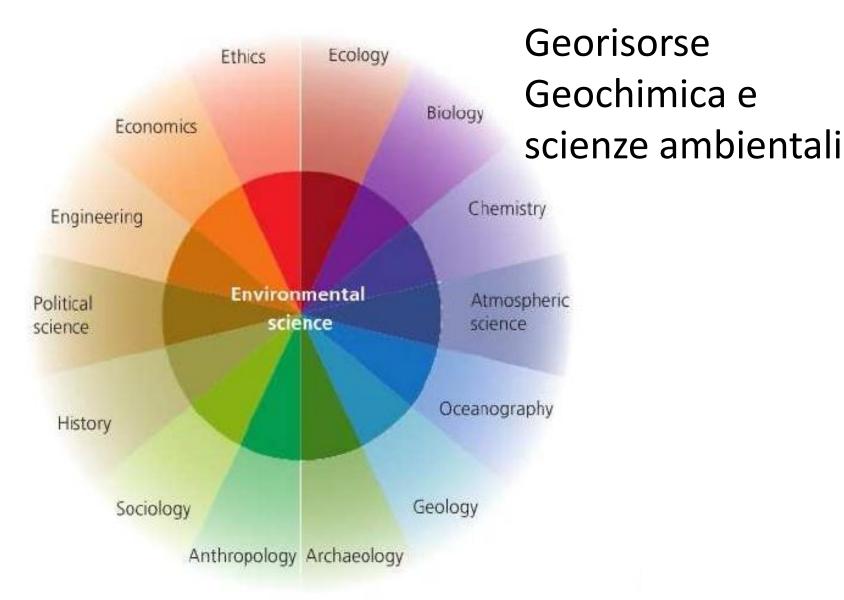
## DETERMINAZIONE ANALITICA DI POTENZIALI INQUINANTI NELLE MATRICI AMBIENTALI E CALCOLI DEI RELATIVI FLUSSI GEOCHIMICI

Con allegati spunti per esercitazioni da sviluppare con gli studenti

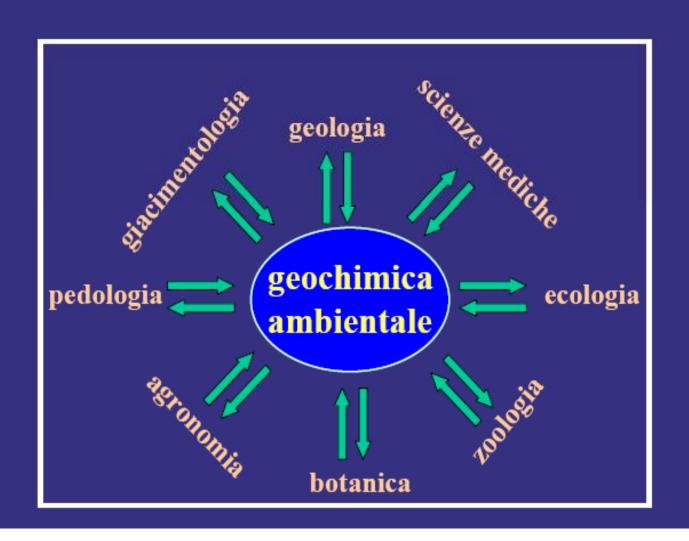
> Mercoledì 16/10/2019 Giovedì 17/10/2019

Prof. Gianluca Bianchini con l'ausilio di Nicola Fullin (laureando)



pursuit, involving input from many different established fields of study across the natural sciences and social sciences.

# La Geochimica Ambientale si trova nel cuore delle Scienze dell'Ambiente



Esistono relazioni molto strette tra la mineralogia, la geochimica e la biologia. La circolazione e distribuzione di molti elementi chimici in natura è strettamente legata ai processi biochimici nei quali sono implicati tanto le piante che gli animali. Alcuni dei processi geochimici dominanti del nostro tempo sono originati dalle moderne attività umane, quali l'agricoltura, l'attività mineraria e l'industria. L'agricoltura in particolare è intimamente connessa con la geochimica. Abbiamo appreso l'importanza della circolazione di alcuni elementi maggiori definiti "macronutrienti" (es.: carbonio, azoto, potassio, fosforo), ma anche l'importanza di alcuni elementi in traccia definiti "micronutrienti") per la nutrizione delle piante e degli animali e nel metabolismo della specie umana.

La geochimica e la mineralogia sono di fondamentale per comprendere i processi in atto ed è importante comprendere le relazioni esistenti tra distribuzione, stato di combinazione, circolazione (o flussi) degli elementi in natura fra le varie **sfere geochimiche** (litosfera, pedosfera, idrosfera, atmosfera) e comprendere la loro **biodisponibilità**, e loro effetti indotti sugli ecosistemi e sulla saluta degli esseri viventi. Questa branca della scienza è definita **Geochimica Ambientale**.

Studi di geochimica ambientale, biologia, ecologia, tossicologia, epidemiologia dovrebbero essere tenuti opportunamente in considerazione in scelte di governo finalizzate ad uno sviluppo sostenibile, cioè possono concorrere a estrapolare previsione degli scenari futuri, con prevenzione e riduzione dei possibili rischi indotti da processi naturali ed attività antropiche.

Studi di geochimica ambientale possono infatti contribuire alla tutela degli equilibri naturali, a indicare tecniche e metodi per uno sfruttamento equilibrato delle risorse naturali, e a suggerire strategie per la gestione di scarti e rifiuti dell'attività umana.

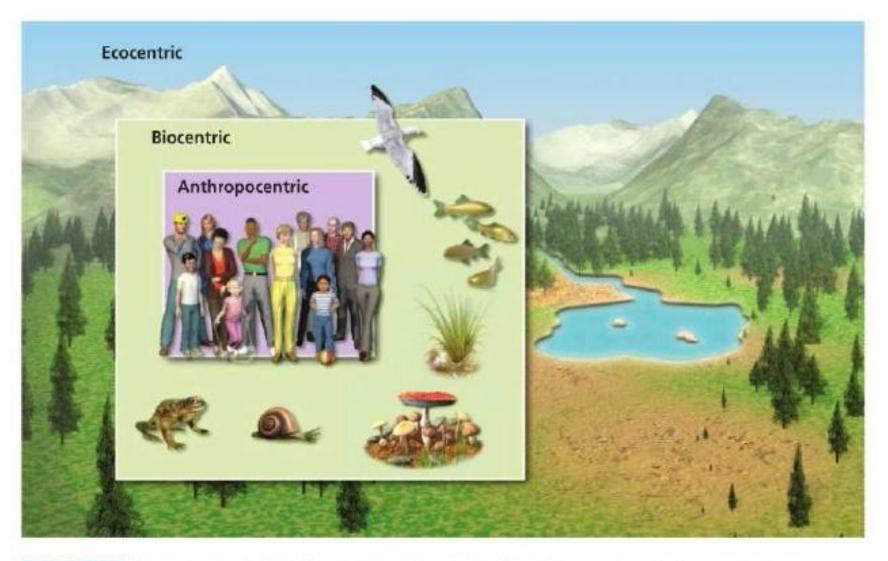


FIGURE 1.10 We can categorize people's ethical perspectives as anthropocentric, biocentric, or ecocentric. An anthropocentrist extends ethical standing only to humans and judges actions in terms of their effects on people. A biocentrist values and considers all living things, human and otherwise. An ecocentrist extends ethical consideration to living and nonliving components of the environment. The ecocentrist also takes a holistic view of the connections among these components, valuing the larger functional systems of which they are a part.

I problemi relativi all'ambiente, alla sua conoscenza, alla sua salvaguardia e alla sua corretta gestione rappresentano uno dei capitoli più complessi che l'umanità si trova a risolvere.

Dal punto di vista etico e filosofico deve essere superata la fede assoluta nell'esistenza di "serbatoi naturali" a capacità praticamente infinita sia per la fornitura di risorse che per la ricezione degli scarti dell'attività umana.

Per esempio, il ciclo biogeochimico dell'acqua ha subito alterazioni molto gravi in varie aree del pianeta con problemi di quantità e di qualità nell'approvvigionamento idrico (vedi Nord Africa e Medio-Oriente).

Per quanto riguarda la sistemazione dei rifiuti dell'attività umana deleteria è stata in passato la fede sulla disponibilità di **serbatoi a capacità infinita**. Serbatoio ideale per la sistemazione dei rifiuti è stato per esempio il mare sino a tempi molto recenti. Tale obliterazione di rifiuti (es. industriali, nucleari) è stata effettuata senza considerare la comparsa di effetti non desiderati nel medio/lungo termine.

### Corriere della Sera 14 settembre 2009

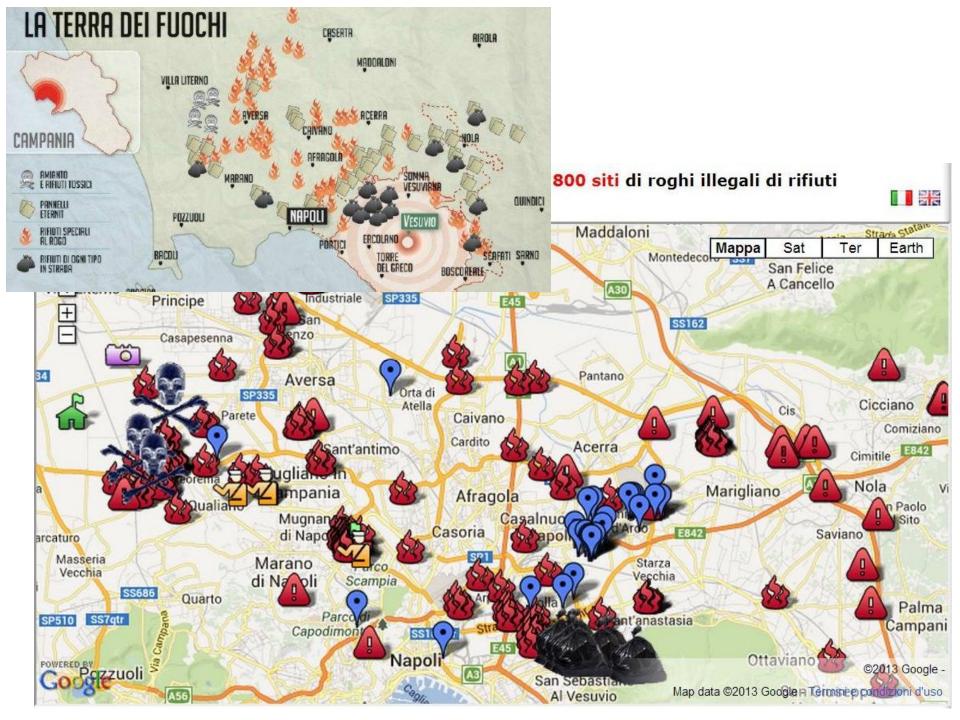
Nave dei veleni, il procuratore: «Probabile che sia la "Cunsky"» «La lunghezza e il tipo di scafo fanno pensare che si tratti di quella usata dalle cosche indicata dal pentito Fonti»





Da Reggio Calabria Legambiente rilancia il "Comitato per la Verità", affinché governo e Parlamento assicurino mezzi, risorse e supporto alle inchieste della magistratura sulle navi dei veleni, affondate nei nostri mari negli anni '80 e '90

https://it.wikipedia.org/wiki/Relitto\_di\_Cetraro



Inquinamento, biologo: nella terra dei fuochi "il problema sono le nanoparticelle" La terra dei fuochi "si sta rivelando diversa da come l'avevano descritta e da come l'avevamo immaginata"

http://www.meteoweb.eu/2018/07/terra-fuochi-nanoparticelle/1128373/

Vincenzo D'Anna, presidente dell'ordine nazionale dei biologi, inerentemente alla terra dei fuochi spiega

"Più che una bufala, si sta rivelando diversa da come l'avevano descritta e da come l'avevamo immaginata. Avevano raccontato di una terra, seguendo le rivelazioni di alcuni pentiti della camorra e le versioni romanzate dei libri di Saviano, ci avevano fatto credere che la malavita organizzata avesse interrato in molti luoghi della Campania interi autotreni di sostanze tossiche, nocive e radioattive. Abbiamo invece scoperto, già con il convegno che abbiamo fatto il 3 marzo a Roma sulle nanoparticelle, che l'inquinamento è di ben altra natura".

L'inquinamento non è né da sostanze radioattive. E' fatto di determinati metalli pesanti, da polveri sottili e da una serie di sostanze tossiche appartenenti alla famiglia delle diossine che sono anche esse prodotti della combustione incontrollata.



