

Università degli studi di Firenze

Corso di Dottorato in Scienze Chimiche
(XXII ciclo)

Settore Scientifico Disciplinare: CHIM/01

**“Sviluppo e ottimizzazione di metodi in ICP-SFMS e
ICP-AES per la determinazione di metalli in matrici
di interesse ambientale e biologico”**

Tesi di Francesco Rugi

Tutore: Prof. Roberto Udisti

Coordinatore Dottorato di Ricerca: Prof. Gianni Cardini

A Donato, Anna, Giovanni, Rossella e Emanuele

Indice

Introduzione	pag. 1
1. Strumentazione ICP utilizzata per la determinazione di elementi in traccia	pag. 7
1.1 Introduzione	pag. 7
1.2 Generazione degli ioni nel plasma	pag. 7
1.3 Sistema di introduzione del campione	pag. 10
1.4 Generazione del nebulizzato	pag. 10
1.5 Selezione delle gocce – Camere di nebulizzazione	pag. 14
1.6 La sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP)	pag. 16
1.7 La regione di interfaccia per i sistemi ICP-MS	pag. 17
1.8 Accoppiamento Capacitivo	pag. 18
1.9 Sistema di lenti di trasferimento	pag. 19
1.10 Analizzatori di massa	pag. 19
1.10.1 Filtri di massa a quadrupolo	pag. 20
1.10.2 Analizzatore a settore magnetico	pag. 23
1.10.3 Confronto capacità risolutive	pag. 27
1.11 Rivelatore	pag. 29
1.12 Una revisione delle interferenze	pag. 30
1.12.1 Interferenze isobariche	pag. 30
1.12.2 Modi per compensare le interferenze spettrali	pag. 32
1.12.2.1 Correzione matematica	pag. 32
1.12.2.2 Tecnologia plasma caldo/freddo	pag. 33
1.12.2.3 Celle di collisione/reazione	pag. 34
1.12.2.4 Analizzatori di massa ad alta risoluzione	pag. 34
1.12.3 Interferenze di matrice	pag. 35
1.12.4 Interferenze spazio-carica	pag. 35
1.13 Spettrofotometria di emissione in plasma (ICP-AES)	pag. 36
1.13.1 Le interferenze non spettrali e spettrali in ICP-AES	pag. 40
2. Messa a punto di un sistema integrato ICP-SFMS/ICP-AES per la determinazione di elementi maggiori, in tracce e terre rare (REE) in campioni di suolo e sedimento	pag. 44
2.1 Introduzione	pag. 44
2.2 Materiali e metodi	pag. 44
2.2.1 Reagenti	pag. 44
2.2.2 Materiali di riferimento certificati (CRM)	pag. 45

2.2.3 Strumentazione	pag. 46
2.3 Messa a punto del metodo	pag. 58
2.3.1 Mineralizzazione dei campioni	pag. 58
2.3.2 Valutazione del bianco dei reagenti e dei Detection Limit	pag. 63
2.3.3 Analisi	pag. 66
2.3.4 Prestazioni analitiche del metodo	pag. 69
2.3.5 Confronto con i metodi riportati in letteratura	pag. 74
2.4 Conclusioni	pag. 74
3. Analisi di Sedimenti Marini: Progetto ANDRILL	pag. 76
3.1 ANDRILL: ANtartic geological DRILLing	pag. 76
3.2 Progetto McMURDO ICE SHELF (MIS)	pag. 79
3.2.1 MIS – la scelta del sito di perforazione	pag. 82
3.2.2 Trattamenti della carota di sedimenti marini MIS-ANDRILL	pag. 86
3.2.3 Cenni sull'attività dei diversi settori di ricerca nel progetto ANDRILL	pag. 87
3.2.3.1 Settore PETROLOGIA	pag. 88
3.2.3.2 Settore MICROPALEONTOLOGIA	pag. 89
3.2.3.3 Settore PROPRIETA' FISICHE	pag. 90
3.3 Alcuni risultati della ricerca ANDRILL-MIS 2006	pag. 93
3.4 Attività svolta nell'ambito del progetto ANDRILL	pag. 97
3.4.1 Applicazione delle metodiche ICP per analisi di campioni di sedimento marino antartico prelevati nell'ambito del progetto ANDRILL	pag. 98
4. Analisi campioni di aerosol	pag. 117
4.1 Introduzione	pag. 117
4.2 Metalli in tracce atmosferici	pag. 119
4.2.1 Sorgenti naturali	pag. 119
4.2.2 Sorgenti antropiche	pag. 121
4.3 Determinazione delle concentrazioni atmosferiche di metalli per ICP-AES	pag. 122
4.4 Siti e tecniche di campionamento impiegate	pag. 122
4.5 Determinazione gravimetrica della concentrazione del PM10, PM2.5 e PM1.0	pag. 125
4.6 Metodi di analisi per lo studio della composizione chimica	pag. 126
4.6.1 Determinazione della composizione elementare mediante analisi PIXE	pag. 127

4.6.2 Determinazione della frazione estraibile a pH1.5 mediante analisi ICP-AES	pag. 129
4.6.3 Determinazione del contenuto totale di metalli mediante estrazione in forno a microonde (UNI EN 14902 del 2005) e analisi ICP-AES	pag. 133
4.7 Elementi Normati As, Cd, Ni, Pb	pag. 138
4.8 Metalli come marker di sorgenti	pag. 142
4.9 Contributi delle componenti maggiori	pag. 142
4.10 Identificazione e quantificazione delle sorgenti per APCA (Analisi delle Componenti Principali Assolute) nel PM10, PM2.5 e PM1.0	pag. 146
5. Analisi di matrici di interesse biologico	pag. 152
5.1 Introduzione	pag. 152
5.2 Sviluppo di nuovi metallo-farmaci a base di Rutenio	pag. 152
5.2.1 Attività scientifica svolta nell'ambito del Dottorato di Ricerca Sistema di introduzione del campione	pag. 155
5.3 Sviluppo di nuovi agenti terapeutici a base di Manganese	pag. 157
Conclusioni	pag. 165
Bibliografia	pag. 170

Introduzione

Lo sviluppo e la diffusione di tecniche di spettroscopia di emissione atomica e di spettrometria di massa con atomizzazione a plasma accoppiato induttivamente (ICP-AES e ICP-MS) sono stati contraddistinti da una lentezza iniziale durante gli anni '60 e '70, seguita da una vertiginosa crescita iniziata negli anni '80 e tutt'ora in corso. Tali tecniche vengono ormai comunemente utilizzate per l'affidabile determinazione di metalli pesanti ed in traccia in matrici ambientali complesse ed hanno quindi un ruolo fondamentale nell'ambito dello studio e del controllo degli ecosistemi naturali e antropizzati e della valutazione della qualità dell'ambiente.

Lo studio e la comprensione dei processi geochimici è un'area dell'analisi ambientale che richiede l'utilizzo di tecniche analitiche dotate di elevata sensibilità, che permettano di effettuare l'analisi simultanea di un elevato numero di elementi. Studi di tale tipo facilitano la ricerca di giacimenti di minerali ed idrocarburi, forniscono importanti informazioni utili alla ricostruzione dei cambiamenti climatici che si sono verificati nel corso della storia della Terra, e danno indicazioni utili alla nostra società, quando questa è chiamata a decidere su come e dove smaltire le sempre più crescenti quantità di rifiuti che generiamo. A causa dell'elevata molteplicità e complessità dei processi geologici e geochimici, è indispensabile ottenere data-set di parametri ambientali più vasti possibile, tanto che la caratterizzazione geo-chimica di rocce, sedimenti e minerali è generalmente ottenuta utilizzando tecniche che possano fornire simultaneamente un grande numero di informazioni. A tale scopo, Victor Glodschmidt, considerato il padre della geochimica moderna, sfruttò negli anni '20 le potenzialità della spettroscopia a raggi-X. Più di recente, la maggior parte delle analisi su suoli e sedimenti sono state effettuate mediante metodologie in ICP-AES e ICP-MS. L'utilizzo di tali tecniche ha permesso di ottenere estesi data-set di elementi maggiori e in traccia, come ad esempio le terre rare (REE), precedentemente non ottenibile con altre tecniche multi-elementari.

Lo sviluppo dell' ICP come sorgente di eccitazione per la spettrometria di emissione atomica ha avuto un notevole impatto applicativo proprio nelle analisi geochimiche a partire dagli anni '70, cioè da quando la strumentazione ICP-AES ha iniziato ad essere disponibile in commercio. La possibilità di effettuare analisi multielementari, unita alla buona sensibilità per molti elementi geologici significativi e alla buona precisione ottenibile dalle analisi, hanno favorito l'ampia diffusione di questi strumenti nel ventennio seguente. Il successivo sviluppo di ICP-MS, attraverso l'accoppiamento di un selettore/rivelatore di massa al sistema di atomizzazione in plasma, ha permesso di ottenere un aumento della sensibilità di oltre tre ordini di grandezza, raggiungendo detection limit inferiori a 1 ppt - ng/kg. Inoltre, la possibilità di determinare la concentrazione di singoli isotopi, ha aperto il campo alla

identificazione geo-chimica delle sorgenti di particolato atmosferico e di sedimenti. Tali tecniche sono state rapidamente accettate in ambito scientifico come potenti strumenti per l'analisi geo-chimica di suoli e sedimenti marini, lacustri e fluviali (**Date and Gray, 1981; Gray and Date, 1983; Date and Gray, 1985; Doherty and Vander Voet, 1985; Lichte et al., 1982; Gray, 1985**). A testimonianza del valore e della versatilità delle metodologie ICP-AES e ICP-MS in ambito geochimico, estremamente numerosi sono le reviews e i testi di riferimento pubblicati a partire dalla fine degli anni '80 (ad esempio: **Date and Gray, 1989; Thompson and Walsh, 1989; Jarvis et al., 1992; Montaser, 1998; Nelms, 2005; Gill, 1997; Falkner et al., 1995; Jarvis and Jarvis, 1992; Linge, 2005; Hall, 1992; Potts, 1987**).

La caratterizzazione chimica del particolato atmosferico è un'altra area dell'analisi ambientale che richiede tecniche analitiche dotate di elevata sensibilità. Nonostante che, negli ultimi anni, sia stata posta una maggiore attenzione nella riduzione delle emissioni di sostanze effettivamente o potenzialmente tossiche per la salute umana e per l'ambiente, molteplici attività antropiche immettono nell'atmosfera enormi quantità di metalli pesanti in forme più o meno veicolabili nei sistemi ambientali e negli organismi. Riguardo alle immissioni nell'atmosfera di tali metalli e dei loro composti, si possono trarre delle considerazioni generali:

- numerosi di questi composti hanno una diffusione ubiquitaria, perché presenti in differenti materiali metallici grezzi o come prodotti di molti processi industriali;
- molti metalli in tracce evaporano da materiali grezzi nella produzione di beni industriali, durante la combustione di combustibili fossili e di minerali (industrie metallurgiche) e in processi di incenerimento di rifiuti;
- dopo l'emissione nell'atmosfera in forme volatili, molti metalli subiscono processi di trasporto a lungo raggio all'interno delle masse d'aria. La loro migrazione nei diversi ecosistemi può costituire un serio problema di contaminazione ambientale, a causa degli effetti di perturbazione sui cicli biogeochimici naturali a carattere globale e non solo su scala locale o regionale;
- il trasporto a lungo raggio può essere dovuto non solo alla volatilità dei loro composti, ma anche all'interazione che possono avere con diversi ecosistemi. Ad esempio, la deposizione sulla superficie del mare e il trasporto da parte delle correnti oceaniche;
- i processi di deposizione, anche a lunga distanza dalle zone di emissione, possono comportare un carico inquinante insostenibile per un dato ecosistema.

Lo studio della distribuzione di metalli pesanti può permettere di evidenziarne le differenti fonti, i meccanismi di trasporto e il loro impatto sulla salute e sull'ambiente. Gli studi fatti sul particolato atmosferico sono ormai numerosi. Alcune applicazioni per gli ICP-AES e ICP-MS nelle analisi dell'aria sono riportate in **Tabella 1**.

Sample type	Elements analyzed	Collection method	Sample preparation technique	Sample analysis technique	Reference
Fly ash	Cu, Zn, Pb, Mn	Collected from cement works	Slurry nebulization and wet digestion (Concentration HNO ₃)	ICP-AES	[7]
Brown haze	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Pb	PM ₁₀ Hi-volume sampler and a versatile air pollution sampler	HNO ₃ extraction with ultrasonication	ICP-MS	[8]
Airborne particulate matter	Pb, Cd, Ni	A six-stage cascade impactor	Microwave-assisted acid digestion	ICP-MS	[9]
Total suspended particulate	Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn, Cd, V, Mo	High-volume sampler	Open vessel HNO ₃ (3N) digestion	ICP-AES	[10]
Urban aerosol	Pt, Pd, Rh	A six-stage cascade impactor	Microwave-assisted acid digestion	ICP-SFMS	[11]
Indoor dust	Ca, Fe, Al, Mg, Na, Ti, K, Zn, Cu, P, Mn, Ba, V, Sr, Cr, Ni, Pb, Zr, Y	Bag filter and vacuum cleaner	HNO ₃ digestion in autoclave	ICP-AES	[12]
Airborne particulate matter	Na, Mg, Al, Si, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Br, Pb	Regenerated cellulose membrane filter	Water and dilute acid (0.1 M HCl) extraction	ICP-AES	[13]
Fine urban particles	Mg, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cd, Pb	A high-volume sampling system	A sequential extraction protocol	ICP-AES	[14]
Arctic air	Mn, Fe, Co, Ni, Ag, Cd, Sn, Sb, Pb	Cascade impactor	Electrothermal vaporization (ETV)	ETV-ICP-MS	[15]
Particulate matter from power plant emissions	As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Ga, Ge, Mn, Ni, P, Pb, Rb, Sb, Sn, Sr, Ti, V, Zn	An iso-kinetic probe nozzle	A microwave digestion method using an acid mixture of HNO ₃ -HCl-HF in a closed vessel	ICP-MS	[16]
Air filters	Pb	Cellulose filters	Continuous flow microwave digestion	ICP-MS	[6]

Tabella 1 Applicazioni delle spettrometrie al plasma per l'analisi di particolato atmosferico. Referenze: **6= Beary et al., 1997; 7=Halmos et al., 2005; 8=Senaratne and Shooter, 2004; 10=Abdul-Wahab and Yaghi, 2004; 11=kanitsar et al., 2003; 12=Pedersen et al., 2003; 13=Kyotani and Iwatsuki, 2002; 14=Espinosa et al., 2002; 15=Ludke et al., 1999; 16=Bettinelli et al., 1998.**

In sintesi, la determinazione dei metalli presenti nelle matrici ambientali e la differenziazione tra metalli principalmente derivanti da fonti naturali (es. Fe, Al, Mn – erosione crostale) e quelli antropici (in particolare: Pb, Cd, Cu, Ni, V, Cr), può permettere la valutazione dell'impatto dell'attività umana su ecosistemi naturali e antropizzati. A questo scopo, lo sviluppo di metodi analitici che permettano la determinazione simultanea di molti metalli a livelli estremamente bassi di concentrazione è un obiettivo prioritario nelle tematiche della Chimica Analitica applicata alle matrici ambientali e allo studio e al monitoraggio della qualità dell'aria. L'analisi di campioni biologici è un'altra particolare area della chimica analitica che richiede tecniche analitiche capaci di determinare elementi presenti in traccia in matrici di elevata complessità. Le interazioni esistenti tra gli elementi e il corpo umano variano da elemento e elemento: alcuni sono definiti “elementi essenziali” e svolgono funzioni biologiche; altri, invece, tendono a danneggiare le cellule e per questo sono definiti “tossici”. La presenza di alcuni metalli tossici nel corpo umano viene considerata un fattore di rischio, mentre alcuni marker metallici possono costituire validi bioindicatori per alcune situazioni patologiche.

Per tali ragioni, la determinazione delle concentrazioni di selezionati metalli negli organismi viventi e la valutazione della loro distribuzione nei differenti organi costituisce un obiettivo conoscitivo prioritario. Ad esempio, gli andamenti degli elementi essenziali possono essere utilizzati per valutare, nel complesso, lo stato di salute dei singoli individui e l'adeguatezza della loro dieta. Al contrario, la

conoscenza della distribuzione degli elementi tossici nel corpo umano può consentire lo studio dell'esposizione ambientale e occupazionale degli individui a tali agenti e può dare informazioni sui principali meccanismi attraverso i quali i differenti metalli vengono introdotti negli organismi.

Le tecniche ICP sono i metodi attualmente più utilizzati per le analisi di elementi in campioni clinici, nei casi in cui vengano richiesti bassi detection limit e alta specificità. Grazie alle loro prestazioni, tali tecniche sono ormai largamente impiegate per quantificazioni mono- o multi-elementari e, in seguito a particolari pretrattamenti del campione, vengono sfruttate anche per analisi di speciazione (Sturup, 2004; Griffin, 2002). Un'ampia letteratura scientifica permette un'esauriente revisione delle tecniche spettroscopiche e spettrometriche utilizzate nelle analisi di campioni clinici (ad esempio: Taylor et al., 1999; Taylor et al., 2000; Taylor et al., 2001; Taylor et al., 2002; Taylor et al., 2004).

Sulla base delle considerazioni sopra esposte, appare evidente che, tra le metodologie analitiche attualmente più utilizzate, le tecniche ICP-AES e ICP-MS consentano di effettuare analisi multielementari (> 70 elementi) con elevate accuratezza, precisione e selettività, in tempi estremamente ridotti e con volumi di campione molto piccoli. Inoltre, l'elevata temperatura del plasma permette una pressoché completa atomizzazione del campione, consentendo l'analisi diretta di metalli pesanti, semi-metalli e alcuni non metalli in molteplici matrici, dalle più semplici (neve, acqua di pioggia) a quelle più complesse (aerosol, acqua di mare, acque reflue, estratti vegetali, sostanze biologiche, suoli, sedimenti ecc.). Inoltre, nei sistemi ICP-MS, il rivelatore permette di ottenere una caratterizzazione isotopica degli elementi determinati, permettendo di individuarne l'origine e di studiarne i meccanismi di trasporto. Quest'ultimo punto riveste particolare importanza nello studio dei cicli bio-geo-chimici dei contaminanti antropici e naturali.

L'applicabilità delle metodologie ICP-AES e ICP-MS all'analisi elementare a livello di tracce e ultra-tracce deve essere validata attraverso un rigoroso controllo di qualità del dato analitico. Ai fini della valutazione dell'accuratezza, infatti, particolare criticità riservano tutte le fasi di manipolazione del campione, includendo le operazioni e i materiali di campionamento, di conservazione, di sub-campionamento, di mineralizzazione, di estrazione e di determinazione analitica. In particolare, la rappresentatività dei campionamenti, la resa quantitativa delle estrazioni durante e dopo la mineralizzazione e il controllo della contaminazione in tutte le fasi di trattamento e analisi del campione costituiscono i fattori più rilevanti per la conduzione di affidabili metodologie analitiche.

La precisione ed accuratezza dei metodi in ICP-AES e ICP-SFMS per la determinazione dei componenti maggiori, minori ed in tracce, sviluppati ed ottimizzati in questo lavoro di Tesi, sono state valutate analizzando sei campioni certificati (CRM) di matrici complesse, quali i sedimenti marini e i suoli. Per un

recupero quantitativo degli elementi in tali matrici, è necessario ricorrere a procedure di mineralizzazione complesse, che prevedono la demolizione della eventuale matrice organica presente e la disgregazione della frazione silicica, attraverso un attacco con acidi concentrati a caldo per tempi elevati. Dopo lo sviluppo e l'ottimizzazione di un opportuno trattamento di digestione acida con HF, HClO₄ e HNO₃, sono stati analizzati 3 CRM di suolo: Basalt, Hawaiian Volcanic Observatory (BHVO-1), Japanese Andesite (JA-2), NIST 2711 Montana Soil; e 3 CRM di sedimento marino: CRM-MURST-ISS-A1 Antarctic Marine Sediment, NIST 2702 Marine Sediment, e GBW 07313 Marine Sediment.

Date le concentrazioni estremamente basse (fino a poche centinaia di ppt) di alcuni elementi, è stata dedicata particolare attenzione allo studio dei livelli dei bianchi, attraverso uno stretto controllo dei materiali usati e di tutte le operazioni di manipolazione dei campioni. Bassi livelli di contaminazione sono stati raggiunti attraverso una scelta opportuna del materiale dei contenitori utilizzati durante la fase di digestione e con una ottimizzazione delle procedure di lavaggio e delle tecniche di purificazione degli acidi utilizzati per l'attacco del materiale solido. Per la messa a punto dei metodi quantitativi di analisi in ICP-SFMS, sono stati di volta in volta scelti l'isotopo più opportuno e la risoluzione di massa più idonea per ogni elemento, tenendo conto dell'abbondanza isotopica relativa e della eventuale presenza di interferenze isobariche, così da ottenere i migliori risultati in termini di selettività e sensibilità. Particolare attenzione è stata dedicata alla valutazione del metodo più affidabile di quantificazione.

Una volta ottimizzate (**Rugi et al., in prep.**), le metodiche ICP-AES e ICP-SFMS sono state impiegate per la caratterizzazione geochemica di 148 campioni di sedimento marino provenienti dalla carota MIS (McMurdo Ice Shelf), perforata nella Baia di Ross (Antartide) nell'ambito del progetto internazionale ANDRILL (ANTarctic DRILLing). Tale progetto si propone di studiare il ruolo del Continente Antartico nel sistema climatico globale, attraverso l'analisi stratigrafica di parametri chimici, fisici ed isotopici in due carote profonde di sedimento oceanico. L'obiettivo principale consiste nella ricostruzione e nello studio della storia climatica della calotta glaciale e dell'evoluzione tettonica dei margini del continente Antartico nell'area del Mare di Ross, con particolare riguardo alle regioni delle Transantarctic Mountains e del West Antarctic Rift System, per l'intera era Cenozoica (da 0 a 65 milioni di anni fa; **Harwood et al., 2006**). Tali record stratigrafici aiuteranno a stabilire, attraverso correlazioni e integrazioni con record già esistenti e con l'uso di modelli climatici ed evolutivi delle calotte glaciali, come i cambiamenti avvenuti nella regione del Mare di Ross possano essere correlati ad eventi climatici ed ambientali avvenuti su scala emisferica e globale.

Grazie alle conoscenze acquisite nella messa a punto di metodiche adatte all'analisi di matrici complesse, quali i suoli e sedimenti, è stato possibile sviluppare

successivamente analoghe metodiche idonee per l'analisi di elementi in traccia in matrici ambientali (es. aerosol) e biologiche (es. complessi metallo-proteici).

Per quanto riguarda lo studio della composizione chimica del particolato atmosferico, un set di 13 metalli (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) è stato determinato su campioni di aerosol prelevati in 8 siti della Toscana, nell'ambito dei progetti PATOS (studio del Particolato Atmosferico in TOScana) e PASF (studio del Particolato Atmosferico a Sesto Fiorentino). Con i data-set ottenuti, sono stati costruiti e interpretati i profili temporali dei metalli esaminati e sono stati identificati, ove presenti, trend e possibili andamenti stagionali. E' stata studiata ed interpretata la variabilità spaziale e temporale dei metalli esaminati, in funzione del periodo dell'anno e della tipologia della stazione. Un'analisi statistica multivariata (PCA), condotta su tutte le stazioni di campionamento, ha permesso di identificare le maggiori sorgenti dei metalli nell'aerosol atmosferico, distinguendo tra sorgenti naturali (crostali, biogeniche) e antropiche. Particolare attenzione è stata dedicata agli elementi As, Cd, Ni e Pb, per i quali la vigente normativa impone limiti alla concentrazione atmosferica. Infine, attraverso un confronto con la tecnica PIXE (Proton Induced X-ray Emission), è stata valutata la frazione dei metalli solubilizzabile nelle condizioni di misura (pH \approx 1.5), ovvero la frazione più facilmente "veicolabile" negli ecosistemi e negli organismi.

Per quanto concerne l'applicazione delle tecniche ICP all'analisi di campioni di interesse biologico, sono stati analizzati Zn, Pt e Ru in addotti metallo-farmaco-proteina, con l'obiettivo di studiare la reattività di potenziali farmaci antitumorali, come i composti organometallici del rutenio e la metallotioneina-2 (MT-2) (**Casini et al., 2009**).

La capacità di determinare con accuratezza metalli in traccia in matrici biologiche complesse è stata anche applicata allo studio di alcuni complessi del manganese, per verificarne l'efficacia come agenti terapeutici per danni ossidativi a cellule e tessuti, grazie alla loro spiccata capacità sequestrante di anioni superossido (**Failli et al., 2009**).

Capitolo 1. Strumentazione ICP utilizzata per la determinazione di elementi in traccia

1.1 Introduzione

In questo capitolo sono descritti i principi di funzionamento dei sistemi con atomizzazione, eccitazione e ionizzazione al plasma (Inductively Coupled Plasma – ICP), con rivelatore spettrofotometrico (ICP-AES) o con selettore di massa (ICP-SFMS), che sono stati utilizzati nel corso di questo lavoro di Tesi:

Un'apparecchiatura ICP-AES è costituita fundamentalmente da uno spettrofotometro di emissione atomica (AES), accoppiato ad una sorgente di atomizzazione/eccitazione costituita da una torcia ICP; la strumentazione ICP-MS prevede l'accoppiamento tra un sistema di atomizzazione/eccitazione/ionizzazione al plasma (ICP) e uno spettrometro di massa (MS).

1.2 Generazione degli ioni nel plasma

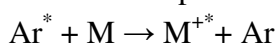
Si definisce plasma una miscela gassosa conduttrice di elettricità contenente concentrazioni significative di ioni positivi e di elettroni, ma con carica netta pari a zero. Nei plasma di argon, le principali specie conduttrici sono gli ioni positivi di argon e gli elettroni, anche se sono presenti, in quantità molto inferiore, altri ioni positivi prodotti dalla ionizzazione del campione.

Il campione, generalmente in soluzione, viene spinto da una pompa peristaltica all'interno di una camera di nebulizzazione (spray chamber), dove viene miscelato ad un gas di trasporto. Nella spray chamber si genera un aerosol di micro-gocce, che viene iniettato nella torcia al plasma. Nel plasma, il campione subisce desolvatazione, vaporizzazione, atomizzazione, eccitazione e ionizzazione (Hasegawa and Haraguchi, 1992) (Figura 1.1).

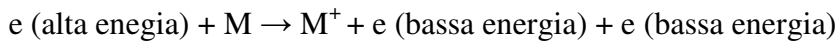
Le principali specie presenti nel plasma sono gli ioni Ar^+ , gli elettroni e atomi di argon eccitati (Ar^*), tra cui specie metastabili (Ar^m) (Mermet, 1975; Boumans and DeBoer, 1977; Hart et al., 1986; Uchida et al., 1980).

Sono stati proposti diversi processi di ionizzazione e eccitazione (Mermet, 1977; Schram et al., 1983; de Galan, 1984; Goldwasser and Mermet, 1986; Ravson and Hieftje, 1986; Ogilvie and Farnsworth, 1992; Fey et al., 1995; Schram et al., 1996), tra i quali:

ionizzazione per trasferimento di carica:



ionizzazione per impatto elettronico:



ionizzazione Penning:

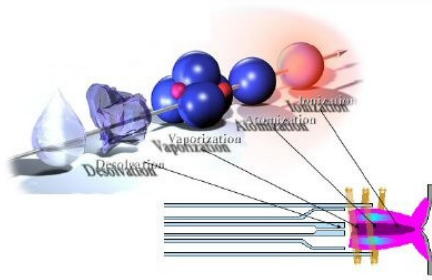
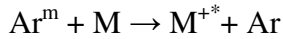


Figura 1.1 Generazione nel plasma di ioni carichi positivamente.

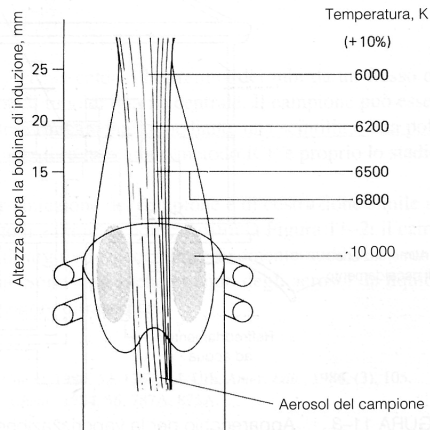


Figura 1.2 Andamento temperatura all'interno di un plasma.

Dopo essere transitati nella regione con temperature più elevate, gli elementi arrivano in forma di atomi eccitati o di ioni nella zona del plasma a temperatura di circa 6000-7000 K (**Figura 1.2**). Nei sistemi ICP-AES, si sfruttano le emissioni elettromagnetiche degli atomi eccitati nel processo di rilassamento energetico (transizioni elettroniche da uno stato eccitato ad uno stato energetico inferiore o allo stato fondamentale). Ogni atomo emette uno spettro caratteristico. Selezionando in maniera sequenziale o con sistemi simultanei le lunghezze d'onda delle righe analitiche di ogni elemento di interesse e misurandone l'intensità, è possibile ottenere informazioni qualitative e quantitative della composizione elementare del campione. L'energia del plasma è, però, sufficientemente elevata da superare il potenziale di ionizzazione di parte degli atomi presenti nel campione, provocando la formazione di ioni degli elementi presenti. Tale formazione di ioni è indesiderata nei sistemi a spettrofotometria di emissione (gli spettri di emissione degli ioni di un elemento sono differenti dagli spettri di diseccitazione), ma costituisce una sorgente indispensabile per la separazione degli elementi in funzione del rapporto massa/carica, come avviene in uno spettrometro di massa (ICP-MS). In tali sistemi, l'energia del plasma è capace di generare ioni con efficienza maggiore del 75% per un grande numero di elementi, includendo metalli, semi-metalli e non metalli (circa l'80% degli elementi presenti nel sistema periodico). In particolare, la **Figura 1.3** mostra che la frazione di ioni mono-positivi prodotti è superiore al 90% per tutti quegli elementi che presentano un'energia di prima ionizzazione inferiore a 9 eV. La carica ionica è generalmente monopositiva, perché l'energia di seconda ionizzazione è molto più

elevata rispetto a quella di prima ionizzazione. Di conseguenza, gli ioni bi-positivi costituiscono solo una piccola frazione (1-2 %) del totale degli ioni prodotti.

Per l'elevato grado di ionizzazione prodotta in un grande numero di elementi (con poche eccezioni nel campo dei semi-metalli, dei non metalli e degli alogeni), i sistemi ICP-MS risultano adatti alla determinazione multi-elementare di matrici complesse.

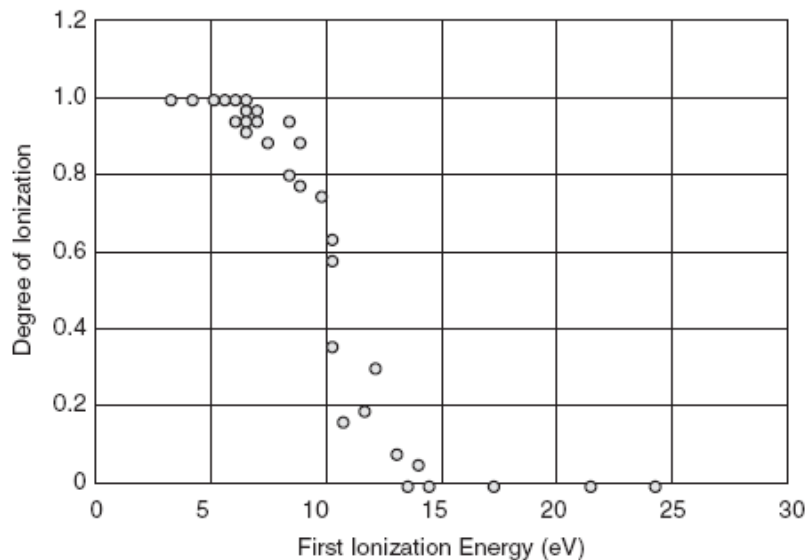


Figura 1.3 Grado di ionizzazione degli elementi nel plasma (Hill, 2007).

Anche se nel plasma possono formarsi ioni negativi (es. in presenza di alogeni), i sistemi di focalizzazione ionica non permettono che tali ioni raggiungano la fenditura di entrata nello spettrometro di massa, escludendoli così dal sistema di selezione basato sul rapporto massa/carica.

È importante notare che la maggior parte degli elementi sono presenti in natura in più forme isotopiche. Ad esempio, il Cu è presente nei campioni naturali con numero di massa 63 e 65 (^{63}Cu e ^{65}Cu). Le abbondanze naturali del ^{63}Cu del ^{65}Cu sono, rispettivamente, 69.1% e 30.9%, così che al Cu viene attribuita una massa atomica media di 63.55. Quando un campione contenente Cu è introdotto nel plasma, vengono prodotti due ioni con massa nominale 63 e 65. L'arrivo dei due isotopi al detector genera due segnali (picchi) con intensità proporzionale all'abbondanza isotopica. Questo ovvio comportamento permette di poter selezionare differenti isotopi per la quantificazione di un elemento, selezionando quelli di maggiore abbondanza relativa (segnale più intenso, maggiore sensibilità) o quelli gravati da minori interferenze isobariche (migliore selettività). La **Tabella 1.1** mostra l'abbondanza relativa degli isotopi naturali di tutti gli elementi.

1.3 Sistema di introduzione del campione

Nonostante che, recentemente, siano stati sviluppati metodi di introduzione diretta di campioni solidi, tramite un sistema di ablazione laser (**Kuhn et al., 2004; Klunder et al., 2004; Gonzalez et al., 2005; Bian et al., 2005**), nella maggior parte degli strumenti ICP-AES e ICP-MS il campione viene introdotto nella spray chamber sotto forma di soluzione acquosa.

I componenti base dei sistemi di introduzione del campione sono costituiti da un autocampionatore, da una pompa peristaltica, da una camera di nebulizzazione e da un iniettore in torcia. In sintesi, l'iniezione nel plasma è sempre preceduta da due stadi fondamentali: la generazione dell'aerosol e la selezione dimensionale delle micro-gocce (**Sharp, 1980**). I sistemi di nebulizzazione con selezione dimensionale delle goccioline di aerosol (per migliorare la riproducibilità della misura), sono generalmente poco efficienti, così che solo l'1-2% del campione introdotto viene effettivamente iniettato nel plasma (**Browner and Boorn, 1984**).

1.4 Generazione del nebulizzato

I nebulizzatori più utilizzati in ICP-AES e ICP-MS sono di tipo pneumatico, che sfruttano la forza meccanica di un flusso di gas (normalmente argon ad una pressione di 20-30 psi, 1 L/min) per nebulizzare la soluzione. Solitamente, il campione viene inviato al nebulizzatore mediante l'ausilio di una pompa peristaltica a flusso costante (circa 1 mL/min), indipendentemente dalle differenze di densità e viscosità della soluzione che lo contiene. Talvolta, si effettua l'aspirazione del campione sfruttando l'effetto Venturi, dove la pressione positiva data dal gas utilizzato per la nebulizzazione permette l'aspirazione del liquido all'interno del sistema.

Esiste un'ampia gamma di nebulizzatori pneumatici (**Acon et al., 2000; Minnich and Montaser, 2000; Todoli and Mermet, 2001; Bjorn et al., 2002**), tra i quali possiamo citare i nebulizzatori concentrici, a flusso incrociato, a microflusso, a iniezione diretta ad alta efficienza.

L'efficienza di nebulizzazione per le differenti classi dimensionali delle particelle di aerosol varia in funzione della tipologia del sistema. Ad esempio, in **Figura 1.4** sono riportate le distribuzioni dimensionali tipiche ottenibili da tre tipi di nebulizzatore: a flusso incrociato, concentrico standard e concentrico a microflusso.

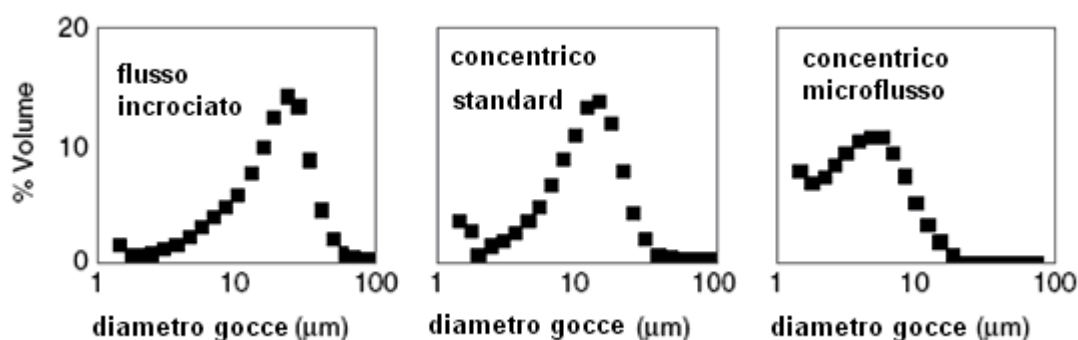


Figura 1.4 Distribuzione dimensionali tipiche per: (a) nebulizzatore a flusso incrociato, (b) nebulizzatore concentrico standard, (c) nebulizzatore concentrico per microflussi.

Come si può osservare dai grafici in **Figura 1.4**, gran parte delle micro-gocce che compongono l'aerosol hanno dimensioni maggiori di 10 µm, cioè superiori a quello che viene considerato il valore di soglia massimo per l'introduzione nel plasma. Di conseguenza, è necessario effettuare una selezione dimensionale delle micro-gocce all'interno di una spray chamber, la cui geometria interna impedisce alle micro-gocce di dimensioni superiori ad un valore di soglia di raggiungere la torcia del plasma.

