



# UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI PADOVA

**Dipartimento Territorio e Sistemi Agro-Forestali (TESAF)**

Corso di laurea in

Tecnologie forestali e ambientali

*Effetti delle eruzioni vulcaniche sugli anelli di accrescimento delle piante*

*Effects of volcanic eruptions on plant growth rings*

Relatore

Prof. Andrea Marzoli

Co-relatore

Prof. Marco Carrer

Laureando

Gaetano Moro

Matricola 122 0884

Anno accademico 2021-2022

## Indice

➤ <i>Introduzione (Introduction)</i> .....	4
--	---

### Capitolo 1 : Gli alberi come “registratori” .....5

1. La dendrocronologia e lo studio dei cambiamenti climatici.....	5
2. Perché utilizzare gli alberi?.....	5
3. I nutrienti.....	6
4. La funzione dei nutrienti.....	6
5. L’assorbimento radicale.....	7
6. L’influenza del substrato.....	9
7. La struttura anatomica del legno.....	10
8. Dove vengono stivati gli elementi dannosi per le piante?.....	10

### Capitolo 2 I vulcani e le loro conseguenze sull’ambiente.....12

1. In che modo le eruzioni provocano dei cambiamenti climatici?.....	12
2. Ogni eruzione ha un effetto sul clima?.....	12
3. Il Tambora.....	14
4. Il Laki.....	18
5. Il Pinatubo.....	20
6. Il Krakatoa.....	23

➤ <i>Obiettivi</i> .....	26
--------------------------	----

### Capitolo 3 Perché questo studio?.....26

➤ <i>Materiali e metodi</i> .....	26
-----------------------------------	----

### Capitolo 4 Le tecniche e gli strumenti utilizzati.....26

1. Specie chimiche elementari.....	26
1.1. X-Ray Fluorescence (XRF).....	26
1.2. Synchrotron X-ray microfluorescence (SXRF).....	33
1.3. Particle-Induced X-ray Emission (PIXE).....	36
1.4. Laser ablation- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS).....	36
1.5. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS).....	37
2. Specie chimiche organiche.....	38
2.1 Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS).....	38
2.2 Ultra violet (UV) microscopy.....	38
2.3 Infra-red (IR) microscopy.....	39
2.4 Near Infra-red (NIR).....	40
2.5 Raman spectroscopy imaging.....	41
3. Rapporti isotopici.....	42
3.1 Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS).....	42
3.2 Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS).....	43

<b>Capitolo 5 Il prelievo e l'analisi dei campioni</b> .....	44
1. Operazioni preliminari.....	44
1.1. L'inquadramento del sito.....	44
1.2. Individuazione di un soggetto valido.....	44
2. Il prelievo.....	44
3. Il trasporto.....	46
4. L'analisi .....	46
4.1. In situ.....	46
4.2. Ex situ.....	46
➤ <i>Elaborazioni</i> .....	48
<b>Capitolo 6 Le elaborazioni</b> .....	48
➤ <i>Risultati e discussione</i> .....	49
<b>Capitolo 7 I risultati</b> .....	49
➤ <i>Conclusioni</i> .....	50
<b>Capitolo 8 Le conclusioni</b> .....	50
➤ <i>Riassunto (Abstract)</i> .....	51
➤ <i>Bibliografia e approfondimenti</i> .....	52

## ➤ *Introduzione*

Nel corso dei milioni di anni la terra ha avuto un clima tutt'altro che regolare: infatti dalla fase primitiva della terra, dove era un ammasso di rocce, metalli ed elementi radioattivi in stato di fusione parziale con un'atmosfera ricca in numerosi gas che mai avrebbero permesso la vita per come oggi è conosciuta, si è arrivati a quella conosciuta oggi, passando per numerose epoche, alcune delle quali definite "di glaciazione". Queste variazioni sono state scoperte mediante studi paleoclimatici, come ad esempio lo studio delle carote di ghiaccio.

Da alcuni anni però, si sono affiancate nuove tecniche paleoclimatiche e in questo studio una in particolare è riportata: la dendrocronologia.

Queste tecniche sono essenziali per ricostruire il clima che la terra ha avuto nel corso della sua storia, primis in tutto per la conoscenza del suo passato, ma soprattutto per poterne ipotizzare l'evoluzione, particolarmente in questo periodo dove è sempre più evidente e tangibile l'effetto dei cambiamenti climatici.

In questo studio in particolare verranno trattati gli effetti che le eruzioni vulcaniche hanno avuto all'interno delle piante, che con la dendrocronologia sono diventati i nuovi indicatori del clima presente sulla terra nel passato, facendo un riferimento in particolare ad alcune eruzioni nel recente passato che sono diventate famose per la loro forza e le successive conseguenze a livello mondiale.

### *Introduction:*

Over the millions of years, the earth has had a climate that is anything but regular: in fact, from the primitive phase of the earth, where it was a mass of rocks, metals and radioactive elements in a state of partial melting with an atmosphere rich in numerous gases that would never have allowed life as it is known today has reached the one known today, passing through numerous eras, some of which are defined as "glaciation". These variations were discovered through paleoclimatic studies, such as the study of the ice cores.

For some years, however, new paleoclimatic techniques have been added, and in this study one in particular is reported: dendrochronology.

These techniques are essential to reconstruct the climate that the earth has had in the course of its history, first of all for the knowledge of its past, but above all to be able to hypothesize its evolution, particularly in this period where the effect of climate change is increasingly known and tangible.

In this study, in particular, the effects that volcanic eruptions have had inside plants will be treated, which with dendrochronology have become the new indicators of the climate present on earth in the past, making a particular reference to some eruptions in the recent past that have become famous for their strength and subsequent worldwide consequences.

## Capitolo 1: Gli alberi come “registratori”

Gli alberi sono organismi viventi la cui peculiarità è la loro stazionarietà. Il fatto che non possano spostarsi come fanno altri esseri viventi comporta che si adattino in modo ancora più accentuato al substrato a cui sono ancorati. In via generale, si definiscono gli alberi come organismi viventi che posseggono un'elevata plasticità, che permette loro appunto di sopravvivere nell'ambiente in cui stazionano. Per questa loro caratteristica, gli alberi sono utilizzati da alcuni anni come indicatori climatici, in quanto mediante alcune tecniche proprie di una disciplina definita dendrocronologia, è possibile risalire ad eventi o climi del passato di una certa regione specifica.

### 1. La dendrocronologia e lo studio dei cambiamenti climatici

La dendrocronologia, come definita dallo studio “Alla scoperta di Gaia”, è *un sistema di datazione che si basa sullo studio degli anelli di crescita degli alberi*<sup>1</sup>.

Nel corso della loro esistenza, gli alberi formano anelli secondo un ritmo periodico che prevede, nelle zone temperate, un periodo di notevole attività (coincidente con la primavera-estate), uno di attività rallentata (autunno) e uno di riposo assoluto (inverno): un singolo anello di crescita rappresenta quindi un anno di vita dell'albero. Le caratteristiche di ciascun anello di accrescimento, come l'ampiezza e la composizione chimica, contengono infatti numerose informazioni sulla relazione tra l'albero e l'ambiente in cui è cresciuto: una storia che può essere ricostruita con estrema accuratezza, perché riferibile con precisione all'anno in cui ogni anello si è formato<sup>2</sup>. Per cui, attraverso gli alberi è possibile visualizzare tutti gli elementi che hanno contribuito alla loro crescita nel passato, tra cui anche le sostanze inquinanti. Queste possono essere assorbite attraverso le radici, le foglie e la corteccia, e da qui trasportate nel legno, in modo tale che con la sua successiva analisi è possibile ricostruire, attraverso la dendrochimica e la dendrocronologia, la storia degli eventi inquinanti di un luogo specifico.

### 2. Perché utilizzare gli alberi?

Oltre alle motivazioni sopra riportate, è opportuno fare un'ulteriore precisazione: durante la sua relativa giovinezza, l'umanità non si è evoluta allo stesso modo. Ossia, i diversi popoli e le diverse scoperte scientifiche hanno provocato una disomogeneità nella reperibilità di informazioni. Ovviamente negli ultimi secoli e con la forte pressione della globalizzazione gli strumenti e le conoscenze si sono “sincronizzate” a livello mondiale, permettendo quindi un reperimento uniforme dei dati. Tuttavia, il clima è caratterizzato da una variabilità spazio temporale che si esplica su scale diverse, non sempre documentabili. La reperibilità dei dati meteorologici registrati è limitata agli ultimi due secoli, mentre quella di testimonianze storiche si ferma a 5000 anni. È quindi necessario disporre di dati proxy (=per procura), ovvero di dati ottenuti indirettamente, utili per testare ipotesi relative alle cause della variabilità climatica.

*Solo una completa comprensione di tali cause può consentire una migliore previsione delle variazioni future*<sup>3</sup>.

Per cui, le piante e in particolare i loro agnelli legnosi, e in virtù della loro notevole diffusione e accessibilità, costituiscono degli ottimi dati proxy.

1: [https://www.mondadorieducation.it/risorse/media/secondaria\\_secondo/biologia/gaia/dendrocronologia3.html](https://www.mondadorieducation.it/risorse/media/secondaria_secondo/biologia/gaia/dendrocronologia3.html)

2: Sisef e Vacchiano Giorgio, Diversi studi dimostrano come gli anelli annuali degli alberi rivelino informazioni preziose riguardo alla storia degli eventi inquinanti di un luogo, LIFEGATE, novembre 2021

3: Romagnoli Manuela, DENDROCRONOLOGIA per i Beni Culturali e l'Ambiente, Nardini Editore, p. 85 (da Bradley, 1999)

### 3. I nutrienti

*“Le piante ricavano il loro nutrimento principalmente da semplici fonti inorganiche: C, H e O derivano dall’aria e dall’acqua; gli altri elementi sono prelevati, sotto forma di cationi inorganici (ad esempio  $K^+$ ) o ossianioni (ad es  $NO_3^-$ ), dal suolo. Il passaggio dalla soluzione del suolo al citoplasma è chiamato assorbimento, mentre il trasporto dei nutrienti assorbiti dalla radice alla parte aerea è definito traslocazione.”<sup>4</sup>*

6

La maggioranza dei nutrienti assorbiti viene poi assimilata e cioè convertita in composti organici; il processo di assimilazione può avvenire sia nelle cellule radicali sia, dopo traslocazione, in altri tessuti della pianta. Le piante possono assorbire anche piccole molecole organiche, quali zuccheri, amminoacidi e urea; quest’ultimo comportamento è evidente soprattutto in piante che crescono in ambienti in cui la mineralizzazione della sostanza organica del suolo è limitata da situazione ambientali sfavorevoli.

Le piante possono anche assorbire nutrienti e piccole molecole organiche per via fogliare attraverso gli stomi e/o attraverso la cuticola. In ambedue i casi, la penetrazione dei nutrienti nel tessuto fogliare può essere facilitata con l’uso di surfattanti (agenti attivi di superficie; queste sostanze sono caratterizzate da una forte capacità tensioattiva e giocano un ruolo importante nella penetrazione del principio attivo nel sistema vegetale).

Vi sono diverse categorie di nutrienti, in base al fatto che siano indispensabili o meno per completare il ciclo vitale della pianta:

- essenziali, senza cui la pianta non può completare il suo ciclo vitale;
- benefici: pur non essendo essenziali per la sopravvivenza della pianta (o essenziali solo per alcune) ne favoriscono il metabolismo e la rendono più adattabile a condizioni edafiche particolari e a situazioni di stress;
- tossici: che sono tossine per la componente cellulare.

### 4. La funzione dei nutrienti

Come negli esseri umani, le piante hanno bisogno di nutrienti per poter crescere e riprodursi. In particolare, *le piante utilizzano tali elementi in diverse quantità e in diverse forme, alcuni come cationi, altri come anioni; tali elementi possono essere usati per scopi diversi come ad esempio quali catalizzatori per reazioni enzimatiche, come regolatori del movimento dell’acqua verso l’interno o verso l’esterno della cellula, come regolatori della permeabilità della membrana, come costituenti strutturali della cellula, come recettori di elettroni nel sistema di trasporto degli elettroni, ecc*<sup>5</sup>.

La loro funzione è quindi molto simile a quella delle altre specie viventi, e come negli esseri umani vige la regola *“Siamo ciò che mangiamo”* anche nelle piante succede lo stesso. Come infatti accennato precedentemente e come obiettivo di questo studio, le piante costruiscono il loro corpo tramite ciò che assorbono, e l’elevata presenza di un particolare tipo di elemento dovrebbe essere rilevabile anche nel legno della pianta che l’ha utilizzato per crescere.

4: Pinton Roberto, Cocucci Maurizio, Nannipieri Paolo, Trevisan Marco, FONDAMENTI DI BIOCHIMICA AGRARIA, Patron Editore Bologna, p.271

5: Nutrienti delle piante, Chemicamo.org

## 5. L'assorbimento radicale

*“Roots gain access to nutrient by three mechanism: diffusion, mass flow and root interception. Roots adsorb only those dissolved nutrients that come in contact with live root cells. Because roots constitute only a small proportion (<1%) of the belowground volume, dissolved nutrients must first move from the bulk soil (the soil that is not in direct contact with roots) to the root surface before plants can adsorb them.”<sup>6</sup>*

*(=Le radici ottengono l'accesso ai nutrienti attraverso tre meccanismi: diffusione, flusso di massa e intercettazione delle radici. Le radici assorbono solo quei nutrienti disciolti che entrano in contatto con le cellule radicali vive. Poiché le radici costituiscono solo una piccola parte (<1%) del volume sotterraneo, i nutrienti disciolti devono prima spostarsi dal terreno sfuso (il terreno che non è a diretto contatto con le radici) alla superficie delle radici prima che le piante possano assorbirli.)*

Gli elementi nutritivi entrano quindi in contatto con la superficie assorbente delle radici per flusso di massa, per intercettazione o per diffusione.

- Diffusione

La diffusione si definisce come:

*“The process that delivers most nutrients to plant roots. Diffusion is the movement of molecules or ions along a concentration gradient. Nutrient absorption and mineralization provide the driving forces for diffusion to the root surface (absorption) and increasing the concentration elsewhere in the soil (mineralization). Mineralization and other inputs to the pool of soluble nutrient are the main controls over the quantity of nutrients available to diffuse to the root surface.”<sup>6</sup>*

*(=Il processo che fornisce la maggior parte dei nutrienti alle radici delle piante. La diffusione è il movimento di molecole o ioni lungo un gradiente di concentrazione. L'assorbimento dei nutrienti e la mineralizzazione forniscono le forze motrici per la diffusione sulla superficie delle radici (assorbimento) e l'aumento della concentrazione in altre parti del suolo (mineralizzazione). La mineralizzazione e altri input nel pool di nutrienti solubili sono i principali controlli sulla quantità di nutrienti disponibili per diffondersi sulla superficie delle radici”.)*

- Flusso di massa

*“Mass flow of nutrients to the root surface augments the supply of ions provided by diffusion. Mass flow is the movement of dissolved nutrients to the root surface in flowing soil water. Transpirational water loss by plants is the major mechanism that causes mass flow of soil solution to the root surface. Mass flow can be an important mechanism supplying those nutrients that are abundant in the soil solutions or that the plant needs in small quantities.”<sup>6</sup>*

*(=Il flusso di massa di nutrienti alla superficie della radice aumenta l'apporto di ioni fornito dalla diffusione. Il flusso di massa è il movimento dei nutrienti disciolti alla superficie della radice nell'acqua del suolo che scorre. La perdita di acqua traspirante da parte delle piante è il principale meccanismo che causa il flusso di massa della soluzione del suolo alla superficie delle radici. Il flusso di massa può essere un meccanismo importante che fornisce quei nutrienti che sono abbondanti nelle soluzioni del suolo o di cui la pianta ha bisogno in piccole quantità.)*

Il fenomeno si realizza in quanto ogni elemento solubile presente nella soluzione circolante del suolo è trascinato verso la superficie della radice dal flusso unidirezionale d'acqua a sua volta sostenuto dalla tensione (pressione relativa negativa rispetto alla pressione atmosferica) generatasi nelle foglie in seguito alla traspirazione e che si propaga lungo i vasi xilematici sino alla radice.

Lo stato energetico nell'acqua delle foglie è sufficientemente forte per vincere la forza di gravità. Il potenziale idrico spiega molto bene il movimento dell'acqua: per raggiungere tali potenziali, le cellule delle foglie sono avvolte da dei menischi (zone di idratazione) che quando sono idratate si gonfiano. Quando l'acqua evapora (grazie all'energia solare) le cellule si avvicinano e la zona idratata viene drenata e questo fa sì che questo menisco si contragga, e aumenti il raggio di curvatura. L'acqua che resta liquida nel menisco viene sottoposta ad un'elevata tensione e l'aumento di legame tra le molecole d'acqua porta alla formazione di un forte potenziale negativo. Il fenomeno è definito Hydraulic lift. L'acqua si muove all'interno di condotti simili ad un insieme di tubi che vanno dalle radici alle foglie (vasi). All'interno di queste strutture l'acqua è perciò in condizione di pressione negativa e grazie ai legami idrogeno costituisce delle catenelle, per cui le molecole sono tirate dall'alto verso la zona a minor energia. È uno status estremamente instabile. A parte casi particolari (ad esempio pianto della vite) quando viene tagliato un ramo non esce acqua, mentre nel corpo umano (pressione positiva) il sangue esce. Quindi, quando viene tagliato un ramo questo status viene cambiato e l'acqua bolle, diventando vapore e formando embolismi.