## Ilva, tutte le sostanze che inquinano Taranto

A cura di Lidia Baratta, Carlo Manzo e Cristina Tognaccini

Ferro, cadmio, diossina e amianto. Sono queste alcune delle sostanze inquinanti responsabili della maggiore mortalità nell'area attorno all'Ilva di Taranto. La concentrazione sarebbe maggiore nei quartieri Tamburi e Borgo, quelli più esposti alle ciminiere. Ma cosa sono queste sostanze? E quali sono i loro effetti?



www.linkiesta.it/ilva-sostanze-nocive#ixzz2MYoJPIwO

## I VELENI DI TARANTO

Tamburi, Borgo, Paolo VI, Statte. È in questi quartieri, in prossimità dell'acciaieria IIva di Taranto, che si registrerebbero le più alte concentrazioni di sostanze tossiche e inquinanti. Dai metalli pesanti ai gas, dal benzene all'amianto. Le quantità sono variabili nel tempo e dipendono fortemente dalla direzione del vento. Ma spesso superano i limiti previsti dalla legge.

#### METALLI PESANTI

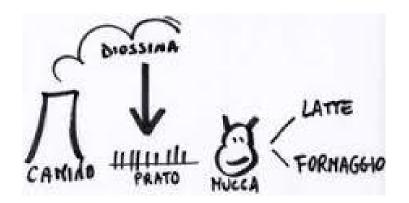
Nell'aria di Taranto i periti tecnici hanno rilevato la presenza «di composti inorganici aerodispersi prevalentemente a base di ferro e ossidi di ferro», oltre a metalli pesanti tossici tra cui l'arsenico. Nelle aree adiacenti il parco minerale sono state rilevate anche tracce di piombo, vanadio, nichel e cromo. La composizione di questi metalli, scrivono, si può riscontrare «nelle varie frazioni granulometriche, dalla più grossolana (imbrattante) a quella più fine (nociva)». Tra le conseguenze, effetti cardiovascolari, renali e danni al Dna.

#### PM 10 e PM2,5

Particulate Matter o materia particolata, è una complessa miscela di elementi metallici e composti chimici organici e inorganici dotati di diferente tossicità per l'uomo. Nelle perizie viene definita come «inquinante tossico di per sé». L'effetto dannoso dipende dala composizione e dalla dimensione delle particelle. La soglia massima prevista è di 20 millesimi di grammo di PM10 per metro cubo. Le conseguenze sulla salute riguardano l'apparato respiratorio e cardiovascolare. Possono provocare danni ischemici, fino alla morte.

#### **GAS (NO2, SO2)**

Attraverso le "torce" dell'acciaieria, l'impianto di Taranto smaltirebbe «abusivamente una gran quantità di rifiuti gassosi». Tra queste sostanze, ci sono gli ossidi di zolfo, in particolare SO2, e gli ossidi di azoto, in particolare NO2. I primi possono causare edema polmonare e anche la morte. I secondi, sono la causa di bronchite, dolori al torace, tosse acuta, convulsioni e insufficienza respiratoria.



#### La mortalità nell'area di Taranto I dati del Ministero TUTTE LE CAUSE (rispetto alle aspettative di morte di tutti i cittadini residenti in Puglia) +11% (+10% nel 2008) TUMORI (rispetto al resto della provincia) DONNE UOMINI Testa e collo Polmone Polmone Mammella Mesotelioma +48% +100% Fegato Fegato Rene, altre +40% +75% vie urinarie Linfomi (escluso la vescica) non Hodgkin **+43%** +100% Colon-retto Stomaco Prostata +100% Vescica Corpo dell'utero superiore Linfomi non Hodgkin Melanoma Colon-retto +90% Bambini Tutti +20% Incrementi significativi per tutte Tutti i tumori le cause nel primo anno di vita i tumori Fonte: ministero della Salute ANSA-CENTIMETRI

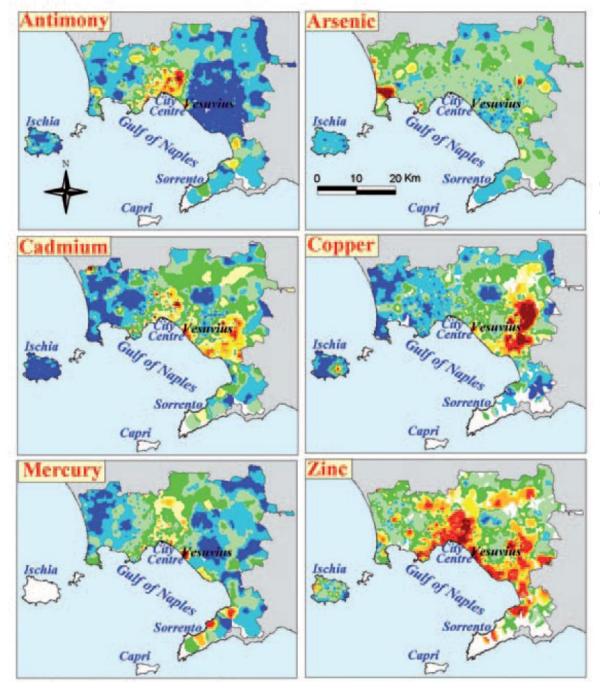
## Possibilr bioaccumulo di sostanze nocive nella catena alimentare



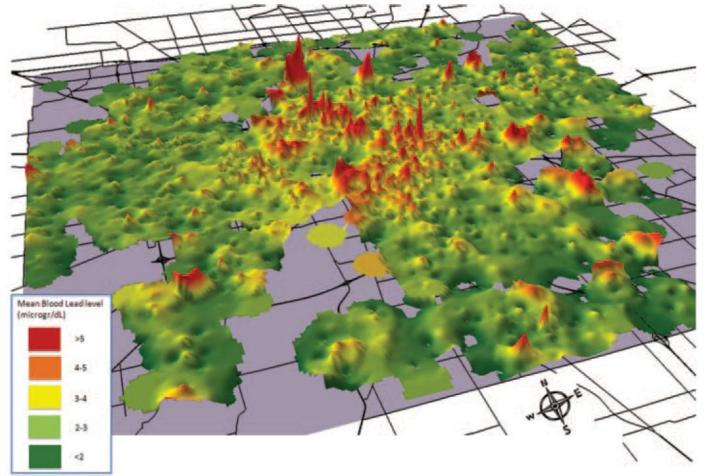


# Urban Geochemistry and Human Health

energy, and economics, but increasingly, environmental quality and human health are becoming important indicators of safe and habitable cities. Population density and industrialization history have resulted in urban contaminant legacies that can impact the health of urban populations. Integrating environmental assessment with human exposure and health studies is in its infancy, but combined geospatial and geotemporal studies have the capacity to explain and predict the health of urban environments. Studies integrating metal geochemistry with human health impacts reveal the complicated layering of environment, exposure, uptake, and human health in cities, and they call for more effort towards the integration of Earth and health science data.

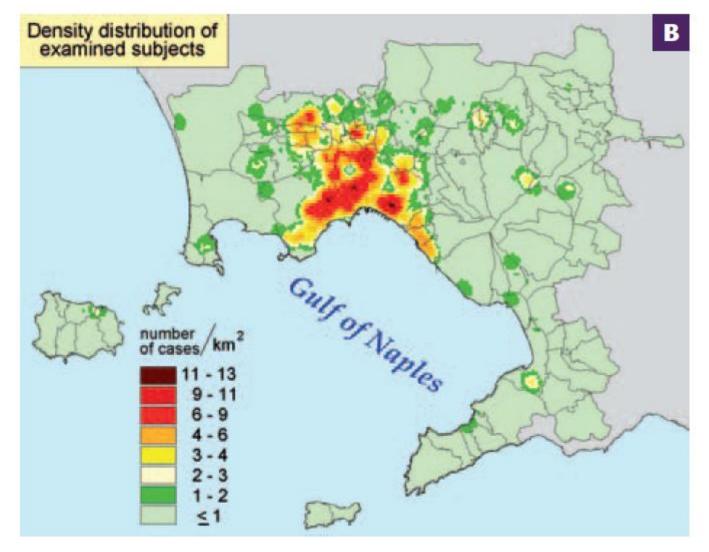


Per comprendere un inquinamento è di notevole importanza la georeferenziazione dei dati geochimici su opportune carte tematiche



Average blood lead levels by US
Census Block for the period
February 2002–December
2008 (n = 12,431) for children
between the ages of 0 and 5
years in Indianapolis, Indiana
(area = 1044 km²). Blood lead
level is given in micrograms
per deciliter.

Carte geochimiche sulla qualità del suolo, delle acque e dell'aria poi possono essere confrontate con carte riportanti dati medici geo-referenziati che evidenzino la distribuzione delle patologie



Carte geochimiche sulla qualità del suolo, delle acque e dell'aria poi possono essere confrontate con carte riportanti dati medici geo-referenziati che evidenzino la distribuzione delle patologie

(**B**) Density distribution of men affected by poor semen quality compiled by building a grid from the points (places of residence) using a density function with Arc-GIS.







#### Renewable natural resources

- Sunlight
- Wind energy
- Wave energy
- Geothermal energy

#### Fresh water

- Forest products
- Agricultural crops
- Soils

## Nonrenewable natural resources

- · Crude oil
- Natural gas
- Coal
- Copper, aluminum, and other metals

Particolare attenzione deve essere posta all'utilizzo sostenibile di risorse non rinnovabili. L'uso di queste deve essere minimizzato cercando di favorire, quando possibile, il loro reciglaggio.

La geochimica e applicazioni mineralogico petrografiche possono contribuire alla massima valorizzazione delle risorse naturali e suggerire strategie per il riciclaggio e la riqualificazione dei rifiuti.

Nel corso verrà discusso anche il ruolo della geochimica e delle discipline associate per il reperimento di alcune materie prime importanti per l'industria.

Fra questi i combustibili fossili, e materie per l'industria dei cementi, della ceramica, del vetro.

Verranno menzionate strategie per ottenere riqualificazione dei materiali, cioè tecniche attraverso le quali si può incrementare il valore di un materiale esistente.

Verranno inoltre menzionate problematiche ambientali collegate allo sfruttamento di queste risorse e alla gestione dei rifiuti.



Esempi di ricerche applicative effettuate nel nostro Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra

Attraverso un separatore magnetico si è sperimentata la deferrizzazione delle sabbie naturali della pianura ferrarese. Il valore del materiale di partenza viene aumentato notevolmente.

L'esperienza è stata poi trasferita a livello industriale.

Le sabbie deferrizzate, utilizzate principalmente nel settore del gres porcellanato e smaltato e in monoporosa chiara, sono il risultato ultimo del processo di selezione realizzato grazie ad una tecnologia di trattamento e processi industriali sviluppati a fronte di continui studi e ricerche.

http://www.gruppoorpelli.it/pages/sabbie/sabbie-essiccate-e-deferrizzate.php



La stabilizzazione con calce e cemento delle terre destinate a divenire il sottofondo portante di strade, aeroporti, ferrovie è ormai una tecnica di largo uso, che sostituisce l'utilizzo di materiale ghiaioso di cava.

La tecnica della stabilizzazione a calce viene utilizzata per conferire alle terre incoerenti o scarsamente portanti, un miglioramento delle caratteristiche meccaniche sfruttando l'interazione delle particelle umide dell'argilla con la calce; lo sviluppo della reazione di idratazione della calce porta ad un indurimento dell'impasto e perciò ad un incremento delle capacità portanti del piano trattato.

Tuttavia ricerche applicative effettuate nel nostro Dipartimento hanno segnalato il potenziale insorgere di problemi nel lungo periodo. Questi problemi subentrano quando le argille trattate contengono minerali argillosi a reticolo espandibile (smectite, montmorillonite). Un altro problema subentra quando le argille in questione contengono una significativa quantità di zolfo, che può generare la cristallizzazione di ettringite (trisolfo-alluminato di calcio idrato), che indurrà uno scadimento delle proprietà geotecniche.

Tali esperienze indicano che tale pratica deve essere preceduta da attente analisi geochimiche e mineralogiche delle argille da consolidare.