Generalmente i nebulizzatori sono costruiti in quarzo ma, nel caso in cui debbano essere analizzati campioni trattati con HF, sono disponibili sistemi realizzati in polimeri chimicamente inerti, come il Teflon e il PFA. Per le tecniche ICP-AES e ICP-MS devono essere utilizzati nebulizzatori di tipologia differente. Infatti, i campioni normalmente analizzati per ICP-AES, a causa della minore sensibilità di tale tecnica rispetto ai metodi in ICP-MS, contengono quantità più elevate di solidi disciolti (TDS). I nebulizzatori utilizzati in ICP-AES sono, quindi, progettati per occludersi più difficilmente di quelli utilizzati in ICP-MS che, d'altra parte, permettono di ottenere una migliore efficienza di nebulizzazione. E' da notare che il diametro degli orifizi dei coni, utilizzati nell'interfaccia tra il plasma e lo spettrometro di massa nei sistemi ICP-MS, è molto piccolo (circa 0.6-1.2 mm). Di conseguenza, i TDS presenti nei campioni analizzati devono essere mantenuti ad un valore inferiore allo 0.2% per non incorrere, dopo poche ore di utilizzo, nell'occlusione dei coni stessi (**Houk, 1986**).

Tra i nebulizzatori pneumatici più impiegati, quelli a disegno concentrico sono più adatti per analisi di matrici semplici, dove si ha un TDS relativamente basso; i nebulizzatori a flusso incrociato sono, invece, più idonei per analizzare campioni con livelli relativamente elevati di TDS o di particolato sospeso. Nei nebulizzatori concentrici (**Figura 1.5**), la soluzione viene introdotta, attraverso un tubo capillare, in una camera dove viene iniettato argon ad alta velocità di flusso. Il flusso di argon trascina l'aria contenuta nella camera, creando una zona di bassa pressione e provocando l'aspirazione della soluzione del campione. Tale soluzione viene dispersa

dal flusso di argon in un aerosol liquido con particelle micrometriche. I nebulizzatori concentrici forniscono eccellenti sensibilità e stabilità, in particolar modo se si utilizzano soluzioni a basso contenuto di solidi disciolti.

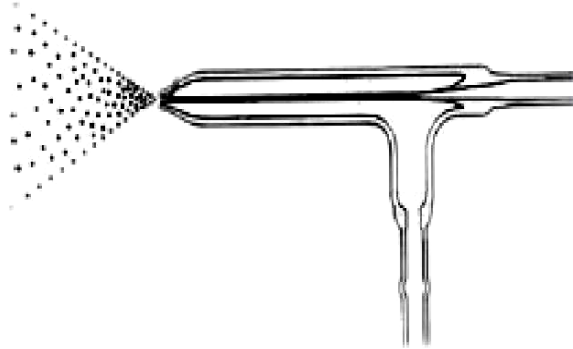


Figura 1.5 Nebulizzatore a disegno concentrico.

I nebulizzatori a flusso incrociato (crossflow design) rappresentano la miglior soluzione nel caso si debbano analizzare campioni con un alto contenuto di TDS o con piccoli quantitativi di solidi sospesi. In questo caso, il gas viene insufflato perpendicolarmente all'estremità terminale di un capillare che trasporta il campione (**Figura 1.6**). Generalmente, questi nebulizzatori sono meno efficienti di quelli concentrici, in quanto hanno minore efficienza per micro-gocce inferiori a $10\ \mu\text{m}$ (**Figura 1.4**); in compenso, il maggior diametro del capillare che trasporta il campione e la maggiore distanza tra gli iniettori di liquido e di gas riducono notevolmente la probabilità che si possano verificare occlusioni per formazione di incrostazioni sugli orifizi. Per tale motivo, questo tipo di nebulizzatore viene comunemente utilizzato per analisi di routine, nonostante permetta di ottenere minori precisione e sensibilità.

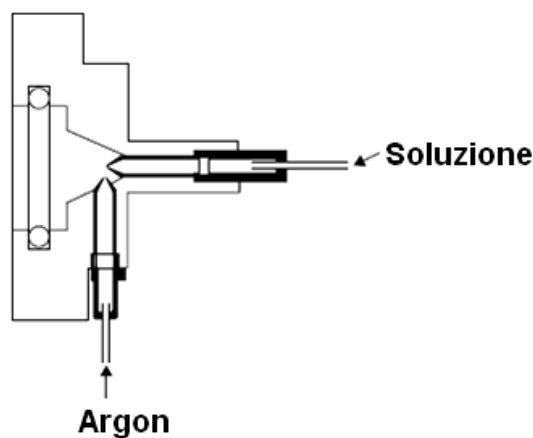


Figura 1.6 Nebulizzatore a flusso incrociato.

I nebulizzatori concentrici per microflusso (microflow design **Figure 1.7 e 1.8**) operano con flussi di campione (0.1 mL/min) circa 10 volte inferiori a quelli utilizzati per i nebulizzatori classici (intorno ad 1 mL/min). Per il ridotto volume del campione iniettato, tali nebulizzatori sono ideali per analisi di campioni disponibili in piccole quantità e per minimizzare l'effetto-memoria tra due campioni successivi. I nebulizzatori concentrici a micro-flusso sono solitamente costruiti in materiali polimerici chimicamente inerti, come il Teflon e il PFA, per garantire bassi livelli di bianco ed elevata inerzia chimica.

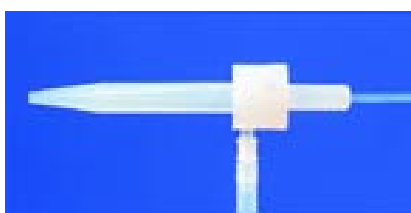


Figura 1.7 Nebulizzatore concentrico per microflussi.



Figura 1.8 Processo di nebulizzazione.

Recentemente, si è diffuso l'utilizzo di nebulizzatori ad ultrasuoni, che permettono di ottenere un nebulizzato fine ed omogeneo, con conseguente miglioramento di precisione ed efficienza. In un nebulizzatore ad ultrasuoni (**Figura 1.9**), le onde acustiche prodotte da un oscillatore (a frequenza compresa tra 20 KHz e 10 Mhz) vengono trasferite alla soluzione in ingresso e producono la formazione di un aerosol. Il diametro medio delle goccioline nell'aerosol è inversamente proporzionale alla radice quadrata della frequenza impiegata e dipende dalla tensione superficiale e dalla viscosità della soluzione. Per migliorare ulteriormente l'efficienza di iniezione in torcia, l'aerosol prodotto dalla nebulizzazione viene trasportato dal flusso di argon in un tubo riscaldato a circa 140 °C. Durante questo passaggio, la maggior parte del solvente (generalmente acqua) viene vaporizzata. L'aerosol solido e il vapore acquoso vengono, poi, trasportati in un tubo raffreddato a circa + 3 °C (per effetto Peltier), sulle cui pareti il vapore acqueo condensa e viene eliminato dal flusso. Al momento dell'introduzione nella torcia al plasma, l'aerosol si è ridotto grandemente di volume ed è essenzialmente costituito da particelle solide estremamente piccole. L'efficienza del sistema è intorno al 20 %, almeno un ordine di grandezza superiore a quella tipica per i nebulizzatori pneumatici. Inoltre, l'eliminazione dell'acqua dall'aerosol iniettato in torcia aumenta l'efficienza dei processi di volatilizzazione, atomizzazione, eccitazione e ionizzazione del campione, migliorando significativamente la sensibilità e la riproducibilità del metodo. Infine, si ha un sostanziale miglioramento della linea di base, grazie all'eliminazione di segnali spuri dovuti agli effetti di interferenza causati dai processi di volatilizzazione e atomizzazione del solvente. I nebulizzatori ad ultrasuoni, oltre a presentare vantaggi in termini di maggiore efficienza, permettono di mantenere costante la produzione di

aerosol per un largo range di flusso del gas di trasporto. La possibilità di iniettare in torcia una data quantità di campione con flussi ridotti di argon consente di aumentare il tempo di residenza del campione nel plasma, rendendo più efficienti i processi di atomizzazione, eccitazione e ionizzazione. Grazie ai vantaggi sopra descritti, i nebulizzatori ad ultrasuoni permettono di ottenere valori di Detection Limit (D.L.) oltre 10 volte inferiori a quelli ottenibili dai nebulizzatori pneumatici (**Fassel and Bear, 1986; Jakubowski et al., 1992**). Oltre al maggiore costo (di acquisizione e di esercizio), il principale svantaggio di questo tipo di nebulizzatore è rappresentato da un maggiore effetto memoria, che comporta la necessità di tempi di lavaggio più lunghi tra due campioni successivi. Inoltre, non è possibile analizzare soluzioni con elevati contenuti di acidità; ad esempio, la nebulizzazione di soluzioni con concentrazioni di HNO_3 superiori al 2-3% possono portare al rapido deterioramento (per corrosione) della membrana che genera gli ultrasuoni.

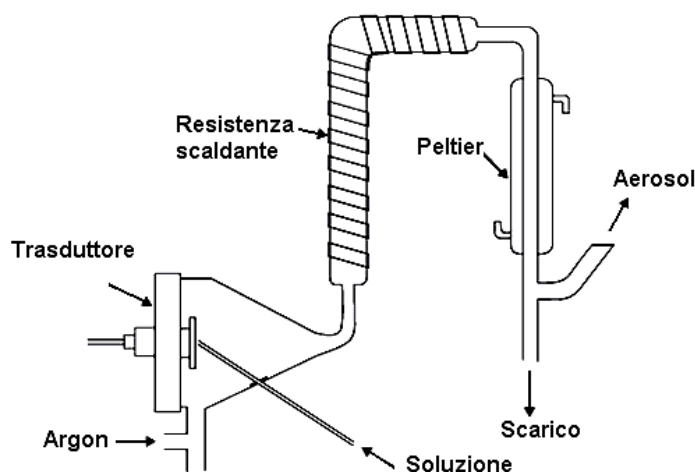


Figura 1.9 Schema di un nebulizzatore ad ultrasuoni.

1.5 Selezione delle gocce – Camere di nebulizzazione

La funzione principale svolta dalla camera di nebulizzazione consiste nell'effettuare una selezione dimensionale del nebulizzato, permettendo soltanto alla frazione più fine di arrivare al plasma.

La spray chamber consente, inoltre, di attenuare le eventuali fluttuazioni del flusso prodotte dalle pulsazioni della pompa peristaltica.

In ICP-AES, si usano solitamente spray chambers di tipo ciclonico, mentre in ICP-MS si impiegano spray chambers a doppio passo. Talvolta, alcune spray chambers vengono raffreddate esternamente (di solito tra i 2 e i 5°C), per stabilizzare termicamente il campione e minimizzare la quantità di solvente che arriva al plasma.

Ciò consente una riduzione della formazione di ossidi e una maggiore capacità di aspirazione di solventi organici volatili.

Nelle spray chambers a doppio passo, il nebulizzato più fine (inferiore a 10 μm di diametro) riesce ad attraversare lo spazio anulare tra due tubi coassiali, mentre le gocce più grandi vengono rimosse per gravità ed eliminate attraverso uno scarico (**Bates and Olesik, 1990**). Tali spray chamber sono considerate le più adatte per un uso di routine e si trovano in commercio in varie tipologie di forma, dimensioni e materiali. La **Figura 1.10** mostra una camera di nebulizzazione a passo doppio accoppiata ad un nebulizzatore a flusso incrociato.

Nelle spray chambers cicloniche, la selezione dimensionale dell'aerosol viene effettuata da un ciclone. Le micro-gocce vengono selezionate, a seconda delle loro dimensioni, da un vortice generato facendo fluire il nebulizzato tangenzialmente rispetto alle pareti della camera. Le gocce più piccole riescono ad essere trasportate dal gas fino alla torcia, quelle più grandi, che possiedono maggiore quantità di moto, collidono sulle pareti o cadono per gravità e vengono eliminate attraverso uno scarico. Con questo sistema di selezione, la distribuzione dimensionale del nebulizzato è leggermente diversa e meno riproducibile rispetto a quella ottenibile con una spray chamber a doppio passo (**Beres et al., 1994**). In compenso, l'effetto memoria è molto ridotto e le operazioni di pulizia e manutenzione sono più semplici. In **Figura 1.11** è riportata una spray chamber ciclonica accoppiata ad un nebulizzatore concentrico.

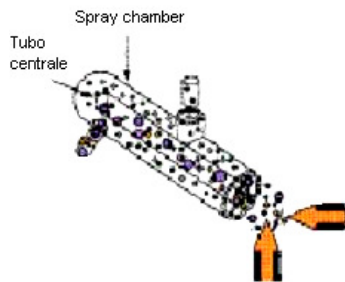


Figura 1.10 Rappresentazione del tragitto dell'aerosol in una spray chamber a doppio passo.

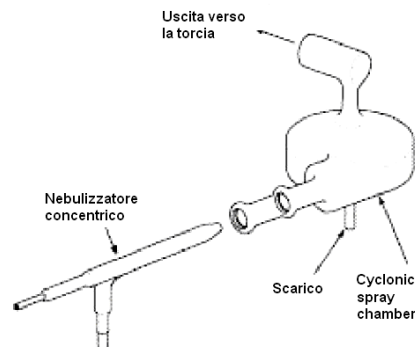


Figura 1.11 Spray chamber ciclonica accoppiata ad un nebulizzatore concentrico.

Commercialmente, sono disponibili sistemi specifici per nebulizzare determinate tipologie di campioni. Tra questi, possono essere citati, oltre ai nebulizzatori ad ultrasuoni già descritti, i sistemi ad iniezione diretta, che sfruttano i principi della vaporizzazione elettrotermica e dell'ablazione laser.

1.6 La sorgente a plasma accoppiato induttivamente (ICP)

Il plasma viene energeticamente alimentato attraverso un accoppiamento induttivo con una sorgente elettromagnetica di elevata potenza con frequenza nel campo delle radio-onde (Douglas and French, 1981; Greenfield et al., 1964). Una rappresentazione di una torcia ICP è mostrata in **Figura 1.12**.

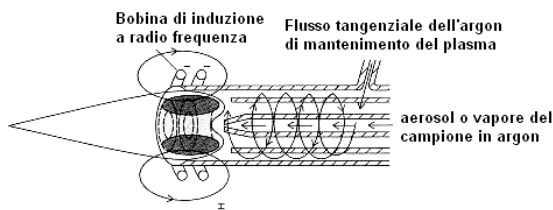


Figura 1.12 Rappresentazione torcia.

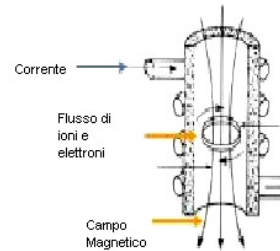


Figura 1.13 Rappresentazione del campo magnetico e del flusso di ioni e elettroni.

La torcia è costituita da tre tubi di quarzo concentrici, nei quali scorre argon con un flusso totale compreso tra 11 e 17 L/min. Il tubo più grande ha un diametro di circa 2.5 cm e la sua estremità superiore è circondata da una bobina di induzione, costituita da un tubo di rame internamente raffreddato ad acqua, alimentata da un generatore di radiofrequenze (27 MHz), in grado di fornire 2 KW di potenza (Tanner, 1995).

L'iniziale ionizzazione dell'argon viene prodotta con una scintilla scaturita da una bobina Tesla; le coppie di ioni argon e elettroni che si formano interagiscono con il campo elettro-magnetico oscillante prodotto dalla bobina di induzione (**Figura 1.13**). Questa interazione costringe gli ioni e gli elettroni che si trovano nello spazio all'interno della bobina a percorrere la zona anulare ombreggiata nella **Figura 1.12**, costituendo un flusso di corrente ad elevata intensità. La resistenza opposta al passaggio della corrente elettrica genera un riscaldamento ohmico. La temperatura del plasma così ottenuto è talmente elevata (fino a 10000°C) da imporre di isolare termicamente il tubo esterno di quarzo. Tale isolamento viene realizzato attraverso un flusso tangenziale di argon (5 a 15 L/min) attorno alle pareti del tubo, come indicato dalle frecce in **Figura 1.12**. Il flusso tangenziale consente sia di raffreddare le pareti interne del tubo centrale che di focalizzare radialmente il plasma. Durante gli anni ottanta, furono introdotte torce a bassa potenza e a basso flusso. Queste torce richiedono, in genere, un flusso totale di argon inferiore a 10 L/min e meno di 800 W di potenza della radiofrequenza.

1.7 La regione di interfaccia per i sistemi ICP-MS

La regione di interfaccia costituisce il maggior fattore di criticità di un sistema ICP-MS. Infatti, i principali sforzi tecnologici nello sviluppo dei sistemi ICP-MS sono stati focalizzati nell'ottimizzazione di questa delicata sezione strumentale interposta tra il plasma, che opera a pressione ambiente, e lo spettrometro di massa, che necessita di condizioni di alto vuoto (circa 10^{-7} mBa).

L'interfaccia, come si vede dalla **Figura 1.14**, è fondamentalmente costituita da due coni concentrici, con piccoli orifizi sui vertici rivolti verso il plasma, tra i quali viene creata una regione di vuoto.

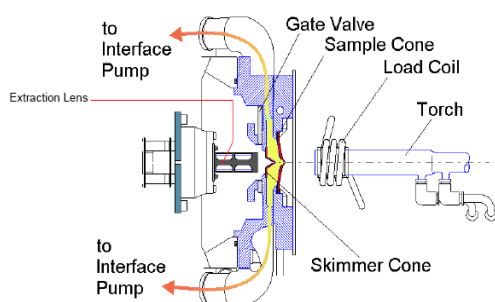


Figura 1.14 Rappresentazione della zona di interfaccia.

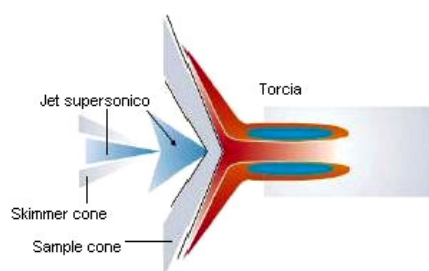


Figura 1.15 Rappresentazione del jet supersonico.

Sul vertice del cono più esterno (chiamato cono di campionamento - Sample Cone), che è lambito dall'estremità del plasma, si forma una fascia marginale più fredda (**Gray and Date, 1983**), dove possono avvenire reazioni chimiche come, ad esempio, la formazione di ossidi. L'orifizio del cono di campionamento deve essere sufficientemente largo (circa 1 mm), così da ridurre la probabilità di venire occluso da eventuali incrostazioni, ed è posizionato nella regione della fiamma in cui si ha la massima ionizzazione dell'analita, così da minimizzare reazioni che portano alla formazione di ioni molecolari o ricombinazioni ioni-elettroni con formazione di specie neutre (**Houk et al., 1981; Date and Gray, 1981**). Dietro al cono di campionamento (**Figura 1.14**), è posizionato coassialmente un cono più piccolo, chiamato cono di scrematura (Skimmer cone), con un orifizio di dimensioni ridotte (circa 0.4-0.8 mm). La regione compresa tra i due coni viene mantenuta ad una pressione assoluta di circa 2 mbar, per mezzo di una pompa a vuoto rotativa (vedi **Figura 1.14**). L'alloggiamento dei coni è costruito con materiali capaci di dissipare facilmente il calore apportato dalla torcia (rame o alluminio) ed è raffreddato a circolazione d'acqua.

Il flusso del campione si espande dopo l'attraversamento del cono di campionamento e dà origine ad un jet supersonico (**Figura 1.15**), la cui parte centrale fluisce

attraverso l'orifizio del secondo cono. Il cono di scrematura viene utilizzato per favorire la separazione del fascio di ioni provenienti dal plasma dagli atomi di gas e dalle molecole neutre che, se lasciate entrare nella regione ad alto vuoto, potrebbero deviare gli ioni dalla loro traiettoria ideale, perturbando il loro movimento verso il separatore di massa.

La formazione del jet supersonico comporta numerosi vantaggi. In primo luogo, favorisce il movimento lungo l'asse dello strumento del gas che attraversa l'orifizio, aumentando l'efficienza del sistema di focalizzazione. Inoltre, accelera gran parte degli atomi degli analiti, permettendo loro di attraversare l'interfaccia in tempi estremamente ridotti (meno di 3 ms). Le specie molecolari eventualmente formatesi nel plasma subiscono una minore accelerazione, in funzione delle loro maggiori dimensioni, e vengono selettivamente eliminate per aspirazione prima che riescano ad attraversare il secondo cono.

1.8 Accoppiamento Capacitivo

Nei sistemi ICP-MS si ha un accoppiamento elettrostatico (capacitivo) indesiderato tra la bobina e il plasma, che porta alla formazione di una differenza di potenziale di 100-200V. Tale accoppiamento genera una scarica elettrica, comunemente chiamata "pinch effect" o "scarica secondaria", che si manifesta tra il plasma e il cono di campionamento. Tale scarica indesiderata provoca una serie di interferenze, come un aumento del numero delle specie a carica doppia, un aumento della dispersione dei valori di energia cinetica degli ioni e una riduzione della vita del cono di campionamento.

Le scariche secondarie possono essere eliminate collegando la bobina di induzione a terra, così da ridurre la differenza di potenziale a pochi volts (**Figura 1.16**).

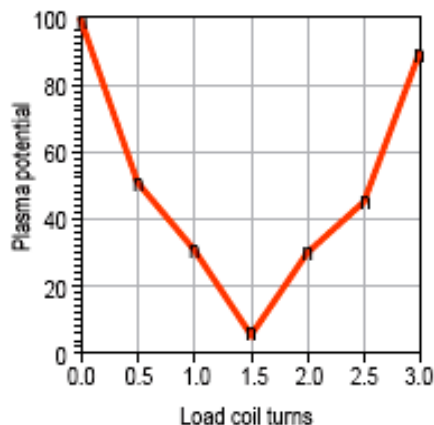


Figura 1.16 Andamento del potenziale al variare del punto di messa a terra lungo il coil (Thomas, 2001).

1.9 Sistema di lenti di trasferimento

Gli ioni che hanno attraversato i coni di interfaccia vengono focalizzati e guidati verso l'analizzatore di massa attraverso un sistema di lenti di trasferimento (**Figura 1.17**) (Kishi, 1997; Tanner et al., 1994; Brenner et al., 1998). Tale sistema è composto da:

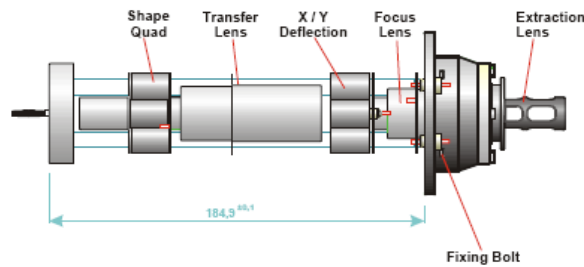


Figura 1.17 Sistema di lenti di trasferimento.

- lenti di estrazione
- lenti di focalizzazione
- X/Y deflection Quadrupole
- lenti di trasferimento
- shape quadrupole
- fenditura d'ingresso
- Rotation Quadrupole 1
- Focus Quadrupole 1

Il sistema estrae gli ioni dal flusso di particelle che entrano attraverso gli orifici dei coni, li accelera e li convoglia verso la fenditura d'ingresso dell'analizzatore di massa. In particolare, subito dietro al cono di scrematura, è posto un elettrodo carico negativamente, detta lente di estrazione, alla quale è applicato un potenziale negativo che arriva fino ad un valore massimo di $-2000V$. Questo elettrodo attira ed accelera gli ioni positivi verso il sistema di trasferimento e fornisce loro l'energia cinetica necessaria per farli giungere fino al detector. Il fascio di ioni, grazie alla presenza delle lenti di focalizzazione, viene costantemente convogliato verso il centro, così da favorire al massimo la sensibilità, facendo giungere alla fenditura d'ingresso dell'analizzatore di massa il maggior numero possibile di ioni.

1.10 Analizzatori di massa

Esistono numerosi metodi per separare ioni con rapporti massa/carica differenti. In linea teorica, un analizzatore di massa dovrebbe essere in grado di distinguere anche

differenze minime di massa e di consentire il passaggio a un numero di ioni sufficiente a fornire correnti ioniche facilmente misurabili. Come nel caso dei monocromatori ottici, questi due requisiti non sono del tutto compatibili, e nella progettazione dei sistemi di selezione si deve raggiungere un compromesso tra i requisiti di massima selettività e sensibilità.

1.10.1 Filtri di massa a quadrupolo

Gli spettrometri di massa a quadrupolo sono generalmente più compatti, meno costosi e più robusti degli strumenti a settore magnetico; presentano, inoltre, il vantaggio di tempi di scansione brevi (inferiore a 100 ms), che li rende particolarmente adatti alla scansione di massa in tempo reale di picchi cromatografici. Grazie all'elevato rapporto benefici/costo, gli strumenti a quadrupolo sono gli analizzatori di massa attualmente più utilizzati. Mentre un selettore di massa a settore magnetico disperde simultaneamente tutti gli ioni in funzione del loro rapporto m/z , agendo in modo analogo ad un reticolo di diffrazione in spettrofotometria UV-Vis, un quadrupolo funziona come un filtro a banda stretta variabile, permettendo la trasmissione dei soli ioni con valori di m/z compresi entro uno stretto intervallo. L'intervallo di massa trasmesso viene variato con continuità, regolando i campi elettromagnetici inviati al quadrupolo, così da ottenere una scansione dell'intero spettro. Dal momento che i quadrupoli funzionano per rimozione selettiva degli ioni, essi sono spesso chiamati filtri di massa, piuttosto che analizzatori di massa.

La **Figura 1.18** riporta uno schema semplificato di uno spettrometro di massa a quadrupolo.

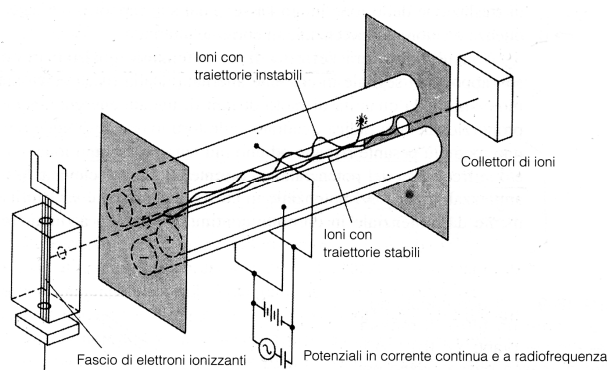


Figura 1.18 Schema di un quadrupolo.

Il cuore dello strumento è costituito da un gruppo di quattro barre cilindriche che costituiscono gli elettrodi del filtro di massa. Gli ioni provenienti dalla sorgente vengono accelerati da un potenziale di 5-15 V ed immessi nello spazio tra le barre.

Le barre opposte sono collegate elettricamente tra di loro; una coppia viene collegata al polo positivo di un generatore variabile in corrente continua e l'altra coppia al polo negativo; inoltre, ad ogni coppia di barre è applicato un potenziale variabile in corrente alternata a radiofrequenza, con uno sfasamento di 180° . Le barre cilindriche hanno generalmente un diametro di circa 6 mm e una lunghezza non superiore a 15 cm; sono montate rigidamente in supporti ceramici lavorati con estrema precisione, che garantiscono un'elevata stabilità meccanica anche in seguito a variazioni di temperatura. Sono disponibili sul mercato anche filtri di massa ottenuti da un blocco unico di quarzo, in cui gli elettrodi sono depositati sul quarzo stesso. Questa tecnologia di fabbricazione dovrebbe ovviare a molti dei problemi di stabilità direzionale e di allineamento generalmente associati alla più tradizionale disposizione a quattro barre separate.

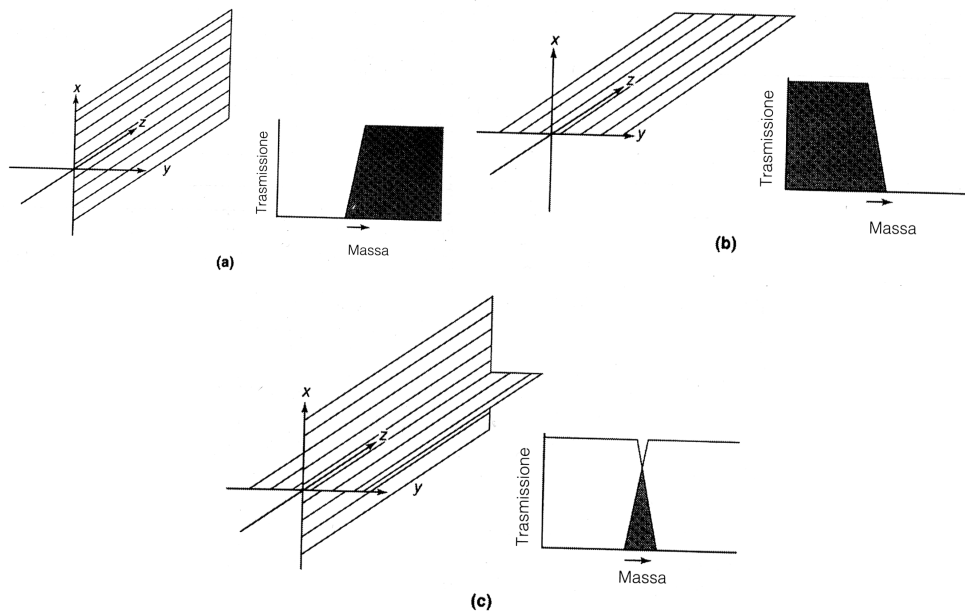


Figura 1.19 Rappresentazione del funzionamento di un filtro di massa.

Affinché uno ione attraversi il quadrupolo fino al rivelatore, è necessario che abbia una traiettoria stabile lungo entrambi i piani xz e yz , ovvero deve essere sufficientemente pesante da non essere eliminato dal filtro passa alto nel piano xz e sufficientemente leggero da non essere rimosso dal filtro passa-basso nel piano yz . L'effetto totale del quadrupolo, come mostrato in **Figura 1.19-c**, è quello di trasmettere solo gli ioni con un limitato intervallo di valori m/z ; il centro della banda trasmessa (**Figura 1.20**) può essere variato regolando i potenziali in corrente continua ed alternata.

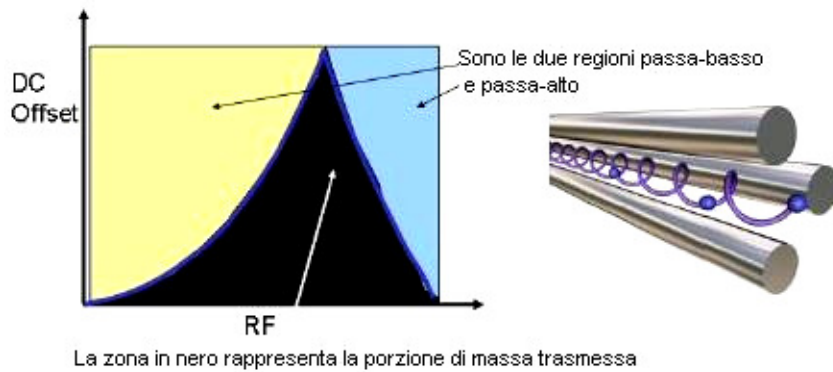


Figura 1.20 Porzione di massa trasmessa.

Le equazioni differenziali necessarie per descrivere il comportamento di ioni con masse differenti all'interno di un quadrupolo sono complesse e difficili da trattare analiticamente. Verranno, quindi, qui riportate solo alcune considerazioni fondamentali. Le oscillazioni delle particelle cariche in un quadrupolo rientrano in due categorie: (1) oscillazioni di ampiezza finita e (2) oscillazioni la cui ampiezza cresce esponenzialmente, e tende all'infinito. Le variabili contenute in queste equazioni sono il rapporto massa-carica, il potenziale in corrente continua, la frequenza e il valore del potenziale in corrente alternata, e la distanza tra le barre. La risoluzione di un quadrupolo dipende dal rapporto tra il potenziale in corrente alternata e quello in corrente continua, ed è massima per un valore leggermente inferiore a 6; per questo motivo, negli spettrometri a quadrupolo il rapporto dei potenziali viene mantenuto costante proprio intorno a questo valore. Al fine di effettuare la scansione di uno spettro di massa con uno strumento a quadrupolo, il potenziale in corrente alternata V e quello in corrente continua U vengono aumentati simultaneamente da zero a un valore massimo, mentre il loro rapporto continua a rimanere leggermente inferiore a 6. Le variazioni di potenziale durante una scansione tipica sono mostrate in **Figura 1.21**.

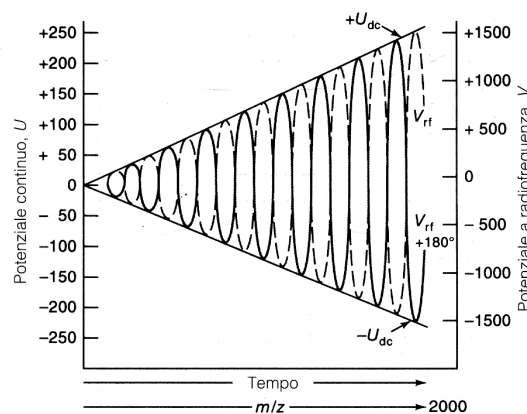


Figura 1.21 Correlazioni tra i potenziali di un analizzatore a quadrupolo durante una scansione di massa.

Le due linee rette divergenti rappresentano la variazione di due potenziali in corrente continua in funzione del tempo (la durata di ogni spazzata è di pochi millisecondi). Mentre i potenziali in corrente continua variano da zero a circa ± 250 V, quelli in corrente alternata aumentano linearmente da zero a circa 1500 V; si tenga presente che i potenziali in corrente alternata sono sfasati di 180 gradi. Numerosi produttori attualmente forniscono spettrometri di massa a quadrupolo con intervalli di analisi che si estendono fino a 3000-4000 unità di m/z e in grado di risolvere ioni che differiscono di poche unità di massa. In questi strumenti, l'introduzione del campione nella regione di dispersione avviene generalmente attraverso un'apertura circolare piuttosto che una fenditura (**Figura 1.18**); l'apertura consente infatti un flusso di campione maggiore di quello tollerato negli strumenti a settore magnetico, la cui risoluzione è inversamente proporzionale all'ampiezza della fenditura (**Skoog and Leary, 2000**).

1.10.2 Analizzatore a settore magnetico

Gli analizzatori a settore magnetico impiegano un magnete permanente o un elettromagnete per deviare il fascio di ioni proveniente dalla sorgente lungo una traiettoria circolare di 180° , 90° o 60° .

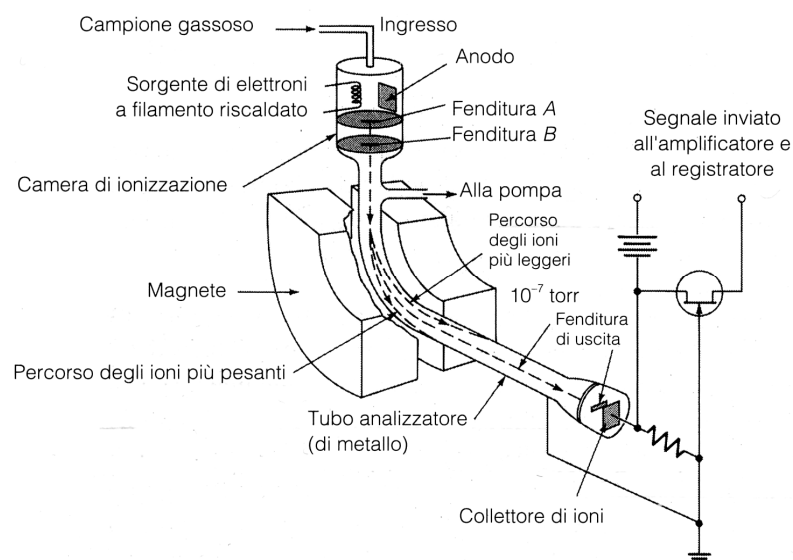


Figura 1.22 Schema di uno spettrometro a settore magnetico.

La **Figura 1.22** mostra uno strumento a settore di 90° nel quale gli ioni, generati per impatto con elettroni, vengono accelerati attraverso la fenditura B nel tubo analizzatore, nel quale la pressione è mantenuta a circa 10^{-7} torr. Gli ioni di masse

differenti possono essere selezionati alla fenditura di uscita variando l'intensità del campo magnetico o il potenziale di accelerazione tra le fenditure A e B. Gli ioni emergenti dalla fenditura di uscita incidono su un elettrodo collettore, producendo una corrente ionica che viene amplificata e registrata.

L'energia traslazionale, o cinetica, EC di uno ione di massa m e carica z alla fenditura di uscita B è data da:

$$EC = zeV = \frac{1}{2} mv^2$$

Dove V è il potenziale applicato tra A e B, v è la velocità dello ione dopo l'accelerazione, ed e è la carica dello ione ($e = 1,60 \times 10^{-19}$ C). Si assume che tutti gli ioni aventi la stessa carica z acquisiscano la stessa energia cinetica in seguito all'accelerazione, indipendentemente dalla loro massa. Questa approssimazione è vera solo in parte poiché, prima dell'accelerazione, gli ioni possiedono una distribuzione statistica delle velocità (in modulo e direzione), che causerà un'analogia dispersione delle energie cinetiche degli ioni accelerati. Dal momento che tutti gli ioni emergenti dalla fenditura hanno approssimativamente la stessa energia cinetica, gli ioni più pesanti dovranno percorrere il settore magnetico a velocità inferiore.

La traiettoria descritta all'interno del settore dagli ioni di una data carica e massa è il risultato del bilancio tra le due forze agenti su di essi: la forza magnetica F_M , data dalla relazione

$$F_M = Bzev$$

dove la B è l'intensità di campo magnetico e la forza centripeta F_c data da

$$F_c = mv^2/r$$

dove r è il raggio di curvatura del settore magnetico.

