



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**FACOLTÀ DI AGRARIA
FACOLTÀ DI SCIENZE MM. FF. NN.**

**TESI DI LAUREA MAGISTRALE IN SCIENZE E TECNOLOGIE PER
L'AMBIENTE E IL TERRITORIO**

**ARSENICO IN SUOLI VENETI: CARATTERIZZAZIONE MINERALOGICA E
CHIMICA**

**ARSENIC IN THE VENETO SOILS: MINERALOGICAL AND CHEMICAL
CHARACTERIZATION**

Relatore: Ch.mo Prof. GILBERTO ARTIOLI

Correlatore: Dott. FABIO TATEO

Laureando: ENRICO CECCARELLO

Matricola n. 1014558

ANNO ACCADEMICO 2012- 2013

1-RIASSUNTO	6
2-INTRODUZIONE.....	8
3-ASPETTI AMBIENTALI.....	9
3.1 FONTI ANTROPICHE DI ARSENICO.....	9
3.1.1 Attività industriali	9
3.1.2 Combustione del carbone	10
3.1.3 Attività agricola.....	10
3.2 CICLO BIO-GEOCHIMICO	12
3.3 GEOCHIMICA DELL' ARSENICO	15
3.3.1 Acqua	15
3.3.1-a Specie inorganiche	15
3.3.1-b Specie organiche	18
3.3.2 Suolo.....	19
3.4 ADSORBIMENTO	20
3.4.1 Ossi-idrossi di ferro.....	21
3.4.2 Fillosilicati.....	23
3.4.3 Sostanza organica.....	26
3.4.4 Altre fasi coinvolte nell'adsorbimento di arsenico	27
3.4.4-a Solfuri.....	27
3.4.4-b Carbonati di calcio	28
3.5 RILASCIO	29
3.5.1 Dissoluzione riduttiva	29
3.5.2 Dissoluzione ossidativa	30
3.5.3 Scambio ionico.....	30
3.6 AREE CONTAMINATE DA ARSENICO	31
3.6.1 Zone di mineralizzazione	32
3.6.2 Vulcanesimo.....	33
3.6.3 Acquiferi in condizioni riducenti	33
3.7 EFFETTI SULLA SALUTE	34
3.7.1 Tossicità nei confronti dell'uomo	36
3.7.2 Fitotossicità	38
4-QUADRO NORMATIVO	39
5-MATERIALI STUDIATI E INQUADRAMENTO	41
5.1 LA PIANURA VENETA.....	41
5.1.1 Origine dell'arsenico in Pianura Veneta	41
5.1.2 Conformazione geologica della pianura.....	42
5.1.3 Suddivisione in unità deposizionali.....	44
5.1.3-a Concentrazioni di arsenico in superficie	46
5.1.3-b Concentrazioni di arsenico in profondità.....	47
5.2 DATI PRELIMINARI.....	49
6-METODICHE ANALITICHE.....	51
6.1 SEPARAZIONE GRANULOMETRICA DELLA FRAZIONE INFERIORE AI 2 µm PER DECANTAZIONE	52
6.2 SEPARAZIONE GRANULOMETRICA PER CENTRIFUGAZIONE DELLE FRAZIONI SOTTILI E GROSSOLANE	54
6.3 X-RAY DIFFRACTION (XRD).....	55
6.3.1 Principi del metodo	55
6.3.2 Preparazione campioni	58
6.3.2-a Campione totale	58
6.3.2-b Frazioni sottili separate per decantazione	59
6.3.2-c Frazioni sottili e grossolane separate per centrifugazione	60

6.3.3 Parametri operativi	61
6.4 X-RAY FLUORESCENCE (XRF)	61
6.4.1 Principi del metodo.....	61
6.4.2 Preparazione	64
6.4.3 Parametri operativi	65
6.5 SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM)	66
6.5.1 Principi del metodo.....	66
6.5.2 Procedimento	68
6.5.3 Parametri operativi	68
6.6 INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY (ICP-MS).....	69
6.6.1 Principi del metodo.....	69
6.6.2 Procedimento	72
6.6.2-a Preparazione delle soluzioni standard	73
6.6.2-b Prove di mineralizzazione di campioni di natura geologica	76
6.6.2-c Test di cessione in soluzione acquosa	78
6.6.2-d Taratura dello strumento	79
6.6.2-e Analisi ICP-MS e parametri operativi	83
6.7 ELABORAZIONI CARTOGRAFICHE	85
7- RISULTATI	86
7.1 XRD	86
7.1.1 Caratterizzazione di bulk	86
7.1.2 Frazione granulometrica inferiore a 2 µm separata per decantazione	89
7.1.3 Frazioni granulometriche sottili e grossolane separate per centrifugazione.....	91
7.2 XRF	93
7.3 SEM	95
7.4 SEPARAZIONE GRANULOMETRICA	99
7.5 ICP MS	100
7.5.1 Analisi con mineralizzazione in HNO ₃	100
7.5.1-a Pesate e diluizioni.....	100
7.5.1-b Concentrazioni campioni	100
7.5.2 Analisi con mineralizzazione in HNO ₃ , HCl, HF.....	101
7.5.2-a Pesate e diluizioni.....	103
7.5.2-b Concentrazioni campioni	104
7.5.3 Test di cessione in soluzione acquosa	105
7.5.3-a Pesate e diluizioni.....	105
7.5.3-b Concentrazioni campioni	105
7.5.4 Bilancio di massa.....	106
8-DISCUSSIONE DATI	107
8.1 DATI ARPAV	107
8.2 OSSERVAZIONI MINERALOGICHE.....	111
8.2.1 Caratterizzazione di bulk	112
8.2.2 Caratterizzazione mineralogica della frazione granulometrica inferiore ai 2 µm separata per decantazione	113
8.2.3 Caratterizzazione mineralogica della frazione sottile e grossolana separate per centrifugazione	114
8.3 OSSERVAZIONI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE	115
8.4 ANALISI CHIMICHE - XRF	116
8.5 ANALISI CHIMICHE – ICP/MS	118
8.5.1 Arricchimento di arsenico nelle frazioni granulometriche sottili e grossolane	118
8.5.2 Test di cessione in soluzione acquosa	122
8.5.3 Altre osservazioni	123

9-CONCLUSIONI	124
10-BIBLIOGRAFIA	127
11-APPENDICE.....	134

1-RIASSUNTO

Nel presente lavoro, sono stati considerati vari aspetti legati alla presenza dell'arsenico nei suoli del Veneto, in particolare, è stata condotta una caratterizzazione chimica e mineralogica attraverso indagini mirate, su 20 campioni di suolo ottenuti attraverso una collaborazione con ARPAV, ed estratti da un database più ampio.

La caratterizzazione mineralogica ha compreso diverse analisi, mediante diffrazione a raggi X (XRD) dei campioni di suolo, volte all'identificazione generale delle possibili fasi coinvolte nelle dinamiche di immobilizzazione e rilascio di arsenico. Sull'intero set di campioni è stata effettuata la caratterizzazione di bulk, mentre per alcuni sotto gruppi, l'analisi è stata focalizzata sulle diverse frazioni granulometriche. A completamento delle informazioni mineralogiche, sono state eseguite delle osservazioni al microscopio elettronico a scansione dotato di sistema EDS per valutazioni morfologiche e chimiche di alcuni campioni.

Anche la caratterizzazione chimica è stata sviluppata su più fronti.

La determinazione della composizione elementare dei suoli, su tutti i campioni, è stata condotta attraverso spettroscopia in fluorescenza di raggi X (XRF).

I campioni sono stati quindi suddivisi in diversi sotto gruppi con proprietà simili, dai quali sono stati isolati alcuni campioni particolarmente significativi destinati ad analisi più approfondite mediante spettrometria di massa con plasma accoppiato induttivamente (ICP-MS).

Quest'ultima analisi, riguardante diverse frazioni granulometriche e le soluzioni acquose ottenute dall'eluizione dei campioni, ha richiesto l'ottimizzazione di un'opportuna metodica di preparazione dei campioni, e ha permesso di valutare le modalità di arricchimento in arsenico dei tipi di suolo esaminati.

Sulla base dei dati ottenuti, è stata individuata la correlazione dell'arsenico con due principali fattori, i fillosilcati e la sostanza organica.

Questi risultati forniscono una prima chiave di lettura per la spiegazione della presenza di arsenico nei suoli del Veneto.

ABSTRACT

In this paper, several aspects linked to the presence of arsenic in the Veneto soils were considered. In particular, a chemical and mineralogical characterization of twenty soil samples obtained through a collaboration with ARPAV, and extracted from a larger database, has been carried out.

The mineralogical characterization has involved various analysis by X ray diffractometry (XRD) of the sample for the identification of the possible phases involved in the dynamics of immobilization and release of arsenic.

While mineralogical bulk characterization was made over the entire set of samples, for some sub set the analysis was focused on the different granulometric fractions.

An additional investigation with the scanning electron microscope, equipped with an EDS system for morphological and chemical evaluations, was carried out.

The elemental composition of the soil samples was determined using X-ray fluorescence spectroscopy (XRF).

Samples were divided into several sub-groups with similar properties and then, some particularly representative samples were isolated and used for more detailed analysis by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

This analysis, concerning different size fractions and aqueous solutions obtained by elution of the samples, has required the optimization of an appropriate preparation method and has allowed the evaluation of the arsenic enrichment in the samples examined.

A positive correlation between arsenic, phyllosilicates and organic matter was found. These results provide a first explanation of the presence of arsenic in the Veneto soils.

2-INTRODUZIONE

La tossicità dell'arsenico nei confronti dell'uomo, e più in generale nei confronti degli organismi viventi, è ben nota e più che mai attuale (Sturchio et al. 2009). Non di rado infatti, questo elemento si ritrova protagonista di notizie di cronaca riguardanti la gestione dell'ambiente.

Opinione comune, è quella che vede la presenza di contaminanti nell'ambiente esclusivamente come conseguenza dell'attività umane. Tuttavia, anche se molte situazioni, per lo più puntiformi, possono essere attribuite ad attività antropiche, è necessario considerare che esistono altrettanti casi in cui elementi come l'arsenico sono naturalmente presenti nell'ambiente.

Queste sono, fra l'altro, le circostanze più problematiche in quanto, tipicamente, presentano un carattere più diffuso e ambiguo.

Mentre una contaminazione dovuta ad un'attività antropica, si presenta spesso come un'anomalia immediata e circoscritta, la presenza naturale di arsenico in un ampio areale può passare più facilmente in secondo piano, anche perché la sensibilità delle popolazioni interessate risulta essere attenuata dal perdurare nel tempo di una situazione relativamente inalterata.

Gli effetti stessi sulla salute sono differenti. Se per una contaminazione puntiforme, le concentrazioni di sostanze tossiche sono spesso tali da causare disturbi acuti e immediati, per una anomalia più diffusa, gli effetti assumono un carattere cronico con manifestazioni sintomatiche a lungo termine.

Proprio da questo aspetto, nasce l'esigenza del monitoraggio delle condizioni anomale, mirato a stabilire se e in che misura queste possano compromettere la qualità della vita, non solo delle popolazioni, ma anche degli ecosistemi, siano essi naturali o antropizzati.

In molte località Italiane, in particolare nelle regioni Lazio, Toscana, Lombardia e Trentino Alto Adige, esistono delle situazioni anomale per quanto riguarda le concentrazioni di arsenico nei suoli e nelle acque, importanti sia in termini di estensione geografica che in termini di rischi per la popolazione (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

Anche in Veneto, e più in generale nella Pianura Veneta, da recenti studi condotti dall'Agenzia Regionale per la Prevenzione e protezione Ambientale del Veneto (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004) sono state individuate delle macro-aree in cui la concentrazione di arsenico nel suolo risulta essere maggiore dei tenori comunemente accettati, ed è in tale contesto che si inserisce, come approfondimento, l'attività di ricerca svolta durante questa tesi.

3-ASPETTI AMBIENTALI

La contaminazione dell'ambiente da arsenico costituisce uno dei maggiori problemi di tossicologia ambientale (Sturchio et al. 2009).

Per contaminazione si intende l'aumento di concentrazione di una determinata sostanza oltre il suo normale livello nell'ambiente (Giandon 2004).

Va precisato che i termini contaminazione ed inquinamento, anche se utilizzati spesso come sinonimi, in realtà non lo sono, intendendo per inquinamento l'insieme degli effetti dannosi a carico di un sistema biologico che si vengono a determinare a seguito di un fenomeno di contaminazione.

Alcuni elementi, a causa delle loro caratteristiche e specialmente quando presenti in forma di composti organometallici, esercitano un'azione tossica sugli organismi tuttavia, la condizione fondamentale affinché questo avvenga è la presenza di una dose biodisponibile dell'elemento o della sostanza in questione (Mahimairaja et al. 2005).

Proprio perché tossico a basse concentrazioni (DEP 2012), l'arsenico è stato oggetto di numerosi studi, finalizzati alla determinazione della sua presenza e comportamento nell'ambiente e negli organismi.

3.1 FONTI ANTROPICHE DI ARSENICO

3.1.1 Attività industriali

A livello mondiale, la maggiore parte della produzione di arsenico era destinata ai trattamenti di conservazione del legno mediante arsenocromato di rame CCA (Copper Chrome Arsenate). Negli USA, questa applicazione, diffusa soprattutto nella costruzione di abitazioni, è stata vietata nel 2003 (Sturchio et al. 2009).

Nell'industria del vetro il triossido di di-arsenico è tutt'ora impiegato, soprattutto nella fabbricazione di cristalli e vetri artistici, come chiarificatore. Un caso particolare e molto discusso riguarda l'utilizzo di arsenico nella produzione dei vetri di Murano, che oltre ad essere un problema ambientale, rappresenta anche un grave rischio per la salute dei lavoratori (Montagnani 2006).

Negli ultimi anni, a fronte degli ormai noti effetti sulla salute e della conseguente introduzione di normative più rigide in numerosi paesi, come ad esempio il regolamento REACH (Regolamento 1907/2006 CE), l'utilizzo dell'arsenico in queste applicazioni sta diminuendo notevolmente.

Un'eccezione riguarda l'industria elettronica, nella quale l'arsenico allo stato di estrema purezza trova applicazione per le sue proprietà semiconduttrici (Smith et al. 1998).

Anche nel settore metallurgico l'arsenico continua ad essere impiegato per la produzione di leghe metalliche nelle quali, introdotto in piccole quantità, ha la proprietà di conferire durezza e resistenza termica (Smith et al. 1998).

3.1.2 Combustione del carbone

Il carbone contiene quantità variabili di arsenico in funzione della sua origine geologica (Mahimairaja S. et al. 2005). Ad esempio, alcuni campioni di carbone hanno mostrato quantità di arsenico molto elevate, pari a 35.000 mg/kg (Belkin et al. 2000).

La combustione del carbone determina il rilascio di ceneri leggere (fly ash) e pesanti (bottom ash) le quali possono contenere sostanze tossiche inizialmente presenti nel combustibile.

Mentre le ceneri pesanti possono facilmente essere trattate con opportuni sistemi di abbattimento, le ceneri leggere sono più problematiche, sia perché presentano concentrazioni di arsenico maggiori sia perché, per le loro dimensioni, possono essere veicolate a distanze maggiori e quindi ricadere per fall out su un areale più vasto.

Per lo stesso motivo, anche la loro tossicità nei confronti dell'uomo risulta maggiore. Infatti, mentre le particelle aerodisperse con diametro maggiore vengono efficacemente bloccate e rimosse dai primi tratti delle vie respiratorie; le particelle con dimensioni minori riescono a oltrepassare le difese del sistema respiratorio, raggiungere i polmoni e a depositarsi negli alveoli.

Un ultimo problema connesso alla combustione di carbone contenente arsenico è il recupero e il riutilizzo delle ceneri, le quali dopo essere state recuperate da sistemi di abbattimento, vengono spesso impiegate in altre applicazioni. Un esempio tipico è il riutilizzo delle fly ashes come materia prima nella produzione di clinker (Beretka and Nelson, 1994).

La contaminazione delle ceneri da arsenico può ridurre le possibilità di riutilizzo, rendendo quindi necessario lo smaltimento in discarica.

3.1.3 Attività agricola

Il settore agricolo è stato oggetto di numerosi problemi legati all'utilizzo indiscriminato di fertilizzanti e fitofarmaci e allo sfruttamento dei terreni.

Tali situazioni, accentuate nelle aree di produzione intensiva e di colture ad alto contenuto tecnologico, si sono manifestate nel tempo con fenomeni di eutrofizzazione,

impoverimento del suolo, minore resa produttiva e bio-accumulo di contaminanti nel suolo.

In aggiunta, bisogna considerare lo stretto legame che intercorre fra l'agricoltura e le condizioni igienico-sanitarie delle persone che ne dipendono, sia per motivi alimentari che lavorativi.

L'utilizzo errato di sostanze tossiche e pericolose, può infatti causare gravi conseguenze sia agli operatori esposti al contatto diretto, sia ai consumatori che includono nella loro dieta un prodotto contaminato (Girolami 1995).

A fronte di tali problematiche e sotto la spinta di una crescente sensibilità ambientale, in molti paesi fra cui Europa e Stati Uniti, sono state emanate rigide normative per la regolamentazione delle pratiche agricole che, se un tempo potevano essere giustificate da una scarsa conoscenza dei prodotti impiegati e dei loro effetti a medio e lungo termine, sono oggi considerate inadeguate e non sostenibili.

In passato, infatti, hanno trovato applicazione come fitofarmaci molti prodotti a base di arsenico.

Arseniato di piombo ($PbAsO_4$), arseniato di calcio ($CaAsO_4$), arseniato di magnesio ($MgAsO_4$), e arsenito di zinco ($ZnAsO_3$), sono stati a lungo utilizzati su colture a pieno campo e su colture floristiche protette ad alto reddito (Girolami 1995).

In realtà, questi prodotti, almeno in un primo momento, non erano destinati ad un uso specifico ma erano piuttosto impiegati come fitosanitari generici contro roditori, insetti, "malerbe", ecc...

Ad esempio, l'arsenico inorganico era spesso impiegato per il controllo di vari insetti come la dorifora della patata e la carpocasca del melo.

Un caso particolare è rappresentato dai fitofarmaci a base di arsenito di sodio (Na_3AsO_3), conosciuti con il nome commerciale Pyral Rep, che furono ampiamente utilizzati nel trattamento del "mal d'esca" della vite. Attualmente non sono disponibili prodotti sostitutivi, e l'unico rimedio efficace è la rimozione delle piante ammalate (Girolami 1995).

La prima svolta nella regolamentazione dell'impiego dei prodotti a base di arsenico, risale al 1944 quando in Germania viene dimostrata, nei viticoltori, una maggiore insorgenza di tumori al fegato, e venne vietato l'uso dei fitofarmaci a base di arsenico.

In Italia invece, questi prodotti, furono ritirati dal mercato solo nel 1977 mediante revoca delle precedenti autorizzazioni (Girolami 1995).

Tuttavia, se per molte nazioni l'utilizzo di questi fitofarmaci, oltre che proibito è divenuto obsoleto, in alcuni paesi in via di sviluppo, gli stessi prodotti, hanno risolto molti dei problemi emersi durante lo sviluppo agricolo e continuano tutt'ora ad essere impiegati.

Un'ulteriore fonte di arsenico coinvolta nella contaminazione delle coltivazioni è rappresentata dall'impiego di acque irrigue contenenti elevate concentrazioni di questo elemento.

Le cosiddette "acque arsenicali" oltre a veicolare l'arsenico all'interno della catena alimentare attraverso la contaminazione delle colture, possono causare importanti fenomeni di fitotossicità e conseguenti perdite in termini di rese colturali.

Inoltre, a lungo termine, l'impiego di acque irrigue contaminate può portare ad un accumulo di arsenico nel terreno (Heikens A. 2006)

3.2 CICLO BIO-GEOCHIMICO

L'arsenico è un elemento traccia ubiquitario nell'ambiente, si ritrova quindi nel suolo, acqua e aria (Sturchio et al. 2009).

La sua biodisponibilità è strettamente legata alla particolare forma chimica in cui esso viene a trovarsi in relazione al tipo di organismo e di comparto ambientale considerato.

In tale contesto, al fine di una corretta valutazione dell'impatto ambientale di un elemento, si inserisce l'importanza della sua speciazione chimica in matrici ambientali diverse (acqua, aria, biota, sedimento) la quale è controllata, sia in termini qualitativi che quantitativi, dal relativo ciclo bio-geochimico (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004).

Il ciclo bio-geochimico di un elemento riassume di fatto il bilancio fra gli apporti e le perdite, ovvero le entrate e le uscite di un sistema di riferimento all'interno di un ecosistema. Il sistema considerato nella presente trattazione è rappresentato dal suolo.

- Entrate

Gli apporti si dividono in naturali ed antropici.

Gli apporti naturali comprendono principalmente la presenza di arsenico nei minerali e nei composti amorfi, nonché i fenomeni associati di alterazione e redistribuzione nelle varie matrici ambientali.

L'arsenico esiste come costituente principale in più di 200 minerali, dei quali approssimativamente il 60% sono arseniati, il 20% solfati e il restante 20% arseniti, ossidi, silicati ed arsenico elementare (Smedley 2006)

I minerali più comuni sono arsenopirite (FeAsS), realgar (As_4S_4), orpimento (As_2S_3) ed enargite (Cu_3AsS_4) nei quali è associato con lo zolfo (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

Elevate concentrazioni di arsenico si rilevano anche nei solfuri come pirite (FeS_2), calcopirite (Cu FeS_2), galena (PbS) e marcasite (FeS_2), nei quali è presente come impurità, e negli ossidi e idrossidi formati dall'alterazione di solfuri primari (Mion, Boscolo e Stecca 2009). Spesso l'arsenico si rinviene in stretta associazione con altri elementi come Cd, Pb, Ag, Au, Sb, P, W e Mo (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

La volatilità relativamente elevata di alcuni composti dell'arsenico implica che il suo ciclo bio geochimico comprenda un flusso significativo attraverso l'atmosfera, nella quale si trova principalmente come As_2O_3 in forma di pulviscolo (EFSA 2009).

I livelli tipici di As nell'aria per le regioni europee si aggirano tra 0.2 e 1.5 ng m^{-3} in aree rurali, 0.5 e 3 ng m^{-3} in aree urbane e non più di 50 ng m^{-3} in aree industriali (Mandal e Suzuki, 2002).

Le principali fonti naturali di arsenico atmosferico sono l'erosione del suolo, le emissioni vulcaniche (3000 ton/anno) e il rilascio di metilarsine volatili da parte di microorganismi (20000 ton/anno) (INAIL 2010). Il ciclo atmosferico si conclude con la deposizione secca e umida sulla superficie (Balakrishna 2011).

A meno che non siano significativamente contaminate da fonti industriali, le precipitazioni atmosferiche contribuiscono poco all'arricchimento in As dei corpi d'acqua superficiali e sotterranei (Smedley 2006).

La contaminazione antropica consiste invece in apporti il più delle volte discontinui e notevoli in rapporto alle quantità messe in gioco dai processi naturali. Gli apporti arrivano al suolo generalmente dalla superficie e da lì, con modalità e velocità diverse a seconda del metallo e delle condizioni del suolo, si possono spostare negli orizzonti profondi e verso la falda acquifera (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004). Le attività antropiche responsabili del rilascio nell'ambiente di arsenico sono principalmente le attività industriali, minerarie e l'utilizzo, in agricoltura, di fitofarmaci contenenti arsenico.

- Uscite

Le maggiori asportazioni di arsenico dal sistema suolo avvengono attraverso il raccolto di prodotti vegetali (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004).

In tutti i prodotti raccolti sono presenti elementi in traccia in concentrazioni tanto maggiori quanto maggiore è la capacità della specifica pianta di assimilare un determinato elemento (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004).

Inoltre spesso i residui vegetali non vengono ridistribuiti all'interno del sito da cui stati prelevati.

All'interno di un ecosistema si possono inoltre verificare dei trasferimenti verticali dovuti alla mobilizzazione di arsenico verso gli orizzonti di suolo più profondi e verso gli acquiferi.

Possono intervenire anche dei trasferimenti orizzontali causati dal ruscellamento superficiale e dall'erosione che provocando l'asportazione dello strato più superficiale del suolo, possono portare all'allontanamento degli elementi in traccia legati alle particelle minerali o alla sostanza organica.

Microrganismi e radici delle piante possono condizionare la solubilità e l'eventuale trasporto di questi composti (Sheppard 1992).

Altri micro organismi possono volatilizzare l'arsenico inorganico in arsine. Si stima che il flusso di arsine emesse dai suoli rappresenti un contributo variabile da 0.9 a 2.6% dell'arsenico atmosferico totale (EFSA 2009).

Parte dell'arsenico può infine entrare nella catena alimentare, sia attraverso l'acqua contaminata assunta dagli organismi viventi, sia attraverso il suo accumulo nei tessuti vegetali alla base delle reti trofiche (Heikens 2006).

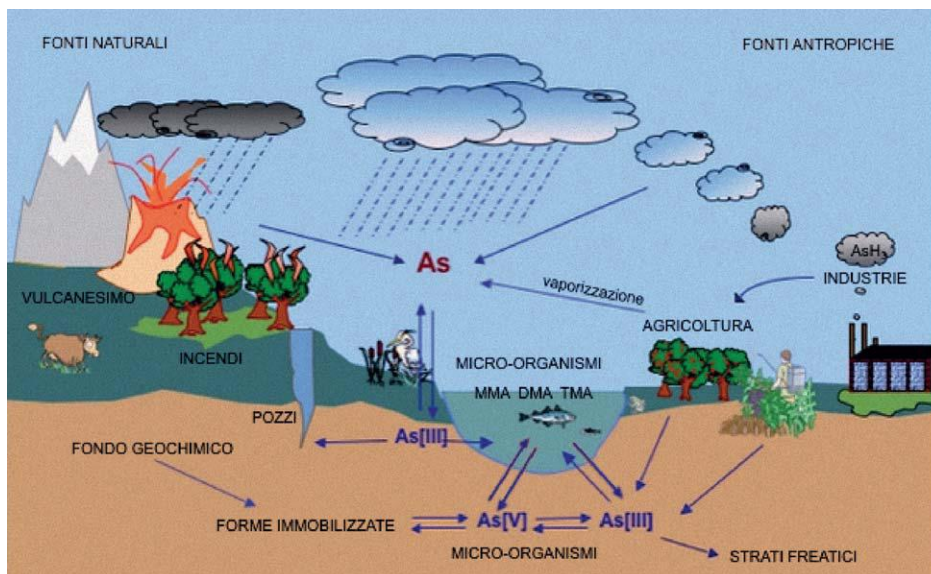


Figura [3.1] "Ciclo bio-geochimico dell'arsenico" (INAIL 2010)

3.3 GEOCHIMICA DELL'ARSENICO

3.3.1 Acqua

Le acque presentano concentrazioni tipicamente inferiori al valore guida di 10 µg/l consigliato dalla WHO, tuttavia esistono numerosi casi documentati di acque contaminate da arsenico (Smedley 2006).

Generalmente le acque superficiali presentano concentrazioni minori delle acque sotterranee in quanto quest'ultime hanno maggiori interazioni con l'acquifero.

Le acque marine generalmente, sono povere in arsenico, la concentrazioni media è di 0,3 µg/L (Sturchio et al. 2009).

L'importanza della presenza di arsenico in soluzione acquosa e della sua speciazione, non è limitata ai corpi idrici propriamente detti, ma va estesa anche alle soluzioni circolanti nei suoli. In questo caso la speciazione sarà il risultato delle condizioni chimico-fisiche della soluzione circolante, a sua volta influenzata dalle caratteristiche del substrato in cui si trova (Smedley 2006).

3.3.1-a Specie inorganiche

L'arsenico (numero atomico 33; massa atomica 74,9216, densità di 5,72 g/cm³) è un metalloide appartenente al V gruppo della tavola periodica degli elementi.

Può presentare vari stati di ossidazione (-3, 0, +3, +5) e rinvenirsi in natura in forme sia organiche che inorganiche.

In acqua l'arsenico si ritrova principalmente in forma inorganica, nelle forme trivalenti e pentavalenti.

In soluzione acquosa si formano i corrispondenti acidi, arsenioso (H₃AsO₃) per As(III) e arsenico (H₃AsO₄) per As(V). La conversione dall'acido arsenioso a quello arsenico può avvenire facilmente perché lo stato di ossidazione +5 è quello termodinamicamente più stabile (Smith et al. 1998).

Le specie di arsenico inorganico trivalente comprendono l'acido arsenioso e i suoi derivati H₃AsO₃, H₂AsO₃⁻, HAsO₃²⁻ e AsO₃³⁻. Presentano una geometria piramidale con il catione As³⁺ al vertice, legato a tre atomi di ossigeno, come illustrato in figura [3.2]. Queste specie si formano attraverso reazioni successive di idrolisi.

Reazione	$-\log_{10}K_a$
$H_3AsO_3 \rightarrow H^+ + H_2AsO_3^-$	$pK_{a1} = 9.22$
$H_2AsO_3^- \rightarrow H^+ + HAsO_3^{2-}$	$pK_{a2} = 12.13$
$HAsO_3^{2-} \rightarrow H^+ + AsO_3^{3-}$	$pK_{a3} = 13.4$

Tabella [3.1] "Reazioni di idrolisi di As³⁺"

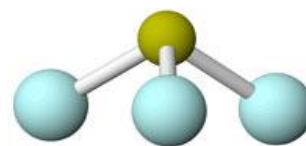


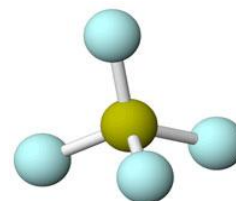
Figura [3.2] "Arsenico trivalente-rappresentazione balls&sticks"

Le specie inorganiche di arsenico pentavalente sono l'acido arsenico e i suoi derivati H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} e AsO_4^{3-} .

L'arsenato ha una struttura tetraedrica con il catione As^{5+} al vertice, legato a quattro atomi di ossigeno, come illustrato in figura [3.3]. Le varie specie si formano da reazioni di idrolisi successive (Smith et al. 1998).

Reazione	$-\log_{10}K_a$
$\text{H}_3\text{AsO}_4 \rightarrow \text{H}^+ + \text{H}_2\text{AsO}_4^-$	$\text{pK}_{a1} = 2.2$
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- \rightarrow \text{H}^+ + \text{HAsO}_4^{2-}$	$\text{pK}_{a2} = 6.97$
$\text{HAsO}_4^{2-} \rightarrow \text{H}^+ + \text{AsO}_4^{3-}$	$\text{pK}_{a3} = 11.53$

Tabella [3.2] "Reazioni di idrolisi di As^{5+} "



Figura[3.3] "Arsenico pentavalente-rappresentazione balls&sticks"

Sia l'acido arsenico che arsenioso hanno un comportamento poliprotico, ovvero si dissociano attraverso la perdita successiva di più protoni. Ogni reazione di deprotonazione avviene con una costante di dissociazione diversa, per questo le specie presenti in soluzioni sono controllate dalle condizioni di Eh – pH (Smith et al. 1998).

Il grafico illustrato in figura [3.4] indica gli intervalli di Eh-pH in cui prevalgono le varie specie di arsenico in equilibrio nel sistema As, H, O, a pressione e temperatura costante (1atm, 25°C) e riassume la speciazione dell'arsenico trivalente e pentavalente in soluzione acquosa.

Elevati valori di Eh indicano condizioni ossidanti e le specie prevalenti sono quelle dell'arsenico pentavalente. A valori minori le condizioni sono riducenti, e la specie prevalente è As(III).

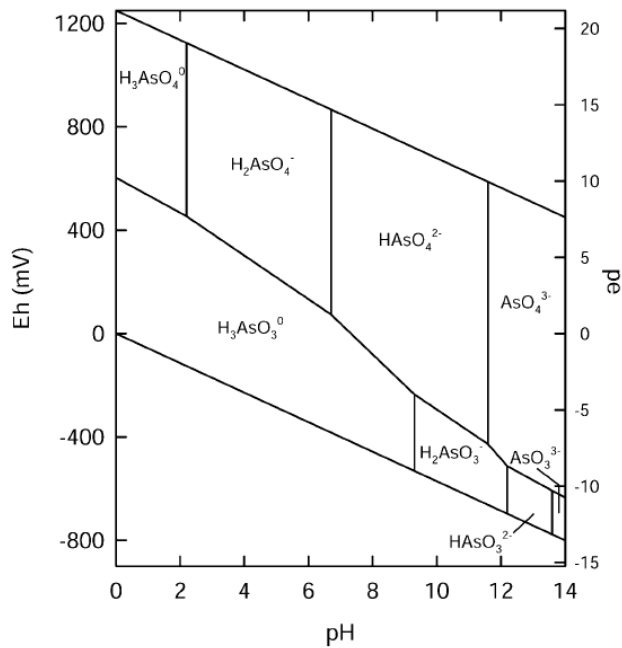


Figura [3.4] “Ripartizione delle specie chimiche inorganiche dell’arsenico nelle acque, in condizioni standard (25°C e pressione di 1atm), in funzione di Eh e pH” (Smedley 2006)

L’arsenico pentavalente condivide con il gruppo fosfato lo stesso comportamento in soluzione acquosa. Questa similarità appare evidente confrontando i due grafici riportati. Tale particolarità è spiegata dal fatto che AsO_4^{3-} e PO_4^{3-} , avendo lo stesso stato di ossidazione e la stessa configurazione degli elettroni più esterni, presentano struttura e proprietà molto simili.

Questa caratteristica è molto importante nei meccanismi di rilascio di arsenico e di fitotossicità, a causa della relativa facilità con cui le due specie si possono scambiare (Violante et al. 2005).

I due grafici illustrati in figura [3.5] rappresentano la speciazione del fosfato e dell’arsenato in funzione del pH.

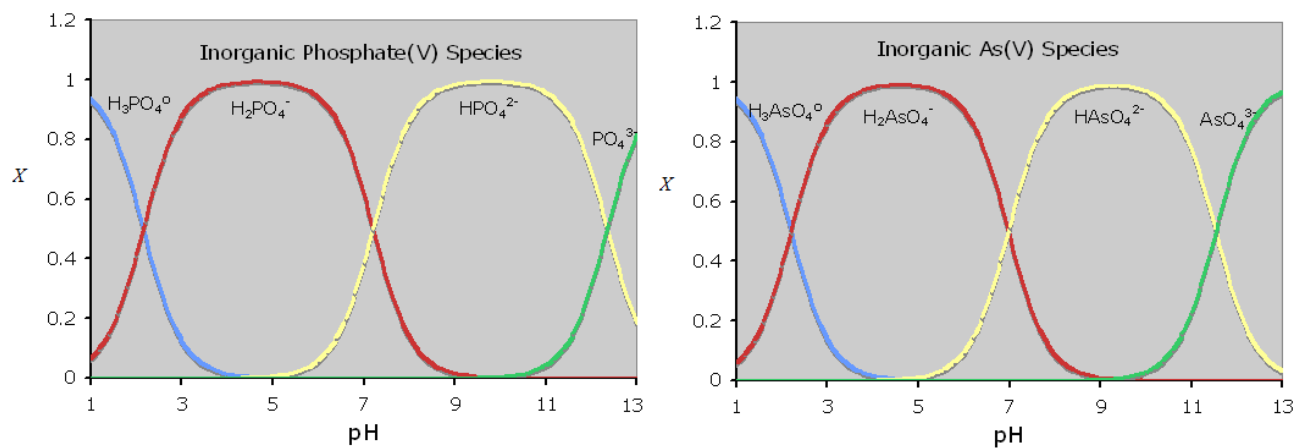


Figura [3.5] “Speciazione in soluzione acquosa di AsO_4^{3-} e PO_4^{3-} , in funzione del pH” (Bangladesh Consortium For Arsenic Management)

3.3.1-b Specie organiche

Le più comuni forme organiche dell'arsenico sono l'acido monometilarsonico (MMA) $\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$ e l'acido dimetilarsinico (DMA) $(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$, entrambi derivati dell'acido arsenico. A queste specie si aggiungono le forme metilate dell'arsina (AsH_3) come la trimetilarsina $(\text{CH}_3)_3\text{As}$ (TMA).

Gli acidi MMA e DMA derivano dalla bio-metilazione di forme inorganiche mediata dall'attività di funghi e batteri, che comporta la riduzione e successiva metilazione dell'acido arsenico (Smith et al. 1998).

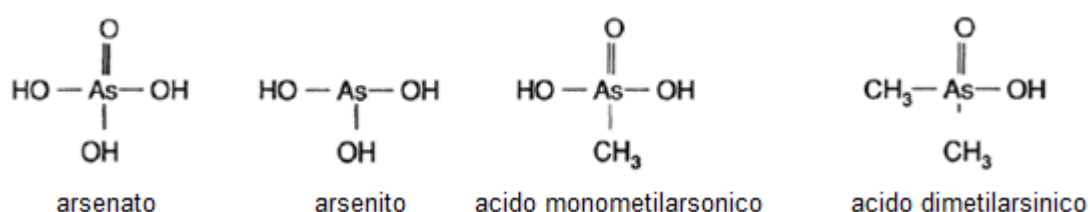


Figura [3.6] "Principali specie inorganiche e organiche dell'arsenico"

Anche nella formazione delle specie organiche derivate dall'arsina AsH_3 (tri idruro di arsenico) è coinvolta l'azione catalitica mediata dai micro organismi.

L'arsina è un gas incolore molto tossico, ha una struttura piramidale, e in quanto molto reattiva esiste solo in condizioni strettamente riducenti per questo, come tale, è scarsamente presente nei suoli e nei corpi idrici (Mahimairaja et al. 2005).

Tuttavia, dall'arsina, si possono formare dei derivati organici per sostituzione alchilica di uno, due o tre idrogeni.

A seconda del numero di idrogeni sostituiti, si avranno, arsine primarie RAsH_2 , secondarie R_2AsH e terziarie R_3As , che possono a loro volta fornire prodotti di addizione, come gli ossidi R_2AsO e i solfuri R_3AsS (Mahimairaja et al. 2005).

Le principali forme metilate dell'arsenico sono riportate nella tabella [3.3]:

metili	As(V)		As(III) arsina	
1	$\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$	acido metilarsonico	AsH_2CH_3	metilarsina
2	$(\text{CH}_3)_2\text{AsO}(\text{OH})$	acido dimetilarsinico	$\text{AsH}(\text{CH}_3)_2$	dimetilarsina
3	$(\text{CH}_3)_3\text{AsO}$	trimetilarsina monossido	$(\text{CH}_3)_3\text{As}$	trimetilarsina

Tabella [3.3] "composti metilati dell'arsenico"

I composti metilati si possono infine deprotonare a seconda del pH e formare le corrispondenti specie anioniche (Smith et al. 1998).

3.3.2 Suolo

Il contenuto in metalli pesanti e metalloidi nel suolo è generalmente il risultato di fenomeni naturali, quali la presenza dovuta al materiale di partenza e i relativi meccanismi di alterazione e di trasporto (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004).

Il suolo è un sistema complesso, in continua evoluzione, composto da minerali, sostanza organica, acqua, aria ed organismi viventi (Cremaschi e Rodolfi 1991).

Il processo di formazione di un suolo, chiamato pedogenesi, inizia quando la roccia di partenza, esposta agli agenti atmosferici, viene ridotta in frammenti che saranno poi trasformati dall'azione degli organismi pionieri (licheni, muschi e alghe), dei batteri e delle piante. A questo materiale si andranno ad aggiungere con il tempo, i resti di organismi vegetali e animali (necromassa) che verranno a loro volta degradati (Cremaschi e Rodolfi 1991).

Durante lo sviluppo, il suolo aumenta di profondità, permettendo lo sviluppo di piante di maggiori dimensioni e la vita di animali terricoli, che a loro volta influenzano le proprietà del suolo stesso.

Le proprietà chimiche fisiche e biologiche di un suolo dipendono quindi dalle condizioni in cui questo si forma, e le caratteristiche degli ecosistemi presenti ne risentono a loro volta.

Queste proprietà non variano solo fra suoli diversi, ma si differenziano anche all'interno di uno stesso suolo, fra i vari orizzonti che lo caratterizzano.

Un orizzonte è uno strato, ben identificabile in un suolo maturo, caratterizzato dall'accumulo o impoverimento di alcuni minerali e sostanza organica, dovuto alla lisciviazione dell'acqua, da e verso altri orizzonti (Cremaschi e Rodolfi 1991).

Le frazioni granulometriche che compongono un suolo possono essere suddivise in 5 classi, di seguito è riportata in tabella [3.4] la loro suddivisione secondo il criterio USDA (United States Department of Agriculture).

Classe	Diametro [mm]
Scheletro	$D > 2$
Sabbia grossa	$0,2 < D < 2$
Sabbia fine	$0,02 < D < 0,2$
Limo	$0,002 < D < 0,02$
Argilla	$D < 0,002$

Tabella [3.4] "classi granulometriche dei suoli. Classificazione USDA"

Nel suolo la presenza di arsenico è determinata dai processi naturali che vi avvengono e dai contributi antropici, e riguarda sia specie organiche che inorganiche, anche se quest'ultime sono preponderanti (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004).

I processi naturali riguardano principalmente la pedogenesi e l'alterazione delle rocce e sono responsabili dei livelli di fondo nei suoli; quest'ultimi riflettono le caratteristiche della roccia madre e dei materiali parentali sui quali sono impostati i suoli e sono tipicamente nell'ordine dei 5 mg/kg anche se, in suoli non contaminati, si possono raggiungere picchi di 40 mg/kg a causa della presenza di minerali particolarmente ricchi in arsenico (Tamaki e Frankenberger 1992).

Nel suolo, la frazione più mobile dell'arsenico si trova principalmente nella soluzione acquosa circolante o adsorbita alle sostanze a comportamento colloidale (Goldberg 2002).

Fra i costituenti del suolo, ossi idrossidi, minerali argillosi e sostanza organica, presentano proprietà colloidali e sono in grado di adsorbire l'arsenico (Wang e Mulligan 2006) anche se quest'ultimo può essere presente in altri materiali come solfuri, carbonati e fosfati, oltre che come specie adsorbita, anche come impurità.

Per questo motivo, le concentrazioni di arsenico più basse sono tipiche di suoli sabbiosi, mentre quelle più elevate riguardano i suoli alluvionali ricchi in argilla e materia organica (Mandal e Suzuki 2002).

3.4 ADSORBIMENTO

L'influenza dell'equilibrio chimico e/o delle cinetiche di reazione, spesso determina in modo significativo l'abbondanza, la distribuzione e il destino delle sostanze nell'ambiente.

La comprensione di questi concetti può essere utile per predire le concentrazioni delle specie inorganiche e organiche nelle soluzioni acquose, sia che queste sostanze siano di origine naturale che antropica (Langmuir 1997).

I materiali adsorbenti sono caratterizzati da particelle di diametro massimo nell'ordine dei μm (Langmuir 1997). Particelle di queste dimensioni, definite colloidali, hanno una percentuale significativa dei loro atomi presenti a livello superficiale, questa caratteristica influenza il loro comportamento in soluzione acquosa, in particolare, causano un importante aumento della solubilità delle particelle presenti in soluzione. Inoltre, le particelle colloidali possono rimanere stabili in sospensione e quindi essere trasportate dai flussi di acqua (Langmuir 1997).

Queste particelle presentano anche uno squilibrio nel bilanciamento delle cariche, ciò le rende potenzialmente adsorbenti nei confronti delle altre specie ioniche presenti in soluzione (Langmuir 1997).

Come effetto di queste proprietà, nelle reazioni di scambio, quando sono coinvolte particelle colloidali, il raggiungimento dell'equilibrio chimico è più veloce che non in presenza di materiali più grossolani come frammenti di rocce, per i quali il raggiungimento dell'equilibrio è impedito dalla limitata diffusione delle specie in soluzione attraverso i pori del substrato adsorbente (Langmuir 1997).

L'adsorbimento di uno ione sulla superficie di un colloide può essere distinto, a seconda delle modalità con cui avviene, in specifico (chemiadsorbimento) e non specifico (Langmuir 1997).

Nel primo caso rientra la formazione di complessi inner sphere, mentre il secondo caso riguarda i complessi outer sphere, gli ioni interstrato e ioni diffusi.