Esempi di ricerche applicative effettuate nel nostro Dipartimento riguardano nuove applicazioni delle zeoliti in agricoltura

Recenti sperimentazioni hanno evidenziato che l'uso delle zeoliti naturali è in grado di svolgere un ruolo di primaria importanza nella correzione di suoli caratterizzati da bassa capacità di scambio cationico e di scarsa ritenzione idrica, per le seguenti proprietà:

- incremento della capacità di scambio cationico con lento rilascio di macroelementi (potassio ed azoto ammoniacale) e di microelementi vari con il vantaggio duplice di: riduzione dei concimi da apportare e mantenimento delle riserve nutritive del terreno;
- incremento della ritenzione idrica del terreno con conseguente riduzione della frequenza delle irrigazioni e dei fenomeni di stress idrico;

- azione tampone nei confronti degli effetti ossidativi di fertilizzanti ed antiparassitari;
- abbattimento dei fenomeni di dilavamento degli elementi nutritivi fondamentali con riduzione degli effetti inquinanti prodotti dall'azoto dilavato.









Waste Management 25 (2005) 149-159

w ww.elsevier.com/loca.te/wasman.

## Recycling of construction and demolition waste materials: a chemical-mineralogical appraisal

G. Bianchini \*, E. Marrocchino, R. Tassinari, C. Vaccaro

Department of Earth Sciences, University of Ferrara, Corso Ercole I D'Este n.32, 44100 Ferrara, Italy

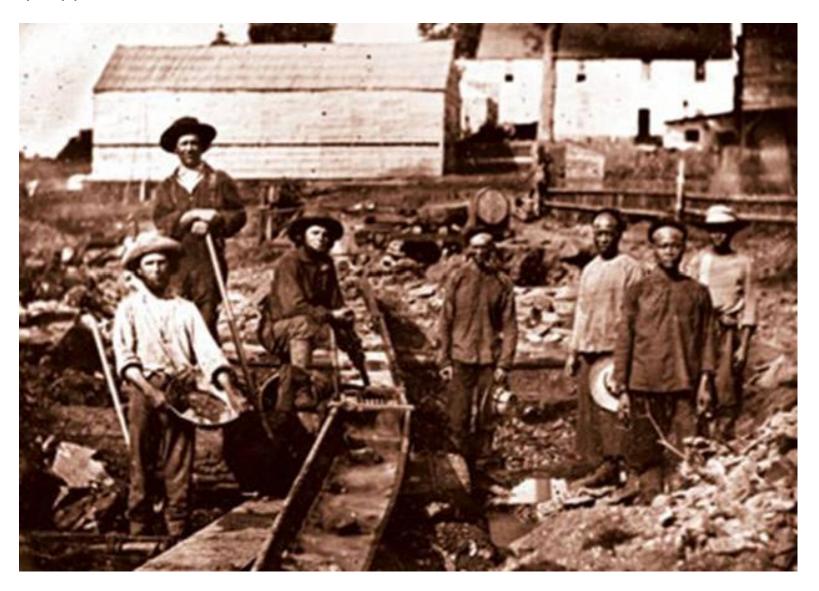
Accepted 7 September 2004

## Riqualificazione dei rifiuti da demolizione – esempio di ricerca applicativa

#### Abstract

Building activity is currently demanding remarkable amounts of inert materials (such as gravel and sand) that are usually provided by alluvial sediments. The EU directives and Italian Legislation are encouraging the re-use of construction and demolition waste provided by continuous urban redevelopment. The re-utilisation of building waste is a relatively new issue for Italy; unfortunately the employment of recycled inert materials is still limited to general bulk and drainage fills, while a more complete re-evaluation is generally hampered by the lack of suitable recycling plants. In this paper, chemical-mineralogical characterization of recycled inert materials was carried out after preliminary crushing and grain-size sorting. XRF and XRD analysis of the different grain-size classes allowed us to recognise particular granulometric classes that can be re-utilised as first-order material in the building activity. Specifically, the presented chemical-mineralogical appraisal indicates that the recycled grain-size fraction 0.6-0.125 mm could be directly re-employed in the preparation of new mortar and concrete, while finer fractions could be considered as components for industrial processing in the preparation of cements and bricks/tiles.

## Problemi ambientali nelle aree minerarie Esempi applicativi



Problemi ambientali sono noti in zone minerarie anche per l'utilizzo di reagenti chimici utili a separare e concentrare il metallo desiderato.

Prendiamo ad esempio il caso relativo alla ricerca d'oro.

Quando l'oro si trova libero distribuito in particelle finissime, invisibili ad occhio nudo, viene spesso utilizzato il processo di "amalgamazione". In questo processo la matrice prevalente viene macinata finemente e trattata con mercurio, che forma un amalgama con loro, trattenendolo, mentre il resto del minerale rimane inalterato; In un secondo momento per separare l'oro dal mercurio si sottopone l'amalgama a riscaldamento, facendo cosi evaporare il mercurio, il quale, diventando aeriforme, torna a inquinare l'ambiente e soprattutto può procurare alla salute dell'incauto operatore danni molto gravi.

E' noto che il mercurio è molto nocivo per la salute; la sua velenosità, il contatto manuale e i suoi vapori causano danni al sistema nervoso centrale, al cuore, ai reni e necrosi alle mascelle. Minatori in pensione erano spesso colpiti da questi mali.

Un altro metodo di separazione consiste nell'utilizzo di cianuro che è un anione che deriva dalla dissociazione dall'acido cianidrico (HCN). Questo composto ha la capacita' di combinazione con metalli come Ag, Au a formare sali complessi. Anche in questo caso l'elevata tossicita' rappresenta un problema.



Metal Sulphide + Water + Oxygen => Acid + Metal 
$$[M]S + H_2O + O_2 => H_2SO_4 + [M(OH)_x]$$
(not stoichiometrically balanced)

Acid + Alkali => "Salt" + Carbon Dioxide  

$$H_2SO_4 + CaCO_3 => CaSO_4 + CO_2$$

- Environmental Impact from:
  - Acidity
  - Metals in solution (in acid or alkaline environments)
  - Salinity
  - Sludge precipitates

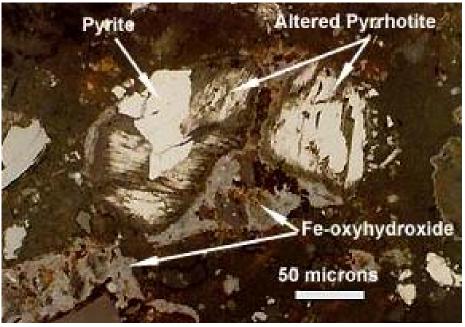
# Sulphide Minerals

(FeS<sub>2)</sub> **Pyrite** Marcasite (FeS<sub>2</sub>) Galena (PbS)

**Arsenopyrite (FeAsS)** 

Pyrrhotite ( $Fe_{(1-x)}S_x$ ) Chalcopyrite (CuFeS<sub>2</sub>) Sphalerite (ZnS) Bornite (Cu<sub>5</sub>FeS<sub>4</sub>)





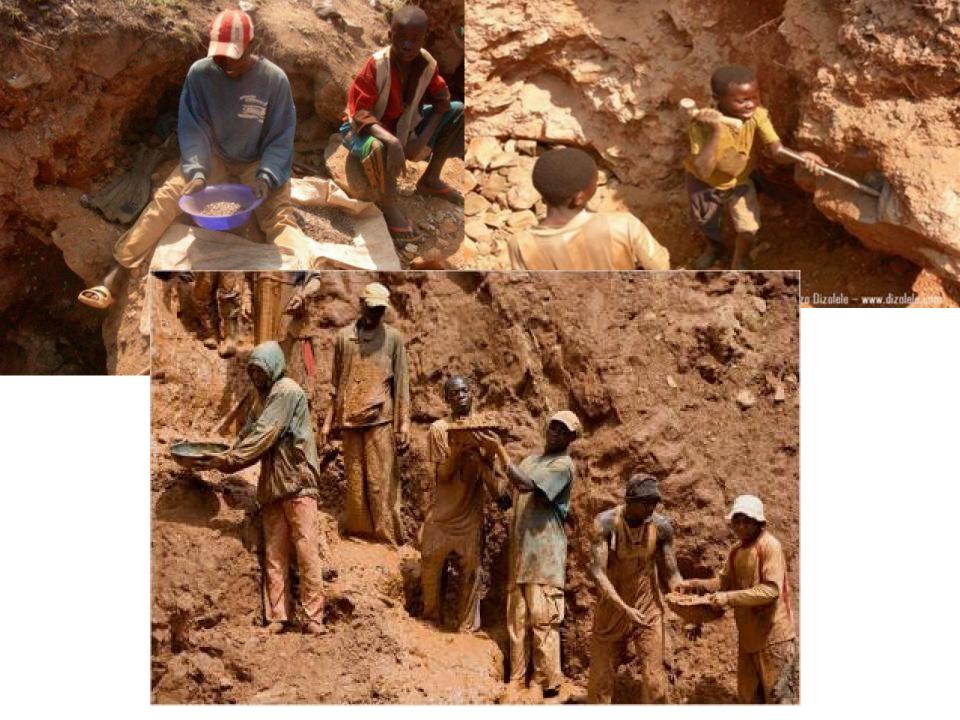
In the surroundings of mining activities Water chemistry depends on:

- Rate and extent of oxidation
- Rate and extent of metal release
- Quantity of material
- Contained metals
- Site hydrology and climate
- Accumulation of oxidation products
- pH/solubility controls, flowpath reactions
- Control technology





I problemi ambientali in aree minerarie sono di notevole attualità soprattutto nei paesi in via di sviluppo



## Cercando di imparare dagli errori degli altri.....



The haunting statues of Easter Island were erected by a sophisticated civilization that collapsed after depleting its resource base and devastating its island environment.

## Metodi analitici dei geomateriali che sfruttano raggi X

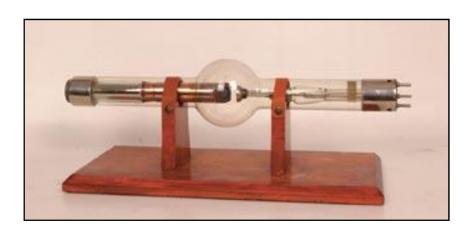
Lo studio dei geomateriali attraverso raggi X è sicuramente stato oggetto del corso di «Mineralogia» nel quale enfasi viene data alle tecniche diffrattometriche (XRD, X Ray Diffraction) tese a comprendere la composizione mineralogica del campione oggetto di studio.

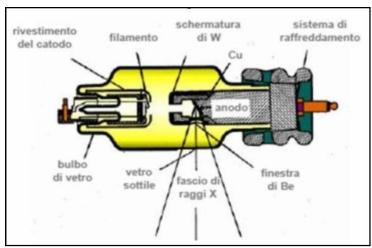
Scopo di questa lezione è enfatizzare che esistono altre tecniche di indagine che utilizzano i RX, al fine determinare la composizione chimica del campione oggetto di studio. Parleremo in particolare di: Spettrometria in fluorescenza di RX (XRF, X Ray Fluorescence).



#### PRODUZIONE DI RAGGI "X"

- I raggi x vengono prodotti in appositi tubi radiologici che sono delle ampolle di vetro sotto vuoto spinto nelle quali si applica una elevata differenza di potenziale elettrico (decine di migliaia di volt)
- gli elettroni vanno così a colpire ad alta energia un bersaglio formato da un metallo pesante, in genere tungsteno, il quale, per un fenomeno fisico assai complesso, emette radiazioni che appartengono appunto alla banda dei raggi x.