Affinché uno ione possa percorrere il cammino circolare fino al collettore, è necessario che F_M e F_c siano uguali.

Uguagliando le due equazioni precedenti si ottiene:

$$Bzev = mv^2/r$$

dalla quale si ricava

$$v = Bze r/m$$

Sostituendo l'espressione appena ricavata di v , nella seguente equazione dell'energia cinetica:

$$zeV = mv^2/2$$

e riarrangiando i termini si ottiene alla fine la seguente espressione:

$$m/z = B^2 r^2 e / 2V$$

Quest'ultima equazione indica che si possono ottenere spettri di massa variando una delle tre grandezze ($B, V, o r$) e mantenendo costanti le altre due.

La maggior parte dei moderni spettrometri di massa a settore magnetico ha un elettromagnete nel quale la selezione degli ioni viene realizzata mantenendo costanti V e r e facendo variare B agendo sulla corrente di alimentazione del magnete.

Gli strumenti a settore magnetico appena descritti sono denominati spettrometri a focalizzazione semplice. Si utilizza questa terminologia poiché il campo magnetico agisce sul fascio di ioni che emergono dalla sorgente con lo stesso rapporto m/z , ma con una distribuzione direzionale leggermente divergente, in modo tale da produrre una distribuzione direzionale convergente all'uscita del campo. Il fatto che un campo magnetico sia in grado di focalizzare ioni con differenti orientamenti direzionali indica che il principale fattore limitante della risoluzione negli strumenti a settore magnetico ($R \leq 2000$) è la distribuzione delle energie cinetiche traslazionali degli ioni emergenti dalla sorgente. Questa distribuzione di energia traslazionale è la conseguenza della distribuzione di Boltzmann delle energie delle molecole dalle quali derivano gli ioni e della disomogeneità del campo nella sorgente. La dispersione delle energie cinetiche produce un allargamento del fascio che raggiunge il rivelatore e quindi una diminuzione di risoluzione. Allo scopo di misurare masse atomiche e molecolari con precisioni di poche parti per milione è necessario progettare strumenti che correggano sia la distribuzione direzionale che quella energetica degli ioni all'uscita della sorgente. Sono detti a doppia focalizzazione gli spettrometri di massa nei quali vengono minimizzate simultaneamente le aberrazioni direzionali ed energetiche di una popolazione di ioni. La doppia focalizzazione viene generalmente realizzata scegliendo accuratamente le combinazioni dei campi elettrostatici e magnetici.

Come schematizzato in **Figura 1.23**, in uno strumento a doppia focalizzazione (come quello utilizzato nell'ambito di questo lavoro di Tesi), il fascio ionico viene fatto passare attraverso un analizzatore a settore magnetico e, successivamente, attraverso un analizzatore elettrostatico (ESA), costituito da due lamine metalliche curve e lisce alle quali viene applicato un potenziale in corrente continua.

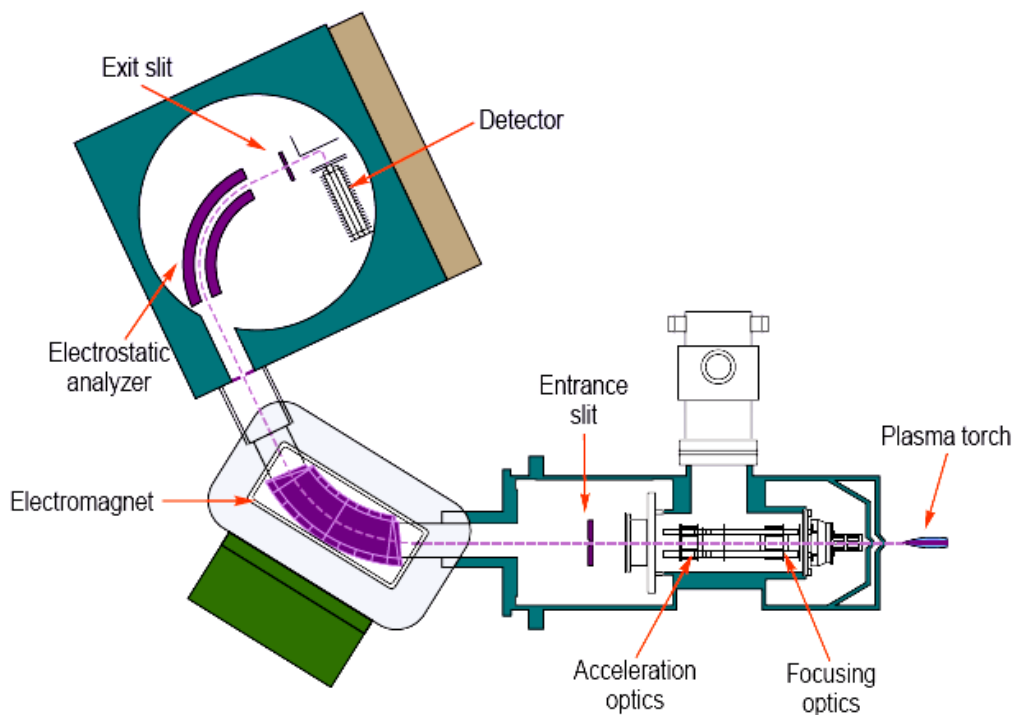


Figura 1.23 Spettrometro di massa a doppia focalizzazione con geometria di Nier-Johnson invertita.

Questo potenziale ha la funzione di circoscrivere l'energia cinetica degli ioni che provengono dal settore magnetico entro un intervallo ben determinato: gli ioni con energie cinetiche maggiori o minori della media colpiscono rispettivamente la lamina superiore o inferiore della fenditura dell'ESA, venendo così scaricati a massa prima di giungere al rivelatore.

Osservando la **Figura 1.24**, nel settore magnetico la focalizzazione direzionale avviene sul piano focale nella figura indicato con **d**, mentre quella delle energie cinetiche ha luogo sul piano **e**. Ad ogni valore del potenziale di accelerazione e dell'intensità del campo magnetico, solo gli ioni con un ben preciso valore m/z risulteranno doppiamente focalizzati all'intersezione dei piani **d** ed **e**; questo è il punto di doppia focalizzazione, in cui viene collocata la fenditura del rivelatore.

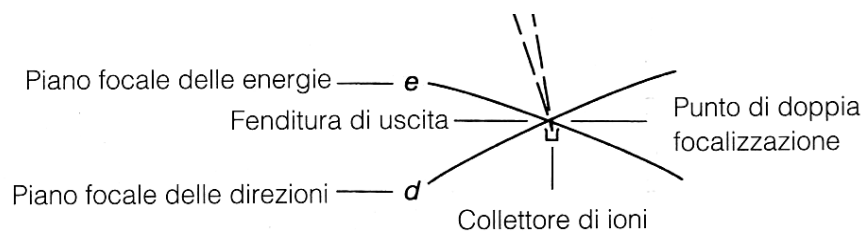


Figura 1.24 Focalizzazione del fascio di ioni (Skoog and Leary, 2000).

I più recenti ICP-SFMS possono effettuare scansioni di massa molto veloci, quasi paragonabili a quelle di un quadrupolo (circa 100 ms). La **Figura 1.25** mostra il tempo necessario (circa 125 ms) per effettuare un intero ciclo di scansione di massa.

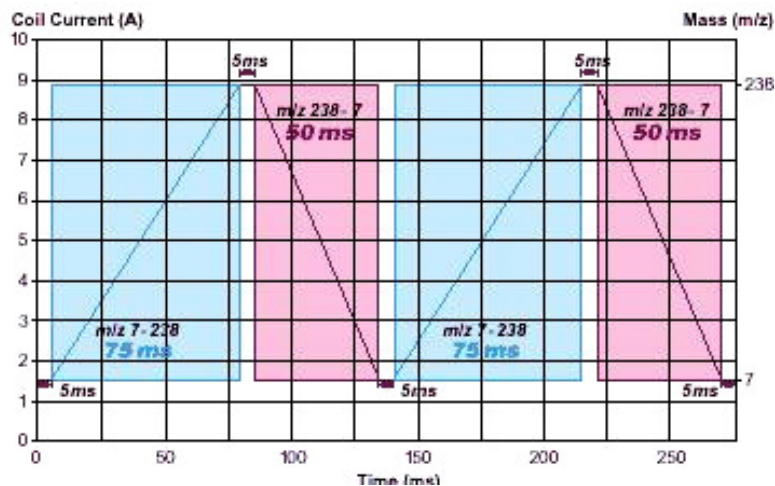


Figura 1.25 Ciclo di scansione di un Thermo Finnigan ELEMENT-2 .

1.10.3 Confronto capacità risolutiva

La capacità di uno spettrometro di massa di differenziare le masse è generalmente espressa in termini di risoluzione R , definita come:

$$R = m / \Delta m$$

dove Δm (**Figura 1.26**) è la differenza di massa tra due picchi adiacenti risolti e m è la massa nominale del primo picco (oppure il valore medio delle masse dei due picchi).

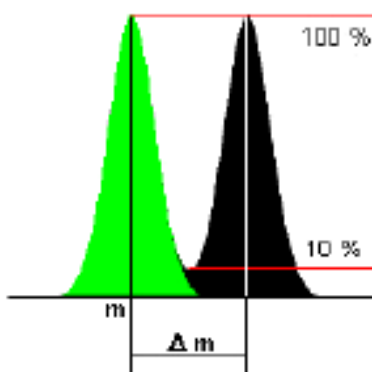


Figura 1.26 Rappresentazione di due picchi adiacenti ben risolti.

Due picchi sono considerati separati se l'altezza della valle tra di essi è inferiore ad una certa percentuale della loro altezza (di solito il 10 %).

I filtri di massa a quadrupolo hanno un potere risolutivo medio attorno a 300, ma la risoluzione dipende dal campo delle masse analizzate. Per masse intorno a 200 uma, la risoluzione è di circa 300 (permette la separazione di due masse che differiscono di 0.67 uma), ma scende velocemente a valori dell'ordine di 100 per masse di 100 uma. L'andamento della risoluzione in funzione del valore di massa è mostrato in **Figura 1.27**, dove vengono riportate anche le migliori capacità risolutive di uno spettrometro a doppia focalizzazione.

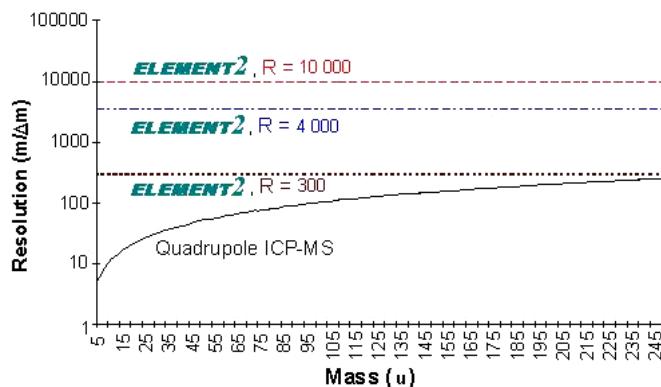


Figura 1.27 Andamento della risoluzione.

Nello strumento utilizzato per il lavoro di questa Tesi (Thermo Finnigan Element-2), variando i parametri strumentali, tra cui l'ampiezza delle finestre di ingresso e uscita degli ioni dal settore magnetico, si può lavorare con tre risoluzioni costanti in tutto il range di massa:

- Low Resolution (R=300);
- Medium Resolution (R=4000);
- High Resolution (R=10000);

Grazie all'alta risoluzione ottenibile dal sistema a doppia focalizzazione, si riescono a separare ^{56}Fe , ^{39}K , ^{75}As e ^{51}V da ioni interferenti come $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, ^{38}ArH , $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}$ e $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$. Per ottenere tali separazioni sono rispettivamente richieste risoluzioni di 2504, 5570, 7725 e 2572. Un esempio del potere risolutivo di uno strumento ICP-SFMS è riportato in **Figura 1.28**, che mostra la separazione del picco di ^{80}Se (79.91652 u.m.a.) da quello, molto intenso, di Ar_2 ($\text{Ar}^{40}\text{Ar}^{40} = 79.92476$ u.m.a.).

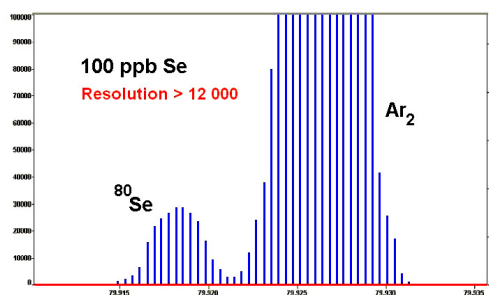


Figura 1.28 Spettro di massa del Selenio.

1.11 Rivelatore

Tra i rivelatori per spettrometria di massa commercialmente disponibili, il moltiplicatore di elettroni è il tipo impiegato per la maggior parte della strumentazione.

In **Figura 1.29** è rappresentato lo schema di un moltiplicatore a dinodi separati, utilizzato per la rivelazione di ioni positivi. Questo rivelatore è molto simile ad un tubo fotomoltiplicatore per la rivelazione di radiazione visibile e ultravioletta, nel quale i dinodi vengono mantenuti a potenziali progressivamente crescenti. Il catodo e i numerosi dinodi hanno superfici di Cu/Be dalle quali vengono emessi elettroni a cascata in seguito a collisioni con ioni o elettroni ad alta energia; sono disponibili moltiplicatori di elettroni aventi fino a 20 dinodi, che riescono a fornire un guadagno di corrente dell'ordine di 10^7 .

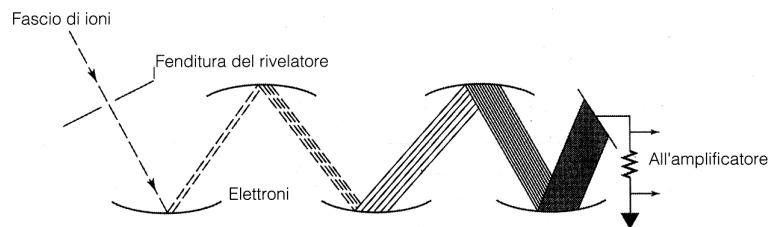


Figura 1.29 Moltiplicatore di elettroni a dinodi separati. I dinodi sono mantenuti a potenziali progressivamente crescenti per mezzo di un partitore di tensione multistadio.

I moltiplicatori di elettroni sono in genere robusti e affidabili, con un elevato guadagno di corrente e tempi di risposta dell'ordine dei nanosecondi. Questi rivelatori possono essere collocati direttamente dietro la fenditura di uscita di uno spettrometro di massa a settore magnetico, poiché gli ioni che raggiungono il rivelatore generalmente possiedono energia cinetica sufficiente per causare l'emissione di elettroni dal primo stadio del dispositivo.

Sull' ICP-SFMS è installato un SEM (Discrete Dynode Secondary Electron Multiplier), cioè un rivelatore a dinodi che permette di estendere il range dinamico della relazione segnale vs. concentrazione per ben 8-9 ordini di grandezza, consentendo con una sola scansione di rilevare sia le alte che le basse concentrazioni. Questo è realizzabile attraverso il processo di amplificazione progressiva del segnale. Il segnale proveniente dal dinodo collocato a metà della serie di dinodi viene confrontato con un valore "soglia"; se il segnale è più basso di tale valore, viene ulteriormente amplificato (modalità digitale); se esso è, invece, già sufficientemente intenso, viene deviato nei circuiti analogici. Lavorando in modalità digitale (counting), si ha una linearità del segnale che si estende da zero fino a circa 10^6 cps (counts/s), mentre in modalità analogica (analog) si ottiene una risposta lineare per l'intervallo che va da 10^4 a 10^9 counts/s. Grazie ad una calibrazione incrociata delle

due modalità di rivelazione del segnale, si riesce ad ottenere una risposta lineare che si estende per ben 8-9 ordini di grandezza.

1.12 Una revisione delle interferenze

In ICP-MS le interferenze sono classificabili in tre gruppi principali: isobariche, di matrice e fisiche.

L'effetto negativo dovuto alla presenza di interferenze nella determinazione di elementi in tracce in ICP-MS può essere minimizzato mediante l'uso di opportuni software combinati a metodi analitici ben ottimizzati.

1.12.1 Interferenze isobariche

Le interferenze isobariche sono generalmente le più difficili da eliminare. Le più comuni sono dovute alla formazione di specie poliatomiche o molecolari, prodotte dalla combinazione di due o più ioni atomici. La loro formazione dipende dal gas utilizzato per la nebulizzazione e per l'alimentazione del plasma, dai componenti della matrice del campione, dalla composizione della soluzione in cui gli analiti sono disciolti, dalla presenza di aria nel plasma. Nel plasma ad argon, le maggiori interferenze isobariche sono dovute alla formazione di ioni monoatomici e bi-atomici di argon e di specie molecolari ionizzate che l'Ar forma con altri elementi nel plasma. Ad esempio, l' ^{40}Ar , l'isotopo più abbondante di argon, interferisce pesantemente con il ^{40}Ca , l'isotopo più abbondante del calcio. Quando si analizzano soluzioni acquose, l'argon tende a combinarsi con l'ossigeno generando la specie $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, che costituisce il principale interferente dell'isotopo ^{56}Fe . L'argon può formare interferenti poliatomici combinandosi anche con gli elementi contenuti negli acidi eventualmente utilizzati per la dissoluzione e l'acidificazione del campione. Per esempio, in soluzioni di acido cloridrico, l' ^{40}Ar può combinarsi con il ^{35}Cl generando una specie interferente con l'isotopo ^{75}As . In presenza di solventi organici, l' ^{40}Ar può combinarsi con il ^{12}C generando $^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, che interferisce con l'isotopo più abbondante del Cr.

Si possono avere interferenze spettrali anche da parte di elementi presenti nella matrice del campione, senza che debbano necessariamente combinarsi con un isotopo dell'argon. Ad esempio, si possono avere interferenze spettrali in seguito alla combinazione dei vari elementi con ^1H , ^{16}O , o ^{16}OH (derivanti dai processi di atomizzazione dell'aria o del sovente acquoso), con formazione di idruri (^1H), ossidi (^{16}O) e idrossidi (^{16}OH) con peso molecolare rispettivamente di 1, 16 e 17 unità di massa atomica superiore al peso dell'elemento stesso. Questi interferenti molecolari

vengono generalmente prodotti nella zona più fredda del plasma, situata subito prima della regione di interfaccia. Le interferenze per formazione di ossidi si formano più facilmente con elementi appartenenti al gruppo delle terre rare o con elementi con alte temperature di volatilizzazione. Insieme alle interferenze dovute alla presenza di ioni molecolari, si possono avere interferenze per formazione di specie ioniche a carica doppia. Tali specie vanno ad interferire con le specie monovalenti che hanno una massa nominale pari alla metà della loro massa (simili rapporti massa/carica). Come avviene per gli ioni mono-positivi, anche la formazione delle specie con carica doppia dipende dalle condizioni di ionizzazione nel plasma e può, di solito, essere minimizzata ottimizzando il flusso del gas e la potenza del campo di radiofrequenze utilizzate.

Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%	Isotope	%	%	%								
1	H	99.985		61			Ni	1.140	121	Sn	4.63	Te	2.803	Sb	57.36	181	Ta	99.988					
2	H	0.015		62			Ni	3.634	122							182	W	26.3					
3			He	0.000137	63	Cu	69.17		123			Te	0.908	Sb	42.84	183	W	14.3					
4			He	99.999863	64			Zn	48.6	124	Sn	5.79	Te	4.816	Xe	0.10	184	Os	0.02				
5					65	Cu	30.83			125			Te	7.139			185		Re	37.40			
6					66			Zn	27.9	126			Te	18.95	Xe	0.09	186	Os	1.58				
7			Li	7.5	67			Zn	4.1	127	I	100					187	Os	1.6				
8			Li	92.5	68			Zn	18.8	128			Te	31.69	Xe	1.91	188	Os	13.3				
9	Be	100			69					129				Xe	26.4		189	Os	16.1				
10			B	19.9	70	Ge	21.23	Zn	0.6	130	Ba	0.106	Te	33.80	Xe	4.1	190	Os	26.4				
11			B	80.1	71				Ga	39.892				Xe	21.2		191	Xe	21.2				
12					72	Ge	27.68				Ba	0.101		Xe	26.9		192	Ba	0.101				
13					73	Ge	7.73						Ce	100			193	Ce	100				
14	N	99.643			74	Ge	35.94	Se	0.89	134	Ba	2.417		Xe	10.4		194	Ba	2.417				
15	N	0.366			75				As	100	Ba	6.592					195	Ba	6.592				
16			O	99.762	76	Ge	7.44	Se	9.36	136	Ba	7.854	Ce	0.19	Xe	8.9	196	Ba	7.854				
17			O	0.038	77			Se	7.83	137	Ba	11.23					197	Ba	11.23				
18			O	0.200	78	Kr	0.85	Se	23.78	138	Ba	71.70	Ce	0.25	La	0.0902	198	Ba	71.70				
19					79					139				La	99.9098		199						
20	Ne	90.48			80	Kr	2.25	Se	49.61	140			Ce	88.48			200						
21	Ne	0.27			81				Br	49.31	141			Pr	100		201						
22	Ne	9.25			82	Kr	11.6	Se	8.73	142			Nd	27.13	Ce	11.08	202						
23			Na	100	83	Kr	11.5			143			Nd	12.18			203						
24					84	Kr	57.0	Sr	0.56	144			Nd	23.80	Sm	3.1	204						
25					85					145			Nd	8.30			205						
26					86	Kr	17.3	Sr	9.86	146			Nd	17.19			206						
27	Al	100			87				Rb	27.835	147			Sm	15.0		207						
28			Si	92.23	88				Sr	82.58	148			Nd	5.76	Sm	11.3	208					
29			Si	4.67	89					Y	100				Sm	13.8	209						
30			Si	3.10	90	Zr	51.45			150			Nd	5.64	Sm	7.4	210						
31					91	Zr	11.22			151			Gd	0.20	Sm	28.7	211						
32	S	95.02			92	Zr	17.15	Mo	14.84	152					Eu	47.8	212						
33	S	0.75			93				Nb	100	153				Eu	52.2	213						
34	S	4.21			94	Zr	17.38	Mo	9.25	154			Gd	2.18	Sm	22.7	214						
35			Cl	75.77	95			Mo	15.92	155			Gd	14.80			215						
36	S	0.02		Ar	0.337	96	Zr	2.80	Mo	16.68	Ru	5.52	156	Gd	20.47	Dy	0.06	216					
37			Cl	24.23	97			Mo	9.55	157			Gd	15.65			217						
38				Ar	0.063	98		Mo	24.13	Ru	1.88	158	Gd	24.84	Dy	0.10	218						
39	K	93.2581			99					Ru	12.7	159				Tb	100	219					
40	K	0.0117	Ca	96.941	Ar	99.600	100		Mo	9.63	Ru	12.6	160	Gd	21.86	Dy	2.34	220					
41	K	6.7302			101				Ru	17.0	161			Dy	18.9		221						
42			Ca	0.647	102	Pd	1.02		Rh	100	162			Er	0.14	Dy	25.5	222					
43			Ca	0.135	103						163				Dy	24.9	223						
44			Ca	2.086	104	Pd	11.14			Ru	18.7	164		Er	1.61	Dy	28.2	224					
45					105	Pd	22.33				165						Ho	100	225				
46	Ti	8.0	Ca	0.004	106	Pd	27.33	Cd	1.25		166			Er	33.6			226					
47	Ti	7.3			107				Ag	51.839	167			Er	22.95			227					
48	Ti	73.8	Ca	0.187	108	Pd	26.46	Cd	0.89		168			Er	26.8	Yb	0.13	228					
49	Ti	5.5			109					Ag	48.161	169					Tm	100	229				
50	Ti	5.4	V	0.250	Cr	4.345	110	Pd	11.72	Cd	12.49	170		Er	14.9	Yb	3.05	230					
51			V	99.750	111				Cd	12.80	171				Yb	14.3		231	Pa	100			
52					112	Sn	0.97	Cd	24.13		172				Yb	21.9		232	Th	100			
53					113				In	4.3	173				Yb	16.12		233					
54	Fe	5.8			114	Sn	0.65	Cd	28.73		174				Yb	31.8	Hf	0.162	234				
55					115	Sn	0.34			In	95.7	175						235					
56	Fe	91.72			116	Sn	14.53	Cd	7.49		176			Lu	97.41	Yb	12.7	Hf	5.206	236			
57	Fe	2.2			117	Sn	7.88				177							Hf	18.606	237			
58	Fe	0.28			118	Sn	24.23				178							Hf	27.297	238			
59			Co	100	119	Sn	8.59				179							Hf	13.629	239			
60					120	Sn	32.59	Te	0.096		180			Ta	0.012	W	0.13	Hf	35.100	240			

Tabella 1.1 Possibili interferenze isobariche dovute alla presenza di isotopi naturali (Thomas, 2002).

Infine, isotopi di differenti elementi possono avere massa atomica simile, costituendo così una interferenza isobarica reciproca. Ad esempio il vanadio è presente in due isotopi, ^{50}V e ^{51}V . L'isotopo con massa 50 è quello utilizzato per la determinazione di V in matrici cloridriche, poiché la formazione dello ione molecolare $^{16}\text{O}^{35}\text{Cl}$ interferisce sull'isotopo ^{51}V . Sfortunatamente, l'isotopo ^{50}V , oltre ad avere una minore abbondanza relativa (0.25%), è interferito dagli isotopi ^{50}Ti e ^{50}Cr , i quali hanno abbondanze relative del 5.4% e del 4.3%, rispettivamente. Tali interferenze isobariche rendono molto difficile la determinazione del V in soluzioni cloridriche e in presenza di Cr e Ti.

In **Tabella 1.1** vengono mostrate tutte le possibili interferenze isobariche dovute alla presenza di isotopi naturali.

1.12.2 Modi per compensare le interferenze spettrali

Esistono diversi modi per poter superare il problema delle interferenze isobariche. Un metodo radicale consiste nell'eliminare preventivamente dalla matrice gli elementi all'origine dell'interferenza stessa. Per far questo, si possono utilizzare precipitazioni selettive, o sfruttare la formazione di complessi specifici. Anche la combinazione con tecniche separative (come la cromatografia) può permettere di eliminare la maggior parte delle interferenze. Questo metodo è stato largamente utilizzato per la determinazione di metalli in acqua di mare, separando gli elementi di interesse dal sodio e dal magnesio, elementi presenti a concentrazioni di diversi ordini di grandezza superiori a quelli dei metalli in tracce.

Quando non sia possibile o conveniente (in termini di tempo o di complessità della procedura) eliminare o separare gli elementi interferenti, si può ricorrere a sistemi di correzione matematica o adottare opportuni set-up strumentali.

1.12.2.1 Correzione matematica

La correzione matematica delle interferenze isobariche, assimilabile alla tecnica definita "inter-element corrections" (IECs) utilizzata in ICP-AES, si basa sulla quantificazione della specie interferente ad un'altra massa, la quale sia libera da interferenze. Ad esempio, l'isotopo più abbondante del cadmio ^{114}Cd interferisce con uno degli isotopi dello Sn. Dato che lo stagno ha 10 isotopi naturali, è possibile quantificare l'interferenza di tale elemento, così da sottrarla al segnale analitico della somma $^{114}\text{Cd} + ^{114}\text{Sn}$, per una accurata determinazione del Cd:

$$\text{Counts totali a massa 114} = ^{114}\text{Cd} + ^{114}\text{Sn}$$

$$^{114}\text{Cd} = \text{counts totali a massa 114} - ^{114}\text{Sn}$$

$$^{114}\text{Cd} = \text{counts a massa 114} - (^{114}\text{Sn}/^{118}\text{Sn}) * (^{118}\text{Sn}) = (0,0268) * (^{118}\text{Sn})$$

In tal modo, è possibile quantificare e sottrarre il contributo dello ^{114}Sn alla determinazione di ^{114}Cd misurando l'isotopo dello stagno a massa 118, libero da interferenze isobariche, e conoscendo il rapporto delle abbondanze dei due isotopi dello Sn ($0.65/24.23 = 0.0268$).

Questo approccio può anche essere utilizzato anche per eliminare alcune interferenze poliatomiche. Ad esempio, nella determinazione di ^{51}V in acqua di mare diluita (contenente circa 1000 ppm di NaCl), vi è interferenza isobarica per formazione di $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$. La determinazione di $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$ a massa 53, dove tale specie è libera da interferenze, permette di quantificare il contributo dello ione molecolare $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$ a massa 51 (conoscendo l'abbondanza relativa delle specie isotopiche ^{37}Cl e ^{35}Cl) e, per sottrazione, determinare il contenuto di ^{51}V .

1.12.2.2 Tecnologia plasma caldo/freddo

Se l'intensità del segnale della specie interferente è molto elevata rispetto a quella dell'analita di interesse, una correzione matematica non fornisce risultati accurati. Un approccio alternativo di tipo strumentale consiste nel variare le condizioni operative del plasma per aumentare il rapporto segnale analita/segnale interferente. La tecnologia a plasma caldo/freddo è stata sviluppata negli anni ottanta e si basa sull'utilizzo di un plasma a bassa temperatura (plasma freddo), per minimizzare la formazione di specie poliatomiche formate dall'argon, comunemente chiamate arginati (**Sakata and Kawabata, 1994**).

Un normale plasma si ottiene lavorando con una potenza di circa 1000-1400 W e inviando nel nebulizzatore Ar con un flusso di circa 0.8-1 L/min. Come accennato in precedenza, l'argon tende a formare composti come ^{38}ArH , ^{40}Ar , e $^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}$, che interferiscono con elementi come K, Ca e Fe. Utilizzando un plasma freddo, che si ottiene con alimentazioni elettriche di potenza inferiore (500-800 W) e utilizzando flussi maggiori di Ar (1.5-1.8 L/min), si cambiano le condizioni di ionizzazione presenti nel plasma, ottenendo una netta riduzione della formazione di tali interferenti. Come risultato, si ha un miglioramento del valore del detection limit per i metalli interferiti. Purtroppo, le condizioni di plasma freddo sono applicabili ad un limitato gruppo di elementi in soluzioni acquose, dove le interferenze principali sono effettivamente riconducibili alla sola presenza di arginati.

In definitiva, questo modo di operare offre un modesto beneficio nella determinazione della maggior parte degli elementi, anche perché la minore

temperatura di ionizzazione, rispetto ad un plasma normale (hot plasma), comporta una significativa diminuzione del numero di ioni dell'analita che si formano (minore sensibilità).

1.12.2.3 Celle di collisione/reazione

In queste celle, introdotte solo recentemente, il campione atomizzato fluisce in un sistema di barre a quadrupolo, esapolo o octapolo, alle quali viene applicato un alto voltaggio modulato nel campo delle RF. Nella zona del multi-polo vengono iniettati opportuni gas reagenti (H_2 , Xe, N_2 , O_2 , NH_3 e CH_4) le cui molecole, eccitate dal campo elettromagnetico applicato alle barre, trasferiscono la loro energia di eccitazione alle specie molecolari del campione, dissociando in ioni atomici o atomi neutri gli ioni molecolari interferenti (**Tanner and Baranov, 1999**).

Nelle celle di collisione, il vapore atomico proveniente dal plasma viene fatto semplicemente collidere con un gas inerte (generalmente He), pompato ed eccitato in un multi-polo posto nella zona di interfaccia.

Sebbene alcuni di questi sistemi siano stati applicati con successo, nessuno di essi può risolvere completamente il problema delle interferenze isobariche. In particolare, l'effetto delle celle di reazione o di collisione è limitato ad uno specifico tipo di interferenze (formazione di ioni molecolari) e tali metodologie sono applicabili alla determinazione di alcuni elementi in particolari matrici.

1.12.2.4 Analizzatori di massa ad alta risoluzione

Sono il sistema più efficace (anche se più costoso) per ovviare ai problemi dovuti alle interferenze spettrali. Ad esempio, lavorando con un normale plasma caldo e con una risoluzione di 10000, 10 ppb di As^{75} contenute in una soluzione di acido cloridrico all'1% danno un segnale ben risolto da quello dell'interferente $Ar^{40}Cl^{35}$.

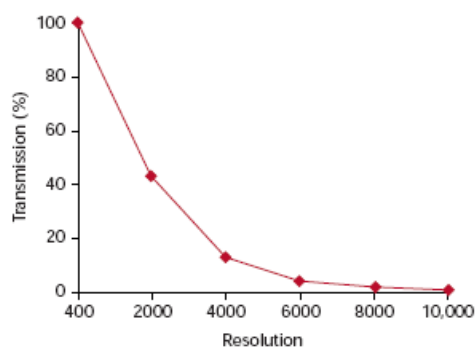


Figura 1.30 La trasmissione diminuisce all'aumentare del potere risolvibile utilizzato (**Thomas, 2002**).

Tuttavia, la sensibilità della misura diminuisce rapidamente all'aumentare del potere risolvente (**Figura 1.30**). Ad esempio, il segnale analitico ottenuto lavorando in alta ($R= 10000$) o in media risoluzione ($R= 4000$) è solo il 2% o il 10%, rispettivamente, di quello ottenibile in misure effettuate a bassa risoluzione ($R= 300$).

1.12.3 Interferenze di matrice

Un'altro tipo di interferenza che si può verificare durante una misura in ICP-MS è la soppressione del segnale causata dalla matrice. L'effetto matrice si fa sentire principalmente in due modi. Il primo è legato al trasporto del campione in torcia, ed è prevalentemente riconducibile alla viscosità e tensione superficiale della soluzione analizzata. La viscosità e la tensione superficiale vanno ad influenzare la formazione e selezione dell'aerosol generato dal nebulizzatore all'interno della spray chamber. Il secondo è legato all'efficienza della ionizzazione nel plasma. Ciò è evidenziabile studiando la risposta strumentale di uno strumento ICP-MS iniettando soluzioni con un diverso grado di TDS o di acidità. Nel plasma freddo, ad esempio, le condizioni di ionizzazione sono così critiche che un leggero aumento della concentrazione acida della soluzione è sufficiente per indurre un effetto di soppressione del segnale (**Figura 1.31**).

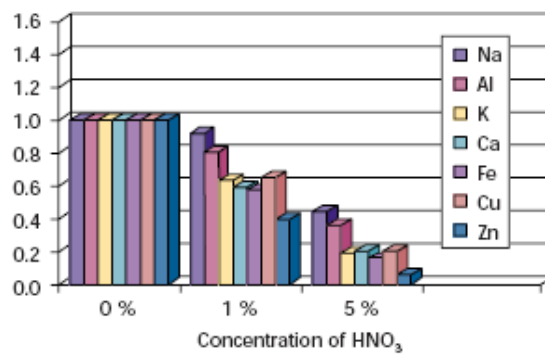


Figura 1.31 Soppressione del segnale causata da un aumento della concentrazione di HNO₃ utilizzando un plasma freddo (potenza RF: 800W, flusso gas nebulizzatore: 1.5L/min) (**Thomas, 2002**).

1.12.4 Interferenze spazio-carica

Sulla base delle prime esperienze condotte con strumentazione ICP-MS, si riteneva che l'entità della soppressione del segnale aumentasse con il diminuire della massa atomica dello ione analizzato. Studi più recenti hanno suggerito che la principale

causa di questo tipo di soppressione è riconducibile alla ridotta trasmissione degli ioni attraverso le lenti ioniche, a causa degli effetti spazio-carica indotti dalla matrice. In assenza di qualche tipo di compensazione, gli ioni degli isotopi a massa elevata tendono a respingere gli elementi più leggeri, deviandoli dalla corretta traiettoria. Ciò ha l'effetto di defocalizzare gli ioni leggeri dal fascio ionico, specialmente in presenza di elevate concentrazioni di elementi ad elevata massa, riducendo il loro numero in ingresso allo spettrometro di massa.

In **Figura 1.32** viene mostrato l'effetto spazio-carica provocato dalla presenza di una elevata quantità di uranio (l' ^{238}U è l'isotopo più abbondante) durante la determinazione di ^7Li , ^9Be , ^{24}Mg , ^{55}Mn , ^{85}Rb , ^{115}In , ^{133}Cs , ^{205}Tl e ^{208}Pb . In particolare, in presenza di 1000 ppm di ^{238}U , si può osservare come la soppressione del segnale degli ioni più leggeri quali (Li e Be) sia più elevata di quella degli ioni più pesanti (Tl e Pb).

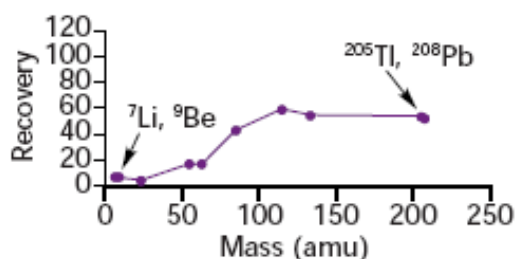


Figura 1.32 Effetto spazio-carica dato da una soluzione a 1000ppm di uranio (Thomas, 2002).

Sono stati utilizzati diversi metodi per compensare le interferenze spazio-carica. L'uso di standard interni è uno di questi ma, sfortunatamente, non elimina le principali cause del problema. L'approccio più comunemente utilizzato per ridurre al minimo gli effetti di interferenza spazio-carica consiste nell'applicare i potenziali più opportuni ad ogni singola lente di focalizzazione, in modo da ridurre al minimo la dispersione degli ioni leggeri e la soppressione del loro segnale. Un'accurata selezione del potenziale permette la trasmissione selettiva verso la fenditura di ingresso dell'analizzatore degli analiti di interesse, penalizzando l'ingresso degli altri ioni presenti nella matrice.

1.13 Spettrofotometria di emissione in plasma (ICP-AES)

Poiché nel plasma tutti gli atomi sono eccitati simultaneamente, la luce emessa è una combinazione di tutte le lunghezze d'onda associate alle transizioni elettroniche di diseccitazione dei singoli atomi e ioni presenti nel campione e nel gas del plasma. Nei moderni ICP-AES, questa emissione multi-riga viene raccolta e separata nelle

singole lunghezze d'onda mediante un sistema di selezione basato sull'accoppiamento di un reticolo di diffrazione con un prisma (**Figura 1.33**).

