-Hoon Lee , Jung-Jin Lee.** Gasification characteristics to ¹⁴CO₂ of ¹⁴C radionuclide desorbed from spent resin by phosphate solutions. *J Radioanal Nucl Chem.* 2010, Vol. 285, pp. 177–186.
10. **M. H. Garnett, S. M. L. Hardie, C. Murray.** Radiocarbon And Stable Carbon Analysis Of Dissolved Methane And Carbon Dioxide From The Profile Of A Raised Peat Bog. *RADIOCARBON.* 2011, Vol. 53, 1, pp. 71-83.
11. **M. Molnar, et al.** 2010, J Radioanal Nucl Chem, Vol. 268, pp. 745-750.
12. **Caron, F.,.** Overview and dynamics of organic carbon in a low-level radioactive waste degradation experiment. *Waste Management'96.* Tucson, AZ : Post, R.G., Wacksno M.E., 1996.
13. **Ogiyama, S., et al.,.** Migration of ¹⁴C in the paddy soil-to-rice plant system after ¹⁴C-acetic acid breakdown by microorganisms below the plow layer. *Journal of Environmental Radioactivity.* 2010, Vol. 101, pp. 177-184.
14. **Yim, M.S., Simonson, S.A.,.** *Carbon-14 in Low-Level Waste.* Palo Alto, CA : EPRI,, 1999.
15. **NAGRA.** *Nagra Technical Report NTB 02-05.* Wetingen, Switzerland : Nagra, 2002.
16. **Yim, M. S., Caron, F.,.** Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation. *Progress in Nuclear Energy.* 2006, Vol. 48, pp. 2-36.
17. **Yim, M.S., Caron F.,.** Life cycle and management of carbon-14 from nuclear power generation. *Progress in Nuclear Energy.* 2006, Vol. 48, pp. 2-36.
18. **NCRP.** Carbon-14 in the Environment. *NCRP Report 81.* Bethesda, MD, US : National Council on Radiation Protection and Measurements, 1985.

19. **EPA, US.** *Environmental Radiation Protection Standards for Management and Disposal of Spent Nuclear Fuel, High-Level and Transuranic Radioactive Wastes.* s.l. : Federal Register, 1994.
20. **EPA.** *40 CFR Part. 197. Public Health and Environmental Radiation Protection Standards for Yucca Mountain. Nevada.* 2001.
21. *Mobile Fission and Activation Products in Nuclear Waste Disposal.* Development, Nuclear Energy Agency Organisation For Economic Co-Operation And, [Ed.]. La Baule, France : s.n., 2009. Workshop Proceedings 2007.
22. **Gudelis, A., Gvozdaite, R., Kubareviciene, V., Druteikiene, R., Lukosevicius, S., Sutas, A.,** On radiocarbon and plutonium leakage to groundwater in the vicinity of a shallow-land radioactive waste repository. *Journal of Environmental Radioactivity.* 2010, Vol. 101, pp. 443-445.
23. **Bracke, G., Müller, W.,** Contribution to a more realistic approach in assessing the release of C-14 from low-level radioactive waste repositories. 2008, Vol. 102, pp. 210-216.
24. **Kani, Y., et al.,** Decomposition of ¹⁴C containing organic molecules released from radioactive waste by gamma-radiolysis under repository conditions. *Radiation Physics and Chemistry.* 2008, Vol. 77, pp. 434-438.
25. **Levin, I., Hesshaimer, V.** Radiocarbon e a unique tracer of global carbon cycle dynamics. *Radiocarbon.* 2000, Vol. 42, pp. 69-80.