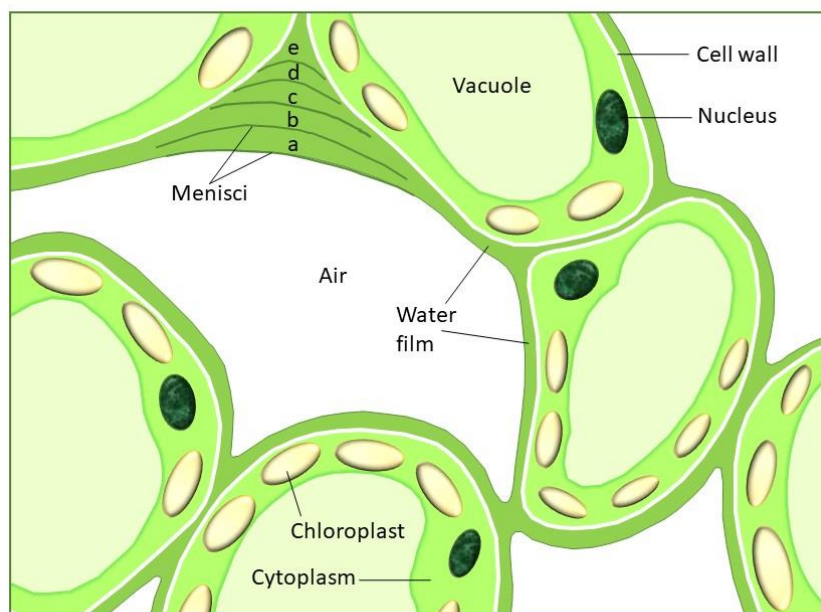


Fig. 1.5.1: Illustrazione di una sezione al microscopio di una foglia: da notare i menischi e i loro diversi raggi di curvatura

Tale tensione genera un gradiente della componente di pressione del potenziale idrico lungo i vasi e tra la radice e la adiacente soluzione circolante. L'entità di tale flusso dipende oltre che dalla concentrazione dell'elemento nella soluzione circolante, dall'intensità della traspirazione della pianta e quindi da tutti quei fattori genetici, fisiologici e ambientali che la influenzano.



- Intercettazione

*“Root interception is not an important mechanism of supplying nutrients to roots. As roots elongate into new soil, they intercept available nutrients in this unoccupied soil. The quantity of available nitrogen, phosphorus and potassium per unit soil volume is, however, always less than the quantity of nutrients required to construct the root, so root interception can never be an important mechanism of nutrient supply to the shoot. Root growth is critical, not because it intercepts nutrients, but because it explores new soil volume and creates new root surface to which nutrients can move by diffusion and mass flow.”<sup>6</sup>*

(= *“L'intercettazione delle radici non è un meccanismo importante per fornire nutrienti alle radici. Quando le radici si dilatano nel nuovo terreno, intercettano i nutrienti disponibili in questo terreno non occupato. La quantità di azoto, fosforo e potassio disponibile per unità di volume del suolo è, tuttavia, sempre inferiore alla quantità di nutrienti necessaria per costruire la radice, quindi l'intercettazione delle radici non può mai essere un meccanismo importante per l'apporto di nutrienti al germoglio. La crescita delle radici è fondamentale, non perché intercetta i nutrienti, ma perché esplora un nuovo volume del suolo e crea una nuova superficie delle radici a cui i nutrienti possono spostarsi per diffusione e flusso di massa”.*)

## 6. L'influenza del substrato

L'assorbimento degli elementi nutritivi, e quindi lo stato nutrizionale generale delle piante, dipende da numerosissime variabili, alcune delle quali legate alle caratteristiche fisiche e chimiche del suolo.

Il suolo ha quindi un'influenza importante sulla disponibilità di nutrienti, ma non solo: anche le radici crescono e si sviluppano secondo la conformazione e il tipo di suolo, risultandone a loro volta alterate da quest'ultimo. Le influenze che il sistema suolo ha sull'assorbimento dei nutrienti, e quindi sulla crescita delle piante si esplicano in:

- efficacia di assorbimento dei singoli nutrienti ed esigenza specifica della specie di pianta
- capacità di perlustrazione del terreno da parte delle radici
- caratteristiche fisiche del terreno come tessitura e struttura
- caratteristiche chimiche del terreno come pH e presenza di elementi minerali
- grado di umidità del suolo
- tasso di sostanza organica viva e livello di fertilità biologica del terreno

Ad esempio, in un terreno acido, quindi con  $\text{pH} < 7$  come ad esempio quello che si forma sotto le peccete, la degradazione della sostanza organica sarà più lenta, in quanto in questo terreno saranno presenti solo microrganismi che riescono a tollerare queste condizioni di pH (acidofili). Le conseguenze saranno:

- 1) Minor quantità di nutrienti rispetto ad un terreno più neutro, dove possono coesistere diverse categorie di bioriduttori, e dove possono coesistere più organismi diversi tra loro che possono apportare diversa sostanza organica
- 2) Velocità di decomposizione minore, infatti la lettiera sotto ad un popolamento di abeti rossi è sempre presente e abbondante, indice di una velocità di decomposizione ridotta.

Ma ancora più semplice è l'esempio dell'acqua: un terreno con una buona capacità di ritenzione idrica sarà più fertile rispetto ad uno con una scarsa capacità. Tuttavia un terreno come ad esempio quello argilloso dove la ritenzione è molto forte, la fertilità viene meno, in quanto questo terreno sarà sempre sopra il limite di saturazione idrico, e quindi spesso "sommerso" o saturo d'acqua. In questo tipo di terreno potranno vivere solo organismi che riescono a sopravvivere in queste condizioni.

10

Per cui, si può vedere anche come con esempi semplici il suolo ha una fortissima capacità di "selezione": solo coloro che riescono ad essere più efficienti e a tollerare le sue caratteristiche e la sua composizione potranno sopravvivere e riprodursi in questo territorio.

## 7. La struttura anatomica del legno

Gli alberi, come tutti gli esseri viventi, sono formati da piccole unità elementari definite cellule. Queste sono dei piccoli sacchetti di forma globosa più o meno allungata, presentante all'interno una massa di sostanza trasparente detta citoplasma e un nucleo di forma arrotondata con dei corpuscoli che prendono il nome di nucleoli. La parete cellulare, costituita principalmente da cellulosa, subisce nel corso della sua vita e dello sviluppo della cellula, profonde modificazioni, quali ad esempio la lignificazione che aumenta la resistenza e rigidità delle pareti alle pressioni senza diminuire la loro permeabilità. Nel citoplasma vi sono spesso delle cavità dette vacuoli che possono contenere diverse sostanze solide organiche e inorganiche, oli, resine, gomme, tannini... Oltre a queste, le cellule possono contenere anche cristalli di ossalato di calcio e granuli di silice.

Le cellule sono cementate tra loro dalla lamella mediana, e comunicano con delle perforazioni delle pareti cellulari attraverso cui passano i plasmodesmi (cordoncini spessi di protoplasma) che non esistono più in una cellula morta.

Gli alberi sono formati prevalentemente da cellule morte delle quali resta soltanto la parete cellulare, che con le sue caratteristiche determina le caratteristiche ed il comportamento della materia prima legno.

## 8. Dove vengono stivati gli elementi dannosi per le piante?

Non tutti i nutrienti sono benefici per le piante e alcuni, se in concentrazioni troppo elevate, possono diventare tossici, come ad esempio i metalli pesanti. Questi, una volta assorbiti dalle radici e veicolati nelle cellule, vengono rimossi dal citoplasma e trasportati nel vacuolo, organulo intracellulare in cui questi composti vengono segregati in modo da evitare la loro interazione con i diversi componenti cellulari, e dove formano il complesso metallo-fitochelatine.

Altre sostanze, come i metaboliti secondari (sostanze prodotte dalle piante che non sono coinvolte direttamente nel metabolismo cellulare) formano un complesso sistema dinamico integrato nel metabolismo della pianta e vengono coinvolte nelle interazioni della pianta con l'ambiente. Possono essere secrete all'esterno della cellula o venire accumulate all'interno di essa. Nel primo caso possono essere localizzate a livello delle pareti, mentre nel secondo vengono anch'esse immagazzinate nel vacuolo, in quanto molte di queste sono citotossiche, interagendo, ad esempio con il DNA, i microtubuli o le proteine.

Con la morte delle cellule, gli organuli vengono a consumarsi, ma non la parete. Questa viene rivestita dalle sostanze (soprattutto estrattivi) contenuti all'interno della cellula che quindi si depongono su di essa. Questa fase si chiama duramificazione ed avviene in modo più o meno marcato sulla maggior parte delle piante terrestri. La zona che si viene quindi a creare è definita durame, ed è caratterizzata appunto da una zona in cui non vi è più conduzione di sostanze, tant'è che appunto le cellule muoiono e formano quest'area in cui sono presenti oli, gomme, resine, tannini ed estrattivi di varia natura che vanno a costituire un sistema di difesa dai parassiti naturale.

## Capitolo 2: I vulcani e le loro conseguenze sull'ambiente.

I vulcani sono rilievi, di altezza variabile, costituiti da un accumulo progressivo di lave e altri materiali eruttati. Considerati nel loro insieme, rocce, magmi e i processi che descrivono l'intera sequenza di eventi che va dalla fusione all'eruzione, costituiscono il geosistema vulcanico, ossia questo può essere visto come un impianto chimico che processa il materiale in entrata (i magmi provenienti dall'astenosfera) e trasporta il prodotto finale (le lave) in superficie attraverso un sistema interno di condutture. Il prodotto di questi impianti chimici sono appunto le lave, che solidificano in uno dei tre principali gruppi di rocce ignee conosciute: basalti, andesiti o rioliti<sup>7</sup>.

In questo studio si sono presentati 4 vulcani, famosi per le loro eruzioni, che in misura diversa hanno provocato delle morti e dei cambiamenti climatici negli anni seguenti.

1. In che modo le eruzioni provocano dei cambiamenti climatici?

*Le grandi eruzioni emettono una quantità importante di zolfo nell'atmosfera: queste particelle, definite aerosol vulcanico, riescono a riflettere la luce del sole e a raffreddare il pianeta<sup>8</sup>.*

Il fatto che la luce del sole (energia che viaggia sotto forma di onde corte) sia riflessa a livello atmosferico, provoca una minor quantità di radiazione in arrivo sulla superficie terrestre, che quindi verrà riscaldata meno, e che, inoltre, non potrà riemettere (la superficie terrestre è un corpo assorbente; questo vuol dire che assorbe le radiazioni ed è in grado di riemetterle cambiando la lunghezza d'onda, che in questo caso verranno definite radiazioni a onda lunga). Il fatto che non possa riemetterle, o comunque le riemette in quantità minore rispetto a quella standard, provoca un indebolimento dell'effetto serra. Si sa infatti che l'effetto serra è quel fenomeno per cui le onde corte in arrivo dal sole vengono assorbite dalla superficie terrestre che le riemette a diversa lunghezza d'onda verso l'atmosfera, di cui una parte vengono ri-riflesse dalle nubi e che quindi tornano in superficie. Questo continuo scambio di radiazioni trattiene negli strati più bassi dell'atmosfera, in particolare nella troposfera, energia sotto forma di calore che mantiene la temperatura terrestre più elevata rispetto all'assenza di questa. Questa leggera introduzione è di fondamentale importanza per comprendere come appunto le eruzioni vulcaniche possano agire a livello climatico.

2. Ogni eruzione ha un effetto sul clima?

Innanzitutto è bene precisare una cosa: perché un'eruzione vulcanica abbia effetto sul clima devono essere rispettati due requisiti:

1. l'eruzione deve essere sufficientemente intensa da emettere una certa quantità di ceneri nella bassa stratosfera, ovvero in quella fascia atmosferica compresa tra i 15 ed i 25 km di altezza;
2. il vulcano deve trovarsi alle basse latitudini per avere un effetto a livello planetario, altrimenti gli effetti sono confinati all'emisfero in cui è sito.

7: Grotzinger John P., Jordan Thomas H., Capire la Terra, Terza edizione italiana condotta sulla settima edizione americana, Zanichelli, p.330

8: Bastianon Francesca, I vulcani contribuiscono al raffreddamento della Terra, 2019

Per quanto riguarda il primo requisito l'abbondante quantità di polveri non dovrebbe ricadere sulla superficie terrestre, cosa che potrebbe invece succedere nel caso in cui il materiale sparato in aria si limitasse alla sola troposfera, ovvero quella fascia atmosferica più vicina alla superficie terrestre dove si verificano tutti i fenomeni meteorologici, che grazie alla loro azione disperderebbero velocemente le polveri in sospensione. Arrivando invece nella bassa stratosfera, caratterizzata da una scarsissima attività di rimescolamento, la nube di cenere avrebbe modo di espandersi orizzontalmente fino a formare un velo opaco in grado di riflettere maggiormente verso lo spazio la radiazione solare incidente. Questo indica che solo le eruzioni molto energetiche-molto esplosive possono avere un impatto sul clima, ossia solo le eruzioni che riescono a sparare le ceneri all'altezza della bassa stratosfera sono quelle che andranno poi effettivamente ad alterare la quantità di radiazione solare in arrivo sulla superficie terrestre.

Per il secondo requisito, invece, se l'eruzione vulcanica avvenisse alle basse latitudini, il cambiamento climatico avverrebbe sicuramente, perché solo in questo modo le polveri raggiungerebbero anche le latitudini più alte dell'emisfero in cui il vulcano è in azione: questo si verificherebbe per la particolare natura della circolazione generale dell'atmosfera in grado di spingere le ceneri vulcaniche verso nord, distribuendole omogeneamente su una larga fascia latitudinale.

### 3. Il Tambora

Nel 1815 uno stratovulcano (vulcano formato in seguito all'alternarsi di colate di lava e di strati di piroclastici, con profilo dei versanti di forma concava verso l'alto e formazione di una caldera, avvenuta a causa di un'eruzione particolarmente esplosiva, definita Pliniana) dell'isola di Sunbawa, situata nell'arcipelago indonesiano della Sonda erutta: è il Tambora, il vulcano passato alla storia per i danni causati dall'eruzione stessa e dalle sue conseguenze a livello mondiale.

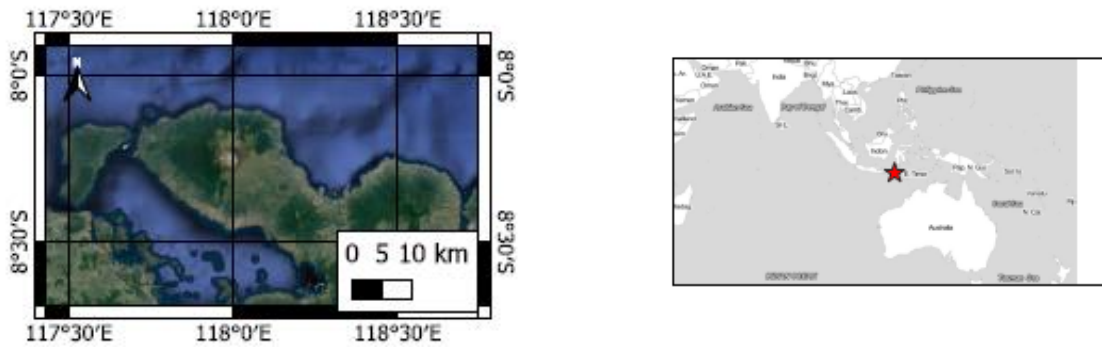


Fig 2.3.1 e 2.3.2: Posizione del Tambora ai giorni nostri

Tutto inizia il 5 Aprile 1815, con alcune esplosioni che fanno pensare a colpi di artiglieria pesante e nel mentre, si innalza nel cielo una colonna di ceneri e gas, fino ad arrivare ad un'altezza di 33 km. Il tuonare prodotto dall'eruzione è così forte da essere udito fino a 350 Km di distanza. La fase più violenta arriva però la sera del 10 aprile, quando la colonna eruttiva arriva ad un'altezza di 43 km e il vulcano comincia ad eruttare in maniera continuativa per 3 giorni consecutivi, rilasciando un volume di materiale pari a circa 40 Km<sup>3</sup>. Dopo un'ora dall'eruzione, l'aria è così carica di ceneri che l'intera regione nei pressi del villaggio Sanggar è oscurata e i tetti delle case, gravati dal peso, crollano. Nel mentre, la colonna eruttiva non è più sostenuta e crolla, rovesciandosi sui fianchi del vulcano. Si formano così i flussi piroclastici: nubi di ceneri e gas, caldissime e veloci, che una volta raggiunto il mare, innalzano delle onde di maremoto che vanno a distruggere i villaggi e le abitazioni a Sanggar e Bima, raggiungendo inoltre gli abitanti dell'isola di Giava. L'attività eruttiva è proseguita fino alla fine del mese di luglio, restando in attività per più di 3 mesi. Si stima che il solo risveglio del Tambora abbia provocato circa 60 000 vittime.

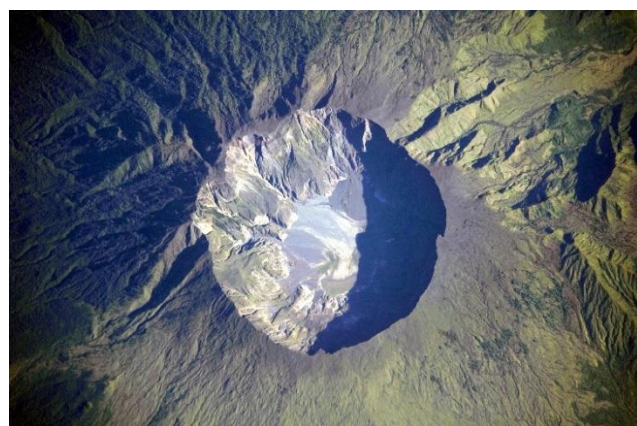


Fig. 2.3.3: Cratere attuale del vulcano

Le forti esplosioni che si sono presentate nella notte tra il 10 e l'11 aprile sono state udite fino a 2000 Km di distanza, mentre le ceneri innalzate dal vulcano hanno coperto un'area pari a 900 000 Km<sup>2</sup>, formando in alcuni casi depositi veri e propri di materiale.



Fig. 2.3.4: Spessore delle ceneri (circa 3 m) presso Nagamiro, a circa 25 km dal vulcano<sup>9</sup>

Inoltre è stato stimato che la potenza eruttiva sia stata cento volte più forte di quella del Vesuvio, che seppellì Pompei ed Ercolano, e che l'energia liberata sia stata pari a quella di 170 000 bombe atomiche.