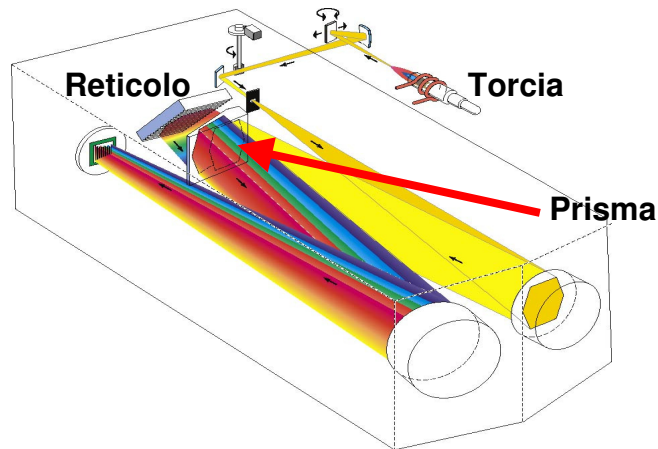


Figura 1.33 Rappresentazione dell'ottica utilizzata nel VARIAN 720-ES (notare la presenza di un Reticolo a Echelle).

Il risultato è una dispersione spaziale e le singole righe atomiche possono essere simultaneamente determinate da un detector planare a semi-conducibilità.

La raccolta del segnale ottico può essere effettuata radialmente a varie altezze del plasma, in modo da ottimizzare l'analisi per ciascun elemento. Nello strumento utilizzato in questo lavoro di Tesi (VARIAN 720-ES), è stata utilizzata una geometria di raccolta assiale del segnale, rispetto alla torcia. Questo sviluppo è nato dalla necessità di fornire uno strumento multielementare con sensibilità simili agli strumenti GF-AAS (spettrometri di assorbimento atomico con fornello di grafite). Osservando il plasma assialmente, il cammino ottico aumenta e si riesce ad ottenere un aumento dell'intensità di emissione degli analiti. Purtroppo, l'aumento di intensità del segnale degli analiti è accompagnato da un aumento delle interferenze di matrice e da una diminuzione della riproducibilità. Comunque, i benefici dovuti all'aumento della sensibilità superano gli effetti negativi e i limiti di rivelabilità associati a questo tipo di strumentazione sono 5-10 volte migliori di quelli ottenibili con i sistemi convenzionali a lettura radiale. Per ovviare ai problemi di autoassorbimento del plasma presenti nella zona più fredda, dove si hanno temperature di 6000-6500K (**Figura 1.2**), per selezionare la zona di misura del plasma (evitando interferenze ed abbassando il rumore di fondo) e per proteggere dal calore la parte spettrofotometrica dello strumento, è stata utilizzata un'interfaccia conica in nichel. In particolare l'alloggiamento del cono viene raffreddato con del liquido refrigerante proveniente da un chiller e internamente all'interfaccia conica viene flussato (in controflusso rispetto al gas della torcia) argon a 2.8 L/min per impedire l'ingresso di materia all'interno del comparto dove risiede l'ottica (Cooled Cone Interface con Anti-Arcing Resonance Coil – AARC; **Figura 1.34**).

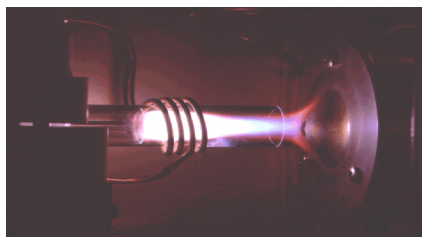


Figura 1.34 Interfaccia conica in nichel raffreddata e flussata internamente con argon (notare la presenza di una configurazione assiale).

In definitiva il cono metallico protegge la preottica dal calore proveniente dal plasma, minimizza le interferenze generate dalla coda fredda del plasma e assicura un'interfaccia priva di aria tra il plasma e la pre-ottica. Per ottimizzare la posizione del campionamento della radiazione, la torcia può muoversi nelle tre direzioni spaziali mediante controllo del software.

Gli spettrometri per l'analisi spettrale adottati negli strumenti ICP-AES possono essere sequenziali o simultanei, ma in questi ultimi anni è andata crescendo la percentuale di strumenti simultanei disponibili in commercio. Gli spettrometri sequenziali, o a scansione, determinano un elemento alla volta e funzionano mediante il movimento computerizzato di un singolo o doppio monocromatore per compiere una scansione dello spettro. I monocromatori sono in genere a reticolo olografico con un sistema di rotazione molto veloce, che permette l'acquisizione di un elemento al minuto. Alcuni modelli permettono una scansione in finestre molto ristrette (± 4 nm) nell'intorno del picco di un elemento, per evidenziare possibili interferenze. Il rivelatore è generalmente costituito da uno o due tubi fotomoltiplicatori. Gli strumenti simultanei incorporano reticoli "Echelle" bi-dimensionali (**Figura 1.33**) e utilizzano detector planari a semi-conducibilità.

Il campo spettrale di misura, normalmente da 190 a 770 nm, può essere esteso fino a 125 nm flussando all'intero del comparto ottico argon o azoto; in tal modo viene eliminato l'assorbimento dell'aria al di sotto dei 190 nm. Alla purezza del gas provvedono uno o più setacci molecolari. L'intero comparto dell'ottica è termostattizzato (solitamente a 30°C), così da minimizzare la necessità di ricalibrare la posizione delle lunghezze d'onda. Per quanto riguarda i detector, uno sviluppo relativamente recente è l'introduzione dei rivelatori a stato solido come i rivelatori CTD a trasferimento di carica (CCD: Charge Coupled Device; o CID: Charge Injection Device), utilizzabili come diode array. Questi rivelatori, accoppiati ai reticoli a due dimensioni tipo Echelle (reticolo + prisma), permettono di ottenere un'acquisizione simultanea di diverse centinaia di righe spettrali, con una velocità di integrazione dell'ordine dei milli-secondi (**Figura 1.35**). L'immagine emergente dal policromatore, detta *echellogramma*, è rappresentata in **Figura 1.36**.

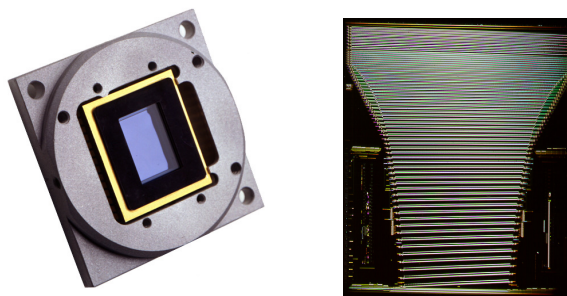


Figura 1.35 Due esempi di rivelatore a stato solido CCD

Questo è stato possibile grazie al miglioramento della tecnologia dei CTD, che inizialmente avevano un'efficienza quantica scarsa al di sotto di 300 nm. L'introduzione dei sistemi CID, in grado di mantenere e rileggere l'informazione di ciascun pixel, ha permesso di ampliare le possibilità di rielaborazione statistica multivariata del segnale, che ha richiesto un aumento considerevole della capacità di calcolo del microprocessore e la creazione di software molto avanzati. I dispositivi a stato solido possono contenere un numero elevato di singoli rivelatori in un'area molto ridotta. Ad esempio, un tipico rivelatore CCD è composto da 1129000 pixel disposti in un arrangiamento continuo per coprire in ogni ordine di diffrazione l'intero spettro (da 175 a 785 nm). L'efficienza quantica di questi detector è sempre compresa tra il 50% ed il 90% per lunghezze d'onda comprese tra i 200 nm e gli 800 nm; inoltre, un sistema di controllo della temperatura assicura la massima stabilità del segnale. I detector a stato solido vengono solitamente raffreddati a -30°C per mezzo di un sistema Peltier a triplo stadio, per diminuirne il rumore di fondo, e non necessitano di flusso con gas inerte. La particolare struttura di questa tipologia di rivelatori assicura una totale protezione da effetti di passaggio di carica (blooming) tra pixel di righe diverse. A tale scopo, una separazione fisica impedisce ogni trasferimento di carica tra righe adiacenti sul piano orizzontale. Su ogni singola riga, invece, è applicata tra pixel e pixel una protezione antiblooming elettronica, tale da garantire un livello di saturazione del singolo pixel pari 30 volte la sua capacità, prima che possa avvenire qualunque trasferimento di carica ai pixels adiacenti.

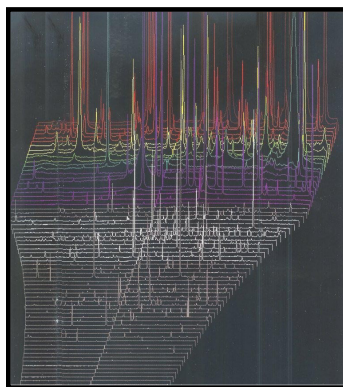


Figura 1.36: Echellogramma ottenuto da un'analisi con un VARIAN 720-ES

In definitiva, grazie a tutte le caratteristiche precedentemente descritte, il sistema ICP-AES utilizzato per questo lavoro di Tesi rende possibile effettuare analisi multielementari simultanee (oltre 100 righe spettrali in pochi secondi), rapide (1-2 minuti, compreso le fasi di lavaggio e aspirazione del campione) e con ottime prestazioni in termini di sensibilità e risoluzione spettrale.

1.13.1 Le interferenze non spettrali e spettrali in ICP-AES

La tecnica ICP-AES è soggetta sia ad interferenze spettrali che a interferenze non spettrali o fisiche. Queste ultime sono associate all'efficienza del trasporto e dell'iniezione del campione in torcia, cioè alle differenze di viscosità e tensione superficiale tra il campione e gli standard acquosi di calibrazione. Le interferenze fisiche possono essere compensate mediante l'uso di uno standard interno, cioè di un elemento di riferimento che deve essere aggiunto al bianco, agli standard e ai campioni. L'uso di uno standard interno risulta utile per correggere sia le interferenze fisiche prima descritte, che eventuali derive del segnale a breve e lungo termine. Idealmente, è auspicabile una misura simultanea dello standard interno e dell'analita, per individuare e correggere con più efficacia eventuali eventi transienti. Per questo motivo, nel caso si debbano analizzare matrici che necessitino dell'uso di uno o più standard interni, gli strumenti sequenziali risultano meno idonei di quelli simultanei; infatti, lavorando con uno strumento sequenziale, possono passare anche diversi minuti tra le misure delle righe dell'analita e dello standard interno.

Per quanto riguarda le interferenze spettrali, queste sono dovute alla presenza di radiazioni elettromagnetiche, generate da altri elementi o aggregati molecolari, alla lunghezza d'onda dell'analita. Si possono avere interferenze spettrali provocate dal segnale del fondo o, più frequentemente, da un'interferenza diretta di un'altra specie elementare o ionica. Per ovviare a questa tipologia di interferenze, vi sono diverse tecniche e algoritmi di correzione. Una tecnica fa ricorso a equazioni matematiche di correzione, note come correzioni interelementari (IEC). Queste equazioni si basano sulla misura dell'entità della sovrapposizione della banda di una specie interferente sulla riga di un determinato analita. La difficoltà maggiore associata all'uso di questa tipologia di correzione è collegata alla continua variazione dell'entità della correzione da applicare, a seconda delle condizioni operative adottate. Questo richiede una verifica dell'efficacia della correzione apportata tutte le volte che vengano variate le condizioni sperimentali (**Polesello, 2002**). Un'altra tecnica, recentemente utilizzata per la correzione matematica delle interferenze spettrali è definita FACT (Fast Automated Curve-Fitting Technique). Si tratta di una tecnica che permette la deconvoluzione in tempo reale di spettri complessi. Utilizzando la FACT, si riesce a separare il picco dell'analita di interesse dai segnali interferenti che

distano almeno 3 pm, indipendentemente da quali siano le effettive concentrazioni di analita e interferente. A titolo di esempio in **Figura 1.37** è mostrato come sia possibile, sottraendo dall'intensità totale il segnale interferente, la determinazione di Cd in presenza di un'elevata quantità di Fe.

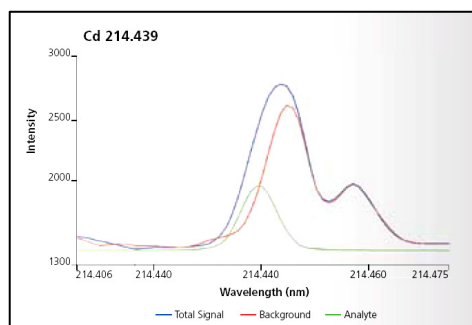


Figura 1.37 Grazie alla FACT l'interferenza data dal ferro viene rimossa permettendo una misura accurata del cadmio alla $\lambda=214.439$

In **Tabella 1.2** vengono riportati i valori dei detection limits ottenibili con le tecniche per la determinazione spettrofotometrica (ICP-AES, AAS, GFAAS) o usando un rivelatore a spettrometria di massa (ICP-MS).

Detection limit (ppb):

Elemento	ICP-MS	ICP-AES (assiale)	ICP-AES (radiale)	Flame-AAS	GF-AAS
Ag	<0.002	<1	<4	<4	<0.007
Al	<0.030	<1	<2	<60	<0.05
As	<0.020	<10	<40	<600	<0.1
Au	<0.003	<3	<10	<20	<0.05
B	<0.3	<0.6	<2	<1000	<9
Ba	<0.001	<0.08	<0.6	<40	<0.2
Be	<0.004	<0.1	<0.6	<2	<0.005
Bi	<0.001	<6	<40	<100	<0.09
Br	<0.1	<7000	<30000	ND	ND
C	ND	<400	<5000	ND	ND
Ca	<0.02	<0.02	<0.2	<2	<0.006
Cd	<0.002	<0.6	<3	<4	<0.002
Ce	<0.0006	<4	<20	<200000	ND
Co	<0.006	<1	<10	<10	<0.04

Cr	<0.05	<1	<4	<10	<0.02
Cs	<0.001	<3000	<10000	<8	<0.1
Cu	<0.006	<0.6	<4	<6	<0.06
Dy	<0.002	<0.6	<4	<60	<0.5
Er	<0.001	<0.4	<4	<100	<1
Eu	<0.0008	<0.2	<3	<3	<0.3
Fe	<0.006	<0.8	<5	<10	<0.01
Ga	<0.04	<4	<40	<200	<0.05
Gd	<0.002	<1	<5	<4000	ND
Ge	<0.01	<8	<50	<400	<0.09
Hf	<0.002	<2	<10	<4000	ND
Hg	<0.06	<4	<20	<400	<2
Ho	<0.0006	<0.4	<5	<80	ND
I	<0.01	<2	<10	ND	ND
In	<0.002	<8	<60	<80	<0.07
Ir	<0.0008	<4	<20	<1000	<1
K	<0.01	<1	<10	<6	<0.004
La	<0.0006	<0.7	<4	<4000	ND
Li	<0.002	<0.2	<0.8	<4	<0.04
Lu	<0.0004	<0.1	<0.6	<600	ND
Mg	<0.002	<0.02	<0.1	<0.6	<0.002
Mn	<0.02	<0.1	<0.6	<4	<0.006
Mo	<0.006	<2	<10	<40	<0.07
Na	<0.030	<0.3	<4	<0.4	<0.001
Nb	<0.004	<30	<1	<4000	ND
Nd	<0.002	<1	<20	<2000	ND
Ni	<0.04	<2	<10	<20	<0.05
Os	<0.004	<2	<10	<200	ND
P	<10	<10	<30	<80000	<20
Pb	<0.01	<6	<20	<20	<0.06
Pd	<0.003	<3	<20	<20	<0.09
Pr	<0.0004	<2	<20	<20000	ND
Pt	<0.003	<8	<40	<200	<0.7
Rb	<0.002	<2	<10	<20	<0.01
Re	<0.001	<2	<20	<2000	ND

Rh	<0.001	<4	<40	<10	<0.08
Ru	<0.007	<1	<20	<200	<0.2
S	<30	<20	<70	ND	ND
Sb	<0.003	<4	<70	<80	<0.1
Sc	<0.08	<0.1	<1	<100	ND
Se	<0.5	<10	<70	<1000	<0.1
Si	<20	<3	<20	<600	<0.2
Sm	<0.003	<1	<9	<2000	ND
Sn	<0.008	<6	<50	<200	<0.1
Sr	<0.002	<0.01	<0.1	<4	<0.02
Ta	<0.001	<3	<90	<4000	ND
Tb	<0.0004	<2	<20	<1000	<0.04
Te	<0.06	<10	<70	<60	<0.09
Th	<0.001	<2	<20	ND	ND
Ti	<0.02	<0.3	<1	<200	<0.5
Tl	<0.004	<10	<40	<40	<0.2
Tm	<0.0004	<1	<10	<40	ND
U	<0.001	<5	<30	<80000	ND
V	<0.002	<0.7	<9	<200	<0.2
W	<0.008	<6	<30	<2000	ND
Y	<0.002	<0.2	<1	<400	ND
Yb	<0.002	<0.06	<0.4	<8	<0.6
Zn	<0.04	<0.6	<2	<2	<0.002
Zr	<0.003	<4	<0.6	<2000	ND

Tabella 1.2 Detection limit (calcolati considerando 3 volte la deviazione standard del bianco).

I valori per GFAAS sono stati determinati utilizzando 50 μ L di campione.

ND: Non determinato. (Tyler, 1994).

Capitolo 2. Messa a punto di un sistema integrato ICP-SFMS/ICP-AES per la determinazione di elementi maggiori, in tracce e terre rare (REE) in campioni di suolo e sedimento

2.1 Introduzione

La capacità di misurare un elevato numero di elementi presenti in matrici complesse a concentrazioni variabili dai ng g^{-1} alle %, rende i sistemi ICP-MS e ICP-AES particolarmente adatti alla caratterizzazione geochimica di suoli e sedimenti (**Linge, 2005; Linge, 2006**).

In questo capitolo vengono descritte le procedure di mineralizzazione e analisi di campioni di suolo e sedimenti marini, attraverso lo sviluppo e l'ottimizzazione di un sistema integrato ICP-SFMS / ICP-AES per la determinazione di 39 elementi (maggiori, in traccia e REE): Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Ni, Pr, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb, Zr in ICP-SFMS e Al, Ba, Be, Ca, Co, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr, Ti in ICP-AES.

2.2 Materiali e metodi

2.2.1 Reagenti

La mineralizzazione dei campioni è stata eseguita utilizzando una miscela di HNO_3 ultrapuro (69.5% pro analysis Carlo Erba, purificato mediante distillazione sub-boiling – s-b d.), HF 40% (Suprapur grade, Merck) e HClO_4 70% (Suprapur grade, Merck).

Gli standard utilizzati per le calibrazioni (calibrazioni esterne a 6 punti corrette con una standardizzazione interna multipla) sono stati preparati giornalmente mediante diluizione di standard certificati con una soluzione a pH1.5 di HNO_3 s-b d. in acqua ultrapura ($\geq 18 \text{ M}\Omega$), prodotta da un sistema integrato Millipore Elix - Milli-Q[®]. Le diluizioni sono state eseguite per pesata con bilancia analitica a 5 cifre decimali e le micropipette utilizzate per il prelievo delle soluzioni standard primarie sono state preventivamente tarate per pesata. Tutte le manipolazioni per la preparazione degli standard e per il trattamento dei campioni sono state eseguite sotto cappa a flusso laminare classe 100, per ridurre il rischio di contaminazione dall'ambiente di laboratorio.

Reagenti utilizzati:

- HNO₃ ultrapuro (69.5% pro analysis Carlo Erba, purificato mediante s-b d.)
- HF 40% Suprapur grade, Merck
- HClO₄ 70% Suprapur grade, Merck
- Standard multi-elemento di Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Yb e Y a 50 mg L⁻¹ Nalgene Spectroscan[®]
- Standard mono-elemento di Ba, Be, Cs, Li, Zr a 1000 mg L⁻¹ Fluka
- Standard mono-elemento di Cr, Al, Ca, Na, Mn, Ni, Fe, K, Mg, Ti a 1000 mg L⁻¹ Merck
- Standard mono-elemento di Hf, Ta a 1000 mg L⁻¹ Carlo Erba
- Standard mono-elemento di Nb, Rb, Sr, U a 1000 mg L⁻¹ Aldrich
- Standard multi-elemento di Ba, B, Co, Fe, Ga, In, K, Li, Lu, Na, Rh, Sc, Tl, U e Y a 1 µg L⁻¹ Merck utilizzata per la “mass calibration” e il “tuning” dello spettrometro ICP-SFMS.
- Standard multi-elemento di Al, As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr e Zn a 50 mg L⁻¹ + 500 mg L⁻¹ di K Spectro Pure da diluire 1:10 con acqua milli-Q per eseguire la calibrazione delle lunghezze d'onda dello spettrofotometro ICP-AES.

Le soluzioni multi-elementari utilizzate come standard di lavoro coprono il range di concentrazione da 0.3 a 600 µg L⁻¹ per le analisi in ICP-SFMS, da 1 a 2000 µg L⁻¹ per gli elementi in traccia analizzati in ICP-AES (Be, Co, Li, Sr) e da 0.05 a 90 mg L⁻¹ per le analisi degli elementi maggiori in ICP-AES.

Mono-standard di In e Re a 1000 mg L⁻¹ (ICP standard Fluka) e di Ge a 1000 mg L⁻¹ (ICP standard Merck) sono stati utilizzati come standard interni per le analisi in ICP-SFMS, con concentrazioni di lavoro di 12, 30 e 60 µg L⁻¹ rispettivamente.

Per le analisi in ICP-AES è stato utilizzato un solo standard interno: una soluzione a 5 mg L⁻¹ di Ge.

2.2.2 Materiali di riferimento certificati (CRM)

Per la validazione delle metodiche in ICP-SFMS e ICP-AES sono stati utilizzati sei CRM, tre di suolo e tre di sedimento marino:

- Basalt, Hawaiian Volcanic Observatory (BHVO-1)
- Japanese Andesite (JA-2)
- NIST 2711 Montana Soil
- GBW 07313 Marine Sediment
- NIST 2702 Marine Sediment

- CRM-MURST-ISS-A1 Antarctic Marine Sediment; sedimento marino antartico certificato dall'Istituto Superiore di Sanità (ISS) nell'ambito del Programma Nazionale di Ricerche in Antartide (PNRA)

2.2.3 Strumentazione

Le determinazioni analitiche sono state eseguite con uno spettrometro di massa a settore magnetico ICP-SFMS ELEMENT-2, Thermo Finnigan, Bremen, Germany e uno spettrofotometro ICP-AES 720-ES, Varian, Melbourne, Australia.

ICP-SFMS Thermo Finnigan ELEMENT-2

L'ICP-SFMS è equipaggiato con analizzatore di massa a settore magnetico-elettrostatico a doppia focalizzazione con geometria Nier-Johnson invertita (range di masse: 5 - 260 amu). Lo spettrometro può lavorare a tre livelli di risoluzione: 300, 4000 e 10000 m/ Δ m, rispettivamente definiti come Bassa Risoluzione (Low Resolution-LR), Media Risoluzione (Medium Resolution-MR) e Alta Risoluzione (High Resolution-HR). Per ogni elemento, è stato scelto il livello di risoluzione ottimale in funzione del campo di concentrazione a cui tale elemento si trova nei campioni analizzati e delle aspettate interferenze isobariche, raggiungendo il miglior compromesso tra una adeguata selettività e la più alta sensibilità possibile.

Per la conduzione di accurate e riproducibili misure in ICP-SFMS, è necessaria una buona conoscenza della tipologia delle matrici da analizzare, dei livelli di concentrazione degli analiti di interesse e della presenza di eventuali elementi interferenti. Sulla base di tale conoscenze, lo sviluppo di affidabili metodi analitici prevede l'ottimizzazione di numerosi parametri operativi attraverso le operazioni di:

- tuning dello strumento;
- calibrazione di massa;
- valutazione del "mass offset";
- scelta della risoluzione più idonea e dell'isotopo più opportuno con il quale eseguire la misura quantitativa, tenendo conto delle possibili interferenze presenti nella matrice di interesse.

Nella fase di ottimizzazione della risposta analitica dello strumento detta "Tuning", i segnali analitici di uno o più isotopi, espressi come colpi per secondo (cps), vengono ottimizzati in modo da ottenere la massima sensibilità. In particolare, per massimizzare la risposta strumentale, vengono variati i seguenti parametri:

- posizione della torcia
- velocità della pompa peristaltica (flusso del campione al nebulizzatore)
- flusso dell'argon di raffreddamento

-flusso dell'argon ausiliario
 -flusso del argon in entrata al nebulizzatore e alla spray chamber
 -potenza trasmessa alla torcia (hot/cold plasma)
 -valori dei potenziali applicati alla lente di estrazione, alle lenti ioniche e al detector

L'ottimizzazione di tali parametri viene effettuata mediante un software dedicato, di cui la **Figura 2.1** mostra la schermata principale. Tramite questa applicazione, si possono variare manualmente o in modo automatico i valori assegnati a ciascuno dei parametri sopra citati. L'effetto della variazione viene monitorato su un secondo pannello di controllo, dove vengono mostrati "real time" i picchi (cps vs m/z) e le variazioni dei segnali nel tempo (cps vs tempo) per uno o più elementi selezionati dall'operatore. Generalmente, le migliori condizioni operative vengono trovate monitorando una soluzione di 1 ppb di 3 elementi che coprono l'intero spettro di massa di interesse (tipicamente ^7Li , ^{115}In , ^{238}U). La posizione della torcia rispetto ai coni, la velocità della pompa peristaltica e il flusso di argon utilizzato per la nebulizzazione e il trasporto del campione sono i parametri principali che regolano la quantità di campione in entrata al separatore di massa. I potenziali applicati alle lenti elettroniche vengono, invece, modulati per ottimizzare la forma dei picchi, un requisito fondamentale per l'ottenimento della più elevata risoluzione.

Un ciclo completo di tuning richiede almeno mezz'ora, ma una volta trovate le condizioni ottimali, queste permangono inalterate per diverse settimane per la maggior parte dei parametri.

Quotidianamente, devono essere ottimizzati solo la posizione della torcia e i flussi di argon e di aspirazione del campione; inoltre, sempre quotidianamente, deve essere verificata la risoluzione effettiva degli isotopi di interesse e le percentuali di ossidi e di elementi a doppia carica che si formano nel plasma in condizioni operative (devono restare al disotto del 2 %).

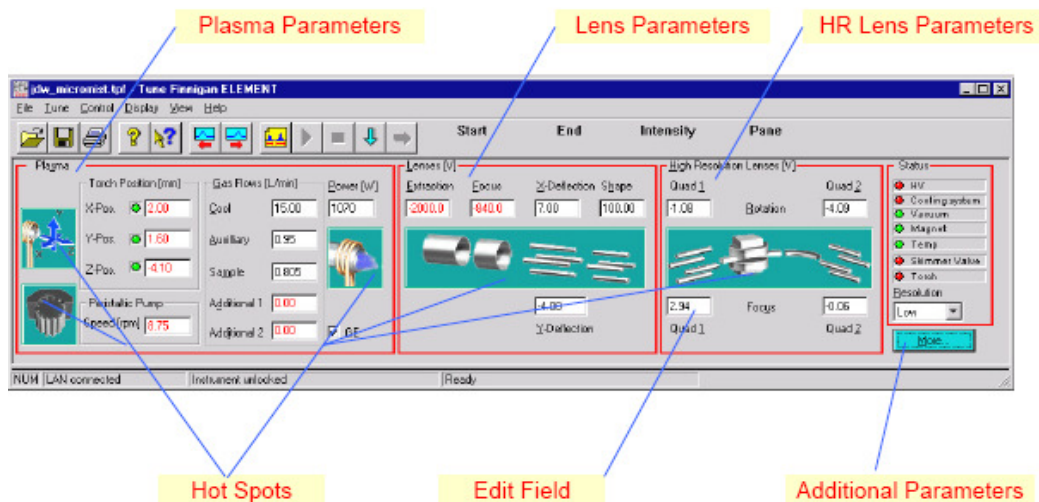


Figura 2.1 Rappresentazione del pannello di tuning.

La seconda operazione preliminare per lo svolgimento di accurate misure in ICP-SFMS è la calibrazione delle masse. Tale procedura è di particolare importanza se si lavora nel modo ad alta risoluzione, dove la fenditura di entrata al rivelatore è particolarmente stretta. In tali condizioni, la centratura sul detector del picco di massa di ogni elemento è fondamentale per una corretta valutazione del segnale e per una calibrazione ottimale (cps vs concentrazione per ogni isotopo analizzato).

La calibrazione di massa si esegue acquisendo lo spettro, sull'intero range di massa (5-260 amu), di una soluzione standard a 1 ppb di Li, B, Na, Sc, Co, Fe, Zn, Y, Rh, In, Ba, Lu, Tl, e U. Gli elementi selezionati costituiscono un set di isotopi omogeneamente distribuiti su tutto lo spettro di masse investigato. Inoltre, gli elementi scelti per la calibrazione delle masse non danno interferenze isobariche reciproche. E' da notare, tuttavia, che si possono verificare interferenze dovute ad associazioni molecolari di O, Ar, C; tali interferenze devono essere ben identificate e caratterizzate, per evitare erronei assegnamenti picco m/z – isotopo.

La **Figura 2.2** mostra la finestra del software attiva durante la procedura della calibrazione di massa. Nella parte superiore vengono riportati i segnali degli isotopi analizzati e la corrispondenza tra il massimo del picco acquisito e la massa teorica di ogni isotopo. Nel caso vi sia uno shift significativo tra il segnale reale ed il valore teorico, è possibile ri-calibrare l'hardware per ottenere un corretto allineamento tra il massimo di un picco e la massa dell'isotopo analizzato.

Il raggiungimento di un risultato soddisfacente con la procedura calibrazione di massa è verificabile attraverso l'osservazione della curva di calibrazione di massa e della curva diagnostica (riportate in basso in **Figura 2.2**). La curva di calibrazione deve essere monotona, con un andamento crescente dalle masse più piccole a quelle più grandi. Eventuali problemi di calibrazione sono ben evidenziati da punti di discontinuità, indicati come picchi nella curva diagnostica, che rappresenta la derivata della curva di calibrazione.

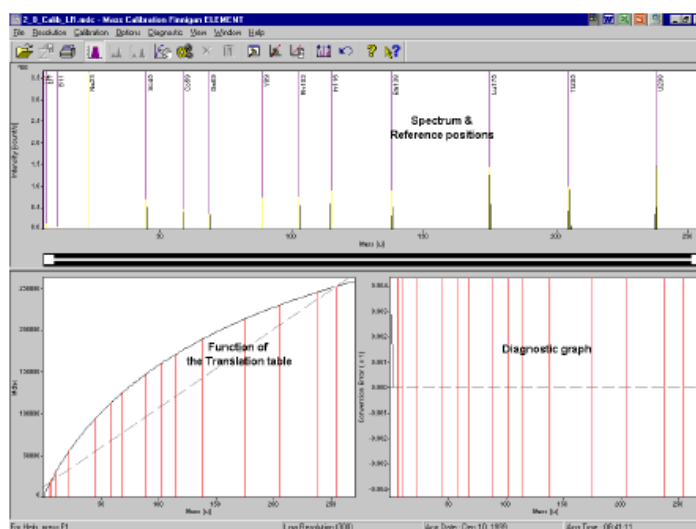


Figura 2.2 Finestra del software attiva durante la procedura di calibrazione di massa.

La frequenza della procedura di calibrazione delle masse dipende da più fattori, tra cui il livello di risoluzione scelto e la stabilità delle condizioni ambientali (temperatura ed umidità del laboratorio). Lavorando in alta risoluzione, è preferibile effettuare una calibrazione giornaliera, per ottenere le migliori prestazioni in termini di accuratezza, precisione e sensibilità.

Talvolta, nonostante una corretta calibrazione di massa, alcuni picchi in media e in alta risoluzione possono risultare non ben centrati nella finestra di massa durante l'analisi. Questo può essere causato da un "mass shift", dovuto a problemi di isteresi (memoria) del materiale del magnete, e/o da un "mass drift", causato dalla variabilità di fattori ambientali, come la temperatura e l'umidità del laboratorio.

I mass shift dipendono anche dal particolare metodo analitico utilizzato per una determinata tipologia di campioni (che è solitamente diverso dal metodo impiegato per la mass calibration); tali spostamenti devono, quindi, essere valutati e corretti per ogni metodo utilizzato per la quantificazione di campioni reali. I mass drift possono variare continuamente e devono essere monitorati durante tutto il periodo di analisi. La **Figura 2.3** mostra l'effetto di un mass shift: il picco di interesse non risulta centrato nella finestra di masse (rappresentata dall'intervallo marcato in rosso sull'asse X).

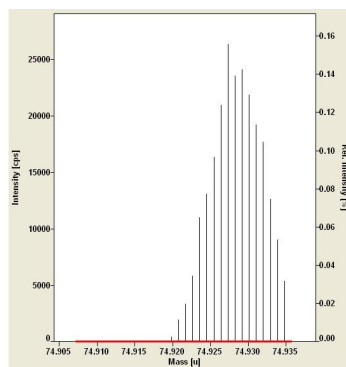


Figura 2.3 Presenza di mass shift sul picco dell'isotopo ^{75}As .

In questi casi, è possibile aggiungere nel metodo analitico un valore di "mass offset" per ciascun isotopo analizzato, in modo da centrare ogni picco all'interno della finestra di misura delle masse.

Il mass drift, cioè l'ulteriore spostamento nel tempo dovuto prevalentemente ad effetti termici, viene automaticamente corretto per confronto delle masse di un analita di riferimento (generalmente l'intenso picco $^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$), dopo ogni singola acquisizione.

Durante l'ottimizzazione dei parametri operativi, operazione necessaria per un corretto svolgimento delle analisi, l'operatore deve testare e settare opportunamente una serie di parametri strumentali in funzione delle differenti caratteristiche della

matrice e del numero e del tipo di isotopi da determinare. In particolare, i parametri strumentali più critici per una accurata analisi in ICP-SFMS possono essere classificati in tre classi:

- parametri relativi agli elementi che devono essere analizzati (es. mass range e isotopi);
- parametri relativi al tipo di acquisizione (es. sample time, samples per peak, replicates);
- parametri relativi al metodo di misura (es. risoluzione, scan mode e detection mode).

Le caratteristiche generali e i parametri operativi specifici utilizzati nel metodo sviluppato per le analisi di suoli e sedimenti sono riportati in **Tabella 2.1**.

Strumento	Thermo Finnigan Element 2
Risoluzione	$\geq 10000 M/\Delta M$ (“Alta” risoluzione)
Potenza RF	$\approx 1250W$
Nebulizzatore	Concentrico
Flusso gas di raffreddamento (Ar)	$\approx 16.0 L min^{-1}$
Flusso gas ausiliario (Ar)	$\approx 1.0 L min^{-1}$
Flusso gas nebulizzatore (Ar)	$\approx 1.0 L min^{-1}$
Spray chamber	Scott double pass
Flusso di aspirazione del campione	$\approx 0.9 mL min^{-1}$
Cono di campionamento	Nickel, i.d. 1.1 mm
Cono di scrematura	Nickel, i.d. 0.8 mm
“tuning” dello strumento	Eseguito quotidianamente utilizzando una soluzione standard multi-elemento
Trasmissione del fascio ionico in LR	$> 1200000 cps$ per $1\mu g L^{-1}$ di In
Tipo di scansione	Magnetica + elettrica per piccoli intervalli di massa
Posizione della torcia	Ottimizzata quotidianamente per massimizzare l’intensità dei segnali
Regolazione lenti ioniche	Eseguita quotidianamente per massimizzare l’intensità dei segnali e ottimizzare la risoluzione

Tabella. 2.1 Caratteristiche generali e parametri operativi impiegati in ICP-SFMS.

Altri parametri operativi importanti, da ottimizzare prima delle analisi, sono riportati in **Figura 2.4**. Per ciascun isotopo, si rende necessario impostare il valore più adatto per:

- **Magnet Mass:** è la massa di riferimento (massa teorica) che il magnete ha per ciascun isotopo.
- **Mass Window (%):** rappresenta l'intervallo della scansione che viene eseguita attorno al picco. Un valore del 100% indica che l'ampiezza dell'acquisizione è pari a $\pm 1/2$ dell'ampiezza del picco a partire dal Magnet Mass. Valori adeguati sono compresi tra 150 e il 1000%, a seconda della qualità della Mass Calibration eseguita. Tanto più frequentemente si esegue la calibrazione delle masse e tanto più ridotta può essere l'ampiezza della finestra.
- **Mass Range:** indica l'ampiezza della finestra di acquisizione.
- **Scan Type:** è possibile scegliere tra due tipi di scansione diversi, Bscan e Escan. In particolare, la modalità Bscan prevede una scansione in modalità magnetica; tale tipo di scansione risulta la più adatta per scansioni di ampi intervalli di massa, cioè quando si vuole ottenere un spettro di massa completo da 5 a 240 u.m.a. Dato che, generalmente, si eseguono scansioni di piccoli intervalli di massa nell'intorno degli isotopi di interesse, viene preferenzialmente selezionata la modalità Escan, che prevede una scansione del campo elettrostatico applicato.
- **Settling Time:** è il tempo di ritardo utilizzato per far stabilizzare il magnete sul rapporto massa/carica desiderato, prima di iniziare la scansione in modalità elettrostatica dell'isotopo da determinare.
- **Samples Per Peak:** controlla il numero di acquisizioni per ogni picco durante ogni scansione di massa; la precisione ottenibile dipende dal numero di ripetizioni effettuate. Ovviamente, un numero di acquisizioni elevato comporta lunghi tempi di analisi. Buoni compromessi tra elevata precisione e brevi tempi di analisi sono ottenibili con 10, 20 e 30 acquisizioni del picco in bassa (LR), media (MR) e alta risoluzione (HR), rispettivamente.
- **Search Window (%):** specifica la finestra di massa all'interno della quale il software ottimizza la ricerca del centro del picco. Un valore del 100% indica che, per la ricerca del centro del picco, vengono utilizzati tutti i campionamenti di segnale acquisiti a partire dalla massa teorica per una finestra di ampiezza pari alla larghezza del picco. Se questo valore è troppo elevato, si può rischiare di incorrere in false identificazioni, specialmente in alta risoluzione. Valori tipici sono 150, 100 e 40 per LR, MR e HR rispettivamente.
- **Integration Type** - Può essere effettuato in tre modalità: Average, Peak Top e Integral. Nel primo caso, la sommatoria delle intensità (cps) presenti nella finestra (peak window) è divisa per il numero di campionamenti eseguiti nella finestra stessa. In modalità Peak Top, viene utilizzata per la quantificazione la massima intensità presente in finestra (altezza del picco). In modalità Integral,

viene eseguita la sommatoria delle intensità presenti nella finestra (area del picco).