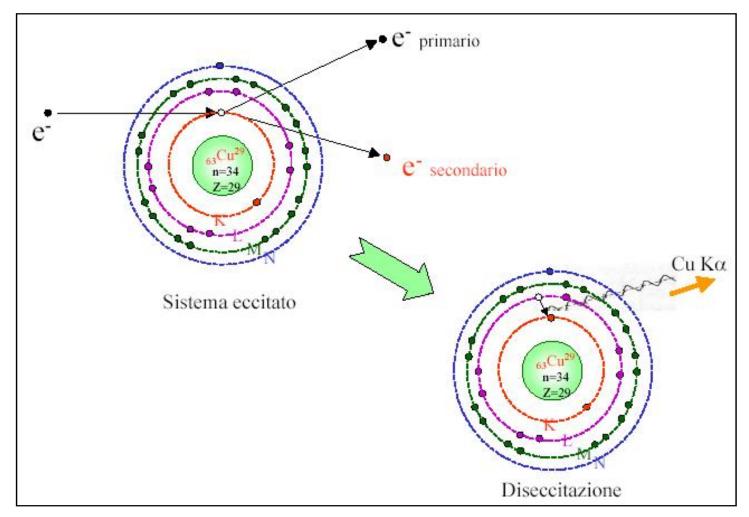






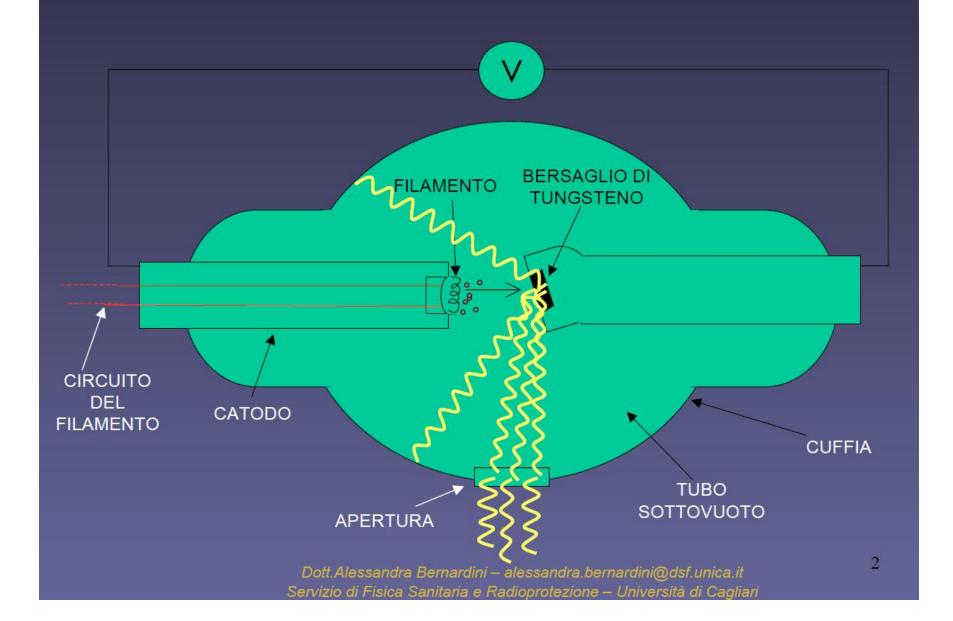


## PRODUZIONE DI RAGGI "X"

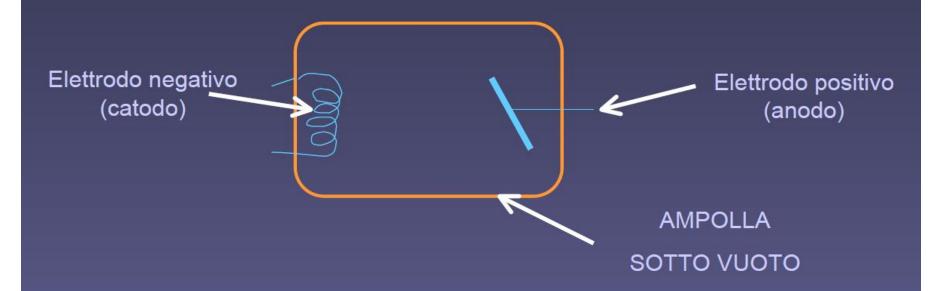




## TUBO A RAGGI X



## ELETTRODI DEL TUBO RX



- Il tubo è costituito da una ampolla di vetro tenuta sottovuoto
- Il <u>catodo</u> è costituito da un filamento di tungsteno del tutto simile a quelli di una lampadina ad incandescenza

### DISPOSITIVI A RAGGI X

- Esistono diverse apparecchiature che sfruttano le radiazioni ionizzanti per effettuare misure, analisi e controlli;
- Nel campo della ricerca quelli maggiormente utilizzate sono:
  - > **SPETTROMETRO** a raggi X di fluorescenza (XRF) con tubo a raggi X o radioisotopi;
  - > **DIFFRATTOMETRO** con tubo a raggi X;

## Spettrometria in fluorescenza a raggi X (XRF)

Cos'è? È un dispositivo che serve per effettuare l'esame dello spettro dei raggi X di fluorescenza emessi dai componenti dei materiali sottoposti ad analisi.

Come funziona? L'emissione dei raggi X di fluorescenza è stimolata a sua volta da un fascio di raggi X generati da un tubo radiogeno o da una o più sorgenti radioattive.

Preparazione preliminare del campione: Le rocce da analizzare devono essere frantumate e polverizzate. La polvere viene poi compressa in «pastiglie» che vengono inserite nello spettrometro XRF.





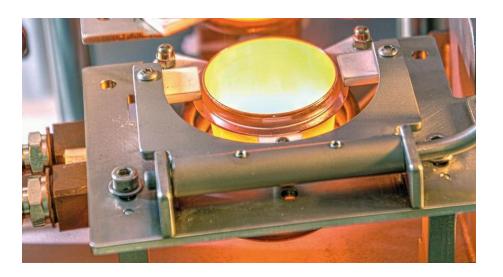






Spettrometro a Fluorescenza X - ARL Advant'X Disponibile nei laboratori dell'Università di Ferrara



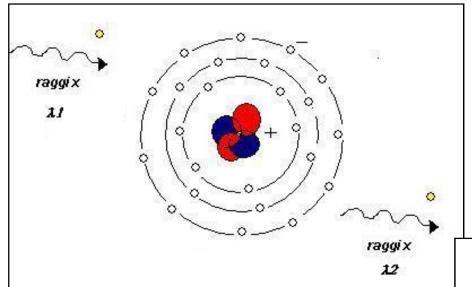


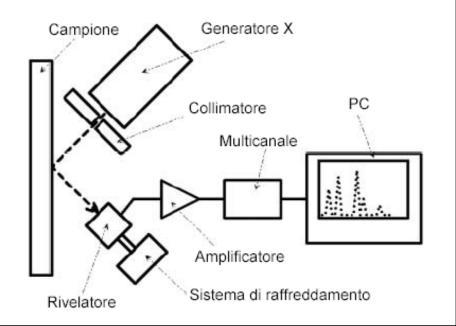


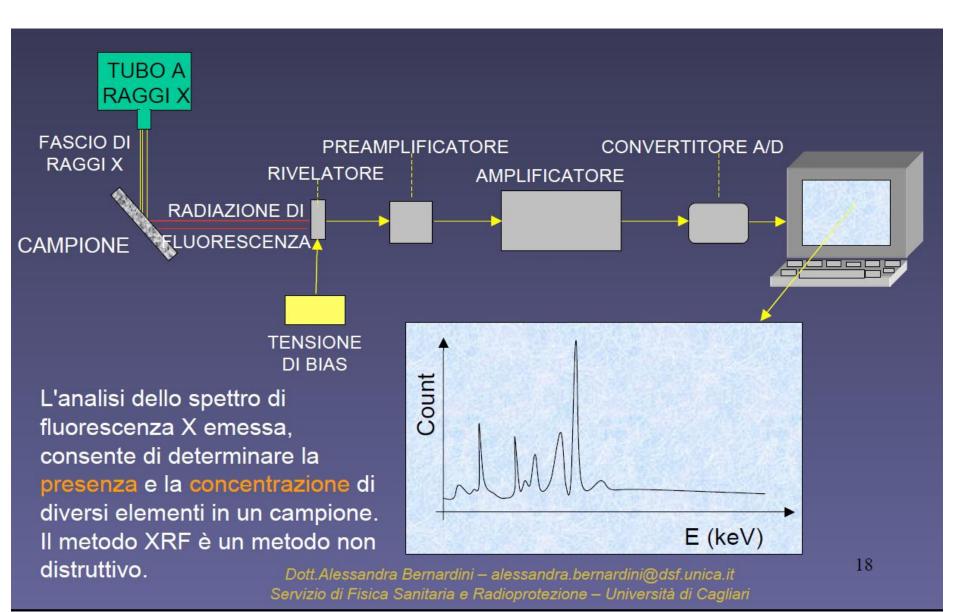


Preparazione di perle per l'analisi XRF

In generale, per <u>fluorescenza</u> si intende la capacità di alcuni materiali di emettere luce quando vengono colpiti da alcuni tipi di raggi: <u>Ultravioletti, Raggi X</u>

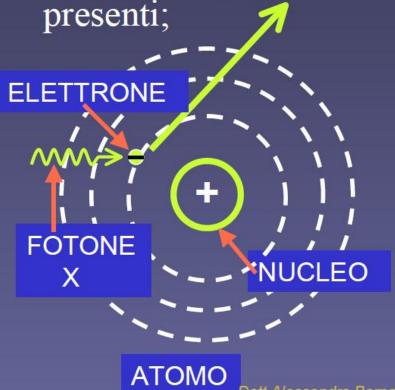






# SPETTROMETRO PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

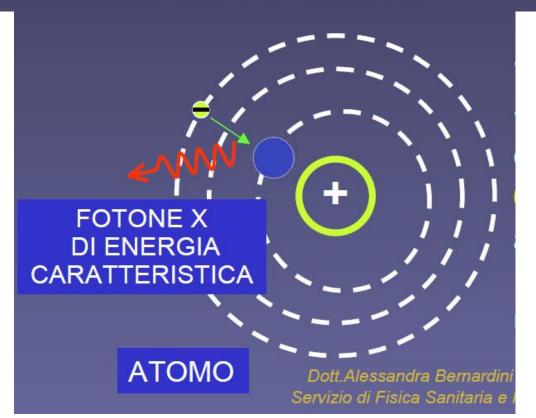
• Negli spettrometri XRF un sottile fascio di raggi X colpisce il punto da analizzare ed eccita, per effetto fotoelettrico, gli stati elettronici più profondi degli atomi



•La radiazione X provoca l'estrazione di un elettrone da una delle orbite più vicine al nucleo (orbite k, l, m).

# SPETTROMETRO PRINCIPIO DI FUNZIONAMENTO

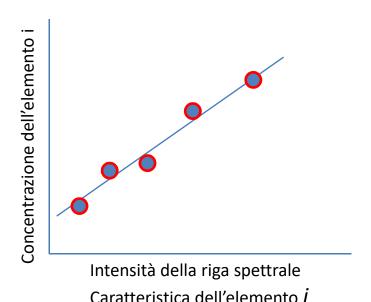
• Gli atomi così eccitati saltano ad un livello energetico superiore ma si diseccitano immediatamente emettendo radiazione X monocromatica ("righe" X) di energia caratteristica dell' elemento coinvolto.



L'analisi chimica in XRF si ottiene quindi registrando il fascio di RX secondario (di fluorescenza) prodottosi a valle dell'interazione del fascio di RX primario con il campione.

Le lunghezze d'onda presenti nel fascio di RX di fluorescenza saranno «caratteristiche» degli elementi chimici presenti nel campione, e l'intensità di ogni singola lunghezza d'onda sarà proporzionale alla concentrazione dei relativi elementi.

Per rendere l'analisi quantitativa sarà però necessario analizzare contestualmente degli standard di riferimento, cioè campioni a concentrazione nota per costruire opportune rette di calibrazione.



Si ottengono attraverso XRF le composizioni chimiche degli elementi maggiori (i costituenti fondamentali) delle rocce espresse in percentuale in peso: SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO, MgO, CaO, Na<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>O, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (wt%). Si ottengono inoltre le concentrazioni di molti elementi in traccia a livello di parte per milione (ppm).



XRF portatili



Per esprimere l'attendibilità delle analisi che otteniamo parleremo di:

#### 1. Precisione

E' basata sulla ripetizione di una misura analitica su uno stesso campione e serve per stimare la riproducibilità del metodo.

#### 2. Accuratezza

E' una stima di quanto la misura ottenuta è vicina al valore reale. Di solito si fa riferimento a misure su standard internazionali selezionati in base a criteri di omogeneità composizionale determinata in moltissimi laboratori e con tecniche diverse e poi mediata.

#### 3. Limite di sensibilità strumentale

Si tratta della concentrazione minima che uno strumento può determinare. E' una funzione del livello di rumore di fondo relativamente al segnale proveniente dall'elemento misurato.

Lo spettrometro XRF fin quì descritto permette l'analisi su roccia totale cioè su alcuni grammi di polvere rappresentativi della roccia oggetto di studio.

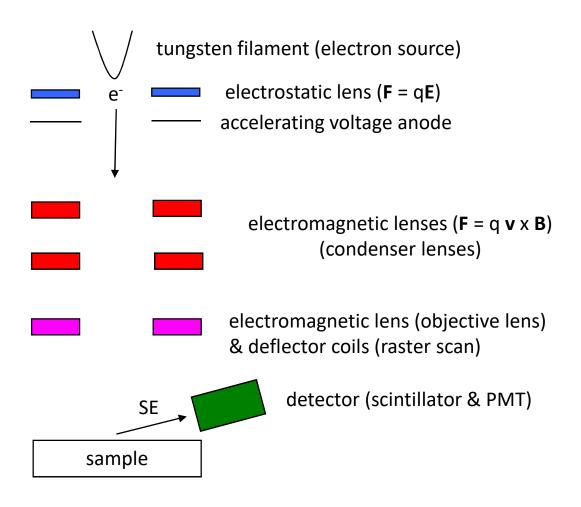
Analisi più sofisticate si possono ottenere con strumenti che analizzano "in situ" cioè ogni singolo punto della roccia oggetto di studio...