Il chemiadsorbimento avviene mediante la formazione di legami ionici o covalenti, ed è quindi più stabile. L'adsorbimento non specifico, invece, caratterizzato da attrazioni puramente elettrostatiche, è reversibile e permette lo scambio degli ioni adsorbiti (Langmuir 1997).

In realtà i legami inner e outer sphere sono due condizioni ideali. In generale, i legami presentano sia una componente inner, che una componente outer sphere. Più un legame presenta caratteristiche covalenti, più questo tende ad avere una conformazione inner sphere ed essere più forte (Langmuir 1997).

3.4.1 Ossi-idrossidi di ferro

Gli ossi idrossidi di ferro sono ubiquitari nei suoli e sono molto importanti per le loro proprietà adsorbenti (Goldberg 2002).

Essi possono esistere come minerali cristallini, come precipitati a scarso ordine cristallino o amorfi e sono spesso associati ai minerali argillosi o alle sostanze umiche (Wang e Mulligan 2006).

Gli ossi idrossidi di ferro, di alluminio e di manganese, sono minerali a carica variabile caratterizzati da una carica di superficie, positiva o negativa, localizzata in corrispondenza di legami di valenza non soddisfatti ai margini della struttura, o derivati da interruzione dell'organizzazione cristallina.

La carica superficiale è positiva a pH bassi e negativa a pH basici, permettendo quindi l'adsorbimento di anioni e cationi monovalenti e polivalenti (Goldberg 2002).

Gli ossi idrossidi di manganese e alluminio hanno proprietà e comportamento simili a quelli di ferro infatti, elevate concentrazioni di arsenico sono state riscontrate in questi minerali (Manning e Goldberg 1996) tuttavia, studi recenti hanno evidenziato che gli ioni

arseniato As(V) e arsenito As(III) sono adsorbiti con maggiore affinità sugli ossidi di ferro e di manganese piuttosto che su quelli di alluminio (Violante A. et al. 2005)

As(V) e As(III) sono legati agli ossidi di ferro mediante complessi inner sphere, in cui l'arsenico è coordinato direttamente con i cationi strutturali superficiali. Questo tipo di complessi è stato accertato mediante spettri EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) (Waychunas et al. 1993).

Nel caso di As(V), l'arsenato è coordinato a due cationi strutturali Fe^{3+} adiacenti. Un meccanismo simile avviene per l'adsorbimento dei fosfati.

Il complesso risultante è chiamato legame binucleare bidentato; è un legame molto forte e dopo la sua formazione, l'arsenico viene rimosso difficilmente.

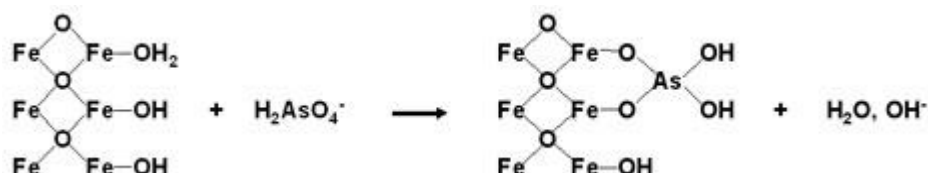


Figura [3.7] "Formazione del legame bidentato" (Bangladesh Consortium For Arsenic Management)

Nel caso di As(III) l'adsorbimento sugli ossidi di ferro avviene attraverso la formazione di complessi bidentati e monodentati, in quest'ultimi un solo atomo di ossigeno forma l'ossianione con l'arsenito coordinato a un Fe^{3+} strutturale in superficie.



Figura [3.8] "Formazione del legame monodentato" (Bangladesh Consortium For Arsenic Management)

L'arsenico trivalente può legarsi anche all'idrossido di alluminio $Al(OH)_3$ portando alla formazione di un complesso outer sphere in cui l'arsenico non è direttamente coordinato ad un catione strutturale, ma il legame avviene mediante un gruppo OH o OH_2 .

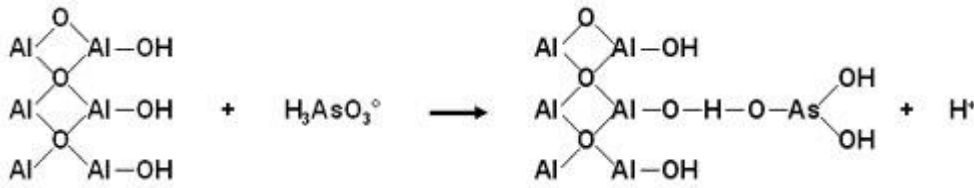


Figura [3.9] “Formazione di legame outer sphere su un idrossido di alluminio” (Bangladesh Consortium For Arsenic Management)

L’adsorbimento di As(III) e As(V) sugli ossidi di ferro è influenzato dal pH a cui avviene. Nel grafico illustrato in figura [3.10] si riportano le curve di adsorbimento per As(III) e As(V) sulla ferridrite.

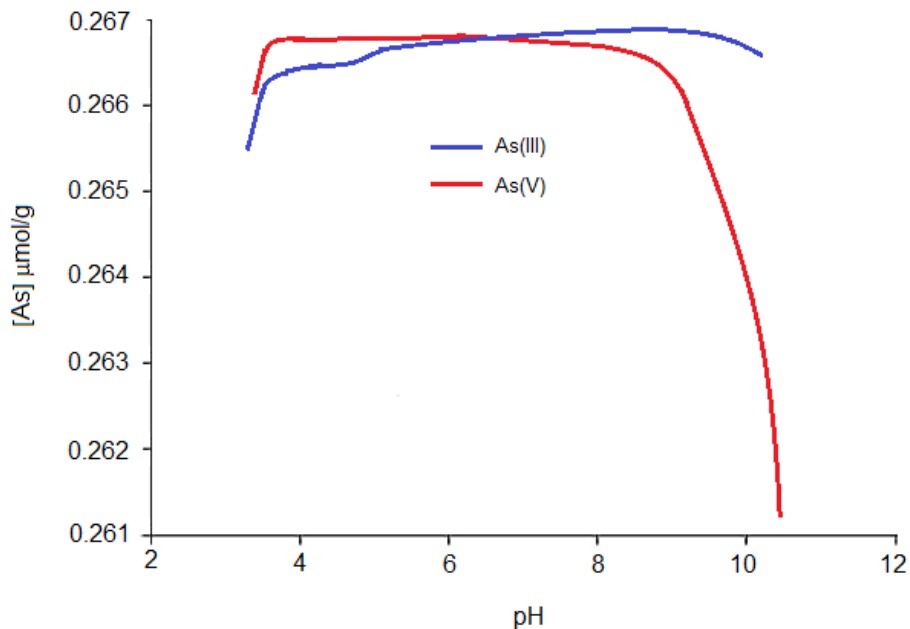


Figura [3.10] “Adsorbimento di As(III) e As(V) su ferridrite” (Goldberg 2002)

L’adsorbimento di As(V) sulla maggior parte degli ossidi di ferro, inclusa la ferridrite è maggiore a bassi valori di pH, mentre l’adsorbimento di As(III) avviene principalmente a pH elevati, fra pH 8 e pH 10. Di contro, il rilascio di arsenico avviene principalmente in condizioni riducenti (Apello 2006).

3.4.2 Fillosilicati

I fillosilicati sono dei minerali appartenenti al gruppo dei silicati, caratterizzati da una struttura stratificata che conferisce loro un aspetto lamellare. Sono generalmente teneri e leggeri, spesso flessibili ed elastici. I fillosilicati sono molto reattivi in quanto, grazie alla loro struttura, presentano una superficie elevata, caratterizzata da gruppi -OH, di spigolo e di vertice, esposti (Velde e Meunier 2008).

Queste caratteristiche nascono dal predominio nella struttura di strati di tetraedri indefinitamente estesi, nei quali il silicio è legato a quattro atomi di ossigeno o gruppi ossidrilici. Nello strato, 3 dei 4 vertici del tetraedro sono in compartecipazione con i tetraedri vicini, a formare anelli a sei atomi di silicio (Velde e Meunier 2008).

I tetraedri si possono legare a strati di ottaedri nei quali gli interstizi possono essere occupati da cationi bivalenti o trivalenti di Fe, Mg, Al. Gli ottaedri si possono quindi dividere in due famiglie a seconda del tipo di catione che presentano. Nel primo caso, ogni ossigeno dell'ottaedro è circondato da tre cationi bivalenti, come nella brucite $Mg(OH)_2$. Nel secondo caso invece, ogni ossigeno è legato a due cationi trivalenti, come nella gibbsite, $Al(OH)_3$. A seconda della carica dei cationi si parlerà quindi di strato triottaedrico o brucitico e diottaedrico o gibbsitico (Velde e Meunier 2008).

Fogli tetraedrici ed ottaedrici si legano in strati sovrapposti e la natura dei legami chimici tra strati condiziona numerose proprietà fisiche e chimiche dei fillosilicati, tra cui la distanza tra piani omologhi di strati successivi (distanza basale), la superficie specifica, e la capacità di dilatazione/contrazione (Cremaschi e Rodolfi 1991).

A seconda dell'ordine con cui si dispongono, si potranno formare fillosilicati di tipo (Cremaschi e Rodolfi 1991).

- 1:1 (TO) in cui un foglio tetraedrico e un foglio ottaedrico sono uniti dalla sostituzione di ioni ossidrilici del foglio ottaedrico con ioni ossigeno apicali del foglio tetraedrico.
- 2:1 (TOT) in cui gli strati sono caratterizzati dall'interposizione di un foglio ottaedrico tra due fogli tetraedrici.
- 2:1:1 (TOT-O-TOT) in cui un ulteriore foglio ottaedrico risulta inserito tra gli strati tipo 2:1.
- Minerali espandibili: i gruppi 2:1 comprendono minerali come smectiti e vermiculiti, definiti espandibili, in quanto possono espandere il loro interstrato, nel caso delle smectiti fino a 17Å e oltre.
- Sono inoltre spesso frequenti sovrapposizioni di strati di tipo differente, che originano i minerali interstratificati o a strati misti, caratterizzati dall'alternanza di strati differenti, combinati in una successione ordinata o disordinata. Questo avviene perché i legami nei pacchetti sono forti (legami ionici e parzialmente covalenti), mentre quelli responsabili dell'unione di pacchetti diversi, sono relativamente deboli (forze di Van der Waals, dipolo-dipolo, ponti a idrogeno). I minerali argillosi interstratificati più comuni sono le illiti-smectiti.

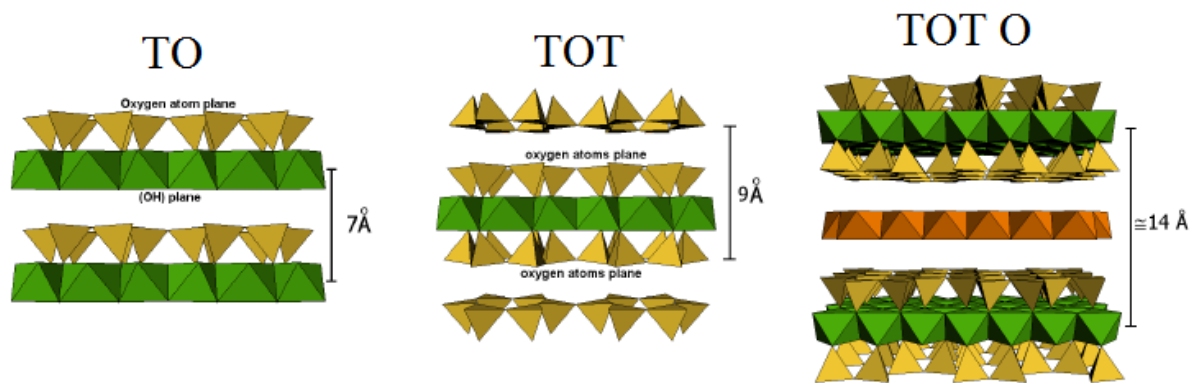


Figura [3.11] “Rappresentazione schematica dei principali tipi di fillosilicati”

Al gruppo dei fillosilicati appartengono i minerali argillosi.

Da un punto di vista strettamente granulometrico, le argille, rappresentano la frazione fine, ovvero a granulometria inferiore ai 2 μm . Posseggono proprietà colloidali e sono composte prevalentemente da allumino-silicati idrati appartenenti ai fillosilicati (Cremaschi e Rodolfi 1991).

Nei minerali argillosi, si possono verificare delle sostituzioni isomorfe con i cationi presenti in soluzione come Al, Fe, Mg, Li. La sostituzione di cationi nel reticolo avviene senza alterazione della struttura dell'edificio cristallino (Cremaschi e Rodolfi 1991).

Siccome i cationi vicarianti non sono necessariamente della stessa carica, lo scompenso di carica che si viene a formare, viene bilanciato mediante l'adsorbimento di cationi sulle superfici degli strati, che possono essere a loro volta scambiati con altri cationi presenti nella soluzione circolante nel suolo.

Gli scompensi di carica, sia positivi che negativi, sui piani basali dei cristalli definiscono la carica fissa, mentre quelli sui bordi esterni degli strati caratterizzano la carica variabile (Velde e Meunier 2008).

L'affinità delle argille allo scambio di cationi è definita capacità di scambio cationico (CSC o CEC in inglese, Cation Exchange Capacity) ed è generalmente espressa in milliequivalenti per 100 grammi di sostanza secca. Le argille con CSC maggiore sono le smectiti con CSC di circa 100 meq/100g (Cremaschi e Rodolfi 1991).

Le interazioni fra i cationi e la superficie dei minerali argillosi riguardano forze di attrazione elettrostatica per i siti a carica fissa, e forze prevalentemente covalenti per i siti a carica variabile. Per i siti a carica fissa queste interazioni non sono specifiche, tuttavia, siccome i cationi presenti in soluzione sono idratati, il processo è regolato dalle dimensioni e densità di carica del catione idratato.

As(III) e As(V) possono essere inoltre trattenuti ai bordi dei foglietti grazie all'adsorbimento specifico sui siti di legame di Al^{3+} e Fe^{3+} attraverso la formazione di complessi inner o outer sphere.

In molti suoli, la ritenzione dell'arsenico attraverso questo tipo di legami è minore in confronto all'adsorbimento mediato dagli ossidi di ferro a causa della maggiore affinità dell'arsenico per quest'ultimi (Goldberg 2002). Tuttavia, siccome le affinità di legame variano da suolo a suolo in base alla composizione mineralogica, tali interazioni non possono essere trascurate. Inoltre, va considerato che nel terreno, i minerali argillosi sono decisamente più abbondanti degli ossidi di ferro, per cui, anche se quantitativamente sfavorito, l'adsorbimento dell'arsenico sui minerali argillosi può risultare complessivamente più rilevante.

Da alcuni studi (Frost e Griffin 1977) sull'adsorbimento di As(V) e As(III) su montmorillonite e caolinite, è stato dimostrato che nel processo vi è un adsorbimento preferenziale di H_2AsO_4^- .

E' stato inoltre osservato che l'adsorbimento dell'arsenico avviene sulle superfici esterne e sui bordi dei foglietti, mentre non avviene nelle regioni interstrato (Manning e Goldberg 1996)

3.4.3 Sostanza organica

La sostanza organica naturale, è una mistura eterogenea di acidi organici polifunzionali, derivati dalla decomposizione chimica e microbica di biomasse vegetali e animali presenti nel suolo, che in seguito ad un processo di risintesi, andranno a formare le macromolecole della sostanza umica.

Il materiale umico non è ancora stato classificato a livello molecolare a causa della complessità ed eterogeneità della sua matrice tuttavia, è possibile distinguere tre frazioni separabili sulla base della loro solubilità a diversi pH: umina, acidi umici e acidi fulvici (Wang e Mulligan 2006).

La sostanza organica gioca un ruolo importante nel controllo della mobilità di contaminanti organici e inorganici, compreso l'arsenico, in quanto presenta un'elevata reattività e può influenzare, attraverso l'adsorbimento competitivo, complessazione e reazioni redox, la speciazione e quindi la mobilità e biodisponibilità dell'elemento (Tseng et al. 1968).

I gruppi funzionali che caratterizzano la reattività delle sostanze umiche, dissociano a diversi pH, tuttavia la maggior parte presentano una carica negativa a pH neutro e positiva a pH maggiori.

Gli effetti della sostanza organica sulla speciazione dell'arsenico dipendono quindi da pH, potenziale redox, concentrazione e speciazione dell'arsenico, e la presenza di ioni competitivi.

Quando le sostanze umiche sono cariche negativamente presentano una struttura più aperta, che permette la formazione di legami con i cationi presenti in soluzione, e l'adsorbimento sulle superfici di argille e ossi-idrossidi (Stevenson 1982)

La competizione fra gli acidi organici e le specie di arsenico, per gli stessi siti di legame può diminuire la ritenzione di arsenico, specialmente in condizioni acide.

Questo fenomeno avviene attraverso lo scambio di gruppi ossidrilici fra la sostanza organica e gli ossi-idrossidi (Parfitt et al. 1977).

I gruppi carbossilici e idrossilici degli acidi umici e fulvici, inoltre, possono formare complessi stabili con molti cationi metallici, questo meccanismo è stato proposto anche per l'assorbimento di As(III) e As(V) (Waychunas et al. 1993).

L'arsenico trivalente è un potente elettrofilo e tende ad adsorbirsi su gruppi nucleofili come i gruppi amminici $-NH_2$ e sulfidrilici $-SR$. (Thanabalasingam e Pickering 1986).

Inoltre, la sostanza organica può influenzare la speciazione dell'arsenico attraverso reazioni redox e di complessamento (Welch & Lico 1997). In presenza di ossi-idrossidi metallici, la sostanza organica può ridurre As(V) ad As(III) e formare complessi solvatati (Redman et al. 2002).

La sostanza organica può formare complessi inner-sphere, sia solubili che insolubili, con cationi metallici. La formazione di complessi solubili, facilita la mobilità dell'arsenico, causandone un aumento di concentrazione nell'acqua (Breault et al 2002).

3.4.4 Altre fasi coinvolte nell'adsorbimento di arsenico

Oltre a ossi idrossidi, fillosilicati e sostanza organica, altre fasi presenti nel terreno possono intervenire nelle dinamiche di adsorbimento dell'arsenico (Bangladesh Consortium For Arsenic Management).

3.4.4-a Solfuri

Le specie di arsenico in soluzione, specialmente As(III), possono essere adsorbite sulle superfici dei solfuri di ferro. L'adsorbimento è il risultato della formazione di complessi inner-sphere fra As(III) e gli atomi di zolfo superficiali (Bangladesh Consortium For Arsenic Management).

L'arsenico può essere inoltre incluso durante la precipitazione di questi minerali, probabilmente come As(III).

La concentrazione di arsenico in minerali solfurei come pirite, calcopirite, galena e marcasite è molto variabile, arrivando talvolta a superare il 10 % in peso (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

La mobilità dell'arsenico è direttamente legata alle condizioni in cui questi minerali sono stabili e si possono formare. La pirite ad esempio, si forma a basse temperature, in condizioni intensamente riducenti e in zone di decomposizione di materiale organico.

In ambienti ossidanti questi minerali solubilizzano rilasciando l'arsenico, mentre in condizioni riducenti risultano stabili e quindi in grado di trattenere l'arsenico (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

La pirite, soprattutto nella sua forma framboideale, formata da aggregati a forma di sfera con elevata superficie, è in grado di adsorbire quantità importanti di As(III) (Bangladesh Consortium For Arsenic Management).

Tuttavia, a causa delle particolari condizioni richieste, questi minerali sono presenti nei suoli a basse concentrazioni.

3.4.4-b Carbonati di calcio

I carbonati di calcio, in particolare la calcite, permettono la ritenzione di arsenico in suoli calcarei.

L'arsenato As(V) può interagire specificamente con i Ca^{2+} strutturali presenti sulla superficie dei carbonati formando complessi outer-sphere.

Attraverso una serie di estrazioni sequenziali, è stato dimostrato che l'arsenato è adsorbito non specificamente, in quanto legami di tipo inner-sphere non ne avrebbero permesso l'estrazione (Mehmood et al. 2009).

La predominanza dei complessi outer-sphere indica un'elevata mobilità e disponibilità dell'arsenico nei suoli ricchi di carbonati (Yolcubal and Akyol, 2008).

La ritenzione di arsenico sui carbonati di calcio è debole in confronto all'adsorbimento sugli ossidi di ferro; è quindi ipotizzabile che questo meccanismo non occupi un ruolo predominante nella mobilità dell'arsenico nei suoli non carbonatici.

3.5 RILASCIO

A causa della complessità della matrice suolo, anche la mobilizzazione dell'arsenico nell'ambiente presenta dei meccanismi complessi, alcuni dei quali possono aver luogo contemporaneamente. Tuttavia si possono distinguere tre meccanismi coinvolti nel rilascio di arsenico.

3.5.1 Dissoluzione riduttiva

La dissoluzione riduttiva riguarda la mobilizzazione dell'arsenico adsorbito agli ossi idrossidi di ferro. Le condizioni riducenti, richieste affinché il processo avvenga si creano tipicamente quando i suoli sono scarsamente drenanti, ovvero quando prevalgono condizioni anossiche (Smedley 2006).

Successivamente questi composti, possono venire ossidati e riprecipitare, formando, nel caso del ferro, screziature di colore bruno rossastro in corrispondenza delle zone di arricchimento, e grigio in quelle di impoverimento o presenza di ferro in forma ridotta (Heikens 2006).

In condizioni riducenti, avviene la riduzione degli ioni Fe^{3+} strutturali a Fe^{2+} , $FeOOH$ solubilizza e rilascia As(III) agendo da sorgente (source). In condizioni ossidanti invece $FeOOH$ è pressoché insolubile e si comporta da “pozzo” (sink) su cui l'arsenico si può adsorbire (Heikens 2006).

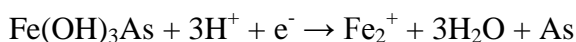
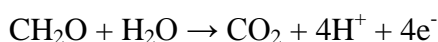
La dissoluzione degli ossidi di ferro porta alla mobilizzazione di arsenico nell'acqua, in quanto As(V) viene ridotto a As(III) che presenta una scarsa tendenza all'adsorbimento.

Questo processo è strettamente connesso alla presenza di sostanza organica e all'attività microbica

La sostanza organica favorisce l'instaurarsi di una serie di reazioni redox che portano a:

- diminuzione dell'ossigeno disciolto
- formazione di CO_2
- riduzione di nitrati, Mn(IV), Fe(III) e SO_4^{2-}

La sostanza organica (nell'esempio sottostante, formaldeide) agisce da riducente nei confronti degli idrossidi di ferro, che solubilizzando rilasciano l'arsenico.



Alcuni studi (Islam et al.2004), simulando l'azione della sostanza organica con acetato, hanno evidenziato che il rilascio di arsenico diminuisce se il campione viene sterilizzato. Questo dimostra un'attività catalitica da parte dei batteri nei confronti della riduzione del Fe(III).

Alcune specie di batteri anaerobi appartenenti alla famiglia Geobacter, possono ridurre gli ossidi di ferro oppure ridurre direttamente As(V) presente nei sedimenti.

Un risultato del tutto simile è stato evidenziato in un altro studio (Pederson et al. 2006), in cui al posto dell'acetato ha usato acido ascorbico. Tuttavia, il rilascio non avviene stechiometricamente rispetto alla riduzione dell'idrossido di ferro, a causa del riassorbimento dell'arsenico sulla superficie rimanente.

3.5.2 Dissoluzione ossidativa

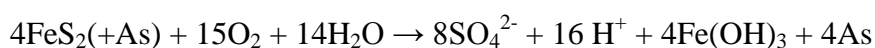
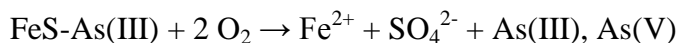
La dissoluzione ossidativa avviene nei suoli non saturi nei quali i minerali sono esposti all'aria

(Apello 2006).

La formazione di zone non sature nell'acquifero, può avvenire in seguito all'oscillazione stagionale della tavola d'acqua o, in situazioni puntuali, come nel caso di un pozzo in estrazione.

Nei suoli, il processo di dissoluzione ossidativa è prettamente abiotico e comporta l'ossidazione di S^{2-} o S^- , presenti nella struttura dei minerali solfurei, a SO_4^{2-} (Apello 2006).

Molti minerali solfurei primari come solfuri di ferro (pirite e arsenopirite), solfuri di rame (enargite e tennantite) e solfuri di arsenico (orpimento e realgar) si possono ossidare rapidamente a contatto con l'atmosfera, rilasciando arsenico e altri elementi tossici presenti in traccia (Apello 2006).



Tuttavia in condizioni acide e ossidanti, l'arsenico può venire ri-adsorbito dagli ossidi di ferro.

Per questo motivo, la dissoluzione ossidativa dei solfuri, è ritenuta un processo marginale nel rilascio di arsenico; per essere efficace, dovrebbe coinvolgere la successiva riduzione degli idrossidi di ferro risultanti dal processo e gli unici sistemi caratterizzati da queste condizioni sono quelli in cui avviene una fluttuazione periodica della tavola d'acqua, in grado di originare una successione di ambienti aerobici/anaerobici.

3.5.3 Scambio ionico

Lo scambio ionico comporta lo scambio di un anione adsorbito specificamente sulla superficie di un minerale. Le reazioni di scambio sono controllate dal pH, competitività dei leganti e dalle proprietà della superficie adsorbente (Langmuir 1997).

Alcune specie come i fosfati (PO_4^{3-}) sono competitive con l'arsenico per l'assorbimento sui siti di legame degli ossidi di ferro, questo porta a un aumento dell'arsenico disciolto qualora la concentrazione delle specie competitive risulti significativa (Smedley 2006).

Possibili leganti sono gli anioni inorganici in grado di comportarsi da base di Lewis fra cui i fosfati e i solfati, oppure anioni organici come il citrato e l'ossalato.

Tuttavia, il legame fra arsenico e gli ossidi di ferro è molto forte e l'unica specie in grado di competere in modo significativo con l'arsenico per gli stessi siti di adsorbimento sono i fosfati, in quanto presentano proprietà (dimensioni, simmetria, pKa) molto simili agli arsenati. Tale similitudine non si manifesta con As(III) (Heikens 2006).

Il ruolo dei fosfati assume quindi importanza solo in condizioni ossidanti in cui predomina As(V).

L'applicazione di ingenti quantità di fertilizzanti fosfatici (pratica estremamente diffusa in agricoltura intensiva) può avere un ruolo importante nel rilascio di ioni arseniato e arsenito nella soluzione circolante, influenzando, quindi, anche sulla biodisponibilità di questo elemento per le piante (Peryea 1991).

3.6 AREE CONTAMINATE DA ARSENICO

Le contaminazioni da arsenico, come già illustrato, possono riguardare tutte le matrici ambientali, tuttavia i casi più importanti riguardano principalmente la contaminazione dei corpi idrici (Heikens 2006).

Le acque presentano concentrazioni tipicamente inferiori al valore guida di 10 $\mu\text{g/l}$ consigliato dalla WHO, tuttavia esistono numerosi casi documentati di acque contaminate da arsenico.

Generalmente le acque superficiali presentano concentrazioni minori delle acque sotterranee in quanto solo quest'ultime possono interagire con i minerali presenti nell'acquifero in condizioni potenzialmente favorevoli alla mobilizzazione di arsenico (Smedley 2006).

Pur non trattandosi di dati riguardanti i tenori di arsenico nei suoli, queste informazioni sono comunque utili per ottenere un'inquadratura generale sulla distribuzione delle concentrazioni anomale di questo elemento, in quanto l'andamento nelle due matrici è strettamente collegato (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

Infatti, i casi di contaminazione da arsenico sottendono a situazioni geochimiche estremamente particolari, che sono principalmente di tre tipi:

3.6.1 Zone di mineralizzazione

Le aree di mineralizzazione di solfuri, tra cui l'Arsenopirite (AsFeS), sfalerite (ZnS), pirite (FeS_2), galena (PbS), antimonite (Sb_2S_3) e cinabro (HgS), sono spesso associate con problemi ambientali dovuti alla presenza di arsenico in quanto l'ossidazione dei solfuri, causata dalle reazioni di weathering, porta al rilascio dell'arsenico contenuto nei minerali di partenza (Smedley 2006).

La cinetica di queste reazioni può essere favorita, dalle attività estrattive e minerarie (Smedley 2006).

Quando i depositi minerari sono sottoposti a sfruttamento, il rilascio di elementi potenzialmente inquinanti è spesso favorito a causa della frammentazione dei materiali e del conseguente aumento della superficie specifica esposta ai processi di alterazione. La contaminazione si verifica nei corpi idrici che entrano in contatto con i residui del materiale estratto che, liberati dalla matrice rocciosa ed esposti all'atmosfera subiscono una rapida ossidazione (Smedley 2006).

La mobilizzazione dell'arsenico durante le operazioni di estrazione e le successive lavorazioni, causa la contaminazione di suoli e corpi idrici sia superficiali che sotterranei. Anche se in minor misura, può verificarsi un inquinamento dell'atmosfera, causato dai composti più volatili dell'arsenico, come l'arsina (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

Contaminazioni di questo tipo non sono quindi puntiformi. Attraverso le acque, sia superficiali che sotterranee, l'arsenico mobilizzato può disperdersi coprendo vaste aree.

In Italia, un contesto simile è rappresentato dalla Sardegna dove, nelle zone di Furtei (a nord di Cagliari) e di Baccu Locci, entrambe interessate da attività estrattive, si segnalano elevate concentrazioni di arsenico, dovute principalmente alla presenza di mineralizzazioni a solfuri. (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

La presenza di arsenico nei materiali lavorati, combinata alla cattiva gestione delle attività, ha causato nel tempo, una grave contaminazione da arsenico delle acque superficiali, profonde e del suolo, con valori superiori a 8000 mg/L nelle acque superficiali (Frau et al. 2005).

Anche lungo l'arco alpino sono stati documentati casi di contaminazioni da arsenico dovute alla presenza di mineralizzazioni a solfuri (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

3.6.2 Vulcanesimo

Molte formazioni contenenti arsenico sono caratterizzate da fenomeni di mineralizzazione idrotermale, in cui la temperatura del bacino magmatico diminuisce causando la condensazione del vapore acqueo. Gli elementi disciolti in soluzione precipitano formando filoni e originando associazioni mineralogiche tipiche (Smedley 2006).

Gli ambienti interessati da attività geotermica oltre ad essere possibili precursori di mineralizzazioni in cui l'arsenico può venire rilasciato, possono essere caratterizzati da fluidi geotermali con concentrazioni elevate di arsenico (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

In Italia, situazioni di questo tipo sono presenti in diverse regioni, fra cui Toscana, Lazio e Campania.

In particolare, in Toscana, il comprensorio del monte Amiata rappresenta un'area interessata da elevate concentrazioni di arsenico, caratterizzata da rocce vulcaniche, circolazioni idrotermali ed evidenti manifestazioni geotermiche (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

Inoltre, in alcune zone dove l'arsenico è presente nei filoni mineralizzati, l'attività mineraria ha esaltato la mobilità dell'elemento.

Nel Lazio, in particolare nelle province di Viterbo e Roma, nei suoli e nei corpi idrici si riscontrano valori elevati di arsenico, legati a formazioni vulcaniche, soprattutto nelle zone dell'entroterra (Cubadda et al. 2010).

Una situazione simile a quella Laziale si riscontra anche in Campania, dove i tenori elevati di arsenico nei suoli e nelle acque sono legati all'attività vulcanica delle zone limitrofe ad Ischia e dei Campi Flegrei. Nelle acque idrotermali sono state registrate concentrazioni di arsenico che raggiungono i 780 µg/l (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

3.6.3 Acquiferi in condizioni riducenti

Negli ultimi anni è apparso evidente che alcune delle contaminazioni da arsenico più estese e problematiche non si manifestano necessariamente in aree metallifere o interessate da attività minerarie, ma in zone con acquiferi apparentemente comuni, in cui la presenza di arsenico sottende ad una particolare combinazione di fattori geochemici e idrogeologici (Smedley 2006).

Nelle formazioni rocciose originate in ambienti deposizionali anossici, comprese le formazioni di solfuri associate ad arsenico e altri metalli, l'arsenico può rimanere in soluzione anche per pH prossimi alla neutralità, nella sua forma trivalente; mobilità che si accentua in condizioni redox negative (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

In questi ambienti, la mobilitazione di arsenico coinvolge numerosi minerali, in particolare gli ossidi di ferro dai quali, come già illustrato, l'arsenico può essere rilasciato per dissoluzione riduttiva e scambio ionico.

Il caso di contaminazione più problematico, di questo tipo, a livello globale, è sicuramente quello del Bangladesh con più di 35 milioni di persone che assumono acqua con concentrazioni di arsenico maggiori di 50 µg/l (Smedley 2006).

Gli acquiferi sono composti principalmente di sabbie non consolidate, limi e argille provenienti da depositi alluvionali dei fiumi Gange, Brahmaputra e Meghna.

La presenza di orizzonti poco permeabili e di sostanza organica non degradata determina una scarsa circolazione idraulica e condizioni fortemente riducenti in grado di mobilitare l'arsenico che si trova associato a ossidi di ferro, fillosilicati e solfuri (Smedley 2006).

In Italia, un contesto simile è rappresentato dalle anomalie presenti in Lombardia, Emilia Romagna e Veneto, nelle quali l'ipotesi di un arricchimento in arsenico dovuto a mineralizzazioni di solfuri o a formazioni di origine vulcanica non è praticabile. In queste regioni, che sono parte della Pianura del Po, caratterizzata da suoli alluvionali Quaternari e depositi glacio-fluviali, sono stati riscontrati livelli di arsenico biodisponibile molto elevati. (Cubadda et al. 2010).

Un problema esteso su una macro area come la Pianura del Po, non deve essere sottovalutato. Va infatti ricordato che la Pianura del Po oltre ad essere densamente abitata, è sede di molte attività industriali e agro-industriali.

3.7 EFFETTI SULLA SALUTE

La distribuzione geografica dell'arsenico in Italia è confermata da uno studio (Cubadda et al. 2010) in cui si sottolinea che la distribuzione di arsenico nell'ambiente si riflette nelle cariossidi di frumento, coltura che rappresenta il 35% dei seminativi in Italia (Censimento ISTAT).

Il problema, risulta particolarmente rilevante ai fini degli effetti sulla salute, in quanto è stato osservato che l'arsenico si trova nel frumento come specie inorganica, in particolare nella sua forma trivalente, ovvero la più tossica.

In figura [3.12] è illustrata la distribuzione dell'arsenico in Italia. Si può notare come il Veneto rientri nelle situazioni più delicate.

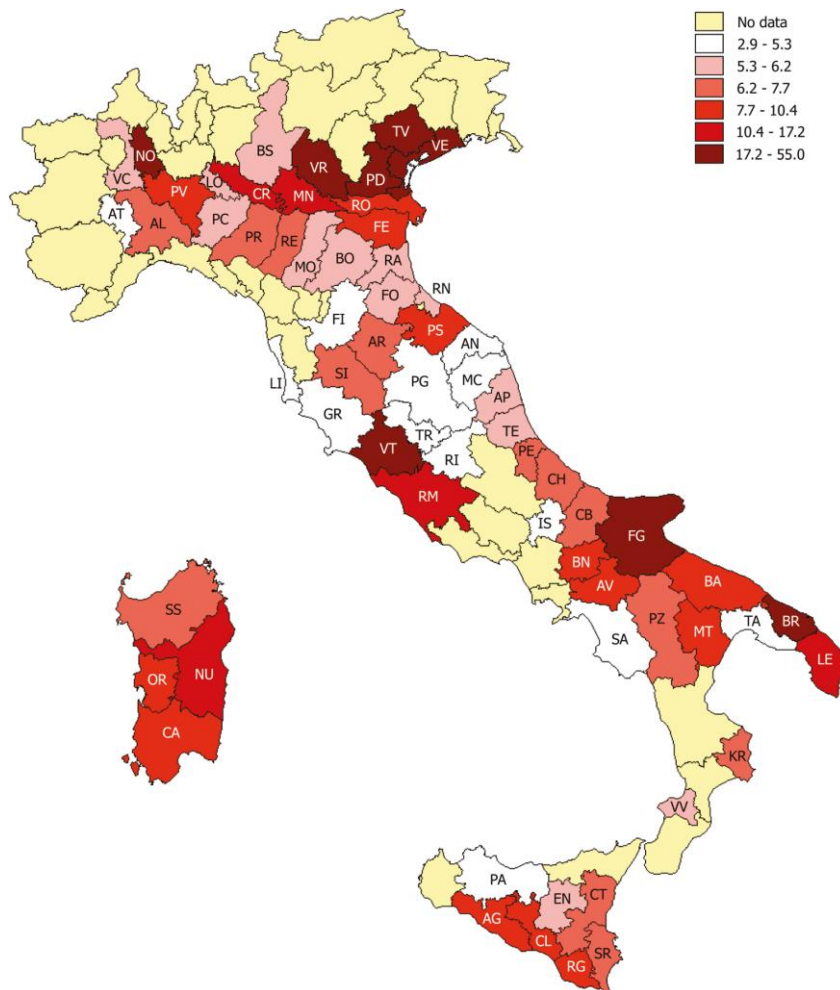


Figura [3.12] “Distribuzione delle concentrazioni biodisponibili di arsenico. Valori espressi in ng/g” (Cubadda et al. 2010)

La correlazione fra la presenza di arsenico nel suolo e nei tessuti vegetali è stata dimostrata anche da uno studio condotto su tredici specie vegetali diverse, provenienti dalla regione del Bijar, una pianura iraniana con concentrazioni di arsenico nel suolo comprese fra 105,4 e 1500,0 mg/kg (Zandsalimi et al. 2011).

Attraverso questi risultati, i due studi dimostrano inequivocabilmente la possibilità per l'arsenico, di entrare nella catena alimentare, non solo attraverso l'acqua, ma anche attraverso prodotti agroalimentari.

Evidenze di questo tipo sono dimostrate, anche se indirettamente, dalla crescente sensibilità sociale nei loro confronti.

Negli Stati Uniti, ad esempio, è stata sollevata la questione della presenza di arsenico negli alimenti, dopo che una ricerca di Consumer Reports, pubblicata dalla FDA (Food and Drug Administration) ha denunciato la presenza di arsenico inorganico in 200 prodotti derivati dal riso.

Merita una particolare attenzione una recente indagine epidemiologica condotta dal Dipartimento di Epidemiologia del Servizio Sanitario Regionale della Regione Lazio (DEP 2012).

In questo studio, sono stati valutati gli effetti sulla salute delle popolazioni residenti nei 91 comuni del Lazio sottoposti negli ultimi 10 anni a un regime di deroga per i livelli di arsenico nelle acque destinate a consumo umano.

I risultati dell'indagine hanno evidenziato eccessi di mortalità, di prevalenza e di incidenza, per diverse patologie correlabili all'esposizione ad arsenico.

In particolare, è stata riscontrata una maggiore incidenza sia di patologie tumorali (tumore del polmone e vescica), sia di patologie croniche non tumorali.

Inoltre, è stato dimostrato un maggiore rischio per le popolazioni residenti nel gruppo di comuni dove l'esposizione stimata è più elevata.

E' rimarchevole che questi effetti sanitari siano evidenti a fronte di superamenti del limite di potabilità non particolarmente elevati.

3.7.1 Tossicità nei confronti dell'uomo

L'arsenico è tossico e nei confronti dell'uomo con una DL50 orale (Dose Letale, riferita alla quantità di una sostanza amministrata in una sola volta, in grado di causare la morte del 50% di una popolazione campione) di 1-2 mg/Kg per l'arsenico inorganico (Ellenhorn 1997).

I suoi composti inorganici sono stati inseriti nel "Gruppo 1" dall'IARC (International Agency for Research on Cancer), categoria nella quale rientrano le sostanze *Cancerogene accertate per l'uomo*; per le quali vi è una sufficiente evidenza di cancerogenicità nell'uomo in studi epidemiologici adeguati.

L'arsenico può essere assunto attraverso acqua e alimenti contaminati; in misura minore per inalazione (Sturchio et al. 2009).

A seconda della modalità di esposizione, è assorbito dal tratto gastrointestinale e si accumula prevalentemente nel fegato, reni, cuore e polmoni, mentre l'assorbimento cutaneo è generalmente molto basso (Sturchio et al. 2009).

Gli effetti a lungo termine sono il cancro alla pelle, tratto urinario, reni, fegato e polmoni; altri effetti non cancerogeni sono legati alla diminuzione della capacità riproduttiva e allo sviluppo dei bambini (Sturchio et al. 2009).

Lo stato di ossidazione dell'arsenico determina il meccanismo di assorbimento cellulare. L'arsenico pentavalente al pH fisiologico 7.4 si comporta analogamente al fosfato e

probabilmente entra nella cellula attraverso trasportatori anionici non specifici e trasportatori fosfato-specifici.

La forma trivalente invece è simile al glicerolo e può entrare nella cellula mediante le acqua-glicerol-porine (Lindberg e Vahter 2006).

L'arsenico inorganico, nelle sue forme As(III) e As(V) negli umani e nella maggior parte dei mammiferi è metabolizzato mediante meccanismi di riduzione e metilazione.

La reazione di riduzione avviene a livello epatico, coinvolgendo tioli (R-SH) come donatori di elettroni e una arsenico-reduttasi, ovvero un enzima che interviene come catalizzatore e negli umani è la glutatione-S-transferasi omega 1 (GSTO1) (Lindberg e Vahter 2006).

Anche la metilazione avviene principalmente nel fegato, attraversato dal sangue proveniente dall'intestino, prima che questo venga distribuito negli altri organi. La reazione necessita di un donatore di un gruppo metile, ed è stato ipotizzato che si tratti della S-adenosil metionina (SAM) (Sturchio et al. 2009).

Il processo di metilazione è influenzato da fattori demografici come età, genere e polimorfismi genetici (Sturchio et al. 2009).

L'arsenico, specialmente nella sua forma trivalente presenta un'elevata affinità per i gruppi sulfidrilici, per questo può reagire con diverse proteine causando un'inibizione della loro attività. (Lindberg e Vahter 2006).

L'arsenico che non forma legami di questo tipo si accumula nelle cellule, e nel tempo porta all'insorgenza di tumori (Minoia et al. 2009).

Tuttavia, il meccanismo di cancerogenesi indotto dall'As inorganico risulta poco chiaro.

I possibili meccanismi ipotizzati comprendono: genotossicità, stress ossidativo, inibizione della riparazione del DNA, induzione della proliferazione cellulare, e metilazione del DNA (Minoia et al. 2009).

I metaboliti principali, che vengono poi escreti con le urine, sono l'acido monometilarsonico (MMA^{V}) e l'acido dimetilarsinico (DMA^{V}); successivamente la metilazione interessa anche l'arsenico trivalente con formazione di acido monometilarsonoso (MMA^{III}) e acido dimetilarsinoso (DMA^{III}) (Sturchio et al. 2009).

La valutazione dell'esposizione all'arsenico viene generalmente condotta mediante analisi HPLC-ICP-MS delle urine (High Performance Liquid Chromatography – Inductively Coupled Plasma – Mass Spectrometry) (Lindberg e Vahter 2006).