- **Integration Window (%)**: esprime la finestra, espressa come percentuale dell'ampiezza del picco, che viene utilizzata per il calcolo dell'intensità del segnale. Un valore di 100% significa che l'intensità verrà calcolata considerando tutti i punti di campionamento acquisiti in una finestra di massa che si estende da $-1/2$ a $+1/2$ l'ampiezza del picco, partendo dal centro del picco stesso. Tipici valori sono 80, 80 e 60 per LR, MR e HR, rispettivamente.
- **Detection Mode** - a seconda della sua intensità, il segnale può essere acquisito in modalità digitale (Counting) o analogica (Analog). La prima è molto più sensibile e può essere utilizzata per segnali con intensità fino a $5 \cdot 10^6$ cps; la seconda, invece, è utile per l'analisi di isotopi presenti ad elevate concentrazioni e l'intervallo di rilevabilità spazia da 10^4 a 10^{10} cps. Per evitare danni al rivelatore, è opportuno lavorare in modalità Both Mode, che consente una selezione automatica del modo di acquisizione, permettendo di lavorare in tutto il campo $0 - 10^{10}$ cps.
- **Runs**: esprime il numero di campionamenti che si vuol effettuare per ciascun isotopo nelle tre risoluzioni di massa (i risultati vengono espressi come valori medi accompagnati dalle loro deviazioni standard).
- **Passes**: indica il numero di spettri che si intende acquisire per ciascun run. Il numero totale di spettri realmente acquisiti per ciascuna risoluzione è dato dal prodotto dei passes per il numero dei runs.
- **Segment Duration**: è un parametro informativo che indica il tempo necessario per l'acquisizione di ciascun segmento di massa in base ai valori impostati per gli altri parametri

Nella tabella in **Figura 2.4** è riportato un esempio dei parametri operativi selezionati e il tempo necessario per l'acquisizione dei 16 spettri (4 runs, 4 passes) con i parametri prescelti (7 minuti e 24 secondi).

Method Data															Inference Correction															Quality Control														
Lnth	Locked	Isotope	Calib Threshold	Accurate Mass	Method Mass Offset	Mass Window	Mass Range	Magnet Mass	Settling Time	Sample Time	Sample Per Peak	Segment Duration	Search Window	Integration Window	Scan Type	Detection Mode	Integratio Type																											
1	No	Sc645	0	44.9554	0.0000	140	44.952 - 44.959	44.955	0.300	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
2	No	Cr52	0	51.9400	0.0000	140	51.936 - 51.944	51.940	0.034	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
3	No	Ni60	0	59.9302	0.0000	140	59.926 - 59.934	59.930	0.034	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
4	No	Ge72	0	71.9215	0.0000	140	71.917 - 71.927	71.922	0.037	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
5	No	Rb85	0	84.9113	0.0000	140	84.905 - 84.917	84.911	0.036	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
6	No	Y89	0	88.9053	0.0000	160	88.898 - 88.912	84.911	0.001	0.0200	30	0.960	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
7	No	Zr90	0	89.9042	0.0000	160	89.897 - 89.911	84.911	0.001	0.0200	30	0.960	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
8	No	Nb93	0	92.9058	0.0000	160	92.898 - 92.913	84.911	0.001	0.0200	30	0.960	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
9	No	In115	0	114.9033	0.0000	140	114.895 - 114.911	114.903	0.047	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
10	No	Ce133	0	132.9049	0.0000	140	132.896 - 132.914	132.905	0.037	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
11	No	La139	0	138.9058	0.0000	140	138.896 - 138.916	132.905	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
12	No	Ce140	0	139.9049	0.0000	140	139.895 - 139.915	132.905	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
13	No	Pr141	0	140.9071	0.0000	180	140.894 - 140.920	132.905	0.001	0.0200	30	1.080	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
14	No	Nd146	0	145.9126	0.0000	180	145.899 - 145.926	132.905	0.001	0.0200	30	1.080	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
15	No	Sm147	0	146.9144	0.0000	180	146.901 - 146.928	132.905	0.001	0.0200	30	1.080	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
16	No	Eu151	0	150.9193	0.0000	180	150.907 - 150.931	132.905	0.001	0.0200	30	0.960	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
17	No	Gd157	0	156.9234	0.0000	140	156.912 - 156.934	156.923	0.039	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
18	No	Tb159	0	158.9248	0.0000	140	158.914 - 158.936	156.923	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
19	No	Dy163	0	162.9282	0.0000	140	162.917 - 162.940	156.923	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
20	No	Ho165	0	164.9298	0.0000	140	164.918 - 164.941	156.923	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
21	No	Er166	0	165.9298	0.0000	140	165.918 - 165.941	156.923	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
22	No	Er167	0	166.9315	0.0000	140	166.920 - 166.943	156.923	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
23	No	Tm169	0	168.9337	0.0000	140	168.922 - 168.946	156.923	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
24	No	Yb172	0	171.9359	0.0000	120	171.926 - 171.946	156.923	0.001	0.0200	30	0.720	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
25	No	Lu175	0	174.9402	0.0000	120	174.930 - 174.951	156.923	0.001	0.0200	30	0.720	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
26	No	Hf178	0	177.9432	0.0000	120	177.932 - 177.954	156.923	0.001	0.0200	30	0.720	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
27	No	Ta181	0	180.9475	0.0000	120	180.937 - 180.958	180.947	0.038	0.0200	30	0.720	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
28	No	Re185	0	184.9524	0.0000	140	184.939 - 184.965	180.947	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
29	No	Th232	0	232.0375	0.0000	140	232.021 - 232.054	232.038	0.050	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
30	No	U238	0	238.0502	0.0000	140	238.034 - 238.067	232.038	0.001	0.0200	30	0.840	40	60	EScan	Both	Peak Top																											
31	No	Sn118	0	117.9011	0.0000	120	117.894 - 117.908	114.903	0.001	0.0200	30	0.720	40	60	EScan	Both	Peak Top																											

Figura 2.4 Parametri operativi impiegati durante le analisi.

Elemento	Massa analitica (m/z)	Abbondanza (%)	Interferenti in Bassa risoluzione	Interferenti in Alta risoluzione
Ce	¹⁴⁰ Ce	88.48	¹⁰⁰ Ru ⁴⁰ Ar; ¹⁰⁰ Mo ⁴⁰ Ar; ¹²⁴ Te ¹⁶ O; ¹²⁴ Sn ¹⁶ O;	¹²⁴ Te ¹⁶ O; ¹²⁴ Sn ¹⁶ O;
Cr	⁵² Cr	83.79	¹⁰³ Rh ⁺⁺ ; ¹⁰⁴ Pd ⁺⁺ ; ¹⁰⁴ Ru ⁺⁺ ; ¹² C ⁴⁰ Ar; ³⁶ Ar ¹⁶ O; ¹⁰⁵ Pd ⁺⁺	
Cs	¹³³ Cs	100.00	⁹³ Nb ⁴⁰ Ar; ¹¹⁷ Sn ¹⁶ O; ¹¹⁵ In ¹⁸ O	¹¹⁵ In ¹⁸ O
Dy	¹⁶³ Dy	24.90	¹²³ Sb ⁴⁰ Ar; ¹²³ Te ⁴⁰ Ar; ¹²⁷ I ³⁶ Ar; ¹⁴⁷ Sm ¹⁶ O	
Er	¹⁶⁶ Er	33.60	¹²⁶ Te ⁴⁰ Ar; ¹³⁰ Te ³⁶ Ar; ¹⁵⁰ Sm ¹⁶ O; ¹⁵⁰ Nd ¹⁶ O	
Eu	¹⁵¹ Eu	47.80	¹¹¹ Cd ⁴⁰ Ar; ¹¹⁵ In ³⁶ Ar; ¹³⁵ Ba ¹⁶ O; ¹³³ Cs ¹⁸ O	
Gd	¹⁵⁷ Gd	15.65	¹¹⁷ Sn ⁴⁰ Ar; ¹²¹ Sb ³⁶ Ar; ¹⁴¹ Pr ¹⁶ O; ¹³⁹ La ¹⁸ O	
Hf	¹⁷⁸ Hf	27.30	¹³⁸ Ba ⁴⁰ Ar; ¹³⁸ Ce ⁴⁰ Ar; ¹⁶² Dy ¹⁶ O; ¹⁶² Er ¹⁶ O	
Ho	¹⁶⁵ Ho	100.00	¹²⁵ Te ⁴⁰ Ar; ¹⁴⁹ Sm ¹⁶ O	
La	¹³⁹ La	99.91	⁹⁹ Ru ⁴⁰ Ar; ¹⁰³ Rh ³⁶ Ar; ¹²³ Sb ¹⁶ O; ¹²³ Te ¹⁶ O; ¹²¹ Sb ¹⁸ O	¹²³ Te ¹⁶ O; ¹²¹ Sb ¹⁸ O
Lu	¹⁷⁵ Lu	97.41	¹³⁵ Ba ⁴⁰ Ar; ¹³⁹ La ³⁶ Ar; ¹⁵⁶ Tb ¹⁶ O	
Nb	⁹³ Nb	100.00	¹⁸⁵ Re ⁺⁺ ; ⁵³ Cr ⁴⁰ Ar; ⁷⁷ Se ¹⁶ O; ⁷⁵ As ¹⁸ O; ¹⁸⁶ Os ⁺⁺ ; ¹⁸⁶ W ⁺⁺ ; ¹⁸⁷ Os ⁺⁺	⁵³ Cr ⁴⁰ Ar
Nd	¹⁴⁶ Nd	17.19	¹⁰⁶ Pd ⁴⁰ Ar; ¹⁰⁶ Cd ⁴⁰ Ar; ¹³⁰ Xe ¹⁶ O; ¹³⁰ Te ¹⁶ O; ¹³⁰ Ba ¹⁶ O	
Ni	⁶⁰ Ni	26.10	¹¹⁹ Sn ⁺⁺ ; ⁴⁴ Ca ¹⁶ O; ¹²⁰ Sn ⁺⁺ ; ¹²⁰ Te ⁺⁺ ; ²⁴ Mg ³⁶ Ar; ²⁰ Ne ⁴⁰ Ar; ¹²¹ Sb ⁺⁺	
Pr	¹⁴¹ Pr	100.00	¹⁰¹ Ru ⁴⁰ Ar; ¹²⁵ Te ¹⁶ O	¹²⁵ Te ¹⁶ O
Rb	⁸⁵ Rb	72.17	¹⁶⁹ Tm ⁺⁺ ; ⁴⁵ Sc ⁴⁰ Ar; ⁶⁹ Ga ¹⁶ O; ¹⁷⁰ Yb ⁺⁺ ; ¹⁷⁰ Er ⁺⁺ ; ¹⁷¹ Yb ⁺⁺	⁴⁵ Sc ⁴⁰ Ar;
Sc	⁴⁵ Sc	100.00	⁸⁹ Y ⁺⁺ ; ⁹⁰ Zr ⁺⁺ ; ²⁹ Si ¹⁶ O; ⁹ Be ³⁶ Ar; ²⁷ Al ¹⁸ O; ⁹¹ Zr ⁺⁺	⁹⁰ Zr ⁺⁺
Sm	¹⁴⁷ Sm	15.00	¹⁰⁷ Ag ⁴⁰ Ar; ¹³¹ Xe ¹⁶ O	
Ta	¹⁸¹ Ta	99.99	¹⁴¹ Pr ⁴⁰ Ar; ¹⁶⁵ Ho ¹⁶ O	
Tb	¹⁵⁹ Tb	100.00	¹¹⁹ Sn ⁴⁰ Ar; ¹²³ Sb ³⁶ Ar; ¹⁴³ Nd ¹⁶ O; ¹⁴¹ Pr ¹⁸ O	
Th	²³² Th	100.00	¹⁹² Pt ⁴⁰ Ar; ¹⁹² Os ⁴⁰ Ar	
Tm	¹⁶⁹ Tm	100.00	¹²⁹ Xe ⁴⁰ Ar; ¹³³ Cs ³⁶ Ar; ¹⁵³ Eu ¹⁶ O	
U	²³⁸ U	99.27	¹⁹⁸ Hg ⁴⁰ Ar; ¹⁹⁸ Pt ⁴⁰ Ar; ²⁰² Hg ³⁶ Ar	
Y	⁸⁹ Y	100.00	¹⁷⁷ Hf ⁺⁺ ; ⁴⁹ Ti ⁴⁰ Ar; ⁷³ Ge ¹⁶ O; ¹⁷⁸ Hf ⁺⁺ ; ¹⁷⁹ Hf ⁺⁺	⁴⁹ Ti ⁴⁰ Ar
Yb	¹⁷² Yb	21.90	¹³² Xe ⁴⁰ Ar; ¹⁵⁶ Gd ¹⁶ O	
Zr	⁹⁰ Zr	51.45	¹⁷⁹ Hf ⁺⁺ ; ⁵⁰ Ti ⁴⁰ Ar; ⁵⁰ Cr ⁴⁰ Ar; ⁵⁰ V ⁴⁰ Ar; ⁷⁴ Ge ¹⁶ O; ⁷⁴ Se ¹⁶ O; ¹⁸⁰ Hf ⁺⁺ ; ¹⁸⁰ W ⁺⁺ ; ¹⁸⁰ Ta ⁺⁺ ; ¹⁸¹ Ta ⁺⁺	¹⁷⁹ Hf ⁺⁺ ; ⁵⁰ Ti ⁴⁰ Ar; ⁵⁰ Cr ⁴⁰ Ar; ⁵⁰ V ⁴⁰ Ar;

Tabella. 2.2 Principali interferenze isobariche.

Le principali interferenze isobariche per la determinazione degli isotopi degli analiti in bassa e in alta risoluzione sono riportati in **Tabella 2.2**; osservando tale tabella, risulta evidente una diminuzione consistente dei possibili interferenti all'aumentare del potere risolvante (da 300 a 10000 m/Δm). La sensibilità strumentale ottenibile lavorando in alta risoluzione (10000 m/Δm) è risultata sufficiente per analizzare tutti gli elementi in traccia e REE in tutti i materiali certificati. Per tale motivo, è stato

selezionato il modo HR per la quantificazione di tutti gli analiti, così da minimizzare l'effetto di eventuali interferenze isobariche.

Alcuni elementi interferiscono sulla determinazione di parte degli analiti anche in alta risoluzione. Tali elementi, però, sono solitamente presenti a basse concentrazioni nei campioni analizzati. Inoltre, spesso, l'isotopo interferente non è il più abbondante dell'elemento chimico; infine, solo una piccola percentuale (1-2%) di tale isotopo interferisce con l'analita se l'interferenza isobarica è esercitata da ioni a doppia carica o da aggregati molecolari con ossigeno o argon. In definitiva, il contributo totale delle interferenze in HR risulta trascurabile (solitamente almeno 2 ordini di grandezza inferiore), specialmente se l'acquisizione dei segnali viene eseguita in modalità "Peak Top". Infatti, se il segnale analitico è ristretto alla massima altezza del picco, si evitano interferenze isobariche laterali (sovrapposizione parziale dei picchi isotopici). In questo modo, anche se un segnale interferente è presente all'interno della finestra di massa scelta (**Figura 2.5**), questo contribuisce solo all'area totale dei segnali presenti ma non va a modificare l'altezza del picco del segnale analitico e, in definitiva, non influisce significativamente sulla quantificazione dell'analita.

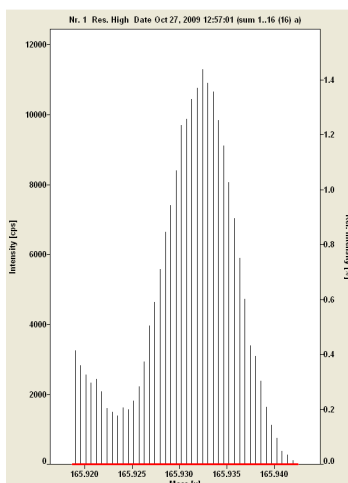


Figura 2.5: spettro di massa nell'intorno del valore 165.9298 per la quantificazione dell'isotopo ^{166}Er

Per quanto concerne i tempi necessari per l'aspirazione delle soluzioni dei campioni e per i lavaggi tra due campioni diversi (Take-up time e Wash time), questi sono stati ottimizzati con l'obiettivo di minimizzare gli effetti memoria, ridurre i tempi di analisi e permettere al plasma di stabilizzarsi (dal momento in cui arriva il campione in torcia a quando inizia l'acquisizione dei segnali). In particolare, è risultato necessario un Wash time di 240 s e un take-up time di 50 s. Come soluzione di lavaggio è stata adottata una soluzione al 2% v/v di HNO_3 s-b d.. Il nebulizzatore, la spray chamber e la torcia sono stati periodicamente puliti con soluzioni di HNO_3 s-b

d. al 5-10% in bagno ad ultrasuoni. Per la pulizia dei coni sono state utilizzate soluzioni più diluite di HNO₃ (0.1%).

Prima di ogni sessione di analisi, l'intero sistema ICP è stato trattato per almeno 6 ore con le soluzioni di lavaggio sopra indicate.

ICP-AES 720-ES, Varian

Lo strumento ICP-AES 720-ES Varian, utilizzato in questo lavoro di Tesi, è dotato di una configurazione assiale che permette di ottenere, rispetto alla configurazione radiale, un aumento dell'intensità di emissione dell'analita, con conseguente miglioramento dei D.L. di 5-10 volte. E' dotato di un'interfaccia conica in nichel raffreddata con acqua e flussata internamente con argon (2.8 L/min) per ovviare ai problemi di autoassorbimento del plasma nella zona più fredda, dove si hanno temperature di 6000-6500K, ed isolare il sistema di trasferimento dal calore del plasma. La selezione della parte centrale del plasma attraverso il cono di campionamento e l'ambiente inerte di argon riducono anche la formazione di ioni molecolari interferenti e aumentano il rapporto segnale/rumore. Il sistema di rivelazione spettrofotometrica è basato su un policromatore a Echelle (reticolo + prisma, dispersione bi-dimensionale) e su un detector CCD multicanale, appositamente sviluppato per i sistemi ICP-AES. Il sistema permette di effettuare un'analisi multi-elementare simultanea con elevata sensibilità, misurando contemporaneamente centinaia di righe analitiche.

Le operazioni preliminari alle analisi in ICP-AES consistono in un allineamento della torcia, per massimizzare i segnali analitici, e in una calibrazione delle lunghezze d'onda, per associare correttamente i conteggi del rivelatore alle lunghezze d'onda delle radiazioni elettromagnetiche selezionate. L'allineamento della torcia viene effettuato cercando il massimo segnale (almeno 1000000 cps - **Figura 2.6**) della riga di emissione del Mn a $\lambda=257.610$ nm, iniettando nel plasma una soluzione di 5 ppm. Tale allineamento è critico per l'ottenimento di buone sensibilità e deve essere effettuato dopo qualunque operazione di pulizia e manutenzione della torcia.

Per quanto riguarda la calibrazione delle lunghezze d'onda, questa è una procedura completamente automatica e viene eseguita aspirando una soluzione multielementare contenente 5 ppm di Al, As, Ba, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Se, Sr e Zn e 50ppm di K per un paio di minuti. Durante la calibrazione, viene eseguita una correlazione tra ogni singola riga analitica e il relativo gruppo di pixel del rivelatore CCD che ricevono il segnale. L'operazione avviene in due fasi: durante la "Spectrometer calibration", vengono compensate le variazioni strumentali calcolando l'offset dell'allineamento e il massimo errore sulle lunghezze d'onda; nella "Drift compensation" viene corretto il drift temporale causato dalle variazioni di temperatura e di pressione per ogni lunghezza d'onda. La procedura di calibrazione

delle lunghezze d'onda deve essere effettuata ogni volta che si cambia il gas con il quale viene flussato il policromatore (argon o azoto) o successivamente all'allineamento delle lenti. Una calibrazione completa deve essere, comunque, effettuata su base mensile.

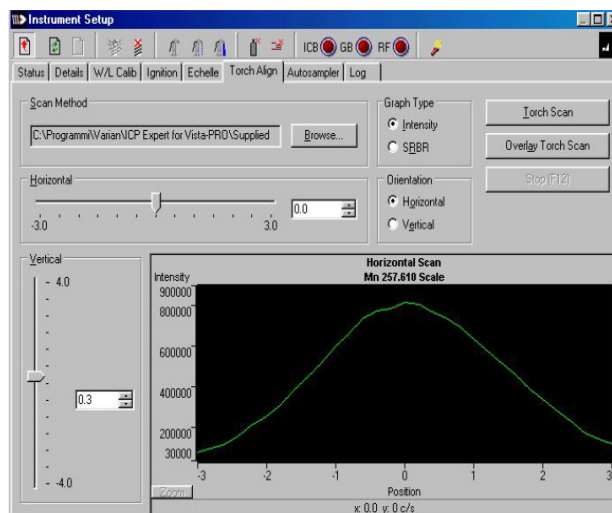


Figura 2.6 Finestra del software dedicata all'allineamento della torcia

Dopo le operazioni preliminari di calibrazione delle lunghezze d'onda e di orientamento della torcia, devono essere ottimizzata una serie di parametri operativi (flussi dei gas, potenza RF, ecc.) in funzione del tipo di matrice analizzata e degli elementi che si intende quantificare. Particolare cura deve essere rivolta alla selezione delle righe analitiche di ogni elemento, tenendo conto della sua concentrazione nel campione e della presenza di eventuali interferenze spettrali. Queste interferenze sono, comunque, generalmente limitate, grazie all'elevato potere risolvibile del poli-cromatore (la risoluzione a 200 nm è di 6.9 pm).

Le caratteristiche strumentali e le condizioni operative dello spettrometro ICP-AES settate nel metodo sviluppato per le analisi di suoli e sedimenti sono riportati in **Tabella 2.3**; le lunghezze d'onda analitiche scelte per la quantificazione di ogni analita sono riportate in **Tabella 2.5**.

Il nebulizzatore, la spray chamber e la torcia devono venire periodicamente puliti con soluzioni di HNO₃ s-b d. al 5-10% in bagno ad ultrasuoni. Prima di ogni sessione di analisi, i componenti ICP sono stati lavati per almeno 2 ore con una soluzione al 2% v/v di HNO₃ s-b d.

Sistema di introduzione del campione	
Nebulizzatore	Concentrico (“K-style”)
Camera di nebulizzazione	Ciclonica
Flusso gas nebulizzatore	0.75 L min ⁻¹
Flusso di aspirazione del campione	~0.9 mL min ⁻¹
Sorgente a plasma	“Free-running” 40.68 MHz ICP
Configurazione	assiale
Potenza RF	1.20 KW
Flusso gas di raffreddamento	16.5 L min ⁻¹
Flusso gas ausiliario	1.50 L min ⁻¹
Iniettore	Quarzo (2.3 mm i.d.)
Ottica	Policromatore “echelle”
Densità di righe	95 mm ⁻¹
Lunghezza focale	40 cm
Risoluzione a 200nm	6.9 pm
Rivelatore	CCD
Acquisizione del segnale	
Repliche	3
Tempo di integrazione	15 s
Tempo di stabilizzazione	20 s
Tempo di aspirazione del campione	25 s
Tempo di lavaggio	200 s
Acquisizione del segnale	2 punti per picco
Correzione del background	“Fitted”
Tipo di lavaggio	“Smart rinse” attivo

Tabella 2.3 Caratteristiche generali e parametri operativi impiegati in ICP-AES.

2.3 Messa a punto del metodo

2.3.1 Mineralizzazione dei campioni

Nelle analisi geochimiche, la fase di dissoluzione dei campioni costituisce uno degli step più critici poiché le rocce, i suoli e i sedimenti sono matrici molto complesse, con struttura, composizione chimica e contenuto di materiale organico estremamente variegati. I metodi di mineralizzazione più comunemente utilizzati sono la digestione acida e la fusione alcalina, a seconda delle caratteristiche della matrice. La procedura

impiegata per il trattamento deve essere in grado di distruggere sia la matrice silicica che il materiale organico eventualmente presenti.

A seconda del loro comportamento geochimico gli elementi analizzati possono essere raggruppati in 9 principali gruppi di elementi (**White, 2001; Figura 2.7**). In particolare gli elementi analizzati possono essere suddivisi nel seguente modo:

- Elementi alcalini e alcalino terrosi (Alkali and Alkaline Earth Elements): Ba, Be, Cs, Li, K, Rb, Sr
- Elementi maggiori (Major Elements): Al, Ca, Fe, Mg, Na
- Rare Earth Elements (REE) + Y: Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb + Y
- High-Field Strength Elements (HFSE) + Th, U: Hf, Nb, Ta, Zr + Th, U
- Metalli della prima serie di transizione (First Series Transition Metals): Cr, Co, Mn, Ni, Sc, Ti

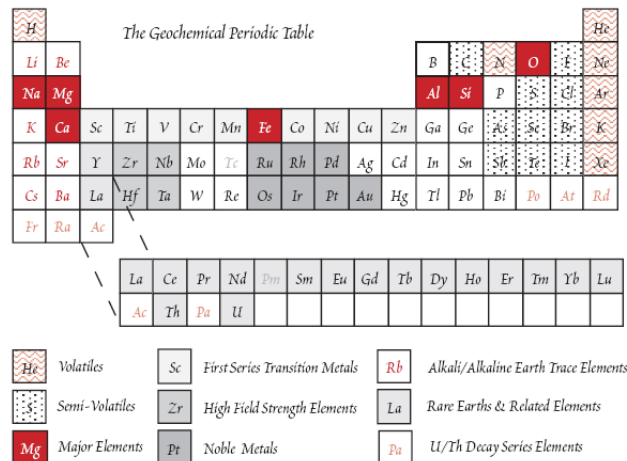


Figura 2.7 Tavola periodica geochimica, gli elementi sono raggruppati secondo il loro comportamento geochimico (**White, 2001**)

La procedura di mineralizzazione adottata per la dissoluzione degli elementi sopra elencati è stata leggermente modificata, rispetto alle metodiche che si trovano in letteratura (**Cook et al., 1997; Robinson et al., 1998; Yokoyama et al., 1999; Sharma et al., 2000; Yu et al., 2000; Liang and Grégoire, 2000; Liang et al., 1999**), per massimizzare i recuperi dalle matrici utilizzate in questo lavoro di Tesi. In particolare, sono stati ottimizzati sia la composizione della soluzione acida utilizzata per la digestione ($\text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{HClO}_4$), che le temperature impiegate nelle varie fasi del trattamento.

Per ottenere una completa dissoluzione delle matrici trattate è stato utilizzato acido fluoridrico che, concentrato e a caldo, permette la completa demolizione della matrice silicica (per formazione di SiF_4) e la solubilizzazione completa della frazione

metallica ivi contenuta. E' stato così possibile determinare il contenuto totale di tutti gli elementi (compresi Al e Ti), condizione essenziale per poter valutare l'accuratezza del trattamento su campioni certificati e per applicare la procedura di normalizzazione necessaria per la valutazione dell'apporto delle singole sorgenti agli elementi investigati. Ad esempio, l'alluminio viene utilizzato comunemente come fattore di normalizzazione per la valutazione del contributo crostale.

Il trattamento a caldo con HF concentrato può portare alla formazione di fluoruri poco solubili, specialmente per elementi come Zr, Hf e REE, con conseguenti bassi recuperi; tuttavia, la dissoluzione completa degli elementi contenuti in matrici geologiche può essere ottenuta attraverso un opportuno trattamento termico, anche in presenza di HF (**Liang and Grégoire, 2000**).

Per la mineralizzazione di campioni certificati di suoli e di sedimento marino, è stata sviluppata e ottimizzata la seguente procedura. Una volta verificata l'accuratezza sui campioni certificati (valutazione dei recuperi), la stessa procedura è stata poi utilizzata per l'analisi dei campioni di sedimento marino prelevati nell'ambito del progetto ANDRILL.

Un'aliquota di circa 100 mg di campione è stata accuratamente pesata con bilancia analitica (sensibilità 10 µg) e posta in un contenitore da 15 mL (Savillex), preventivamente pulito. Il contenitore, interamente costruito in PFA, un polimero fluorurato di elevata inerzia chimica, con basso contenuto di contaminanti e resistente alle alte temperature, ha particolarità costruttive che lo rendono particolarmente adatto al trattamento termico di campioni di matrici complesse:

- può essere scaldato fino a temperature dell'ordine di 220°C
- è dotato di un tappo capace di garantire la chiusura ermetica fino a circa 180°C
- il fondo piatto esterno favorisce il contatto completo con la piastra scaldante, permettendo un efficace trasferimento del calore alla soluzione;
- il fondo interno è concavo e non presenta spigoli o rugosità, così da permettere il recupero completo del campione mineralizzato e consentire una facile e completa pulizia del contenitore dopo l'uso.

La soluzione di mineralizzazione per 100 mg di campione è composta da 2 mL di HNO₃ s-b d., 3 mL di HF s.p. e 3 mL di HClO₄ s.p.

Una volta chiuso con il tappo a vite, il contenitore è stato scaldato a 140°C (tutti i valori riportati si riferiscono alla temperatura interna) per 24 ore. In questa fase, viene distrutta la matrice silicica. I campioni vengono poi fatti evaporare a 110°C fino a incipiente secchezza, per rimuovere SiF₄ e HF volatili. Dopo questo step, viene aggiunto 1 mL di HNO₃ s-b d. e il contenitore è nuovamente tappato e scaldato a 120°C per 1 ora. Si ripetono le ultime due fasi di evaporazione e trattamento con HNO₃ s-b d. per altre due volte, aggiungendo durante l'ultimo passaggio 3 mL di HNO₃ s-b d. e scaldando a 120°C per 1 ora. Le fasi di digestione con HNO₃ assicurano la completa conversione dei fluoruri poco solubili nei rispettivi

nitriti, molto più solubili. Alla fine del ciclo di trattamento, il residuo viene diluito a 100 mL con HNO_3 s-b d. al 2% e posto in un bagno ad ultrasuoni per 30 minuti, per favorire la solubilizzazione e l'omogeneizzazione dei composti mineralizzati.

Nelle **Figure 2.8** e **2.9** vengono mostrati i contenitori utilizzati per la digestione dei campioni. In **Figura 2.10** è riportato il diagramma di flusso che riassume l'intera procedura di digestione del campione adottata in questo lavoro di Tesi.

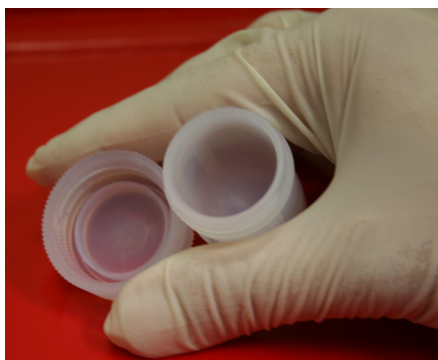


Figura 2.8 Contenitore in PFA da 15mL della Savillex

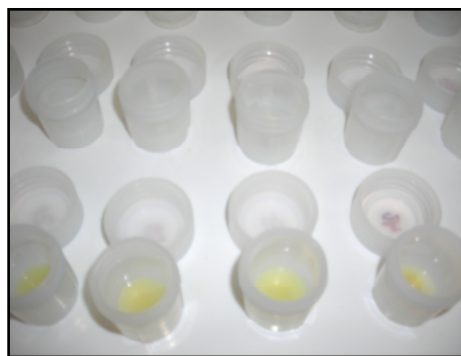


Figura 2.9 Contenitori aperti posti su piastra per rimuovere SiF_4 e HF volatili.

Per ridurre il più possibile la contaminazione, i contenitori in PFA sono stati prelavati con HNO_3 s-b d. concentrato per 48 ore a 110°C e sciacquati con acqua ultrapura. Alla fine del ciclo di lavaggio, i contenitori sono stati riempiti fino all'orlo con acqua ultrapura + $50 \mu\text{l}$ HNO_3 s-b d. ($\text{pH} \approx 1$), tappati e conservati sotto cappa a flusso laminare, fino al momento del loro utilizzo. Subito prima dell'uso, sono stati svuotati della soluzione di conservazione e ripetutamente lavati con acqua ultrapura.

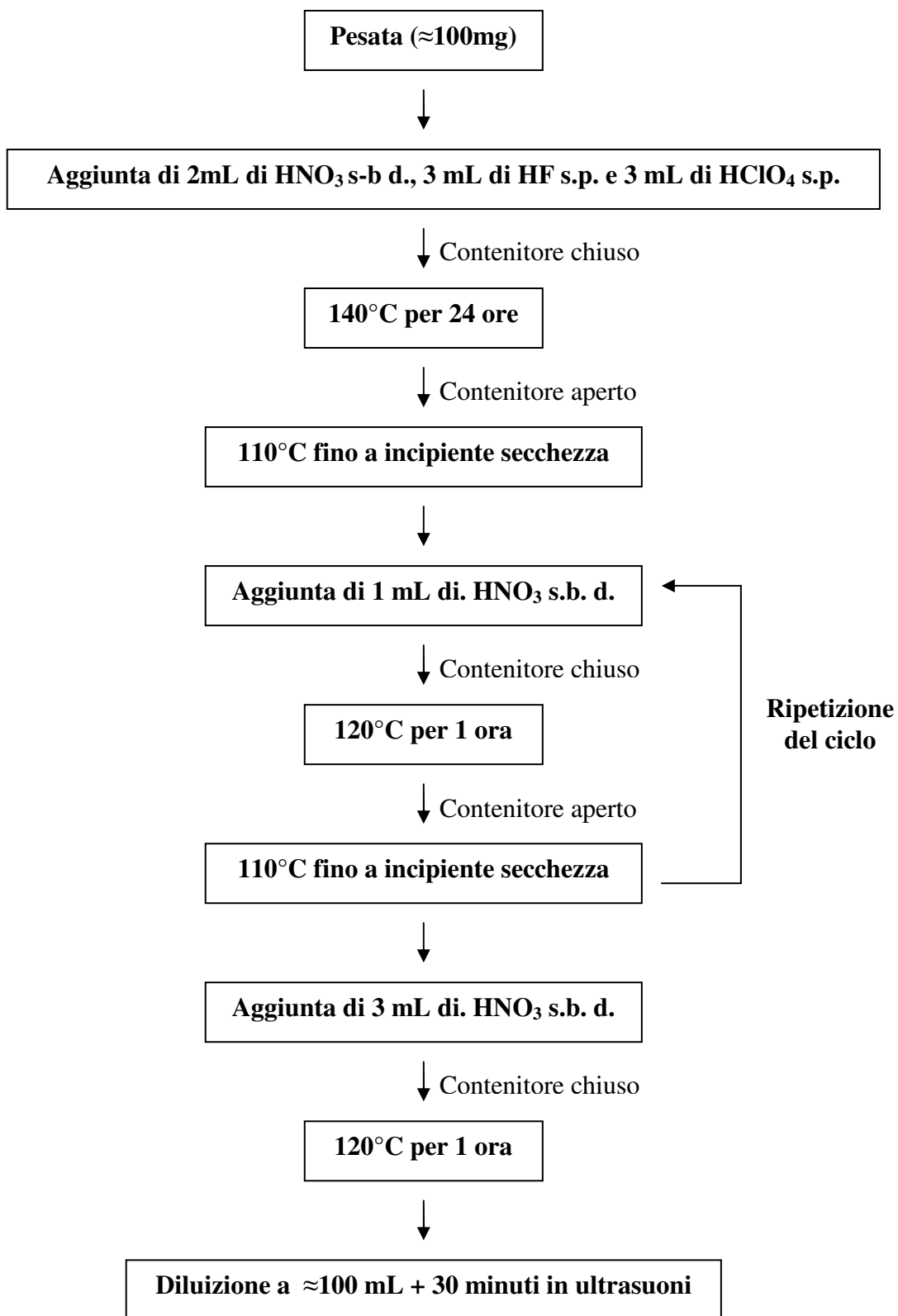


Figura 2.10 Procedura di digestione per campioni di suolo o sedimento realizzata su piastra scaldante in contenitori da 15mL in PFA (Savillex).

2.3.2 Valutazione del bianco dei reagenti e dei Detection Limit

I valori del bianco, del Detection Limit (D.L.) e della riproducibilità per ciascun elemento sono riportati nelle **Tabelle 2.4 e 2.5**.

I valori di D.L. sono stati calcolati come le concentrazioni corrispondenti a 3 volte la deviazione standard (3σ) di 10 ripetizioni di una soluzione standard a 40 ng L^{-1} (per ICP-MS) o a $2 \mu\text{g L}^{-1}$ (per ICP-AES). I valori dei D.L. sono risultati essere compresi nei range $4\text{-}20 \text{ ng L}^{-1}$ (ICP-SFMS) e $20\text{-}700 \text{ ng L}^{-1}$ (ICP-AES).