Fra questi menzioniamo i microscopi e le microsonde elettroniche.

Il bombardamento con un fascio di elettroni su di una superficie minerale levigata porta una emissione di raggi X secondari legati alla natura degli elementi chimici che costituiscono il minerale. E' così possibile analizzare in maniera puntuale (superficie di qualche micron) e non distruttiva I vari cristalli che compongono una roccia. Si possono inoltre mettere in risalto variazioni di composizione anche all'interno del medesimo cristallo (zonature, smescolamenti, difetti cristallini), talvolta insospettabili al microscopio ottico. L'apparecchio può essere ottimizzato, sia per l'analisi (microsonda elettronica), sia per l'acquisizione di immagini a fortissimo ingrandimento.

### Scanning Electron Microscope

(simplified drawing)

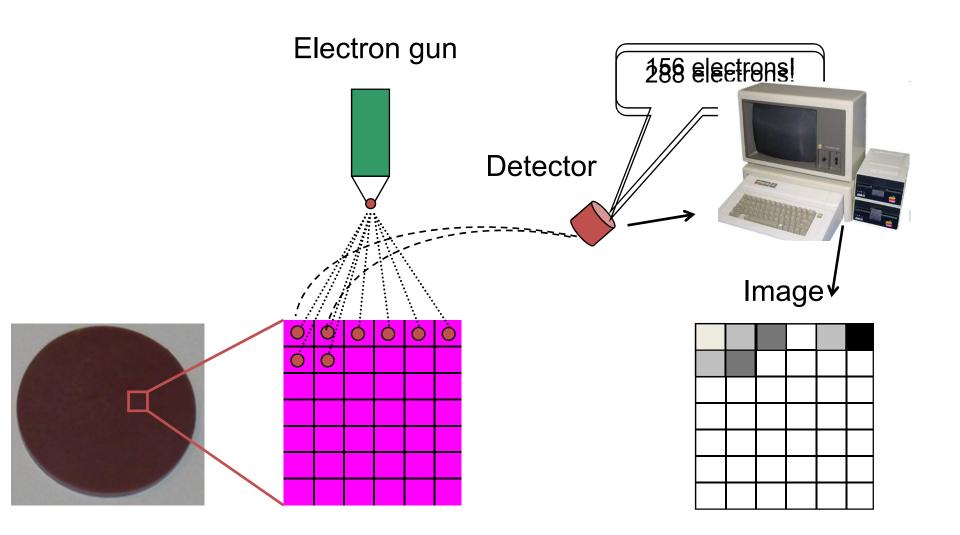


# The most versatile instrument for a materials scientist?

What can we study in a SEM?

- Topography and morphology
- Chemistry
- Crystallography
- Orientation of grains
- In-situ experiments:
  - Reactions with atmosphere
  - Effects of temperature

# How do we get an image?



Strumento analitico the può fornir IMMAGINI produrre ANALISI CHIMICHE QUANTITATIVE di elementi maggiori (>1.0 wt.%) e minori (0.02-1.0 wt.%) di materiali solidi naturali e sintetici su uno spot che può variare da approssimativamente 1x1x1.5 microns (1x10-18 metri cubi) fino a 100x100x1.5 microns (1.5x10-14 metri cubi)

IMMAGINI

Morfologiche (arrotondamento e forma) o mappe chimiche della superficie del campione

Granato con inclusioni di zircone

#### Electron Microprobe

High Voltage Source

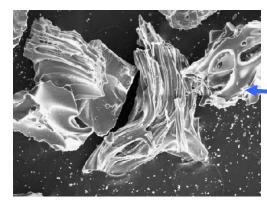
Crystal

BSE Detector

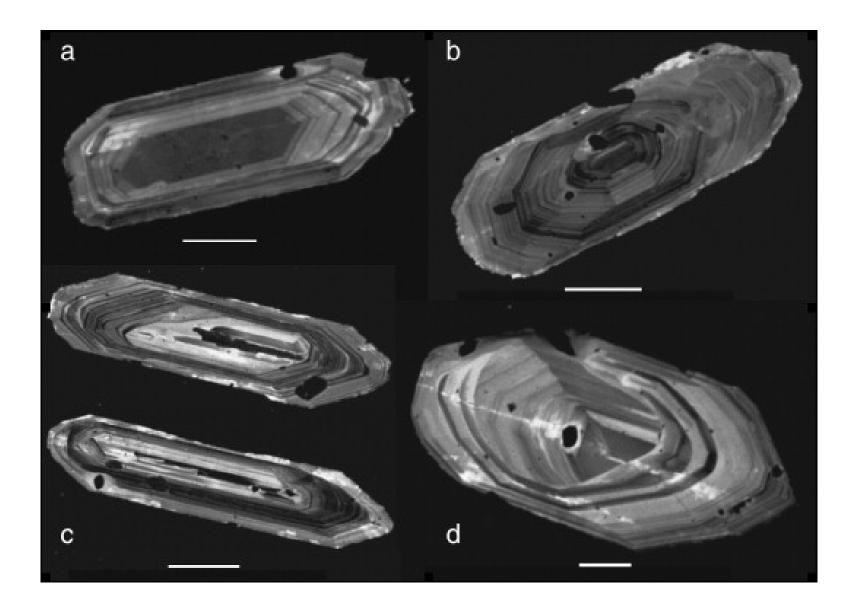
SE Detector

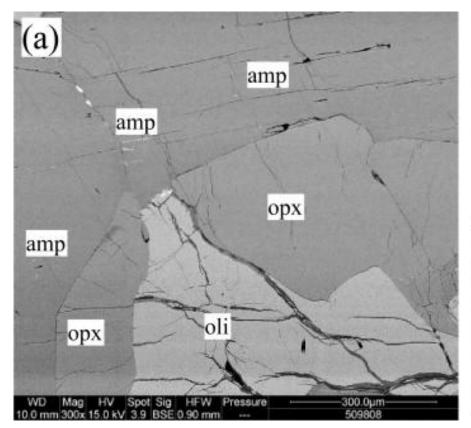
X-Ray Counter

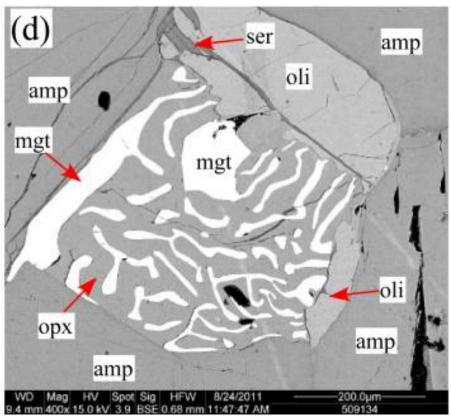
Cenere vulcanica



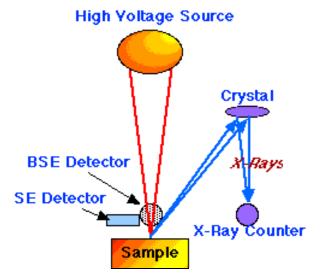
(400 microns)



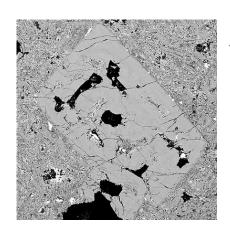




#### Electron Microprobe



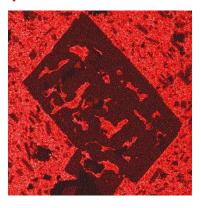
Back scattering image

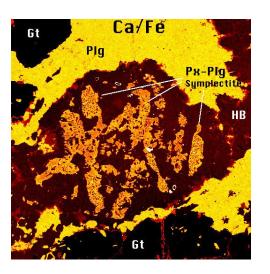


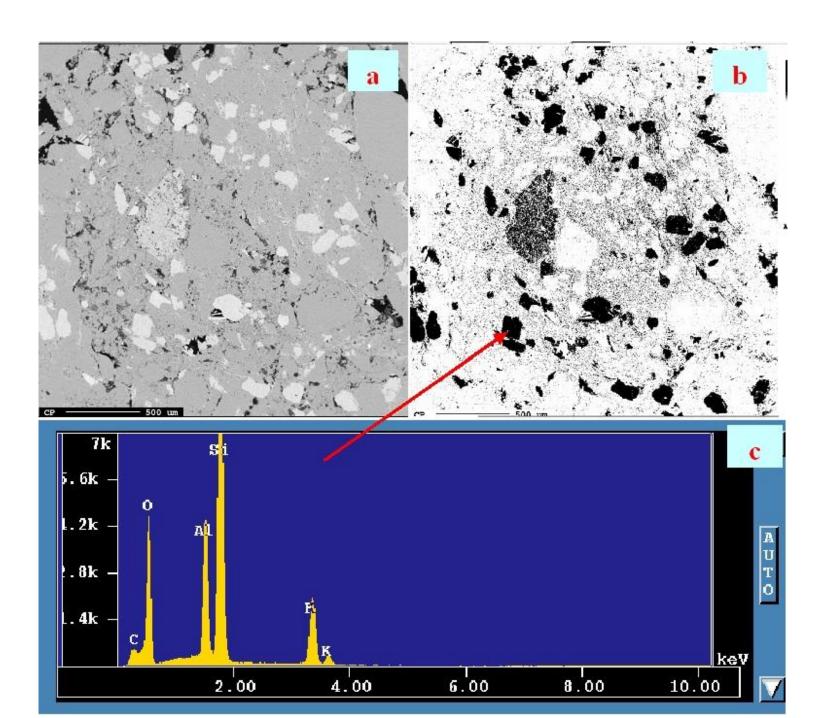


Mappe elementari

Cristallo di feldspato vulcanico alterato: 'intensità del rosso indica la quantità di K (e distribuzione di K) sulla superficie analizzata.







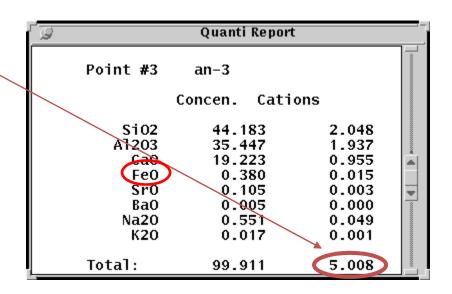
Con la microsonda elettronica è possibile analizzare puntualmente la composizione degli elementi maggiori di ogni singolo cristallo componente la roccia.

Possono inoltre essere analizzate distinte parti del medesimo cristallo (es.: nucleo, periferia).

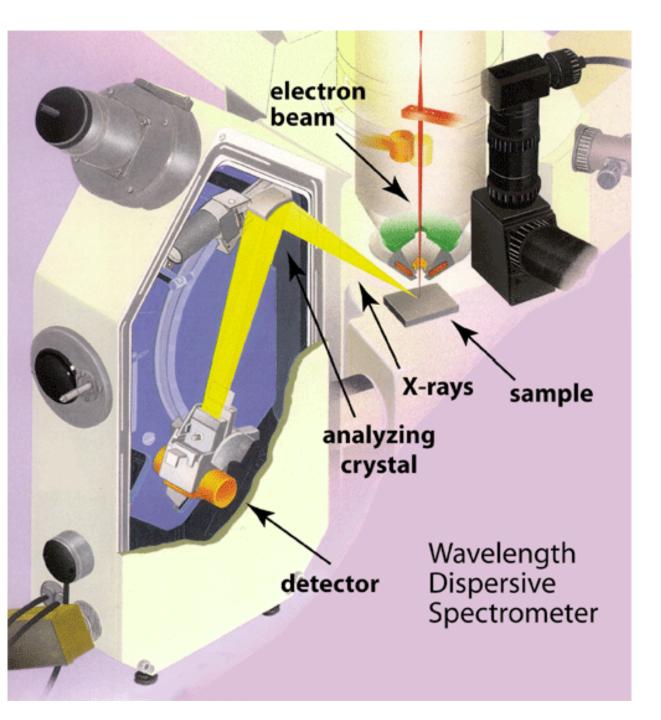


CaAl<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>

NaAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>







# Electron microprobe

#### Introduzione alla

#### **FOTOMETRIA**

#### SPETTROMETRIA IN ASSORBIMENTO ATOMICO

#### SPETTROMETRIA PLASMA MASSA

#### CROMATOGRAFIA IONICA

www.sdasr.unict.it/materiale/Lab Geoch Lezione8.ppt

venus.unive.it/matdid.php?utente=capoda&base...ppt...

www.istitutofermiverona.it/LEZIONI/Assorbimento%20atomico.ppt

Le metodiche analitiche che prendiamo in considerazione in questa lezione analizzano «soluzioni». Ciò implica che se desideriamo analizzare una roccia è necessario portarla in soluzione.