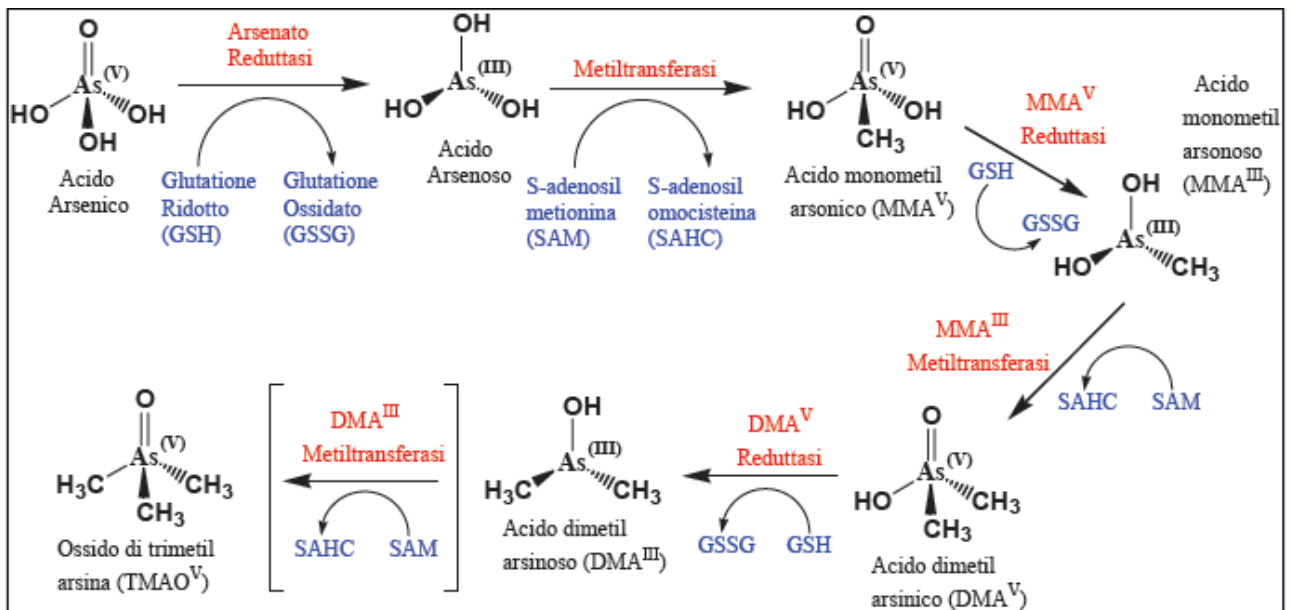


Figura [3.13] " Reazioni chimiche coinvolte durante il metabolismo dell'As inorganico dopo assorbimento nell'organismo" (Sturchio et al. 2009).

3.7.2 Fitotossicità

La tossicità dei metalli nei confronti dei vegetali si manifesta generalmente in forma di clorosi fogliari, talvolta simili a quelle dovute a carenza di ferro, e di crescita stentata dell'apparato radicale ed aereo. Nel lungo termine, i fenomeni di fitotossicità si manifestano con una progressiva riduzione delle produzioni fino al loro annullamento (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004). In particolare, la tossicità dell'arsenico nelle piante è principalmente legata alla presenza di questo elemento nell'acqua, sia essa somministrata tramite irrigazione, sia naturalmente presente nel suolo.

L'assorbimento da parte delle piante è governato non tanto dalla quantità di arsenico ma piuttosto dalla sua disponibilità. In generale, la situazione più pericolosa per le piante è quella di un suolo anaerobico (satturo) in cui le condizioni, tipicamente riducenti, causano la riduzione di As(V) alla forma più mobile As(III) (Heikens 2006).

As(V) viene assorbito con lo stesso meccanismo del fosfato al quale risulta affine.

Alcuni esperimenti dimostrano che, in condizioni non sature, aggiunte di fosfato diminuiscono l'assorbimento di arsenico da parte delle piante (Heikens 2006).

Per As(III) invece, la via principale di assorbimento è rappresentata dalle acquaporine nelle pareti cellulari delle cellule degli apparati radicali.

Va notato che fra le colture più tolleranti e quindi in grado di accumulare le maggiori quantità di arsenico, rientrano i cereali, che rappresentano la dieta di base di molte popolazioni (Cubadda et al. 2010).

4-QUADRO NORMATIVO

La WHO (World Health Organization) nel 1993, alla luce del problema sanitario legato alle contaminazioni da arsenico, ha abbassato da 50 µg/l a 10 µg/l il valore guida per questo elemento nelle acque potabili.

Con la direttiva 98/83/CE del 3 novembre 1998 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano, l'Europa si adegua a queste linee guida (ISS 2010).

La direttiva, entrata in vigore il 25 dicembre 1998, recepita in Italia mediante Dlgs 31/2001, prevedeva che entro cinque anni, quindi nel 2003, gli Stati Membri adottassero tutte le misure necessarie affinché la qualità delle acque destinate al consumo umano fosse resa conforme agli standard previsti (ISS 2010).

In Italia, lo strumento della deroga, introdotto dalla stessa normativa comunitaria come sistema per la gestione di casi eccezionali e particolarmente critici, è invece stato applicato con sistematicità, al fine di temporeggiare in attesa dell'attuazione degli interventi necessari a risolvere le situazioni irregolari.

Allo stato attuale, per le regioni Campania, Lazio, Lombardia, Toscana, Trentino Alto Adige e Umbria, è valida l'ultima deroga parziale, concessa dalla Commissione Europea con la decisione del 28/10/2010. Allo scadere, nel 2013, di questa deroga, l'Italia sarà obbligata ad adeguarsi alla normativa vigente (ISS 2010).

Per quanto riguarda i suoli invece, in Italia il Dlgs 152/2006 "codice dell'ambiente" alla parte quarta, titolo V disciplina la "Bonifica dei siti contaminati".

All'articolo 240 del DLgs 152/2006 sono riportate le seguenti definizioni:

- sito: l'area geograficamente definita e determinata, intesa nelle diverse matrici ambientali.
- concentrazioni soglia di contaminazione (CSC): i livelli di contaminazione delle matrici ambientali che costituiscono valori al di sopra dei quali è necessaria la caratterizzazione del sito e l'analisi di rischio sito specifica.
- concentrazioni soglia di rischio (CSR): i livelli di contaminazione delle matrici ambientali, da determinare caso per caso con l'applicazione della procedura di analisi di rischio sito specifica e sulla base dei risultati del piano di caratterizzazione, il cui superamento richiede la messa in sicurezza e la bonifica.
- sito contaminato: un sito nel quale i valori delle concentrazioni soglia di rischio (CSR) risultano superati.

Al quinto allegato del Dlgs 152/2006, tabella 1 "Concentrazione soglia di contaminazione nel suolo e nel sottosuolo riferiti alla specifica destinazione d'uso dei siti da bonificare"

sono riportate le concentrazioni soglia di contaminazione per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale di 20 mg/kg, mentre per i siti ad uso commerciale ed industriale di 50 mg/kg.

Metallo	D.Lgs. 152/2006	
	A	B
Antimonio	10	30
Arsenico	20	50
Berillio	2	10
Cadmio	2	15
Cromo	150	800
Cromo VI	2	15
Cobalto	20	250
Mercurio	1	5
Nichel	120	500
Piombo	100	1000
Rame	120	600
Selenio	3	15
Stagno	1	350
Tallio	1	10
Vanadio	90	250
Zinco	150	1500

Tabella [4.1] D.Lgs 152/2006 - Valori di concentrazione soglia di contaminazione (CSC) di metalli pesanti nel suolo (mg/Kg s.s.) riferiti a siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale (colonna A) e commerciale e industriale (colonna B).

5-MATERIALI STUDIATI E INQUADRAMENTO

5.1 LA PIANURA VENETA

I campioni analizzati nell'attività di ricerca di questa tesi sono stati forniti dall'Agenzia Regionale per la Prevenzione e protezione Ambientale del Veneto – Servizio Osservatorio Suolo di Treviso.

I campioni, provenienti dalle campagne di campionamento svolte per la costruzione della Carta dei suoli del Veneto, sono stati impiegati da ARPAV per l'elaborazione del testo "Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto" (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004), dal quale sono state acquisite molte delle informazioni preliminari necessarie alla pianificazione del lavoro di ricerca di questa tesi, nonché alcuni dati complementari ai risultati ottenuti.

La scelta di usufruire di campioni già parzialmente caratterizzati risiede nella difficoltà di allestimento e di realizzazione di una campagna di campionamento su un'area molto estesa e complessa, come la Pianura Veneta.

Inoltre, la collaborazione con ARPAV ha consentito uno scambio e un confronto di dati inter-laboratorio, che si è dimostrato utile alla comprensione delle problematiche affrontate.

5.1.1 Origine dell'arsenico in Pianura Veneta

In Veneto l'arsenico è presente in gran parte del territorio (Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto 2011). Si ritiene che la sua disponibilità nell'ambiente sia riconducibile principalmente ai processi di alterazione naturale delle rocce madri, ubicate nelle aree collinari e montane, poste nel settore settentrionale della regione, e nei bacini idrografici di Adige e Brenta (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

Nel bellunese è stata riscontrata la presenza di anomalie di arsenico nei giacimenti di piombo, ferro e zinco di origine idrotermale, i quali in passato erano stati sottoposti a sfruttamento minerario; altre rocce madri contenenti alti valori arsenico sono i plutoni, originati dalla solidificazione del magma e successivamente trasformati da processi metamorfici, i quali affiorano in alcune aree delle prealpi venete (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

In Trentino si segnala la presenza di estesi affioramenti di porfidi, di un'importante massa intrusiva rappresentata dal plutone dell'Adamello e di numerose aree caratterizzate da mineralizzazioni a solfuri, le quali sono attraversate da alcuni corsi d'acqua della regione, e potrebbero rappresentare fonti di apporto naturale dell'elemento (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

Gli elevati valori riscontrati nella pianura del Brenta sono probabilmente ricollegabili ai giacimenti minerali contenenti arsenopirite presenti in alta Valsugana e nella Valle dei Mocheni (provincia di Trento), nei pressi di Levico e Roncegno (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004).

5.1.2 Conformazione geologica della pianura

La pianura veneta è una pianura alluvionale formata dai bacini deposizionali dei fiumi Tagliamento, Piave, Brenta, Adige e Po.

I diversi meccanismi di deposito permettono di distinguere, in base alla matrice dei sedimenti, tre diverse fasce di pianura omogenee, che si sviluppano in direzione subparallela rispetto al limite delle catene montuose, indicate come alta, media e bassa pianura (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

- Alta pianura

A ridosso dei rilievi alpini e prealpini, sono presenti alluvioni ghiaiose di materiali di origine glaciale e fluvioglaciale, di natura prevalentemente carbonatica.

Tale fascia, formata da una serie di conoidi contigue, è un sistema deposizionale a canali e barre, in cui i canali sono le zone più depresse (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

Attraverso l'erosione dei suoli e dei minerali contenenti arsenico localizzati sulle zone montane e prealpine, avviene una prima diffusione dell'elemento nelle fasce pedemontane della regione, caratterizzate dalla presenza di acquiferi indifferenziati ad elevata conducibilità idraulica, che costituiscono il punto di ricarica degli acquiferi confinati posti a valle (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

- Media pianura

Proseguendo verso il mare, la granulometria del materiale sedimentario diminuisce. La frazione ghiaiosa scompare, in favore di un aumento della frazione sabbiosa o argillosa

Gli strati limoso-argillosi determinano il passaggio da una situazione di acquifero indifferenziato a una di acquifero confinato, in una zona detta fascia delle risorgive. Questa è la parte di territorio in cui la falda freatica dell'alta pianura incontra gli strati argillosi superficiali della media pianura e viene a giorno.

Il limite inferiore della fascia coincide con la presenza dei livelli argillosi ed è quindi relativamente stabile nel tempo, mentre quello superiore, essendo rappresentato dall'intersezione della tavola d'acqua con la superficie topografica, varia in base alle oscillazioni della superficie freatica, condizionata dal regime idrogeologico e dall'entità dei prelievi d'acqua sotterranea (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

Le situazioni di inquinamento più critiche sono state evidenziate lungo le piane alluvionali dei corsi d'acqua menzionati (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

Le possibilità di inquinamento antropico dei corpi idrici sotterranei, sono quindi limitate principalmente alla fascia dell'alta pianura, nelle zone di ricarica, mentre nella media e bassa pianura, in condizioni di acquifero confinato, avvengono prevalentemente processi evolutivi naturali.

- Bassa pianura

La bassa pianura, generata da apporti marini e fluviali, è costituita da un'alternanza di dossi sabbiosi e depositi più fini come limi ed argille, con suoli evoluti e decarbonatati.

Le falde acquifere presenti sono caratterizzate da ridotte estensioni e rimangono confinate entro acquiferi scarsamente permeabili, che non mostrano collegamenti diretti né con le strutture ghiaiose delle conoidi alluvionali a monte, né con apporti superficiali di dispersione fluviale (Mion, Boscolo e Stecca 2009).

In queste zone, il sovra sfruttamento degli acquiferi profondi, ha indotto in alcuni punti la risalita di acque salate, inizialmente confinate in profondità all'interno di sedimenti marini, causando la rimobilizzazione di alcuni elementi, tra i quali l'arsenico (D'Aprile, Calace e Pirani 2006).

La carta "Principali tipi litologici nella Pianura Veneta" illustrata in figura [5.1] riassume i tipi litologici prevalenti nell'alta, media e bassa pianura.

Si può osservare come la granulometria dei sedimenti diminuisca progressivamente.

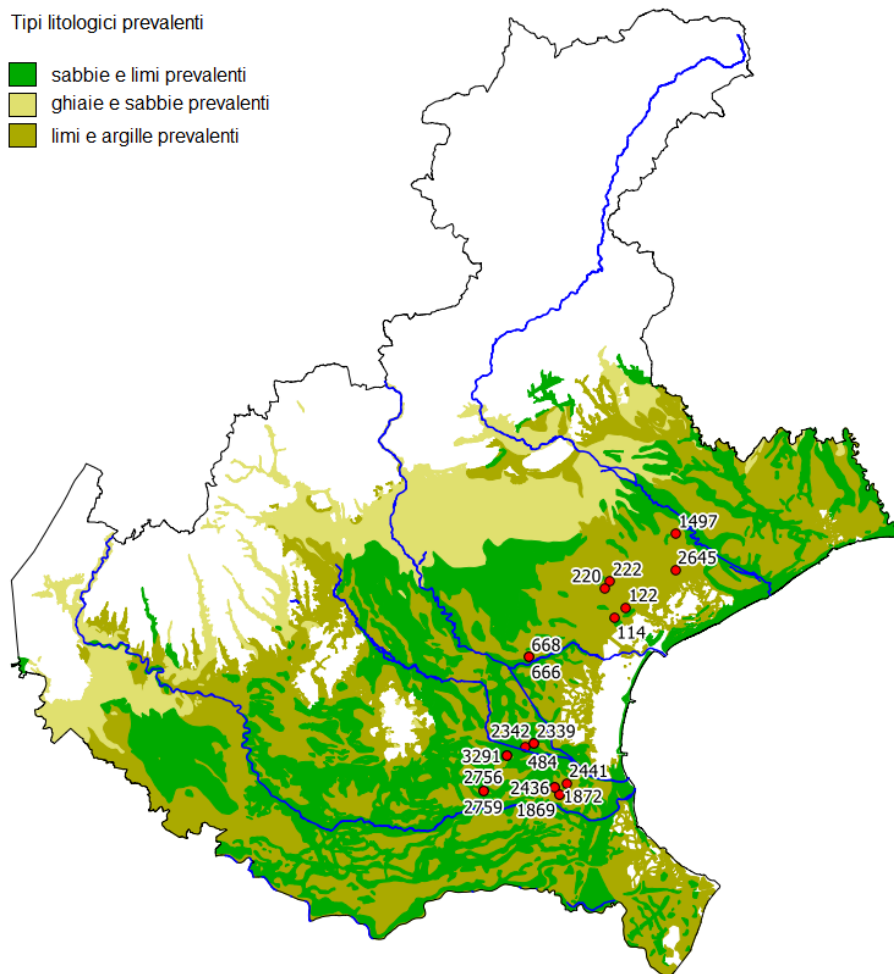


Figura [5.1] “Principali tipi litologici nella Pianura Veneta” Sono riportate anche le ubicazioni dei campioni. (Infrastruttura dei Dati Territoriali del Veneto)

5.1.3 Suddivisione in unità deposizionali

La parte analitica e di elaborazione statistica, affrontata nella determinazione dei valori di fondo dei metalli nel suolo su cui si basa il testo “Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto” (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004) fa riferimento alla norma ISO 19258/2005 (Soil Quality – Guidance on the determination of background values) che rappresenta una guida a livello internazionale per le modalità di campionamento, analisi ed elaborazione dei dati. In riferimento a tale normativa, la scelta dei siti di campionamento è stata effettuata seguendo un “approccio tipologico”, cioè in funzione del materiale di partenza e delle tipologie di suolo.

Il territorio regionale è stato suddiviso in aree omogenee all’interno delle quali sono stati scelti i siti da analizzare. In pianura queste aree, nominate unità deposizionali, sono state individuate in base all’origine dei sedimenti dai quali si è formato il suolo.

La pianura veneta è stata quindi suddivisa in 8 gruppi: pianura alluvionale di Tagliamento, Piave, Brenta, Adige, Po, fiumi prealpini a sedimentazione prevalentemente calcarea, fiumi prealpini a sedimentazione prevalentemente silicatica, e pianura costiera.

Alcuni gruppi sono stati ulteriormente suddivisi, identificando in totale 11 unità deposizionali.

Per ogni sito di campionamento sono stati raccolti due campioni. Il campione superficiale è stato utilizzato per la determinazione del contenuto “naturale-antropico” e rappresenta il primo orizzonte eliminando i primi 5-10 cm, fino ad una profondità massima di 40-50 cm.

Il campione profondo è stato usato per determinare il contenuto “naturale” e proviene dal primo orizzonte pedologico inferiore ai 70 cm. Questa profondità è ritenuta sufficiente per escludere qualsiasi apporto antropico.

L’ubicazione dei campioni è indicata nella carta geografica della Regione Veneto “Unità deposizionali della Pianura Veneta” illustrata in figura [5.2], nella quale sono rappresentate le 11 unità deposizionali, individuate da ARPAV.

Da un confronto con la carta “Arsenico: valori di fondo in superficie” di figura [5.3] si nota che i campioni selezionati ricadono nell’area interessata dalle maggiori concentrazioni di arsenico. In particolare, nella fascia di bassa pianura delle province di Venezia, Padova e del confine fra Venezia e Treviso.

Questa zona è stata scelta, non solo perché caratterizzata da elevate concentrazioni di arsenico, ma anche perché è la parte del territorio con la maggiore disponibilità di dati.

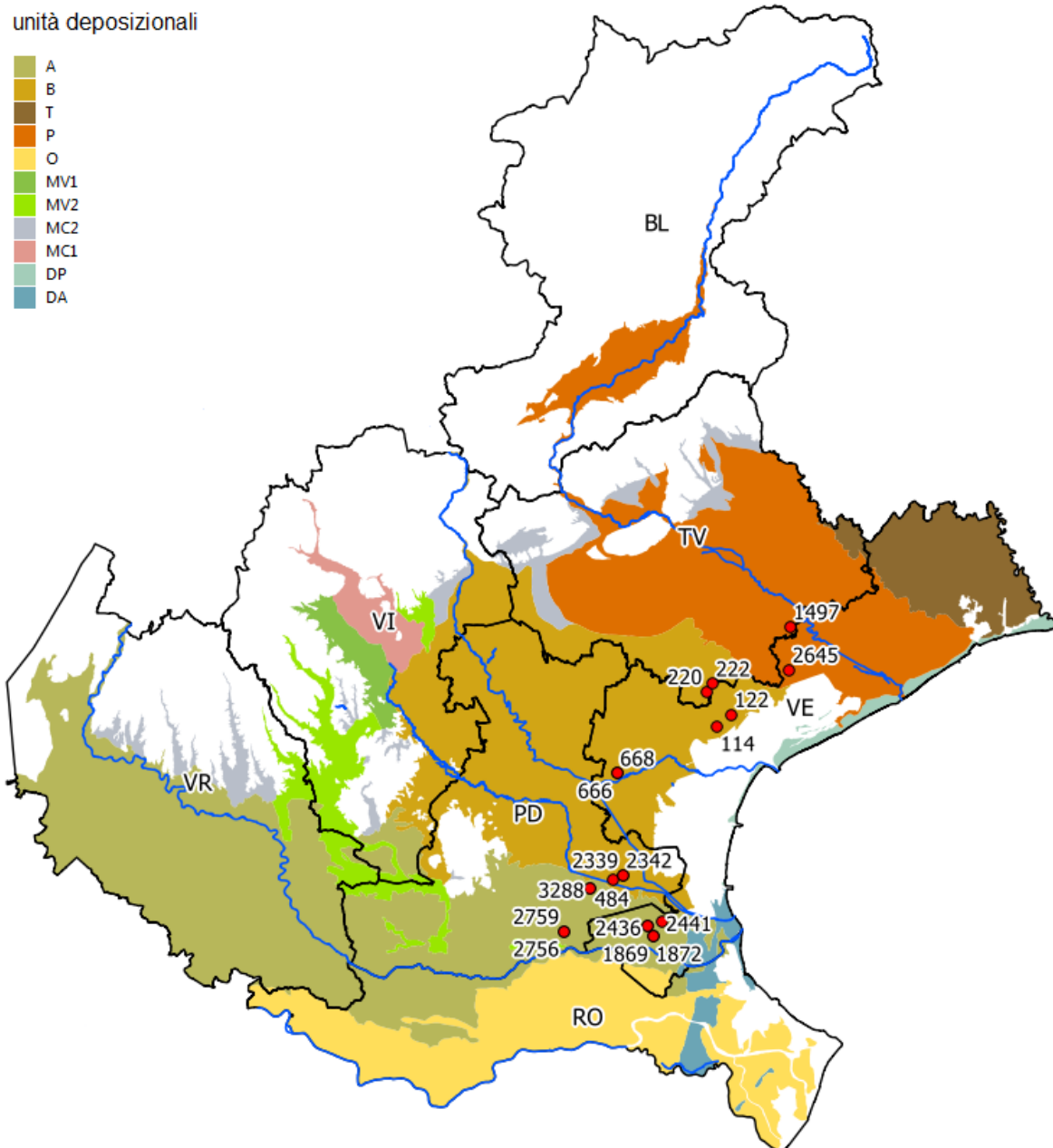


Figura [5.2] “Unità deposizionali della Pianura Veneta” (Infrastruttura dei Dati Territoriali del Veneto)

5.1.3-a Concentrazioni di arsenico in superficie

Nella tabella [5.1] sono riassunti i principali parametri statistici dell’arsenico in superficie. Si possono notare superamenti del limite di legge di 20 mg/kg per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale nei valori del 95° percentile, nell’unità Adige, Brenta, Po, Leogra-Timonchio, Agno-Guà e Costiero meridionale.

I superamenti sono indicati in rosso.

	N dati	Media	Dev.Std	Mediana	95° percentile	Nome unità dep.
T	21	9,9	3,2	10	14	Tagliamento
P	241	7,5	3,7	7	13	Piave
B	368	20,9	8,1	20	36	Brenta
A	159	19,4	12,6	16	50	Adige
O	99	14,4	7,5	11	31	Po
MC1	12	13	3,1	13	18	Conoidi dell'Astico
MC2	30	6,6	3,4	7	12	Conoidi pedemontane calcaree
MV1	30	19,2	4,8	20	26	Conoidi del sistema Leogra-Timonchio
MV2	10	17,9	13,8	12	41	Depositi fluviali del sistema Agno-Guà
DP	8	8,8	2,2	8	12	Costiero nord-orientale
DA	23	11,1	6,3	9	23	Costiero meridionale

Tabella [5.1] "Concentrazioni di arsenico in superficie. Principali parametri statistici" (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004).

5.1.3-b Concentrazioni di arsenico in profondità

Nella tabella sottostante sono riassunti i principali parametri statistici dell'arsenico in profondità.

I superamenti del limite di legge di 20 mg/kg per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale nei valori del 95° percentile, riguardano le unità Adige, Brenta, Po, Leogra-Timonchio, Agno-Guà, conoidi pedemontane calcaree e conoidi dell'astico.

In profondità si osservano superamenti anche nei valori medi, in particolare nelle unità Brenta e Leogra-Timonchio. I superamenti sono indicati in rosso.

	N dati	Media	Dev.Std	Mediana	95° percentile	Nome unità dep.
T	19	7,9	2,7	8	12	Tagliamento
P	145	6,7	3,7	6	14	Piave
B	279	23,6	14,8	22	45	Brenta
A	129	16,7	11,6	14	42	Adige
O	97	10,6	5,3	9	21	Po
MC1	9	12,1	6,7	12	21	Conoidi dell'Astico
MC2	24	8,8	6,3	7	23	Conoidi pedemontane calcaree
MV1	23	21,1	2,5	21	25	Conoidi del sistema Leogra-Timonchio
MV2	10	16,7	11,7	15	35	Depositi fluviali del sistema Agno-Guà
DP	9	7,7	2,2	9	10	Costiero nord-orientale
DA	21	7,8	3	7	13	Costiero meridionale

Tabella [5.2] "Concentrazioni di arsenico in profondità. Principali parametri statistici" (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004).

Dal confronto fra le varie unità deposizionali, appare che le due situazioni più problematiche sono quelle del Brenta e Adige.

Nell'unità deposizionale dell'Adige i contenuti di arsenico sono mediamente più bassi rispetto all'unità del Brenta, ma raggiungono valori elevati nei suoli delle depressioni, ricchi di materiale organico.

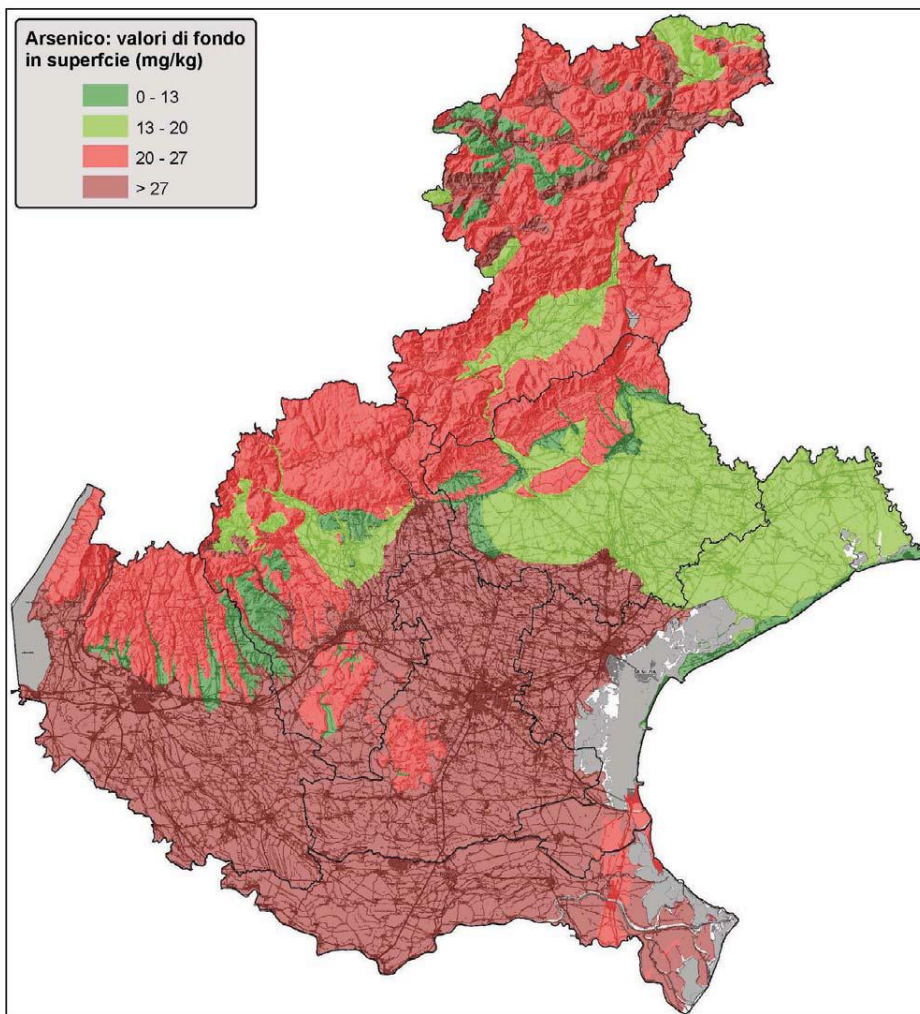


Figura [5.3] "Arsenico: valori di fondo in superficie" (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004)

5.2 DATI PRELIMINARI

ARPAV ha fornito un elenco di 30 campioni rappresentativi delle due unità più ricche in As (Brenta e Adige) e di una unità con bassi valori di arsenico (Piave), inoltre ha fornito anche una caratterizzazione chimica degli stessi. Questi dati, assieme alle successive analisi preliminari, sono stati utili alla definizione di un set di 20 campioni su cui sono state concentrate le indagini.

Le concentrazioni di arsenico sono state determinate da ARPAV mediante mineralizzazione con acqua regia, derivatizzazione con soluzione riducente e lettura all'ICP con sistema idruri (Metodo EPA 7473).

Si deve tener conto del fatto che la legislazione fa riferimento solo ai contenuti estraibili in acqua regia (contenuto pseudo-totale) che corrisponde circa al 70-90% del totale (Alloway, 1995), parametro che risulta inadeguato a descrivere la reale biodisponibilità dell'elemento.

Inoltre, le concentrazioni sono riferite alla sola frazione granulometrica inferiore ai 2 mm, senza considerare lo scheletro, a differenza di quanto previsto dal D.Lgs 152/2006 che prevede di riferire le concentrazioni al materiale secco totale.

Questa differenza è minima per i suoli della bassa pianura, caratterizzati da litologie limose-argillose, mentre può essere più consistente (20-30% wt) nelle aree montane e dell'alta pianura.

Alcuni dati forniti da ARPAV, utilizzati per la selezione dei campioni, sono riassunti in tabella [5.3]. I campioni selezionati sono quelli evidenziati.

campione	provenienza	orizzonte funzionale	pH	C organico (%)	As tot (ppm)
1869	Adige	S	5,02	10,25	66,80
1872	Adige	P	1,86	20,34	62,20
2756	Adige	S	7,97	3,15	39,20
2759	Adige	P	7,65	3,14	50,95
3288	Adige	S	7,75	3,98	65,70
3291	Adige	P	5,70	14,20	89,60
2433	Adige	S	7,78	2,89	26,10
2436	Adige	P	4,18	14,68	43,98
2438	Adige	S	5,11	11,89	51,81
2441	Adige	P	3,77	16,30	51,80
218	Brenta A	S	8,18	0,92	28,90
220	Brenta A	P	8,45	0,16	41,00
222	Brenta A	S	8,23	1,06	30,60
225	Brenta A	P	8,42	0,11	32,80
114	Brenta A	S	8,25	1,14	32,40

campione	provenienza	orizzonte funzionale	pH	C organico (%)	As tot (ppm)
119	Brenta A	S	8,39	1,00	22,80
122	Brenta A	P	8,75	0,11	44,10
275	Brenta R	S	8,22	1,00	24,68
278	Brenta R	P	8,14	0,24	22,98
668	Brenta R	P	8,15	0,43	27,30
484	Brenta R	S	8,10	1,29	25,14
486	Brenta R	P	8,20	0,28	10,20
2339	Brenta R	S	8,14	2,49	42,50
2342	Brenta R	P	6,97	12,00	27,70
1497	Piave	S	8,11	1,66	11,80
1499	Piave	P	8,21	0,53	10,30
2645	Piave	S	8,10	3,02	14,70
2648	Piave	P	8,15	0,47	14,20

Tabella [5.3] "Campioni selezionati" Per ogni campione è indicata provenienza (Brenta A=Antico, Brenta R=Recente), profondità (S=Superficiale, P=Profondo), pH, carbonio organico e arsenico pseudo totale. (Giandon, Garlato e Ragazzi 2004)

I campioni sono stati selezionati in base a:

- Concentrazione di arsenico: il gruppo individuato comprende campioni con diverse concentrazioni di arsenico, in modo da ricoprire l'intero range.
- Carbonio organico: nella scelta dei 20 campioni è stato considerato anche il parametro del carbonio organico, essendo questo una delle possibili fasi presenti nel suolo, coinvolte nell'adsorbimento di arsenico.
- Provenienza: al fine di avere un confronto fra campioni provenienti da zone diverse, sono stati scelti campioni appartenenti alle pianure del Brenta, Adige e Piave.

Siccome ognuno di questi bacini è caratterizzato da tipi litologici diversi, la disponibilità di un set di dati in merito, potrà essere utile per valutare diversi meccanismi di immobilizzazione e rilascio di arsenico a seconda del sistema deposizionale in cui avvengono.

6-METODICHE ANALITICHE

La caratterizzazione mineralogica e chimica di un elemento in una matrice molto complessa, come il suolo, può richiedere varie tipologie di analisi, a seconda del grado di dettaglio che si intende raggiungere.

Volendo seguire un approccio non solo quantitativo, ma anche descrittivo del comportamento dell'arsenico presente nei suoli del Veneto, le analisi svolte in questa tesi sono state focalizzate sulla comprensione di più aspetti, fra cui:

- caratterizzazione mineralogica del campione
- mineralogia di frazioni granulometriche coinvolte nell'adsorbimento di arsenico
- caratterizzazione chimica del campione
- concentrazione di arsenico nelle diverse frazioni granulometriche
- caratterizzazione micro morfologica del campione
- possibili correlazioni con altri elementi di interesse ambientale

Le tecniche analitiche adottate sono:

- Diffrazione a raggi X (XRD – X Ray Diffraction)
- Fluorescenza ai raggi X (XRF – X Ray Fluorescence)
- Spettrometria di massa con plasma accoppiato induttivamente (ICP/MS – Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry)
- Microscopio elettronico a scansione (SEM – Scanning Electron Microscope)

La sequenza completa delle analisi svolte è riportata nel diagramma di flusso illustrato in figura [6.1].

Tuttavia, anche se la scelta delle tecniche analitiche adottate ha seguito una programmazione preliminare, definita sulla base degli obiettivi da raggiungere, alcune scelte sono state dettate dalle caratteristiche stesse dei campioni analizzati.

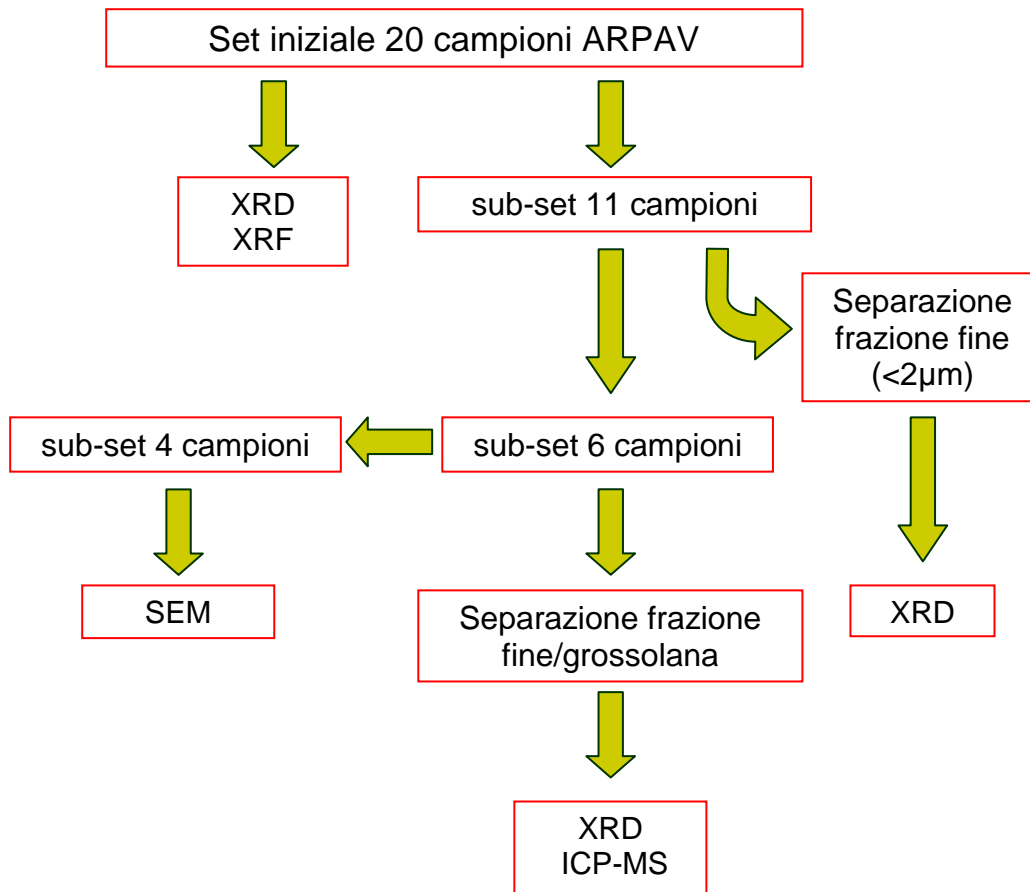


Figura [6.1] “Schema delle analisi svolte”

6.1 SEPARAZIONE GRANULOMETRICA DELLA FRAZIONE INFERIORE AI 2 µm PER DECANTAZIONE

Fra tutti i 20 campioni di partenza, sulla base dei risultati delle diffrazioni sul campione totale, ne sono stati selezionati 11 di particolarmente rappresentativi sui quali è stata condotta l'identificazione delle fasi mineralogiche caratterizzanti la frazione granulometrica inferiore ai 2µm, ovvero i minerali argillosi e i minerali interstratificati.

I campioni selezionati sono il 3291, 3288, 2759, 2645, 2441, 2436, 2342, 1872, 1869, 666, 220.

La separazione della frazione sottile è stata effettuata per decantazione, sfruttando il principio descritto dalla legge di Stokes per il quale, particelle di dimensioni diverse precipitano in tempi diversi.

$$v = \frac{2g(d_1 - d_2)r^2}{9\mu}$$

Equazione [6.1]

Nell'equazione [6.1] g rappresenta l'accelerazione di gravità, v la velocità di decantazione della particella di raggio r , μ la viscosità del liquido, e d_1 e d_2 rispettivamente le densità della particella e del liquido.

L'apparato impiegato è composto da un bicchiere in cui avviene la decantazione e da un sifone collegato ad una siringa tramite il quale si aspira la soluzione senza intaccare il precipitato.

10 grammi di campione tal quale, sono stati trasferiti nei bicchieri di plastica, nei quali è stata poi aggiunta acqua demineralizzata fino ad arrivare ad un livello calcolato in precedenza, tramite la legge di Stokes.

Le soluzioni ottenute sono state agitate per alcune ore in modo da idratare completamente i campioni. Durante questa fase, per alcuni campioni particolarmente acidi, è stato corretto il pH mediante aggiunte di una soluzione di ammoniaca al 28%. A pH bassi, infatti, avviene la flocculazione delle particelle di terreno, impedendo l'omogeneizzazione della miscela (Cremaschi e Rodolfi 1991).

Sono state poi rimosse le componenti organiche grossolane, spesso residui vegetali, che al termine di ogni ciclo di agitazione riemergono in superficie.

Le soluzioni ottenute sono rimaste a riposo per una notte per poi essere nuovamente agitate e quindi lasciate a decantare per il tempo previsto dalla legge di Stokes.

A questo punto, nei bicchieri sono presenti due fasi ideali, la prima rappresentata dalla frazione granulometrica maggiore di 2 μm depositata sul fondo e la seconda, sovrastante, contenente la frazione sottile in sospensione.

Il prelievo della frazione in sospensione avviene tramite un sifone regolabile in altezza, posto nel bicchiere in corrispondenza del limite al di sotto del quale precipitano le particelle di dimensioni maggiori di 2 μm .

Questo livello è stato scelto a priori in base alla portata della siringa (100 ml) in modo da poter aspirare, in una volta sola tutta la parte in sospensione. Sulla base del livello selezionato, sono stati calcolati i tempi necessari alla decantazione del materiale.

Da notare che, in realtà, la separazione raccoglie tutta la frazione minore di 2 micron, in quanto le particelle inferiori ai 2 μm che all'inizio della decantazione si trovavano vicino al bordo del bicchiere, non potranno essere estratte.

Ad ogni separazione l'apparato è stato accuratamente lavato in acqua demineralizzata al fine di evitare la contaminazione dei campioni.

La parte estratta è stata trasferita su vetrini ad orologio, successivamente posti in forno a 50°C fino ad evaporazione completa dell'acqua.

I campioni essiccati sono stati asportati dai vetrini ad orologio e quindi utilizzati per la preparazione dei vetrini per la diffrazione a raggi X.

6.2 SEPARAZIONE GRANULOMETRICA PER CENTRIFUGAZIONE DELLE FRAZIONI SOTTILI E GROSSOLANE

Dal sub set di 11 campioni utilizzati per la caratterizzazione mediante XRD della frazione argillosa (inferiore ai 2 μm) separata per decantazione, ne sono stati scelti 6 di particolarmente indicativi destinati all'analisi chimica mediante ICP-MS e alla caratterizzazione mineralogica delle frazioni sottili e grossolane.

I campioni utilizzati sono il 3291, 3288, 1869, 2436, 2342 e 220.

I campioni selezionati sono stati sottoposti a separazione granulometrica mediante centrifugazione, che permette la separazione del materiale fine da quello grossolano, per decantazione forzata.

Non è stato possibile utilizzare il metodo di separazione descritto per le analisi mineralogiche in quanto l'aggiunta del disperdente avrebbe costituito un'alterazione del campione.

Il procedimento risulta molto più lungo rispetto alla decantazione, ma permette di allontanare i componenti solubili in acqua, limitando la dispersione di particelle argillose.

Come enunciato dalla legge di Stokes, è possibile eseguire una separazione di materiali con diverse densità in base alla loro velocità di sedimentazione.

Sostituendo l'accelerazione di gravità con un'accelerazione centrifuga nota, la centrifugazione permette la separazione, in tempi minori e in modalità controllate, delle diverse frazioni granulometriche presenti in un campione.

In particolare, i parametri attraverso i quali è possibile impostare la frazione da sedimentare, sono la velocità di rotazione e la durata del ciclo di centrifugazione e la distanza della sospensione dall'asse di rotazione.

Per la separazione, 5 grammi di campione, sono stati miscelati a 50ml di acqua deionizzata, e quindi trasferiti nelle provette da centrifuga, munite di tappo filettato con guarnizione in PTFE.

Al fine di allontanare i sali e le parti grossolane in sospensione, campioni sono stati sottoposti a quattro cicli di centrifugazione a 8000 RPM della durata di 10 min ciascuno.

Al termine di ogni ciclo di lavaggio, il surnatante è stato eliminato e i campioni ricondizionati con 50ml di acqua deionizzata.

Al precipitato recuperato dalla fase di lavaggio sono stati aggiunti 70 ml di acqua deionizzata, quindi i campioni sono stati sottoposti a vari cicli di centrifugazione (1000 RPM x 2'30").

Ad ogni ciclo si sostituisce con nuova acqua deionizzata il surnatante che viene recuperato e posto in un becker.

Il numero di cicli a cui sono sottoposti i campioni è variabile. Quando il surnatante, al termine di ciclo appare limpido, tutto il surnatante raccolto nei diversi cicli viene centrifugato (8000 RPM x 10 min) in modo da far precipitare la frazione granulometrica precedentemente presente nella sospensione acquosa estratta.

Le frazioni sottili recuperate e le frazioni grossolane vengono trasferite su dei vetrini ad orologio precedentemente pesati e quindi posti in forno a 60°C per una notte.

Ad essiccazione completa i vetrini sono nuovamente pesati, in modo da ricavare le quantità di frazione sottile e grossolana separate per ogni campione.

6.3 X-RAY DIFFRACTION (XRD)

6.3.1 Principi del metodo

La seguente trattazione è basata su diversi testi in cui è stata ampiamente descritta la tecnica analitica della diffrazione a raggi X (Moore e Reynolds 1997; Pei-Yuan Chen 1977).

La diffrazione a raggi X è una tecnica analitica non distruttiva, che è divenuta fondamentale per la caratterizzazione di materiali sintetici e naturali, permettendo in particolare:

- L'identificazione di composti cristallini
- L'analisi quantitativa di miscele polifasiche
- Lo studio della struttura atomica, inclusa la densità di carica
- L'analisi strutturale di aggregati cristallini, inclusa l'orientazione nello spazio, e la distribuzione dimensionale.

Questa tecnica è basata sul principio della diffrazione di Bragg, che permette l'identificazione della struttura di un qualsiasi cristallo, analizzando gli angoli ai quali i raggi X vengono diffratti dal cristallo stesso.

Facendo incidere un'opportuna onda elettromagnetica su un cristallo si osservano fenomeni di interferenza, che causano onde descrivibili come riflessi da parte di piani cristallini paralleli (diffrazione di Bragg).