E' importante notare che i D.L. in ICP-SFMS dipendono fortemente dal livello di risoluzione impostato. Maggiori risoluzioni impongono fenditure di entrata al sistema di rivelazione più strette, con conseguente diminuzione del numero di ioni in arrivo al detector e peggioramento del rapporto segnale/rumore. Ad esempio, per lo strumento utilizzato in questo lavoro di Tesi, le sensibilità nei modi a media e alta risoluzione sono il 10% e il 2%, rispettivamente, di quelle ottenibili in bassa risoluzione. Dato che la sensibilità nel modo ad alta risoluzione era comunque perfettamente adeguata alla quantificazione di tutti gli analiti nei campioni certificati e in quelli reali analizzati (D.L. almeno due ordini di grandezza inferiori ai minimi valori di concentrazione misurati), tale modo è stato sempre utilizzato in tutte le analisi condotte, al fine di minimizzare le possibili interferenze isobariche. Il confronto con i D.L. riportati in letteratura per l'analisi degli stessi elementi, solitamente valutato a bassa risoluzione, deve tener conto di questo importante fattore. In particolare, la drastica diminuzione delle interferenze isobariche nel modo HR ha permesso di migliorare notevolmente l'accuratezza delle misure.

Per ridurre il più possibile i contributi dei bianchi, si è cercato di minimizzare il rischio di contaminazione in tutte le fasi di lavoro, dalla preparazione del campione fino alle analisi. Tutti i contenitori e i sistemi di analisi sono sempre stati preventivamente puliti accuratamente, la preparazione di tutte le soluzioni è stata eseguita in atmosfera controllata sotto cappa a flusso laminare e la qualità dei reagenti utilizzati è stata costantemente controllata. In particolare, sono stati utilizzati HF e HClO₄ di grado supra-pure, commercialmente disponibili. Acido nitrico ultra-puro è stato prodotto direttamente nei nostri laboratori di ricerca utilizzando un sistema sub-boiled in PFA (DST-1000, Savillex; **Figura 2.8**).

Il sistema di produzione di HNO₃ ultra-puro utilizzato ha permesso di ottenere una rilevante quantità (circa 250 mL/giorno) di acido di elevata purezza a costi accettabili. Infatti, una delle principali necessità per effettuare affidabili misure in ICP-SFMS a livelli di concentrazione di poche ppt è quella di disporre di notevoli quantità di HNO₃ ad un elevato livello di purezza. Soluzioni di HNO₃ ultra-puro sono essenziali in varie fasi operative:

- Pulizia del sistema prima di ogni sessione analitica e tra un campione e il successivo (HNO₃ ~ 2%)

- Pulizia periodica di torcia, iniettore e spray chamber (HNO_3 ~ 5-10% + ultrasuoni)
- Pulizia periodica dei coni (HNO_3 ~ 0.1% + ultrasuoni)
- Pulizia di contenitori e provette per il trattamento dei campioni
- Trattamento campioni



Figura 2.8 Sistema Sub-boiled utilizzato per purificazione HNO_3
(DST-1000 Sub-Boiling Distillation System - Savillex)

Visto il cospicuo consumo giornaliero di HNO_3 ultrapur ed il costo elevato dello stesso (circa 800 euro al litro), è stato messo a punto un sistema per la produzione di acido ultrapuro per volatilizzazione in condizioni di “sub-boling” (evaporazione a T° inferiore a quella di ebollizione) e successiva condensazione dei vapori, partendo da acido di grado "per analisi" (circa 65 euro per 2.5 L), decisamente molto più economico.

Per mezzo di una resistenza scaldante nella parte inferiore del sistema, l'acido nitrico "per analisi" viene scaldato lentamente ad una temperatura inferiore ($50-60^\circ \text{C}$) alla sua temperatura di ebollizione (circa 120°C). I vapori acidi che si formano salgono lungo il contenitore e, incontrando le pareti fredde del sistema, condensano e vengono convogliati in un recipiente di raccolta. Scaldando a bassa temperatura, si evita che piccole gocce di soluzione contenenti metalli vengano veicolate dai vapori fino al contenitore di raccolta. Con questo sistema è possibile produrre circa 10 mL/ora di acido nitrico sub-boiled, con livelli di impurezze vicini o minori a quelli di un acido ultra-puro commerciale.

ICP-SFMS Thermo Finnigan ELEMENT-2					
Elemento	Massa Analitica	D.L. (ng L⁻¹)	Bianco reagenti (ng L⁻¹)	Riproducibilità a 1 µg L⁻¹ (RSD %)	Standard Interno
Ce	¹⁴⁰ Ce	8.4	d.l.	0.8	¹¹⁵ In
Cr	⁵² Cr	9.1	127.9	1.1	¹¹⁵ In
Cs	¹³³ Cs	3.6	d.l.	1.1	¹¹⁵ In
Dy	¹⁶³ Dy	10	d.l.	2	¹⁸⁵ Re
Er	¹⁶⁶ Er	9.9	d.l.	2.2	¹⁸⁵ Re
Eu	¹⁵¹ Eu	11.2	d.l.	1.7	¹¹⁵ In
Gd	¹⁵⁷ Gd	15.6	d.l.	1.6	¹¹⁵ In
Hf	¹⁷⁸ Hf	13.8	38	2.3	¹⁸⁵ Re
Ho	¹⁶⁵ Ho	7	d.l.	1.1	¹⁸⁵ Re
La	¹³⁹ La	10.4	d.l.	1.3	¹¹⁵ In
Lu	¹⁷⁵ Lu	5.4	d.l.	1.5	¹⁸⁵ Re
Nb	⁹³ Nb	6.7	27.8	0.8	⁷² Ge
Nd	¹⁴⁶ Nd	13.9	d.l.	2.7	¹¹⁵ In
Ni	⁶⁰ Ni	15	133.6	2.5	⁷² Ge
Pr	¹⁴¹ Pr	5.9	d.l.	0.8	¹¹⁵ In
Rb	⁸⁵ Rb	12	20.9	1.3	⁷² Ge
Sc	⁴⁵ Sc	9	11.3	1.3	⁷² Ge
Sm	¹⁴⁷ Sm	14.2	d.l.	2	¹¹⁵ In
Ta	¹⁸¹ Ta	6.4	38	1.4	¹⁸⁵ Re
Tb	¹⁵⁹ Tb	5.8	d.l.	1.4	¹⁸⁵ Re
Th	²³² Th	11	d.l.	1.3	¹⁸⁵ Re
Tm	¹⁶⁹ Tm	6.9	d.l.	1.3	¹⁸⁵ Re
U	²³⁸ U	4	d.l.	1.3	¹⁸⁵ Re
Y	⁸⁹ Y	7	d.l.	1.2	⁷² Ge
Yb	¹⁷² Yb	8.9	d.l.	1.4	¹⁸⁵ Re
Zr	⁹⁰ Zr	18.9	254.1	1.6	⁷² Ge

Tabella 2.4 Massa analitica, Detection Limit (D.L.), Bianco reagenti e Riproducibilità di ciascun elemento analizzato in ICP-SFMS.

ICP-AES Varian 720-ES					
Elemento	Lunghezza d'onda (nm)	D.L. (ng L ⁻¹)	Bianco reagenti (µg L ⁻¹)	Riproducibilità a 10 µg L ⁻¹ (RSD %)	Standard Interno (nm)
Al	396.152	0.46	1.8	0.8	Ge 209.426
Ba	455.403	0.023	0.11	0.1	Ge 209.426
Be	313.107	0.016	0.019	0.1	Ge 209.426
Ca	317.933	0.68	7.1	8.8	Ge 209.426
Co	230.786	0.28	0.38	0.6	Ge 209.426
Fe	238.204	0.14	1.3	2.3	Ge 209.426
K	766.491	0.51	1.8	4.3	Ge 209.426
Li	670.783	0.034	0.39	0.3	Ge 209.426
Mg	285.213	0.13	0.9	0.6	Ge 209.426
Mn	257.61	0.029	0.1	0.2	Ge 209.426
Na	588.995	0.25	2.1	1.5	Ge 209.426
Sr	407.771	0.019	0.089	0.2	Ge 209.426
Ti	336.122	0.079	0.28	0.4	Ge 209.426

Tabella 2.5 Lunghezza d'onda, Detection Limit (D.L.), Bianco reagenti e Riproducibilità di ciascun elemento analizzato in ICP-AES.

2.3.3 Analisi

Una volta completata la fase di mineralizzazione del campione, le soluzioni ottenute sono state conservate a +4 °C e analizzate entro 48 ore dalla dissoluzione.

In letteratura, sono riportati molti metodi di calibrazione con l'uso di numerosi standard interni, per correggere gli effetti matrice e le fluttuazioni strumentali dei segnali durante le analisi di sedimenti e suoli in ICP-MS (es. **Schönberg, 1993; Hollocher and Ruiz, 1995; Eggins et al., 1997**).

Il metodo qui descritto utilizza calibrazioni esterne a 6 punti, corrette con una standardizzazione interna multipla. In particolare, vengono aggiunti ai bianchi, ai campioni e alle soluzioni standard 60 µg L⁻¹ di Ge, 12 µg L⁻¹ di In e 30 µg L⁻¹ di Re. I tre standard interni, uno con rapporto m/z basso (⁷²Ge), uno intermedio (¹¹⁵In) e uno elevato (¹⁸⁵Re), coprono l'intero range di massa e, elemento per elemento, è stato selezionato lo standard interno più appropriato per la sua quantificazione, così da ottenere una migliore accuratezza (**Tabella 2.4**).

L'uso di uno standard interno multiplo è risultato fondamentale per la correzione gli effetti matrice che si verificano durante la nebulizzazione del campione, durante la ionizzazione nel plasma e nel tragitto che gli ioni compiono per arrivare al detector (effetto spazio-carica **Tanner et al. 1994**). In effetti, la risposta strumentale in ICP-MS tende a diminuire nel tempo con differenti andamenti per i diversi isotopi. Ad esempio, **Olivares and R.S Houk (1986)** hanno evidenziato che solitamente i decrementi maggiori si verificano per gli isotopi più leggeri. La principale causa di questo fenomeno è riconducibile alla bassa trasmissione degli ioni attraverso le lenti ottiche, a causa degli effetti spazio-carica indotti dalla matrice (**Tanner et al., 1994**). Come conseguenza della defocalizzazione del fascio ionico, si ha una perdita di sensibilità e un peggioramento dei D.L., specialmente nella determinazione di elementi in traccia a bassa massa, in presenza di elevate concentrazioni di metalli a massa elevata. Per controllare questo fenomeno, sono state analizzate 2 soluzioni multistandard ogni 5 campioni reali. E' importante notare come il tempo necessario per l'analisi di un campione sia di circa 12 minuti: 4 minuti per il lavaggio del sistema, e i restanti 8 minuti per il completamento della misura (0.5 min per l'arrivo del campione al plasma; 0.5 min per stabilizzare il plasma; 7 min per effettuare 16 scansioni di massa - aumento di un fattore 4 del rapporto segnale/rumore). Di conseguenza, l'intervallo di tempo che intercorre tra due acquisizioni della soluzione multistandard (serie di 5 campioni più 2 ripetizioni della soluzione standard) è di circa 1.5 ore. Il progressivo decremento nel tempo dei segnali della soluzione multistandard è mostrato in **Figura 2.9**. Si può notare come la caduta dei segnali relativi sia massa-sensibile, con variazioni più accentuate nella regione delle masse basse (<100 amu), dove i segnali diminuiscono di circa il 40% dopo l'analisi di 15 campioni (circa 4.5 ore).

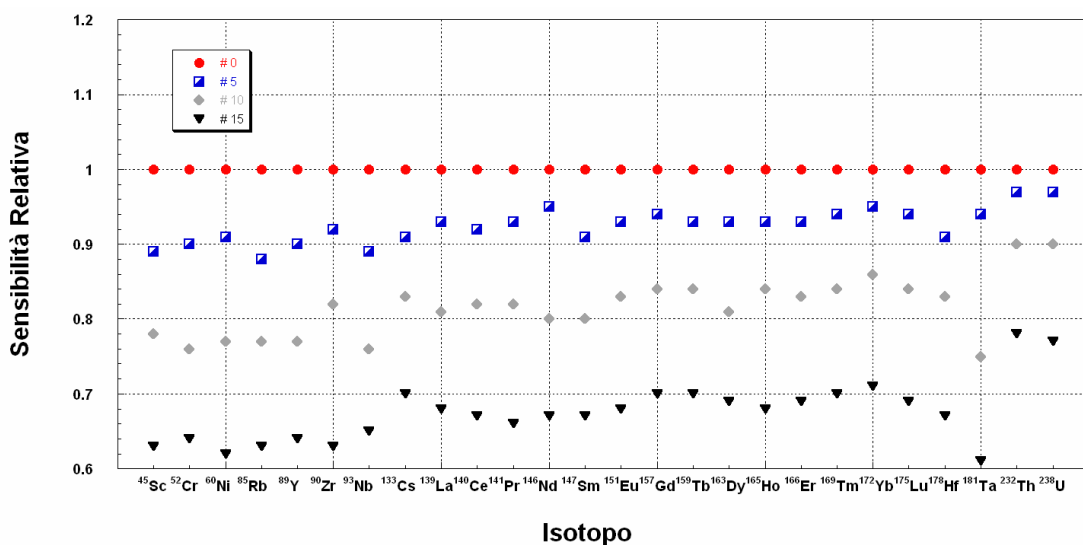


Figura 2.9 Cambiamento della sensibilità di tutti gli isotopi utilizzati nel metodo analitico durante una corsa analitica (cicli da 1.5 ore). # indica il numero di campioni reali analizzati dall'inizio della corsa analitica fino al momento dell'acquisizione dei segnali della soluzione standard.

Gli andamenti riportati in **Figura 2.9** giustificano pienamente l'utilizzo di almeno tre standard interni, essenziali per correggere i cambiamenti di risposta osservati nei differenti intervalli di massa. Sfortunatamente, la sola correzione mediante uno o più standard interni non è sufficiente per ottenere una compensazione completa della deriva del segnale. Una rilevante dispersione residua del segnale isotopico per ciascun intervallo di massa (basso, medio, alto) tende a ridurre riproducibilità e accuratezza. Allo scopo di valutare la varianza residua, in **Figura 2.10** è stato riportato il rapporto normalizzato analita/standard interno (normalizzato rispetto ai valori ottenuti nella corsa # 0) di ciascun isotopo, come funzione dell'unità di massa atomica. Colori diversi si riferiscono a tempi di analisi diversi. Osservando la **Figura 2.10**, si può notare come le derivate residue mostrate differiscano da isotopo a isotopo e siano composte da due componenti, una componente casuale imputabile alla riproducibilità (RSD solitamente minore del 2%), e una componente sistematica che varia progressivamente. In particolare, dopo 15 campioni reali (4.5 ore), la componente sistematica raggiunge, per alcuni isotopi, variazioni intorno all' 8-10%. Questa varianza residua è dipendente da più fattori come, ad esempio, variazioni di temperatura del laboratorio e della spray chamber, variazioni nella risposta del detector, ostruzione progressiva dei coni, tipo di matrice analizzata e altre variabili operative. Per esempio, una deriva a lungo termine può essere generata dai componenti della matrice che tendono ad occludere gli orifizi del cono di campionamento e di scrematura. Anche se il quantitativo dei solidi totali disciolti (TDS- total dissolved solids) viene mantenuto al di sotto dello 0.1%, in ICP-SFMS si può comunque avere instabilità dei segnali nel tempo. Molti autori, ad esempio **Hu and Gao, 2008; Kamber et al., 2003; Yu et al., 2000; Eggins et al., 1997**, effettuano un monitoraggio della sensibilità con diverse strategie. In questo lavoro di Tesi, il monitoraggio, il controllo e la correzione delle derivate residue sono stati eseguiti tramite ripetizioni di una soluzione standard ogni 5 campioni reali, assumendo un andamento lineare della variazione del segnale tra due ripetizioni consecutive (ogni 5 campioni = 1.5 ore).

Per le misure in ICP-AES, dove non è stata osservata la presenza di particolari derivate, è stato applicato il comune metodo che utilizza un solo standard interno (5 ppm di Ge, $\lambda=209.426$ nm) per correggere l'effetto matrice. In ICP-AES, tale effetto è causato da vari fattori, il più importante dei quali consiste nella differenza di viscosità e tensione superficiale tra gli standard e le soluzioni reali, con conseguente differente efficienza di nebulizzazione.

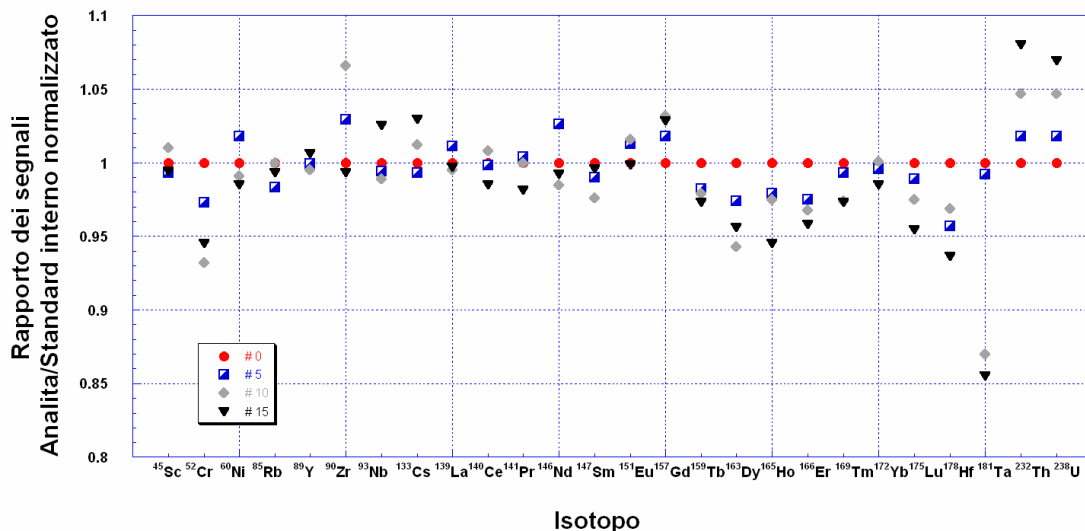


Figura 2.10 Rapporto normalizzato dei segnali analita/standard interno (normalizzato rispetto al rapporto ottenuto durante la corsa # 0) di ciascun isotopo, come funzione dell'unità di massa atomica; # indica il numero di campioni reali analizzati dall'inizio dell'analisi fino al momento dell'acquisizione dei segnali della soluzione standard utilizzata per il monitoraggio delle derive

2.3.4 Prestazioni analitiche del metodo

La riproducibilità del metodo è stata valutata mediante 10 ripetizioni di soluzioni standard. In ICP-SFMS in modalità Alta risoluzione, la riproducibilità è risultata migliore del 5%, 3% e 1.5% per concentrazioni rispettivamente di 0.1, 1.0 e 10 ppb. La riproducibilità per l'analisi di un campione reale è stata valutata effettuando 10 acquisizioni del medesimo campione mineralizzato ed è risultata essere sempre al di sotto del 6.5%, e solitamente inferiore al 3% (**Figura 2.11**).

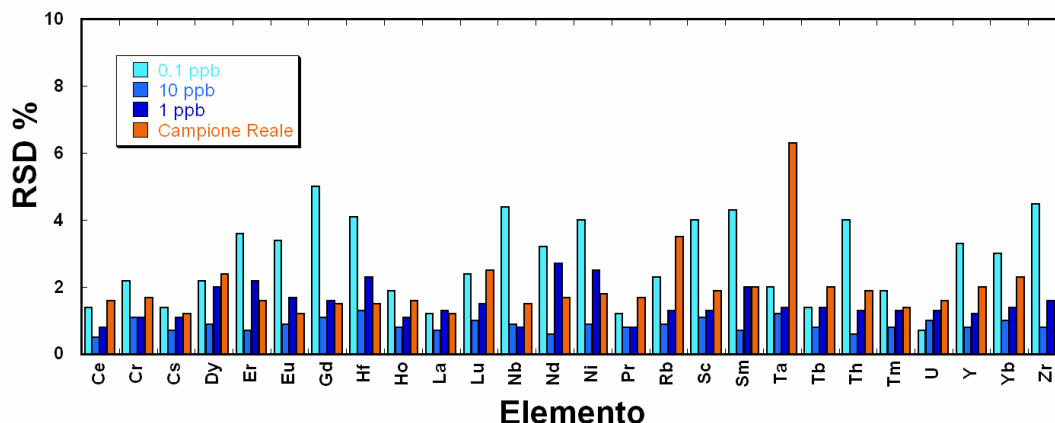


Figura 2.11 Precisione analitica espressa come RSD% di 10 misure di una soluzione (0.1ppb - 1ppb - 10ppb - campione reale) analizzata in ICP-SFMS.

Per le analisi in ICP-AES, la riproducibilità analitica è risultata migliore dell'1% per soluzioni standard da 10 e 100 ppb, fatta eccezione per Ca, Fe, K e Na a livello di 10 ppb. In particolare, la RDS del Ca raggiunge il 6.5% alla concentrazione di 100 ppb, a causa degli alti valori del bianco. Tuttavia, le concentrazioni di questi elementi nelle soluzioni ottenute dalla mineralizzazione dei campioni reali sono risultate essere sempre più elevate di 1 ppm. A questi livelli di concentrazione, tutti gli elementi analizzati presentano RSD solitamente minori dell'1% e sempre inferiori a 1.2%. (**Figura 2.12**).

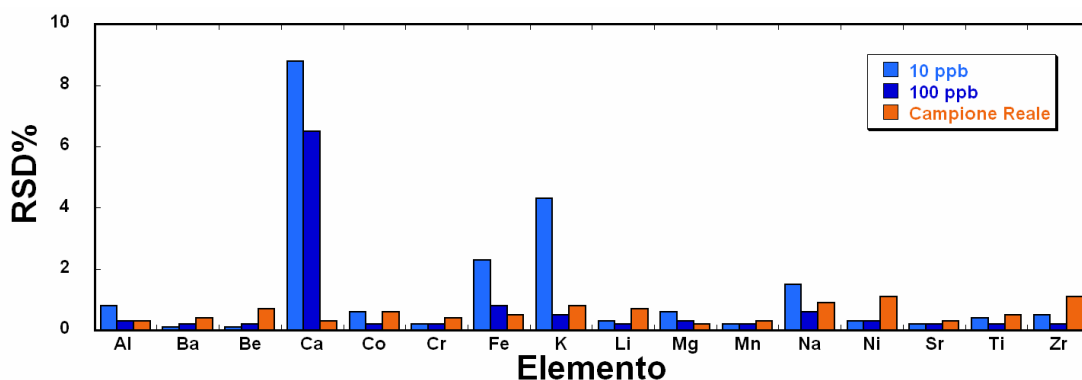


Figura 2.12 Precisione analitica espressa come RSD% di 10 misure di una soluzione (10ppb - 100ppb – campione reale) analizzata in ICP-AES.

La riproducibilità e l'accuratezza del metodo analitico, includendo la critica fase di mineralizzazione, sono state valutate mediante analisi ripetute di sei materiali di riferimento certificati: BHVO-1, JA-2, NIST 2711, GBW 07313, NIST 2702 e CRM-MURST-ISS-A1.

I risultati ottenuti sono riassunti nelle **Tabelle 2.6 e 2.7** dove sono riportate, per ciascun elemento, le concentrazioni medie e le deviazioni standard trovate sperimentalmente e tutti i valori certificati, raccomandati e indicati per i CRM analizzati. In particolare, i valori di concentrazione riportati nelle **Tabelle 2.6 e 2.7** rappresentano i valori medi ottenuti dalla dissoluzione e analisi di differenti aliquote di uno stesso campione (da 3 a 8 aliquote per ciascun materiale di riferimento certificato).

L'accuratezza del metodo è stata valutata comparando i valori certificati con le concentrazioni medie ottenute. La maggior parte dei valori misurati presentano un ragionevole accordo con i valori certificati, con errori percentuali inferiori al 15% (inferiori al 10% per molti elementi). Eccezioni sono il Cs, Nd e Sc in GBW07313 Marine Sediment (rispettivamente -20%, -15% e -17%), La in NIST 2702 Marine Sediment (-16%) e Ba e Be in BHVO-1 Hawaiian Basalt (rispettivamente -20% e -39%). Si deve notare che i valori per Ba e Be in BHVO-1 non sono certificati, ma solo raccomandati (Recommended Values). Errori più elevati sono stati riscontrati per Th, U, Zr e Hf in alcuni campioni dove le concentrazioni di tali elementi erano

non certificate (Not certified) o solamente indicate (Indicated). Inoltre, **Robinson et al., (1998)** hanno appurato che la dissoluzione di rocce mafiche può comportare bassi recuperi in presenza di minerali refrattari come, ad esempio, gli zirconi. Questo giustifica la bassa accuratezza per alcune HREE, Th, U e Zr-Hf (**Tabelle 2.6 e 2.7**), elementi che spesso sono contenuti proprio in questi minerali. Un'estrazione più efficiente di questi metalli potrebbe essere eseguita mediante trattamenti di fusione alcalina ma, utilizzando questa procedura di mineralizzazione, vengono solitamente introdotti maggiori quantità di contaminanti e si verifica facilmente la perdita di elementi volatili (**Robinson et al., 1998**).

Elemento	Tecnica	BHVO-1 Hawaiian Basalt: Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg				NIST 2711 Montana Soil: Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg				JA-2 Andesite: Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg			
		C±ΔC n=8	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)	C±ΔC n=5	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)	C±ΔC n=6	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)
Al ₂ O ₃	AES	135000 ± 1400	C	138000 ± 2100	-2.2	230000 ± 6400	C	247000 ± 3400	-6.9	153000 ± 1320	R	154100 ± 3600	-0.7
Ba	AES	110.7 ± 0.5	R	139 ± 14	-20	671 ± 4	C	726 ± 38	-7.6	279 ± 3	R	321 ± 28	-13
Be	AES	0.67 ± 0.01	R	1.1 ± 0.3	-39					1.86 ± 0.01	R	2.05 ± 0.44	-9.3
CaO	AES	112000 ± 2600	C	114000 ± 1700	-1.8	37800 ± 159	C	40300 ± 1120	-6.2	61500 ± 1900	R	62900 ± 1900	-2.2
Ce	SFMS	36 ± 2	R	39 ± 4	-7.7	62 ± 2	I	69	-10	31.6 ± 1.7	R	32.7 ± 2.9	-3.4
Co	AES	47.4 ± 0.2	C	45 ± 2	5.3	10.5 ± 0.1	I	10	5.0	30.0 ± 0.2	R	29.5 ± 2.8	1.7
Cr	SFMS	264 ± 22	R	289 ± 22	-8.7	40 ± 2	I	47	-15	433 ± 14	R	436 ± 59	-0.7
Cs	SFMS	0.12 ± 0.01	I	0.13 ± 0.06	-7.7	5.3 ± 0.1	I	6.1	-13	4.72 ± 0.42	R	4.63 ± 0.37	1.9
Dy	SFMS	5.6 ± 0.7	C	5.2 ± 0.3	7.7	4.8 ± 0.4	I	5.6	-14	2.9 ± 0.07	R	2.8 ± 0.64	3.6
Er	SFMS	2.6 ± 0.2	R	2.4 ± 0.2	8.3					1.71 ± 0.1	R	1.48 ± 0.46	16
Eu	SFMS	2.06 ± 0.13	C	2.06 ± 0.08	0.1	0.91 ± 0.03	I	1.1	-17	0.90 ± 0.1	R	0.93 ± 0.1	-3.2
Fe ₂ O ₃ T	AES	120600 ± 2300	C	122300 ± 2100	-1.2	77700 ± 550	C	82600 ± 1700	-5.9	61200 ± 1700	R	62100 ± 3430	-1.4
Gd	SFMS	6.0 ± 0.5	R	6.4 ± 0.5	-6.3					2.96 ± 0.24	R	3.06 ± 0.41	-3.3
Hf	SFMS	3.97 ± 0.42	C	4.38 ± 0.22	-9.4	3.5 ± 0.7	I	7.3	-52	2.75 ± 0.22	R	2.86 ± 0.25	-3.8
Ho	SFMS	0.97 ± 0.11	R	0.99 ± 0.08	-2.0	0.85 ± 0.08	I	1	-15	0.55 ± 0.03	R	0.5 ± 0.15	10
K ₂ O	AES	5770 ± 140	R	5200 ± 350	11	51100 ± 706	C	59000 ± 1900	-13	17900 ± 480	R	18100 ± 600	-1.1
La	SFMS	14.2 ± 0.7	R	15.8 ± 1.3	-10	31.2 ± 1.1	I	40	-22	14.8 ± 0.7	R	15.8 ± 1.4	-6.3
Li	AES	4.96 ± 0.12	I	4.6 ± 1.5	7.8					27.7 ± 1.2	R	27.3 ± 2.9	1.5
Lu	SFMS	0.265 ± 0.007	R	0.291 ± 0.026	-8.9					0.23 ± 0.01	R	0.27 ± 0.03	-15
MgO	AES	72000 ± 7080	R	72300 ± 2200	-0.4	15300 ± 230	C	17400 ± 500	-12	73800 ± 3700	R	76000 ± 2700	-2.9
MnO	AES	1660 ± 59	C	1680 ± 80	-1.2	775 ± 4	C	824 ± 36	-5.9	1050 ± 53	R	1080 ± 70	-2.8
Na ₂ O	AES	23100 ± 740	R	22600 ± 700	2.2	29900 ± 196	C	30700 ± 810	-2.6	30600 ± 1300	R	31100 ± 1200	-1.6
Nb	SFMS	18 ± 1.7	R	19 ± 2	-5.3					8.6 ± 0.2	R	9.47 ± 1.2	-9.2
Nd	SFMS	24 ± 1.1	R	25 ± 2	-4.0	25 ± 1	I	31	-19	14.7 ± 1.4	R	13.9 ± 1.3	5.8
Ni	SFMS	112 ± 3.5	C	121 ± 2	-7.4	18.3 ± 0.6	C	20.6 ± 1.1	-9.2	121 ± 15	R	130 ± 14	-6.9
Pr	SFMS	5.4 ± 0.2	C	5.7 ± 0.4	-5.3					4.01 ± 0.32	R	3.84 ± 1.04	4.4
Rb	SFMS	11.0 ± 0.7	R	11 ± 2	-0.2	104 ± 3	I	110	-5.5	78.5 ± 2.6	R	72.9 ± 6.7	7.7
Sc	SFMS	35.2 ± 1.0	C	31.8 ± 1.3	11	9.0 ± 0.6	I	9	0.1	20.3 ± 2.4	R	19.6 ± 1.8	3.6
Sm	SFMS	6.0 ± 0.2	C	6.2 ± 0.3	-3.2	5.0 ± 0.2	I	5.9	-15	3.25 ± 0.23	R	3.11 ± 0.34	4.5
Sr	AES	401 ± 0.9	R	403 ± 25	-0.5	238 ± 2	C	245.3 ± 0.7	-3.0	230 ± 11	R	248 ± 12	-7.3
Ta	SFMS	1.28 ± 0.14	R	1.23 ± 0.13	4.1					0.74 ± 0.10	R	0.8 ± 0.21	-7.5
Tb	SFMS	0.97 ± 0.11	R	0.96 ± 0.08	3.0					0.47 ± 0.024	R	0.44 ± 0.082	6.8
Th	SFMS	1.19 ± 0.05	R	1.08 ± 0.15	10	12.4 ± 0.6	I	14	-11	4.78 ± 0.16	R	5.03 ± 0.58	-5.0
TiO ₂	AES	27000 ± 1700	R	27100 ± 600	-0.4	5000 ± 51	C	5110 ± 380	-2.2	6700 ± 160	R	6600 ± 400	1.5
Tm	SFMS	0.31 ± 0.03	R	0.33 ± 0.04	-6.1					0.27 ± 0.032	R	0.28 ± 0.056	-3.6
U	SFMS	0.46 ± 0.04	R	0.42 ± 0.06	9.5	2.6 ± 0.3	I	2.6	1.1	2.30 ± 0.30	R	2.21 ± 0.24	4.1
Y	SFMS	26.5 ± 0.7	R	27.6 ± 1.7	-4.0	28 ± 2	I	25	12	17.3 ± 0.2	R	18.3 ± 2.7	-5.5
Yb	SFMS	2.02 ± 0.25	R	2.02 ± 0.2	0.2	2.6 ± 0.2	I	2.7	-3.7	1.59 ± 0.05	R	1.62 ± 0.4	-1.9
Zr	SFMS	190 ± 7	R	179 ± 21	6.1	130 ± 24	I	230	-43	114 ± 20	R	116 ± 14	-1.7

Tabella 2.6 Analisi di materiali certificati di suolo. Confronto tra valori certificati e determinati.

C= valore medio; ΔC=intervallo di confidenza 95%; n= numero di determinazioni indipendenti

*Tipo di valore certificato: C=Certificato; R=Raccomandato ; I=Indicato

Elemento	Tecnica	GBW 07313 Marine Sediment: Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg				NIST 2702 Marine Sediment: Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg				MURST Antarctic Marine Sediment: Le concentrazioni sono riportate in mg/Kg			
		C±ΔC n=5	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)	C±ΔC n=3	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)	C±ΔC n=5	Tipo Valore*	Valore Certificato	Errore Relativo (%)
Al ₂ O ₃	AES	126000 ± 1700	C	137500 ± 4100	-8.4	310000 ± 9400	C	318000 ± 8300	-2.5	242000 ± 3200	C	254000 ± 12000	-4.7
Ba	AES	3965 ± 60	C	4400 ± 840	-9.9	372.5 ± 40.8	C	397.4 ± 3.2	-6.3				
Be	AES					2.8 ± 0.4	I	3	-6.7				
CaO	AES	15600 ± 150	C	17100 ± 1200	-8.8	4410 ± 160	R	4799 ± 336	-8.1				
Ce	SFMS	91 ± 4	C	92 ± 29	-1.1	115 ± 10	C	123.4 ± 5.8	-6.8				
Co	AES	74.8 ± 0.9	C	76.7 ± 6.9	-2.5	29.8 ± 3.0	C	27.76 ± 0.58	7.4	7.31 ± 0.21	C	6.87 ± 0.31	6.4
Cr	SFMS	56.9 ± 2.1	C	58.4 ± 6.4	-2.6	324 ± 19	C	352 ± 22	-8.0	38.7 ± 0.9	C	42.1 ± 3.4	-8.1
Cs	SFMS	7.5 ± 0.3	C	9.4 ± 1.6	-20	6.9 ± 0.7	I	7.1	-2.8				
Dy	SFMS	18.3 ± 0.8	C	19.9 ± 5.2	-8.0								
Er	SFMS	10.3 ± 0.4	C	11 ± 2	-6.4								
Eu	SFMS	4.7 ± 0.2	C	5.3 ± 1	-11								
Fe ₂ O ₃ T	AES	59600 ± 760	C	65800 ± 3900	-9.4	211000 ± 4300	C	226000 ± 6900	-6.6	63000 ± 540	C	69800 ± 2000	-9.7
Gd	SFMS	20.6 ± 0.5	C	23.7 ± 5.2	-13								
Hf	SFMS					6.1 ± 0.5	I	12.6	-52				
Ho	SFMS	3.9 ± 0.2	C	4.3 ± 0.4	-9.3								
K ₂ O	AES	26100 ± 210	C	29500 ± 2065	-12	42900 ± 1100	C	49490 ± 1700	-13				
La	SFMS	64.3 ± 3.6	C	67.8 ± 11.5	-5.2	61.7 ± 2.7	C	73.5 ± 4.2	-16				
Li	AES	54.5 ± 0.50	C	60 ± 6	-9.2	75.3 ± 8.6	I	78.2	-9.7				
Lu	SFMS	1.38 ± 0.07	C	1.46 ± 0.6	-5.5								
MgO	AES	28900 ± 260	C	33800 ± 2700	-14	15100 ± 1000	R	16400 ± 1200	-7.9				
MnO	AES	3700 ± 46	C	4300 ± 600	-14	2076 ± 15	C	2269 ± 75	-8.5	547 ± 8	C	576 ± 25	-5.0
Na ₂ O	AES	41700 ± 420	C	48100 ± 1900	-13	18300 ± 490	C	18400 ± 540	-0.5				
Nb	SFMS	10.4 ± 0.4	I	15.1	-31	69 ± 6	I	63	9.5				
Nd	SFMS	77.6 ± 3.5	C	91.8 ± 11	-15	57 ± 3	I	56	1.8				
Ni	SFMS	140 ± 1.6	C	150 ± 17	-6.7	70.7 ± 2.1	C	75.4 ± 1.5	-6.2	8.8 ± 0.09	C	9.56 ± 1.05	-7.9
Pr	SFMS	20.6 ± 0.8	C	20.1 ± 3.6	2.5								
Rb	SFMS	94.7 ± 9.8	C	97.3 ± 11.7	-2.7	119.5 ± 8.7	C	127.7 ± 8.8	-6.4				
Sc	SFMS	29.9 ± 1.6	C	25.6 ± 8.7	17	25.5 ± 2.5	C	25.9 ± 1.1	-1.5				
Sm	SFMS	20.5 ± 0.4	C	21.5 ± 4.1	-4.7	10.6 ± 0.1	I	10.8	-1.9				
Sr	AES	244 ± 3	C	267 ± 56	-8.6	115.4 ± 9.2	C	119.7 ± 3	-3.6				
Ta	SFMS												
Tb	SFMS	3.2 ± 0.1	C	3.4 ± 1	-5.9								
Th	SFMS	13.9 ± 0.3	C	13.9 ± 3.1	0.2	17.7 ± 0.4	C	20.51 ± 0.96	-14				
TiO ₂	AES	6010 ± 140	C	6700 ± 600	-10.3	14600 ± 460	C	14700 ± 1400	-0.7				
Tm	SFMS	1.46 ± 0.08	C	1.54 ± 0.35	-5.2								
U	SFMS	1.87 ± 0.09	C	1.98 ± 1.13	-5.6	7.8 ± 0.4	I	10.4	-25				
Y	SFMS	105 ± 6.1	C	104 ± 19	1.0								
Yb	SFMS	8.4 ± 0.5	C	9.8 ± 3.2	-14								
Zr	SFMS	180 ± 10	C	177 ± 37	1.7								

Tabella 2.7 Analisi di materiali certificati di sedimento. Confronto tra valori certificati e determinati.