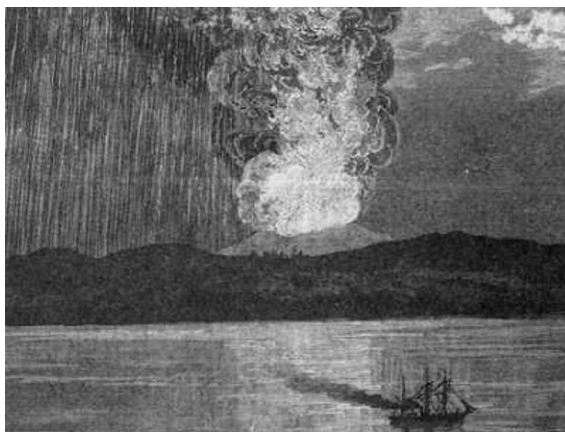


Fig 2.3.5: Illustrazione dell'eruzione

9: Todesco Micol et al., TAMBORA 1815 L'ERUZIONE GLOBALE, INGV (da Sutawidjaja (2011) *Majalah Geologi Indonesia* 26, pp. 65-71)

L'anno seguente all'eruzione (1816) è definito come l'anno senza estate, per motivi legati all'eruzione stessa:

*The eruption had significant climatic impacts, leading to the 1816 "year without a summer", and remains a valuable event from which to understand the climate effects of large stratospheric volcanic sulfur dioxide injection<sup>10</sup>.*

16

(=" L'eruzione ha avuto un impatto climatico significativo, portando al 1816 "un anno senza estate", rimane un evento prezioso da cui comprendere gli effetti climatici che ha una grande iniezione di anidride solforosa stratosferica").

In quest'anno si susseguono diverse gelate tardive nei mesi di giugno, luglio e agosto provocando gravissimi danni all'agricoltura, in particolare nell'area del New England (Stati Uniti), le province marittime del Canada e in gran parte dei paesi dell'Europa (ad eccezione dell'area del Baltico).

*Le conseguenze dell'eruzione sul clima in Europa, infatti, si registrarono l'anno seguente, con un'estate eccezionalmente fredda e precipitazioni anomale. In Italia la neve cadeva rossa, per via della quantità di cenere in atmosfera, Parigi fu sommersa da piogge torrenziali, a maggio nevicò a Taranto e in agosto in tutta l'Inghilterra distruggendo i raccolti. La Sassonia (in Germania) fu colpita da alluvioni così violente da annegare le mandrie; in Olanda, ormai ridotta alla fame, i contadini furono costretti a macellare il bestiame perché le inondazioni avevano distrutto anche le riserve di fieno<sup>11</sup>.*

Anche il mondo artistico venne colpito, tant'è che a subire gli effetti del triste anno senza estate sono anche scrittori e poeti. L'atmosfera cupa di quei mesi strani risuona nei versi di George Byron, che scrive *Darkness* (=Oscurità) nel 1816, e nell'incipit di *Frankenstein*, il romanzo di Mary Shelley pubblicato poco dopo (1818). Ma l'eruzione non ha modificato solo le temperature. Già nell'Estate del 1815 l'aerosol di gas e ceneri regala ai londinesi tramonti e crepuscoli spettacolari, dai colori accesi. Queste tonalità insolite possono aver ispirato pittori come J. M. W. Turner (1775-1851), a sinistra e C. D. Friedrich (1774-1840), a destra<sup>12</sup>.



Fig.2.3.6 e 2.3.7: Ritratti che presentano i tramonti "particolari" dell'epoca

10: Marshall Lauren et. al., Multi-model comparison of the volcanic sulfate deposition from the 1815 eruption of Mt. Tambora, 2018

11: Focus.it, L'eruzione del vulcano Tambora

12: Todesco Micol et al., TAMBORA 1815 L'ERUZIONE GLOBALE, INGV



Anche l'invenzione del velocipede, o comunemente nota come bicicletta, si ritiene possa essere conseguenza dell'eruzione del Tambora: le carestie diffuse, come riportato precedentemente, portarono alla moria e al macello del bestiame. In particolar modo si ebbe una moria accentuata dei cavalli, principale mezzo di trasporto dell'epoca. Questa situazione fece scaturire a Karl Drais (1785-1851) l'idea di costruire questo "cavallo da passeggio", che in seguito (1860) diventò la bicicletta per come è conosciuta oggi.

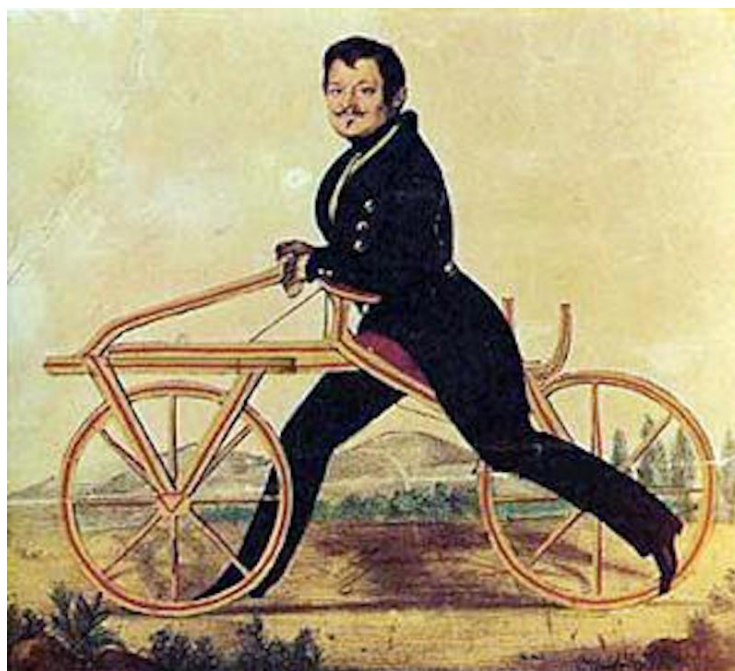


Fig 2.3.8: Prototipo dell'attuale bicicletta

#### 4. Il Laki

Il vulcano Laki fa in realtà parte di un sistema vulcanico molto più vasto, centrato sul vulcano Grimsvotn. Si trova in Islanda, di preciso nella zona meridionale, non lontano dal canyon di Eldgjá e dalla piccola città di Kirkjubæjarklaustur, nel Parco nazionale di Skaftafell.

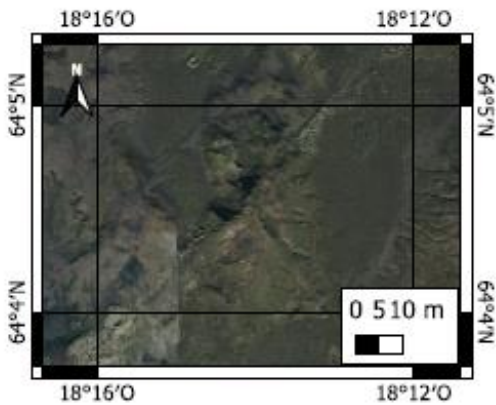


Fig 2.4.1 e 2.4.2: Posizione del Laki

A differenza del precedente, è un vulcano di tipo fissurale (particolare tipo di eruzioni da cui il magma non risale da un condotto principale, bensì da delle fessure quasi verticali molto profonde e lunghe anche decine di chilometri) che ha generato due grandi eruzioni in epoca storica, la prima nel 934 d.C. e la seconda avvenuta tra il 1783 e il 1784.

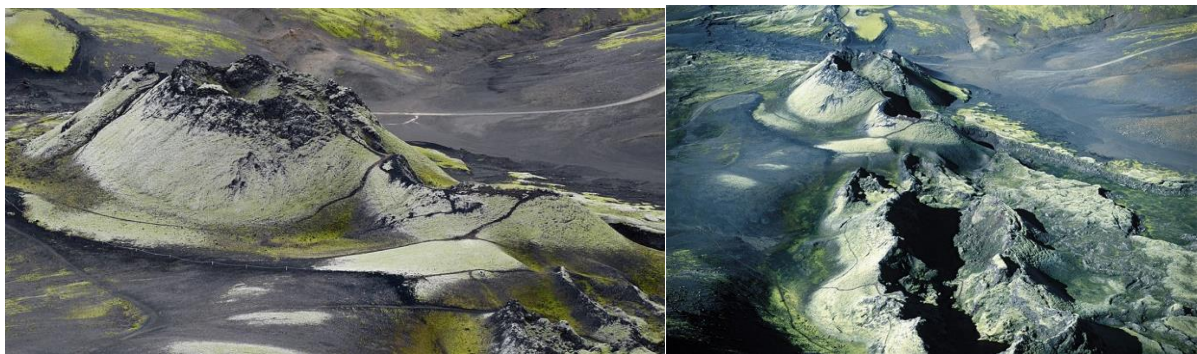


Fig. 2.4.3 e 2.4.4: Particolare del Laki

Proprio per quanto riguarda la seconda, tutto ebbe inizio l'8 giugno del 1783, quando dopo giorni di intensa attività sismica causata da movimenti magmatici nel sottosuolo, una serie di esplosioni freatomagmatiche (provocate dal contatto tra acqua e magma) determinarono l'apertura di un'enorme fessura vulcanica nel terreno. Lungo tale frattura si formarono 130 crateri vulcanici dai quali furono prodotte fontane di lava alte, secondo alcune stime, tra gli 800 e i 1400 metri. I gas vulcanici avvolsero l'Europa e venne a formarsi quel fenomeno noto come foschia del Laki. In Islanda questi gas (in particolare acido solforico e fluoro) uccisero più del 50% del bestiame presente sull'isola, causando a sua volta una carestia che decimò circa 20 mila abitanti, mentre il diossido di zolfo provocò un incremento del calore estivo su tutto il continente europeo, andando a registrare i più elevati picchi di calore mai registrati fino ad allora.

In più, l'aerosol vulcanico fece da solo circa 23 000 vittime, mentre il freddo inverno successivo fece circa 8 mila vittime<sup>13</sup>. Si stima che in soli sei mesi, da una fessura lunga 32 Km siano fuoriusciti 12 Km<sup>3</sup> di basalto, mentre fu rilasciata una quantità di biossido di zolfo pari a 100 milioni di tonnellate.

Gli effetti di questa eruzione andarono anche ad intaccare il clima africano ed asiatico. Infatti, la temperatura media dell'emisfero settentrionale, in seguito al caldo eccessivo, scese bruscamente di circa 3 gradi, provocando una diminuzione della differenza termica esistente tra Eurasia e Africa e Oceano Indiano e Atlantico, limitando la capacità dei monsoni di generare le piogge che alimentano i corsi dei fiumi. Nel nord dell'Africa la temperatura aumentò di 2 gradi e la mancanza di precipitazioni fece sì che il Nilo non inondasse i terreni con le sue fertili acque, rendendo impossibile la semina in assenza dell'irrigazione necessaria.



Fig 2.4.5: Eruzione di un vulcano fissurale

Queste variazioni climatiche erano motivo di dibattito tra gli scienziati del tempo, ma nessuno le aveva collegate all'eruzione di questo vulcano, a parte Benjamin Franklin che durante una conferenza tenuta il 2 dicembre 1784 di fronte ai membri della Literary and Philosophical Society di Manchester con il titolo *"Fantasie e congetture meteorologiche"*, dimostrò che era la tenace e secca nebbia proveniente dall'Islanda a coprire i cieli d'Europa a impedire che penetrassero i raggi del sole e a generare le anomale e perniciose modifiche climatiche<sup>14</sup>.

Secondo il seguente articolo, con riferimento a nota, il Laki contribuì addirittura allo scoppio della rivoluzione francese, e non solo...

*"Furono anni difficili, caratterizzati da particolari condizioni meteorologiche che contribuirono a rendere la popolazione sempre più povera e affamata. E come ben sappiamo carestie e povertà furono fattori che innescarono la Rivoluzione francese del 1789<sup>13</sup>."*

E ancora:

*"E' incredibile eppure il Laki non è l'unico vulcano ad aver influenzato il corso degli eventi in Francia, infatti secondo altri studi sembra che Napoleone sia stato sconfitto dal vulcano Tambora<sup>13</sup>."*

13: <https://www.mapsism.com/news/il-vulcano-Laki-contribui-allo-scoppio-della-rivoluzione-francese>

14: Alberola Armando: L'eruzione dei crateri di Laki nel 1783 non provocò soltanto migliaia di vittime in Islanda, ma alterò anche l'equilibrio climatico in tutto il continente europeo per diversi mesi, 2021, National Geographic

## 5. Il Pinatubo

*“The second-largest volcanic eruption of this century, and by far the largest eruption to affect a densely populated area, occurred at Mount Pinatubo in the Philippines on June 15, 1991. The eruption produced high-speed avalanches of hot ash and gas, giant mudflows, and a cloud of volcanic ash hundreds of miles across. The impacts of the eruption continue to this day.”<sup>15</sup>”*

20

*(=La seconda eruzione vulcanica più grande di questo secolo, di gran lunga la più grande eruzione che ha colpito un'area densamente popolata, si è verificata sul Monte Pinatubo nelle Filippine il 15 giugno 1991. L'eruzione ha prodotto valanghe ad alta velocità di cenere calda e gas, gigante colate di fango e una nuvola di cenere vulcanica larga centinaia di miglia. Gli impatti dell'eruzione continuano ancora oggi.)*



Fig 2.5.1: Eruzione del Pinatubo

Il Monte Pinatubo è uno stratovulcano attivo situato nella parte occidentale dell'isola di Luzon nelle Filippine, a meno di cento chilometri a nord-ovest della capitale Manila.

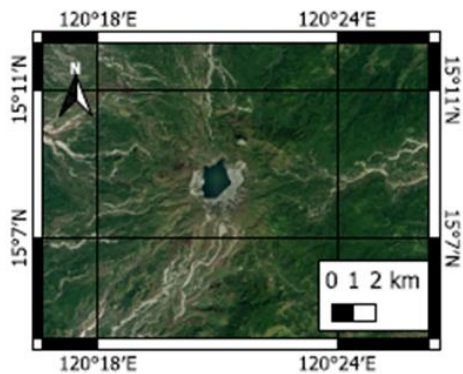


Fig. 2.5.2 e 2.5.3: Posizione del Pinatubo



*“The 1991 eruption of Pinatubo produced about 5 cubic kilometers of dacitic magma and may be the second largest volcanic eruption of the century. Eruption columns reached 40 kilometers in altitude and emplaced a giant umbrella cloud in the middle to lower stratosphere that injected about 17 megatons of SO<sub>2</sub>, slightly more than twice the amount yielded by the 1982 eruption of El Chichón, Mexico. The SO<sub>2</sub> formed sulfate aerosols that produced the largest perturbation to the stratospheric aerosol layer since the eruption of Krakatau in 1883. The aerosol cloud spread rapidly around the Earth in about 3 weeks and attained global coverage by about 1 year after the eruption.[...] The large aerosol cloud caused dramatic decreases in the amount of net radiation reaching the Earth's surface, producing a climate forcing that was two times stronger than the aerosols of El Chichón. Effects on climate were an observed surface cooling in the Northern Hemisphere of up to 0.5 to 0.6°C, equivalent to a hemispheric-wide reduction in net radiation of 4 watts per square meter and a cooling of perhaps as large as -0.4°C over large parts of the Earth in 1992-93.<sup>16</sup>”*

*(=L'eruzione del Pinatubo del 1991 ha prodotto circa 5 chilometri cubi di magma dacitico e potrebbe essere la seconda più grande eruzione vulcanica del secolo. Le colonne eruttive hanno raggiunto i 40 chilometri di altitudine e hanno posizionato una gigantesca nuvola a ombrello nella stratosfera medio-bassa che ha iniettato circa 17 megatoni di SO<sub>2</sub>, poco più del doppio della quantità prodotta dall'eruzione del 1982 di El Chichón, in Messico. L'SO<sub>2</sub> ha formato aerosol di solfato che ha prodotto la più grande perturbazione dello strato di aerosol stratosferico dall'eruzione del Krakatau nel 1883. La nuvola di aerosol si è diffusa rapidamente intorno alla Terra in circa 3 settimane e ha raggiunto la copertura globale circa un anno dopo l'eruzione [...]. La grande nuvola di aerosol ha causato una drastica diminuzione della quantità di radiazione netta che ha raggiunto la superficie terrestre, producendo una forzatura climatica due volte più forte degli aerosol di El Chichón. Gli effetti sul clima sono stati un raffreddamento della superficie osservato nell'emisfero settentrionale da 0,5 a 0,6°C, equivalente a una riduzione dell'irradiazione netta nell'intero emisfero di 4 watt per metro quadrato e un raffreddamento forse fino a -0,4°C su oltre gran parte della Terra nel 1992-93).*



Fig.2.5.4: Colonna eruttiva del Pinatubo

16: Self Stephen, Jing-Xia Zhao Jing-Xia, Holasek Rick E, Torres Ronnie C. and King Alan J.: The Atmospheric Impact of the 1991 Mount Pinatubo

Secondo alcuni studi (<https://www.mapsism.com/vulcani/vulcano-Pinatubo>) pare che il risveglio del Pinatubo sia stato causato da un terremoto di magnitudine 7.8 verificatosi alcuni mesi prima a circa 100 chilometri di distanza. L'eruzione fu la seconda più grande e violenta del 20° secolo, ma nonostante ciò, gli scienziati del Philippine Institute of Volcanology and Seismology e quelli dell'U.S. Geological Survey riuscirono a evitare una catastrofe umana, salvando almeno 5000 vite, con un qualche centinaio di morti.

## 6. Il Krakatoa

Il Krakatoa è un vulcano allo stato di caldera attivo dell'isola indonesiana di Rakata, posto nello stretto della Sonda, fra le isole di Sumatra e Giava. Il vulcano ora è morfologicamente diverso rispetto all'eruzione che lo ha contraddistinto dagli altri vulcani: quella del 1883.