L'interazione fra raggi X e il reticolo cristallino, non è solo superficiale; i raggi X infatti, riescono a penetrare all'interno della struttura cristallina, consentendo l'investigazione tridimensionale del materiale.

Seguendo la legge di Bragg, si può intuire come ogni punto del reticolo cristallino si comporti a sua volta, da sorgente di raggi X, in accordo con il principio di Huygens.

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

Equazione [6.2]

- θ è l'angolo che il fascio incidente forma col piano cristallino,
- λ è la lunghezza d'onda della radiazione
- d è la distanza tra due piani adiacenti
- n indica l'ordine della diffrazione (tipicamente solo $n=1$ è apprezzabile).

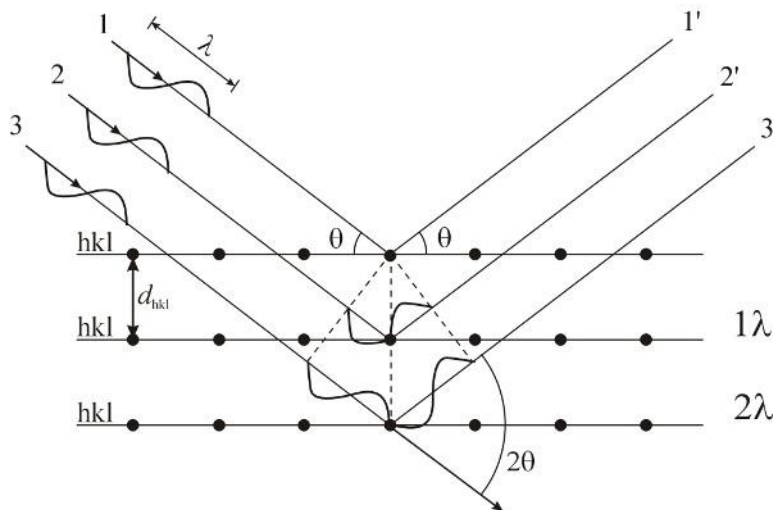


Figura [6.2] "Interazioni fra raggi X incidenti e i piani del reticolo cristallino"

Gli effetti di diffrazione sono rilevanti quando la lunghezza d'onda è comparabile con la dimensione dell'ostacolo. In particolare, la diffrazione in fase avverrà quando la distanza fra un piano e il successivo sia pari a $n \lambda$. I raggi X, impiegati in questa tecnica, rappresentano la porzione dello spettro elettromagnetico con una lunghezza d'onda compresa approssimativamente tra 10 nm e 10^{-3} nm, per cui si prestano a tale scopo. Inoltre, dato che la riflessione complessiva è il risultato della somma delle riflessioni dei singoli piani reticolari, il numero dei piani deve essere sufficiente a dare un segnale di intensità apprezzabile. In ogni caso lo spessore del campione deve essere tale da evitare che i raggi X penetrino fino al supporto porta campioni.

In un piano reticolare generico, si verificherà una riflessione dei raggi X per ogni valore di n , ma solo per $n=1$, il valore di d sarà corrispondente alla distanza interplanare reale. Per valori di n diversi da uno, i piani reticolari verranno individuati con degli indici fittizi, che prendono il nome di indici di Laue.

Nel caso in cui il reticolo non sia perfettamente ordinato, vi sarà una dispersione dei valori di d .

La riflessione dei raggi X non avverrà quindi in corrispondenza di un angolo preciso, ma in un intervallo più ampio. Rispetto ad una situazione ideale, nel diffrattogramma si avranno dunque picchi allargati alla base e meno intensi.

Inoltre, bisogna considerare che in un reticolo, ogni specie atomica presenta tipiche interazioni con i raggi X. Atomi di Fe o Al in una stessa posizione reticolare, determineranno segnali di intensità diverse. Questo permette di ricavare anche informazioni chimiche attraverso l'esame diffrattometrico.

L'apparato sperimentale, come indicato in figura [6.3], comprende una sorgente di radiazioni X, una camera di diffrazione a geometria cilindrica con porta campione, un sistema di collimazione delle radiazioni incidenti e diffratte, un rivelatore e un sistema di registrazione.

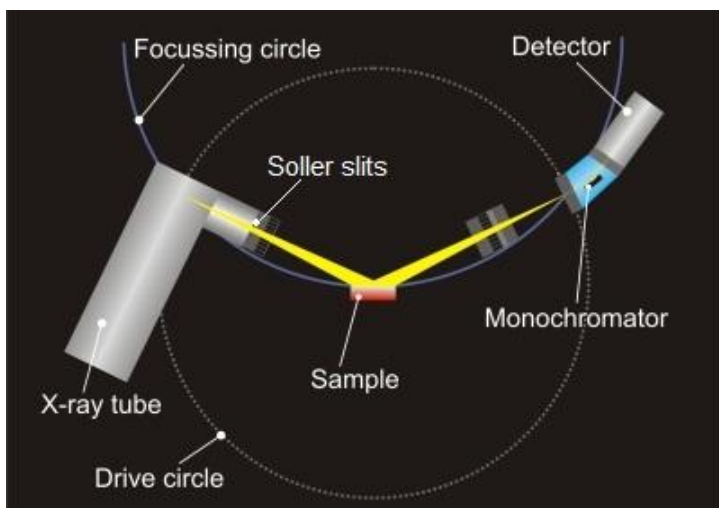


Figura [6.3] “Schema di un diffrattometro a raggi X Bragg-Brentano”

- X – ray tube: è un tubo radiogeno in cui il filamento del catodo emette elettroni per effetto termoionico e la nube elettronica intorno ad esso viene accelerata verso l'anodo. La generazione di raggi X avviene per Brehmsstrahlung (radiazione di frenamento) e per radiazione caratteristica.
- Soller slits: (slitte di Soller) sono un sistema di collimazione laterale della radiazione diffratta.
- Sample: è il campione, alloggiato sull'apposito supporto porta campioni
- Monocromatore: La sorgente di raggi X non produce una radiazione monocromatica, necessita quindi di una serie di filtri e di un monocromatore per selezionare la lunghezza d'onda desiderata.

- Detector: misura l'intensità della radiazione diffratta per ogni posizione angolare. I recenti detector allo stato solido consentono di acquisire contemporaneamente intervalli angolari più ampi.

I parametri necessari per la successiva analisi sono la posizione angolare, l'intensità e il profilo dei picchi del segnale diffratto.

L'identificazione delle fasi incognite può essere automatizzata mediante confronto della posizione e intensità dei picchi rivelati con i picchi ottenuti da composti cristallini noti, comunemente presenti nei database implementati nei software di elaborazione dei dati. Tuttavia, in molti casi, la complessità della matrice del campione rende necessaria un'interpretazione manuale dei picchi incogniti.

La diffrazione ai raggi x permette anche un'analisi semi quantitativa, tramite la quale possono essere raggiunte accuratze fino al 2-3 wt%, tramite confronto con numerosi standard di riferimento che possono essere interni o esterni.

Accuratezze dell'1 wt% possono essere ottenute applicando metodi più complessi, come il raffinamento Rietveld.

6.3.2 Preparazione campioni

6.3.2-a Campione totale

La prima indagine svolta è stata la caratterizzazione mineralogica dei campioni di suolo attraverso un'analisi XRD sul bulk, ovvero sul campione totale, e ha riguardato tutti i 20 campioni selezionati.

Per ottenere dei dati rappresentativi di tutto il campione, le aliquote di materiale impiegate per le analisi sono state separate mediante un metodo standard per il campionamento di materiale in polvere, detto quartatura. Questo metodo, permette di evitare la stratificazione delle polveri a seconda delle loro dimensioni e densità.

A questo scopo è stato utilizzato un quartatore nel quale il materiale, attraversando una serie di selettori a scomparti, viene suddiviso in due parti, di cui una è scartata e l'altra nuovamente frazionata. Il processo è stato ripetuto fino ad ottenere la quantità di campione desiderata di circa 5 g, sufficienti sia per la caratterizzazione mineralogica che chimica.

Alla quartatura, è seguita un'ulteriore fase di omogeneizzazione delle aliquote prelevate, le quali sono state macinate a mano in un mortaio d'agata.

Per l'analisi XRD sono stati impiegati circa 1.5 g di campione macinato, ai quali sono stati addizionati circa 0.5 g di ossido di zinco (ZnO) come standard interno in modo, da ottenere un volume di circa 2 ml, sufficienti a riempire un porta campioni.

Le quantità di campione e standard interno sono state pesate con bilancia analitica, in modo da ottenere, per ciascun campione la proporzione esatta di standard aggiunto.

Le miscele di campione e standard ottenute sono state mescolate in un mortaio d'agata e quindi nuovamente omogeneizzate con un micronizzatore.

Il micronizzatore è un apparecchio che permette di macinare finemente i materiali in polvere.

Un supporto vibrante agita vigorosamente un contenitore apposito chiamato giara, riempito con dei cilindri di agata, che operano la frantumazione del materiale, costretto a passare attraverso le fessure lasciate libere.

Nella giara, preventivamente lavata con acqua deionizzata e avvinata con una aliquota di campione, sono stati aggiunti 10 ml di alcool etilico e la miscela di campione e standard.

Le soluzioni ottenute, dopo un ciclo di agitazione di 5 minuti, sono state trasferite su vetrini ad orologio e ad evaporazione completa dell'alcool, i campioni sono stati nuovamente macinati a mano in un mortaio d'agata e quindi caricati su porta campioni per XRD.

Quest'ultima fase, in particolare, è molto delicata in quanto si possono introdurre delle aberrazioni causate dalla distribuzione del campione secondo orientazioni preferenziali.

Per questo motivo le polveri sono state caricate nel supporto dal retro, evitando così di influenzare direttamente la distribuzione del campione sulla superficie "illuminata" dai raggi X.

I diffrattogrammi ottenuti dall'analisi sono stati impiegati per l'identificazione qualitativa delle fasi cristalline, basata sul riconoscimento dei pattern diffrattometrici di ogni minerale per confronto con modelli di riferimento (schede ASTM, ICDD), e per l'analisi semi quantitativa, basata sull'intensità relativa dei picchi. La correttezza dell'analisi semi quantitativa è stata valutata per confronto fra le quantità relative di standard interno misurate e calcolate in precedenza sulla base delle pesate.

6.3.2-b Frazioni sottili separate per decantazione

Ai campioni essiccati ottenuti dalla separazione granulometrica per decantazione, sono state aggiunte alcune gocce di acqua demineralizzata in modo da ottenere una sospensione plastica che è stata poi spalmata con una lametta, direttamente sul vetrino. In questo modo, i campioni risultano essere orientati.

Tuttavia, ai fini dell'identificazione delle fasi espandibili e dei minerali interstratificati, questa preparazione non si è rivelata adeguata.

Per alcuni campioni, è stata osservata, dopo l'essiccazione a 50°C, la formazione di una patina di materiale cristallizzato, dovuto alla presenza di sostanza organica nella frazione estratta e probabilmente di sali.

Alcuni diffrattogrammi di prova sono stati acquisiti per i campioni più problematici, dimostrando un notevole contributo da parte della sostanza organica, tale da mascherare i riflessi delle altre fasi.

In una seconda preparazione, eseguita sugli stessi campioni, al fine di limitare la coprecipitazione dei minerali argillosi con la sostanza organica, è stato aggiunto ai campioni idratati del sodio esametafosfato. L'effetto disperdente del sodio-esametafosfato è legato alla liberazione di Na e alla complessazione del Ca in soluzione (Manzo 2006).

In questo modo viene limitata la formazione di legami fra i minerali argillosi e le particelle di sostanza organica cariche negativamente, che ne inibiscono la dispersione in soluzione.

La procedura di estrazione impiegata è la stessa di quella descritta in precedenza, in questo caso però, i campioni sono stati analizzati tal quali, successivamente sottoposti a glicolazione e quindi analizzati nuovamente.

La glicolazione è un tipo particolare di preparazione del campione, finalizzata alla sostituzione delle molecole d'acqua presenti negli interstrati dei minerali argillosi espandibili con le molecole di glicole etilenico, le quali presentano un ingombro sterico maggiore.

Per la preparazione, i vetrini sono stati riposti in un essiccatore con il fondo riempito di glicole etilenico. Il tutto viene posto in un forno a 50°C per una notte in modo che l'essiccatore venga saturato dal glicole il quale, e se il minerale lo permette, andrà a sostituire l'acqua presente negli interstrati causandone l'espansione.

Il confronto fra i diffrattogrammi dei campioni tal quali e i diffrattogrammi dei campioni glicolati ha permesso l'identificazione dei minerali interstratificati.

6.3.2-c Frazioni sottili e grossolane separate per centrifugazione

Per la caratterizzazione mineralogica delle frazioni sottili e grossolane sono stati impiegati i 6 campioni sottoposti a separazione granulometrica per centrifugazione.

Da ogni campione è stata ricavata un'aliquota di circa 50 mg.

I materiali sono stati macinati a mano in un mortaio d'agata e quindi trasferiti sui porta campioni, in modo da ottenere dei preparati disorientati.

Dai diffrattogrammi ottenuti, sono state valutate per ogni campione, le differenze mineralogiche tra la frazione granulometrica sottile e quella grossolana.

6.3.3 Parametri operativi

Le analisi sono state condotte, presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, con un diffrattometro Philips X'Pert Pro (geometria Bragg-Brentano Theta-theta) dotato di tubo a raggi X con anodo in rame, filtro di nickel, sample spinner e rivelatore allo stato solido di tipo RTMS (X'celerator), operante con il software High Score Plus.

Sono state utilizzate diverse configurazioni a seconda dell'analisi svolta.

- Caratterizzazione di bulk
Fenditura divergente da $\frac{1}{2}^\circ 2\theta$.
Scansione continua da 3 a $70^\circ 2\theta$ con tempo di conteggio di 100s per $0.017^\circ 2\theta$ di step.
- Caratterizzazione della frazione sottile separata per decantazione
No sample spinner . Campioni su vetrino
Fenditura divergente da $\frac{1}{8}^\circ 2\theta$
Scansione continua da 2.4 a $42^\circ \theta$ con tempo di conteggio di 200s per $0.033^\circ 2\theta$ di step.
- Caratterizzazione della frazione sottile e grossolana separate per centrifugazione
Fenditura divergente da $\frac{1}{4}^\circ 2\theta$.
Scansione continua da 3 a $80^\circ 2\theta$ con tempo di conteggio di 100s per $0.017^\circ 2\theta$ di step.

6.4 X-RAY FLUORESCENCE (XRF)

6.4.1 Principi del metodo

La fluorescenza ai raggi X è una tecnica analitica spettrometrica ampiamente utilizzata nelle analisi quantitative e qualitative di campioni ambientali, geologici, biologici e industriali.

Fondamentalmente è basata sulla quantizzazione dell'energia, che permette il riconoscimento della composizione di un campione attraverso lo studio della radiazione caratteristica, emessa dagli atomi del campione eccitati con raggi X (Jenkins 1999).

Rispetto ad altre tecniche, permette di effettuare analisi rapide ed economiche su un'ampia porzione degli elementi della tavola periodica e su un range esteso di concentrazioni (fino ad alcuni ppm) pur mantenendo dei limiti di rivelabilità uniformi.

Un fascio di raggi X, opportunamente filtrato, viene direzionato sul campione causando l'assorbimento della radiazione incidente da parte di questo.

Durante l'assorbimento, gli elettroni degli atomi del campione, eccitati con la giusta energia compiono un salto da un livello energetico interno ad uno più esterno. La lacuna creata è immediatamente colmata da un altro elettrone di un livello energetico maggiore, che decadendo emette energia sotto forma di fotoni o di elettroni auger.

Lo spettro dei raggi X riemessi è composto dai picchi a diversa energia, caratteristici di ogni elemento investigato. Questo permette l'analisi qualitativa del campione in quanto, ad ogni elemento, corrispondono solo certi intervalli energetici specifici (Jenkins 1999).

I diversi picchi ottenuti in uno spettro di fluorescenza sono identificati da un indice che impiega le lettere K, L, M, N che indicano ciascuna il livello in cui si è creata la lacuna: per $n=1$ la lettera corrispettiva è K, per $n=2$ è L e così via. Queste sono seguite da lettere greche minuscole (α , β ,...) che indicano il livello di partenza dell'elettrone interessato nella transizione.

La lettera α indica che l'elettrone deriva dal livello immediatamente superiore rispetto a quello in cui si è creata la lacuna; β indica che l'elettrone proviene da due livelli superiori.

Un picco denominato $K\alpha$, per esempio, corrisponde alla radiazione emessa da un elettrone che ha eseguito una transizione per colmare una lacuna in K ($n=1$) e tale elettrone deriva dal livello immediatamente superiore al K.

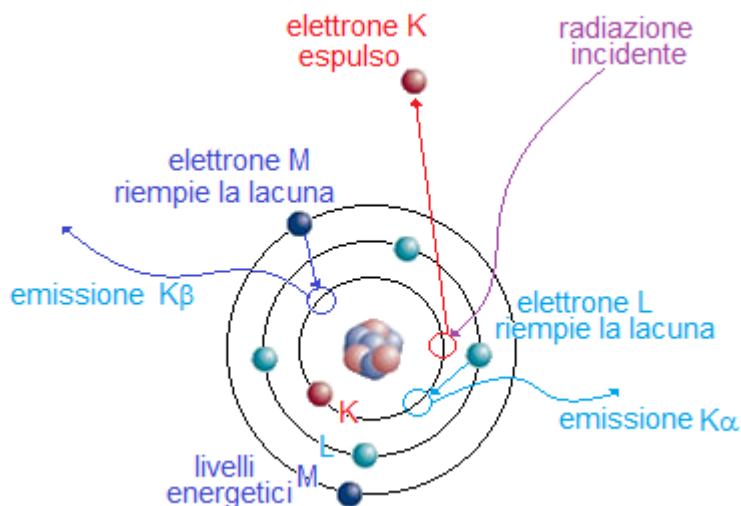


Figura [6.4] "Meccanismo di emissione della radiazione caratteristica"

La risoluzione delle righe spettrali si effettua con uno spettrometro costituito da un cristallo analizzatore con distanze interplanari regolari e note, che ha la funzione di diffrangere le varie lunghezze d'onda della radiazione riemessa, secondo la legge di Bragg.

$$n \lambda = 2d \sin \theta$$

L'intensità e la posizione delle righe spettrali diffratte dal cristallo sono misurate da un sistema elettronico e da un contatore di raggi X.

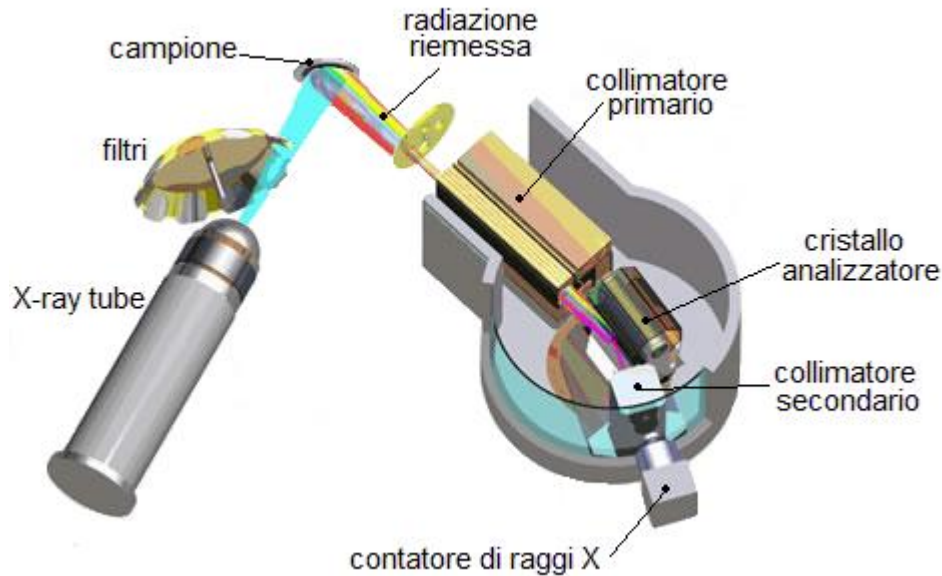


Figura [6.5] “ Schema di uno spettrometro XRF “

L'analisi quantitativa è basata sul confronto delle intensità relative dei picchi e con le rette di taratura ottenute a partire da campioni standard e implementate nel software dedicato dello strumento.

Si basa sul principio di proporzionalità tra l'intensità di una emissione X caratteristica I_u del campione e la concentrazione dell'elemento emettente C_u . Utilizzando uno standard di composizione nota che emette, una intensità I_s per una concentrazione C_s , si ha che:

$$\frac{I_u}{I_s} \propto \frac{C_u}{C_s}$$

Equazione [6.3]

La non uguaglianza fra i due termini dell'equazione [6.3] è dovuta all'effetto che gli altri elementi che costituiscono il campione, possono avere sulla misura. Si parla pertanto di effetti matrice, cioè una serie di errori sistematici, dipendenti dal campione, normalmente suddivisi:

- Effetti interelementari, a loro volta divisi in effetti di assorbimento e di rinforzo. Nel primo caso rientrano le interferenze dovute al maggiore assorbimento della matrice rispetto all'elemento in esame. Nel secondo caso, rientrano invece le aberrazioni causate da radiazioni caratteristiche emesse da altri elementi, che si sommano alla radiazione caratteristica dell'elemento investigato.

- Effetti fisici, come disomogeneità del campione e differenze delle strutture cristalline. Questi effetti vengono normalmente eliminati attraverso la diluizione del campione con elementi a basso peso atomico che rendono costante il coefficiente di assorbimento di massa.

6.4.2 Preparazione

Sul set iniziale di 20 campioni è stata condotta una caratterizzazione chimica mediante XRF.

Da ogni campione, mediante il metodo della quartatura descritto nella XRD, è stata prelevata un'aliquota di circa 2 g.

Prima dell'analisi è stata determinata, per via gravimetrica, la quantità di acqua igroscopica presente nei campioni.

Il materiale, precedentemente macinato su mortaio, è stato pesato su bilancia analitica, posto in stufa a 110 °C per 12 ore, lasciato raffreddare e quindi nuovamente pesato.

La differenza fra le due pesate fornisce una misura della quantità di acqua contenuta nel campione.

In una seconda fase è stata determinata la perdita al fuoco (LOI – Loss On Ignition) ovvero la riduzione in peso che avviene durante la calcinazione del campione dovuta principalmente all'allontanamento di H₂O e CO₂.

A tale scopo, i campioni sono stati trasferiti in crogioli di ceramica e quindi sottoposti a calcinazione in muffola a 860°C per 20 minuti, e successivamente a 980°C per circa 2 ore.

La perdita delle sostanze volatili viene quantificata pesando il campione con bilancia analitica, dopo averlo lasciato a raffreddare in un essiccatore.

I campioni calcinati ottenuti al termine di questa procedura, sono stati poi utilizzati per la preparazione dei campioni da analizzare in forma di perle.

Nelle analisi XRF i campioni possono essere preparati in forma di pastiglie compresse o di perle.

Nel primo caso le pastiglie si ottengono a partire da polveri compresse attraverso un'apposita pressa, mentre le perle invece consistono in una fusione del materiale calcinato che viene solidificato nella forma di dischi di vetro altamente omogenei chiamati perle (Pasqual 2010).

Dovendo analizzare dei campioni di suoli ed essendo i suoli una matrice molto complessa, si è scelto questo tipo di preparazione, che consente di annullare gli effetti matrice, in particolare, con la fusione si annulla completamente l'effetto mineralogico (il più difficile tra gli effetti fisici da eliminare con altri metodi) (Pasqual 2010).

Per la fusione del campione si utilizza infatti il tetraborato di litio ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) come fondente che inoltre, diluendo il campione ne abbassa gli effetti matrice.

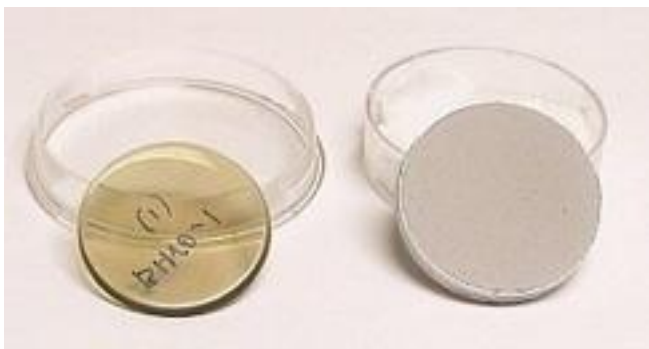


Figura [6.6] “Campione in forma di perla (sinistra) e di pastiglia compressa (diametro 4 cm)”

A 6.50 g di fondente sono stati aggiunti 0.65g di campione, pesati con bilancia analitica. I campioni, addizionati con l'esatta quantità di fondente, vengono fusi in crogioli di platino oro rodio (Pt 95%, Au 3%, Rh 2%) a circa 1100 °C per 10 minuti, mediante una perlatrice Claisse Fluxy. Il vetro amorfo che ne risulta, una volta solidificato viene rimosso dai supporti e quindi posto nello strumento di misura per l'analisi XRF.

Gli elementi determinati sono Si, Ti, Al, Fe, Mn, Mg, Ca, Na, K, P, (elementi maggiori, espressi in percentuale dell'ossido relativo) Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Pb, Th e U (elementi in traccia, espressi in ppm).

6.4.3 Parametri operativi

Le analisi si sono svolte presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, con uno spettrometro sequenziale WDS Philips PW2400, operante con il software SuperQ per le analisi quantitative e qualitative.

Lo strumento è equipaggiato con:

- tubo al Rodio (3 kW di potenza massima);
- 5 cristalli analizzatori (LiF220, LiF200, Ge, PE, TIAP);
- 2 contatori (contatore proporzionale a flusso di gas e scintillatore);
- 3 collimatori (150 μ , 300 μ e 700 μ);
- 4 filtri (Al 200, Brass 100, Pb 1000 e Brass 300);
- Sample changer Philips PW2510 con 30 portacampioni.

Gli standards utilizzati per effettuare le tarature sono circa 70, forniti dalle seguenti agenzie: USGS, CRPG, ANRT, GIT-IWG, RIAP, GSJ, MINTEK e WIHG. I certificati

analitici degli standards utilizzati sono riportati in: Geostandards Newsletter, Vol XVIII, Special Issue, July 1994 (K. Govindaraju, ed.).

6.5 SCANNING ELECTRON MICROSCOPE (SEM)

6.5.1 Principi del metodo

Il microscopio elettronico a scansione è un tipo di microscopio in grado di produrre l'immagine di un campione attraverso l'interazione di un fascio di elettroni focalizzati su di esso (Dunlap e Adaskaveg 1997).

Questi strumenti possono fornire fino a 150.000 – 200.000 ingrandimenti, consentendo risoluzioni dell'ordine delle decine di nanometri, permesse dal maggiore potere risolutivo dei fasci di elettroni, dovuto alla loro maggiore frequenza, rispetto alla luce visibile impiegata nei microscopi ottici.

In un microscopio elettronico si possono distinguere varie parti, fra cui:

- Sorgente: per effetto termo ionico emette elettroni con energie nell'ordine dei 0,2 KeV fino a 40 KeV. Tipicamente presenta un filamento in tungsteno.
- Lenti elettromagnetiche: focalizzano il fascio di elettroni permettendo la scansione su un'area rettangolare di campione.
- Camera a vuoto: è la camera in cui viene posto il campione e dove avvengono le interazioni fra questo e il fascio di elettroni incidente.
- Rivelatori: diversi detector rivelano i segnali prodotti durante le interazioni fra il campione e il fascio di elettroni. Lo strumento impiegato per le analisi è dotato di rivelatori SE, BE, EDX.

Uno schema generale di un SEM è fornito in figura [6.7]

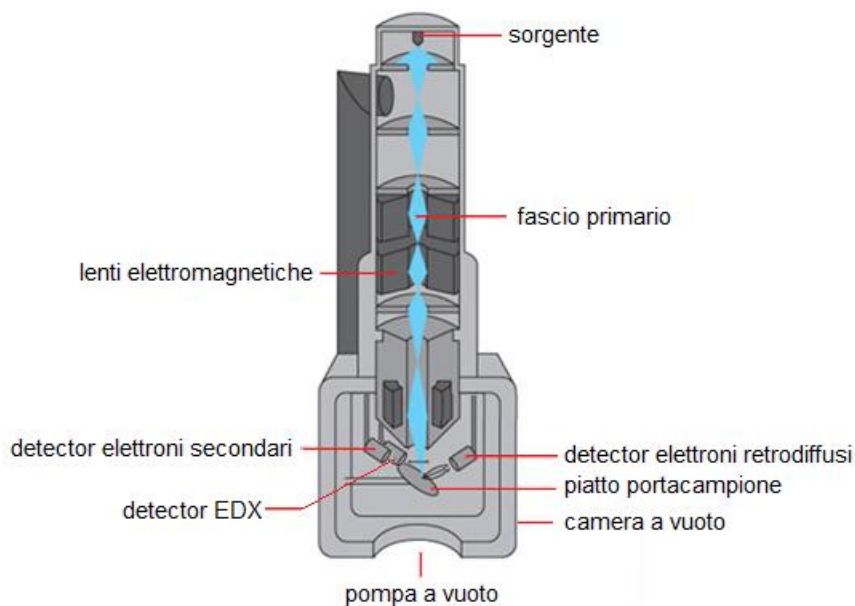


Figura [6.7] "Schema generale di un microscopio elettronico a scansione"

Gli elettroni generati dalla sorgente, posseggono un certa energia cinetica che viene dissipata attraverso le diverse interazioni che si verificano quando il fascio di elettroni investe il campione, ciascuna in grado di fornire una specifica informazione (Dunlap e Adaskaveg 1997).

Ai fini analitici, sono spesso sfruttate le seguenti interazioni:

- Elettroni secondari (SE - Secondary Electrons): posseggono un'energia inferiore ai 50 eV. Si formano attraverso urti inelastici fra gli elettroni incidenti (primari) e gli elettroni di valenza delle specie chimiche presenti nel campione. Rilevati dal detector SE, forniscono indicazioni sulla morfologia del campione, attraverso la relativa immagine SEI (Secondary Electrons Image)
- Elettroni retrodiffusi (Backscattered Electrons): presentano energie maggiori di 50 eV. Sono prodotti dagli urti elastici fra gli elettroni incidenti e gli elettroni degli atomi del campione. Permettono l'identificazione di contrasti nella composizione di materiali multifase, in quanto elementi con numero atomico maggiore producono interazioni più intense, caratterizzate da un grado maggiore di elasticità. Sono rilevati dall'apposito detector, forniscono l'immagine BEI (Backscattered Electrons Image) in cui i materiali con peso atomico medio maggiore, appaiono come punti più chiari e luminosi.
- Elettroni retrodiffusi diffratti (EBSD - Electron Backscatter Diffraction)

Si formano per diffrazione degli elettroni incidenti sui piani di atomi dei cristalli presenti nel campione. Sono utilizzati per determinare la struttura cristallina e l'orientazione dei cristalli.

- Fotoni: sono raggi X caratteristici, generati dalle collisioni inelastiche fra gli elettroni incidenti e gli elettroni delle specie chimiche presenti nel campione. Permettono l'analisi elementare attraverso la spettroscopia EDX (Energy Dispersive X-ray analysis)

I segnali di ogni rivelatore, dopo essere amplificati, vengono visualizzati su monitor come variazioni in luminosità e contrasto di un'immagine ricostruita, in cui ogni pixel è sincronizzato con la posizione del fascio di elettroni sul campione.

6.5.2 Procedimento

Dal set iniziale di 20 campioni, ne sono stati scelti 4 per le osservazioni al SEM, volte all'identificazione della morfologia e delle strutture presenti nei materiali investigati, e per verificare se l'arsenico fosse concentrato in specifiche fasi (solfuri, ossidi, idrossidi).

I quattro campioni sono stati selezionati in base alla loro appartenenza ad altrettante tipologie di campioni, precedentemente identificati attraverso l'analisi mineralogica e chimica, e sono il 3291, 220, 2342, 3288.

Dai campioni tal quali è stata prelevata un'aliquota di circa 0.050 g, rappresentativa dell'intero bulk.

Il materiale prelevato è stato depositato su dei vetrini, precedentemente ricoperti con del nastro biadesivo di rame, a formare uno strato uniforme di materiale.

Il nastro di rame oltre che come supporto per trattenere il materiale durante l'analisi, serve anche come materiale conduttore per scaricare a massa gli elettroni che colpiscono il campione.

I campioni, non essendo conduttori sono stati ricoperti con della grafite (coating o metallizzazione), e quindi analizzati.

6.5.3 Parametri operativi

Per le analisi, svolte presso il Dipartimento di Geoscienze dell'Università di Padova, è stato utilizzato un microscopio elettronico a scansione CamScan MX2500, con sorgente in esaboruro di lantanio (LaB_6), dotato di rivelatore a stato solido per l'acquisizione di immagini di elettroni retrodiffusi (BSE), rivelatore di elettroni secondari (SE) e sistema EDAX-EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) per la microanalisi a raggi X.

I parametri analitici utilizzati sono riportati in tabella [6.1]:

Parametro	Valore
Accelerating voltage	20kV
Filament current	1.80A
Emission current	70 μ A
Aperture current	130nA
Working Distance	25mm

Tabella [6.1] "SEM. Parametri operativi"

6.6 INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY (ICP-MS)

6.6.1 Principi del metodo

La seguente trattazione si basa su diversi testi in cui è stata descritta questa tecnica analitica (Wolf 2005; Agilent Technologies 2010).

La spettrometria di massa con plasma accoppiato induttivamente, indicata con ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry) è una tecnica analitica che, raggiungendo sensibilità inferiori a 1 ppb, consente la determinazione di elementi presenti in tracce, permettendo anche l'analisi simultanea di più elementi.

Le sue applicazioni spaziano dalle analisi ambientali di routine alle ricerche in campo geologico, medico, dei materiali e dei semiconduttori.

In generale, le tecniche di spettrometria di massa forniscono il rapporto massa su carica (m/z) della molecola oggetto dell'analisi o dei frammenti di tale molecola.

In ICP-MS viene sfruttato questo principio per determinare la composizione elementare dei campioni, analizzando gli ioni prodotti per ionizzazione nel plasma.

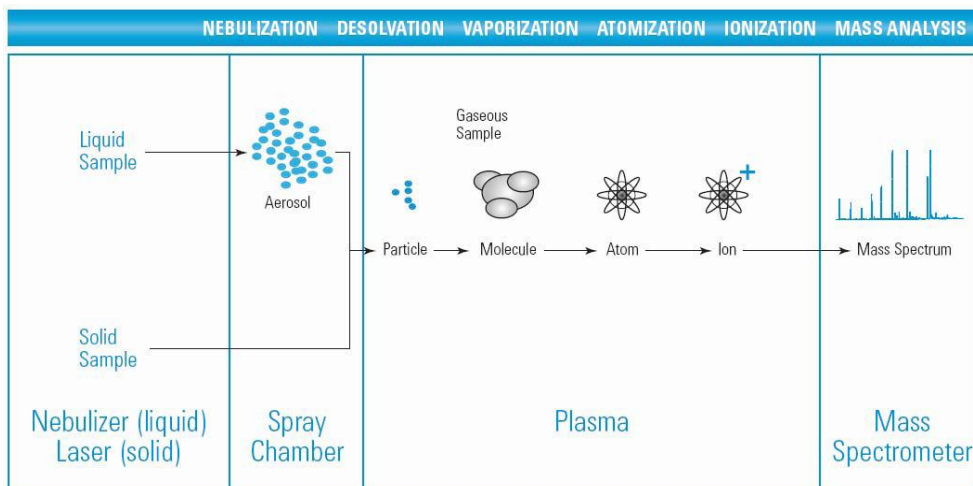


Figura [6.8] "Fasi di ionizzazione del campione"

Lo strumento può essere scomposto in 5 stadi fondamentali:

1. Sistema di introduzione del campione:

Il campione può essere introdotto nella torcia al plasma in 3 modi diversi, a seconda della forma in cui si trova.

Per soluzioni liquide, il metodo più comune prevede la nebulizzazione del campione con un flusso di gas di trasporto chiamato carrier, generalmente argon, attraverso un apposito nebulizzatore. Un'alternativa è rappresentata dalla vaporizzazione termoelettrica (ETV) su barra di grafite o filamento riscaldato.

Per campioni solidi si utilizza un sistema ad ablazione laser, in cui il campione è posto in una camera attraversata da un flusso di gas carrier.

Possono essere considerati sistemi di introduzione del campione anche i comuni sistemi di cromatografia GC, HPLC, HPIC, rispettivamente gas cromatografia, cromatografia liquida e cromatografia ionica, a cui l'ICP MS è spesso accoppiato.

2. Torcia al plasma:

La torcia al plasma permette l'atomizzazione e la successiva ionizzazione del campione attraverso temperature che possono arrivare a 10000 K. La ionizzazione avviene a pressione atmosferica, con efficienze di ionizzazione maggiori del 90% per più di 50 elementi.

Il sistema è composto da tre tubi di quarzo concentrici sui quali è avvolta la bobina di induzione magnetica (bobina di Tesla).

Dei tre tubi, quello centrale serve per il trasporto del campione nebulizzato, quello intermedio è attraversato da argon in modo da isolare termicamente il tubo centrale dalla torcia al plasma, mentre il tubo più esterno convoglia l'argon che alimenta la torcia.

Il plasma di Ar, la cui formazione è iniziata dalla bobina di Tesla, è composto da elevate concentrazioni di Ar^+ ed elettroni liberi.

Il campo magnetico indotto dalla bobina di induzione accelera gli elettroni che collidono con

gli atomi di Ar producendo altri ioni Ar^+ ed altri elettroni liberi

La bobina è alimentata da un generatore a radiofrequenza. Variando la frequenza del generatore è possibile variare la temperatura effettiva della torcia in quanto, se questa non è sufficientemente elevata, un cambiamento di concentrazione nella matrice potrebbe causare un cambiamento di temperatura, con ripercussioni sulla sensibilità della misura.

Mentre la maggior parte degli elementi ionizzano in ioni monovalenti, alcuni elementi con IP (potenziale di ionizzazione) minore di quello dell'Ar non si possono ionizzare, per far

fronte a questo problema è possibile utilizzare He al posto dell'Ar, che presenta un IP maggiore.

Alcuni elementi con IP di seconda ionizzazione molto basso, possono dare ioni a doppia carica.

3. Sistema di trasferimento differenziale:

Il trasferimento degli ioni prodotti nella torcia al plasma verso l'analizzatore di massa, avviene mediante un apposito sistema composto di più stadi a pressione decrescente, separati da coni, detti skimmers, nei quali gli ioni vengono direzionati da lenti elettromagnetiche di focalizzazione.

Questo tipo di sistema di trasporto, è necessario per consentire il trasferimento degli ioni prodotti nel plasma a pressione atmosferica, verso l'analizzatore in cui il vuoto spinto, provocherebbe un'espansione adiabatica del gas con conseguente formazione di cluster ionici.

4. Analizzatore:

Gli analizzatori di massa sono sistemi in grado di discriminare gli ioni prodotti sulla base del loro rapporto m/z , e si possono suddividere principalmente in analizzatori a fascio e a trappola.

I primi comprendono gli analizzatori a quadrupolo, a tempo di volo e a settore magnetico/elettrostatico. Gli analizzatori a trappola invece, comprendono le trappole ioniche lineari e tridimensionali, le trappole ioniche a risonanza ionica di ciclotrone e trasformata di Fourier, e le trappole elettrostatiche.

Gli analizzatori in assoluto più diffusi sono i quadrupoli. Sono sistemi in grado di separare gli ioni in base alla stabilità delle traiettorie dei diversi m/z , attraverso un campo elettrico quadrupolare oscillante.

I quadrupoli sono formati da quattro barre cilindriche o iperboliche alle quali sono applicati, a coppie, un potenziale in corrente continua (U) e uno in corrente alternata a radiofrequenza (V). Variando U rispetto a V è possibile variare la stabilità delle traiettorie dei diversi m/z ed eseguire una scansione di massa in quanto, solo gli ioni con traiettorie stabili potranno attraversare l'analizzatore ed essere inviati al rivelatore.

5. Rivelatore:

I rivelatori (detectors) sono dei dispositivi che a partire dagli ioni incidenti sono in grado di generare una corrente elettrica proporzionale alla loro abbondanza.

Poiché il numero di ioni che attraversa l'analizzatore in un particolare istante non è sufficiente ad ottenere un segnale utile, è necessario un sistema di amplificazione. La

maggior parte dei rivelatori non impiegano amplificatori di segnale ma moltiplicano l'intensità del segnale tramite un effetto a cascata.

La rivelazione degli ioni può avvenire attraverso due modalità. Esistono detectors che rilevano l'arrivo consecutivo degli ioni su un punto, mentre altri rilevano contemporaneamente l'arrivo di più ioni su una superficie.

I detectors più diffusi sono gli elettromoltiplicatori. Il loro funzionamento è basato sul processo di emissione secondaria che avviene quando uno ione primario bombarda un piatto di materiale metallico emissivo (dinodo) emettendo da uno e tre elettroni.

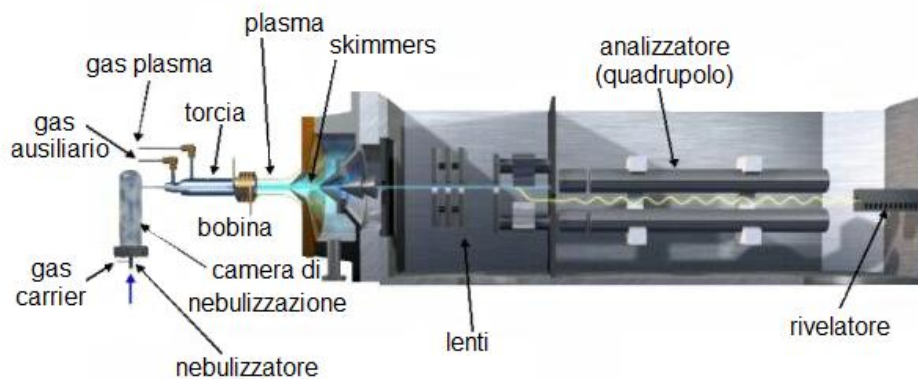


Figura [6.9] "Elementi principali di uno strumento ICP-MS"

Il segnale per ogni elemento, fornito dallo strumento, è espresso in CPS (Count Per Second) e viene utilizzato per l'analisi quantitativa tramite confronto con rette di taratura ottenute a partire da soluzioni standard a titolo noto.

6.6.2 Procedimento

Dal sub set di 11 campioni utilizzati per la caratterizzazione mediante XRD della frazione argillosa (inferiore ai 2 μm) separata per decantazione, ne sono stati scelti 6 di particolarmente indicativi destinati all'analisi chimica mediante ICP-MS.

I materiali utilizzati sono le frazioni sottili e grossolane separate per centrifugazione dei campioni 3291, 3288, 1869, 2436, 2342 e 220.

Su aliquote degli stessi campioni tal quali, preparati per le caratterizzazioni mineralogiche di bulk, è stato effettuato un test di cessione per valutare il rilascio di arsenico in soluzione acquosa.

L'analisi, finalizzata a evidenziare eventuali arricchimenti di arsenico nella frazione sottile piuttosto che in quella grossolana, si è svolta in cinque fasi.

6.6.2-a Preparazione delle soluzioni standard

- Soluzione Acida (SA)

Una soluzione acida di HNO₃ 1% e HCl 3% è stata utilizzata per le diluizioni delle soluzioni di standard multi elemento a titolo noto.

La soluzione, preparata di volta in volta, è stata ottenuta utilizzando 2,5 ml di HNO₃ al 67% e 7,5 ml di HCl al 37%, portati a volume in acqua milliq in un matraccio da 250 ml.

Gli acidi ultrapuri utilizzati sono entrambi stati acquistati da Titol Chimica

- Standard interno (SI)

L'utilizzo di uno standard interno, ha permesso di correggere eventuali problemi di risposta strumentale o di manipolazione del campione, assumendo che lo standard interno subisca le stesse variazioni.

Considerando il rapporto fra la risposta strumentale dell'elemento da determinare e la risposta dello standard interno, è stato possibile minimizzare gli errori sulle diluizioni, in quanto ogni misura viene normalizzata rispetto alla stessa quantità di standard interno.