C= valore medio; ΔC=intervallo di confidenza 95%; n= numero di determinazioni indipendenti

*Tipo di valore certificato: C=Certificato; R=Raccomandato ; I=Indicato

Una sintesi degli errori percentuali trovati, rispetto ai soli valori certificati (escludendo quindi i valori raccomandati o indicati), è riportata nelle **Figure 2.13 e 2.14**. L'incertezza sull'accuratezza è sempre migliore del 20%, e solitamente migliore del 10%, per tutti gli elementi determinati in ICP-SFMS (**Figura 2.13**). Ancora migliori sono i risultati per le misure in ICP-AES; sono stati ottenuti errori

sempre inferiori al 15%, e solitamente al disotto del 10%, per tutti gli elementi quantificati (**Figura 2.14**).

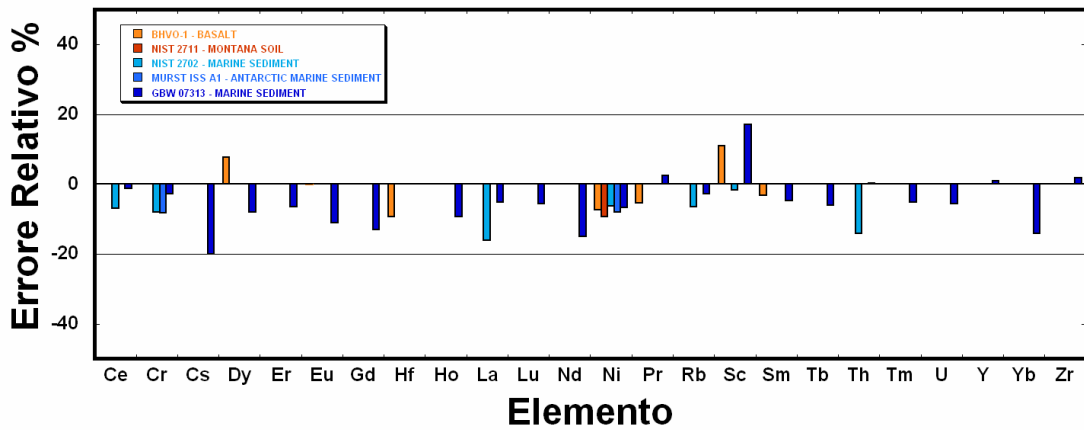


Figura 2.13 Errori relativi percentuali calcolati rispetto ai soli valori certificati ottenuti mediante analisi in ICP-SFMS

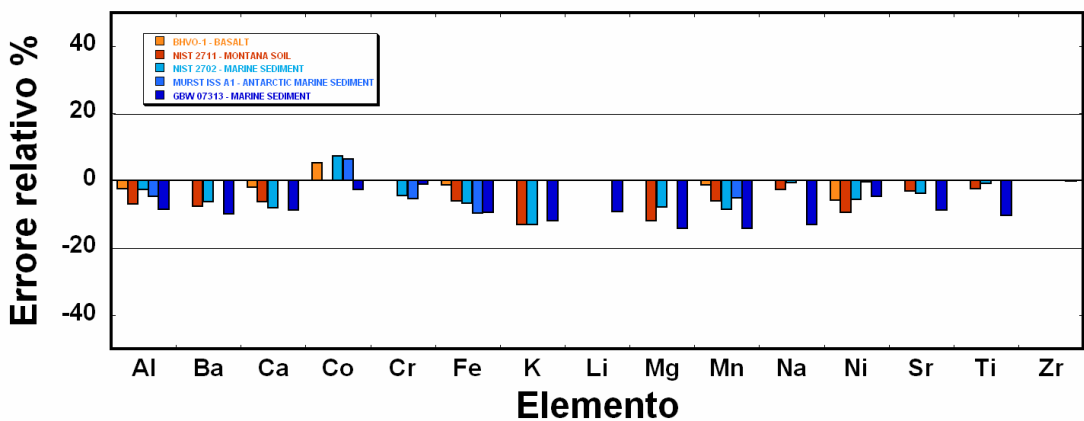


Figura 2.14 Errori relativi percentuali calcolati rispetto ai soli valori certificati ottenuti mediante analisi in ICP-AES.

Le deviazioni standard relative sono risultate tipicamente migliori del 10% per le analisi in ICP-SFMS e migliori del 5% per quelle in ICP-AES. Come da aspettarsi, questi risultati sono leggermente peggiori rispetto a quelli ottenuti dalle ripetizioni di una stessa soluzione, sia che si tratti di soluzione standard che di un campione mineralizzato, confermando la criticità della fase di mineralizzazione per matrici complesse, come i suoli e i sedimenti marini.

I valori di riproducibilità e accuratezza qui ottenuti sono conformi con quelli riportati in letteratura. Nella maggior parte dei lavori, la riproducibilità analitica in ICP-MS è compresa nell'intervallo 3%-10% e l'accuratezza è solitamente migliore del 10% (Jenner et al., 1993; Cheatham et al., 1993; Poistrasson et al., 1993; Schonberg, 1993; Hémond et al., 1994; Xie et al., 1994; McGinnis et al., 1997; Liang and

Grégoire, 2000; Pearce et al., 2004). Per alcune HREE, in letteratura sono generalmente riportati valori di accuratezza inferiori (errori nell'intervallo 10-25%; Liang and Grégoire, 2000).

2.3.5 Confronto con i metodi riportati in letteratura

Con l'obiettivo di migliorare le prestazioni dei metodi analitici in ICP-MS, in letteratura sono riportate differenti strategie di calibrazione e diverse tecniche di correzione delle derive di segnale. Ad esempio, **Eggins et al. (1997)**, hanno sviluppato una metodica che utilizza 9 standard interni (4 isotopi arricchiti e 5 naturali), per migliorare l'accuratezza (errori solitamente inferiori al 5%). Il metodo da noi proposto fornisce prestazioni comparabili con una procedura di standardizzazione esterna molto più semplice. Esso prevede, infatti, l'uso di soli 3 standard interni (^{72}Ge , ^{115}In , ^{185}Re), associato ad una correzione continua delle derive residue. Tale correzione viene effettuata attraverso il monitoraggio dei cambiamenti di sensibilità, realizzato ripetendo l'acquisizione di una soluzione standard ed un campione certificato ogni 5 campioni reali. In definitiva, questa procedura semplifica il metodo di quantificazione di molti elementi in matrici complesse, come i sedimenti marini, evitando l'utilizzo di costosi standard di isotopi arricchiti e/o un elevato numero di isotopi naturali impiegati come standard interni.

2.4 Conclusioni

ICP-SFMS e ICP-AES si sono rivelate due potenti tecniche per la misura rapida e precisa di un ampio numero di elementi presenti in concentrazioni che spaziano dai ng g^{-1} alle %. Il metodo proposto per l'analisi di suoli e sedimenti marini è risultato appropriato per laboratori con un numero relativamente elevato di campioni da analizzare.

Questo lavoro ha dimostrato la possibilità di determinare con buona accuratezza e precisione Ce, Cr, Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Lu, Nb, Nd, Ni, Pr, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb e Zr presenti in materiali certificati di suolo e sedimento a livelli di ng g^{-1} accoppiando all'analisi in ICP-SFMS un'opportuna procedura di digestione acida con una miscela di HF, HNO_3 e HClO_4 . La procedura analitica impiegata prevede l'utilizzo di Germanio (^{72}Ge), Indio (^{115}In) e Renio (^{185}Re) come standard interni per compensare gli effetti matrice e la ripetizione di soluzioni standard ogni 5 campioni per correggere le derive strumentali residue. E' stato dimostrato che elementi come Al, Ba, Be, Ca, Co, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr e Ti possono essere quantificati dopo un'opportuna fase di digestione in ICP-AES. In

questo caso la procedura analitica adottata prevede l'utilizzo di un solo standard interno (Germanio, $\lambda=209.426\text{nm}$) per correggere gli effetti matrice.

E' stato discusso come la dissoluzione dei campioni sia un passaggio fondamentale per l'ottenimento di risultati dotati di buona riproducibilità e accuratezza ed è quindi indispensabile ottimizzare i valori di tempo e temperatura di ogni step per ottenere i migliori recuperi possibili.

Capitolo 3. Analisi di Sedimenti Marini: progetto ANDRILL

3.1 ANDRILL: ANtarctic geological DRILLing

Il progetto ANDRILL è un'iniziativa internazionale coordinata da quattro paesi (Italia, USA, Nuova Zelanda e Germania) per l'ottenimento di carote di sedimento marino attraverso la perforazione della piattaforma continentale Antartica nell'area della Ross Ice Shelf (RIS - Mare di Ross). Il principale obiettivo di ANDRILL consiste nel migliorare le nostre conoscenze sul ruolo esercitato dalla calotta polare Antartica nelle variazioni climatiche che si sono succedute negli ultimi 50 milioni di anni e sui processi di feedback che hanno correlato le forzature climatiche alle risposte ambientali, come le variazioni delle masse glaciali, dell'albedo terrestre, dell'altezza del livello del mare, delle circolazioni atmosferica e marina e dei cicli idrogeologici su scala globale.

Nell'ambito del progetto ANDRILL, negli ultimi 3 anni, sono state ottenute due carote profonde di sedimento oceanico, prelevate nella RIS: MIS (McMurdo Ice Shelf) e SMS (Southern McMurdo Sound).

Sulla base di indagini geofisiche condotte per cinque anni sulla piattaforma continentale, il sito MIS è stato posizionato nel settore nord-ovest del Ross Ice Shelf, ad est della penisola Hut Point nell'Isola di Ross; le attività di perforazione sono iniziate nella campagna estiva Antartica 2006-2007. Tale area è stata scelta in quanto è una regione interessata dalle tre significative componenti del sistema criosferico antartico: la calotta glaciale orientale, il sistema Ross Ice Shelf + calotta glaciale occidentale, e il ghiaccio marino del Ross Embayment. I sedimenti marini campionati in questa regione hanno quindi un elevato potenziale di fornire dati geologici significativi per un ampio spettro di sistemi deposizionali e con varia risoluzione temporale. Tali dati potranno così essere utilizzati per valutare l'influenza relativa di ciascuna delle tre componenti della criosfera antartica sui sistemi climatico e ambientale a scala da regionale a globale.

Attraverso l'analisi chimica, geochimica, paleontologica e geofisica dei sedimenti raccolti con le carote MIS e SMS, il progetto ANDRILL cerca di dare una risposta ad una serie di importanti domande sul funzionamento del sistema climatico terrestre:

- Quale è stata l'evoluzione della calotta dell'Antartide occidentale e le fluttuazioni dell'estensione delle piattaforme di ghiaccio? Quanto sono state frequenti tali variazioni? Quale è stata la loro estensione nei cicli climatici del passato?

- Come risponderà la calotta glaciale dell'Antartide ad un progressivo riscaldamento globale?
- Le calotte dell'Antartide occidentale ed orientale rispondono allo stesso modo alle variazioni globali del clima?
- Quanto hanno contribuito le variazioni delle due calotte Antartiche alle variazioni del livello medio del mare durante le fasi glaciali e interglaciali? Che ruolo avranno le calotte polari Antartiche nelle future variazioni del livello medio del mare?
- Quando e con quale intensità sono avvenuti gli eventi di improvviso rilascio di acqua di scongelamento delle calotte antartiche (melt water pulse) e come hanno influenzato la vita degli organismi marini, la dinamica degli oceani e la formazione del ghiaccio marino?
- In che modo è cambiato il ruolo dell'Antartide nel controllare il sistema climatico globale nel corso di differenti condizioni climatiche?
- Quale è la risposta degli organismi viventi in Antartide alle differenti condizioni climatiche?

Per rispondere a tali domande, il progetto ANDRILL si propone di: ottenere un record continuo dei principali eventi climatici che hanno influenzato la criosfera nel corso del Cenozoico; determinare le oscillazioni paleoclimatiche avvenute con frequenze orbitali (cicli di Milankovitch) e sub-orbitali; identificare e definire degli episodi di “optimum climatico” (condizioni di temperatura particolarmente favorevoli) durante i periodi interglaciali; ottenere dei dati geochimici che possano servire a definire ulteriormente gli attuali modelli climatici e glaciologici.

Con l'ottenimento di record stratigrafici dal margine continentale Antartico, si mira a studiare e ricostruire la storia climatica della calotta glaciale e l'evoluzione tettonica delle Transantarctic Mountains e West Antarctic Rift System, per l'intera era Cenozoica (**Harwood et al., 2006**). Tali record stratigrafici aiuteranno a stabilire, attraverso correlazioni e integrazioni con record già esistenti e con l'uso di modelli climatici ed evolutivi delle calotte glaciali, come i cambiamenti avvenuti nella regione del Mare di Ross possano essere correlati ad eventi climatici ed ambientali avvenuti su scala emisferica e globale.

Grazie alla particolare posizione geografica del sito di perforazione (**Figura 3.1**), situato in prossimità del margine odierno dell'Ice-Shelf, la carota MIS è in grado di fornire informazioni riguardo alle passate dinamiche (in termini di cicli di avanzamento e ritiro) di una delle parti della calotta polare antartica più sensibile alle variazioni climatiche globali (**Figura 3.2 A-B-C**). In particolare, lo studio della composizione geochimica dei sedimenti (composizione in elementi maggiori, elementi in tracce e terre rare - REE) può

fornire informazioni circa le possibili sorgenti dei materiali terrigeni depositati come sedimenti nell'area interessata dalla perforazione.

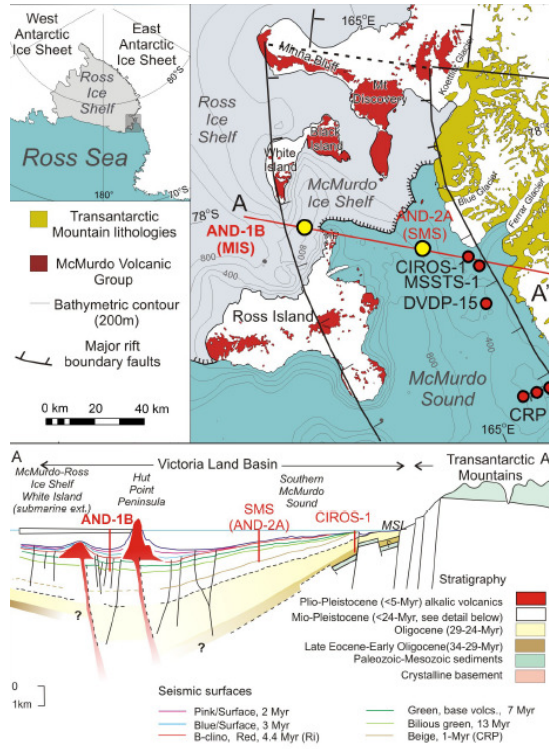


Figura 3.1 Posizione geografica delle due carote profonde di sedimento oceanico MIS, McMurdo Ice Shelf e SMS, Southern McMurdo Sound.

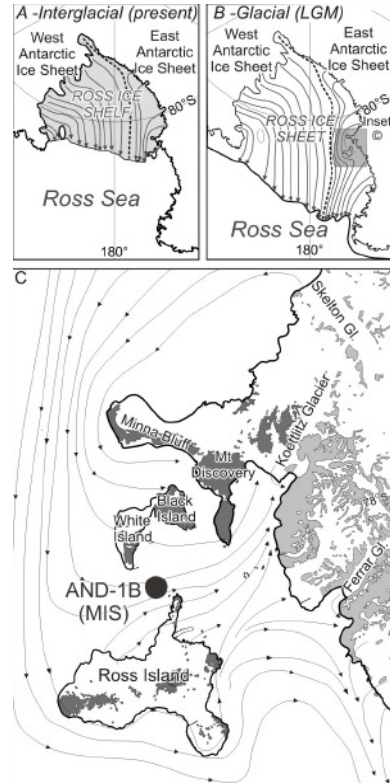


Figura 3.2 Ritiro ed avanzamento del Ross Ice Shelf: stato attuale (figura A) e durante LGM (figura B). In figura C sono riportati gli ipotetici flussi delle lingue di ghiaccio.



Figura 3.3 Piattaforma di Ross.



Figura 3.4 Alcuni icebergs si staccano dalla piattaforma.

3.2 Progetto McMURDO ICE SHELF (MIS)

Attualmente, non si conosce con certezza quale possa essere la risposta delle calotte polari dell'Antartide al progressivo riscaldamento (fino a 5.8 °C) previsto entro la fine del secolo in corso. I modelli previsionali sul clima necessitano del supporto di dati geologici che possano fornire informazioni sulle passate dinamiche delle masse glaciali in periodi durante i quali la temperatura globale terrestre era più elevata di quella attuale (**Bentley, 2004; Huybrechts, 2004**). Sulla base dei dati raccolti (**Scherer et al., 1998; EPICA Community Members, 2004**), è probabile che la calotta glaciale dell'Antartide Occidentale e le sue principali piattaforme di ghiaccio (Ross Ice Shelf e Weddel Ice Shelf) siano collassate durante almeno due passati periodi interglaciali, simili all'attuale Olocene, avvenuti circa 125000 (Eemiano) e 400000 anni fa (MIS 11), quando il livello del mare doveva essere da 5 a 20 metri più alto del livello attuale (**Neuman and Hearty, 1996**). La comprensione di come risponderà la Ross Ice Shelf, la più grande piattaforma glaciale dell'Antartide, all'attuale riscaldamento globale, riveste un grande interesse scientifico ed è materia di dibattito per l'Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC), il foro scientifico formato nel 1988 da due organismi delle Nazioni Unite, la World Meteorological Organization (WMO) e l'United Nations Environment Programme (UNEP), allo scopo di studiare il riscaldamento globale (**Houghton et al., 2001**).

Il recente collasso di piccole piattaforme di ghiaccio lungo la Penisola Antartica evidenzia la vulnerabilità al riscaldamento globale di queste componenti glaciali (**Doake and Vaughn, 1991; Skvarca, 1993; Vaughn and Doake, 1996; Rott et al., 1996; Doake et al., 1998; Rott et al., 1998; Skvarca et al., 1999; Rott et al., 2002**). La piattaforma di ghiaccio del Mare di Ross potrebbe rappresentare uno degli elementi più critici della calotta glaciale dell'Antartide Occidentale. La possibile futura disgregazione di questa piattaforma di ghiaccio, che costituisce un argine naturale ai flussi glaciali che provengono dall'interno del Continente, potrebbe comportare un collasso di gran parte della calotta Antartica Occidentale, su scale temporali da decennali a secolari.

Il collasso della RIS potrebbe influenzare il clima globale in molti modi. In primo luogo, lo scioglimento massivo di estese aree glaciali riverserebbe una grande quantità d'acqua fredda e dolce nell'oceano circum-Antartico, con conseguente blocco della circolazione termosalina, il sistema di circolazione oceanica che trasferisce materia ed energia tra i due emisferi (**Clark et al., 2002; Weaver et al., 2003**). Inoltre, si avrebbe una diminuzione regionale dell'albedo terrestre (la frazione riflessa della radiazione solare incidente), con conseguente maggiore cattura della radiazione solare da parte della superficie marina e amplificazione del riscaldamento globale. Infine, in seguito alla

diminuzione dell'estensione del ghiaccio marino, l'aumentato scambio di calore e vapore acqueo tra l'oceano e l'atmosfera potrebbe ulteriormente accelerare lo scioglimento e l'eventuale collasso della calotta Antartica Occidentale (WAIS), con conseguente aumento del livello del mare di 5-6 metri rispetto a quello attuale, nel corso di poche centinaia di anni (**Alley and Bindshadler, 2001**).

Nell'ambito di questo contesto scientifico, il progetto ANDRILL si prefigge di migliorare le nostre conoscenze sulle variazioni dell'estensione del RIS, come conseguenza delle forzature climatiche del passato, e di evidenziarne le dinamiche su diverse scale temporali, attraverso lo studio delle serie stratigrafiche di dati paleoclimatici e paleoambientali in carote di sedimenti marini.

Durante la campagna estiva australe 2006-2007, è stata ottenuta una carota di sedimenti marini fino alla profondità di circa 1200 metri (carota MIS), all'intersezione delle linee sismiche MIS-1 e MIS-2 nella Ross Ice Shelf (**Figura 3.5**). Tali sedimenti includono depositi glaciomarini, terrigeni, vulcanici e biogenici che si sono accumulati nella regione del Windless Bight, in un bacino flessurale che circonda l'Isola di Ross. Per arrivare alla perforazione del fondo marino, la sonda di perforazione, posizionata sulla piattaforma glaciale, ha dovuto attraversare circa 90 metri di ghiaccio e 900 metri di acqua marina (**Figura 3.6**).

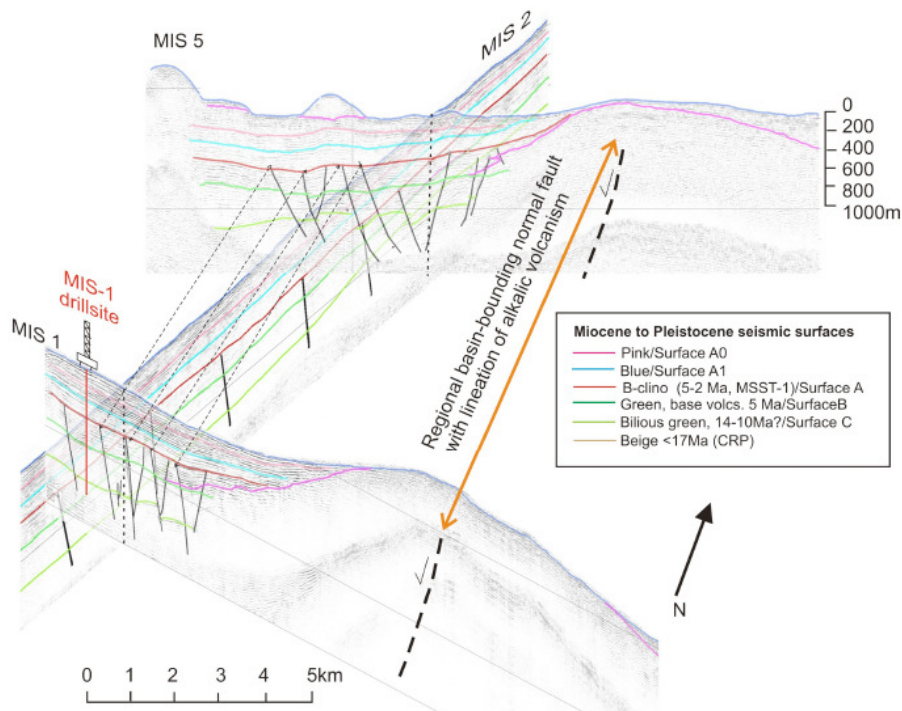


Figura 3.5 Architettura stratigrafica della regione scelta per la perforazione della carota MIS.

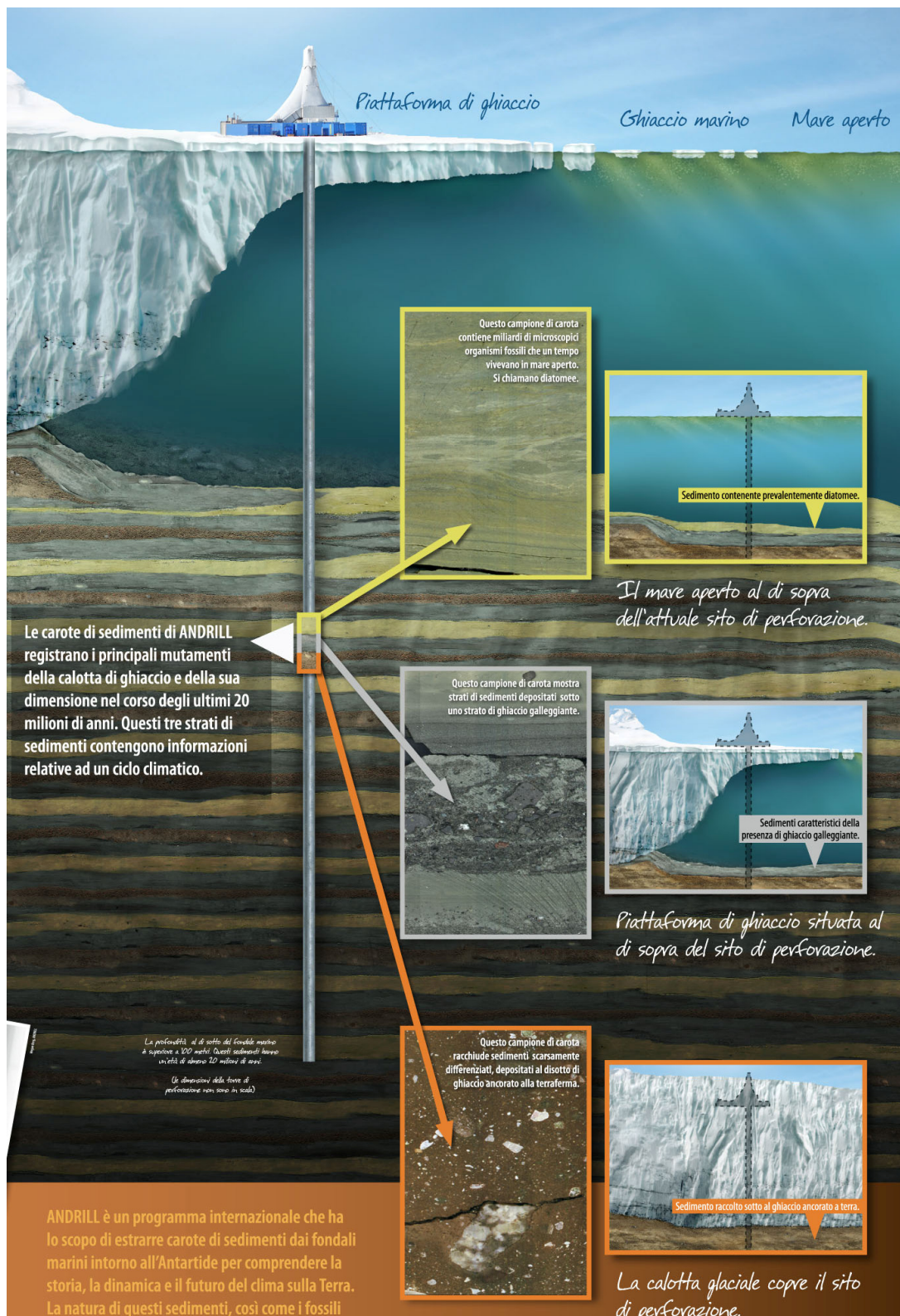


Figura 3.6 Rappresentazione del sito di perforazione.

I risultati scientifici attesi dall'analisi chimica, geochemica, paleontologica e geofisica della carota di sedimenti MIS rivestono essenzialmente i campi della paleoclimatologia, della paleoceanografia e della tettonica:

- Studio dello sviluppo della RIS e della calotta occidentale dell'Antartide in relazione alla massima espansione dei ghiacci nell'emisfero settentrionale, avvenuta approssimativamente tra 3.0 e 2.5 milioni di anni fa.
- Studio della variabilità della grounding-line (limite di ancoraggio delle masse glaciali sulla piattaforma continentale) e della calving-line (limite dell'estensione delle lingue glaciali in mare) durante i cicli climatici del Plio-Pleistocene, con particolare attenzione all'ultimo ciclo glaciale (100.000 anni).
- Studio del comportamento della RIS durante le fasi climatiche calde del Pliocene e durante gli interglaciali relativi agli stadi isotopici (MIS – Marine Isotopic Stage) 5e (120 kyr BP – Before Present), 11 (400 kyr BP) e 31 (1.1 Myr).
- Studio delle evidenze sedimentologiche e biologiche del collasso della RIS e loro correlazione con gli eventi di immissione in mare delle acque di scongelamento.
- Studio degli effetti del collasso della RIS sulla circolazione oceanica termosalina.
- Studio del rapporto tra il collasso, o il parziale collasso, della RIS e gli eventi climatici che hanno interessato l'emisfero settentrionale.
- Ricostruzione dettagliata dell'evoluzione del complesso vulcanico dell'Isola di Ross.
- Studio delle deformazioni della litosfera continentale in seguito alle variazioni del carico isostatico della calotta glaciale e loro effetto sugli stress crostali e sull'apparato vulcanico della regione del Mare di Ross.
- Ricostruzione dell'evoluzione tettonica del Pliocene.
- Studio delle relazioni temporali tra vulcanismo, volume dei ghiacci, variazioni locali del livello del mare e oscillazioni eustatiche (variazioni del livello del mare, tipicamente causata da movimenti di settori della crosta terrestre o dalla fusione di calotte polari).

3.2.1 MIS - la scelta del sito di perforazione

L'Antartide riveste un ruolo di primo piano nel sistema climatico globale, ma occorrono ancora molti studi per arrivare ad una migliore comprensione della sua dinamiche. Importanti informazioni paleoclimatiche e paleoambientali sono racchiuse in rocce e sedimenti depositati sotto l'imponente calotta glaciale che copre il continente ed i suoi margini continentali, rendendone difficile l'accesso. Molto di ciò che sappiamo sulla

storia climatica della Terra proviene, infatti, da regioni non polari. Non è, però, chiaro come la storia climatica di tali regioni possa essere connessa ai processi climatici che hanno interessato l'Antartide. In assenza di informazioni ottenute da nuovi record sedimentari e bio-stratigrafici del margine continentale Antartico (come quelli relativi alla carota ANDRILL), le nostre conoscenze del sistema climatico globale continueranno ad essere incomplete ed influenzate dai record provenienti da regioni situate a latitudini più basse.

La piattaforma di Ross (che ha una superficie analoga a quella della Francia) è un immenso collettore delle masse glaciali che fluiscono dall'interno del continente antartico verso l'oceano. In particolare, il ghiaccio che arriva alla piattaforma di Ross proviene, per la maggior parte, dalla Calotta Antartica Occidentale (**Figura 3.7**), cioè dalla parte della calotta polare Antartica più interessata dalle variazioni climatiche attuali e passate.



Figura 3.7 Rappresentazione della sezione verticale delle calotte antartiche: calotta glaciale dell'Antartide Occidentale e calotta glaciale dell'Antartide Orientale.

Infatti, mentre la maggior parte dell'immensa calotta Orientale si trova al di sopra al livello del mare ed è ben confinata dalla catena dei Monti Transantartici, la calotta Antartica Occidentale non ha protezioni verso i versanti marini e si è costituita sopra un basamento roccioso posto ben al di sotto del livello del mare. Per tali ragioni, l'insieme della calotta orientale e le piattaforme glaciali del Mare di Ross (Ross Ice Shelf) e del mare di Weddel (Weddel Ice Shelf) costituiscono le regioni più sensibili ai mutamenti climatici. La loro maggiore sensitività alle forzature climatiche ha un duplice aspetto: da un lato costituiscono delle insostituibili banche dati che hanno memorizzato i mutamenti climatici avvenuti nel passato; d'altra parte, sono dei "talloni di Achille" del sistema climatico della Terra, molto vulnerabili al riscaldamento globale previsto per l'immediato futuro (**Figura 3.8**).

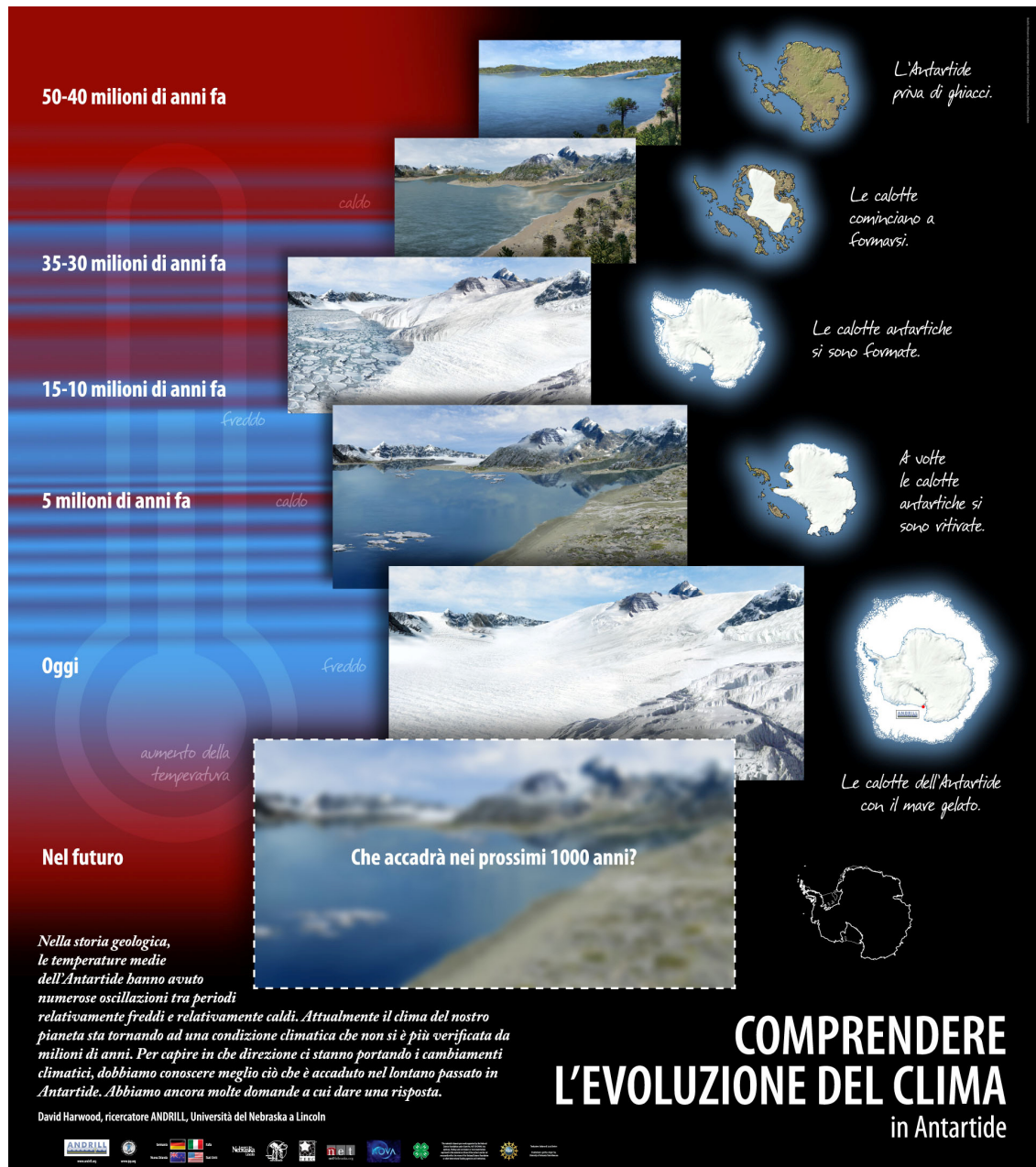


Figura 3.8 Rappresentazione dell'evoluzione della criosfera antartica in seguito alle variazioni climatiche succedutesi nel tempo.

A causa del continuo flusso glaciale dall'interno del continente Antartico, sul fondale del Mare di Ross si è depositata nel corso del tempo, e tutt'ora confluisce, una grande quantità di detriti trasportata dalle lingue dei ghiacciai. Dallo studio sedimentologico, petrografico e geo-chimico di tali depositi, si potranno ottenere informazioni sui flussi glaciali che li hanno prodotti (direzione, velocità ed entità) e sui cicli idrogeologici che

hanno interessato i bacini di accumulo delle precipitazioni nevose all'interno dell'Antartide (regioni di origine dei flussi glaciali).

A differenza dei record sedimentari in mare aperto, che conservano inalterate le stratificazioni che si succedono in lunghi intervalli di tempo, i depositi formati sulla piattaforma continentale Antartica risentono fortemente delle variazioni in estensione, persistenza e direzione delle lingue glaciali che si spingono in mare. In particolare, durante i cicli glaciali, l'abbassamento del livello medio del mare e la maggiore estensione delle lingue dei ghiacciai possono portare la grounding line più al largo del sito di sedimentazione, così che il fondale marino può venire spazzato dall'avanzamento delle masse glaciali. In tale situazione, parte dei sedimenti può essere rimossa, comportando discontinuità dei record sedimentari di decine o centinaia di migliaia di anni. Questo fatto rende, ovviamente, più complessa la ricostruzione stratigrafica delle variazioni climatiche del passato dallo studio dei sedimenti marini. Si rende necessaria, quindi, la ricerca di un sito di perforazione che non sia stato direttamente influenzato da processi di ablazione del fondo oceanico da parte delle lingue glaciali per tutto il periodo temporale coperto dalle carote di sedimenti. Indagini geofisiche condotte sui fondali del Mare di Ross prospicienti Ross Island hanno permesso di appurare che il sistema vulcanico del monte Erebus, uno dei sistemi vulcanici che ha prodotto, in passato, colate di lava tra le più massive a livello globale, è stato oggetto di processi di subsidenza della crosta terrestre, proprio in conseguenza della pressione esercitata dall'enorme massa di materiale lavico emessa. A seguito di tali processi, si è creata una depressione (bacino fessurale), che ha costituito un sito di raccolta preferenziale per il materiale sedimentario oceanico o trasportato dalle lingue glaciali. La sua profondità, inoltre, ha preservato i record sedimentari dall'ablazione delle lingue glaciali nelle loro fasi di avanzamento, durante gli stadi più freddi del clima che si sono succeduti nelle ultime decine di migliaia di anni.