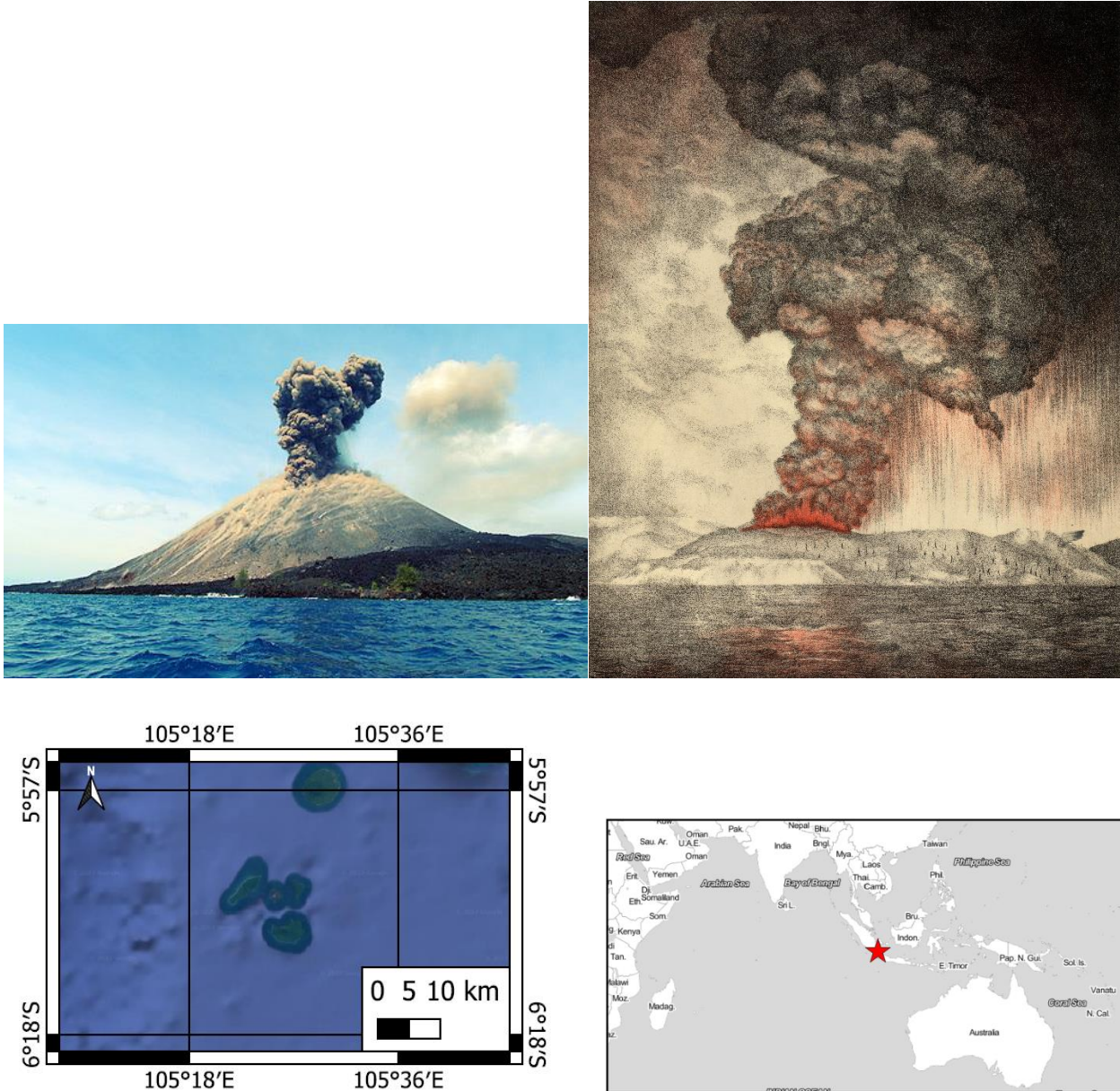


Fig 2.6.1, 2.6.2, 2.6.3 e 2.6.4: Foto e illustrazioni del Krakatoa ai giorni nostri

L'eruzione ebbe impatti devastanti: il boato venne udito a molti chilometri di distanza:

*«Nell'isola di Rodriguez, nell'oceano Indiano, a ben 4.653 chilometri dall'isola di Giava, anche la guarnigione francese registrò una serie di esplosioni provenienti da est, come il lontano ruggito di cannoni»<sup>17</sup>*

17: Farruggia Alessandro, Krakatoa, vulcano maledetto. Nel 1883 l'esplosione più forte della storia, Quotidiano Nazionale, 2018



Fig. 2.6.5: Illustrazioni dell'eruzione del Krakatoa

Fu talmente potente che venne definito come il boato più forte mai udito, almeno fino ai giorni nostri:

*“Below human hearing, infrasonic pressure waves rippled through the atmosphere and rounded the globe four times. [...] And its sound remained unrivaled until earlier this year, when an underwater volcano in the Pacific island nation of Tonga erupted violently, also sending a shockwave around the world.<sup>18</sup>”*

*“(=Al di sotto dell'udito umano, le onde di pressione infrasonica si sono increspate nell'atmosfera e hanno fatto il giro del globo quattro volte. [...] E il suo suono è rimasto impareggiabile fino all'inizio di quest'anno, quando un vulcano sottomarino nella nazione insulare del Pacifico di Tonga ha eruttato violentemente, mandando anche un'onda d'urto in tutto il mondo.)”*



Fig. 2.6.6: Eruzione del Krakatoa

Vi furono quattro esplosioni che produssero il rumore più forte mai registrato sulla terra, calcolato come 310 dB localmente e 171 dB a 150 Km di distanza.

Vi furono ovviamente roventi colate pliclastiche, che generarono uno tsunami con onde di 30-40 metri di altezza, che viaggiavano ad una velocità di circa 300 Km/h. La marea risultata è stata registrata anche a Londra e San Francisco.

18: Johnson Ben Brock and Russel Dean, Krakatau: The loudest sound in recorded history



*“Centosessantacinque villaggi e insediamenti costieri vennero spazzati via e completamente distrutti. In tutto, l’amministrazione coloniale olandese calcolò il numero di morti a 36.417, mentre secondo altre stime furono più di 120.000. L’esplosione oscurò completamente il cielo nel raggio di 450 chilometri e ceneri caddero fino a 6mila chilometri di distanza. Per effetto dell’immissione di enormi quantità di particolato in atmosfera la temperatura dell’emisfero settentrionale scese fino a 1.2 gradi e l’effetto si protrasse per 5 anni.<sup>17</sup>”*

Le polveri espulse dal vulcano rimasero per anni sospese in atmosfera, offuscando e respingendo la radiazione solare verso lo spazio (soprattutto ad opera dei solfati) generando quindi un abbassamento delle temperature protratto nel corso degli anni, insoliti tramonti rossastri su tutta la Terra e un colore bluastro della Luna che rimase così per anni avvenire. Inoltre generò nubi nottilucenti (nubi presenti nella mesosfera e costituite da cristalli di ghiaccio e polveri, visibili al crepuscolo illuminate dal sole) nel Nord Europa, dove dieci anni dopo Edvard Munch le ritrae nel suo dipinto *L’Urlo*.

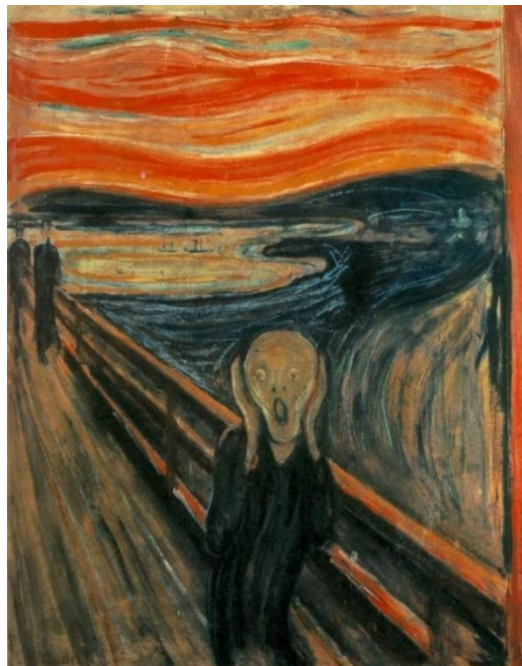


Fig 2.6.7) Edvard Munch, *L’Urlo*, versione del 1910, tempera su pannello, 83.5×66 cm. Museo Munch, Oslo.

## Capitolo 3 Perché questo studio?

Questo studio è stato svolto per vedere se effettivamente e in che maniera vi sono effetti all'interno degli anelli di accrescimento in seguito a fenomeni eruttivi.

26

## Capitolo 4 Le tecniche e gli strumenti utilizzati

In questa sezione verranno approfondite le tecniche e gli strumenti utilizzati per rispondere all'obiettivo dello studio: verranno introdotti gli strumenti e i procedimenti di laboratorio che vengono normalmente utilizzati nella dendrocronologia, rispettivamente suddivisi per categorie di elementi da trovare:

- 1 Specie chimiche elementari
  - 1.1 X-Ray Fluorescence (XRF)

L'XRF è una tecnica non distruttiva che permette di analizzare in maniera molto dettagliata il campione in esame. Quello che si andrà a fare con questa tecnica è effettuare un'indagine spettroscopica, in modo tale da analizzare le componenti di un materiale o le proprietà di esso che hanno importanza, nella corretta sua identificazione o nella ricerca dei processi di trasformazione in atto. L'individuazione di un componente del materiale (o di una modificazione avvenuta al suo interno) viene sempre più effettuata con maggior grado di certezza e dettagli. Questa tecnica di analisi si avvale dei raggi x in quanto l'impiego dei raggi X nell'analisi dei materiali è dovuta in massima parte alla loro elevata penetrazione in molti materiali; nella generalità dei casi è infatti vero che, per ottenere con un'indagine non distruttiva informazioni analitiche o strutturali su di un campione, occorre che si verifichino contemporaneamente due fatti:

- a) La radiazione penetri sufficientemente nel campione in modo da attraversarlo o perlomeno da penetrarlo significativamente
- b) La radiazione deve interagire con gli atomi del materiale in maniera sufficientemente frequente da permettere di osservare dall'esterno ciò che avvenuto all'interno del campione.

Vi è un'analogia in questo con l'astrofisica, che realizza sistemi di misura delle radiazioni emesse dai corpi celesti e tramite una sofisticata elaborazione dei risultati, stabilisce la natura chimica e fisica dei corpi celesti osservati e studia i processi che in esso avvengono.

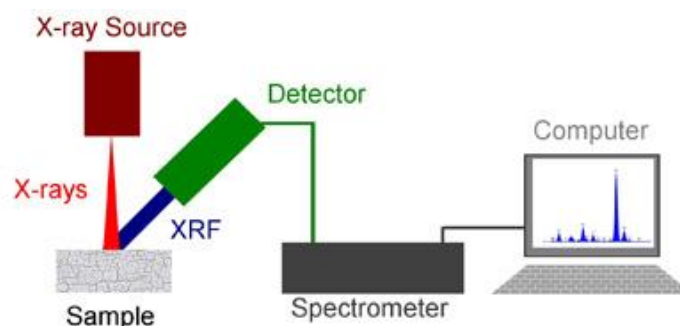


Fig 4.1.1.1: Schema di funzionamento di un sistema XRF

Questo sistema di analisi (che è quello su cui questo studio si concentrerà maggiormente) è un sistema altamente efficiente, in quanto sono sistemi sempre più precisi e all'avanguardia, e possono essere inoltre da laboratorio o fissi e portatili. In particolare, questi ultimi possono essere utilizzati presso i musei, centri di restauro e scavi, nel caso di misure su beni culturali e archeologici, altrimenti possono anche essere utilizzati per caratteri ambientali, come nel caso di questo lavoro. L'affermarsi di questi sistemi ha portato ad una ricerca di rilevatori e sorgenti sempre più compatti e leggeri, ma con prestazioni sempre più elevate.

Un sistema XRF portatile ha caratteristiche molto simili ad un sensore elettronico avanzato, e anche i metodi per migliorarne le prestazioni sono molto simili, infatti i parametri caratteristici del sistema sono scelti in base alla misura da effettuare e il disegno dello spettrometro viene cambiato di volta in volta in base alle esigenze di misura, caratteristica per cui anche gli strumenti portatili devono essere "calibrati" in base allo studio che si andrà a compiere, mantenendo quindi un'elevata precisione.

Questi strumenti vengono sempre più spesso utilizzati appunto per studiare variazioni o distribuzioni spaziali di uno o più elementi anche in maniera qualitativa, realizzando semplici modelli della distribuzione degli elementi all'interno del campione.

*“La XRF è una tecnica di spettroscopia in emissione di raggi x che permette l'identificazione degli elementi chimici che sono presenti, o compongono, il campione esaminato. Tale tecnica permette quindi di stabilire la presenza di un determinato elemento e, utilizzando un'appropriata metodologia di misura e di analisi dei dati, stabilire la concentrazione di esso nel campione.”<sup>19</sup>*

*“Il principio utilizzato è assai semplice: impiegando una radiazione X di energia ed intensità appropriate è possibile creare, per effetto fotoelettrico, una vacanza in un guscio interno dell'atomo di un elemento. Tale posizione viene successivamente rioccupata da un elettrone che appartiene ad uno dei gusci più esterni, che nella diseccitazione produce un fotone che ha un'energia pari alla differenza tra le energie dell'elettrone nelle due posizioni iniziale e finale.”<sup>19</sup>*

Un sottile fascio di raggi x, penetrando nel materiale, attraversa la porzione di superficie su cui incide e diminuisce progressivamente di intensità con una legge esponenziale, in quanto la probabilità di interazione del singolo quanto di energia (fotone) non cambia; tuttavia, progressivamente, il numero dei fotoni diminuisce. In alcune interazioni è possibile che venga prodotta una radiazione secondaria che può essere utilizzata per individuare il tipo di meccanismo di interazione occorso per riconoscere l'atomo. Nel caso di radiazione molto energetica, come quella x, l'interazione avviene direttamente sul singolo elettrone e anzi, in alcuni meccanismi, sugli elettroni che appartengono ai gusci più interni dell'atomo. Questo è il caso utile per la produzione della radiazione di fluorescenza dei raggi x, che è quella cui questo studio approfondirà, e che origina dal successivo processo di diseccitazione fotoni che hanno energie che sono caratteristiche di un singolo elemento.

È opportuno sottolineare come il fenomeno della fluorescenza, cioè dell'emissione di fotoni di energia conosciuta, non dipende dalla modalità di eccitazione: per cui i fotoni emessi da un atomo (ad esempio di rame) hanno eguale energia se esso è stato bombardato con fotoni, con elettroni o con una qualsiasi altra radiazione che sia in grado di creare una vacanza nel guscio più interno dell'atomo.

19: Gigante Giovanni E. e Ridolfi Stefano, La tecnica della fluorescenza a raggi x

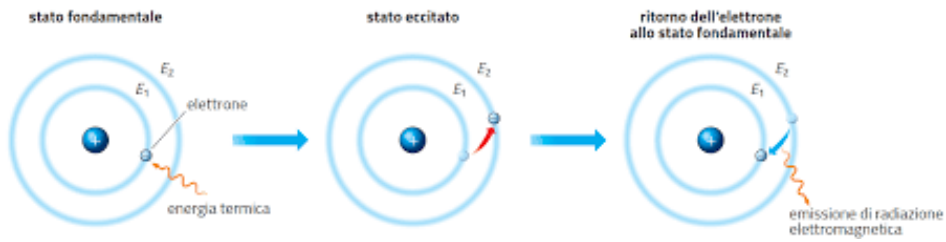


Fig.4.1.1.2: Schema del processo di eccitamento dell'atomo

*“Una regola, comunque può essere definita: il numero di fotoni presenti in un determinato picco sono proporzionali alla frazione in peso dell'elemento corrispondente nel volume di materiale osservato.”<sup>19</sup>*

Per cui, misurando l'area del picco, è possibile risalire alla presenza dell'elemento cui esso corrisponde e alla sua concentrazione.

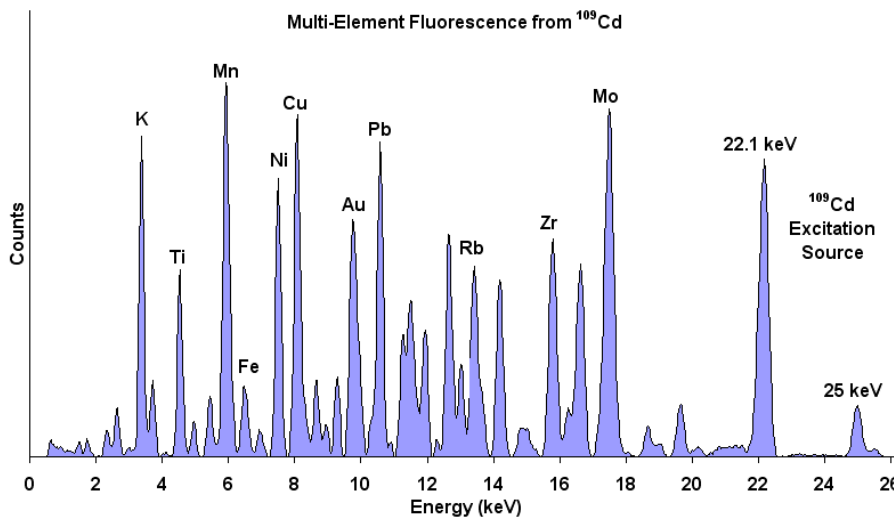


Fig. 4.1.1.3: Esempio di un diagramma spettroscopico, di cui si notano i picchi e i valori in keV dei vari atomi

La misura del numero dei fotoni di fluorescenza di un certo elemento emessi, è un'osservazione qualitativa che permette di individuare la presenza di tale elemento sulla superficie del campione, in corrispondenza dell'area investita dalla radiazione eccitatrice. In effetti ciò che viene esaminato è uno strato più o meno profondo del campione a seconda della capacità di penetrazione dei fotoni emessi dall'elemento.

*“Le tecniche XRF si fondano quindi sulla rivelazione dei fotoni caratteristici degli elementi che vengono emessi a seguito di un'interazione risonante (effetto fotoelettrico) con fotoni emessi da un'opportuna sorgente.”<sup>19</sup>*

Misurando quindi con grande precisione e rapidità gli impulsi provenienti dal rivelatore è possibile, utilizzando un sistema di registrazione multicanale, ottenere la distribuzione delle energie dei fotoni rilevati. Si ottiene così lo spettro dei fotoni.

### Quali sono i vantaggi e gli svantaggi di questi sistemi?

Sicuramente la dispersione in energia permette di ottenere in tempi più rapidi informazioni sulle caratteristiche del fascio analizzato (in pratica in tempo reale). Consente inoltre di scandagliare un vasto intervallo di energie in maniera automatica, senza cioè doverlo programmare (rischiando così di perdere informazioni) permettendo di avere in genere una migliore efficienza di rilevazione, anche se questo argomento presenta degli aspetti controversi.