Le soluzioni di standard interno sono state preparate di volta in volta, utilizzando uno standard multi elemento, contenente Li, Sc, Ge, Rh, In, Tb, Lu, Bi, con una concentrazione iniziale di 100 ppm.

Sono stati pesati in modo esatto 0,37 g di standard interno, diluiti a 15 g con acqua milliq, per ottenere una soluzione con concentrazione finale di 2,5 ppm.

Questa soluzione è stata aggiunta manualmente ai campioni durante la prima analisi di prova, mentre nell'analisi finale, è stata aggiunta in automatico dallo strumento.

- Soluzioni di calibrazione a titolo noto

Le rette di taratura sono state ottenute utilizzando tre standard multi elemento, CH1, CH2, AG4 a titolo noto, le cui composizioni sono riportate in tabella [6.2]. I due standard CH1 e CH2 sono prodotti da CPA Chem, mentre lo standard AG4 è prodotto da Agilent.

CH1	CH1	CH2	AG4
Ag	Mo	Ce	B
Al	Na	Dy	Ge
As*	Ni	Er	Mo
B	Pb	Eu	Nb
Ba	Rb	Gd	P
Be*	Se*	Ho	Re
Bi	Sr	La	S
Ca**	Te	Lu	Si
Cd	Tl	Nd	Ta
Co	U	Pr	Ti
Cr	V	Sm	W
Cu	Zn*	Tb	Zr
Fe*	Mg	Th	
Ga	Mn	Tm	
K		Y	
Li		Yb	

Tabella[6.2] concentrazioni nello standard di 10 ppm, tranne per gli elementi contrassegnati (*concentrazione nello standard di 100 ppm, **concentrazione nello standard di 1000 ppm)

Per ogni standard multi elemento, sono stati trasferiti in provette sterili 0.5 g di soluzione con concentrazione iniziale di 10 ppm, diluiti con 5 g con la soluzione acida (SA).

La soluzione finale, con una concentrazione di circa 1 ppm, è stata utilizzata per ottenere, mediante successive diluizioni con SA, le altre soluzioni a titolo noto di 500 ppb, 100 ppb, 50 ppb, 10ppb, 5 ppb, 1 ppb, 500 ppt, 100 ppt, 50 ppt, 10 ppt, 5 ppt, 1 ppt, 750 ppq, ciascuna rappresentante un punto di taratura.

Per ogni analisi, a seconda delle concentrazioni attese, sono stati scelti i punti di taratura in modo da coprire in modo ottimale il range di concentrazioni delle soluzioni analizzate.

Solo per la prima prova di mineralizzazione con HNO₃, dalle soluzioni di calibrazione ottenute sono stati prelevati 4 ml, ai quali sono stati aggiunti 50 µl di standard interno (SI).

I rapporti di diluizione sono stati calcolati sulle pesate esatte effettuate con bilancia analitica.

Di seguito sono riportate, per ogni analisi svolta, le concentrazioni teoriche e calcolate delle soluzioni a titolo noto utilizzate per la costruzione delle rette di taratura dello strumento.

- Soluzioni a titolo noto-analisi con mineralizzazione in HNO₃

Le due tabelle [6.3] e [6.4] riportano le concentrazioni teoriche e calcolate sulla base delle pesate esatte, per i due standard multi elemento CH1 e CH2, impiegati nella prima analisi di prova, con mineralizzazione in HNO₃

nome STD	conc. teorica	conc. calcolata
CH2	ppb	ppb
CH2 q750	7,50E-04	6,84E-04
CH2 t1	1,00E-03	1,09E-03
CH2 t5	5,00E-03	4,63E-03
CH2 t10	1,00E-02	9,88E-03
CH2 t50	5,00E-02	4,62E-02
CH2 t100	0,1	0,09
CH2 t500	0,5	0,44
CH2 b1	1	0,86
CH2 b5	5	4,53

nome STD	conc. teorica	conc. calcolata
CH1	ppb	ppb
CH1 b1	1	0,95
CH1 b5	5	4,65
CH1 b50	50	45,32
CH1 b100	100	95,14
CH1 b500	500	455,25
CH1 p1	1000	966,77

Tabella [6.3] e [6.4] "Concentrazioni teoriche e calcolate nelle soluzioni a titolo noto utilizzate per la taratura dello strumento"

- Soluzioni a titolo noto-analisi con mineralizzazione in HNO₃, HCl, HF

Le tabelle [6.5], [6.6] e [6.7] riportano le concentrazioni teoriche e calcolate sulla base delle pesate esatte, per gli standard multi elemento CH1, CH2 e AG4.

nome STD	conc. teorica	conc. calcolata	nome STD	conc. teorica	conc. calcolata	nome STD	conc. teorica	conc. calcolata
CH1	ppb	ppb	CH2	ppb	ppb	AG4	ppb	ppb
CH1q100	1,00E-04	6,68E-05	CH2q10	1,00E-05	9,59E-06	AG4 q100	1,00E-04	6,03E-05
CH1q500	5,00E-04	5,00E-04	CH2q50	5,00E-05	5,01E-05	AG4 q500	5,00E-04	4,25E-04
CH1t1	1,00E-03	8,22E-04	CH2q100	1,00E-04	9,71E-05	AG4 t1	1,00E-03	6,16E-04
CH1t5	5,00E-03	5,01E-03	CH2q500	5,00E-04	5,02E-04	AG4 t5	5,00E-03	4,43E-03
CH1t10	1,00E-02	8,22E-03	CH2t1	1,00E-03	9,82E-04	AG4 t10	1,00E-02	7,11E-03
CH1t50	5,00E-02	4,99E-02	CH2t5	5,00E-03	5,09E-03	AG4 t50	5,00E-02	4,36E-02
CH1t100	1,00E-01	8,18E-02	CH2t10	1,00E-02	9,98E-03	AG4 t100	1,00E-01	7,95E-02
CH1t500	5,00E-01	5,14E-01	CH2t50	5,00E-02	5,08E-02	AG4 t500	5,00E-01	0,45
CH1b1	1	0,81	CH2t100	0,1	9,90E-02	AG4 b1	1	0,83
CH1b5	5	5,14	CH2t500	0,5	0,51	AG4 b5	5	4,47
CH1b10	10	8,05	CH2b1	1	0,99	AG4 b10	10	8,91
CH1b50	50	51,07	CH2b5	5	5,12	AG4 b50	50	47,05
CH1b100	100	100,14	CH2b10	10	9,84	AG4 b100	100	94,52
CH1b500	500	509,56	CH2b50	50	50,48	AG4 b500	500	491,78
CH1p1	1000	1013,35	CH2b100	100	97,06	AG4 p1	1000	958,23

Tabella [6.5], [6.6] e [6.7] "Concentrazioni nelle soluzioni a titolo noto utilizzate per la taratura dello strumento"

- Soluzioni a titolo noto -Test di cessione in soluzione acquosa

La tabella [6.8] riporta le concentrazioni delle soluzioni a titolo noto utilizzate per la determinazione dell'arsenico nelle soluzioni analizzate.

	conc. teorica	conc. calcolata	risposta
nome STD	ppb	ppb	CPS
CH1 t100	0,10	0,11	5051
CH1 t500	0,50	0,57	18829
CH1 b1	1,00	1,08	48388
CH1 b10	10,00	10,64	492089
CH1 b50	50,00	57,09	2503450
CH1 b100	100,00	105,11	4929228
CH1 b500	500,00	516,61	23603421
CH1 b1000	1000,00	1025,98	45366981

Tabella [6.8] "Concentrazioni delle soluzioni a titolo noto utilizzate per la taratura dello strumento"

Per questa analisi è stato utilizzato lo standard interno CH1, le cui risposte strumentali sono riportate nella tabella in appendice.

I rapporti *analita/standard interno* sono stati calcolati con le risposte dello Sc.

6.6.2-b Prove di mineralizzazione di campioni di natura geologica

- Mineralizzazione in HNO₃

L'analisi di campioni solidi caratterizzati da matrici molto complesse, ha richiesto il perfezionamento di un'adeguata metodica di mineralizzazione, mirata alla dissoluzione completa del campione.

A questo proposito, sono state sperimentate diverse prove di mineralizzazione, qui riportate.

In una prima prova, sei delle dodici frazioni ottenute dalle separazioni granulometriche, sono state scelte per un'analisi preliminare condotta tramite mineralizzazione in acido nitrico.

Circa 20 mg di campione, pesati in modo esatto, sono stati trasferiti in fiale vials con tappo filettato, nelle quali sono stati poi aggiunti 3 ml di HNO₃ concentrato.

La mineralizzazione è stata condotta su piastra riscaldata per circa 30 minuti, evitando l'ebollizione dei campioni.

Questa prova non portato alla dissoluzione completa dei campioni, ma si è scelto comunque di analizzare le soluzioni ottenute, in modo da ottimizzare i parametri strumentali per le analisi successive.

L'intero contenuto delle fiale vials è stato recuperato e trasferito in provette sterili e quindi diluito a circa 15 g con acqua milliq, di queste soluzioni, circa 2 g sono stati prelevati con una siringa, filtrati con filtro in PTFE da 2 µm, trasferiti in provette nuove e quindi diluiti a circa 7 g con acqua milliq.

Dalle soluzioni ottenute, sono stati prelevati 4 ml, ai quali sono stati poi aggiunti 50 µl di standard interno. Quest'ultima operazione è stata eseguita manualmente con pipetta tarata. Tutte le pesate sono state effettuate con bilancia analitica e utilizzate per calcolare i rapporti di diluizione.

- Mineralizzazioni con HNO₃ e HClO₄, e secondo metodo standard USEPA

Altre due prove di mineralizzazione sono state svolte in diverse condizioni.

Un primo tentativo, è stato condotto seguendo il metodo standard "Method Study 37 SW-846 Method 3050 Acid digestion of sediments, sludges and soils" definito da USEPA (United States Environmental Protection Agency).

20 mg di ciascun campione, pesati in modo esatto, sono stati posti in contenitori in PTFE muniti di tappo filettato.

Ad ogni campione sono stati aggiunti 2ml di HNO₃ e 0.67 ml di HF. Le soluzioni ottenute sono state mineralizzate su piastra riscaldata per un'ora, senza raggiungere l'ebollizione.

Le soluzioni sono state quindi trasferite a freddo in fiale in PTFE precedentemente pesate, e portate a 15 g con acqua milliq.

Dopo la diluizione con acqua, le soluzioni sono state agitate e quindi lasciate a decantare, evidenziando la formazione di un abbondante corpo di fondo in molte di esse.

Un ulteriore prova è stata eseguita sul campione 3291 F.

20 mg di materiale sono stati trasferiti in una fiala vials, nella quale sono stati aggiunti in due step successivi 7 ml di HNO₃ e 2 ml HClO₄.

Per 30 min, il campione è stato mineralizzato su piastra riscaldata solamente con acido nitrico. A freddo è stato poi aggiunto l'acido perclorico.

La soluzione ottenuta è stata portata ad ebollizione su piastra e quindi lasciata ad evaporare finché il volume totale è diminuito a 4 ml. Durante questa fase la fiala vials non è stata chiusa con il relativo tappo, in modo da permettere alla soluzione di evaporare.

Anche in questa prova il campione non è stato mineralizzato completamente.

- Mineralizzazione in HNO₃, HCl, HF.

10 mg, pesati in modo esatto, di ciascun campione e di uno standard certificato (CRM), sono stati trasferiti in fiale vials con tappo filettato. In ogni fiala sono stati aggiunti 8 ml di una soluzione 6:2:1 di HNO₃:HCl:HF.

Le soluzioni ottenute sono state portate ad ebollizione su piastra riscaldata e quindi lasciate ad evaporare in modo da raggiungere un volume finale di 4 ml.

Alle soluzioni contenenti corpo di fondo, sono stati aggiunti a freddo altri 4 ml della soluzione 6:2:1 di HNO₃:HCl:HF, ed è stata ripetuta la mineralizzazione.

A dissoluzione completa di tutti i campioni, le soluzioni sono state trasferite in provette sterili, precedentemente pesate, e quindi portate a 15 g con acqua milliq.

Dalle soluzioni ottenute, circa 1,1 g sono stati prelevati con siringa sterile, filtrati con filtro in PTFE da 2 µm, e trasferiti in provette sterili precedentemente pesate.

Le soluzioni filtrate sono state quindi portate a 15 g in acqua milliq.

Due bianchi di processo, sono stati preparati utilizzando la metodica descritta, senza però utilizzare il campione.

Alle soluzioni incognite e di multi standard a titolo noto ottenute, sono state aggiunte, in automatico, delle aliquote di standard interno.

A differenza della prima prova è stato possibile utilizzare la pompa peristaltica in dotazione allo strumento, al fine di garantire una ripetibilità maggiore.

Tutte le pesate sono state eseguite con bilancia analitica, e utilizzate per calcolare i rapporti di diluizione.

6.6.2-c Test di cessione in soluzione acquosa

Al fine di valutare l'eventuale solubilizzazione dell'arsenico presente nei suoli è stato effettuato un test di cessione in soluzione acquosa. Questo test, complementare alle analisi chimiche sulle frazioni sottili e grossolane separate per centrifugazione, ha permesso di ottenere due informazioni importanti.

La prima, di natura ambientale, è l'indicazione sulla possibile mobilizzazione dell'arsenico verso matrici acquose, ovvero la possibilità che l'arsenico inizialmente contenuto nei suoli possa essere facilmente disperso e veicolato all'interno delle catene alimentari.

La seconda invece, è la verifica indiretta della validità del metodo impiegato per le separazioni granulometriche e per le analisi chimiche delle frazioni separate.

Il test è stato allestito impiegando i rispettivi bulk dei 6 campioni utilizzati per le prove di arricchimento.

I particolare, sono stati utilizzate le aliquote di materiale preparate inizialmente per le caratterizzazioni mineralogiche e chimiche, descritte nel “XRD”.

Circa 0.5 g pesati in modo esatto, di ogni campione, già macinato, sono stati trasferiti nelle provette per centrifugazione. Sono stati quindi aggiunti 50 ml di acqua milliq. Le miscele ottenute sono state agitate e lasciate a riposare per 12 ore.

Le miscele sono state nuovamente agitate e quindi sottoposte ad un ciclo di centrifugazione a 8000 RPM per 10 minuti.

In questo modo tutto il materiale solido è stato allontanato dalla soluzione acquosa. Da quest’ultima, sono state prelevate aliquote di circa 5 g da ogni campione e trasferite in fiale sterili.

Sono stati quindi aggiunti 5 g di una soluzione di HNO₃ 4%, in modo da ottenere una soluzione finale al 2%.

Allo stesso modo, sono stati preparati due bianchi di processo, utilizzando al posto della soluzione ottenuta dalle centrifugazioni, l’acqua milliq impiegata per l’idratazione dei suoli.

Le soluzioni sono state quindi analizzate in ICP-MS, utilizzando le pesate esatte eseguite su bilancia analitica per il calcolo dei rapporti di diluizione.

6.6.2-d Taratura dello strumento

- analisi con mineralizzazione in HNO₃

Attraverso le rette di taratura, è stato possibile calcolare le concentrazioni espresse in ppb, degli elementi analizzati.

Le rette di taratura sono state ottenute riportando su grafico, in ascissa e in ordinata, rispettivamente le concentrazioni degli elementi nelle soluzioni a titolo noto e la risposta strumentale delle stesse. Si ricava quindi l’equazione della retta per regressione lineare.

Di seguito, nell’equazione [6.4] è riportato un esempio di calcolo per l’analita generico A.

Dall’equazione generica della retta $y=mx+q$, sostituendo in y la risposta strumentale in CPS per l’elemento considerato, si ricava:

$$[A]_{ppb} = \frac{CPS(A) - q}{m} \qquad \text{Equazione [6.4]}$$

Per ogni elemento, le rette di taratura sono state calcolate nell’intervallo di concentrazione in cui ricadeva il campione.

Di seguito, figura [6.10-6.19], sono riportate le rette di taratura ottenute per ciascun elemento determinato.

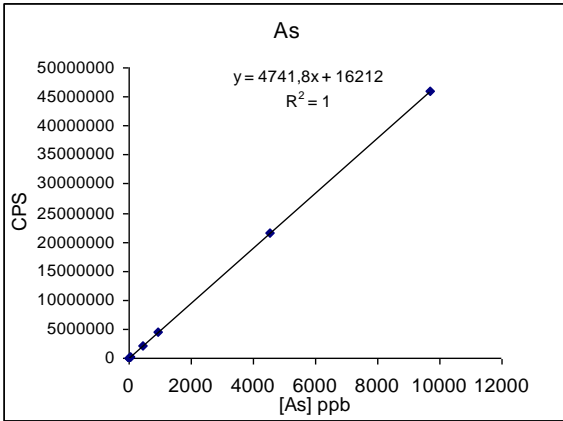


Figura [6.10]

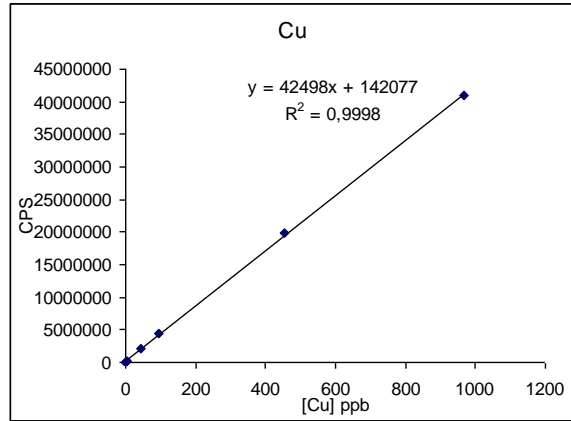


Figura [6.11]

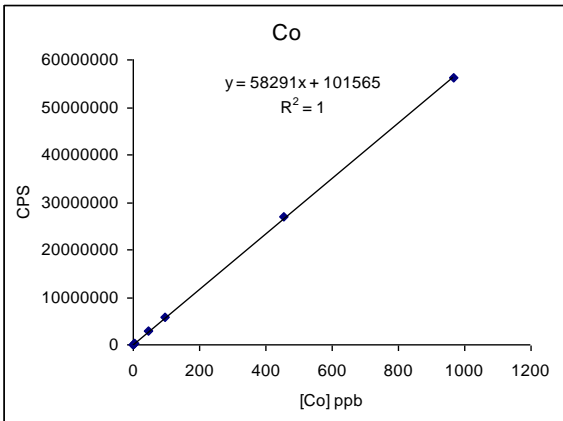


Figura [6.12]

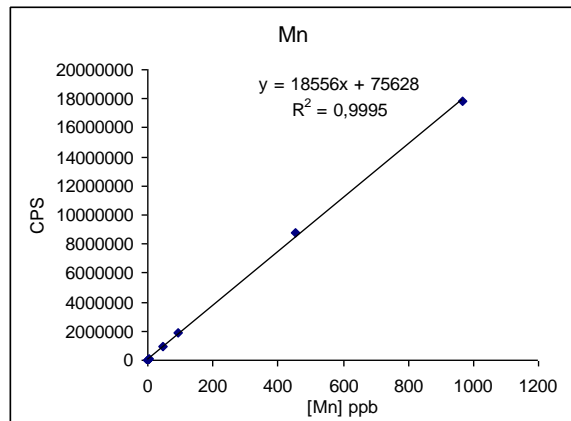


Figura [6.13]

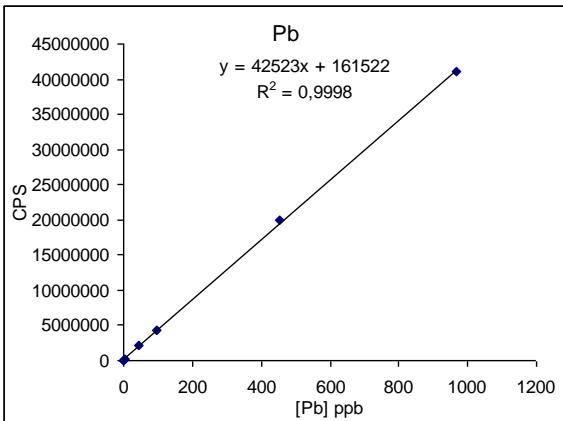


Figura [6.14]

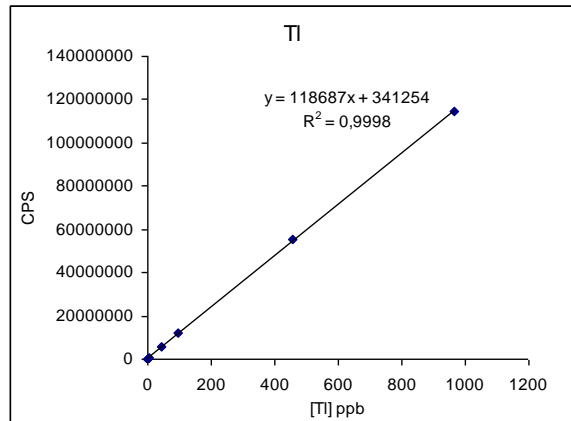


Figura [6.15]

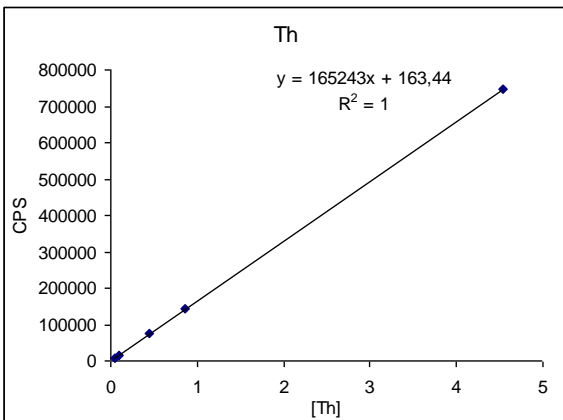


Figura [6.16]

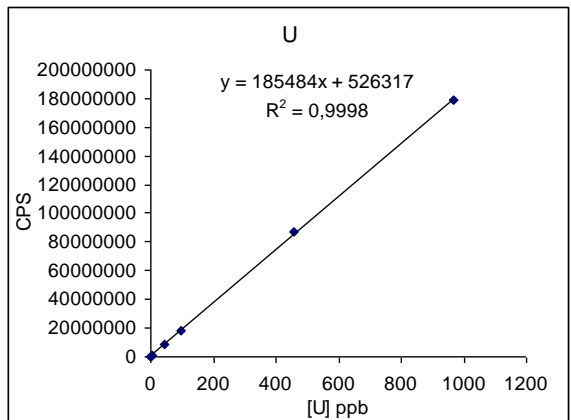


Figura [6.17]

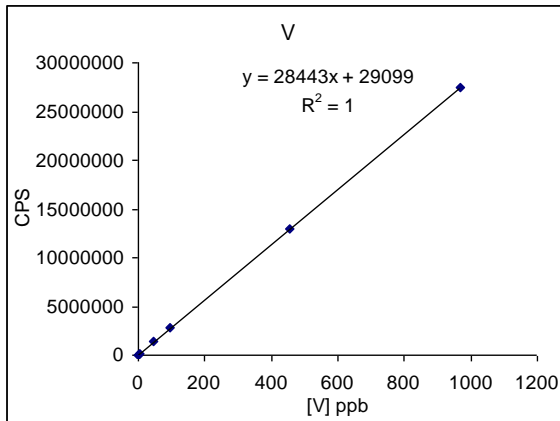


Figura [6.18]

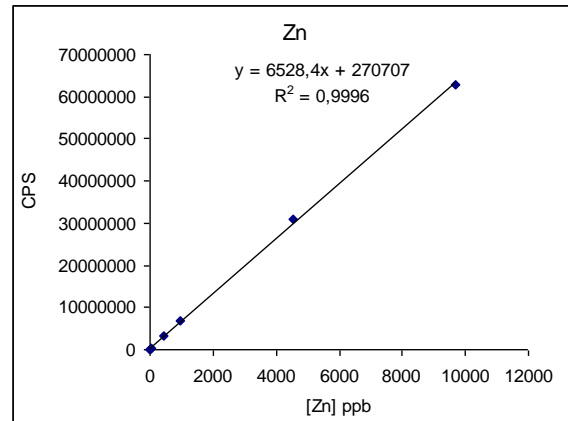


Figura [6.19]

- analisi con mineralizzazione in HNO₃, HCl, HF

Le rette di taratura sono state ottenute riportando su grafico, in ascissa e in ordinata, rispettivamente le concentrazioni degli elementi nelle soluzioni a titolo noto e il rapporto fra la risposta strumentale dell'elemento, e la risposta strumentale dell'elemento dello standard interno scelto per la normalizzazione. Si ricava quindi l'equazione della retta per regressione lineare.

Di seguito, nell'equazione [6.5] è riportato un esempio di calcolo per l'analita generico A. Sostituendo in y il rapporto fra le risposte strumentali per l'elemento considerato e lo standard interno, l'equazione generica della retta $y=mx+q$, può essere riscritta come:

$$[A]_{ppb} = \frac{[CPS(A)/CPS(ISTD)] - q}{m} \quad \text{Equazione [6.5]}$$

Per ogni elemento, le rette di taratura sono state calcolate nell'intervallo di concentrazione in cui ricadeva il campione.

Di seguito, figura [6.20-6.30], sono riportate le rette di taratura ottenute per ciascun elemento determinato.

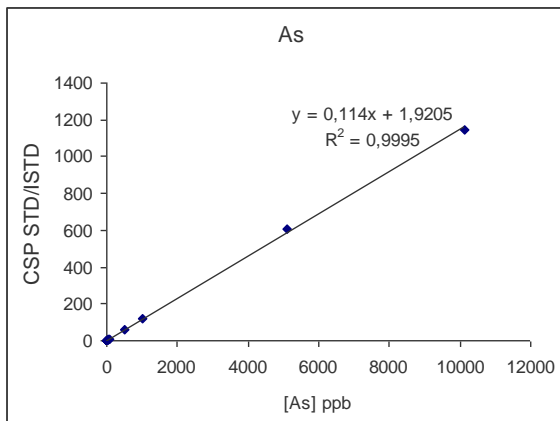


Figura [6.20]

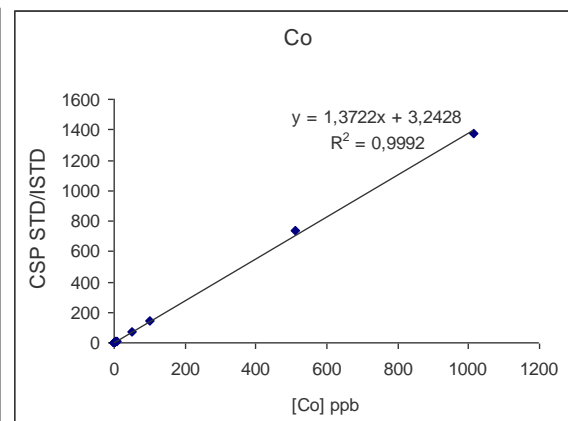


Figura [6.21]

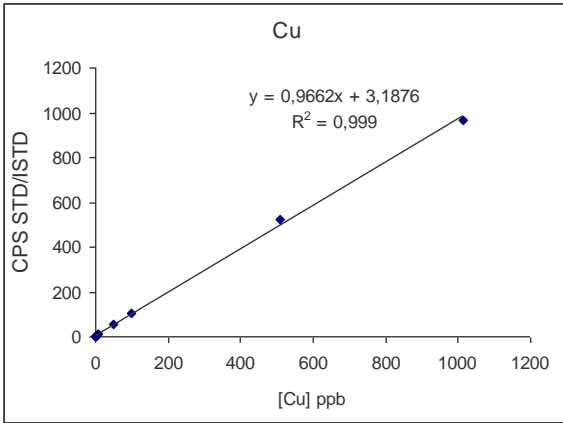


Figura [6.22]

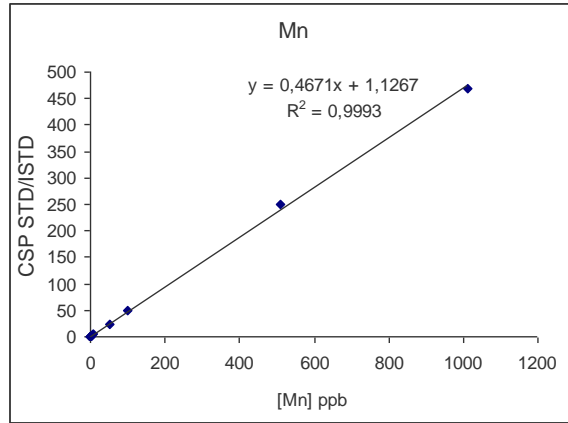


Figura [6.23]

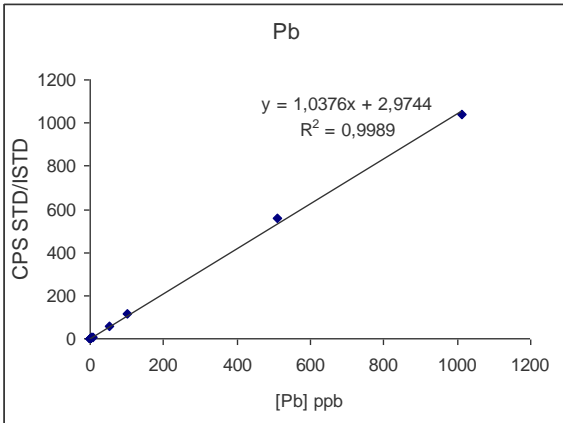


Figura [6.24]

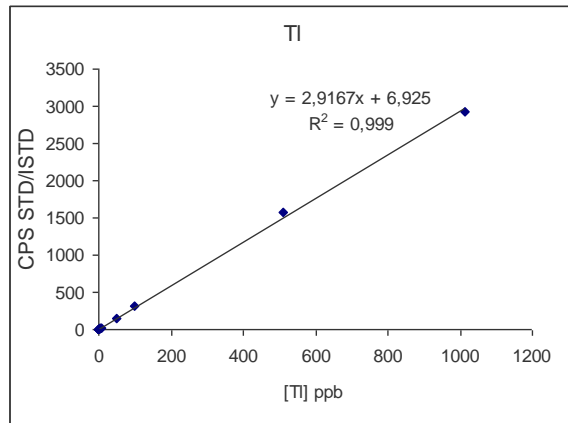


Figura [6.25]

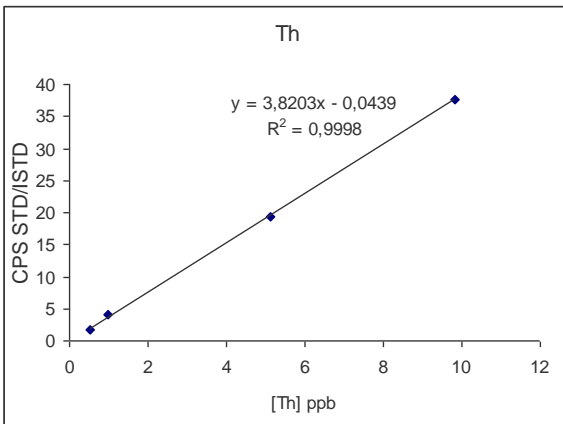


Figura [6.26]

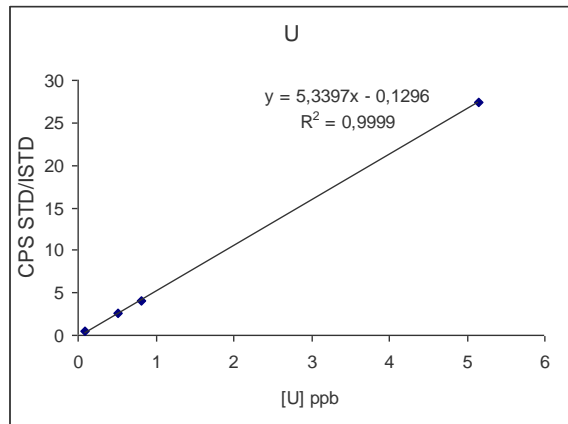


Figura [6.27]

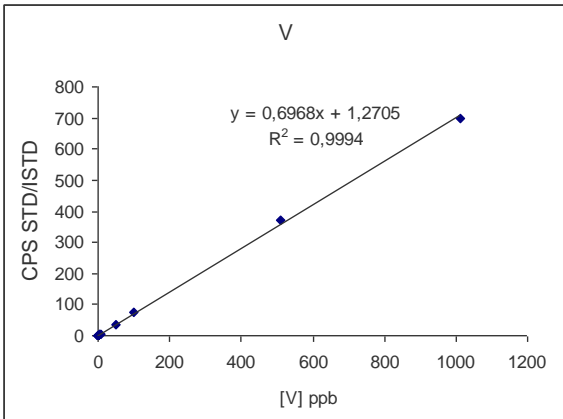


Figura [6.28]

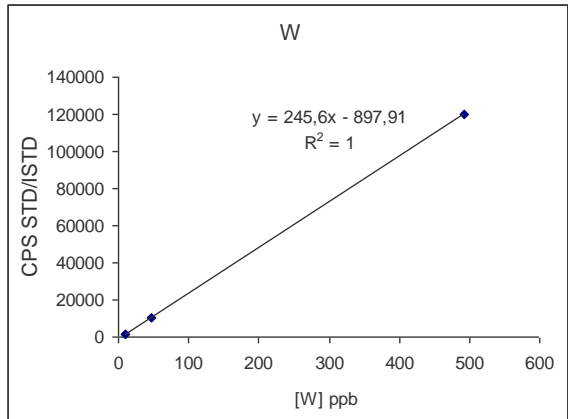


Figura [6.29]

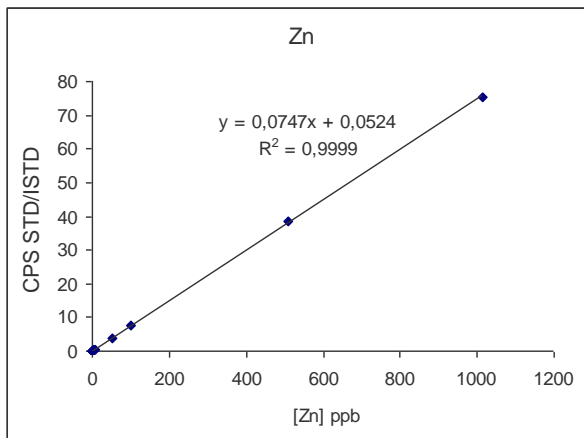


Figura [6.30]

- Test di cessione in soluzione acquosa

La retta di taratura di figura [6.31] è stata ottenuta riportando in grafico, in ascissa e in ordinata, rispettivamente le concentrazioni delle soluzioni a titolo noto e il rapporto fra la risposta strumentale dell'elemento e la risposta strumentale dell'elemento dello standard interno scelto per la normalizzazione. Si ricava quindi l'equazione della retta per regressione lineare.

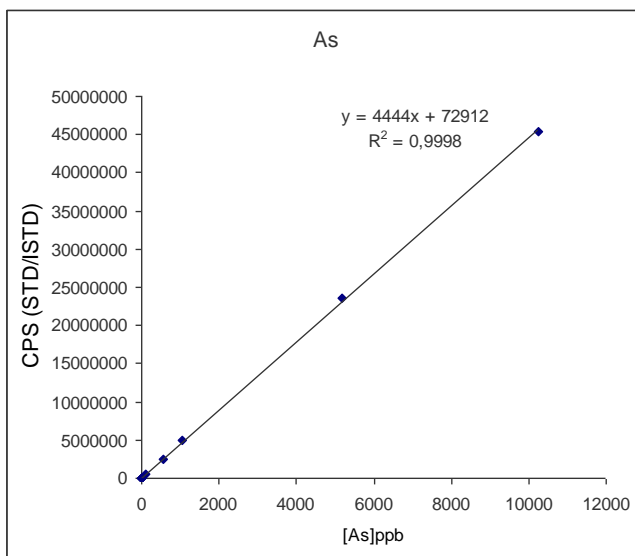


Figura [6.31]

6.6.2-e Analisi ICP-MS e parametri operativi

Le analisi sono state eseguite presso il dipartimento di Scienze Chimiche dell'Università degli studi di Padova.

Le misure di tutti gli elementi sono state effettuate utilizzando un ICP-MS Agilent Technologies 7700x ICP-MS System (Agilent Technologies International Japan Ltd. Tokio) equipaggiato con una cella di collisione ottapolare operante in modalità di

discriminazione cinetica, utilizzata per la rimozione di interferenti poliatomici e derivanti dall'argon, come ArCl^+ con m/z 75, ovvero uguale a quello dell'arsenico (EFSA 2009).

Il sistema è dotato di Quarz, Peltier-cooled, Scott-type double-pass spray chamber e di un nebulizzatore concentrico MicroMist.

Il caricamento dei campioni avviene mediante l'autocampionatore ASX-520 Agilent di cui lo strumento è dotato.

Per ogni analisi, la sequenza di campionamento è stata programmata in modo da seguire un ordine crescente di concentrazioni. Al termine di ogni set di campioni e di soluzioni standard è stato inserito un bianco, in modo da annullare gli effetti memoria nel campione successivo.

Lo strumento è stato ottimizzato giornalmente al fine di ottenere stabilità e sensibilità ottimali.

Nella tabella [6.9] sono riassunte i principali parametri strumentali adottati.

Instrumental	Agilent 7700x ICP-MS
RF power	1550 W
RF matching	1.8 V
Plasma gas flow rate	15 l min ⁻¹ Ar
Auxiliary gas flow rate	1.0 l min ⁻¹ Ar
Carrier gas flow rate	1.05 l min ⁻¹ Ar
Make-up gas flow rate	0.0 l min ⁻¹ Ar
He gas flow	4.3 ml/min
CeO ⁺ /Ce ⁺	0.902%
Ratio(2+) 70/140	0.944%
Nebuliser	Microflow PFA nebuliser
Spray chamber	Scott double-pass type at 2 °C
Torch	Quartz glass torch
Sample uptake rate	0.1 ml min ⁻¹
Sample cone Nickel	1.0 mm aperture i.d.
Skimmer cone Nickel	0.5 mm aperture i.d.
Sampling depth	8.5 mm
Detector mode	Dual (pulse and analog counting)
Dwell time/mass	100 ms
Scan type	Peak hopping, three sweeps per reading and three reading per replicate

Tabella [6.9] "ICP-MS parametri operativi"

6.7 ELABORAZIONI CARTOGRAFICHE

Le carte tematiche presenti in questa tesi sono state costruite utilizzando i dati disponibili nella pagina web della Regione Veneto (Infrastruttura dei Dati Territoriali del Veneto).

L'ubicazione dei campioni è stata fornita da ARPAV sotto in formato di "shapefile".

L'elaborazione cartografica è stata eseguita con il software open source Quantum GIS ver. 1.8.0 (<http://www.qgis.org>).

Sono state quindi costruite le carte:

- Principali tipi litologici nella Pianura Veneta
- Unità deposizionali della Pianura Veneta
- Ubicazione dei campioni e tenori di carbonio organico nei suoli della bassa Pianura Veneta
- Sistemi di suolo della bassa Pianura Veneta

7- RISULTATI

7.1 XRD

7.1.1 Caratterizzazione di bulk

La caratterizzazione mineralogica di bulk dei campioni è indicata nei diffrattogrammi sottostanti rappresentati in figura [7.1].

Non si osservano particolarità evidenti rispetto ai risultati di precedenti studi (Jobstraibizer e Malesani 1973) tranne in alcuni casi in cui si riscontra la presenza di:

- Anfibolo, che assieme al serpentino possono comprendere anche minerali asbestiformi.
- Jarosite, spesso associata a suoli in condizioni ossidanti ricchi in solfati.
- Presenza di minerali attribuiti dubitativamente a solfati di ferro (Bianchite?)

Si osserva sempre la presenza di fillosilicati come cloriti e miche, feldspati (k-feldspati e plagioclas) e quarzo.

In alcuni casi sono presenti fasi di carbonati, solfati, e solfuri.

Non sono stati osservati idrossidi, in accordo con l'origine prevalentemente carbonatica dei suoli.

Le fasi mineralogiche per le quali la determinazione non è completamente affidabile, sono contrassegnate da un punto interrogativo.

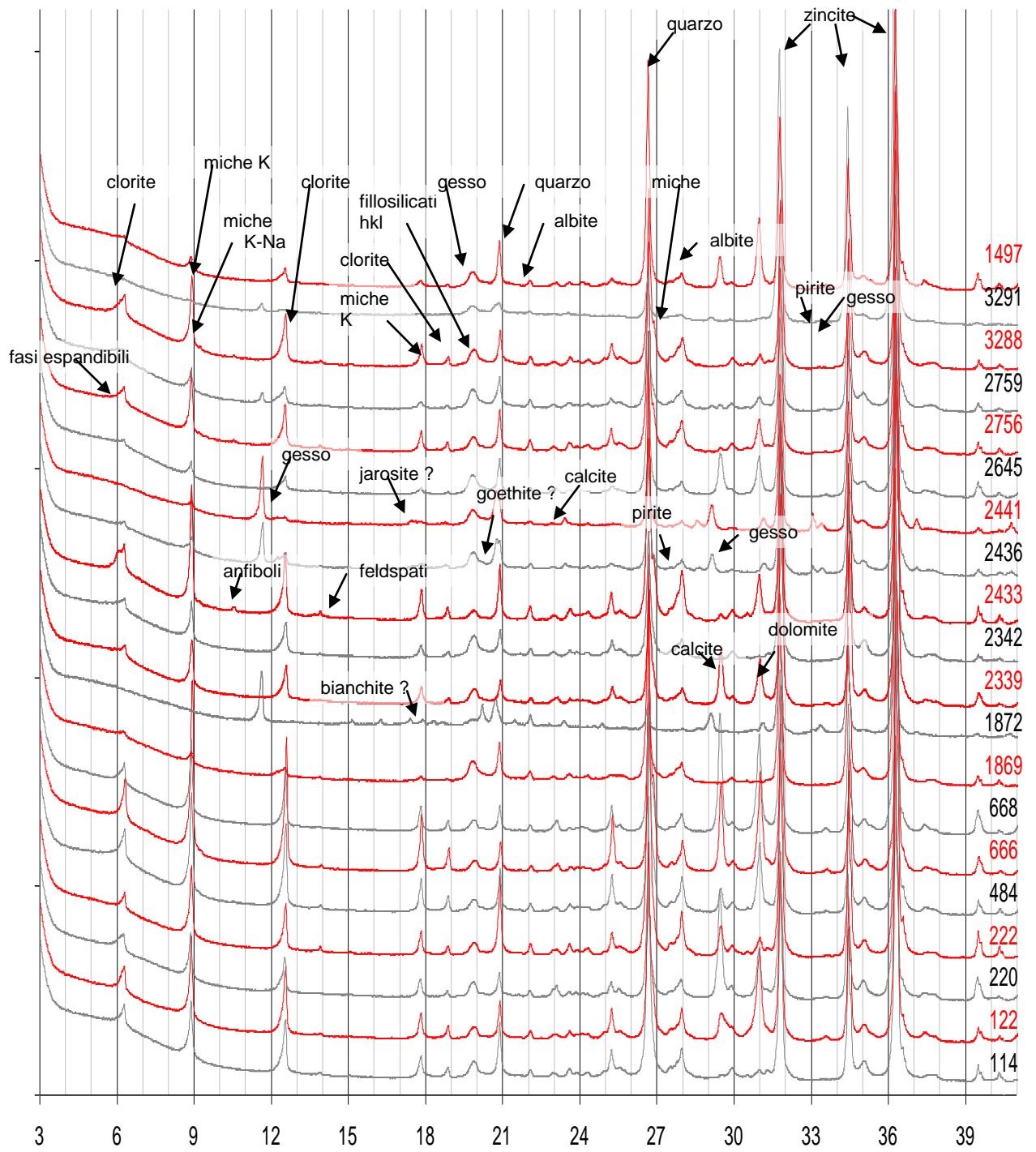


Figura [7.1] "Diffrazione di bulk"

Nei diffrattogrammi compare anche la zincite utilizzata come standard interno.

La composizione mineralogica dei 20 campioni è stata espressa in termini numerici al fine di comparare i vari campioni fra di loro.

La tabella [7.1] riassume le composizioni mineralogiche dei campioni.