Ciò può essere effettuato attraverso opportuno attacco acido. Sarà sufficiente un attacco acido con acido cloridrico se si tratta di una roccia carbonatica, sarà necessario un attacco con acido fluoridrico e acido nitrico se si tratta di una roccia silicatica...

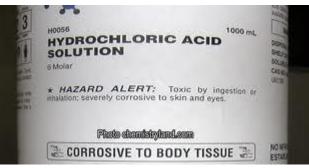














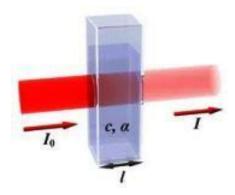


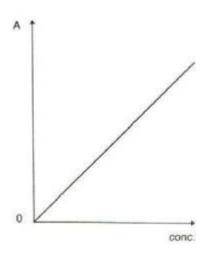
L' aggressività dell'attacco chimico a cui sottoponiamo la matrice solida (es.: roccia, suolo) in esame dipende dalla finalità dello studio.

Se desideriamo analizzare la «totalità» del campione si devono usare acidi concentrati sino ad eliminazione di ogni traccia di residuo solido nella soluzione.

Talvolta però è più importante sapere ciò che è mobile (e biodisponibile), nel qual caso si sottopone il campione a semplice interazione con acqua o con acidi deboli...

Le soluzioni così ottenute possono essere analizzate in Assorbimento Atomico (AAS) o in spettrometria Plasma Massa (ICP-MS), che sue metodiche analitiche disponibili presso il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra dell'Università di Ferrara.





SPETTROSCOPIA UV – VISIBILE Le tecniche spettroscopiche sono basate sullo scambio di energia che si verifica fra l'energia radiante e la materia. In particolare, la spettrofotometria di assorbimento è interessata ai fenomeni di assorbimento delle radiazioni luminose della regione dello spettro elettromagnetico appartenenti al campo del visibile (350 – 700 nm) e del vicino ultravioletto (200 – 350 nm). Viene interessato anche l'UV Iontano (10 – 200 nm), anche se in questo caso si opera sotto vuoto o in atmosfera di gas inerte, perché l'ossigeno atmosferico copre i segnali delle altre sostanze. L'assorbimento di questi tipi di radiazioni da parte delle molecole è in grado di produrre delle transizioni energetiche degli elettroni esterni della molecole, sia impegnati che non impegnati in un legame.

$$A = log \frac{I_0}{I}$$
:

#### Fotometri e tests in cuvetta

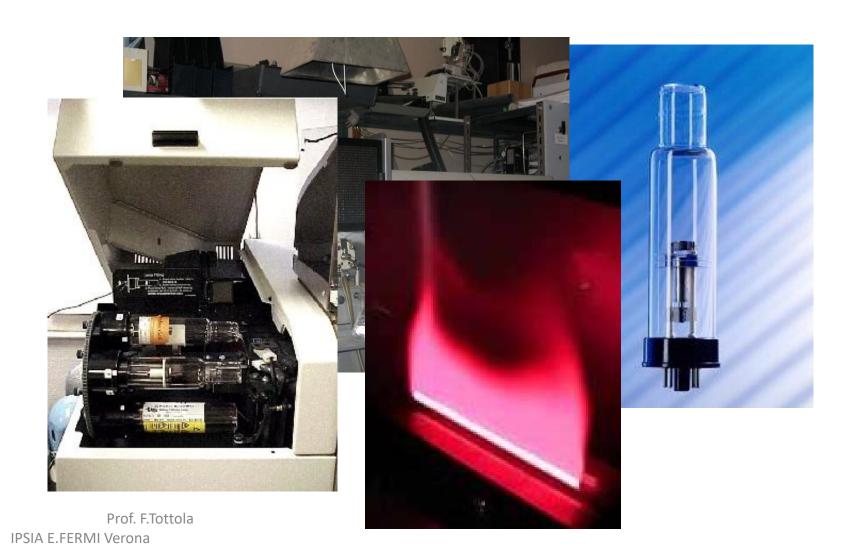


La soluzione campione deve essere addizionata di opportuni reagenti che formano composti (con l'elemento da analizzare) caratterizzati da accertata assorbanza di una caratteristica lunghezza d'onda.

### Esempio di fotometro portatile

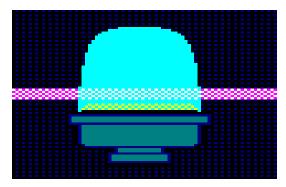


# **ASSORBIMENTO ATOMICO**

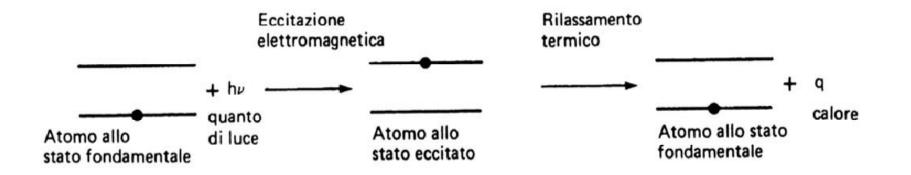


SOLUZIONE Assorbimento atomico (AAS) evaporazione del fiamma solvente vaporizzazione Segnale analitico: dei soluti **ASSORBANZA** dissociazione dei (log Io/I) composti ATOMI radiazione attenuata radiazione (monocromatica) atomi eccitati ioni

La spettrofotometria di assorbimento atomico (AAS) è basata sull'esame dell'assorbimento di una radiazione elettromagnetica dopo che questa passa in un mezzo in cui il campione sia presente come atomi o ioni monoatomici.



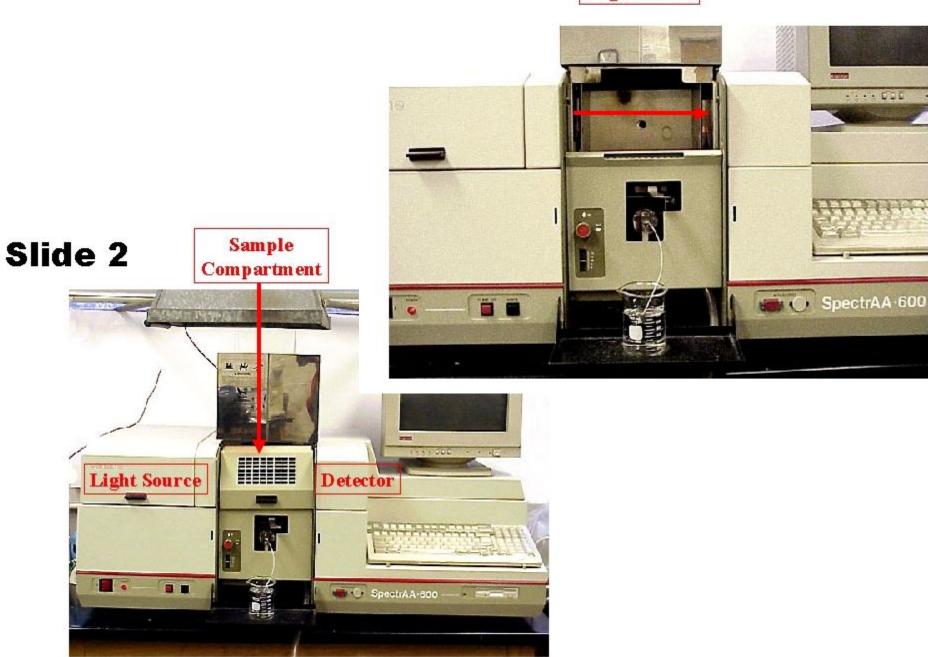
Nella spettrofotometria AAS, l'intervallo utile di lunghezze d'onda dipende dalla sorgente della radiazione, dai componenti del cammino ottico e dal rivelatore. In pratica il campo spettrale va da 852,1 nm, la lunghezza d'onda più sensibile per il cesio, a 193,7 nm, la lunghezza d'onda più usata per l'arsenico: lo spettrometro per AAS opera perciò nel campo spettrale degli spettrofotometri UV-vis.



- Quando un atomo viene posto nelle condizioni di acquistare energia elettromagnetica di intensità adeguata, uno o più elettroni esterni posso infatti abbandonare gli orbitali in cui abitualmente si trovano, per venire promossi ad orbitali più ricchi di energia.
- Di conseguenza l'atomo, che si trovava nella sua configurazione elettronica normale (o *stato energetico fondamentale*) raggiunge un livello energetico più ricco di energia e quindi meno stabile (*stato eccitato*).
- Da questo stato eccitato l'atomo decade rapidamente, tornando allo stato fondamentale e restituendo all'ambiente l'energia appena acquistata.

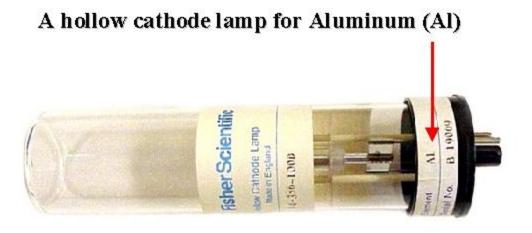
### Slide 3

Light Path

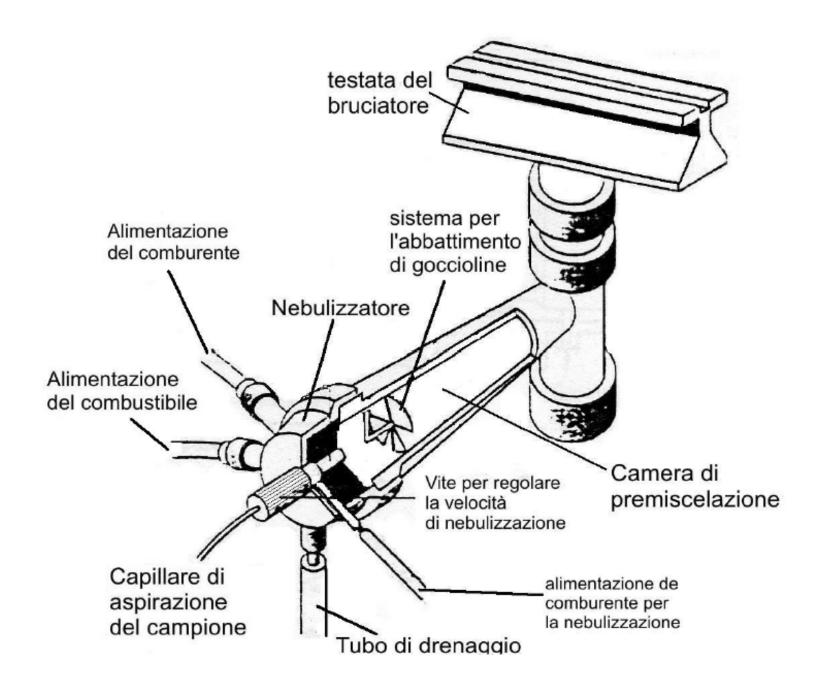


• Lo spettrofotometro può montare più lampade, utilizzabili a turno.

#### Slide 4







#### Bruciatori a flusso laminare

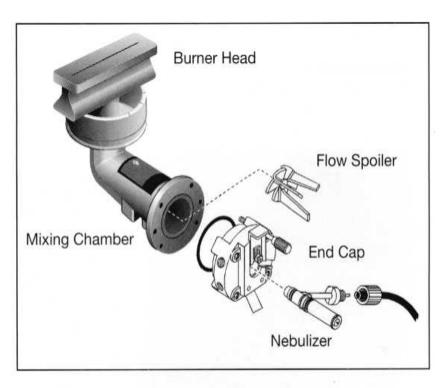
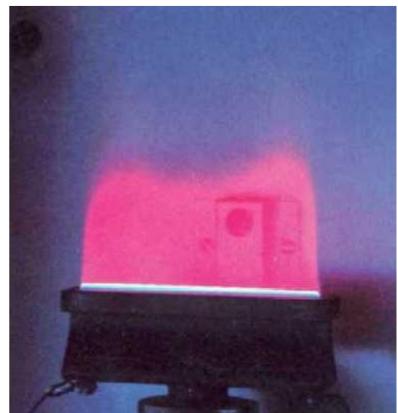


Figure 11. The AAnalyst 700/800 burner system.