Di contro vi sono alcune notevoli limitazioni:

- a) con la dispersione in lunghezza d'onda si ha un'analisi più accurata dello spettro (migliore risoluzione in energia);
- b) il numero di fotoni che è possibile analizzare nell'unità di tempo è limitato;
- c) vi è la presenza di un fondo, dovuta alla registrazione di eventi spuri che impedisce l'individuazione di emissioni poche intense e relative ad elementi presenti in forma di tracce nel campione esaminato.

Il principale limite è nel fatto che la catena elettronica di conteggio riesce ad elaborare un numero di eventi finito: infatti non è possibile utilizzare fasci di eccitazione più intensi (come sarebbe necessario per fare più rapidamente l'indagine in più punti della superficie) in quanto al crescere del numero di fotoni che incidono sul rivelatore non vi è un proporzionale incremento degli impulsi, anzi vi è una progressiva paralisi del sistema. In pratica non è possibile andare oltre alle decine di migliaia di fotoni al secondo, altrimenti si genera un progressivo degrado di tutto lo spettro (incremento del fondo). È quindi preferibile lavorare con ratei di impulsi più bassi, in modo tale da far operare la catena di conteggio in condizioni ottimali.

### Composizione dello spettrometro

Lo spettrometro è composto da quattro principali unità funzionali:

- a) la sorgente eccitatrice;
- b) il sistema di posizionamento e di puntamento dello spettrometro;
- c) il rivelatore;
- d) la catena spettrometrica che permette il conteggio dei fotoni rilevati e la successiva analisi dello spettro (o catena elettronica).



Fig 4.1.1.4 e 4.1.1.5: Spettrometro portatile in lega a fluorescenza dei raggi x moderno

## La sorgente eccitatrice

La sorgente eccitatrice può essere una sorgente radioisotopica emittente fotoni di opportuna energia o un piccolo tubo radiogeno alimentato con una tensione sufficiente ad indurre la fluorescenza x negli elementi costituenti il manufatto che sono di interesse nell'indagine. Attualmente si tende a privilegiare la seconda soluzione per alcune semplici ragioni:

30

- a) esistono in commercio tubi di dimensioni molto ridotte;
- b) il fascio prodotto può essere reso molto sottile in modo da illuminare un'area piccola della superficie esaminata;
- c) l'intensità e lo spettro del fascio di eccitazione può essere opportunamente modificato, ottimizzando così le prestazioni del sistema spettrometrico.

## Il sistema di posizionamento e di puntamento dello spettrometro

Per rendere possibile il corretto posizionamento del sistema di misura occorre disporre di un opportuno sistema di posizionamento che a seconda dei casi può essere un tradizionale cavalletto da fotografo, una piccola piattaforma mobile o un semplice piano di appoggio.

Un sistema mobile deve essere dotato di un efficiente sistema di puntamento che consenta di individuare la zona della superficie del manufatto che si sta esaminando. Un buon sistema è quello di usare una luce che percorra la stessa via della radiazione emessa dalla sorgente radiogena, ossia coassiale con essa.

## Il rivelatore

Per quanto riguarda i rivelatori vi è una certa possibilità di scelta e ciò permette la realizzazione di sistemi che sono in grado di lavorare in un intervallo di energia che va dai pochi keV (kiloelettronvolt) ad energie superiori ai 100 keV: in pratica in tutto l'intervallo di energie in cui cadono le emissioni caratteristiche degli elementi. Il grande vantaggio si è determinato con la disponibilità negli ultimi anni di rivelatori refrigerati termoelettricamente (detti non criogenici), che consentono una drastica riduzione dei pesi e degli ingombri e facilitano lo sviluppo di sistemi per l'analisi degli elementi a basso numero atomico.

Le principali caratteristiche dei rivelatori per un loro impiego nella spettrometria dei raggi x sono:

- a) risoluzione in energia;
- b) efficienza quantica;
- c) capacità di raggiungere elevati ratei di conteggio.

La risoluzione in energia deriva dall'intrinseca imprecisione con il quale si formano gli impulsi in uscita dal rivelatore dovuta alla presenza di varie sorgenti di rumore. Le conseguenze pratiche di una modesta risoluzione sono nel fatto che alcuni picchi si sovrappongono rendendo difficile una determinazione dell'area dei picchi coinvolti e di conseguenza della concentrazione degli elementi ad essi associati. Altro concreto rischio è che il picco più intenso renda impossibile la rivelazione di quello meno intenso ad esso sovrapposto.

L'efficienza di conteggio (o quantica) del rivelatore determina l'intervallo di energie in cui il sistema spettroscopico può operare.

L'efficienza geometrica è in massima parte determinata dalla dimensione (superficie utile) del cristallo che costituisce il rivelatore. Avvicinando il rivelatore alla sorgente si aumenta l'efficienza geometrica, molto utile nel caso di radiazione di bassa energia, come quella emessa da elementi a numero atomico basso. L'impiego di una geometria compatta permette di avere simultaneamente una più elevata efficienza geometrica ed una minore attenuazione della radiazione di fluorescenza nell'aria.

### La catena elettronica

La catena elettronica è composta da alcuni moduli, come il preamplificatore e l'amplificatore, le cui caratteristiche sono intimamente connesse a quelle del rivelatore stesso, e da un sistema di acquisizione dei dati il cui centro è un computer che permette di gestire l'intero sistema di misura, tubo radiogeno compreso, e anche le successive fasi di immagazzinamento dei dati, di elaborazione e di estrazione delle informazioni analitiche. Nella catena elettronica vengono formati ed analizzati gli impulsi prodotti nel rivelatore dall'arrivo dei fotoni emessi dal campione opportunamente eccitato dalla radiazione prodotta dalla sorgente.

Un sistema mobile deve essere dotato di un efficiente sistema di puntamento che consenta di individuare la zona della superficie del manufatto che si sta esaminando. Un buon sistema è quello di usare una luce che percorra la stessa via della radiazione emessa dalla sorgente radiogena.

### **Calibrazione dello spettrometro**

La messa a punto del sistema spettrometrico riguarda il controllo e la calibrazione delle due principali componenti del sistema stesso: la sorgente eccitatrice ed il rivelatore. La calibrazione della catena di misura avviene utilizzando campioni contenenti elementi opportuni.

La sorgente eccitatrice può essere un radioisotopo, in tal caso non sono richieste particolari procedure di controllo essendo la radiazione emessa ben conosciuta. Se invece è un tubo radiogeno, è necessario controllare lo spettro emesso dal tubo.

### **Ricerca degli elementi**

La ricerca degli elementi presenti nel campione analizzato è uno dei procedimenti più importanti e delicati nell'impiego di un sistema XRF. In un sistema spettroscopico tradizionale i diversi intervalli spettrali vengono scansati uno alla volta e viene quindi valutata per ciascuna finestra spettrale la possibilità di rivelare la presenza di un picco, indice della presenza di un certo elemento (o più in generale sostanza).

Utilizzando la calibrazione in energia sarà quindi possibile procedere alla identificazione dei picchi impiegando, allo scopo, le tabelle che forniscono le energie delle principali emissioni di ciascuno elemento e usando i rapporti delle aree dei picchi, che sono proporzionali ai rapporti delle rispettive frazioni in peso.

Dipendendo le intensità dei diversi picchi solo da alcuni coefficienti il cui valore è ben noto, è possibile calcolare la frazione in peso dell'elemento corrispondente utilizzando la calibrazione di uno o più elementi presenti allo stesso tempo nel campione stesso.



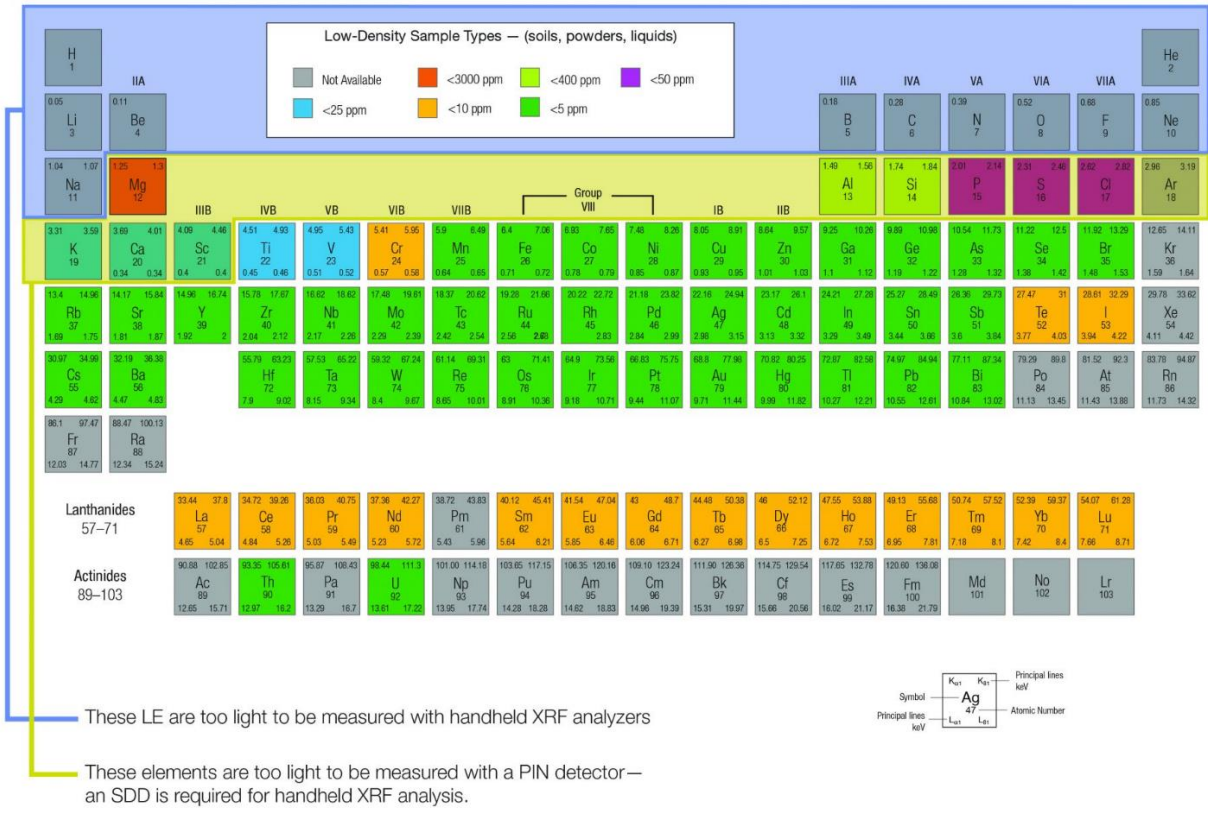


Fig.4.1.1.6: Tavola con emissioni caratteristiche per singolo elemento



## 1.2 Synchrotron X ray microfluorescence (SXRF)

Questa tecnica di analisi differisce dalla precedente per il fatto che in quest'ultima gli elettroni sono accelerati ed hanno un'energia che è circa mille volte una XRF normale. Di conseguenza è possibile analizzare quantità molto piccole di campione, di dimensioni anche di circa 10x10 micron per ogni spot di analisi.

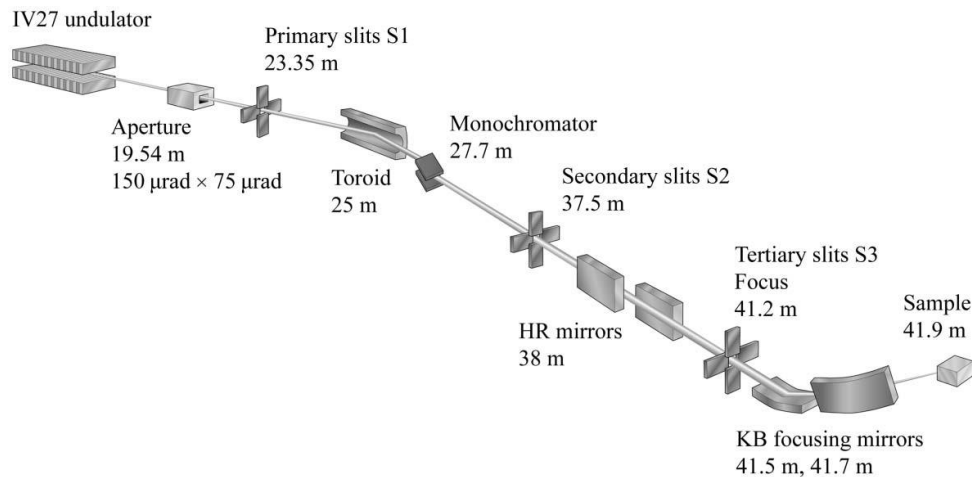


Fig 4.1.2.1: Schema che mostra i principali elementi ottici della linea di luce (foto presa da J. Frederick W. Mosselmans et al., I18- the microfocus spectroscopy beamline at the Diamond Light Source)

*"I18 takes advantage of the high brightness of the Diamond lattice combined with a 27 mm-period undulator to give an energy-tunable X-ray microbeam with an accessible energy range from 2.0 to 20.7 keV. The beamline is optimized to perform micro-X-ray fluorescence (XRF) mapping studies, micro-X-ray absorption spectroscopy and micro-X-ray diffraction."*

*(=" I18 sfrutta l'elevata luminosità del reticolo Diamond combinato con un onduttore di 27 mm di periodo per fornire un microfascio di raggi X sincronizzabile con un intervallo di energia accessibile da 2,0 a 20,7 KeV. Il fascio di luce è ottimizzato per eseguire studi di micro-fluorescenza a raggi X (XRF), spettroscopia di assorbimento di micro-raggi X e diffrazione di micro-raggi X.")*

Lo strumento è suddiviso principalmente in 10 parti, come raffigurato nella figura soprastante e di seguito sono brevemente elencate e descritte nella loro funzione:

- 1) Ondulatore: è la sorgente del fascio. Lavora sottovuoto ed ha un periodo di 27 mm, scelto per le sue prestazioni nell'intervallo di energia dei 2-20 KeV;
- 2) Primo elemento ottico: di dimensioni di apertura di circa 150-75 mrad (orizzontale x verticale), è raffreddato per ridurre al minimo il carico di calore sull'ottica a monte, tagliando la radiazione ondulatoria fuori asse;
- 3) Set primario di fessure (S1): è appunto un set di fessure che serve per definire ulteriormente il raggio all'ingresso dello specchio toroidale;
- 4) Specchio toroidale: raffreddato anche questo ad acqua, si ottiene piegando uno specchio cilindrico e serve per collimare il raggio sul piano verticale. Inoltre opera con un angolo di 3 mrad, che è sufficiente per coprire l'impronta del raggio, data la piccola divergenza orizzontale della sorgente a diamante;

- 5) Monocromatore: il monocromatore (Oxford Danfysik) è un design a doppio cristallo a uscita fissa che consente di posizionare tre coppie di cristalli nel raggio mediante una traslazione sotto vuoto. I set di cristalli Si (111) e Si (311) sono installati consentendo l'accesso alle energie dei fotoni comprese tra 2 KeV e 20 KeV con risoluzioni di  $1,4 \cdot 10^{-4}$  e  $3 \cdot 10^{-5}$  ( $\Delta E/E$ ) rispettivamente. L'uscita fissa del raggio viene mantenuta traslando verticalmente il secondo cristallo.
- A causa dell'elevata densità di potenza dell'ondulatore, il primo e il secondo cristallo vengono raffreddati indirettamente con azoto liquido.
- Entrambi i set di cristalli sono montati su una lamina di indio su un blocco di rame, attraverso il quale scorre l'azoto liquido. A queste temperature il silicio ha una dilatazione termica trascurabile e un'elevata conducibilità termica che riduce al minimo gli eventuali "urti termici";
- 6) Fenditure secondarie (S2): le fessure secondarie definiscono una sorgente secondaria per l'ottica di focalizzazione in direzione orizzontale. In questo punto la dimensione del raggio è di 600-1400mm (orizzontale x verticale).
- La posizione della fenditura è fissa ma la larghezza può essere controllata attraverso un meccanismo a parallelogramma, in modo tale che vengano utilizzate come monitor di posizione del raggio e in particolare riguardo la messa a fuoco orizzontale, che dipende dalla dimensione della sorgente, la quale può essere a sua volta controllata dalla manipolazione delle fenditure secondarie.
- 7) HR mirrors: questa coppia di specchi piatti di silicio contengono strisce di nichel e rodio e servono per dare un offset costante del fascio orizzontale di circa 3mm. Grazie a questi, vi è il rifiuto delle armoniche superiori (contenuto di segnale in una frequenza precisa) nel fascio di raggi X dopo il monocromatore per energie inferiori a 8 KeV. L'accesso a questi avviene mediante traslazione verticale;
- 8) Fenditure terziarie: questa terza categoria di fessure si trova appena prima del recipiente contenente gli specchi di focalizzazione finale (KB). Queste rimuovono la dispersione in direzione verticale e limitano la dimensione del raggio orizzontale sullo specchio di focalizzazione orizzontale. Sono anche utilizzate per ottimizzare la messa a fuoco del raggio;
- 9) KB focusing mirrors: La messa a fuoco finale del raggio è ottenuta da un sistema Kirkpatrick-Baez (KB). Il raggio è collimato verticalmente e la messa a fuoco in questa direzione si ottiene utilizzando uno specchio parabolico lungo 200 mm (di cui l'area attiva è 175 mm) e uno specchio ellittico lungo 150 mm (di cui 125 mm di parte attiva), che viene utilizzato per la messa a fuoco orizzontale. Il controllo della forma dello specchio si ottiene utilizzando un sistema di specchi adattativi "bimorfi" con otto attuatori piezoelettrici (dispositivi di altissima precisione che consentono micro misurazioni accurate nell'ordine dei micron) per specchio. Le prestazioni del sistema di messa a fuoco sono in gran parte determinate dalla qualità degli specchi, cioè dagli errori di pendenza intrinseci e dalla rugosità superficiale;
- 10) Campione: il campione è solitamente montato su una piastra di supporto che si attacca a un supporto cinematico, un tavolino porta campioni a otto assi. Questo è estremamente flessibile, consentendo il montaggio di diversi tipi di campioni e supporti personalizzati.