	Quarzo	Dolomite	Fillosilicati	Plagioclassi	k-Feldspati	Carbonati - Calcite	Solfuri - Gesso	Solfuri - Pirite	Anfiboli
Campione	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
114	●●●	○	●●●●●●	●	●●	○			
122	●●	●●	●●●●●●	●	●●	○			
222	●●●	○	●●●●●●	●	●●	○			
484	●●	●●	●●●●●●	●●	●●	○			
668	●	●●	●●●●●	●	●●●	●●			
220	●●	●	●●●●●●	●●	●●	●●			
666	●	●●	●●●●●●	●	●●●	●			
2645	●	●	●●●●●●	●	●●	●			
2339	●	●	●●●●●	●	●●●	●			
1497	●●●	●	●●●●●●	●	●●●	○			
2342	●●		●●●●●●	●●	●●●				
1869	●●●		●	●●	●●●●				
3288	●●	○	●●●●●	●	●●	●●			●●●
2756	●●	●	●●●●●●	●●	●●	○			●●●
2433	●●	●	●●●●●●	●●	●●	○			●●
2436	●●		●●●●●	○	●●		●	○	
2441	○		●●	●	●●●●●●		●●	○	
1872	●						●●●●	○	
2759	●●	○	●●●●●●	●	●●	○	○		
3291	○		●●●●	○		●●●●	○		

Tabella [7.1] "Principali fasi mineralogiche presenti nei campioni"

Nella tabella vale la seguente corrispondenza:

- ≤ 2%
- ≈ 5%
- ≈ 10%
- ≈ 15%
- ≈ 20%
- ≈ 25%
- ≥ 30%

7.1.2 Frazione granulometrica inferiore a 2 μm separata per decantazione

Questo tipo di analisi è stato svolto principalmente per valutare la presenza di minerali espandibili.

Il diffrattogramma sottostante rappresentato in figura [7.2] evidenzia la presenza di fasi espandibili in alcuni campioni.

I campioni sono raggruppati a coppie, in cui xs rappresenta il diffrattogramma del campione spalmato sul vetrino, mentre xg rappresenta lo stesso campione esaminato dopo la glicolazione.

Le fasi prevalenti identificate sono interstratificati del tipo smectite-illite e sono state osservate nei campioni 220, 666, 2645, 2759 e 3288.

Per alcuni campioni (3291, 2436, 2342, 1869) non sono stati osservati effetti di espansione. Fra questi, il 1869 e il 2342 pur non avendo dimostrato effetti di espansione, presentano dei riflessi a basso angolo, tipici degli interstratificati.

Gli indici Reichweite R0, R1, R3, che compaiono nei diffrattogrammi indicano, i picchi diagnostici per minerali interstratificati a diverso ordine di impilamento degli strati.

Ogni indice esprime la probabilità che un ipotetico strato A sia seguito, lungo l'asse Z, da uno strato B (Moore e Reynolds 1997).

- R0 indica la prevalenza di smectite che quando espande può raggiungere le posizioni massime consentite dall'interstrato.
- R1 indica un minerale interstratificato ordinato, in cui uno strato di smectite è seguito da uno di illite.
- R3 rappresenta un minerale interstratificato in cui l'illite è prevalente. In questo caso gli effetti della glicolazione sono meno evidenti, perché gli strati di smectite non potranno espandersi liberamente.

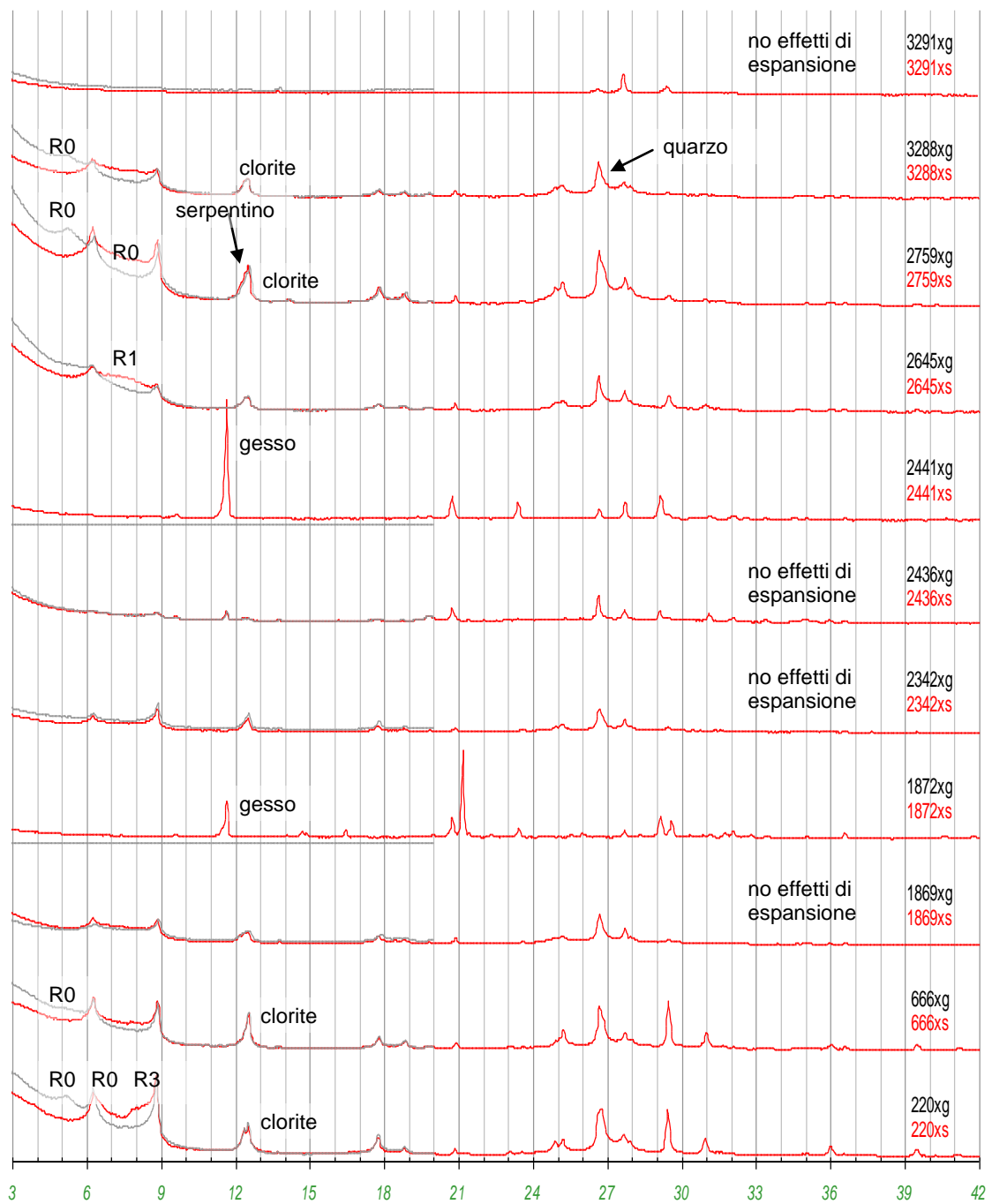


Figura [7.2] "Minerali espandibili"

7.1.3 Frazioni granulometriche sottili e grossolane separate per centrifugazione

I diffrattogrammi sottostanti, di figura [7.3] mettono in evidenza le differenze mineralogiche fra le frazioni sottili e grossolane dei campioni, separati per centrifugazione, impiegati per l'analisi chimica mediante ICP-MS.

I campioni contrassegnati con "fx" e "gx" indicano rispettivamente le frazioni sottili e grossolane.

Dalle differenze fra i due tracciati di ogni campione si possono osservare:

- Arricchimento di sostanza organica in una delle due frazioni, tipicamente nella grossolana, osservabile dall'innalzamento generale del fondo del diffrattogramma nei campioni 3291 e 2436.
- Nel 2436 si osserva un arricchimento di pirite nella frazione grossolana, in accordo con l'arricchimento di sostanza organica nella medesima frazione.
- Arricchimento di fillosilicati in una delle due frazioni, tipicamente la sottile. La differenza può essere quantificata per confronto dei picchi a $19,8^\circ 2\theta$ e si osserva nei campioni 3288, 1869, 220 e 2436.
- Nel campione 1869 si verifica anche un aumento delle fasi espandibili nei fillosilicati. Nel campione 2436 invece avviene un arricchimento di fillosilicati nella frazione sottile, ma il tipo di minerali rimane invariato.
- Nei campioni 1869 e 2436 si osserva la presenza dei riflessi a $12,2^\circ 2\theta$ tipici del serpentino.
- Il campione 2342 non presenta differenze mineralogiche fra le due frazioni granulometriche.

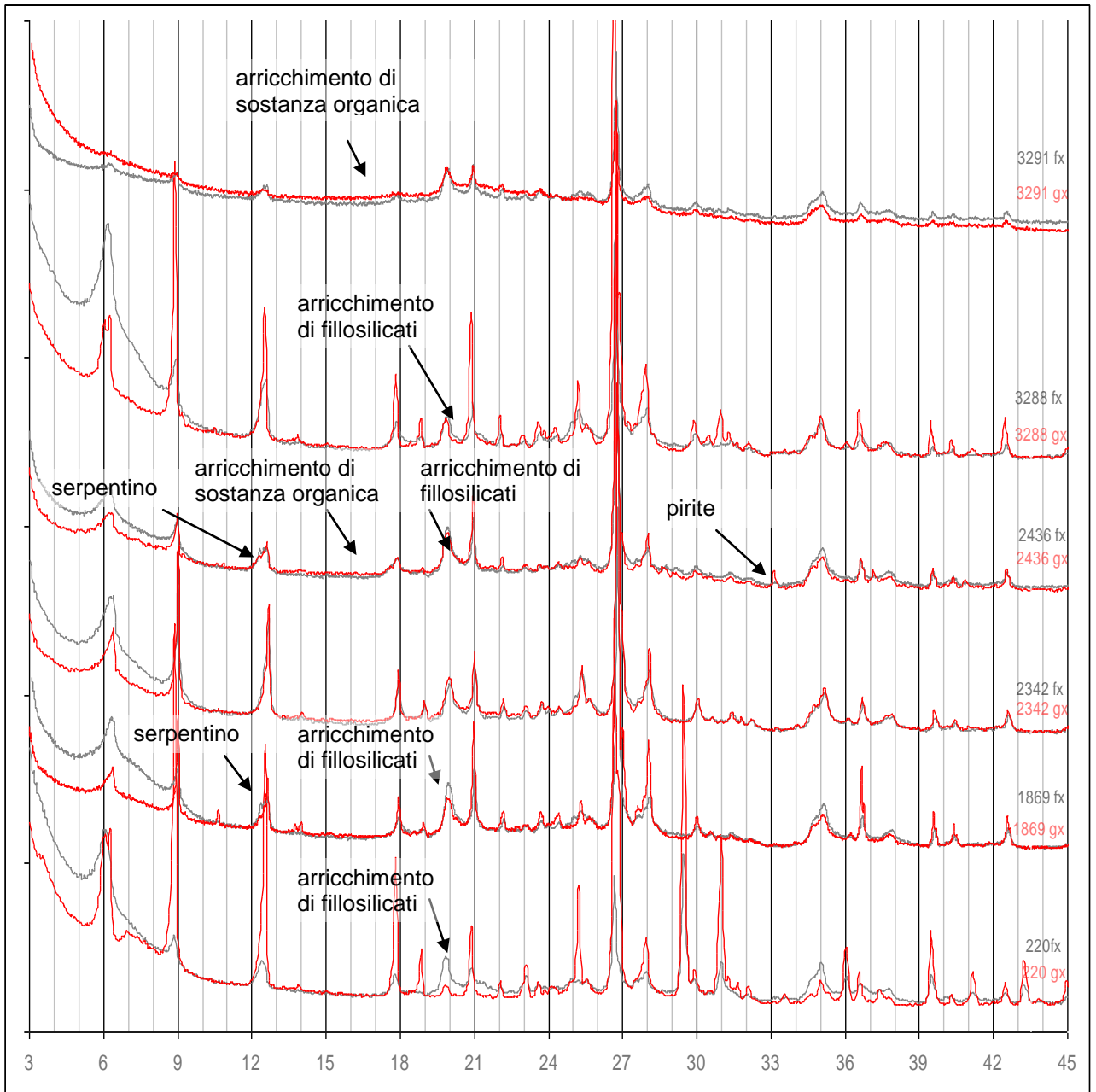


Fig. [7.3] "Differenze mineralogiche tra frazioni sottili e grossolane"

7.2 XRF

Di seguito sono riportati i dati ottenuti dalle analisi XRF di bulk dei campioni.

E' necessario precisare che:

- Durante la fase preparatoria di calcinazione avviene l'allontanamento di fasi volatili, principalmente sostanze organiche e carbonati. Tuttavia si può verificare la volatilizzazione di altri elementi come S, F, Cl e in casi di riscaldamento eccessivo K e Na. Le concentrazioni di questi elementi devono essere considerate come semi-quantitative.
- A causa dell'allontanamento delle fasi volatili, le quantità relative di ossidi subiranno un aumento. I dati ottenuti dall'analisi sono stati ricalcolati sulla base di queste variazioni.
- I risultati di Si, P e alcuni metalli (Al, Fe, Mg, Mn...) sono riportati nella forma di ossido, in quanto non è possibile quantificare direttamente l'ossigeno perché troppo leggero, quindi questo viene considerato come ossido.

Nella tabella [7.2] sono riportate le concentrazioni degli ossidi espresse in percentuale in peso, le concentrazioni degli elementi espresse in ppm e i risultati della perdita a 110°C e della perdita al fuoco.

Ossidi costituenti (%)		1872	220	666	668	3288	3291	122	222	2759	1497	2339	2342	2433	2436	2441	114	484	1869	2645	2756
	SiO2	2,28	35,73	37,24	31,15	45,64	5,61	40,11	57,93	43,46	43,36	36,47	35,27	49,14	24,83	16,89	53,85	44,56	35,90	40,27	46,81
	TiO2	0,04	0,50	0,51	0,43	0,73	0,09	0,50	0,75	0,70	0,67	0,59	0,56	0,73	0,35	0,26	0,75	0,68	0,49	0,63	0,74
	Al2O3	1,18	14,79	14,62	11,59	17,29	2,60	14,01	14,00	16,25	12,60	14,68	14,36	14,24	9,07	6,52	17,98	15,19	12,25	13,95	15,68
	Fe2O3	2,58	5,74	5,44	4,92	7,77	1,70	5,14	5,21	7,27	5,13	6,11	5,21	5,47	5,78	5,44	6,38	6,09	5,31	5,40	6,81
	MnO	0,02	0,13	0,10	0,11	0,07	0,01	0,11	0,10	0,05	0,09	0,08	0,04	0,07	0,04	0,04	0,09	0,09	0,02	0,05	0,07
	MgO	0,24	3,84	4,72	5,81	2,75	0,50	5,81	1,98	3,00	4,77	4,02	1,96	3,65	1,86	1,17	2,04	4,29	1,63	3,72	3,50
	CaO	0,79	14,46	12,09	18,32	2,44	1,97	10,74	4,50	3,59	8,39	10,77	2,03	4,85	1,82	1,99	1,66	6,79	1,17	8,58	4,13
	Na2O	0,04	0,72	0,72	0,63	1,03	0,17	1,00	1,25	0,85	0,58	0,64	0,66	1,52	0,48	0,29	1,00	0,95	0,69	0,51	1,18
	K2O	0,16	3,10	2,80	2,25	3,06	0,43	2,93	2,87	2,81	2,23	2,66	2,56	2,69	1,59	1,16	3,31	2,83	2,12	2,39	2,84
P2O5	0,03	0,08	0,24	0,11	0,23	0,08	0,09	0,14	0,14	0,17	0,21	0,15	0,21	0,13	0,09	0,14	0,31	0,28	0,19	0,26	
LOI	perdita a 110°	13,64	2,38	2,72	2,01	4,75	12,76	2,42	2,49	5,86	3,95	3,88	6,91	2,71	8,78	9,40	3,73	3,26	7,54	5,07	3,82
	L.O.I.	78,34	17,61	18,76	22,60	13,77	73,38	15,93	8,56	14,82	17,02	19,88	29,82	13,31	44,15	55,14	8,14	14,00	32,28	18,78	13,73
	L.O.I.tot	91,98	19,99	21,48	24,61	18,52	86,14	18,35	11,05	20,68	20,97	23,76	36,73	16,02	52,93	64,54	11,87	17,26	39,82	23,85	17,55
	Tot	99,33	99,08	99,98	99,91	99,53	99,30	98,78	99,79	98,79	98,97	99,98	99,53	98,58	98,88	98,39	99,07	99,05	99,69	99,54	99,56
Elementi (ppm)	S	4147	906	1129	1484	1229	4403	558	334	4046	1000	1399	614	1750	7487	10456	425	607	275	1375	1411
	Sc	0	<4	<4	<4	20	<1	<4	4	15	<4	<4	15	7	6	4	21	<4	15	<4	11
	V	21	96	95	80	143	33	89	94	146	107	117	111	107	85	68	110	108	108	114	129
	Cr	17	78	77	59	103	15	71	77	146	88	93	87	82	125	89	107	93	113	90	97
	Co	8	17	16	13	24	3	14	13	19	15	19	14	16	15	9	17	17	10	16	17
	Ni	51	33	38	29	75	19	30	27	80	36	53	53	42	119	65	72	46	64	49	59
	Cu	14	39	82	38	86	20	32	116	71	138	59	59	46	45	37	41	51	59	46	63
	Zn	20	110	129	86	143	22	94	119	106	108	130	123	102	80	37	137	133	73	104	129
	Ga	2	22	22	17	26	4	21	20	23	16	22	20	20	14	10	26	20	16	20	22
	Rb	11	149	151	109	170	35	141	137	152	111	141	139	118	99	73	191	146	120	125	143
	Sr	28	130	120	141	130	71	109	85	130	109	137	92	156	89	76	85	112	84	120	139
	Y	2	30	34	26	33	6	26	32	28	28	34	30	29	16	13	38	33	22	28	31
	Zr	7	101	120	103	121	13	126	221	103	150	107	93	191	60	41	189	145	78	129	152
	Nb	0	10	11	8	13	0	9	11	10	11	12	8	12	5	1	13	13	5	10	12
	Ba	40	547	516	416	565	119	491	497	517	345	493	450	554	273	164	705	519	397	360	547
	La	3	41	53	29	37	9	42	45	31	15	28	41	40	19	12	33	50	29	40	36
	Ce	3	71	69	61	67	13	64	74	60	55	60	59	65	32	28	93	65	49	49	65
Nd	2	19	29	23	29	3	24	29	31	32	23	21	18	5	12	19	22	17	25	27	
Pb	3	45	50	32	64	9	47	49	38	36	49	39	42	14	12	59	48	45	39	49	
Th	0	7	7	11	2	0	7	6	10	6	7	8	7	6	5	5	9	2	5	5	
U	17	<2	<2	<2	8	41	6	4	13	<2	5	14	5	8	16	4	2	19	4	9	

Tabella
[7.2]
"Risultati
XRF-
Ossidi,
LOI,
Elementi

7.3 SEM

I seguenti campioni sono stati investigati al microscopio ottico a scansione: 220, 3288, 2342 e 3291.

Per ogni campione sono state osservate le acquisizioni BEI e SEI, rispettivamente Backscattered Electrons Image e Secondary Electrons Image.

Il campione 220 è stato l'unico in cui si sono osservate delle miche lamellari, mentre il 3288 si è distinto per la presenza di fosfati. In entrambi sono state individuate delle fasi di calcite.

Mentre queste informazioni corrispondono a quanto atteso, per il campione 2342 non sono state osservate strutture organiche caratteristiche dei suoli ad elevato contenuto in carbonio organico. Strutture che sono state invece individuate in abbondanza nel campione 3291.

In questo campione infatti, sono state osservate molte strutture organiche sulle quali possono essere localizzate fasi contenenti arsenico. Pertanto si è proceduto alla sistematica osservazione delle fasi associate alle strutture organiche e delle fasi disperse nel campione, ma caratterizzate da elevata luminosità (BEI) avendo ossidi e solfuri questa caratteristica tipica.

Per il campione 3291 di seguito sono riportate le immagini più rappresentative delle morfologie osservate.

Per alcune osservazioni sono riportate inoltre alcune acquisizioni puntuali ottenute mediante spettroscopia ai raggi X in dispersione di energia EDX (Energy Dispersive X-ray analysis) rappresentanti la composizione elementare del materiale investigato.

In figura [7.4] sono riportate le immagini SEI e BEI di un frammento organico. Questo tipo di substrati sono potenzialmente coinvolti nell'adsorbimento di fasi contenenti arsenico.

Le frecce a, b, c, indicano i punti in cui sono state eseguite le rispettive acquisizioni EDX.

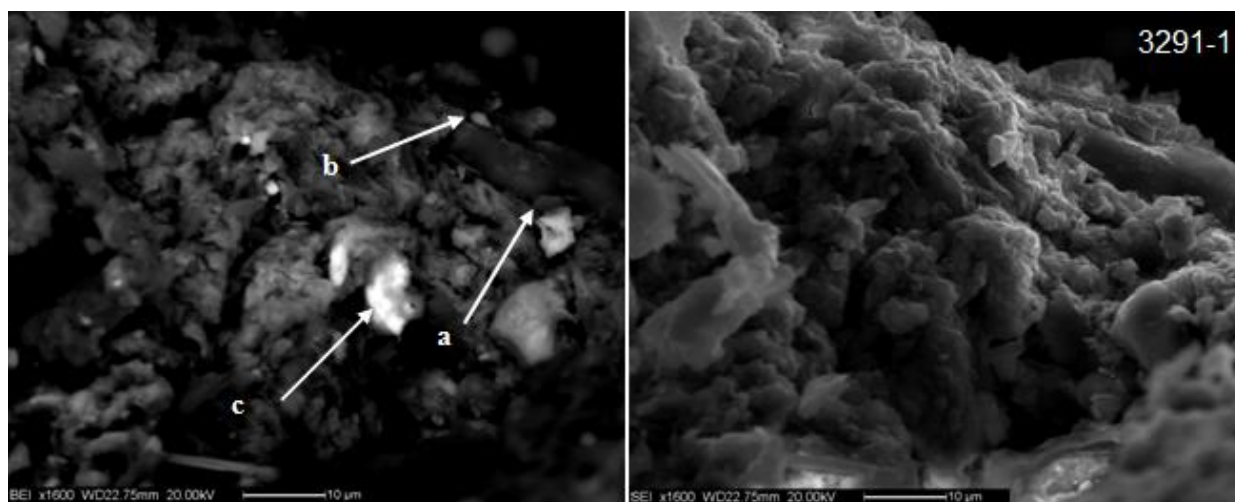


Figura [7.4] "Immagini SEI e BEI di frammento organico"

Le acquisizioni EDX di figura [7.5] dimostrano che nei punti a e b la composizione è prevalentemente silicatica. Lo spettro EDX del punto c invece, indica un cristallo di barite. Questo minerale è un solfato di bario, ed è stato osservato più volte nel campione.

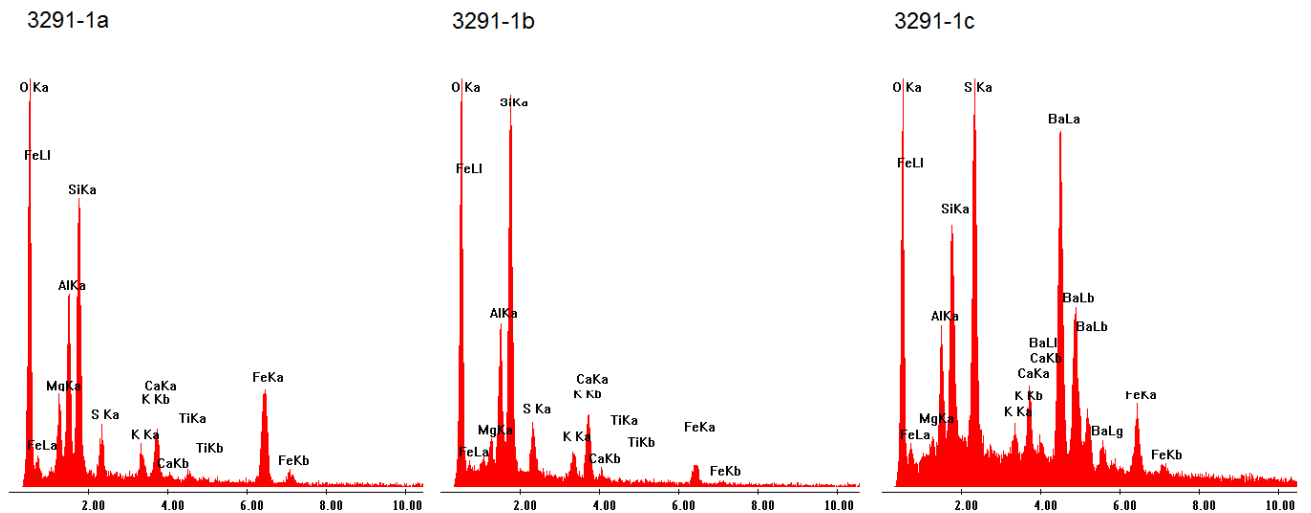


Figura [7.5] “Acquisizioni EDX sul campione 3291”

Le immagini SEI e BEI, figura [7.6] forniscono una visione di un frammento organico intero. Si può notare, dall’immagine SEI la morfologia del frammento organico e la netta differenza rispetto agli altri componenti (sia per topologia che per forma).

Strutture organiche di questo tipo spesso rappresentano degli ambienti ideali l’attività batterica coinvolta nel ciclo dell’arsenico. Dall’immagine BEI si può notare la presenza di numerose specie ad elevato numero atomico.

Nel punto indicato è stato eseguito un ingrandimento.

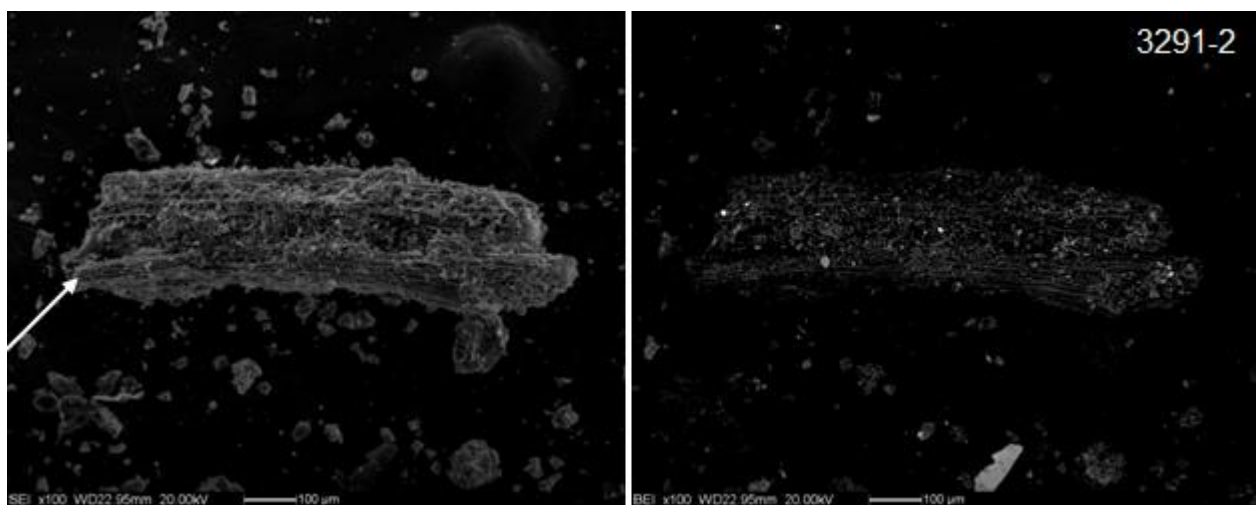


Figura [7.6] “Immagini SEI e BEI di un frammento organico rispetto alle altre strutture presenti”

Immagini SEI e BEI , figura [7.7] della porzione ingrandita. Si può notare la micro struttura porosa del frammento organico, su cui sono presenti numerosi cristalli.

La freccia nell'immagine BEI indica un cristallo di barite, confermato dalla relativa determinazione EDX riportata in figura [7.8].

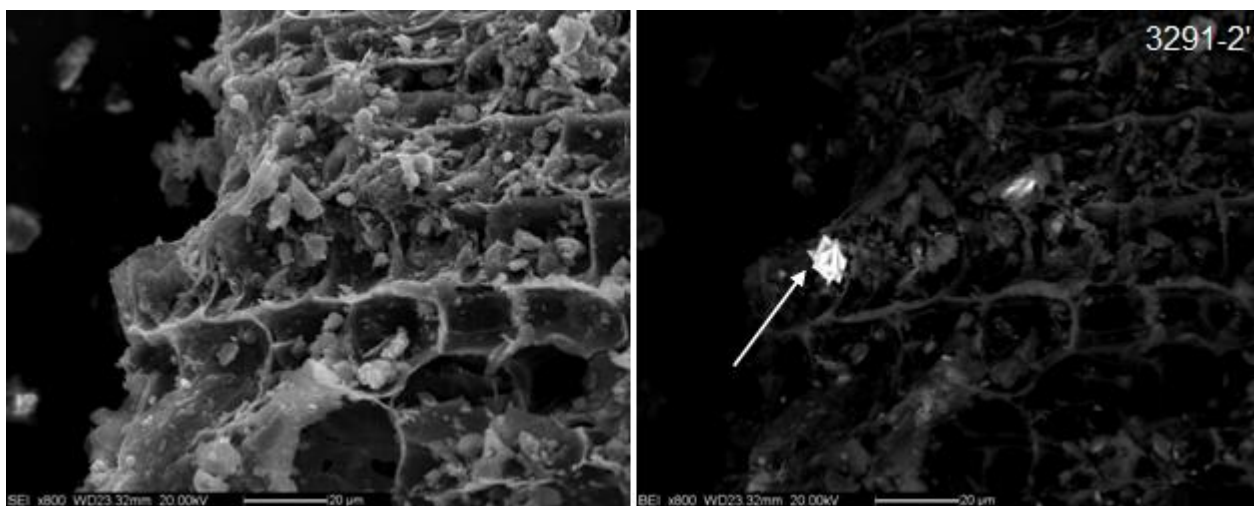


Figura [7.7] “Ingrandimento su frammento organico con struttura microporosa”

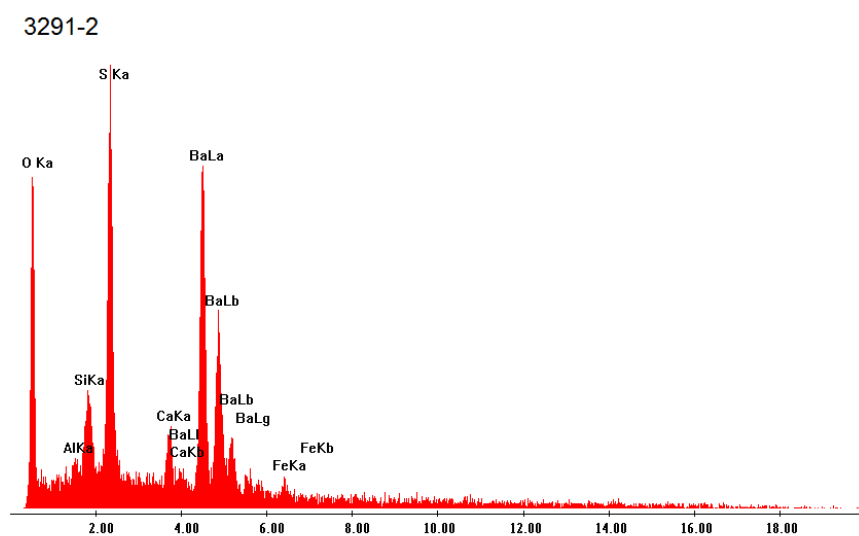


Figura [7.8] “Acquisizioni EDS del cristallo di barite illustrato in figura [7.7]”

Le immagini SEI e BEI riportate in figura [7.9] e [7.10] sono focalizzate su due frammenti organici diversi, nei quali sono state identificate delle fasi contenenti pirite e gesso.

Le acquisizioni EDX nei punti indicati dalle due frecce confermato dall'acquisizione EDX.

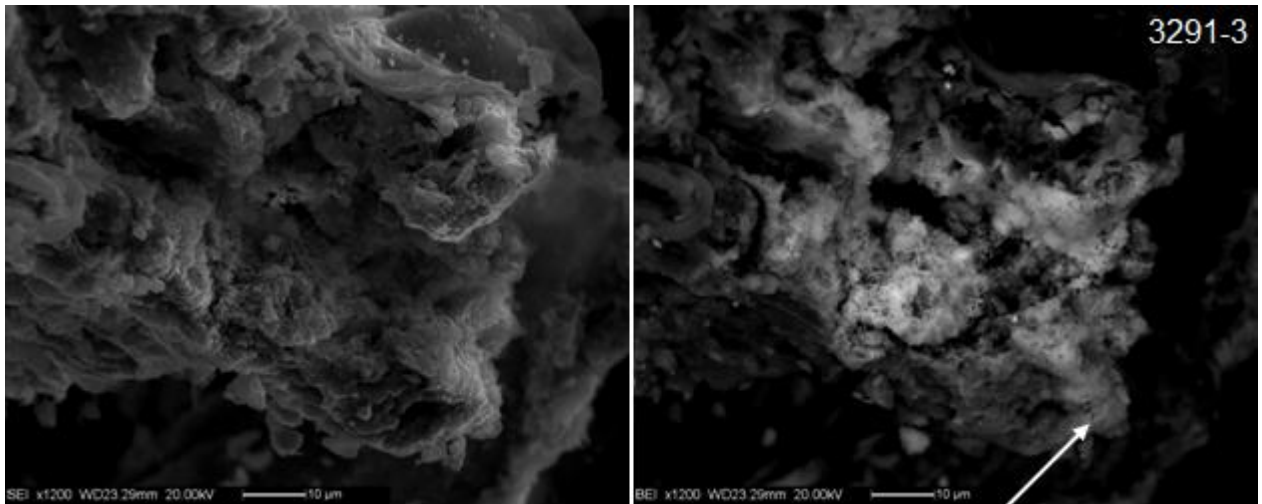


Figura [7.9] “Frammento organico contenente pirite e gesso”

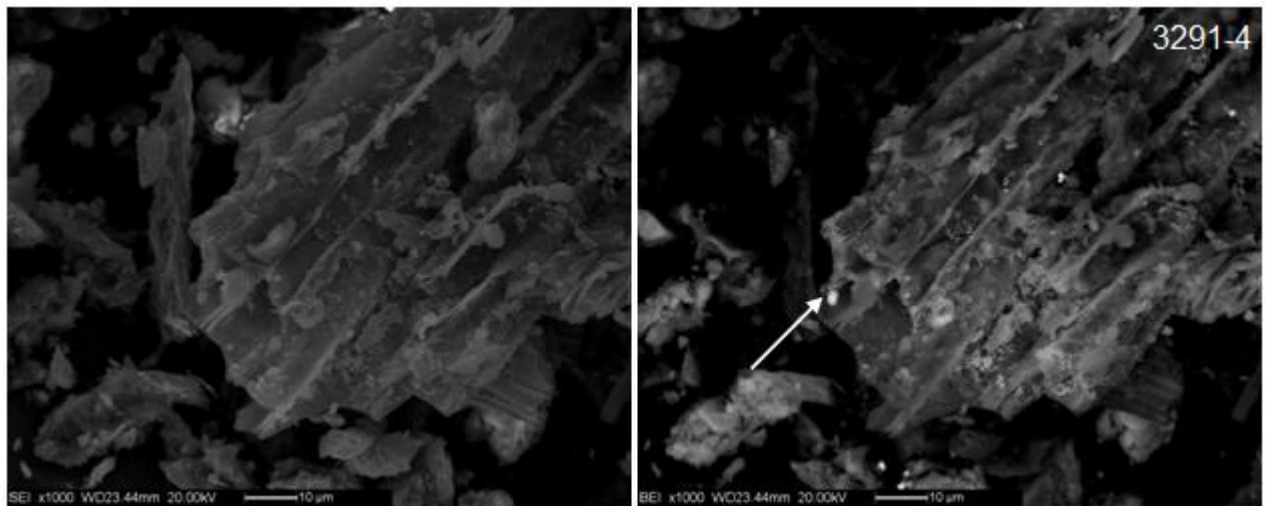


Figura [7.10] “Frammento organico contenente pirite e gesso”

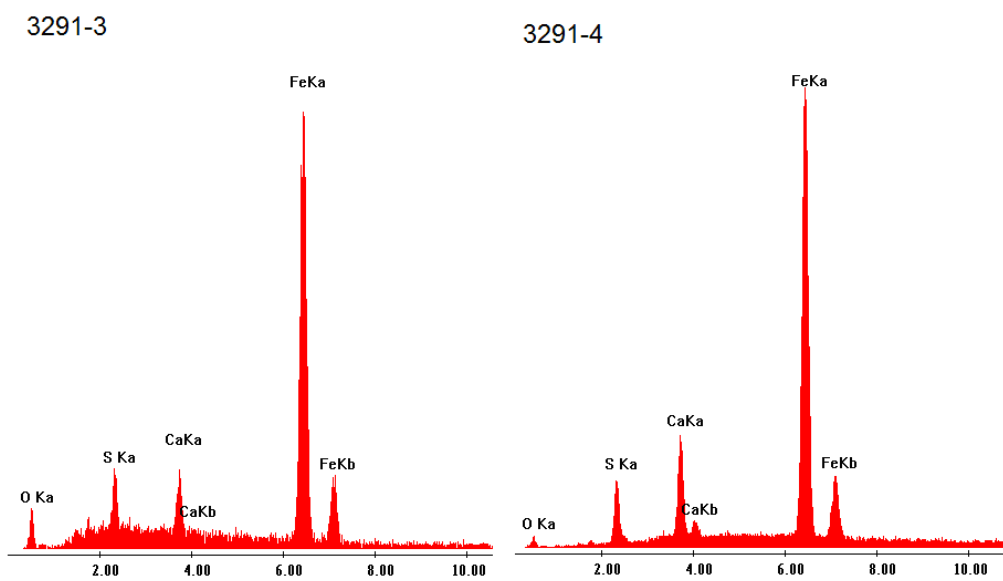


Fig. [7.11] “Acquisizioni EDS di frammenti organici contenenti pirite e gesso”

7.4 SEPARAZIONE GRANULOMETRICA

Nella tabella [7.3] sono riportate, per ogni campione, le pesate delle frazioni fini e grossolane separate per centrifugazione. Le frazioni fini sono contrassegnate dalla lettera F, mentre le grossolane dalla lettera G.

La perdita esprime la percentuale di campione non recuperato al termine della separazione.

	m tot	m F	m G	recupero F	recupero G	recupero tot	perdita
campione	g	g	g	%	%	%	%
220	5,0	1,616	2,951	32,32	59,02	91,34	8,66
2342	5,0	0,2	3,976	4,00	79,52	83,52	16,48
2436	5,0	0,189	3,755	3,78	75,1	78,88	21,12
3288	5,0	2,214	2,496	44,28	49,92	94,20	5,8
1869	5,0	0,701	4,142	14,02	82,84	96,86	3,14
3291	5,0	0,41	4,299	8,20	85,98	94,18	5,82

Tabella [7.3] "Rese della separazione granulometrica"

- mtot, mF, mG: quantità espresse in grammi di campione sottoposto a separazione granulometrica, di frazione fine e grossolana separate.
- recupero F, recupero G: frazione fine e grossolana recuperate espresse in percentuale
- recupero tot: percentuale di materiale totale recuperato
- perdita: quantità di campione non recuperata al termine della separazione

Le perdite superiori al 10% (campioni 2436 e 2342) possono essere attribuite alla presenza dei frammenti organici grossolani che sono stati allontanati in fase di lavaggio.

7.5 ICP MS

7.5.1 Analisi con mineralizzazione in HNO₃

Sono riportati di seguito tutti i dati relativi alla prima analisi di prova condotta con ICP-MS.

7.5.1-a Pesate e diluizioni

Nella tabella sono riportate le pesate per ciascun campione.

P1 indica la quantità di campione analizzato.

P2, P3, P4, rappresentano le pesate delle varie diluizioni.

P2: prima diluizione in acqua milliq.

P3: quantità di soluzione filtrata.

P4: seconda diluizione in acqua milliq.

	P1	P2	P3	P4
campione	g	g	g	g
2436 G	0,0267	15,4875	2,1135	7,0169
2436 F	0,0224	15,0377	2,0774	7,1443
3288 G	0,0267	16,0145	2,0656	7,0175
3288 F	0,0262	15,4152	2,0262	7,8345
1869 G	0,028	15,2074	2,0222	7,2278
1869 F	0,0247	15,18	2,0106	7,1169

Tabella [7.4] "Pesate e diluizioni – Mineralizzazione in HNO₃"

7.5.1-b Concentrazioni campioni

Le concentrazioni degli elementi per i quali è stata possibile la determinazione sono riassunte in tabella. Le concentrazioni degli elementi, espresse in ppm, si riferiscono alla concentrazione reale nei campioni e sono state calcolate sulla base delle pesate esatte di ogni diluizione.

Di seguito è riportata l'equazione [7.1] utilizzata per il calcolo della concentrazione, espressa in ppm, per gli elementi determinati.

$$[A]_{ppm} = ([A]_{ppb} - [Ab]_{ppb}) \times \frac{4.05(ml)}{4.00(ml)} \times \frac{P4(g)}{P3(g)} \times \frac{P2(g)}{P1(g)} \times 10^{-3}$$

Equazione [7.1]

[A]_{ppm}, [A]_{ppb} e [Ab]_{ppb} sono rispettivamente la concentrazione effettiva dell'analita generico A nel campione, la sua concentrazione, espressa in ppb, calcolata attraverso retta di taratura, e la concentrazione dell'analita nel bianco di prova.

Nell'equazione compaiono i rapporti di diluizione ottenuti dalle pesate riportate in tabella[] e il rapporto di diluizione dovuto all'aggiunta dello standard interno.

Per il calcolo delle concentrazioni nei campioni e la costruzione delle rette di taratura, non è stato considerato lo standard interno inizialmente aggiunto, in quanto la deriva strumentale durante le analisi non è stata significativa. Questo ha permesso di evitare di introdurre un'ulteriore possibile errore rappresentato dalla non ripetibilità delle aggiunte di standard interno, che sono state fatte manualmente.

	As	Co	Cu	Mn	Pb	Tl	Th	U	V	Zn
campione	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
2436 F	35,24	7,14	50,04	130,97	26,23	0,20	6,05	12,86	22,80	75,36
2436 G	34,52	5,28	50,37	112,89	20,74	0,12	5,79	11,00	20,32	80,31
3288 F	66,81	21,44	82,16	465,16	78,61	0,50	10,14	11,99	58,12	139,93
3288 G	37,66	14,16	67,14	414,97	45,16	0,18	16,33	13,76	37,66	77,09
1869 F	52,04	9,11	44,38	171,06	44,95	0,32	7,53	28,12	35,62	75,02
1869 G	66,83	6,99	48,15	119,76	44,51	0,18	7,37	20,36	38,76	57,21

Tabella [7.5] "Concentrazioni dei campioni - Mineralizzazione in HNO_3 "

7.5.2 Analisi con mineralizzazione in HNO_3 , HCl, HF

Dopo diverse prove di mineralizzazione, i risultati più attendibili sono quelli ottenuti dalla mineralizzazione in HNO_3 , HCl, HF, descritta nel capitolo metodi analitici.

In questa prova, il recupero dai campioni di arsenico e degli altri elementi determinati, è stato valutato per confronto con un materiale certificato (CRM).

Il materiale certificato, proveniente dall'AIST (Advanced Industrial Science and Technology), è una riolite. La riolite è una roccia magmatica vetrosa contenente anche feldspati e quarzo.

Questo CRM, pur non essendo un suolo, è stato ugualmente scelto in quanto contenente arsenico in una concentrazione confrontabile con quella dei campioni analizzati.

Il confronto fra la quantità di arsenico certificata e quella determinata fornisce una stima dell'accuratezza della metodica di preparazione del campione.