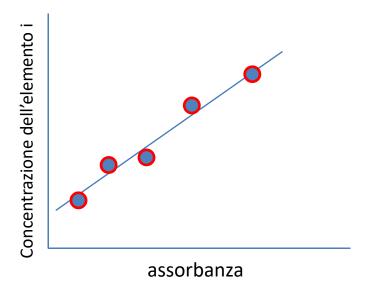
### La fiamma

- Possono essere usati vari tipi di fiamma a seconda dell'elemento da analizzare: ariaacetilene (2300 °C), aria-idrogeno (2050 °C), protossido d'azoto-acetilene (2800 °C) e aria/argon-idrogeno (300-800 °C).
- Nei bruciatori con premiscelazione, solo una piccola frazione di soluzione aspirata giunge alla fiamma.

#### Temperatura della fiamma

combustibile	comburente	temperatura (°C)
gas naturale	aria	1700-1900
gas naturale	ossigeno	2700-2800
idrogeno	aria	2000-2100
idrogeno	ossigeno	2500-2700
acetilene	aria	2100-2400
acetilene	protossido d'azoto	2600-2800
acetilene	ossigeno	3000-3200

Per ottenere delle analisi quantitative, sarà però necessario analizzare contestualmente degli standard di riferimento, cioè campioni a concentrazione nota per costruire opportune rette di calibrazione.

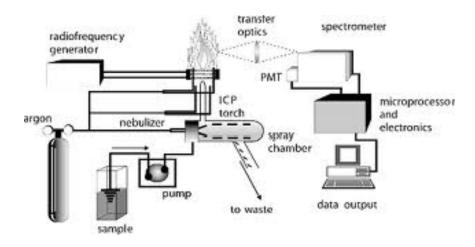


Le analisi ottenute con questa metodica sono precise ed accurate per elementi quali il Ca, il Mg, il Na, il K (a livello di ppm).

Purtroppo viene analizzato un solo parametro alla volta, e ciò implica un notevole dispendio in termini di tempo per l'operatore.

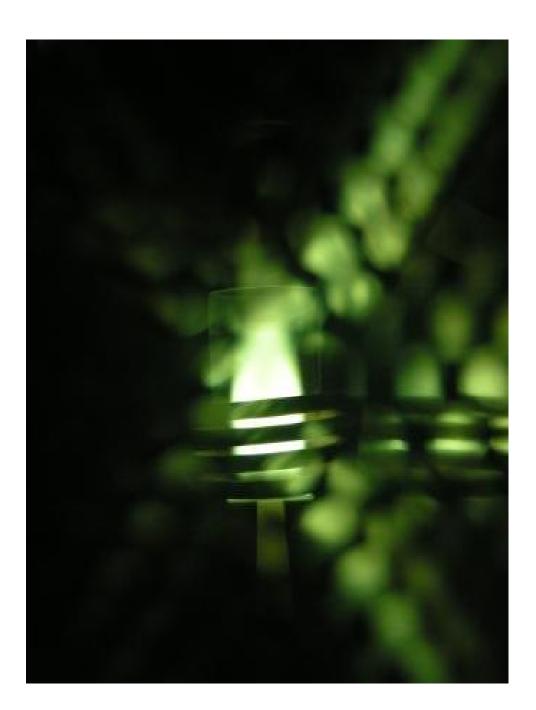
Molto più versatile è la spettrometria di massa a plasma accoppiato induttivamente, indicata con ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry).

È una tecnica molto sensibile e in grado di determinare la maggior parte degli elementi della tavola periodica presenti in concentrazioni inferiori a una parte per miliardo. Sfrutta l'utilizzo di una torcia al plasma ICP per produrre la ionizzazione e di uno spettrometro di massa per la separazione e rivelazione degli ioni prodotti.



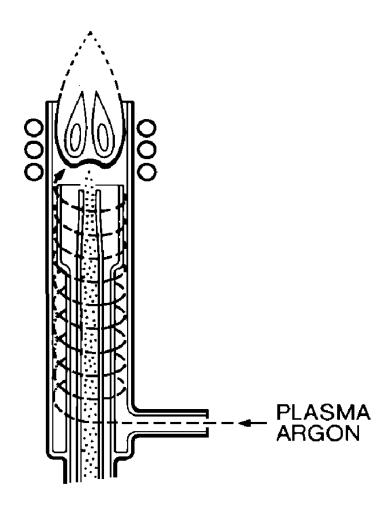




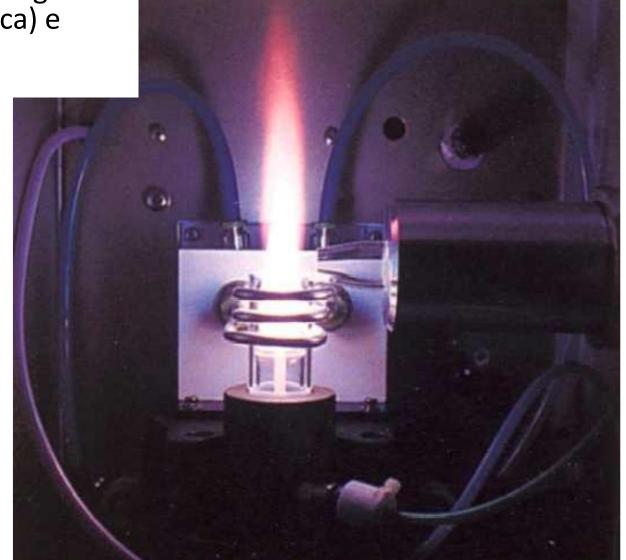


Il sistema che si è rivelato più efficace per eccitare l'analita consiste nel raggiungere le condizioni termiche estreme (7000-10000 K) attraverso una torcià al plasma, costituita da tre tubi concentrici, solitamente in quarzo, con l'estremità finale della torcia posta in una bobina di induzione magnetica alimentata da corrente elettrica ad alta radiofrequenza. Il plasma viene prodotto utilizzando un flusso di argon (solitamente di 14-18 litri per minuto); in tal modo vengono prodotti elettroni liberi e ioni Ar+. Gli elettroni interagiscono con il campo magnetico indotto subendo delle accelerazioni in direzione variabile in funzione delle variazioni di frequenza. Questi, collidendo con atomi di argon, sono in grado di produrre ulteriori ioni Ar+ ed elettroni: si raggiungerà una situazione di equilibrio dinamico quando la produzione di nuovi elettroni per collisione sarà bilanciata dalla combinazione degli elettroni con gli ioni Ar+, processo che porta alla nuova formazione di atomi di argon. Il plasma prodotto in tale modo è in grado di raggiungere le menzionate temperature.

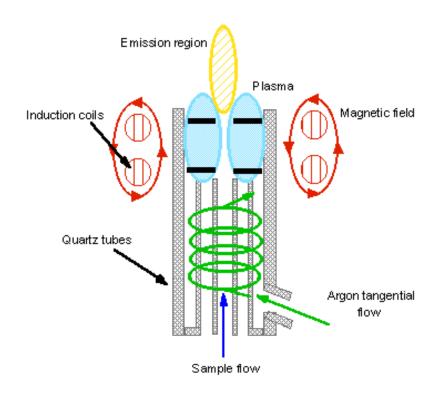
- Il dispositivo è detto torcia perché il plasma ricorda visivamente una fiamma.
- E' costituito da tre tubi concentrici in cui fluisce argon; nel capillare centrale viene immesso anche il campione nebulizzato.
- In quello esterno l'argon raffredda la parte più bassa della torcia prima di entrare nel plasma



Una bobina, percorsa da corrente alternata ad alta frequenza, produce un campo magnetico oscillante che genera (con una scarica elettrica) e mantiene il plasma

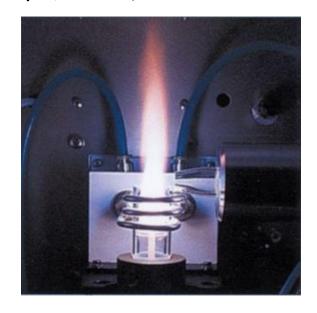


Prof. F.Tottola
IPSIA E.FERMI Verona



- Multielementare
- Limitato effetto matrice
- Esteso range dinamico lineare
- Limiti di rilevabilità ~ 1 ppb in soluzione

## temperatura del plasma: fino a 10.000 °C



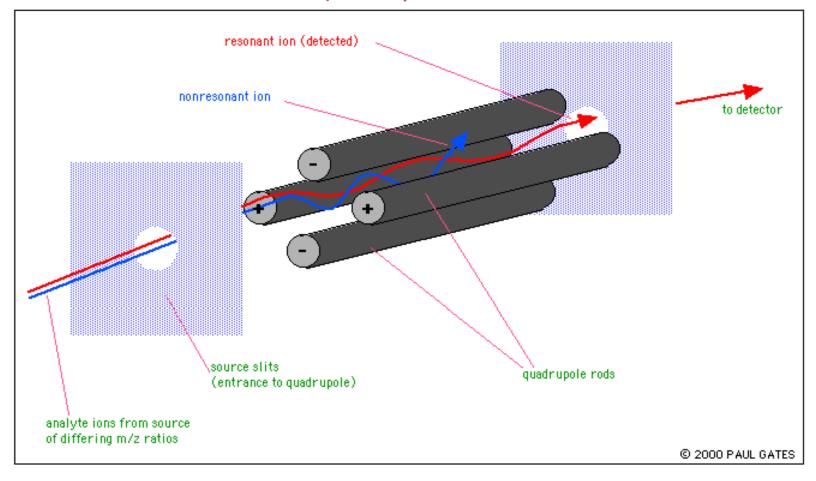
## SOLUZIONE evaporazione del ICP solvente vaporizzazione dei soluti dissociazione dei Segnale analitico composti CORRENTE IONICA atomi

IONI

Accoppiamento ICP/massa

Analizzatore di massa

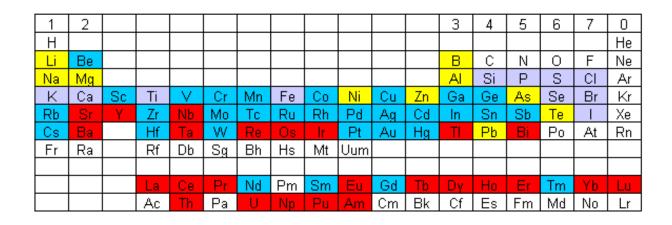
#### Analizzatore di massa quadrupolare



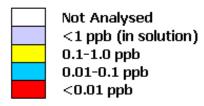
Lo <u>spettrometro di massa</u> sfrutta solitamente un <u>analizzatore di massa a</u> <u>quadrupolo</u>. Gli ioni vengono separati in base al loro rapporto <u>massa/carica</u> e viene prodotto un segnale proporzionale alla concentrazione. La concentrazione può essere determinata tramite <u>calibrazione</u> con standard

# Molti elementi sono analizzabili con questa tecnica

#### Periodic Table



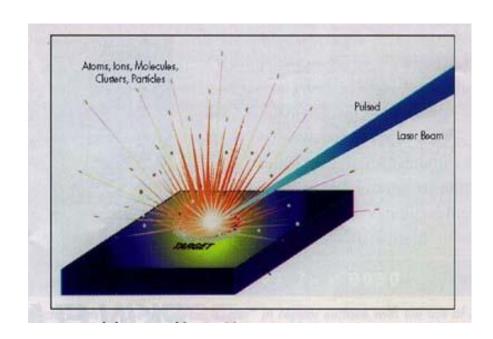
#### Key



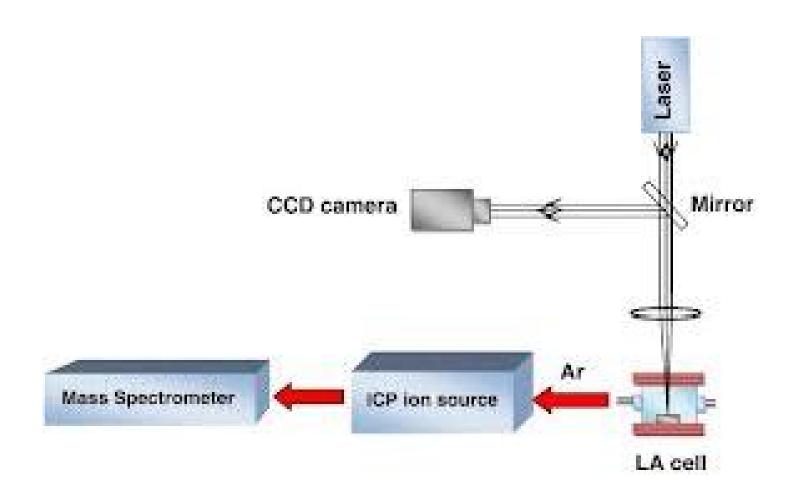
# Laser ablation (LA)

L'analisi dei campioni solidi con la spettroscopia atomica è possibile applicando la tecnica Laser Ablation, nella quale un raggio laser è impiegato per vaporizzare un punto della superficie del campione

Non è una tecnica analitica a sé stante ma un accessorio per rendere possibile l'analisi di campioni solidi senza doverli portare in soluzione mediante tecniche ICP-MS.