Dopo ogni elemento ottico sono installati filtri diagnostici a scomparsa. Questi sono costituiti da un'asta di rame raffreddata ad acqua con una serie di aperture in cui sono inseriti filtri diamantati e pirocarburi di diverso spessore. Uno di questi su ciascuna asta è un diamante di qualità ottica che consente la visualizzazione del raggio su una telecamera adiacente.

La diagnostica monocromatica consiste in una coppia di stick in ogni posizione con vari di fogli di metallo per la calibrazione dell'energia e fogli di alluminio di diverso spessore per l'attenuazione. Lo stick diagnostico finale ha anche griglie isolate in nichel e oro e un foglio di alluminio da 0,75 mm, che può essere utilizzato in esperimenti a bassa energia per registrare una misurazione della corrente di drenaggio dell'intensità del raggio prima degli specchi KB.

La maggior parte del rilevamento della fluorescenza tuttavia viene effettuata principalmente utilizzando un rivelatore di germanio monolitico a nove elementi (ORTEC). Questo è accoppiato al backplane (gruppo di connettori elettrici in parallelo tra loro) del rivelatore XSPRESS-2, sviluppato per Diamond dallo Science and Technology Facilities Council (STCF). Questo rivelatore può essere utilizzato per misurazioni di spettroscopia di assorbimento dei raggi X a velocità di conteggio fino a 150 kHz per canale, utilizzando una correzione del tempo morto. Per energie di raggi X inferiori a 4,5 keV, è stato installato un rivelatore di deriva in silicio a 4 canali (SII NanoTechnology), che viene utilizzato insieme a una sacca standard adattata, riempita di elio che include la camera ionica IO, il campione e il rivelatore. Una singola telecamera XDI-VHR (Photonic Science) di ampia area viene utilizzata per raccogliere immagini di microdiffrazione in modalità di trasmissione.

Ad oggi il fascio di luce ha fornito con successo un raggio di microfocalizzazione attraverso l'intervallo operativo previsto comprendendo esperimenti che vanno dal fosforo (margine K 2,145 keV) al molibdeno (margine K 20,000 keV). Questo intervallo operativo può essere raggiunto con successo grazie al piccolo errore di fase dell'ondulatore, che consente il funzionamento fino alla 19° armonica mantenendo un flusso di fotoni elevato nel campione.

### 1.3 Particle-Induced X-ray Emission (PIXE)

La PIXE (Proton Induced X-ray Emission) è una tecnica veloce, non distruttiva e multielementare basata sulla spettroscopia X. In questa tecnica il campione è bombardato con un fascio di protoni, cioè di particelle cariche positivamente, aventi energia pari a qualche MeV. I protoni, impattando sugli atomi del campione, provocano l'emissione indiretta di raggi X, con meccanismi analoghi a quelli già visti per la tecnica XRF. I raggi X emessi hanno perciò lunghezza d'onda caratteristica degli elementi costituenti la zona bombardata e intensità proporzionale alla concentrazione degli elementi.

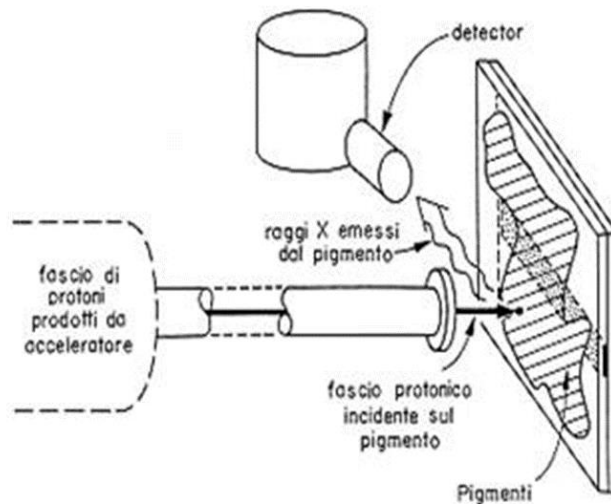


Fig. 4.1.3.1: Schema di funzionamento della PIXE

### 1.4 Laser ablation- Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (LA-ICPMS)

LA-ICPMS (Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry) è una tecnica di analisi in situ in grado di misurare, in pochi secondi e con alta precisione, il contenuto degli elementi in traccia presenti in una varietà di matrici solide, implicando solo una ridotta distruzione del campione.

#### Funzionamento

L'ablazione con un laser ad alta potenza genera una sublimazione delle porzioni più superficiali del campione solido, producendo un aerosol che viene convogliato in un flusso di un inerte gas di trasporto (di solito l'elio) e condotto nell'ICP dove avviene la ionizzazione del campione tramite una torcia al plasma. Gli ioni di ogni elemento, prodotti dall'interazione materiale ablato-plasma, sono convogliati in uno spettrometro di massa a quadrupolo dove vengono separati in base al loro rapporto massa/carica, rilevati da un detector per la conversione in segnale elettrico ed infine quantificati.

#### Composizione dello strumento

La strumentazione utilizzata per le analisi con la tecnica LA-ICPMS si compone di:

- una sorgente laser per la sublimazione del solido oggetto di studio;
- una cella di ablazione;
- una linea di trasferimento per il trasporto del particolato prodotto;
- uno spettrometro di massa ICP per la ionizzazione e la discriminazione delle masse.

## 1.5 Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)

La Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) è una tecnica di diagnostica laser che si inserisce nel panorama delle tecniche di analisi convenzionali grazie alle sue peculiarità: preparazione del campione non necessaria, applicabilità a matrici solide, liquide e gassose, analisi elementare e quantitativa di più elementi contemporaneamente, analisi superficiale praticamente non-distruttiva (microdistruttiva) e possibilità di analisi on-line.

La tecnica si basa sulla focalizzazione di un fascio laser sulla superficie del campione (solido, liquido o gassoso) da analizzare e sulla successiva formazione di un plasma indotto da laser. La luce emessa dal plasma viene opportunamente raccolta e analizzata per mezzo di un sistema spettroscopico ad alta risoluzione temporale. La metodologia sviluppata permette di poter misurare l'evoluzione temporale di importanti parametri del plasma come le funzioni di distribuzione di specie atomiche e ioniche (ASDF, ISDF), la densità elettronica e la velocità di propagazione del plasma. Lo studio combinato di queste grandezze permette di osservare le deviazioni dall'equilibrio e di individuare, quindi, le condizioni ottimali per le specifiche applicazioni.

Il laboratorio laser è costituito da

- a) 2 laser Nd-YAG, con generazione di seconda armonica;
- b) banco ottico per la sistemazione delle ottiche di rinvio;
- c) sistema di rivelazione costituito da monocromatore;
- d) ICCD.

Un sistema di generatori di impulsi permette la sincronizzazione dei laser tra loro e con il sistema di acquisizione.

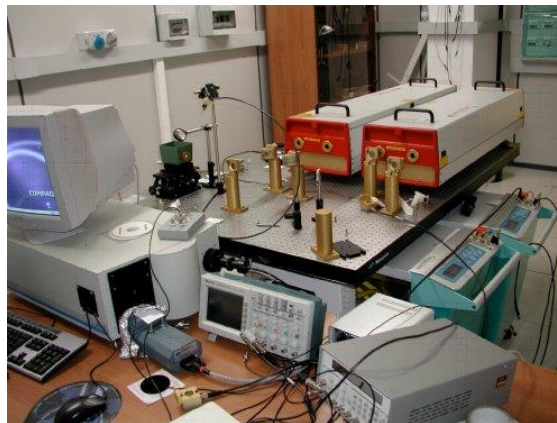


Fig 4.1.5.1: Strumentazione LIBS

## 2 Specie chimiche organiche

### 2.1 Time-of-Flight-Secondary Ion Mass Spectrometry (ToF-SIMS)

La ToF-SIMS utilizza un raggio ionico focalizzato sulla superficie del campione per vaporizzare e ionizzare gli analiti (specie chimica che deve essere determinata durante un'analisi chimica) e impiega lo spettrometro di massa per il rilevamento.

38

#### Funzionamento

Questa tecnica utilizza un fascio di particelle pulsato focalizzato (tipicamente con Cs o Ga) per rimuovere le specie chimiche sulla superficie di un materiale. Le particelle prodotte più vicino al sito di impatto tendono ad essere ioni dissociati (positivi o negativi), mentre le particelle secondarie generate più lontano dal sito dell'impatto tendono ad essere composti molecolari, tipicamente frammenti di macromolecole organiche molto più grandi. Le particelle vengono quindi accelerate in una traiettoria di volo verso un rivelatore; poiché è possibile misurare il "tempo di volo" delle particelle dal momento dell'impatto al rivelatore su una scala di nanosecondi, è possibile produrre una risoluzione di massa di unità di massa atomica (ad es. una parte su mille della massa di un protone).

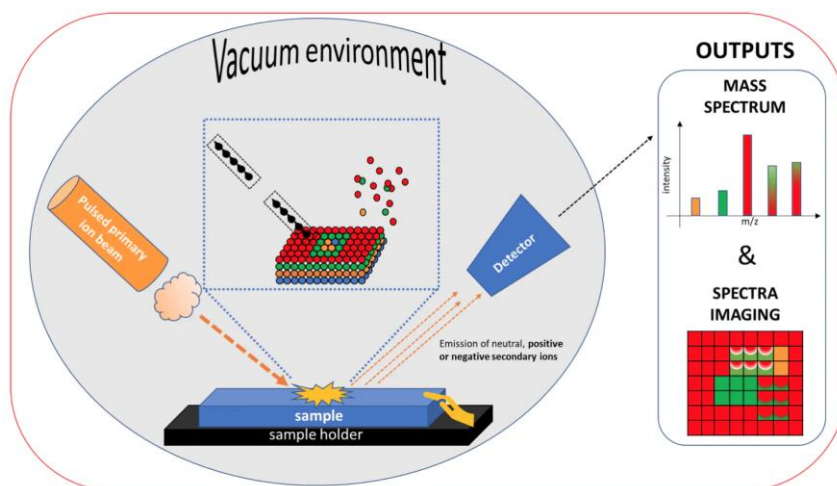


Fig. 4.2.1.1: Schema relativo alla tecnica ToF-SIMS

### 2.2 Ultra violet (UV) microscopy

*“Ultraviolet (UV) microscopy is a type of light microscopy that utilizes UV light to generate a magnified image of the sample being analyzed. As a result of the shorter wavelength of UV light than visible light, it is possible to view samples with greater magnification and resolution.”<sup>20</sup>*

*(=“ La microscopia ultravioletta (UV) è un tipo di microscopia ottica che utilizza la luce UV per generare un'immagine ingrandita del campione analizzato. A causa della minore lunghezza d'onda della luce UV rispetto alla luce visibile, è possibile visualizzare campioni con maggiore ingrandimento e risoluzione.”)*

La microscopia UV utilizza la luce UV come sorgente per il microscopio, piuttosto che la luce visibile, in quanto la luce UV ha una lunghezza d'onda compresa tra 180 e 400 nm, che è inferiore alla lunghezza d'onda della luce visibile (400-700 nm). Siccome la potenza di risoluzione di un microscopio è direttamente proporzionale alla lunghezza d'onda della luce, ciò significa che è possibile osservare oggetti più piccoli con una sorgente luminosa che ha una lunghezza d'onda minore; infatti la microscopia UV è in grado di

20: Smith Yolanda, Pharm B., What is Ultraviolet Microscopy?

produrre ingrandimenti delle immagini ad una risoluzione elevata, circa il doppio di quella della luce visibile.

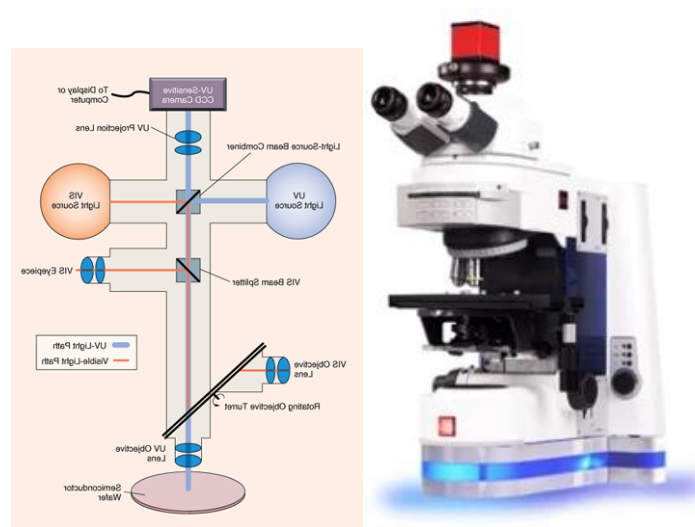


Fig 4.2.2.1 e 4.2.2.2: Schema di funzionamento e foto di un microscopio a luce UV

### 2.3 Infra-red (IR) microscopy

La microscopia Infra-Red e Raman sono tecniche spettroscopiche che investigano sui livelli di energia vibrazionale delle molecole. Lo spettro che si ottiene con questa tecnica contiene informazioni sui gruppi funzionali chimici delle molecole, e le bande di assorbimento che compaiono vengono attribuite ai loro diversi componenti, mentre la loro abbondanza è rappresentata da una scala a colori. Tuttavia, normalmente, la quantificazione non è possibile.

#### Funzionamento

L'analisi richiede che il campione da analizzare sia preparato in sezioni sottili per essere analizzato in modalità di trasmissione; tuttavia le recenti strumentazioni riescono ad analizzare campioni più spessi grazie all'utilizzo della modalità di riflessione. L'utilizzo di questa tecnica è stato massiccio nel corso degli anni fino all'introduzione del rilevatore di array sul piano focale, che ha ridotto pesantemente il tempo di acquisizione, acquisendo inoltre diverse migliaia di pixel alla volta e promuovendo quindi l'applicazione della microscopia IR in diversi campi di ricerca.

#### Specie chimiche analizzabili

Per quanto riguarda le specie chimiche analizzabili, la microscopia IR può visualizzare le principali componenti del legno, come la cellulosa, la lignina e i polisaccaridi, fattore per cui, il suo uso tipico negli studi sugli anelli degli alberi include la caratterizzazione dei cambiamenti compositivi, della fisiologia dell'albero e della localizzazione precoce delle infezioni.



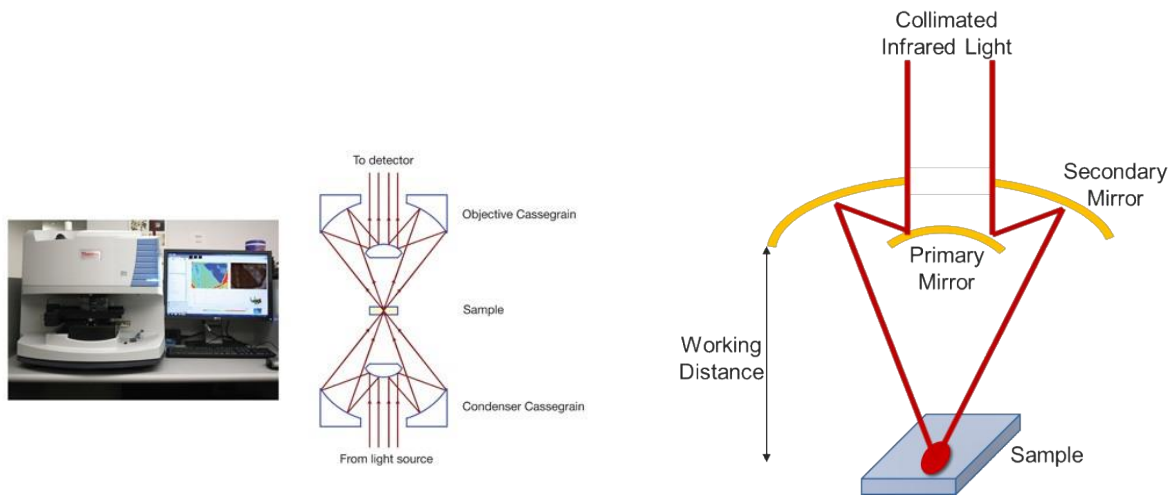


Fig. 4.2.3.1 e 4.2.3.2: Foto e schema riassuntivo di un microscopio a infrarossi

## 2.4 Near Infra-red (NIR)

La Tecnica NIRS (Near Infrared Reflectance Spectroscopy) è un metodo di analisi che sfrutta alcune proprietà fisiche della materia ed in particolare l'interazione tra il campione analizzato e la radiazione incidente sullo stesso, che provoca movimenti e combinazioni di molti legami che coinvolgono l'elemento idrogeno con atomi più grandi (es. carbonio, azoto, ossigeno). Il risultato finale di questa interazione è uno spettro. Questo, come nelle precedenti, contiene informazioni sulla composizione chimica del campione ed essenzialmente si basa sul fenomeno fisico dell'assorbimento delle radiazioni elettromagnetiche da parte della matrice analizzata.

Questo metodo consente una rapida indagine di numerosi campioni con una notevole diminuzione di tempo (da pochi secondi ad alcuni minuti) e di costi rispetto alle tecniche tradizionali. Ciò si deve principalmente alla semplicità delle operazioni di preparazione e alla varietà di analisi realizzabili. La possibilità di riutilizzare il campione e l'assenza di reagenti completa il quadro dei vantaggi.

Inoltre, come nell'XRF, per questa analisi esistono e sono in commercio strumenti portatili leggeri e di grande precisione.