Confrontando le concentrazioni ottenute dalle analisi sulle prima prova di mineralizzazione con HNO_3 , si nota che i valori sono confrontabili. Questo, tuttavia non può indicare che la prova di mineralizzazione in acido nitrico sia attendibile. Va infatti ribadito che in questa prova, era rimasto un abbondante corpo di fondo nelle soluzioni ottenute dalle mineralizzazioni. Inoltre, durante l'analisi non è stato possibile utilizzare lo standard interno a causa di un malfunzionamento della pompa peristaltica attraverso la quale lo standard viene aggiunto in quantità note alle soluzioni da analizzare.

Anche la prova di mineralizzazione con HNO_3 , HCl, HF, ha comportato dei problemi.

Il principale è stato la parziale opacizzazione delle pareti delle fiale vials in vetro, dovuta ai vapori di HF, in grado di corrodere il vetro.

Si riportano in tabella [7.6] i dati nominali della composizione del vetro delle fiale utilizzate, tramite i quali è stata valutata la possibile contaminazione del vetro sugli elementi di interesse. Anche se la parte opacizzata delle fiale non era a diretto contatto con la soluzione, si è comunque scelto di non riportare nei dati gli elementi potenzialmente affetti dalla corrosione del vetro.

componente fiala	% minima	% massima
SiO ₂	68,0	74,5
Al ₂ O ₃	0,0	4,0
Fe ₂ O ₃	0,0	0,45
CaO	9,0	14,0
MgO	0,0	4,0
Na ₂ O	10,0	16,0
K ₂ O	0,0	4,0
SO ₃	0,0	0,3

Tabella [7.6] "Possibili interferenti presenti nel vetro"

Inizialmente, per questa analisi era stato previsto l'utilizzo di appositi contenitori in PTFE. La scelta è poi ricaduta sulle normali fiale vials di vetro perché i contenitori in PTFE, utilizzati in una delle prove di mineralizzazione, si sono deformati.

La mineralizzazione a caldo con HNO₃, HCl, HF, nelle proporzioni 6:2:1, ha permesso la dissoluzione completa dei campioni.

Le diluizioni con acqua milliq hanno permesso di ottenere una concentrazione finale di acido fluoridrico inferiore al 0,15%. Questa concentrazione rappresenta il limite cautelativo, oltre il quale l'acido fluoridrico potrebbe danneggiare le tubazioni di vetro dello strumento.

Sono riportati di seguito tutti i dati relativi all'analisi dei campioni mineralizzati con la miscela 6:2:1 in IN HNO₃, HCl, HF, condotta con ICP-MS.

7.5.2-a Pesate e diluizioni

Nella tabella sono riportate le pesate per ciascun campione.

P1 indica la quantità di campione analizzato.

P2: prima diluizione in acqua milliq.

P3: quantità di soluzione filtrata.

P4: seconda diluizione in acqua milliq.

	P1	P2	P3	P4
campione	g	g	g	g
CRM	0,0145	15,1299	1,0992	15,1233
220 F	0,0111	15,1197	1,1326	15,022
220 G	0,0116	15,0583	1,1264	15,1192
2342 F	0,0129	15,2556	1,1111	15,5392
2342 G	0,0128	15,0443	1,1063	15,0341
2436 F	0,0066	15,0303	1,1047	15,074
2436 G	0,0102	15,5614	1,1154	15,047
3288 F	0,0125	15,0627	1,112	15,238
3288 G	0,012	15,1429	1,1043	15,0289
1869 F	0,0133	15,2689	1,1143	15,0064
1869 G	0,014	15,0643	1,1128	15,1978
3291 F	0,0121	15,0508	1,1313	15,0807
3291 G	0,0123	15,1158	1,1056	15,1959

Tabella [7.7] "Pesate e diluizioni – mineralizzazione in HNO₃, HCl, HF"

A differenza della prima prova, per il calcolo delle concentrazioni nei campioni e la costruzione delle rette di taratura, è stato considerato anche lo standard interno.

Per questa analisi infatti, è stato possibile aggiungere lo standard interno mediante la pompa peristaltica dello strumento, garantendo un'elevata ripetibilità su ogni misura.

In tabella riportata in appendice sono riportate le risposte strumentali in CPS per gli elementi contenuti nello standard interno, utilizzate per il calcolo dei rapporti *analita/standard interno*.

Per tutti gli elementi dello standard CH1, i rapporti sono stati calcolati con le risposte del Ge, per gli elementi dello standard CH2 è stato utilizzata la risposta del In, e per gli elementi dello standard Ag4 è stato utilizzato il Bi.

7.5.2-b Concentrazioni campioni

Le concentrazioni degli elementi per i quali è stata possibile la determinazione sono riassunte in tabella. Le concentrazioni, espresse in ppm, si riferiscono alla concentrazione reale nei campioni e sono state calcolate sulla base delle pesate esatte di ogni diluizione.

Di seguito è riportata l'equazione [7.2] utilizzata per il calcolo della concentrazione, espressa in ppm, per gli elementi determinati.

$$[A]_{ppm} = ([A]_{ppb} - [Ab]_{ppb}) \times \frac{P4(g)}{P3(g)} \times \frac{P2(g)}{P1(g)} \times 10^{-3}$$

Equazione [7.2]

[A]ppm, [A]ppb e [Ab]ppb sono rispettivamente la concentrazione effettiva dell'analita generico A nel campione, la sua concentrazione, espressa in ppb, calcolata attraverso retta di taratura, e la concentrazione dell'analita nel bianco di prova.

Nell'equazione compaiono i rapporti di diluizione ottenuti dalle pesate riportate in tabella[]

	As	Co	Cu	Mn	Pb	Tl	Th	U	V	W	Zn
Campione	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
CRM report	19,20	0,46	1,36	867,00	21,50	1,85	31,40	10,90	3,00	1,80	27,80
CRM	20,71	0,57	4,31	877,09	28,28	1,77	38,26	4,99	11,79	2,27	10,75
220 F	65,58	11,31	37,70	545,74	33,66	0,76	12,44	0,86	92,20	10,94	19,04
220 G	9,31	6,59	4,76	477,40	32,37	0,37	0,00	0,00	27,35	4,71	5,48
2342 F	20,94	10,54	40,86	239,71	31,98	0,82	1,51	3,15	90,11	31,81	67,27
2342 G	26,90	12,64	54,48	344,04	36,14	0,89	12,24	5,88	109,18	1,65	29,60
2436 F	18,47	4,09	33,25	75,84	13,32	0,43	0,00	0,00	49,67	37,19	5,34
2436 G	33,01	5,84	44,04	160,50	15,65	0,42	1,28	2,58	73,14	0,24	95,57
3288 F	58,38	16,92	60,85	411,18	57,92	0,98	6,81	3,55	132,01	6,34	30,84
3288 G	32,27	11,72	53,49	411,07	37,31	0,62	6,16	2,60	88,23	1,30	15,10
1869 F	46,94	10,09	51,80	207,60	41,66	0,87	4,31	5,46	131,62	7,06	145,77
1869 G	54,96	8,22	44,11	243,17	44,33	0,56	0,00	7,95	105,03	6,07	20,95
3291 F	124,84	8,31	47,11	221,37	46,79	0,46	8,89	22,56	144,18	1046,61	64,76
3291 G	90,10	4,31	30,72	109,32	17,64	0,32	0,00	22,15	63,44	5,26	8,22

Tabella [7.8] "Concentrazioni dei campioni- mineralizzazione in HNO₃, HCl, HF"

7.5.3 Test di cessione in soluzione acquosa

Sono riportati di seguito tutti i dati relativi all'analisi delle soluzioni acquose ottenute dai test di cessione. In questa prova è stata determinata solamente la concentrazione dell'arsenico.

7.5.3-a Pesate e diluizioni

Nella tabella sono riportate le pesate per ciascun campione.

P1: quantità di campione solido disciolto in acqua milliq

P2: quantità di acqua milliq aggiunta al campione solido

P3: quantità di soluzione estratta

P4: diluizione in HNO₃ 4%

	P1	P2	P3	P4
campione	(g)	(g)	(g)	(g)
bianco 1			5,0383	5,0298
bianco 2			5,0487	5,2017
220	0,507	50,658	5,0358	5,0887
2342	0,509	53,064	5,0198	5,0581
2436	0,506	51,524	5,0409	5,0521
3288	0,517	50,656	5,0398	5,0265
1869	0,503	50,677	5,0675	5,0173
3291	0,513	50,694	5,037	5,0467

Tabella [7.9] "Pesate e diluizioni – test di cessione in soluzione acquosa"

7.5.3-b Concentrazioni campioni

Le concentrazioni, espresse in ppb, si riferiscono alla concentrazione reale nelle soluzioni ottenute dalle prove di cessione, e sono state calcolate sulla base delle pesate esatte di ogni diluizione.

Di seguito è riportata l'equazione [7.3] utilizzata per il calcolo della concentrazione, espressa in ppb, per l'arsenico.

$$[As]_{ppb} = \frac{\frac{P3(g)+P4(g)}{P3(g)} \times \left(\frac{CPS(As)}{CPS(ISTD)} - q \right)}{m}$$

Equazione [7.3]

Le concentrazioni in ppb sono state utilizzate per calcolare la quantità di arsenico rilasciata da ciascun campione, al netto della diluizione nella soluzione acquosa, attraverso l'equazione [7.4].

$$[As]_{ceduto} = [As]_{ppb} \times \frac{P2(g)}{P1(g)}$$

Equazione [7.4]

	soluzione acquosa	[As] solubile
campione	ppb	ppb
220	2,81	280,27
2342	4,07	424,21
2436	3,54	360,40
3288	6,45	631,49
1869	3,33	335,68
3291	0,97	95,51

Tabella [7.10] "Concentrazioni di arsenico nei campioni-test di cessione in soluzione acquosa"

7.5.4 Bilancio di massa

I dati relativi al confronto con le concentrazioni di arsenico pseudo totali, sono riassunti nella tabella sottostante

	[As] pseudo tot	[As] F	[As] G	m F	m G	[As] solubile	[As] tot	Δ
Campione	ppm	ppm	ppm	g	g	ppm	ppm	%
220	41	65,58	9,31	1,616	2,951	0,28	26,97	34
2342	28	20,94	26,90	0,2	3,976	0,42	22,65	19
2436	44	18,47	33,01	0,189	3,755	0,36	25,85	41
3288	66	58,38	32,27	2,214	2,496	0,63	42,59	35
1869	67	46,94	54,96	0,701	4,142	0,34	52,44	22
3291	90	124,84	90,10	0,41	4,299	0,10	87,80	2

Tabella [7.10] "Concentrazioni e bilancio di massa"

- [As] pseudo tot: concentrazione di arsenico determinata da ARPAV, tramite estrazione in acqua regia e analisi ICP-MS
- [As] F, [As] G: concentrazioni di arsenico nella frazioni granulometriche fini e grossolane
- mF, mG: quantità di frazioni sottili e grossolane separate attraverso centrifugazione
- [As]solubile: concentrazione di arsenico solubile riferita al solido iniziale
- Δ: differenza percentuale fra la concentrazione di arsenico pseudo totale e la concentrazione di arsenico ricalcolata sulle frazioni granulometriche e sul rilascio in soluzione.

L'arsenico totale è stato calcolato attraverso la seguente equazione, in cui si considerano i rapporti di massa delle frazioni granulometriche grossolane e fini.

$$[As]_{tot(ppm)} = \left(\frac{[As]F_{(ppm)} \times mF_{(g)} + [As]G_{(ppm)} \times mG_{(g)}}{(mF_{(g)} + mG_{(g)})} \right) + [As]_{solubile(ppm)}$$

Equazione [7.5]

Le quantità di arsenico rilasciate in soluzione acquosa non spiegano le differenze fra le concentrazioni pseudo totali misurate da ARPAV e le concentrazioni totali calcolate.

8-DISCUSSIONE DATI

8.1 DATI ARPAV

La caratterizzazione dei campioni fornita da ARPAV ha permesso un primo inquadramento del problema riguardante le concentrazioni anomale di arsenico nella Pianura Veneta.

Nel grafico illustrato in figura [8.1] sono riportate le concentrazioni di arsenico determinate da ARPAV in relazione ai valori dei limiti di legge per l'arsenico nei suoli riportati nel D.Lgs. 152/06 (Tabella 1, allegato V, parte IV).

In verde è riportato il valore soglia di contaminazione per i siti ad uso verde pubblico, privato e residenziale, mentre in rosso il limite per i siti ad uso commerciale ed industriale, rispettivamente di 20 e 50 mg/kg. Si può osservare come la maggior parte dei campioni presenti concentrazioni superiori al limite di 20 mg/kg.

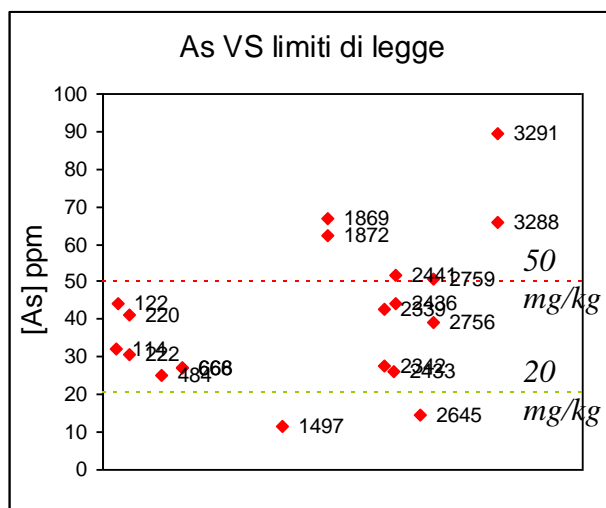


Figura [8.1] "Concentrazioni di arsenico nei campioni in relazione ai limiti di Legge"

Considerando che l'arsenico possa essere legato a fasi organiche amorfe, è stata valutata, la correlazione fra le concentrazioni di arsenico pseudo-totale e di carbonio organico.

Il risultato più evidente è la distribuzione dei tenori di arsenico secondo tre andamenti, illustrati in figura [8.2].

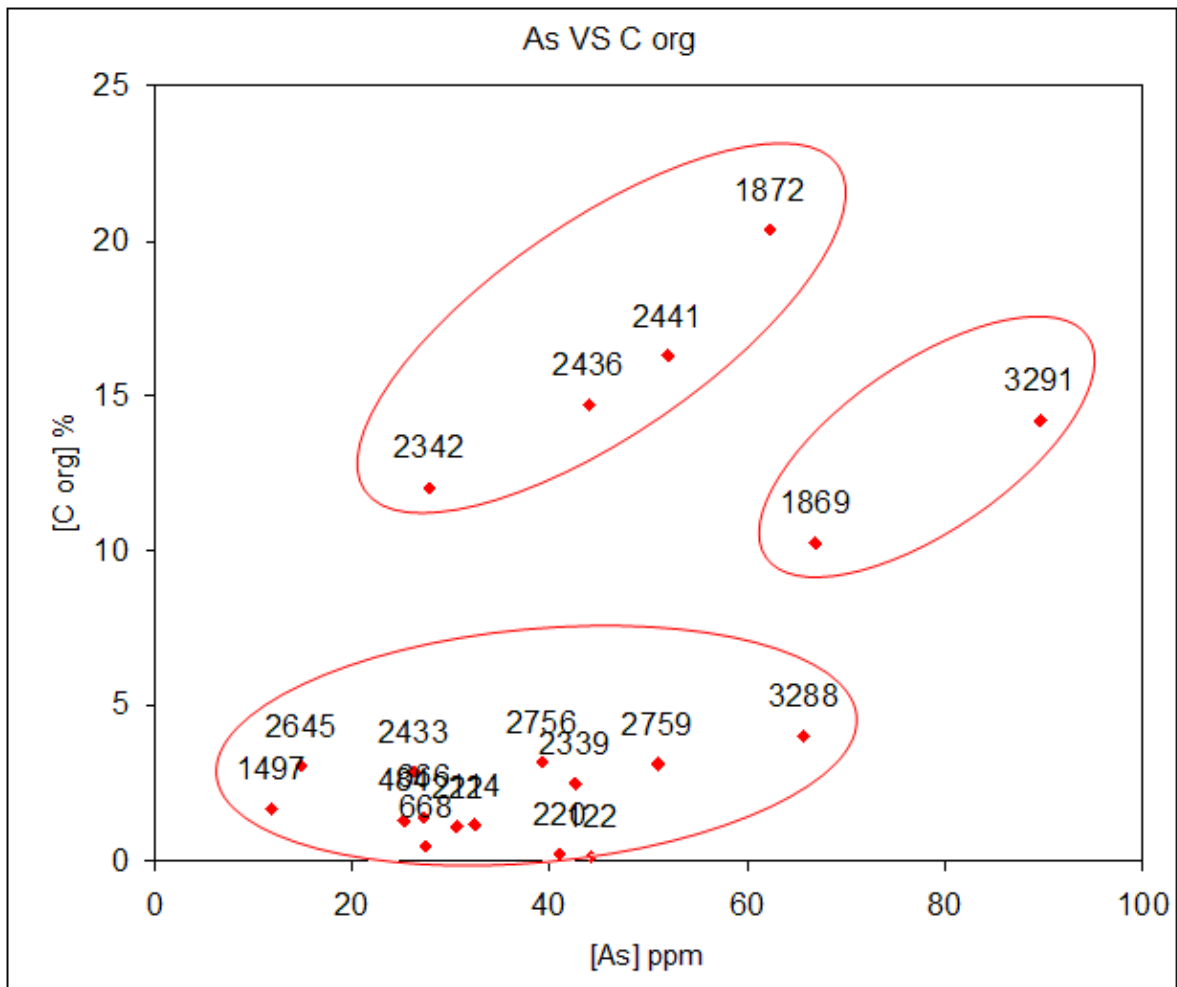


Figura [8.2] “Relazione fra concentrazioni di arsenico e tenori di carbonio organico” Rielaborazione dati (Giandon P., Garlato A., Ragazzi F. 2011)

Dalla figura [8.2] si osserva un primo gruppo di campioni (2342, 2436, 2441 e 1872), per i quali le concentrazioni di arsenico assumono un andamento lineare rispetto ai tenori di carbonio organico.

Una situazione simile sembra verificarsi anche per i campioni 1869 e 3291, che però si attestano a valori intermedi di carbonio organico.

Per i rimanenti campioni, invece, si osserva una distribuzione che non sembra rispondere ai diversi valori di carbonio organico. Questo gruppo infatti comprende sia campioni con basse concentrazioni di arsenico, sia campioni con concentrazioni relativamente elevate.

Dato che il ferro può essere associato a solfuri, idrossidi e silicati, è stata valutata anche la correlazione tra ferro e arsenico. Come riportato nella figura [8.3], contrariamente a quanto avviene per la correlazione con il carbonio organico, non è possibile distinguere particolari tendenze.

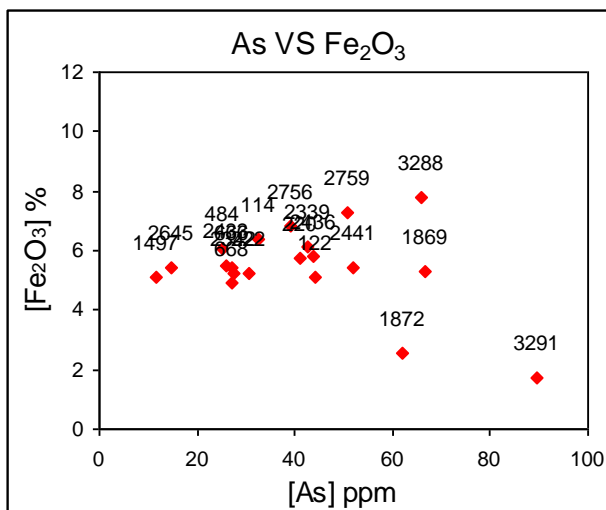


Figura [8.3] “Relazione fra tenori di arsenico e di ferro”

Queste prime osservazioni suggeriscono che in pianura veneta devono esistere necessariamente diversi meccanismi, di arricchimento di arsenico nella sostanza organica, eventualmente sovrapposti.

I campioni molto ricchi in carbonio organico sono provenienti da sedimenti di aree palustri ricche in sostanza organica. Durante la maturazione di sedimenti di questo tipo, il contatto con l'atmosfera determina l'ossidazione della sostanza organica e dei solfuri come la pirite, portando alla formazione di ossidi di ferro e solfati, come gesso.

Dalla carta rappresentata in figura [8.4] si può notare come i campioni siano distribuiti in zone diversamente ricche in carbonio organico e quindi possano fornire un quadro relativamente generalizzabile.

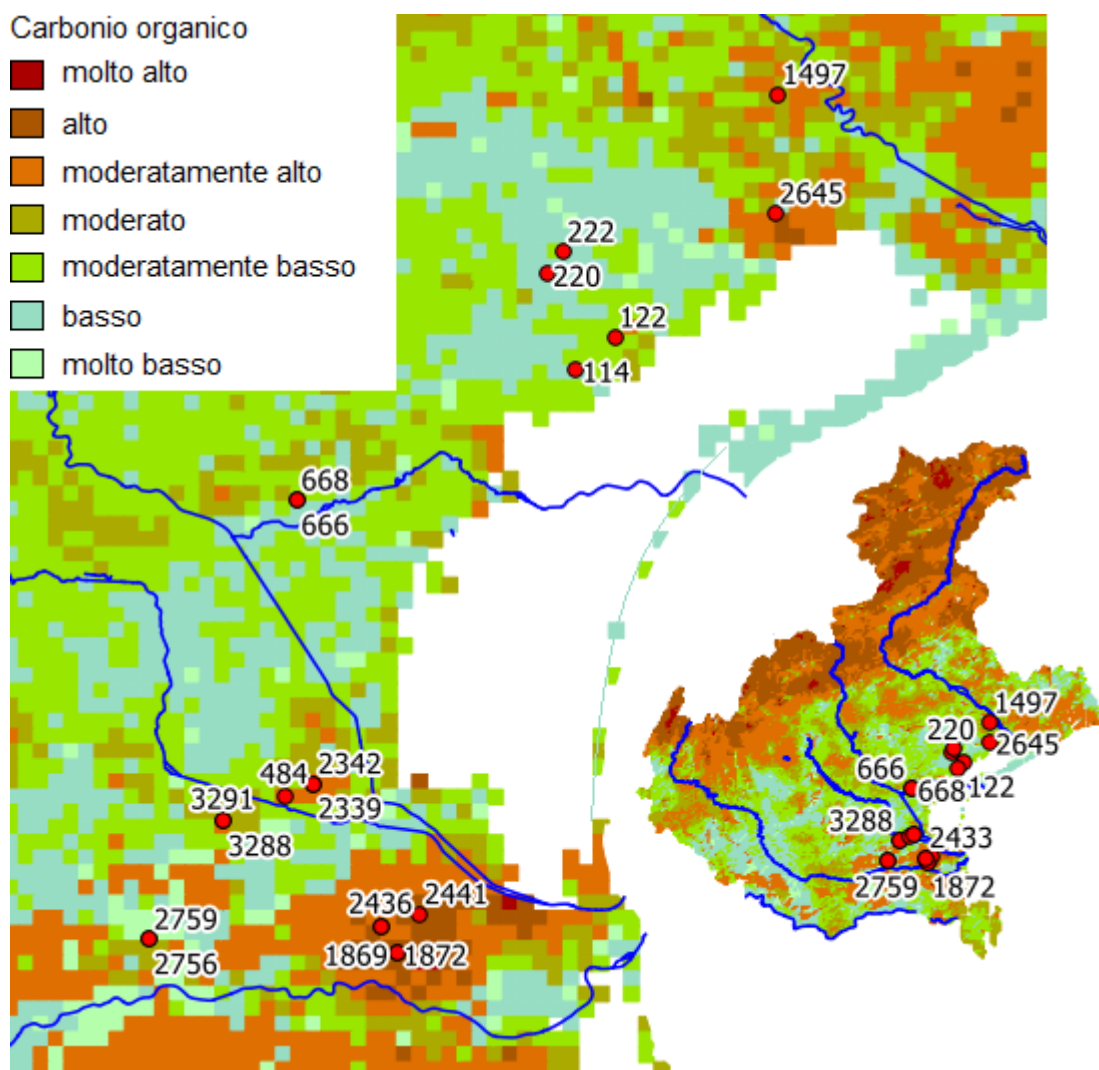


Figura [8.4] “Ubicazione dei campioni e tenori di carbonio organico nei suoli della bassa Pianura Veneta”
(Infrastruttura dei Dati Territoriali del Veneto)

8.2 OSSERVAZIONI MINERALOGICHE

Nella cartina illustrata in figura [8.5] sono rappresentati i vari sistemi di suolo corrispondenti ai campioni su cui si è svolta l'indagine.

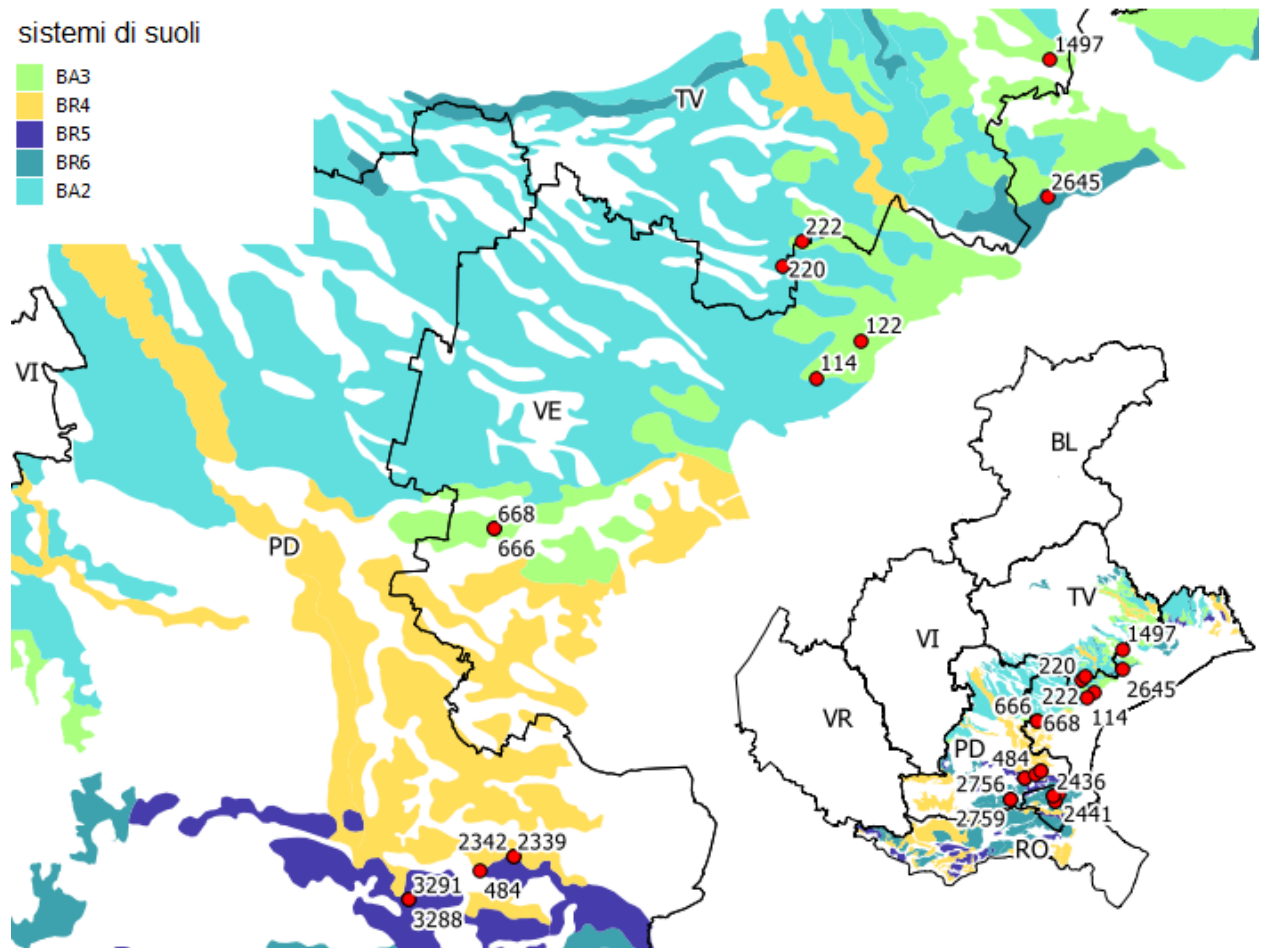


Figura [8.5] "Sistemi di suolo della bassa Pianura Veneta" (Infrastruttura dei Dati Territoriali del Veneto)

La tabella [8.1] riassume la ripartizione dei campioni in base al sistema di suolo di provenienza (Carta dei suoli del Veneto 2005).

sistema di suolo	nome suolo	campioni	descrizione
BA3	gleyic-vertic-calcisols	666 668 114 112 220 1497	suoli in aree depresse della pianura alluvionale di origine fluvioglaciale, formati da argille e limi, da fortemente a estremamente calcarei. suoli moderatamente profondi, ad alta differenziazione del profilo, decarbonatati, con accumulo di carbonati in profondità, con contrazione e rigonfiamento delle argille e idromorfia profonda.
BA2	gleyic-calcisols	222	suoli della pianura alluvionale indifferenziata di origine fluvioglaciale, formati da limi, da fortemente a estremamente calcarei. suoli profondi ad alta differenziazione del profilo, decarbonatati e con accumulo di carbonati in profondità.
BR4	calcari-fluvic-cambisols	484	suoli della pianura alluvionale indifferenziata, formati da limi, da molto a estremamente calcarei. suoli profondi, a moderata differenziazione del profilo, a decarbonatazione iniziale o nulla.
BR5	gleyic-cambisols	3291 3288 2342 2339	suoli in aree depresse della pianura alluvionale, formati da argille e limi da molto a estremamente calcarei. suoli moderatamente profondi, a moderata differenziazione del profilo, a idromorfia profonda, talvolta a iniziale decarbonatazione.
BR6	molli-gleyic-cambisols	2645 2441 1869 1872 2436 2433 2756 2759	suoli in aree depresse della pianura alluvionale, con falda sub-affiorante formati da depositi torbosi su limi e argille. suoli moderatamente profondi, a differenziazione del profilo da bassa a moderata, ad accumulo di sostanza organica in superficie, a idromorfia poco profonda, localmente salini e spesso con orizzonti organici sepolti.

Tabella [8.1] "Campioni e tipi di suolo di provenienza"

8.2.1 Caratterizzazione di bulk

Tranne per il sistema BA3, le analisi diffrattometriche di bulk, dimostrano una significativa variabilità all'interno dei vari gruppi di campioni, suddivisi fra i sistemi di suolo a cui appartengono.

I campioni del sistema BA3 sono molto simili fra loro. Le stesse caratteristiche sono condivise con i due campioni dei sistemi BA2 e BR4.

Le fasi prevalenti sono fillosilicati, feldspati e carbonati. In tutti questi campioni è stata osservata calcite e dolomite, mentre non sono stati rilevati gesso e pirite.

Il sistema BR5 e BR6 invece sono molto più eterogenei. In particolare, si possono distinguere alcuni campioni ricchi in sostanza organica da quelli contenenti carbonati.

I campioni ricchi in sostanza organica coincidono con i campioni caratterizzati da elevati tenori di carbonio organico. In questi campioni, i riflessi diffrattometrici dei fillosilicati sono molto meno intensi che non negli altri campioni. La mancanza di fillosilicati è evidenziata anche dalle diffrattometrie sulle frazioni granulometriche sottili separate per decantazione.

In alcuni di questi campioni è stata inoltre osservata la presenza di gesso e pirite, quasi sempre associate.

I campioni contenenti carbonati (calcite e dolomite) invece, sono generalmente ricchi in fillosilicati, e non presentano fasi di gesso e pirite.

In alcuni di questi campioni sono presenti minerali interstratificati ed espandibili, identificati anche nei campioni appartenenti al sistema BA3.

La presenza di sostanza organica in alcuni campioni e di fillosilicati espandibili in altri, anche appartenenti al medesimo sistema di suolo, potrebbe consentire la formazione di concentrazioni anomale di arsenico in funzione di meccanismi di accumulo diversi.

In particolare, l'assenza di ossidi e idrossidi evidenziata dalle diffrattometrie di bulk, rappresenta un'ulteriore conferma che porta a considerare la sostanza organica e i minerali argillosi, come le principali fasi coinvolte nell'adsorbimento dell'arsenico.

8.2.2 Caratterizzazione mineralogica della frazione granulometrica inferiore ai 2 μm separata per decantazione

Gli 11 campioni utilizzati per la caratterizzazione della frazione granulometrica inferiore ai 2 μm , separata per decantazione, sono stati scelti in modo da rappresentare:

- Ciascuno dei tre andamenti evidenziati dal confronto fra carbonio organico e arsenico
- L'intero intervallo di concentrazioni di arsenico
- Campioni per i quali sono stati evidenziati riflessi a basso angolo nelle diffrattometrie di bulk
- Campioni ricchi in zolfo
- Campioni ricchi in ferro e alluminio

Mentre in alcuni campioni sono state riscontrate delle fasi interstratificate del tipo smectite-illite, in altri (2342 e 1869) per cui erano attesi risultati simili, non si sono verificati effetti di espansione. Una possibile spiegazione è la presenza di alluminio nell'interstrato.

Questa ipotesi è compatibile con i valori bassi di pH dei campioni in cui non si sono verificati effetti di espansione. A valori di pH minori di 5 infatti, l'alluminio è presente in forma solubile e quindi in grado di entrare nell'interstrato delle smectiti, dove può formare degli idrossidi relativamente stabili, in grado di impedire l'espansione.

8.2.3 Caratterizzazione mineralogica della frazione sottile e grossolana separate per centrifugazione

I sei campioni scelti per l'analisi chimica all'ICP-MS, sono stati sottoposti ad un'ulteriore indagine per valutare le differenze mineralogiche fra le frazioni sottili e grossolane.

Questi campioni sono stati scelti fra il sub set di 11 campioni utilizzati per la caratterizzazione delle fasi espandibili, considerando:

- Presenza di fasi espandibili
- Presenza di sostanza organica
- Concentrazione di arsenico
- Gruppo di appartenenza
- Unità deposizionale di provenienza

Tranne un campione (2342) per il quale non sono state osservate differenze fra le due frazioni granulometriche, per tutti gli altri sono stati identificati arricchimenti di sostanza organica o fillosilicati in una delle due fasi.

- L'arricchimento in sostanza organica è stato osservato nelle frazioni grossolane dei campioni: 3291 e 2436. Nel 2436 si osserva anche un arricchimento di pirite.
- Nei campioni 3288, 220 e 1869 è stato osservato l'arricchimento di fillosilicati nelle frazioni sottili.

Il campione 2436 rappresenta l'unico caso in cui avviene sia l'arricchimento in sostanza organica nella frazione grossolana, sia di fillosilicati nella frazione sottile.

- In due campioni provenienti dalla pianura dell'Adige (1869 e 2436) è stato identificato del serpentino. Questo minerale era stato osservato anche nel campione 2759 dalle diffrattometrie sulle frazioni sottili separate per decantazione.

Il serpentino è un minerale poco comune nelle pianure dell'Adige. Le uniche formazioni contenenti questo minerale sono la cosiddetta Finestra dei Tauri, al confine con l'Austria, e la pianura del Po.

Una possibile spiegazione a questa anomalia potrebbe essere l'apporto di materiale sedimentario avvenuto attraverso antiche alluvioni del fiume Po, il cui canale più settentrionale (individuato finora) si sovrapponeva a quelli dell'Adige e del Brenta attuali (Piovan et al. 2010).

Questa informazione, pur non direttamente collegata allo studio dell'arsenico in pianura veneta, fornisce un'utile indicazione sull'origine dei sedimenti su cui sono impostati i suoli analizzati e definisce un aspetto ambientale che potrebbe risultare significativo qualora la frazione di crisotilo (minerale asbestiforme) nel serpentino sia rilevante.

8.3 OSSERVAZIONI AL MICROSCOPIO ELETTRONICO A SCANSIONE

Le osservazioni al microscopio elettronico non hanno portato all'identificazione di fasi contenenti arsenico. Questo permette di ipotizzare che l'arsenico presente, non si trovi concentrato in particolari fasi, ma che sia disperso sull'intera matrice, anche considerando che sono state identificate strutture e fasi tipicamente coinvolte nell'adsorbimento e concentrazione di arsenico.

In particolare, nel campione 220 sono state osservate delle miche lamellari, mentre nel 3291 dei frammenti organici.

Solo nel campione 3288 sono stati identificati dei fosfati. Questa osservazione è molto importante perché i fosfati sono in grado di competere, per gli stessi siti di adsorbimento, con l'arsenico pentavalente, al quale sono affini.

Si riporta un esempio di morfologia prevalente osservata nel campione 3291.

Si tratta di frammenti di natura organica, sui quali spesso si trovano cristalli di barite, come indicato nell'immagine BEI, dalla freccia.

Questi aggregati, illustrati in figura [8.6] sono importanti non solo per le loro proprietà adsorbenti nei confronti dell'arsenico, ma anche come potenziali substrati per l'attività batterica coinvolta nella speciazione dell'arsenico.

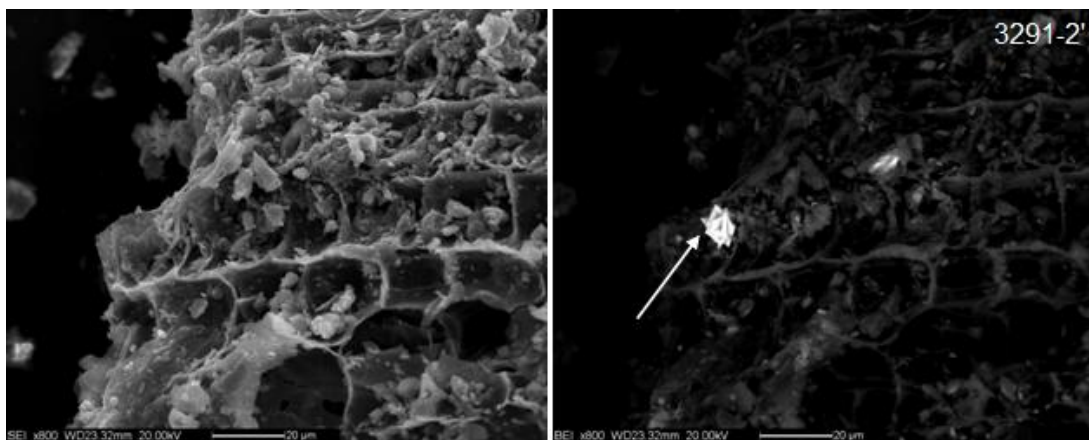


Figura [8.6] “Immagine SEI e BEI di un rammento organico microporoso in cui è stato individuato un cristallo di barite”

8.4 ANALISI CHIMICHE - XRF

L'analisi XRF sul bulk dei campioni, non ha permesso la determinazione dell'arsenico, sia perché lo strumento utilizzato non è stato tarato per questo elemento, sia perché tale tecnica non permette il raggiungimento delle accuratezze che sono invece raggiunte dall'ICP-MS.

L'analisi di bulk, ha tuttavia permesso la determinazione della composizione chimica dei campioni, confermando le evidenze mineralogiche e i dati ARPAV.

Dalla determinazione delle perdite al fuoco, svolta nella fase preparatoria dell'analisi, si osserva una correlazione positiva ($R^2=0.95$) con i valori di carbonio organico forniti da ARPAV, come illustrato in figura [8.7]. Questo risultato era prevedibile, in quanto la perdita al fuoco risente della presenza di sostanze organiche.

Un comportamento del tutto simile, illustrato in figura [8.8] è stato osservato anche per la correlazione fra carbonio organico e zolfo ($R^2=0.69$). Lo zolfo infatti è associato alla sostanza organica come risultato della mineralizzazione di quest'ultima o per la presenza di batteri solforiduttori. Inoltre, nei campioni ricchi in sostanza organica sono state osservate, dalle analisi diffrattometriche, fasi contenenti zolfo come pirite e gesso.

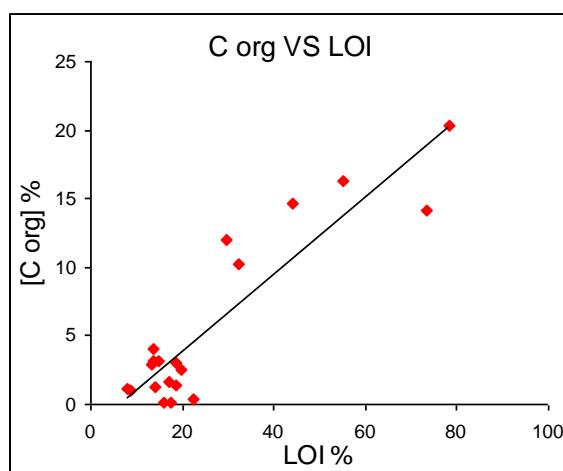


Figura [8.7] "Correlazione fra carbonio organico e LOI"

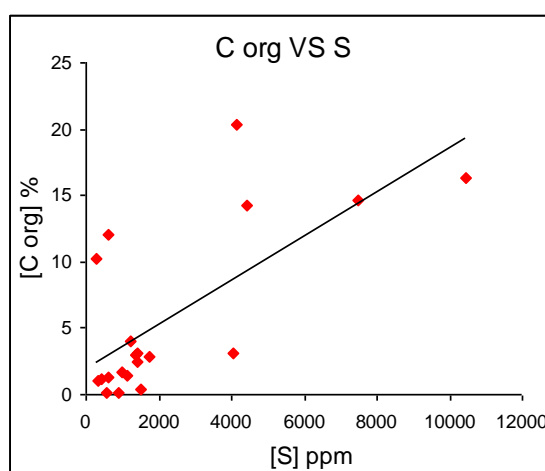


Figura [8.8] "Correlazione fra carbonio organico e zolfo"

Per valutare l'andamento contrario, ovvero l'assenza di sostanza organica nei campioni ricchi in fasi silicatiche, le concentrazioni di carbonio organico sono state confrontate con i valori di SiO_2 .

La correlazione, in questo caso, è infatti negativa ($R^2 = -0.86$).

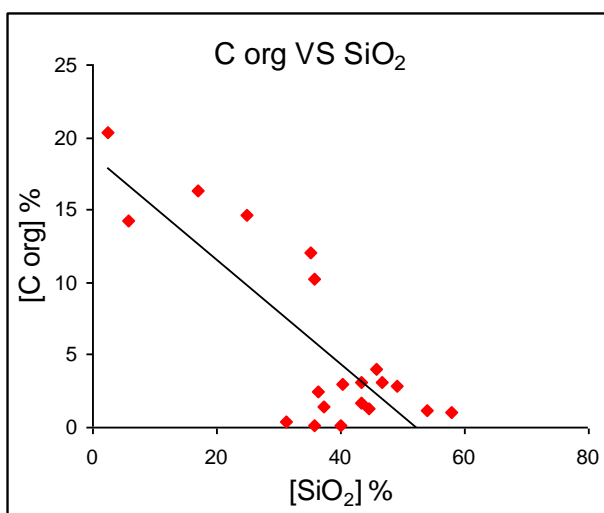


Figura [8.9] "Correlazione fra carbonio organico e SiO₂" Rielaborazione dati (Giandon P., Garlato A., Ragazzi F. 2011)

Avendo osservato che la distribuzione delle concentrazioni di arsenico avviene secondo tre intervalli di valori di carbonio organico, e siccome quest'ultimo è associato allo zolfo, è stata valutata una possibile correlazione fra arsenico pseudo totale e zolfo. I due parametri non sono correlati, tuttavia, si osserva, nel grafico di figura [8.10] un discostamento significativo per i campioni 3291, 1872 e 2759 rispetto a tutti gli altri, perché i relativi tenori di zolfo sono decisamente maggiori.

Confrontando questi dati con i risultati delle caratterizzazioni mineralogiche, si osserva una corrispondenza per i campioni 3291, 1872 e 2759. In particolare, si nota la presenza di gesso in tutti i tre campioni, soprattutto nel 1872 dove è decisamente abbondante e associato a pirite.