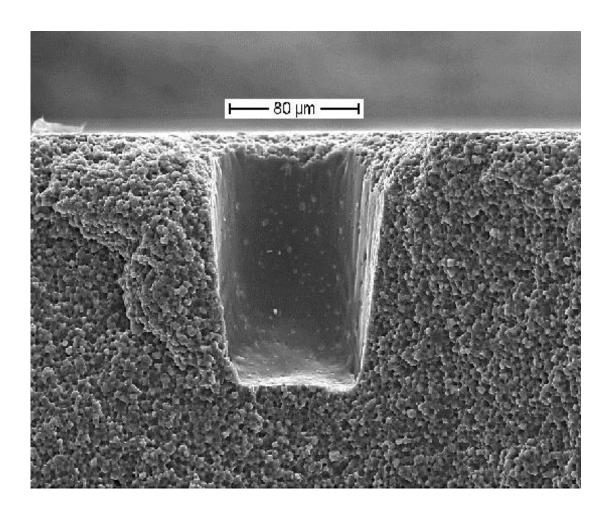






## Cratere LA

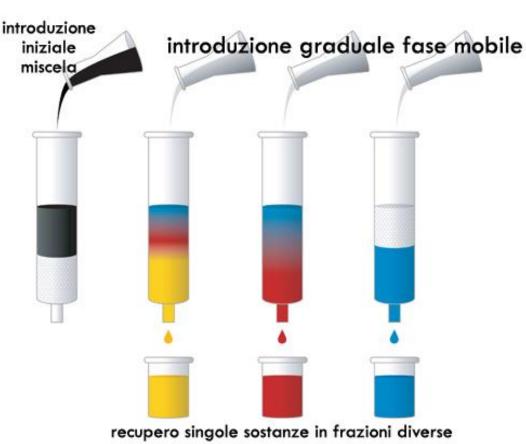
L'usura del campione analizzato è limitata alla formazione del cratere, quasi invisibile ad occhio nudo



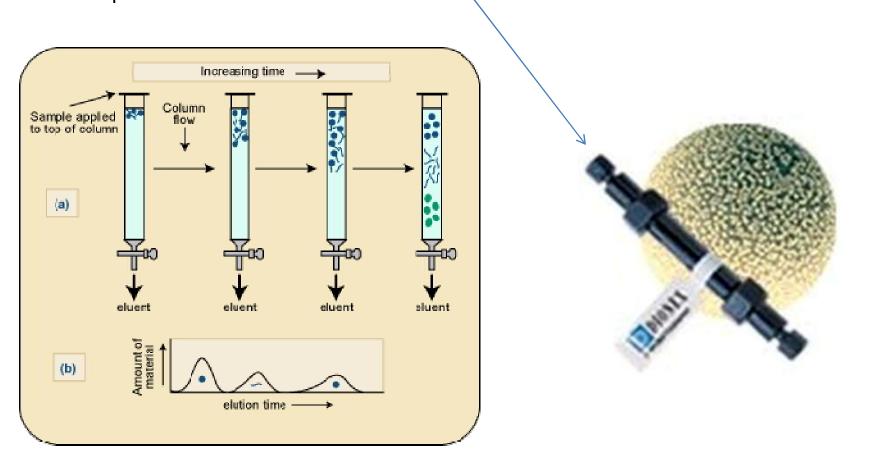
#### **CROMATOGRAFIA**

La cromatografia è fondamentalmente una tecnica che consente di separare sostanze chimiche fra loro diverse inizialmente in miscela, o meglio in soluzione, restituendole singolarmente nel tempo e, come implicito nel concetto stesso di "separazione" isolandole anche nello spazio.

Tutte le tecniche cromatografiche si basano sulla capacità delle singole specie chimiche contenute in una soluzione di ripartirsi in modo differente tra una fase detta "stazionaria", ovvero una sostanza chimica che possiamo considerare virtualmente immobile, ed un media di trasporto differente, costituito da un'altra sostanza chimica che si muove rispetto alla prima ed è pertanto detta "fase mobile".



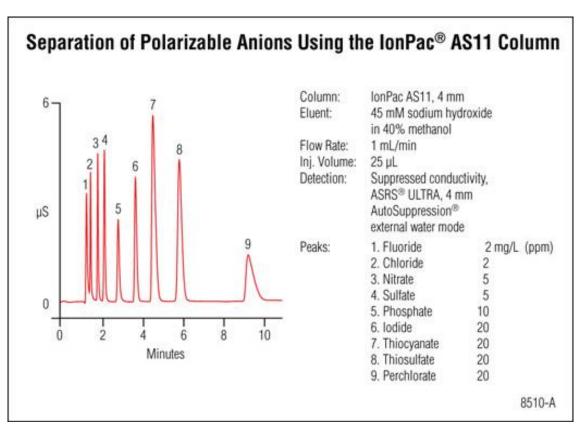
Un ulteriore strumento analitico disponibile presso il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra è lo iono-cromatografo. Il principio di funzionamento consiste nel far passare la soluzione in esame attraverso una colonna contenente una resina capace di separare le varie specie ioniche.



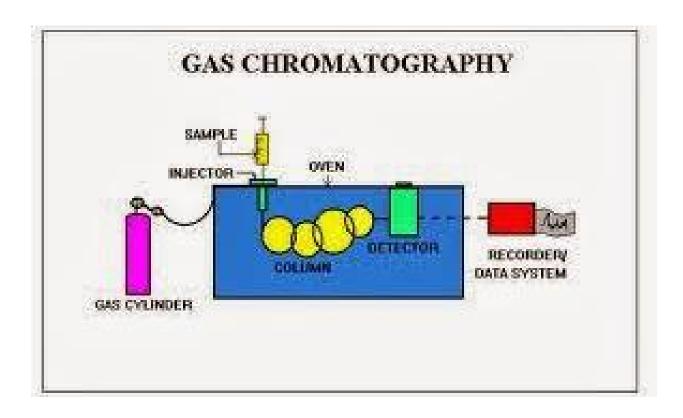
La quantità di ogni singola sostanza viene poi rilevata con una semplice misura di conducibilità.

#### Cromatografo Dionex, disponibile presso il Dipartimento di Fisica e Scienze della Terra





La cromatografia, oltre che per le soluzioni acquose, è una tecnica di analisi molto sfruttata per l'analisi di composti in fase gassosa



## DI SEGUITO ANDIAMO A SVOLGERE DEGLI ESERCIZI RELATIVI AD ALCUNI FLUSSI GEOCHIMICI

#### ESERCIZIO 1: FLUSSO GEOCHIMICO DELL'AZOTO

Calcolare il flusso totale di azoto in Adriatico del fiume Po conoscendo i seguenti dati:

Css = concentrazione media solido sospeso (peso delle particelle in sospenzione) = 64,5 mg/l

TN= percentuale in peso di azoto nel solido sospeso = 0,34%

 $C NO_3^{2-}$  = concentrazione media di  $NO_3^{2-}$  (nitrato) disciolto in acqua = 6,76 mg/l

Q = portata media del fiume Po negli ultimi 3 anni alla stazione di Pontelagoscuro (FE) = 1370 m3/s

Di seguito viene presentato l'esercizio svolto

Sapendo che la concentrazione del solido sospeso è pari a 64,5 mg/l e che di questa quantità il 0,34% è di azoto, ricavo la concentrazione di azoto:

$$C_{SSN}=C_{S$$

Conoscendo le concentrazioni in mg/l e sapendo che un metro cubo di acqua Contiene 1000 l, posso dedurre la quantità assoluta di azoto del solido sospeso (ss) veicolata dal fiume:

$$C_{ssN} = 0.22 \text{ mg/l} = 220 \text{ mg/m}3$$

Da questo conoscendo la portata media del fiume posso ricavare quanti Kg/s di N in solido sospeso arriva alla foce ogni secondo:

$$C_{SSN/S} = Q \times C_{SSN} / 1000000 = (1370 \text{ m}3/\text{s}) \times (220 \text{ mg/m}3) / 1000000 = 0,30 \text{ Kg/s}$$

Quindi ora posso ricavare quante ton/anno di N vengono trasportate alla foce nel solo solido sospeso:

$$C_{ssN/ann} = C_{ssN/s} \times 3600 \times 24 \times 365 / 10000 = (0,30 \text{ Kg/s}) \times 3600 \times 24 \times 365 / 10000 = 9412 \text{ ton/ann}$$

Procedo poi a calcolare la quantità di N disciolto (dis) in acqua partendo dalla quantità di  $NO_3^{2-}$  dividendo per la massa atomica del  $NO_3^{2-}$ e moltiplicando per quella dell'azoto, dove per P si Intende peso atomico o molecolare:

Cdis-N = 
$$C NO_3^{2-} x PN/(P NO_3^{2-}) = (6.76 mg/l) x 14/(14+48) = 1.52 mg/l$$

Poi procedo come nel caso precedente trasformando la concentrazione di N in mg/l in mg/m3:

$$Cdis-N = 1,52 \text{ mg/l} = 1525,9 \text{ mg/m}3$$

Da questo conoscendo la portata media del fiume posso ricavare quanti Kg/s di N in sospensione arriva alla foce ogni secondo:

$$C_{dis-N/s} = Q \times C_{dis-N} / 1000000 = (1370 \text{ m}3/\text{s}) \times (1525,9 \text{ mg/m}3) = 2,09 \text{ Kg/s}$$

Quindi ora posso ricavare quante ton/anno di N vengono trasportate alla foce in soluzione:

Cdis-N/ann= Cdis-N/s x 3600 x 24 x 365= (2,09 Kg/s) x 3600 x 24 x 365/10000= 65926 ton/ann

Quindi posso ottenere il flusso totale sommando la quantità di azoto nel solido sospeso e quella in soluzione:

CN/ann=CssN/ann + Cdis-N/ann= (9412 ton/ann)+(65926 ton/ann)= 75338 ton/ann

#### ESERCIZIO 2: FLUSSO GEOCHIMICO DEL CARBONIO

Il suolo contiene molto Carbonio presente sia in forma inorganica che in Forma organica ( TOC, Total organic carbon). La frazione organica è facilmente depauperabile e potrebbe rilasciare in atmosfera CO2, uno dei principali gas serra. E' pertanto interessante calcolare le tonnellate di CO2 equivalente che possono essere rilasciate dallo strato superficiale di un suolo. Avendo analizzato in laboratorio il TOC:4,51 wt%, conoscendo la densità (es. 1,3 g/cm3), posso dedurre quanto è la riserva di carbonio relativa un ettaro (ha=10000m2) e uno spessore di 30 cm

$$D = densita = 1,3 g/cm3$$

$$1ha = 10000 m2$$

$$CO2 eq = Cstock \times 44/12$$

Di seguito viene presentato l'esercizio svolto

Procedo calcolando il volume di un parallelepipedo di terra di area un ha e spessore di 30 cm :

$$V=volume= (1 ha) x (0,30 m) = 3000 m3$$

Sapendo il volume e la densità posso ricavarmi il peso complessivo espresso in tonnellate:

$$P = V \times D = (3000 \text{ m}3) \times (1,3 \text{ g/cm}3) = 3900 \text{ ton}$$

Calcolato il peso e sapendo che il TOC rappresenta il 4,51 del peso totale posso ricavare quante tonnellate di Carbonio organico sono presenti nel volume considerato, il così detto Carbon stock:

Cstock= TOC x 
$$P = (0.045) \times (3900 \text{ ton}) = 175.5 \text{ ton}$$

Avendo poi il Cstock posso ricavare la CO2 equivalente che può passare in atmosfera:

CO2 eq = Cstock x 
$$44/12 = (175,5 \text{ tonn}) \times 44/12 = 643.5 \text{ tonn}$$