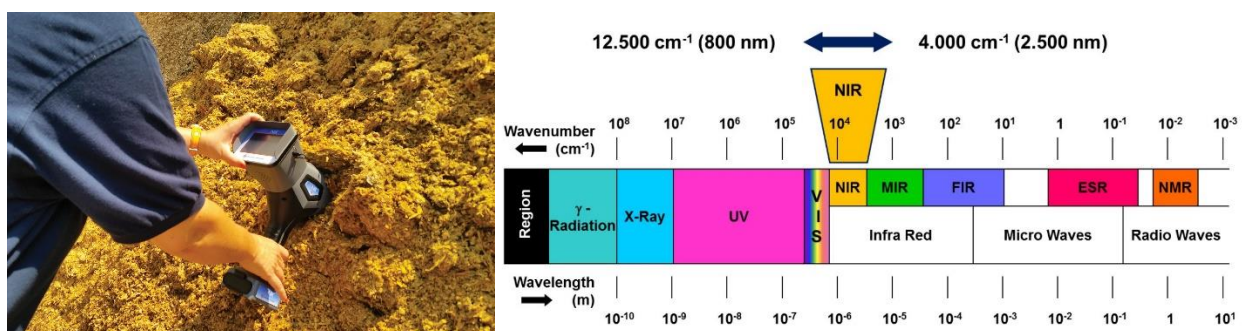


Fig. 4.2.4.1 e 4.2.4.2: Strumento NIR portatile utilizzato in zootecnia e schema spettroscopico del NIR



## 2.5 Raman spectroscopy imaging

Anche la spettroscopia Raman indaga sui livelli vibrazionali delle molecole, nonostante il processo fisico-chimico non è così semplice come nel caso della spettroscopia di assorbimento IR. Le mappe di abbondanza degli analiti sono ottenute integrando il segnale sopra la lunghezza d'onda di interesse e riportando questo dato per ogni pixel, come per la microscopia IR. Il rilevamento è limitato ai principali componenti del legno, come la cellulosa e la lignina o gli estrattivi. La spettroscopia Raman può anche identificare componenti minerali, come la silice, però questa applicazione può essere limitata alle piante iperaccumulanti. Un pixel può essere piccolo quanto  $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ , con un tipico valore di  $10 \times 10 \mu\text{m}^2$  e un tempo di acquisizione tipico per pixel di 30 sec.

L'imaging Raman è stato utilizzato principalmente come strumento per indagare la composizione chimica del legno con un'alta risoluzione o addirittura riguardo l'orientamento di residui molecolari nelle pareti cellulari.

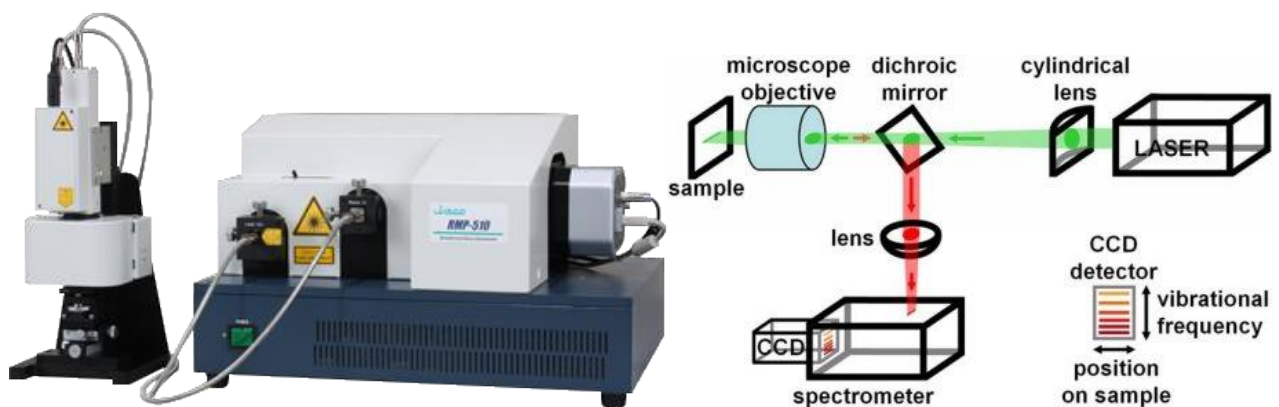


Fig.4.2.5.1 e 4.2.5.2: Foto di un moderno strumento Raman portatile e schema di funzionamento

### 3 Rapporti isotopici

#### 3.1 Isotope Ratio Mass Spectrometry (IRMS)

La spettrometria di massa isotopica o IRMS (isotope ratio mass spectrometry) è una tecnica di spettrometria di massa mirata alla ricerca delle quantità relative di isotopi stabili di determinati elementi, tipicamente carbonio in un determinato campione.

42

I campioni devono essere bruciati, per diminuire il numero di composti, e analizzati in fase gassosa.

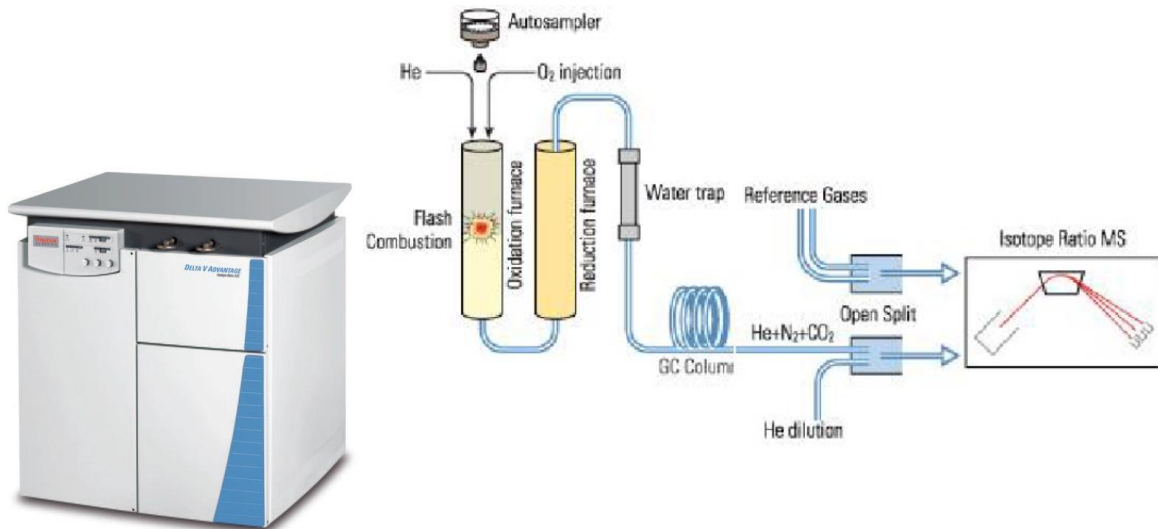


Fig.4.3.1.1 e 4.3.1.2: Foto e schema di funzionamento di uno strumento IRMS moderno.

### 3.2 Thermal Ionisation Mass Spectrometry (TIMS)

La spettrometria di massa a ionizzazione termica (TIMS) è anche nota come ionizzazione superficiale ed è una tecnica di caratterizzazione della spettrometria di massa isotopica altamente sensibile. Viene utilizzata per determinare i rapporti isotopici degli elementi più pesanti, quali Pb, Sr e Cu.

#### Funzionamento

Gli ioni caricati singolarmente del campione sono formati dall'effetto di ionizzazione termica, ossia un campione allo stato liquido purificato chimicamente viene posto su un filamento metallico che viene successivamente riscaldato per far evaporare il solvente. La rimozione di un elettrone dal campione purificato si ottiene di conseguenza riscaldando il filamento quanto basta per rilasciare un elettrone, che poi ionizza gli atomi del campione.

La tecnica TIMS utilizza un settore magnetico-analizzatore di massa per separare gli ioni in base al loro rapporto massa/carica. Questi guadagnano velocità mediante un gradiente di potenziale elettrico e sono focalizzati in un raggio da lenti elettrostatiche. Il fascio ionico passa quindi attraverso il campo magnetico dell'elettromagnete dove viene suddiviso in fasci ionici separati in base al rapporto massa/carica dello ione. Questi fasci risolti in massa vengono diretti in un rivelatore dove vengono convertiti in tensione. La tensione rilevata viene quindi utilizzata per calcolare il rapporto isotopico.

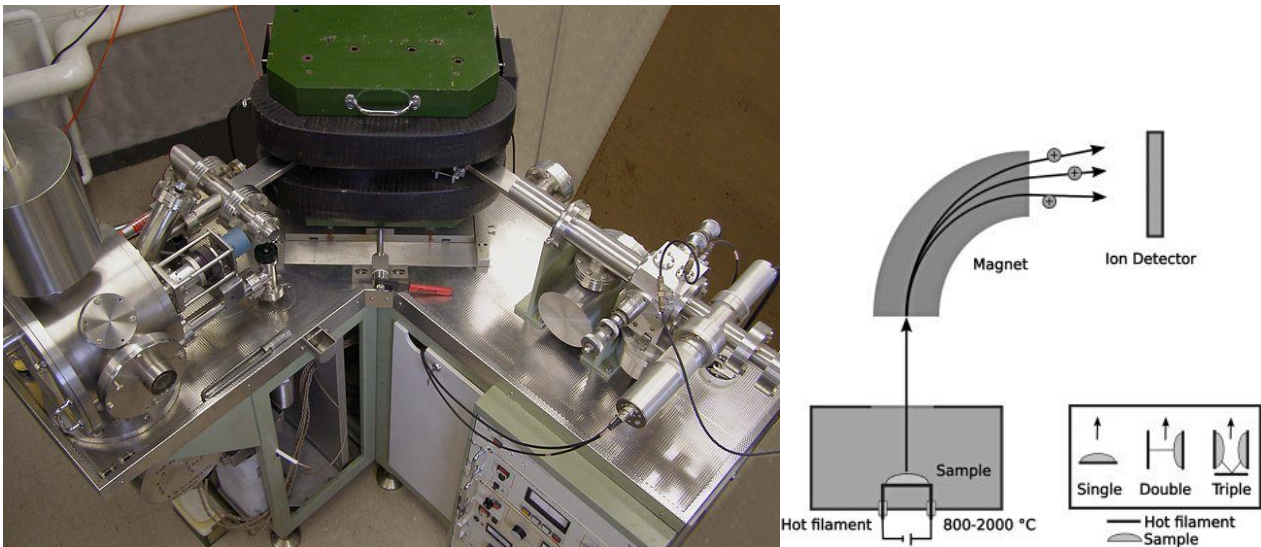


Fig.4.3.2.1 e 4.3.2.2: Spettrometro di massa a ionizzazione termica. Sono visibili la camera a vuoto a sinistra, l'elettromagnete al centro e il rivelatore di ioni a destra. Nell'immagine a destra è invece riportato lo schema di funzionamento dello strumento

## Capitolo 5 Il prelievo e l'analisi dei campioni

### 1. Operazioni preliminari

Prima di procedere alla parte pratica di questo studio, è bene ricordare che bisogna essere a conoscenza di alcune informazioni riguardo il territorio e i soggetti che si andranno a campionare, che sono seguentemente elencate:

44

#### 1.1. L'inquadramento del sito

L'inquadramento del sito è fondamentale per poter operare nella zona di campionamento. Bisogna effettuare un'analisi geomorfologica e climatica del territorio, per poter meglio comprendere come gli individui hanno risposto a determinate situazioni, o come questi si sono evoluti nel tempo.

#### 1.2. Individuazione di un soggetto valido

L'individuazione di un soggetto valido non è così semplice.... Il soggetto dovrebbe essere sano e cresciuto in una zona morfologicamente ottimale, così da evitare la presenza di legno di reazione che potrebbe compromettere il risultato finale. Ovviamente è preferibile che sia munito di un tronco il più dritto possibile, e che la situazione climatica ed edafiche nel suolo in cui è ancorato sia nella media, evitando zone con più o meno nutrienti o con presenza più o meno accentuata di fattori che potrebbero influire in maniera speciale sulla crescita. Inoltre, il soggetto deve essere preventivamente studiato: ossia nel caso di questo studio le informazioni che si vanno a ricercare sono informazioni su eventi avvenuti secoli fa, per cui è opportuno e indispensabile conoscere in maniera precisa l'età del popolamento in cui si effettua il campionamento, e si ricorda che in merito a questo una pianta più alta/larga della media non sempre è sinonimo di maggiore età (si veda il caso di Matusalemme, un individuo di *Pinus Longaeva* che ad oggi 2022 viene stimato abbia 4 854 anni di età).

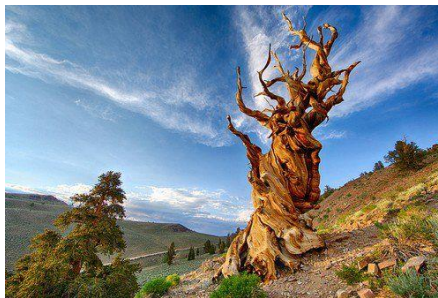


Fig 5.1.2.1: Esemplare di *Pinus Longaeva* in California

### 2. Il prelievo

Una volta definito l'area e la pianta oggetto di studi, si può passare al prelievo del campione. Questo viene estratto dalla pianta principalmente in due modi:

- A pianta viva
- A pianta morta

Nella prima modalità, che è quella ultimamente che viene maggiormente utilizzata per ragioni ambientali ed economiche, si opera con un microcarotatore che penetri all'interno della pianta e ne permetta di ottenere una carota in sezione radiale dove si possono vedere e analizzare gli anelli. Gli strumenti più utilizzati sono essenzialmente tre, il campionatore Trephor, il punzonatore incrementale e il succhiello di Pressler.



Ora, mentre i primi due sono dei microcarotatori, ossia strumenti che ottengono microcarote della corteccia esterna, del floema, del cambio, dello xilema in formazione e alcuni anelli prodotti negli anni precedenti, il terzo è uno strumento più robusto che permette di ottenere con delle punte di diverso diametro in base alla classe diametrica della pianta in esame, campioni che possono arrivare fino al midollo centrale della pianta, e quindi ottenere un campione completo della vita di quell'individuo. Per i motivi sopra citati, il terzo strumento è quello che permette di ottenere informazioni su un periodo di tempo più lungo, di conseguenza rappresenta lo strumento più valido nel caso di questo studio.

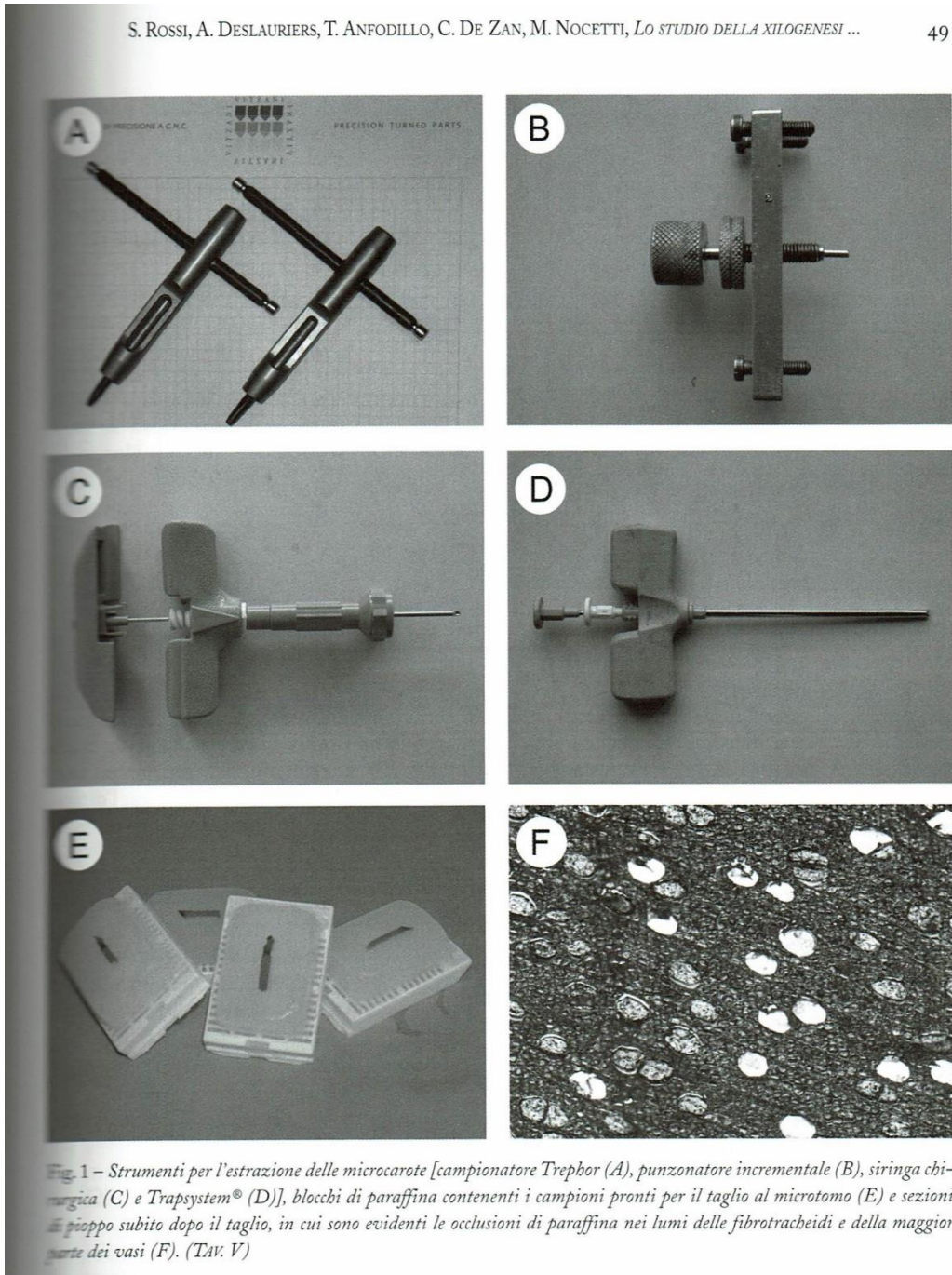


Fig 5.2.1.: Microcarotatori (foto presa da Romagnoli Manuela, DENDROCRONOLOGIA per i Beni Culturali e l'Ambiente, p.49)

Per quanto riguarda l'altra tipologia di prelievo le piante vengono abbattute, e il prelievo e l'analisi dei campioni vengono effettuati alla base della pianta, dove sono presenti tutti gli anelli formati nella vita di questa. Tuttavia, per motivi appunto di pregio (piante antiche) e per motivi ambientali, questo particolare tipo di prelievo è sempre meno utilizzato, senza contare che anche i costi economici relativi all'abbattimento e allo smaltimento del legname sono maggiori rispetto ad esempio all'utilizzo del succhiello di Pressler, dove non vi è bisogno appunto di abbattere e smaltire la pianta.