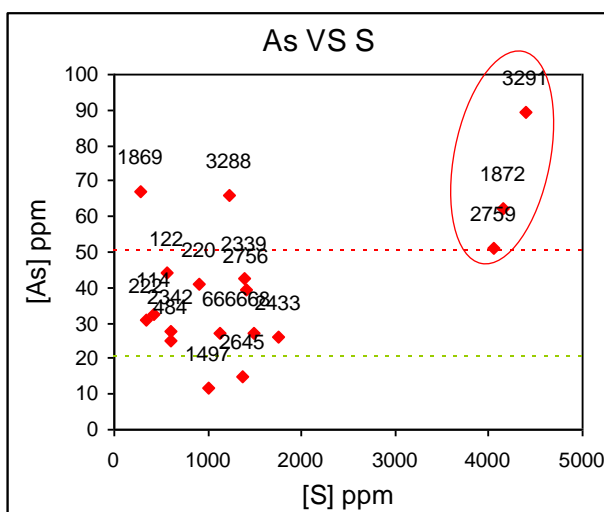


Figura [8.10] "Confronto fra arsenico e zolfo"

Le concentrazioni di arsenico sono state correlate anche con le concentrazioni di alluminio e ferro, come illustrato nelle figure [8.11] e [8.12].

Anche in questo caso non si notano particolari distribuzioni, tranne per i campioni 3291 e 1872 che in ogni confronto si distaccano dagli altri.

Nella correlazione con il ferro si osserva inoltre, per i campioni 3288, 2759, 2756, 114, 484, 2645 e 1497 un andamento tendenzialmente lineare, in cui all'aumentare della percentuale di ferro si verifica un aumento delle concentrazioni di arsenico.

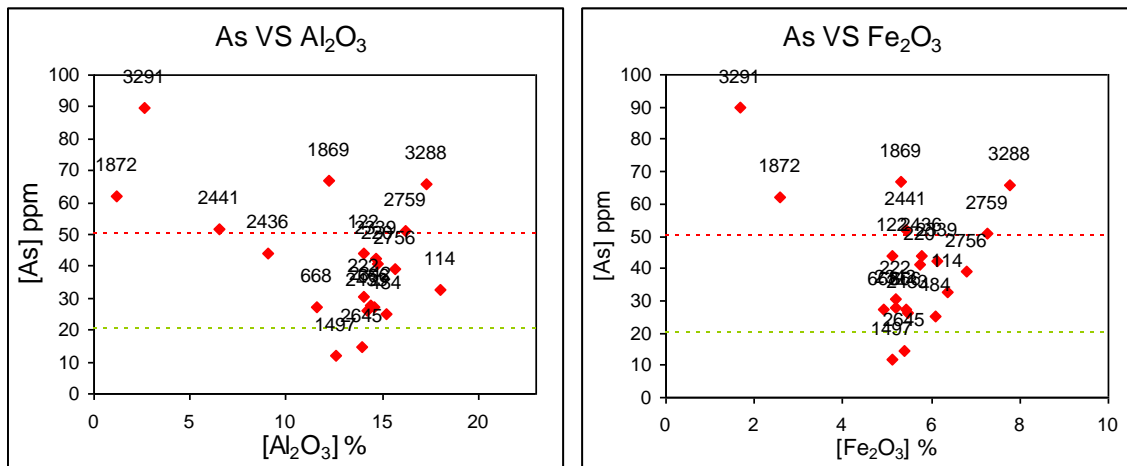


Figura [8.11] “Confronto fra arsenico e alluminio” Figura [8.12] “Confronto fra arsenico e ferro”

8.5 ANALISI CHIMICHE – ICP/MS

8.5.1 Arricchimento di arsenico nelle frazioni granulometriche sottili e grossolane

Le analisi chimiche attraverso l’ICP-MS hanno permesso la determinazione dell’arsenico presente nelle frazioni granulometriche sottili e grossolane, e nelle soluzioni acquose ottenute dai test di cessione.

Non è stato determinato l’arsenico totale nei bulk, sia perché questo dato era stato fornito in partenza da ARPAV, sia perché le analisi mirate sulle singole frazioni granulometriche hanno permesso di verificare l’ipotesi iniziale secondo cui l’arsenico sarebbe associato ai fillosilicati e alla sostanza organica, avendo precedentemente determinato la composizione mineralogica delle frazioni granulometriche analizzate.

L’analisi è stata condotta sulle frazioni granulometriche ottenute da 6 campioni, in particolare il 220, 2342, 2436, 3288, 1869 e 3291.

I dati ottenuti non sono sufficienti per un’elaborazione statistica rappresentativa della zona della pianura veneta investigata. Tuttavia, va considerato che i campioni sono stati

selezionati in modo da rappresentare le varie tipologie di campioni identificate attraverso le caratterizzazioni mineralogiche, fra i 20 campioni iniziali.

L'analisi ha comportato una serie di sperimentazioni mirate al raggiungimento di una metodica analitica e di preparazione del campione adeguata. Il punto critico di questo tipo di analisi è infatti la preparazione del campione, in quanto in questa fase deve essere garantita l'assenza di contaminazioni esterne e il recupero quantitativo totale degli analiti.

Per questo motivo, si è scelto di separare le frazioni granulometriche attraverso il metodo della centrifugazione, evitando così l'introduzione di sostanze estranee nel campione.

I risultati dell'analisi hanno portato a confermare le ipotesi iniziali.

E' stata osservata infatti, una diversa ripartizione dell'arsenico fra le due frazioni granulometriche che rispecchiano anche la mineralogia del campione.

Nel grafico di figura [8.13] sono riassunte le concentrazioni di arsenico determinate delle due frazioni granulometriche di ogni campione, ordinate secondo tenori crescenti di carbonio organico nei campioni.

In particolare, si osservano tre situazioni diverse.

1. arricchimenti di arsenico nella frazione sottile
2. arricchimenti di arsenico nella frazione grossolana
3. situazione intermedia con concentrazioni di arsenico simili nelle due frazioni

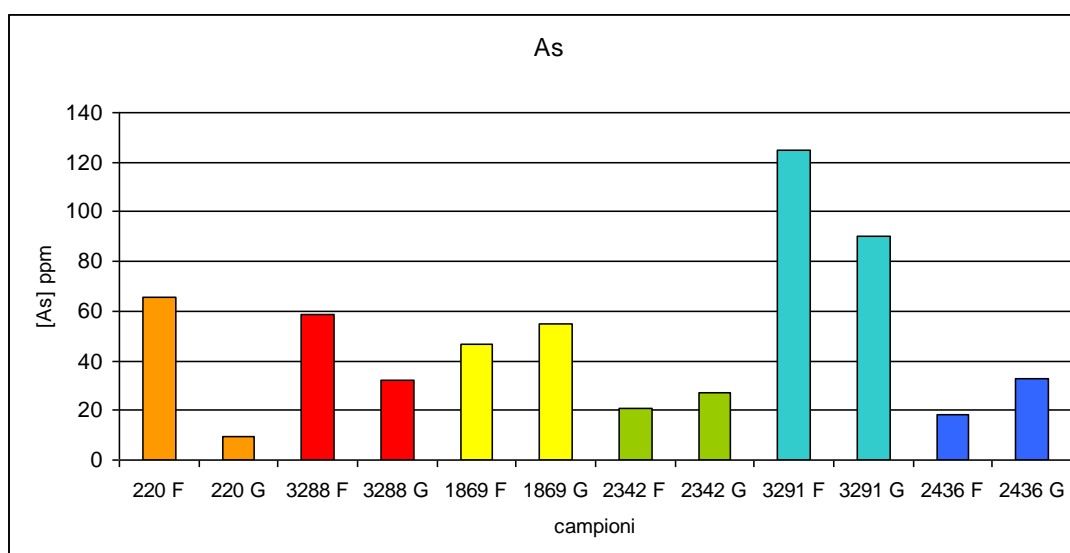


Figura [8.13] "Concentrazioni di arsenico nelle frazioni granulometriche sottili e grossolane di ogni campione"

Nel campione 220 si osserva un netto arricchimento di arsenico nella frazione sottile. Questo campione, localizzato nell'unità deposizionale del Brenta è caratterizzato da un

basso contenuto in carbonio organico e da un arricchimento di fillosilicati nella frazione fine.

Dalla caratterizzazione dei minerali interstratificati ed espandibili, questo campione risulta contenere una fase R0, ovvero un minerale interstratificato smectite-illite, riconosciuto in base alle caratteristiche di espandibilità alla glicolazione.

La presenza di fasi espandibili e la mancanza di idrossidi e di fasi organiche visibili suggerisce che in questo campione l'accumulo di arsenico sia operato dai minerali argillosi.

Anche il campione 2432 proviene dall'unità del Brenta, tuttavia non ha evidenziato un particolare arricchimento di arsenico in una delle due frazioni.

Rispetto al 220, questo campione presenta un contenuto maggiore di carbonio organico. Per quanto riguarda la presenza di fasi espandibili, le due caratterizzazioni mineralogiche sulle frazioni sottili separate per decantazione e sulle frazioni sottili e grossolane separate per centrifugazione, sono in disaccordo. Nelle diffrattometrie della frazione sottile separata per decantazione non si osservano effetti di espansione. Tuttavia, dall'analisi mineralogica della frazione sottile e grossolana separate per centrifugazione, si nota l'allargamento del picco della clorite a $6,2^\circ 2\theta$, tipico della presenza di fasi espandibili. Questa differenza potrebbe essere spiegata dalla presenza di idrossidi di alluminio in grado di bloccare l'espansione dell'interstrato.

Anche la mineralogia complessiva non presenta differenze tra la frazione sottile e grossolana.

Un andamento simile al campione 220 si riscontra nel campione 3288, prelevato nell'unità dell'Adige. Questo campione presenta infatti un arricchimento di arsenico e di fillosilicati nella frazione sottile, e un basso contenuto di carbonio organico. Come nel campione 220, nella frazione sottile sono presenti fasi espandibili del tipo smectite-illite.

Il campione 2436 presenta una particolarità. Si assiste ad un arricchimento di arsenico nella frazione grossolana, nella quale è stata osservata anche una maggiore concentrazione di sostanza organica e pirite. Contemporaneamente, nella frazione fine è presente un arricchimento di fillosilicati.

L'arricchimento di arsenico nella frazione grossolana fa pensare che in questo campione sia la sostanza organica e/o i solfuri ad esercitare una maggiore azione di accumulo di questo elemento.

Una situazione simile a quella del campione 2436 è rappresentata dal campione 1869, nel quale si verifica un arricchimento di arsenico nella frazione grossolana. Nella stessa

8.5.2 Test di cessione in soluzione acquosa

A completamento delle informazioni relative alla ripartizione dell'arsenico fra le fasi granulometriche sottili e grossolane, è stato condotto un test di cessione in soluzione acquosa.

Questo test ha fornito due informazioni principali. La prima è la valutazione del recupero di arsenico dalle separazioni granulometriche effettuate per centrifugazione. La seconda è la valutazione di una possibile mobilizzazione di arsenico in soluzione acquosa.

Il test di cessione evidenzia l'effettiva mobilizzazione di arsenico da parte di alcuni campioni in particolare, si verificano rilasci medi fino a 1,5% per il campione 2342, come illustrato in figura [8.15].

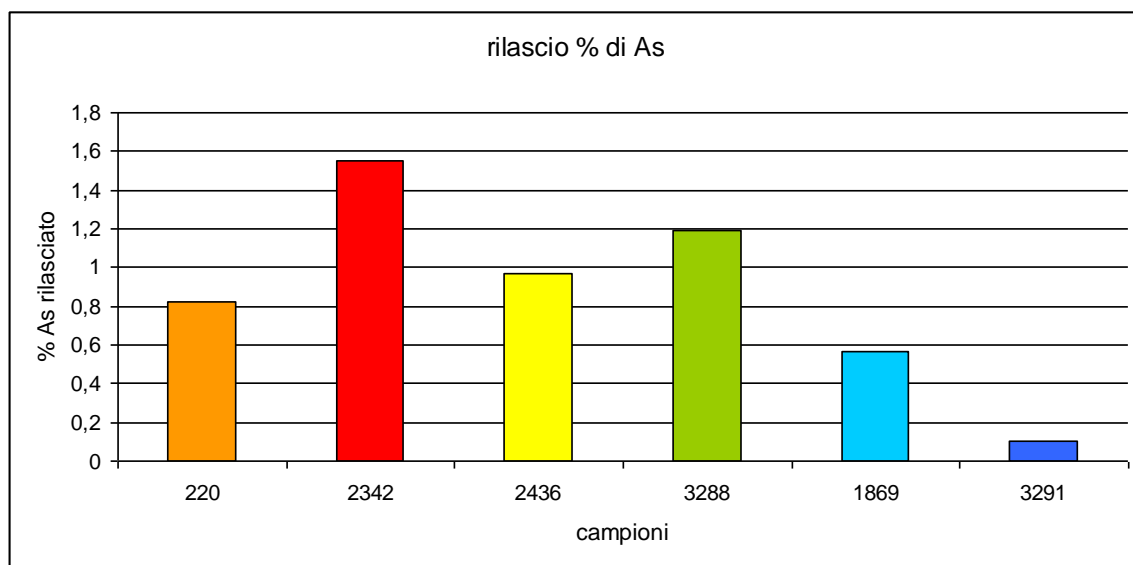


Fig. [8.15] "Rilascio di arsenico in soluzione acquosa. Percentuali riferite al solido"

Pur non essendo concentrazioni paragonabili a quelle misurate nei suoli, questi dati forniscono un'importante informazione di natura ambientale, in quanto dimostrano l'effettiva mobilizzazione di arsenico dal suolo all'acqua.

A tal proposito va considerato che:

- Il test di cessione è stato effettuato nelle condizioni in cui è stata condotta la separazione granulometrica per centrifugazione. Una valutazione più completa richiederebbe una serie di prove di rilascio in differenti condizioni (pH, Eh, rapporto solido/liquido...)
- Nella realtà, i suoli sono sottoposti a dilavamenti continui nel tempo, causati prevalentemente dagli eventi piovosi. Le quantità di arsenico rilasciate di volta in volta, possono quindi accumularsi in altre matrici ambientali.

8.5.3 Altre osservazioni

Dalle analisi ICP-MS è emersa la presenza di concentrazioni anomale di uranio per il campione 3291.

L'uranio si presenta in natura in tre isotopi, di cui il più abbondante (99%) è il ^{238}U .

Le maggiori concentrazioni di uranio (1000 ppm) sono state riscontrate in sedimenti organici, mentre la concentrazione media globale varia in un range da 0,79 a 11 ppm (FOREGS 2005).

Nel grafico illustrato in figura [8.16] sono riportate le concentrazioni di uranio nelle frazioni granulometriche sottili e grossolane dei 6 campioni analizzati. Appare evidente che tenori di uranio nel campione 3291 sono nettamente superiori alle concentrazioni negli altri campioni, raggiungendo valori superiori ai 20 ppm.

Il campione 3291 è stato prelevato in provincia di Padova, dove effettivamente sono state rilevate delle zone soggette a contaminazioni da radon nell'area dei Colli Euganei (ARPAV). Il radon, o meglio il suo isotopo ^{222}Rn è un gas radioattivo emesso dal decadimento dell'uranio (^{238}U) (ISPESL 2007).

La contaminazione da radon è molto importante, perché si tratta di un gas incolore e inodore, cancerogeno per l'uomo, in grado di accumularsi all'interno degli edifici.

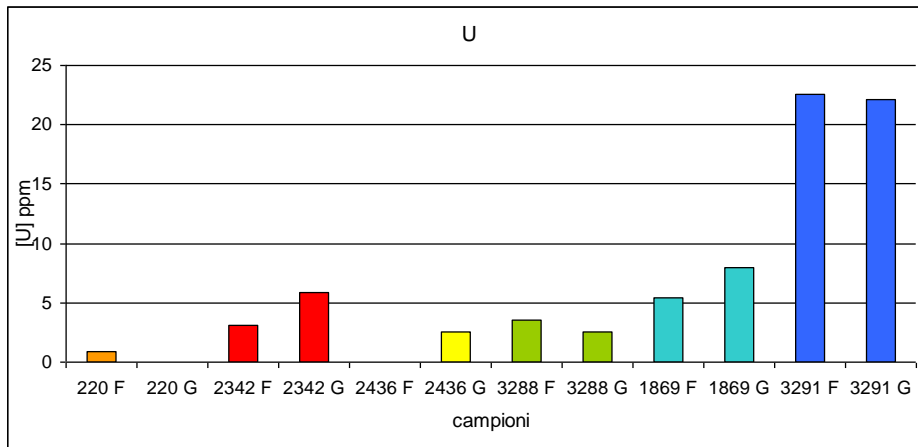


Figura [8.16] "Concentrazioni di uranio nelle frazioni granulometriche analizzate tramite ICP-MS"

9-CONCLUSIONI

Nel presente lavoro di tesi è stata svolta un'indagine chimica e mineralogica su suoli della Pianura Veneta rappresentativi di aree caratterizzate da concentrazioni anomale di arsenico.

La tossicità di questo elemento nei confronti dell'uomo e degli esseri viventi, anche a basse concentrazioni, determina lo sviluppo di numerosi studi in tutto il mondo, finalizzati all'identificazione del problema e delle possibili soluzioni.

Partendo da precedenti studi (Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto 2010) condotti nella Pianura Veneta, l'attività di ricerca svolta in questa tesi è stata indirizzata alla comprensione, anche su scala microscopica, dei meccanismi di accumulo e rilascio di arsenico, con particolare attenzione verso le possibili fasi mineralogiche coinvolte.

Le analisi, eseguite in 20 campioni di suolo forniti dal Servizio Osservatorio Suoli e Rifiuti dell'ARPAV, hanno permesso di individuare nella sostanza organica e nei minerali argillosi i due principali componenti del suolo coinvolti nell'adsorbimento di arsenico.

Questa conclusione, sebbene non del tutto inedita nella letteratura internazionale, rappresenta una peculiarità dei suoli del Veneto. In questi suoli infatti, non sono state osservate particolari concentrazioni di minerali di ferro (ossidi, idrossidi o solfuri), che in altre parti del mondo determinano un efficace adsorbimento di arsenico e quindi tenori anomali dell'elemento nel suolo stesso. Anche le osservazioni al microscopio elettronico a scansione (con EDS), condotte appositamente su alcuni campioni non hanno individuato la presenza di particolari minerali responsabili di anomale concentrazioni di arsenico. L'assenza di singoli cristalli contenenti arsenico, suggerisce che questo elemento non sia concentrato in fasi accessorie, ma sia disperso sull'intera matrice.

Per rendere più chiara la ripartizione dell'arsenico nei componenti dei materiali investigati, è stata eseguita una separazione granulometrica del suolo, ottenendo una frazione sottile e il residuo (grossolano). Su entrambe le frazioni, le analisi mineralogiche e chimiche hanno permesso di evidenziare la duplice tendenza dell'arsenico ad arricchirsi insieme alla frazione argillosa e alla componente organica.

I termini estremi di questo andamento sono rappresentati da due situazioni limite, che possono essere prese come termini di riferimento: suoli costituiti esclusivamente da minerali argillosi o da sostanza organica. Fra questi due casi limite, si interpongono le relative situazioni intermedie, in cui le due componenti estreme possono essere presenti entrambe ed eventualmente diluite da altre fasi poco efficaci nell'adsorbimento di arsenico.

Nella bassa pianura, le due situazioni limite descritte sono identificabili nelle unità deposizionali dei fiumi Brenta e Adige. I suoli dell'unità dell'Adige sono molto ricchi in sostanza organica, mentre i suoli dell'unità del Brenta presentano i maggiori contenuti di minerali argillosi.

Considerando le proprietà colloidali della sostanza organica e dei minerali argillosi, è stato condotto anche un test di cessione in soluzione acquosa. Le soluzioni ottenute, analizzate all'ICP-MS, hanno evidenziato la presenza di una frazione solubile di arsenico, che in alcuni casi raggiunge il 1,5% dell'arsenico presente nel solido. Tuttavia, questo dato potrebbe risultare una sottostima dell'effettiva solubilizzazione perché i campioni sono rimasti a contatto con acqua distillata (quindi priva di elettroliti) e per un tempo limitato, mentre in realtà, eventi piovosi ripetuti potrebbero causare il rilascio di quantitativi maggiori di arsenico, innescando eventualmente anche fenomeni di scambio ionico e il possibile ri-adsorbimento in altre matrici o la dispersione in falda.

Dalle analisi mineralogiche svolte sono emersi altri due aspetti di importanza ambientale.

Il primo è la presenza di serpentino in alcuni campioni della pianura dell'Adige (e in particolare nelle frazioni granulometricamente più fini, quindi più mobili), che potrebbe rappresentare un problema ambientale significativo qualora la componente asbestiforme del serpentino (crisotilo) risulti rilevante.

Il secondo è la presenza di tenori elevati di uranio in un campione proveniente dalla pianura dell'Adige (un ordine di grandezza oltre i valori medi dei suoli comuni).

Trattandosi di una caratterizzazione preliminare, i risultati ottenuti in questa tesi, non forniscono un quadro descrittivo completo della presenza di arsenico in Veneto. Tuttavia sono stati compresi gli aspetti fondamentali su cui impostare futuri lavori più approfonditi.

In particolare, potrebbe essere di estremo interesse da un lato caratterizzare in dettaglio l'intorno chimico dell'arsenico nelle specie mineralogiche od organiche, per meglio comprendere i meccanismi di adsorbimento ed interazione chimica, e dall'altro misurare in modo quantitativo le cinetiche di desorbimento in funzione dei parametri ambientali.

10-BIBLIOGRAFIA

1. Agilent Technologies Inc. (2010) "Agilent 7700 Series ICP-MS". Agilent Technologies, Inc. 3750 Brookside USA
2. Alloway B.J. (1995) "Heavy metals in soils" In: Giandon P., Garlato A., Ragazzi F., (2011) "Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto. Determinazione dei valori di fondo". ARPAV-Regione del Veneto Via Matteotti, 27 35137 Padova, Italy
3. D'Aprile L., Calace N., Pirani G., (2006) "Sito di interesse nazionale di Porto Marghera-Studio sui valori di concentrazione dell'arsenico nei suoli ad uso residenziale". Unpublished- APAT Dipartimento Difesa del Suolo, Servizio Tecnologie del Sito e Siti Contaminati
4. Apello T. (2006) "Geochemical experimentation and modelling are tools for understanding the origin of arsenic in groundwater in Bangladesh and elsewhere". In: Apello T. (2006) "Arsenic in groundwater-a World problem ,Seminar Utrecht 2006". Netherlands National Committee of the IAH
5. ARPAV-Regione del Veneto (2005) "Carta dei suoli del Veneto". Via Matteotti, 27 35137 Padova, Italy
6. Balakrishna G. (2011) "Source apportionment of arsenic in atmospheric dust fall out in an urban residential area, Raipur, Central India". Chem. Phys. 11, 5141–5151, 2011
7. Belkin et al., (2000) In: Mion F., Boscolo C., Stecca L. (2009) "Progetto Mo.Sp.As. Monitoraggio sperimentale dello ione arsenico nelle acque sotterranee della media e bassa pianura" ARPAV-Regione del Veneto. Relazione tecnico-scientifica n17/2009-Direzione tecnica, Servizio acque interne. Piazzale Stazione , 1 35131 Padova, Italy
8. Beretka and Nelson (1994) "The current state of utilization of fly ash in Australia" In: "Ash: A Valuable Resource" In: INAIL, Italy (2010) "Arsenico: contaminazione ed esposizione ambientale" Quaderno informativo ISPELS
9. Breault et al. (1996) "Copper speciation and binding by organic matter in copper-contaminated Streamwater" In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
10. Cremaschi M., Rodolfi G. (1991) "Il suolo. Pedologia nelle scienze della terra e nella valutazione del territorio". La Nuova Italia Scientifica Roma.
11. Cubadda F. et al. (2010) "Arsenic Contamination of the Environment-Food Chain: A Survey on Wheat as a Test Plant To Investigate Phytoavailable Arsenic in Italian Agricultural Soils and as a Source of Inorganic Arsenic in the Diet". J. Agric. Food Chem. 2010, 58, pp. 10176–10183

12. DEP Lazio (2012) "Valutazione epidemiologica degli effetti sulla salute in relazione alla contaminazione da arsenico nelle acque potabili nelle popolazioni residenti nei comuni del Lazio" Dipartimento di Epidemiologia del Servizio Sanitario Regionale - Regione Lazio
13. Dunlap M., Adaskaveg J.E. (1997) "Introduction to the scanning electron microscope. Theory, practice and procedures". presented by Facility for advanced instrumentation U. C. Davis
14. Ellenhorn MJ. (1997) "Ellenhorn's Medical Toxicology: Diagnosis and Treatment of Human Poisoning" In: Sturchio E. et al. (2009) "Interferenti endocrini, Schede Monografiche: Arsenico" Giornale Italiano di Medicina del Lavoro ed Ergonomia Vol. 31 pp. 5-32
15. EFSA (2009) "Scientific Opinion on Arsenic in Food" EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain (CONTAM), EFSA Journal
16. FOREGS (2005) Geochemical atlas of Europe. R.Salminen. ISBN-951-690-913-2
17. Frau F. et al. (2005) "Determination of Arsenic Speciation in Complex Environmental Samples by the Combined Use of TEM and XPS" *Microchim Acta* 151, pp. 189–20
18. Frost RR. and Griffin RA. (1977) "Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals" In: Manning B., Goldberg S. (1996) "Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite" *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44, No. 5, 609-623
19. Giandon P. (2004) "Contaminazione diffusa del suolo". Unpublished - Agenzia per la Prevenzione e Protezione Ambientale del Veneto Servizio Osservatorio Regionale Suolo e Rifiuti via Baciocchi, 9 – 331033 Castelfranco Veneto, TV, Italy
20. Giandon P., Garlato A., Ragazzi F., (2011) "Metalli e metalloidi nei suoli del Veneto. Determinazione dei valori di fondo". ARPAV-Regione del Veneto Via Matteotti, 27 35137 Padova, Italy
21. Girolami V. "Impiego degli arseniti in agricoltura?No!" da atti del Convegno nazionale "Arsenico si-no?No!". Forum fitofarmaci, ente nazionale promozione sviluppo agricoltura. 14/12/1995 Codroipo (UD) Italy
22. Goldberg S. (2002) "Competitive Adsorption of Arsenate and Arsenite on Oxides and Clay Minerals" *Soil Sci. Am.J.* 66 pp. 413-421
23. Heikens A. (2006) "The risks of arsenic contaminated irrigation water to food safety and crop production". In: Apello T. (2006) "Arsenic in groundwater-a World problem ,Seminar Utrecht 2006", Netherlands National Committee of the IAH
24. Huang PM (1975) "Retention of arsenic by hydroxy-aluminum on surfaces of micaceous mineral colloids" In: Manning B., Goldberg S. (1996) "Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite" *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44, No. 5, 609-623

25. INAIL, Italy (2010) "Arsenico: contaminazione ed esposizione ambientale"
Quaderno informativo ISPELS
26. Islam F.S. et al. (2004) "Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments" *Nature*, Vol. 430, pp. 68-71
27. Istituto Superiore di Sanità (2010) "Deroghe per l'arsenico nelle acque destinate al consumo umano in Italia" Unpublished-Nota informativa Reparto di Igiene delle Acque Interne del Dipartimento di Ambiente e Connesione Primaria
28. Jenkins R. (1999) "X-ray fluorescence spectrometry". Second edition, John Wiley & Sons, Inc.
29. Jobstraibizer P., Malesani P. (1973) "I sedimenti dei fiumi veneti. Memorie della Società Geologica Italiana, 12(04), 411-452
30. Langmuir D. (1997) "Aqueous environmental geochemistry" Prentice Hall, Upper Saddle River, NJ 07458
31. Lindberg A.L., Vahter M. (2006) "Health effects in inorganic arsenic" In: Apello T. (2006) "Arsenic in groundwater-a World problem ,Seminar Utrecht 2006", Netherlands National Committee of the IAH
32. Loeppert R.H. (2001) "Quantity and speciation of arsenic in soils by chemical extraction" In: "Biogeochemistry of environmentally important elements" Symposia Papers San Diego, CA. Preprints of extended abstracts Vol.41-1
33. Mahimairaja S. et al. (2005) "Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings" *Advances in Agronomy*, Volume 86
34. Mandal B.K., Suzuki K.T. (2002) "Arsenic round the world: a review" Elsevier Science B.V. *Talanta* 58 pp. 201–235
35. Manning B., Goldberg S. (1996) "Modeling arsenate competitive adsorption on kaolinite, montmorillonite and illite" *Clays and Clay Minerals*, Vol. 44, No. 5, 609-623
36. Manzo S. (2006) "Valutazione della contaminazione di suoli a diverso impatto antropico mediante saggi ecotossici" Prova finale di dottorato di ricerca. Università di Napoli. Disponibile presso http://www.fedoa.unina.it/1720/1/Manzo_Biologia_Applicata.pdf
37. Mehmood A. et al. (2009) "Mechanisms of Arsenic Adsorption in Calcareous Soils" *J. agric. biol. sci.* 1 pp. 59-65
38. Minoia C. et al. (2009) "La speciazione dell'arsenico in matrici biologiche" Progetto Previene-Fondazione Salvatore Maugeri. Atti del Convegno Istituto Superiore di Sanità, Roma.

39. Mion F., Boscolo C., Stecca L. (2009) "Progetto Mo.Sp.As. Monitoraggio sperimentale dello ione arsenico nelle acque sotterranee della media e bassa pianura" ARPAV-Regione del Veneto. Relazione tecnico-scientifica n17/2009- Direzione tecnica, Servizio acque interne.Piazzale Stazione , 1 35131 Padova, Italy
40. Montagnani R. (2006) "L'esposizione ad arsenico nella produzione artigianale della bacchetta di vetro. Risultati del monitoraggio biologico e indicazioni preventive" Ital Med Lav Erg 28:2, pp. 158-162
41. Moore M.D., Reynolds R.C.Jr. (1997) "X-Ray diffraction and the identification and analysis of clay minerals" Oxford New York - Oxford University Press
42. NE-Nomisma Energia srl (2008) "Centrali a carbone. Suolo e agricoltura" Edito da A.G.R.A. srl via Nomentana 257 I-00161 Roma
43. Parfitt et al (1977) "Adsorption on hydrous oxides. III. Fulvic acid and humic acid on goethite, gibbsite and imogolite" In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
44. Pasqual D. - Università degli Studi di Padova (2010) "Spettrometria dei raggi X di fluorescenza (XRF) aspetti teorici". Dipartimento di geoscienze-Documento interno
45. Pederson et al. (2006) In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
46. Pei-Yuan Chen (1977) "Table of key lines in X-Ray powder diffraction patterns of minerals in clays and associated rocks" Department of natural resources-State of Indiana, Bloomington - Geological survey occasional paper 21
47. Peryea F.J. et al. (1994) "Vertical distribution of lead and arsenic in soils contaminated with lead arsenate pesticide residues" In: Mahimairaja S. et al. (2005) "Arsenic contamination and its risk management in complex environmental settings" Advances in Agronomy, Volume 86
48. Piovan S. et al. (2010) "Bronze age paleohydrography of the southern venetian plain" Geoarchaeology: An International Journal, Vol. 25, No. 1, pp. 6–35
49. Redman et al. (2002) "Natural organic matter affects arsenic speciation and sorption onto hematite" In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
50. Sheppard S.C. (1992) "Summary of phytotoxic levels of soil arsenic" Water, Air, and Soil Pollution 64: 539-550, Kluwer Academic Publishers
51. Smedley P.L. (2006) "Source and distribution of arsenic in groundwater and aquifers". In: Apello T. (2006) "Arsenic in groundwater-a World problem ,Seminar Utrecht 2006", Netherlands National Committee of the IAH

52. Smith E. et al. (1998) "Arsenic in the soil environment: a review" Department of Soil Science University of Adelaide Glen Osmond, South Australia 5064 Australia. Academic Press. Advance in Agronomy, Volume 64
53. Stevenson F.J. (1982) "Humus Chemistry; Genesis, Composition, Reactions" In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
54. Sturchio E. et al. (2009) "Interferenti endocrini, Schede Monografiche: Arsenico" Giornale Italiano di Medicina del Lavoro ed Ergonomia Vol. 31 pp. 5-32
55. Tamaki S., Frankenberger Jr. (1992) "Environmental biochemistry of arsenic" In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
56. Thanabalasingam P., Pickering W.F. (1986) "Arsenic sorption by humic acids" In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
57. Tseng W.P. et al. (1968) "Prevalence of skin cancer in an endemic area of chronic arsenicism in Taiwan" In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
58. Velde B., Meunier A. (2008) "The origin of clay minerals in soils and weathered rocks" Springer-Verlag Berlin Heidelberg
59. Violante A. et al. (2005) "Effects of organic ligands on the sorption of trace elements onto metal oxides and organo-mineral complexes". In: "Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere". Huang, P.M., Gobran, G.R., Elsevier, B.V. (Eds), pp. 157-182
60. Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
61. Waychunas G.A. et al. (1993) "Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate" In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214
62. Welch A.H., Lico M.S. (1997) "Surface chemistry of ferrihydrite: Part 1. EXAFS studies of the geometry of coprecipitated and adsorbed arsenate" In: Wang S., Mulligan C.N. (2006) "Effect of natural organic matter on arsenic release from soils and sediments into groundwater". Environmental Geochemistry and Health 28 pp. 197–214

63. Yolcubal & Akyal (2008) "Adsorption and transport of arsenate in carbonate-rich soils: Coupled effects of nonlinear and rate-limited sorption". In: Mehmood A. et al. (2009) "Mechanisms of Arsenic Adsorption in Calcareous Soils" J. agric. biol. sci. 1 pp. 59-65
64. Zandsalimi S. et al. (2011) "Arsenic in soil, vegetation and water of a contaminated region" Environ. Sci. Tech., 8 (2), pp. 331-338
65. Decreto Legislativo 152/2006 Norme in materia ambientale; Gazzetta Ufficiale n.88 del 14 aprile 2006
66. Direttiva 98/83/CE del Consiglio del 3 novembre 1998 concernente la qualità delle acque destinate al consumo umano; Gazzetta ufficiale delle Comunità europee del 5 dicembre 1998 L 330/32.
67. Regolamento (CE) n. 1907/2006 del Parlamento Europeo del Consiglio del 18 dicembre 2006 concernente la registrazione, la valutazione, l'autorizzazione e la restrizione delle sostanze chimiche (REACH)
68. WHO 1996 Guidelines for Drinking Water Quality, Recommendations, 2nd ed., vol. 2, Geneva.
69. Bangladesh Consortium For Arsenic Management "The challenges of arsenic in agriculture and the environment-Properties & Reactions of Arsenic"
<http://arsenic.tamu.edu/about/course/mod2/notes/intro.htm>
70. ISPESL (2007) "Il radon in Italia: guida per il cittadino"
<http://www.ispesl.it/ossvita/pdf/radon.pdf>
71. ISTAT Censimento agricoltura
<http://censimentoagricoltura.istat.it/explorer/index.html#story=1>
72. Quantum GIS <http://www.qgis.org>
73. Regione del Veneto Infrastruttura dei dati territoriali del Veneto
<http://idt.regione.veneto.it/app/metacatalog/index?deflevel=1>
74. Report CRM <http://riodb02.ibase.aist.go.jp/geostand/igneous.html>
75. Wolf R.E. (2005) USGS "Introduction to ICP-MS"
<http://minerals.cr.usgs.gov/icpms/intro.html>

11-APPENDICE

Analisi ICP-MS con mineralizzazione in HNO₃

Le due tabelle [11.1] e [11.2] riassumono le risposte strumentali, espresse in conteggi per secondo (CPS), relative agli elementi contenuti nel multi standard a titolo noto CH1 e CH2, utilizzati per l'analisi quantitativa dei campioni incogniti.

	As	Co	Cu	Mn	Pb	Tl	V	Zn	U
nome STD	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS
CH1 b1	45278	58843	56416	21714	52019	127403	36778	87784	192901
CH1 b5	208459	272417	215806	91717	216606	588609	137924	333801	883123
CH1 b50	2218029	2806787	2129682	911616	2151116	5784107	1344224	3281254	8960487
CH1 b100	4580678	5767355	4353909	1912690	4385025	11997337	2760213	6751272	18580214
CH1 b500	21531462	26886257	19824077	8819689	19959975	55473983	13009730	30859302	87135124
CH1 p1	45884603	56324950	41051495	17869432	41045341	114529464	27508407	62948832	178788308

Tabella [11.1] "CPS Standard CH1"

	Th
nome STD	CPS
CH2 q750	387
CH2 t1	340
CH2 t5	1030
CH2 t10	1868
CH2 t50	7998
CH2 t100	13732
CH2 t500	73761
CH2 b1	143540
CH2 b5	748719

Tabella [11.2] "CPS Standard CH2"

La tabella [11.3] indica le risposte strumentali espresse in CPS per gli elementi determinati nei campioni incogniti.

	As	Co	Cu	Mn	Pb	Tl	Th	U	V	Zn
campione	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS
2436G	81442	159757	1200922	1142311	504783	12793	513373	735439	313397	307324
2436F	68558	179809	998214	1106149	531876	16216	409827	362001	293829	244946
3288G	84146	401870	1508324	3914819	1024551	16016	812273	579988	544646	280675
3288F	136872	544376	1651570	3930470	1589883	33668	1171519	612354	750694	443615
1869G	161392	209106	1139791	1201062	1059557	16835	633750	2260775	587969	223152
1869F	110506	242896	940622	1524949	956223	24238	552867	1259372	483170	257641

Tabella [11.3] "CPS Campioni"

Analisi ICP-MS con mineralizzazione in HNO₃, HCl, HF

Le tabelle [11.4-11.6] riassumono le risposte strumentali, espresse in conteggi per secondo (CPS), relative agli elementi contenuti nei multi standard a titolo noto CH1 e CH2, utilizzati per l'analisi quantitativa dei campioni incogniti.

	As	Co	Cu	Mn	Pb	Tl	U	V	Zn
nome STD	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS
CH1t5	332	707	10205	2434	1804	1496	1650	443	10007
CH1t10	449	944	9158	2740	2845	1805	2298	549	10821
CH1t50	2042	3034	16066	3209	4298	6424	9113	1601	16480
CH1t100	3429	4569	13725	4502	6199	9461	14418	2394	19180
CH1t500	20491	26558	29346	10701	21500	55895	84611	12909	37655
CH1b1	32438	41312	41433	16454	33857	86769	132957	20239	58484
CH1b5	204440	259199	198963	89435	197135	548502	840638	127339	298578
CH1b10	321087	406187	308000	137946	308237	856272	1311198	199271	462864
CH1b50	2077496	2562511	1854428	859850	1959993	5329092	8276406	1259376	2919536
CH1b100	3945418	4856124	3517502	1671640	3741975	10242534	16106443	2426401	5554963
CH1b500	19503819	23708196	16830723	8045255	18086629	50787708	80077792	11957395	26960339
CH1p1	38416927	46134199	32452558	15716963	34825029	97872903	154739947	23457454	51908418

Tabella [11.4] "CPS standard CH1"

Th		W	
nome STD	CPS	nome STD	CPS
CH2 t500	58412	AG4 b10	494849
CH2 b1	135980	AG4 b100	5067365
CH2 b5	677844	AG4 b500	27112444
CH2 b10	1420770	AG4 p1	50786968
CH2 b50	7573159		
CH2 b100	14405341		

Tabella [11.5] e [11.6] "CPS Standard CH2 e AG4"

La tabella [11.7] riporta le risposte strumentali per lo standard interno (ISTD)

	Li (ISTD)	Sc (ISTD)	Ge (ISTD)	Rh (ISTD)	In (ISTD)	Tb (ISTD)	Lu (ISTD)	Bi (ISTD)
Soluzione	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS
CH1 t5	410	47982	31831	723141	312516	922102	623925	622258
CH1t10	416	50511	33561	764107	330154	978109	663855	659250
CH1t50	386	50604	33197	755583	326304	962645	658205	655139
CH1t100	317	50098	33279	752921	326041	962218	655082	657642
CH1t500	405	47851	32069	727636	315407	929422	634665	688447
CH1b1	400	49529	32978	748954	324728	954196	652924	741154
CH1b5	406	47035	30733	714709	312678	919314	628244	1241685
CH1b10	264	49574	32703	739389	326884	960288	655096	1639221
CH1b50	-42	51010	34960	776992	342701	1011940	690597	6782293
CH1b100	-589	48929	32922	723138	318097	942061	641594	12390341
CH1b500	-4187	47175	32213	699072	307774	924758	634046	57833219
CH1p1	-8820	46466	33523	687752	300769	902794	618136	109484098
CH2t500	551	49838	33679	761857	325650	1041650	703248	646612
CH2b1	396	48981	33802	750880	320864	1140390	761135	634978
CH2b5	384	51179	35056	762396	324280	1882702	1234162	649511
CH2b10	493	51791	37759	790925	334541	2877973	1918881	667301
CH2b50	437	50083	50542	763243	327002	10357743	6899994	650567
CH2b100	516	49389	65968	755043	325164	19113816	12698013	648891
Ag4b10	375	49222	88223	727075	314514	930469	628080	617573
Ag4b100	477	53048	606197	749304	323198	945377	643906	635172
Ag4b500	401	69936	3050505	731688	313489	931913	628911	627268
Ag4p1	424	90834	5524040	747315	316522	947195	640845	642683
Bianco	358	84041	37952	702253	308992	963828	663785	608650

CRM	296	100189	46170	701846	311270	994721	679879	608280
220 F	283	98614	45434	716534	315085	977783	668802	620420
220 G	394	79648	41362	743896	329816	1011261	686110	639777
2342 F	331	90132	44423	724549	314130	974929	666645	607809
2342 G	292	102937	45991	718368	315227	989538	675915	604954
2436 F	272	77905	39842	708163	313453	955868	654634	604237
2436 G	279	91565	43808	705093	311728	977855	664865	594436
3288 F	294	119257	51467	709266	317974	990511	687679	607507
3288 G	381	100736	46925	719028	322335	996962	686271	607019
1869 F	317	114902	49907	709330	318045	984315	681812	600129
1869 G	188	119370	52856	716185	322859	1005096	700015	608361
3291 F	224	193773	66651	668194	304216	971661	692692	553877
3291 G	294	105511	48867	742391	340062	1010163	710862	616222

Tabella [11.7] "CPS Standard interno"

La tabella [11.8] indica le risposte strumentali espresse in CPS per gli elementi determinati nei campioni incogniti.

	As	Co	Cu	Mn	Pb	Tl	Th	U	V	W	Zn
campione	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS	CPS
CRM	10511	8759	50067	1464589	166079	20146	628959	295918	99819	29865	57787
220 F	23208	50845	141829	741681	157473	7518	275843	116801	246743	59705	75658
220 G	4553	30018	43571	617276	143083	3973	135535	69185	113049	50625	36621
2342 F	9099	50504	158113	377189	157809	8487	168397	195286	252948	176810	242969
2342 G	11908	63503	213032	552051	182085	9744	292966	306772	310575	25536	119629
2436 F	4696	13366	78180	98903	67498	2832	92942	76076	109768	96790	27163
2436 G	10888	25234	139408	225759	92176	4122	161166	156098	186086	18089	267434
3288 F	25662	90088	254494	704014	282864	11533	258245	242550	393084	46012	118923
3288 G	13333	56694	201495	619306	180541	6824	225784	182738	256050	30688	66351
1869 F	21655	57960	227739	397230	224179	10603	224952	323161	400912	55225	527799
1869 G	27749	53529	220134	502889	258477	8076	159002	469207	369494	30767	95923
3291 F	67683	61370	265403	527937	309874	7902	365894	1290233	544679	3489566	215827
3291 G	35742	25952	137607	219517	119950	4313	110282	915159	215112	40678	46309

Tabella [11.8] "CPS campioni"

Ringraziamenti

Ringrazio innanzi tutto i miei genitori per avermi sostenuto durante questo percorso di studio.

Desidero ringraziare inoltre il prof. Gilberto Artioli, il dott. Fabio Tateo, il dott. Denis Badocco, per la disponibilità e i preziosi consigli che mi hanno fornito durante questa attività di ricerca.