Fig 5.2.2: Utilizzo del succhiello di Pressler e carota ottenuta

### 3. Il trasporto

Il trasporto dei campioni dipende principalmente dal tipo di analisi che si utilizza, ovvero se a quella sul posto (in situ), dove non vi è bisogno di trasportare i campioni, a quella ex situ, dove il trasporto è necessario affinché questi possano essere analizzati. Il trasporto non è particolarmente severo: trattandosi di materiale legnoso è sufficiente mantenerlo in un luogo asciutto e protetto, in modo tale da evitare fenomeni di contaminazione e di rapida degradazione.

### 4. L'analisi

L'analisi avviene con le metodologie e gli strumenti elencati al Capitolo 4, per cui si eviterà di ripetere le tecniche, tuttavia si ricorda che lo strumento più utilizzato per la versatilità e precisione è attualmente l'XRF. Inoltre, le analisi possono essere in situ o ex situ.

#### 4.3. In situ

Le analisi in situ sono una tipologia di analisi il cui campione è analizzato direttamente sul luogo di prelievo. Questa tecnica necessita ovviamente di strumenti facili da trasportare, che riescono a fornire risultati ottimali. Tuttavia uno svantaggio è che la precisione e l'accuratezza dei dati saranno inferiori all'altro tipo di analisi, l'ex situ, in quanto vi saranno inevitabilmente delle impurità e degli errori grossolani che andranno ad alterare i valori finali.

#### 4.4. Ex situ

Le analisi ex situ sono analisi che avvengono al di fuori del sito di prelievo del campione, per cui richiedono il trasporto di questo. Il campione andrà poi successivamente preparato per l'analisi in laboratorio, che di solito avviene con l'inclusione per mezzo di successive disidratazioni con etanolo o xilene ed una immersione in paraffina alla temperatura di 65°.



In questo studio l'analisi si è svolta tramite la SXRF, che come descritto precedentemente (4.1.2), non è altro che una versione "potenziata" della XRF normale. Nei campioni di legno analizzati sono state effettuate quindi alcune "strisciate" di analisi, con un punto di indagine ogni 20 micron circa. Questo ha permesso di misurare gli elementi all'interno dei singoli anelli (anche con più punti per anello).

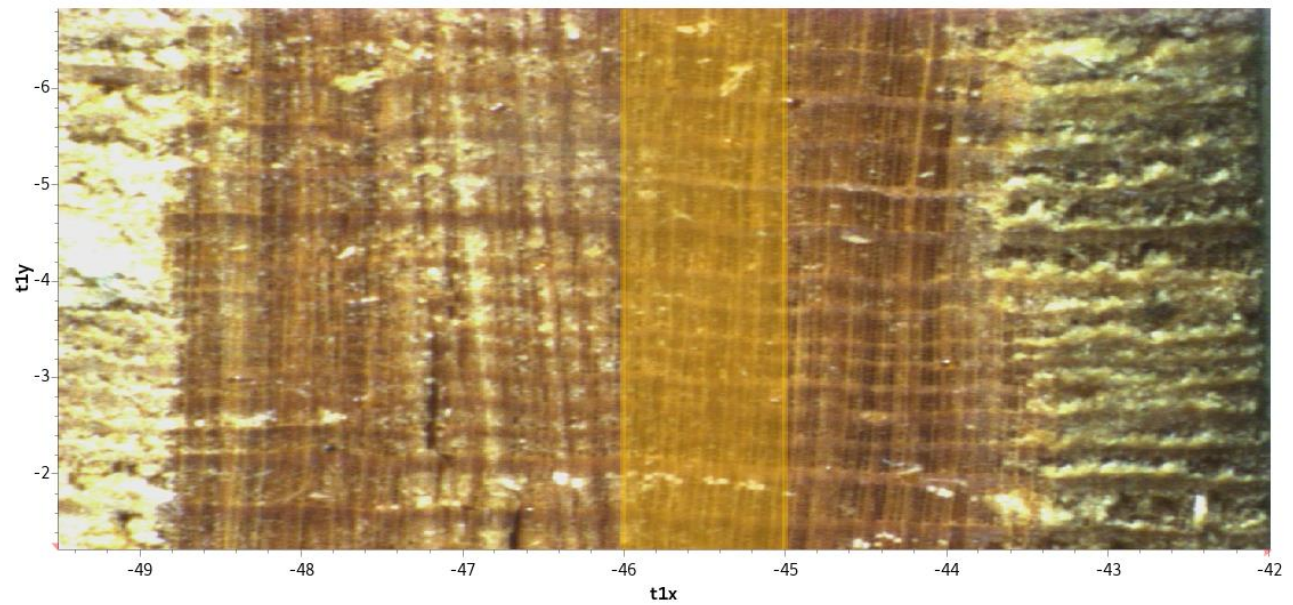


Fig 5.4.1) Immagine del campione analizzato: la fascia gialla rappresenta la striscia analizzata, mentre le dimensioni degli assi sono in mm.

## Capitolo 6 Le elaborazioni

48

Per quanto riguarda le elaborazioni, i dati ottenuti dallo strumento di analisi vengono trasferiti ed importati in un foglio di calcolo (quale ad esempio Excel), il quale verrà successivamente esaminato e modificato dall'operatore, in modo tale da ottenere dei grafici che rappresentino la concentrazione di determinati elementi rispetto ad altri, ovviamente scelti in base al tipo di analisi elementare che si vuole fare.

In questo studio sono state prese in esame le concentrazioni di Zolfo (S) e Zinco (Zn), due elementi che sono presenti in modo caratteristico nel caso appunto di eruzioni vulcaniche e si sono costruiti dei grafici in cui nell'asse delle ascisse vi è la concentrazione per parti dell'elemento ( $1/100000$  nel caso dello zolfo e  $1/10000$  nel caso dello zinco) e in quello delle ordinate la distanza in millimetri tra gli spot di analisi. Successivamente si è provveduto alle datazioni: conoscendo l'età dell'anello nello spot analizzato si può procedere alla datazione di un particolare picco nel grafico ottenuto (Fig 7.1 e 7.2), e osservare quindi come la concentrazione varia nel corso degli anni.

## Capitolo 7 I risultati

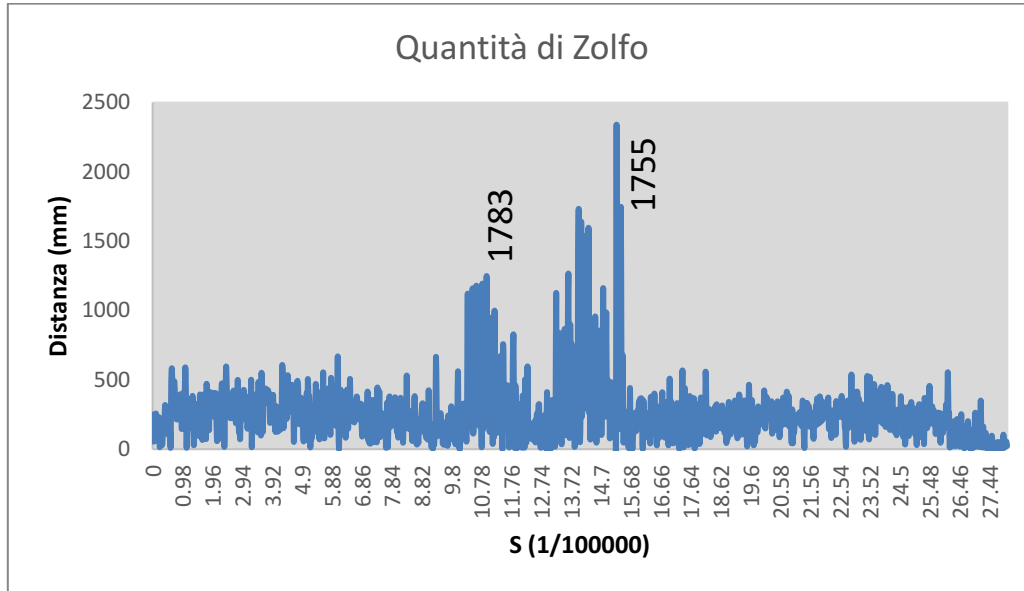


Fig 7.1) Quantità di zolfo rilevata nei campioni di legno analizzati: da notare i picchi formatisi successivamente alle date in cui è avvenuta l'eruzione del Laki (1783) e del Katla (un altro vulcano islandese che ha eruttato appunto nel 1755)

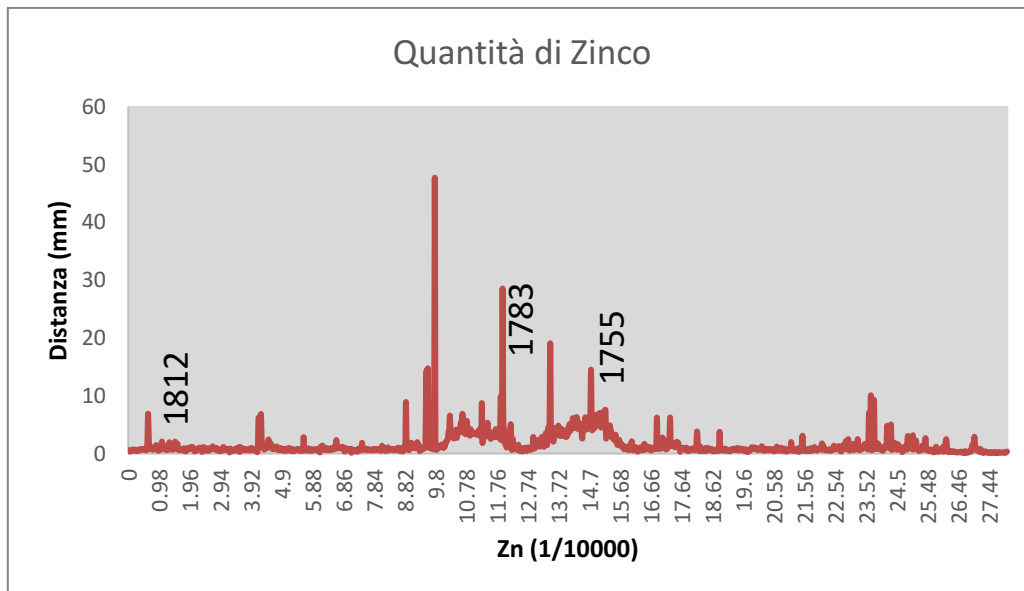


Fig 7.2) Quantità di zinco rilevata nei campioni di legno analizzati: da notare anche come in questo caso i picchi sono maggiori successivamente nelle date in cui è avvenuta l'eruzione. In questo particolare caso è possibile vedere oltre al Laki e al Katla anche gli effetti del Tambora (1815).

NB: Il picco più alto che avviene dopo il 1783 non è attendibile in quanto non vi sono vulcani con eruzioni di portata degne di nota in quel periodo, per cui può essere visto come un errore di rilevazione da parte dello strumento)

## Capitolo 8 Le conclusioni

50

Come si può evincere dai grafici soprastanti, la concentrazione dei due elementi è maggiore in corrispondenza delle date in cui sono avvenute le eruzioni, in particolare quella del Laki (capitolo 2.4) e del Tambora (capitolo 2.3). I picchi registrati in questi anni (1783 e 1815) dimostrano chiaramente che le eruzioni di questi vulcani hanno avuto conseguenze non solo a livello climatico, ma anche a livello di singolo organismo, provocando una concentrazione maggiore di zolfo e zinco all'interno delle cellule vegetali. Questo a sua volta ha avuto come conseguenza il fatto che gli anelli formati in quegli anni abbiano subito una modifica nella composizione e questo dimostra che le piante "hanno registrato" quel determinato evento: sono dunque degli ottimi proxy per catalogare e descrivere in maniera più dettagliata eventi del genere.

➤ *Riassunto*

In questo studio si è visto come alcune eruzioni vulcaniche di enorme energia hanno influito a livello globale sul clima. Lo scopo era quello di notare se tali eruzioni avessero avuto anche un effetto all'interno delle piante e in particolare negli anelli di accrescimento, in quanto ultimamente le piante vengono utilizzate per catalogare e descrivere eventi accaduti nel (recente) passato. Tramite la loro nutrizione possono dimostrare se un determinato evento, come può essere un'eruzione vulcanica (la quale apporta nell'atmosfera e successivamente nella litosfera un'elevata quantità di elementi quali zolfo e zinco), abbia avuto una potenza tale da essere "registrato" addirittura a livello legnoso, tramite l'assorbimento e l'utilizzo di questi elementi nella formazione del legno.

Si è visto che vi sono diverse metodologie e strumenti che consentono di sfruttare la radiazione emessa dagli atomi del campione per visualizzare la concentrazione di questi elementi. In particolare, in questo caso è stata utilizzata la SXRF (Synchrotrone X-Ray Fluorescence), che ha restituito due grafici relativi alla concentrazione di zolfo e zinco, i quali hanno accertato la teoria che le eruzioni vulcaniche possono avere un effetto anche all'interno degli anelli di accrescimento di una pianta.

**Abstract:**

In this study we have seen how some volcanic eruptions of enormous energy have impacted the climate on a global level. The aim was to note whether these eruptions had also had an effect inside the plants and in particular in the growth rings, as lately plants are used to catalog and describe events that occurred in the (recent) past. Through their nutrition can demonstrate whether a certain event, such as a volcanic eruption (which brings a high quantity of elements such as sulfur and zinc into the atmosphere and subsequently into the lithosphere), has had such a power to be "recorded" even at a wood level, through the absorption and use of these elements in the formation of wood.

It has been seen that there are different methodologies and tools that make it possible to exploit the radiation emitted by the atoms of the sample to visualize the concentration of these elements. In particular, in this case SXRF (Synchrotrone X-Ray Fluorescence) was used, which returned two graphs relating to the concentration of sulfur and zinc, which established the theory that volcanic eruptions can also have an effect inside of the growth rings of a plant.

➤ *Bibliografia e approfondimenti*

- Alberola Armando: L'eruzione dei crateri di Laki nel 1783 non provocò soltanto migliaia di vittime in Islanda, ma alterò anche l'equilibrio climatico in tutto il continente europeo per diversi mesi, 2021, National Geographic
- Bastianon Francesca, I vulcani contribuiscono al raffreddamento della Terra
- Berti Raffaello Nardi, La struttura anatomica del legno ed il riconoscimento dei legnami italiani di più corrente impiego, II edizione a cura di Berti S., Fioravanti M., Macchioni N., CNR-INVALSA
- Binda Gilberto, Di Iorio Antonino e Monticelli Damiano, The what, how, why, and when of dendrochemistry: (paleo) environmental information from the chemical analysis of tree rings
- Chapin F. Stuart, III, Matson Pamela A., Vitousek Peter M., Principles of Terrestrial Ecosystem Ecology, Second Edition, Springer
- Farruggia Alessandro, Krakatoa, vulcano maledetto. Nel 1883 l'esplosione più forte della storia, Quotidiano Nazionale, 2018
- Focus.it, L'eruzione del vulcano Tambora
- Gigante Giovanni E. e Ridolfi Stefano, La tecnica della fluorescenza a raggi x
- Grotzinger John P., Jordan Thomas H., Capire la Terra, Terza edizione italiana condotta sulla settima edizione americana, Zanichelli
- [https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal\\_ionization\\_mass\\_spectrometry](https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_ionization_mass_spectrometry)
- [https://it.wikipedia.org/wiki/Spettrometria\\_di\\_massa\\_isotopica](https://it.wikipedia.org/wiki/Spettrometria_di_massa_isotopica)
- <https://www.lazoovet.it/nir/>
- <https://www.lombardia.confcooperative.it/Dettaglio/ArtMID/523/ArticleID/4427/LA-SPETTROSCOPIA-NIR-strumenti-innovativi-per-gestire-la-produzione-lattiero-casearia>
- <https://www.mapsism.com/news/il-vulcano-Laki-contribui-allo-scoppio-della-rivoluzione-francese>
- <https://www.mapsism.com/vulcani/vulcano-Pinatubo>
- [https://www.mondadorieducation.it/risorse/media/secondaria\\_secondo/biologia/gaia/dendrocronologia3.html](https://www.mondadorieducation.it/risorse/media/secondaria_secondo/biologia/gaia/dendrocronologia3.html)
- <https://www.uniba.it/it/ricerca/centri-interdipartimentali/diagnostica-beni-culturali/dipartimento/chi-siamo/laboratorio-libs-laser-induced-breakdown-spectroscopy>
- <https://www.unisalento.it/documents/20152/3526139/XRF.ppt/8c118f3f-0936-ebf5-97ee-f0043218e7be?version=1.0&download=true>
- Johnson Ben Brock and Russell Dean, Krakatau: The loudest sound in recorded history, ENDLESS THREAD
- Marshall Lauren et. al., Multi-model comparison of the volcanic sulfate deposition from the 1815 eruption of Mt. Tambora, 2018
- Mosselmans J. Frederick W. et al., I18 – the microfocus spectroscopy beamline at the Diamond Light Source, Journal of Synchrotron Radiation
- Nutrienti delle piante, Chimicamo.org
- Pasqua Gabriella, Abbate Giovanna, Forni Cinzia, BOTANICA GENERALE e DIVERSITA' VEGETALE, IV Edizione, PICCIN
- Pinton Roberto, Cocucci Maurizio, Nannipieri Paolo, Trevisan Marco, FONDAMENTI DI BIOCHIMICA AGRARIA, Patron Editore Bologna
- Romagnoli Manuela, DENDROCRONOLOGIA per i Beni Culturali e l'Ambiente, Nardini Editore
- Self Stephen, Zhao Jing-Xia, Holasek Rick E., Torres Ronnie C. and King Alan J.: The Atmospheric Impact of the 1991 Mount Pinatub



- Sisef e Vacchiano Giorgio, Diversi studi dimostrano come gli anelli annuali degli alberi rivelino informazioni preziose riguardo alla storia degli eventi inquinanti di un luogo, LIFEgate, novembre 2021
- Slide e appunti di lezione del prof. Anfodillo Tommaso
- Smith Yolanda, Pharm B., What is Ultraviolet Microscopy?
- Todesco Micol et al., TAMBORA 1815 L'ERUZIONE GLOBALE, INGV
- USGS, The Cataclysmic 1991 Eruption of Mount Pinatubo, Philippines