La scelta dei siti esatti per le perforazioni si è prolungata per ben 5 anni, con indagini geofisiche sulla stratigrafia del fondo oceanico molto accurate. Grazie a dati ottenuti mediante riflessione sismica multicanale, è stata rilevata la presenza di una regione relativamente estesa dove sembravano essersi stratificati almeno 1.2 Km di sedimento (**Horgan et al., 2005**). Tutta l'insenatura dentro cui alloggia la piattaforma di Ross è infatti un rift, cioè una zona della crosta terrestre che si sta deformando, allungandosi in direzioni opposte. In tale area, lo spessore della crosta terrestre si assottiglia, riducendosi a circa 20 km, rispetto ai circa 30 km dello spessore usuale. Tale deformazione ha quindi l'effetto di creare delle faglie, abbassare lo spessore della crosta terrestre e formare dei bacini sul fondale oceanico. In uno di tali bacini, denominato Victoria Land Basin, è

stato scelto il punto di perforazione per la carota MIS (**Stern et al., 1991; Wilson et al., 2003; Horgan et al., 2003**).

Per gli studi paleoclimatici e paleoambientali, è fondamentale riuscire ad effettuare una attendibile datazione degli strati di sedimento studiati. La datazione di rocce sedimentarie è un problema molto complesso, a causa dei processi di rimescolamento che gli strati rocciosi sedimentari subiscono in base alle dinamiche tettoniche. La datazione di rocce vulcaniche è, invece, molto più semplice, in quanto si può risalire al periodo della loro emissione dalle bocche eruttive sulla base di marker isotopici. In particolare, si possono datare flussi lavici (e, quindi, anche le deposizioni sedimentarie di materiale vulcanico trasportato in mare dalle lingue glaciali) attraverso analisi radiometriche del rapporto isotopico dell'argon $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$. (**Naish et al., 2009; Wright and Kyle, 1990 a and b; Kyle, 1990; Esser et al., 2004; Tauxe et al., 2004**).

La presenza, quindi, di un sistema vulcanico attivo, come l'Erebus, vicino al sito di perforazione costituisce un ulteriore vantaggio, poichè il materiale vulcanico prodotto dalle varie eruzioni, e successivamente litificato, può fornire punti di riferimento temporali lungo il profilo dell'intera carota di sedimenti.

3.2.2 Trattamenti della carota di sedimenti marini MIS-ANDRILL

Una volta effettuata l'estrazione, gli spezzoni di carota vengono ricomposti per ricostruire una serie sedimentaria ininterrotta e subiscono una serie di trattamenti ed analisi direttamente in campo (definiti "on-ice"). L'intera carota viene tagliata in senso longitudinale ed una metà viene conservata come archivio per possibili indagini future. La sezione restante viene sub-campionata e i campioni vengono distribuiti ai vari gruppi di ricerca afferenti al progetto per le analisi stratigrafiche, chimiche, geochimiche e paleontologiche di dettaglio. Nel diagramma in **Figura 3.9** è mostrato lo schema di lavoro eseguito sulla carota di sedimento marino, dalla sua estrazione fino alla distribuzione dei campioni per le analisi specifiche

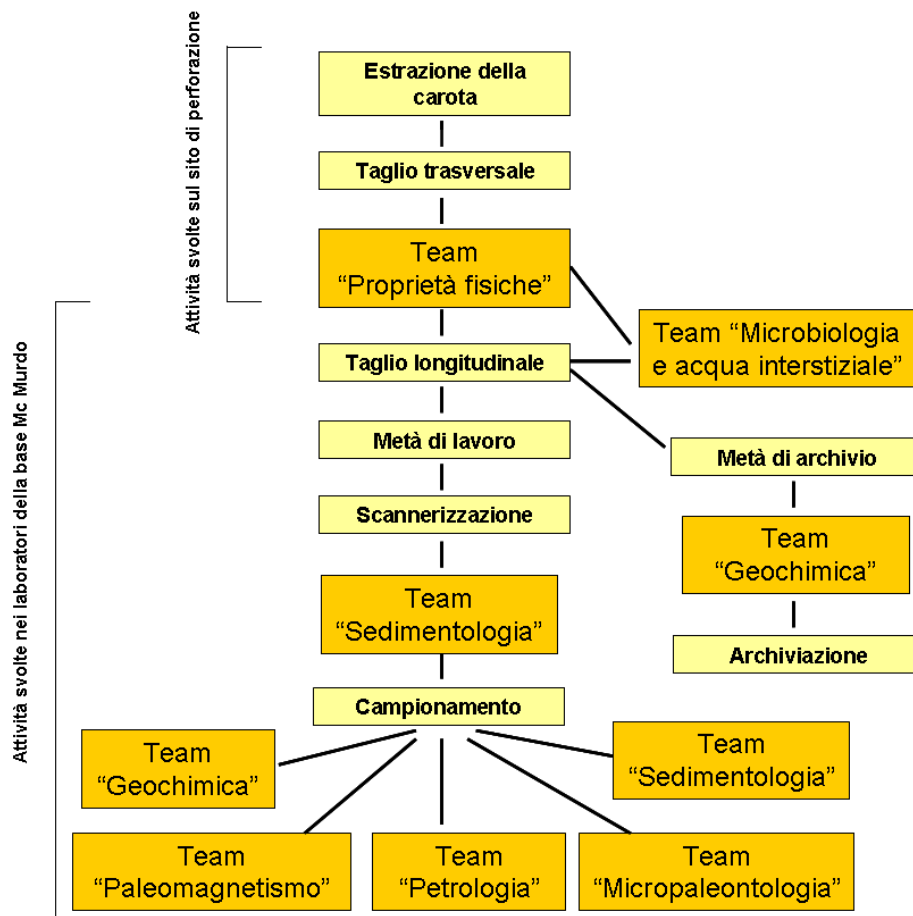


Figura 3.9 Flusso di lavoro di una carota di sedimento marino dalla sua estrazione fino al campionamento.

Come evidenziato in **Figura 3.9** le attività scientifiche del progetto ANDRILL sono suddivise in diversi settori: Geochimica, Paleo-magnetismo, Petrologia, Micropaleontologia, Sedimentologia, Proprietà Fisiche e Microbiologia ed Acqua Interstiziale.

3.2.3 Cenni sull'attività dei diversi settori di ricerca nel progetto ANDRILL

Verranno qui brevemente illustrati alcuni risultati di alcune delle discipline coinvolte nello studio delle stratigrafie chimiche, fisiche e biologiche della carota ANDRILL, mettendo in risalto le informazioni che possono servire ad un approccio multidisciplinare dell'interpretazione, in chiave paleoclimatica e paleoambientale, delle variazioni temporali dei parametri misurati lungo la carota di sedimenti.

3.2.3.1 Settore *PETROLOGIA*



Figura 3.10 Tefra: frammento di vetro di dimensioni submillimetriche osservato al microscopio (500X).

La conoscenza della tipologia delle rocce (e dei minerali che le compongono) presenti nei sedimenti marini può fornire indicazioni di estrema utilità per la ricostruzione di un quadro interpretativo coerente della geologia dell'area. Le indagini petrografiche devono dare informazioni sulla composizione mineralogica delle rocce, sulle serie temporali con cui si presentano le successioni dei differenti strati rocciosi e sulle aree di origine, i sistemi di trasporto e i processi di trasformazione dei sedimenti depositati sul fondo marino.

Come precedentemente illustrato, la zona scelta per la perforazione è all'interno di un'area vulcanica attiva, dominata dal monte Erebus. Conoscere la storia di questo vulcano riveste particolare importanza per il progetto ANDRILL, in quanto ogni evento eruttivo può costituire strati magmatici o di tephra che possono essere utilizzati come orizzonti temporali noti per un'affidabile datazione dell'intero profilo sedimentario. Purtroppo, la storia eruttiva dell'Erebus è ancora poco nota, a causa della copertura glaciale, che riduce a meno del 5% la superficie degli affioramenti di roccia lungo le sue pendici. Una delle caratteristiche peculiari della composizione delle colate laviche dell'Erebus è costituita dalla presenza di Anortose, un minerale che si trova sotto forma di cristalli di grandi dimensioni. Tali cristalli possono venire considerati l'impronta digitale della lava emessa da questo vulcano, data la loro rarità; oltre che nel distretto vulcanico dell'Erebus, infatti, l'Anortose è stata rinvenuta solo nell'area del Monte Kenia, in Africa. Una particolarità dell'Anortose consiste nel fatto che si origina durante le fasi di raffreddamento della lava, producendo cristalli che si orientano lungo la direzione del flusso emissivo. E' possibile, quindi, ottenere importanti informazioni sulle direzioni dominanti delle colate.

Ai fini della caratterizzazione petrografica dei sedimenti, è importante lo studio microscopico dei clasti, che permette di catalogare i vari depositi in primari e secondari. Un deposito si definisce di tipo primario se si è depositato subito dopo la formazione; al contrario, un deposito secondario indica che è intercorsa una fase di trasporto (anche a lungo raggio) e una possibile trasformazione tra il momento della formazione e la sua deposizione. Ad esempio, la presenza di clasti con forme molto spigolose è indice di una fase di trasporto poco intensa e, quindi, di tempi rapidi tra la formazione e il deposito; clasti con forme arrotondate indicano invece una fase di trasporto e trasformazione (da parte degli agenti atmosferici e dei flussi glaciali) più prolungata.

Nella carota ANDRILL sono state trovate alcune unità petrografiche costituite da depositi vulcanici formati da clasti vetrosi di dimensioni molto piccole, con una struttura vacuolare e a spigoli vivi (**Figura 3.10**). Tali materiali sono stati prodotti dall'attività vulcanica di tipo piroclastico e sono definiti tephra. Si tratta di vetri microscopici originatisi dalla solidificazione istantanea, dovuta ad un repentino raffreddamento, di componenti volatilizzati del magma eruttati (da qui l'aspetto vetroso). Essendo strutture molto fragili, che molto difficilmente resistono intatti a fasi di trasporto intense e prolungate, possono indicare che l'unità stratigrafica che li contiene costituisce una deposizione primaria.

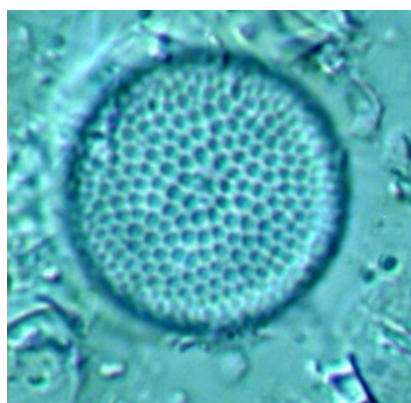
3.2.3.2 Settore MICROPALÉONTOLOGIA

I micro-fossili studiati nell'ambito di ANDRILL appartengono principalmente a due tipi di organismi: diatomee e foraminiferi. I primi sono alghe unicellulari fotosintetizzanti, i secondi sono protozoi ameboidi eucarioti eterotrofi marini. Entrambi gli organismi posseggono un esoscheletro (le diatomee siliceo, i foraminiferi calcareo), che si può conservare nei sedimenti anche per milioni di anni. In particolare, le specie di diatomee *Fragilariopsis Curta* e *Thalassiosira Antarctica* riescono a vivere anche alle basse temperature dei mari polari, grazie a strategie di adattamento sviluppate nel corso della loro evoluzione. Gli habitat delle due specie, però, differiscono per la presenza o l'assenza di ghiaccio marino. La *Fragilariopsis Curta* (**Figura 3.11**) si sviluppa bene sotto il sea ice e la sua presenza nel sedimento indica un ambiente marino con copertura glaciale solo stagionale. La *Thalassiosira Antarctica* (**Figura 3.11**) è, invece, una specie che per accrescersi predilige un ambiente marino costantemente aperto, oltre i limiti dell'estensione stagionale del pack.

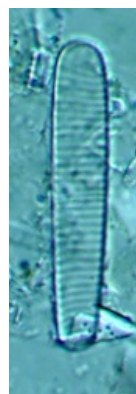
La presenza delle diverse specie nei sedimenti indica, quindi, se il sito di deposizione si trovava in condizioni climatiche di mare costantemente aperto (interglaciali molto più

caldi dell'attuale) o in presenza di ghiaccio marino stagionale (condizioni interglaciali comunque più calde delle attuali). La loro assenza nei sedimenti indica, infine, che una perenne coltre glaciale copriva il sito al momento della deposizione (fasi glaciali o interglaciali non troppo caldi, come l'attuale).

Attraverso le stratigrafie di questi due marker biologici, quindi, è possibile ricostruire le fasi di espansione e contrazione delle piattaforme glaciali marine nell'area di deposizione.



Thalassiosira Antarctica



Fragilariopsis Curta

Figura 3.11 Due tra gli indicatori paleoambientali più comuni.

3.2.3.3 Settore *PROPRIETA' FISICHE*

Lo studio della struttura morfologica e delle proprietà fisiche dei sedimenti (es. densità, suscettività magnetica) può permettere una migliore interpretazione delle caratteristiche geologiche della zona di sedimentazione. Ad esempio, la struttura sedimentaria può permettere di ricostruire la direzione delle correnti marine. Zone di deformazione possono rivelare linee di stress della crosta terrestre. Altri tipi di strutture fisiche possono essere correlate ai processi di erosione dei sedimenti. Infine, la morfologia dei sedimenti può fornire informazioni sulle passate variazioni delle strutture glaciali. Le informazioni sulle proprietà fisiche dei sedimenti vengono comparate con quelle provenienti dagli studi di micropaleontologia, sedimentologia e petrografia per fornire un'affidabile interpretazione del quadro complessivo della storia geologica della zona.

Nelle immagini presenti nelle **Figure 3.12-3.14** vengono riportati alcuni esempi di strutture sedimentarie.

Diamictite:

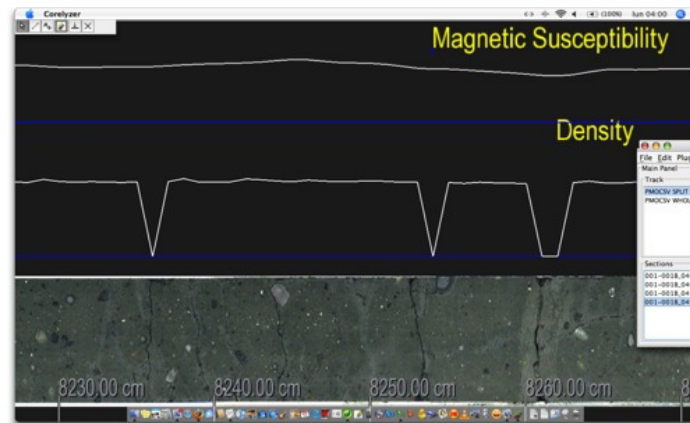


Figura 3.12 Strati di Diamictite 82.30-82.60 m (dalla superficie del fondo marino).

La diamictite è una roccia che si è formata dalla sedimentazione di materiale terrigeno trasportato dai flussi dei ghiacciai. La sua presenza indica che il sito di perforazione era coperto da una piattaforma glaciale permanente. Il materiale di morena trasportato dalle lingue di ghiaccio, costituito da clasti e particelle di diversa granulometria, viene depositato sul fondo marino in maniera casuale, senza evidenziare una selezione granulometrica. La diamictite si presenta quindi come una miscela disomogenea di clasti e di particelle di differente granulometria e composizione. Alcuni dei clasti depositati possono derivare da processi di disgregazione di diamictiti più remote. Le caratteristiche fisiche di questo tipo di sedimento possono variare notevolmente e dipendono dalla quantità e qualità dei clasti che vi si trovano all'interno. Gli strati di diamictite sono molto comuni lungo la carota MIS e possono raggiungere elevati spessori (30 metri), mostrando che la copertura glaciale del sito di deposizione è stata una caratteristica costante e, per lunghi tempi, permanente della storia glaciologica dell'area.

Orizzonti vulcanici:

Data la vicinanza del vulcano Erebus, gli orizzonti vulcanici sono piuttosto comuni nella sequenza stratigrafica della carota ANDRILL-MIS. Essi contengono materiali piroclastici emessi durante le eruzioni, come ceneri e lapilli, e successivamente litificati. Sono stati identificati anche materiali piroclastici provenienti da altri sistemi vulcanici. In **Figura 3.13**, ad esempio, è mostrato uno strato vulcanico contenente anche pomici. Dal punto di vista delle proprietà fisiche, questo tipo di strato ha un'elevata densità e

generalmente (soprattutto se la lava è basica, cioè ricca di minerali femici) alta suscettività magnetica, per la presenza di minerali ferro-magnetici. Tali minerali, durante la cristallizzazione, orientano la direzione del proprio campo magnetico con le linee del campo magnetico terrestre, permettendo di registrarne la direzione e l'intensità. Tale proprietà li rende utili anche ai fini della datazione degli strati che li contengono.

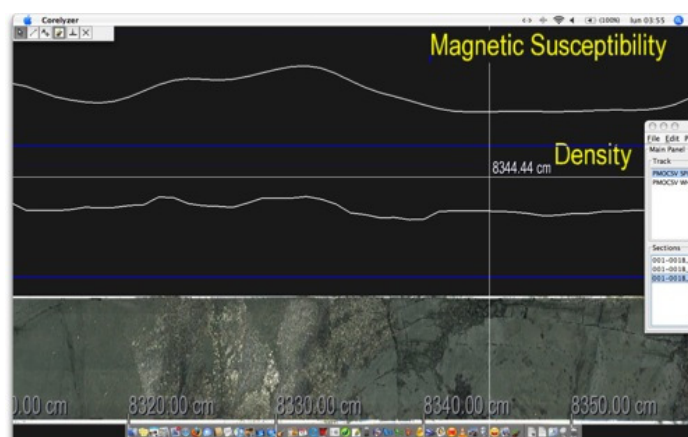


Figura 3.13 Strati di sedimenti vulcanici, 83.20-83.35 m (dalla superficie del fondo marino).

Sedimento biosiliceo (diatomite):

Questo tipo di deposizione (**Figura 3.14**) è formato da silice biogenica, prevalentemente originatasi dalla sedimentazione di diatomee.

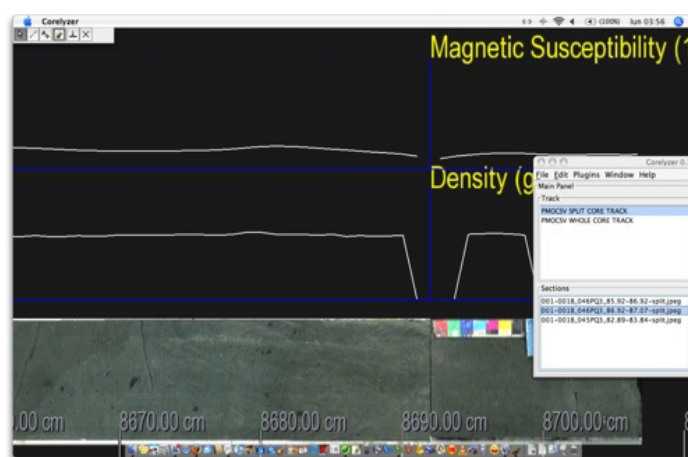


Figura 3.14 Strati di sedimento borosiliceo, 86.70-86.90 m (dalla superficie del fondo marino).

Strati di questa tipologia si formano tipicamente in un ambiente di mare aperto (con o senza copertura stagionale di ghiaccio). In tali periodi, in estate, stagione durante la quale la copertura di ghiaccio marino è comunque assente, si verificano bloom fitoplanctonici con elevata ed improvvisa crescita della popolazione di diatomee. Depositi di diatomee possono formarsi anche sotto una piattaforma glaciale permanente, se le correnti marine trasportano il materiale organico sospeso verso il sito di deposizione. Il sedimento che si ottiene, definito "diatomite", ha densità bassa e suscettività magnetica quasi assente, a causa della sua origine biologica.

3.3 Alcuni risultati della ricerca ANDRILL-MIS 2006

Dato che il sub-campionamento e la distribuzione dei campioni della carota di ANDRILL sono stati effettuati da poco più di un anno, lo studio delle caratteristiche stratigrafiche è tuttora in corso. Alcuni dei risultati scientifici finora ottenuti possono, comunque, essere qui brevemente descritti.

Come precedentemente discusso, il principale obiettivo di ANDRILL consiste nel comprendere le variazioni in estensione e volume della calotta glaciale Antartica (e, in particolare, della calotta Antartica Occidentale e della piattaforma di Ross), in risposta alle forzature del clima che si sono verificate nelle ultime decine di milioni di anni.

L'origine della calotta Antartica occidentale è fatta risalire a circa 14 milioni di anni fa (era Cenozoica, epoca Miocene medio) quando, a seguito di una fase prolungata di raffreddamento del clima, si è verificata una grande espansione della calotta Antartica Orientale (EAIS - East Antarctic Ice Sheet). Tale espansione ha portato alla formazione di una calotta glaciale permanente anche sull'Antartide Occidentale (WAIS - West Antarctic Ice Sheet). Dopo tale evento, le due calotte glaciali costituiscono un'area glaciale permanente che si estende sulla quasi totalità del continente antartico. La successione dei cicli climatici ha, però, prodotto grandi variazioni di estensione e volume delle calotte glaciali, con particolare riguardo alla WAIS e alle sue piattaforme di ghiaccio (Ross Ice Shelf, sul versante Pacifico-Indiano, e Weddel Ice Shelf, sul versante Atlantico), che sono supposte essersi parzialmente o totalmente disgregate durante gli stadi climatici più caldi. L'evoluzione temporale della WAIS e delle sue piattaforme di ghiaccio non è, però, ancora nota con affidabilità e in dettaglio; in letteratura, quindi, non vi è uniformità di interpretazione.

Alcuni studi, basati soprattutto su dati geomorfologici, ipotizzano che calotta e piattaforma fossero rimasti relativamente stabili negli ultimi 14 milioni di anni, con modeste variazioni di volume ed estensione delle aree glaciali.

Altri ricercatori, partendo dallo studio della morfologia delle rocce sulla catena Transantartica, suggeriscono un comportamento molto più dinamico, ipotizzando che la WAIS e la piattaforma di Ross avessero subito ripetute e importanti variazioni di superficie e volume negli ultimi 14 milioni di anni, come risposta alle variazioni climatiche.

I dati raccolti e agli studi svolti nel corso del progetto ANDRILL hanno permesso di dirimere la questione, giungendo ad una affidabile valutazione delle variazioni di estensione della piattaforma di Ross, nel periodo coperto dall'estensione temporale della carota.

L'analisi morfologica, strutturale e petrologica della carota ha permesso di identificare 15 fondamentali famiglie di rocce sedimentarie, dette lito-facies. Rocce appartenenti ad una stessa famiglia si sono formate in ambienti simili. Lo studio della sequenza delle differenti facies ha permesso di ricostruire la dinamica della piattaforma glaciale di Ross, ovvero la storia degli eventi di espansione e contrazione che si sono succeduti nel tempo.

Nei periodi glaciali, la piattaforma di ghiaccio si è, ovviamente, estesa, raggiungendo una posizione fino a centinaia di km più al largo del sito di perforazione. Deve essere considerato che, attualmente, il sito ANDRILL-MIS, posto sulla piattaforma di ghiaccio, è a meno di 10 km dal bordo del mare aperto, ma la copertura di ghiaccio invernale si estende ancora oggi per decine di km al largo.

Nei periodi più caldi, detti super-interglaciali, la piattaforma si è invece ritirata per molti Km verso l'entroterra, lasciando mare libero sul sito di deposizione. Tipici di tali archi temporali sono sedimenti ricchi di diatomee, in aggiunta a particolato fine di origine terrestre (limo, argilla). Occasionalmente, sono rinvenuti detriti di grandi dimensioni depositati a seguito del progressivo scongelamento di iceberg durante il loro passaggio sul sito.

Una delle evidenze sperimentali più interessanti, derivata dallo studio della carota ANDRILL, consiste nel fatto che i periodi di avanzamento-ritiro della piattaforma di Ross sono stati molto più numerosi di quanto precedentemente ipotizzato. L'osservazione della ripetuta alternanza delle facies lungo l'intero profilo della carota ha permesso di evidenziare veri e propri cicli di avanzamento e regressione della piattaforma glaciale. Ogni ciclo è costituito da tre distinti periodi: un primo stadio molto freddo (glaciale), che ha provocato l'espansione della piattaforma; ad esso è seguito un periodo più caldo, durante il quale la piattaforma si è notevolmente ritirata; infine, la piattaforma si è stabilizzata su valori di estensione intermedi, dopo un ulteriore stadio freddo. Ogni ciclo, quindi, è composto da una sequenza: intenso glaciale (A)- interglaciale (B)- glaciale (C).

Lungo i circa 1200 metri di carota ANDRILL MIS, corrispondenti agli ultimi 14 milioni di anni di deposizioni sedimentarie, sono stati osservati più di 60 cicli di questo tipo. Inoltre, osservando la distribuzione di questi cicli, è stato possibile riconoscere quattro distinte fasi climatiche:

FASE UNO - Attorno ai 13-10 milioni di anni fa, le condizioni climatiche particolarmente fredde hanno portato alla formazione di una calotta glaciale molto estesa. I cicli presenti in questo arco temporale mostrano stadi A e C memorizzati in strati di sedimenti molto spessi e talvolta addirittura imponenti, in cui la roccia predominante è la diamictite o tillite, di origine subglaciale. Gli stadi di riscaldamento B sono registrati in sezioni sottili della carota, evidenziando una loro breve durata.

FASE DUE - In questa fase, compresa tra i 9 e i 6 milioni di anni, si assiste ad un leggero riscaldamento del clima. Nei cicli prevalgono gli stadi di tipo interglaciale (stadi B), costituiti da sedimenti di diatomiti o misti, evidenziando condizioni di copertura glaciale modesta (almeno nel periodo estivo). In questa fase, la grounding line della piattaforma di ghiaccio non si è mai estesa più al largo del sito di perforazione.

FASE TRE: Questa fase è collocabile nel Pliocene, tra 5 e 2 milioni di anni fa, ed è caratterizzata da un ulteriore riscaldamento climatico. Le condizioni prevalenti al sito di deposizione sono state, quindi, quelle tipiche del mare aperto, con l'assenza quasi totale della copertura di ghiaccio per gran parte del periodo. Lungo questo tratto di carota, gli stadi B dei cicli sono veramente imponenti. Sono stati trovati, infatti, strati continui di diatomiti di spessore fino a 90 metri. Questa fase climatica, però, ha rivelato una struttura complessa, con evidenza di transizioni molto rapide del clima, che hanno comportato un'improvvisa alternanza tra condizioni glaciali e interglaciali (espansione/contrazione della piattaforma di Ross).

FASE QUATTRO - In questa fase, che comprende gli ultimi 800 mila anni (corrispondenti ai primi 85 m di sedimenti), sono prevalse condizioni di tipo glaciale, alternate a brevi periodi interglaciali. Durante tale fase, l'estensione della piattaforma di Ross ha subito rapide variazioni a cavallo del sito di perforazione, che si è trovato generalmente in una posizione intermedia tra la grounding line e la calving line. E' da notare che la durata e la caratterizzazione dei periodi glaciali e interglaciali che si sono succeduti negli ultimi 800 kyr è nota con grande dettaglio temporale dallo studio della carota di ghiaccio EDC, perforata a Dome C, Antartide Orientale, nell'ambito del progetto EPICA.

Nei sedimenti marini appartenenti a questa fase, sono abbondanti le arenarie, le argilliti e anche i depositi di tipo vulcano-clastico, formatesi in seguito all'attività dei centri vulcanici circostanti (soprattutto il distretto dell'Erebus).

PERIODO INTERGLACIALE MIS 31 - Dall'esame dei cicli passati, emerge una singolarità di notevole importanza climatica. L'interglaciale MIS 31 (1.1 milioni di anni BP) presenta condizioni climatiche che sembrano molto simili a quelle dell'attuale Olocene. Questo significa che un'attendibile valutazione del comportamento della piattaforma di Ross durante il MIS 31 potrebbe costituire una solida base per i modelli climatici predittivi, capaci di prevedere il futuro comportamento della barriera di Ross a seguito dei recenti cambiamenti climatici.

Molte delle informazioni sopra esposte sono reperibili su www.progettosmilla.it e in "A record of Antarctic Climate and Ice Sheet History Recovered", EOS, Vol 88, No.50, 11 Dicembre 2007, pag 557-558.

3.4 Attività svolta nell'ambito del progetto ANDRILL

L'attività svolta durante questo lavoro di Tesi si inserisce nel settore di Petrologia ed è focalizzata sull'applicazione delle tecniche in ICP-SFMS e ICP-AES per la determinazione precisa e accurata di elementi maggiori, in tracce e ultra-tracce (incluse le Terre Rare - REE) in campioni di sedimento marino e vulcanoclasti, per una loro caratterizzazione geochimica (lo sviluppo e l'ottimizzazione dei metodi relativi sono già stati discussi nel **Capitolo 2**). Tale caratterizzazione geo-chimica a largo spettro (quantificazione di 39 elementi in ciascun campione) permetterà di fornire un contributo importante al riconoscimento delle sorgenti dei sedimenti marini. Sulla base di tali dati, potranno essere meglio compresi i processi di trasporto del materiale accumulato nei sedimenti e i cicli di crescita/diminuzione del margine della calotta antartica, come risposta alle forzature climatiche nei differenti periodi climatici.

La caratterizzazione chimica degli strati di tephra (già geo-cronologicamente caratterizzati) potrà portare all'identificazione degli stessi strati memorizzati nelle carote di ghiaccio profondo campionate in Antartide (che coprono un periodo di circa 1 milione di anni), permettendo la sincronizzazione delle rispettive scale temporali. Il confronto tra stratigrafie chimiche da carote di ghiaccio e quelle di sedimenti marini potrà permettere una miglior comprensione delle interazioni tra le variazioni delle circolazioni atmosferica e marina, con particolare riferimento ai settori affacciati sul settore Atlantico dell'Antartide, le cui stratigrafie chimiche sono influenzate dalle variazioni della corrente oceanica profonda NADW (North Atlantic Deep Water). La determinazione di componenti-chiave, come il Fe e Mn, potrà fornire indicazioni sull'effetto fertilizzante delle polveri di origini crostale, aerodisperse sulla superficie oceanica, e sull'influenza che questi possono avere sui processi di uptake e ri-emissione di CO₂, attraverso variazioni della produttività biologica marina. Infine, la caratterizzazione geochimica, petrologica ed isotopica degli strati vulcanici identificati lungo la carota, fornirà informazioni sulla provenienza dei tephra vulcanici e l'eventuale presenza di anomalie positive nella concentrazione di metalli utilizzabili come marker di input extra terrestri. Se verificata, la presenza di polveri extra terrestri nei record delle carote di ghiaccio e dei sedimenti marini potrebbe confermare le ipotesi riguardo all'effetto di nubi di polvere extra-terrestre come driving force delle glaciazioni.

3.4.1 Applicazione delle metodiche ICP per analisi di campioni di sedimento marino antartico prelevati nell'ambito del progetto ANDRILL

I metodi in ICP-AES e ICP-SFMS sviluppati e ottimizzati nel **Capitolo 2** sono stati applicati alla caratterizzazione geochimica di 137 campioni di sedimento marino provenienti dalla carota ANDRILL-MIS. I campioni appartenevano alle sezioni relative ai primi 90 m e a quelle comprese fra i 522 ed i 590 metri di profondità, con risoluzione di circa 1 m. In aggiunta, sono stati analizzati altri 9 campioni prelevati da sezioni di profondità maggiore. Su ogni campione sono stati determinati 39 metalli. Il data set ottenuto dalle analisi è mostrato nelle **Tabelle 3.4-3.9**, riportate alla fine di questo capitolo.

Prima delle analisi chimiche, i campioni sono stati pretrattati presso i laboratori dell'Alfred Wegener Institute (AWI) in Bremerhaven (Germania). Su ogni campione, sono state effettuate le operazioni di essiccazione (mediante il metodo "freeze-drying"), di selezione dimensionale (con rimozione di clasti e frammenti di roccia con diametro maggiore ai 2 mm) e di polverizzazione della frazione fine (effettuata con un molino a palle in agata, per evitare ogni contaminazione da materiali metallici).

L'essiccazione con il metodo "freeze-drying" prevede la congelazione dei campioni a -25°C per almeno 24 h, e la successiva liofilizzazione (Lyovac GT2, AMSCO/FINN-AQUA GmbH, Germany; oppure: CHRIST BETA 1-8, Martin Christ Gefriertrockenanlagen GmbH, Germany). Tale procedura permette di essiccare il campione senza modificarne la struttura fisica ed evita la perdita di composti volatili, eventualmente presenti nel campione (es., cloruri volatili o composti organici). Il freeze-drying non è essenziale per l'analisi dei metalli, ma è di fondamentale importanza per altri tipi di analisi, per l'esecuzione delle quali (effettuate da altri gruppi di ricerca), sono state destinate aliquote degli stessi campioni trattati. Prima dell'inizio e alla fine del pre-trattamento, i campioni sono stati accuratamente pesati, allo scopo di valutare il contenuto di acqua per differenze tra le pesate.

La frantumazione grossolana dei campioni essiccati è stata effettuata con un martello teflonato e/o in un mortaio di agata, a seconda della durezza dei sedimenti; dopo la rimozione dei clasti di dimensioni maggiori di 2 mm (frazione che è stata accuratamente pesata), il sedimento frantumato è stato polverizzato in un molino a palle in agata (Pulverisette 05.102, FRITSCH GmbH, Germany). Quest'ultima fase si è protratta dai 15 ai 60 minuti, a seconda del grado di durezza del sedimento.

Per il trattamento e la conservazione dei campioni, sono stati utilizzati materiali (superfici metalliche teflonate, polimeri chimicamente inerti, agata) i cui test di rilascio di metalli non hanno evidenziato livelli di contaminazione significativa.

Da una datazione preliminare, è stato stimato che la caratterizzazione geochemica dei primi 85 m della carota MIS è in grado di fornire dati stratigrafici relativi alle principali variazioni climatiche, e alle conseguenti modificazioni della criosfera, che si sono succedute nel corso dell'ultimo milione di anni. La datazione cronologica dei sedimenti è stata ottenuta mediante l'analisi del rapporto $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dei depositi vulcanici (Naish et al., 2009) depositatisi lungo la carota. In particolare, l'analisi isotopica $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ di due strati vulcanici alle profondità di 80.03 e 85.24 m, ha permesso di attribuire a tali livelli l'età di 781 kyr e 988 kyr BP (Before Present), rispettivamente. Poiché anche i record stratigrafici ottenuti dall'analisi chimica e isotopica della carota di ghiaccio EDC, analizzata da questo gruppo di ricerca nell'ambito del progetto internazionale EPICA, copre un arco di anni comparabile (circa 900 kyr), una comparazione tra i record paleoclimatici e paleoambientali memorizzati nelle due carote (ANDRILL-MIS e EPICA-DC) potrà fornire nuovi strumenti interpretativi.

Le variazioni della composizione geochemica dei sedimenti oceanici fino ad ora investigati sono state preliminarmente interpretate in termini di variazione della provenienza dei sedimenti terrigeni (flussi glaciali nell'area di McMurdo Ice Shelf), in risposta alle variazioni delle dinamiche dei margini della calotta glaciale nei differenti regimi climatici (glaciali e interglaciali).

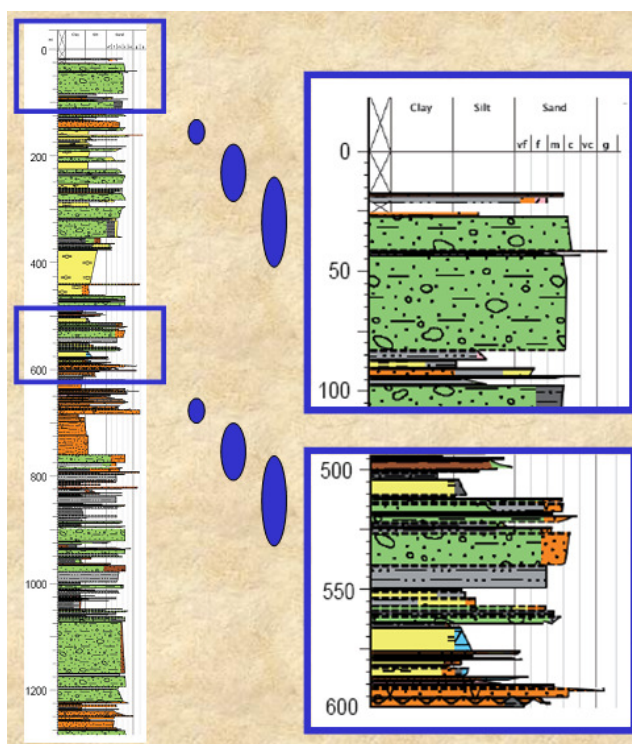


Figura 3.15 Profilo della carota profonda di sedimento oceanico MIS, McMurdo Ice Shelf. Vengono evidenziati i due intervalli analizzati dal nostro gruppo di ricerca (0-90 m e 520-590 m).

La **Figura 3.15** mostra il profilo stratigrafico della carota ANDRILL-MIS, evidenziando le sezioni analizzate in questo lavoro di Tesi (0-90 m e 522-590 m). La stratigrafia mostra chiaramente un'alternanza di diverse strutture sedimentarie, caratterizzate da composizione, dimensione e granulometria differenti: sezioni di sedimenti diatomitici fini, che presuppongono una condizione di mare aperto al di sopra del sito di perforazione, si alternano a sezioni di diamicriti ricche in clasti, correlabili con la presenza di un ice-shelf persistente (**Naish et al., 2009**). Tali variazioni sedimentarie possono dare, quindi, informazioni sugli avanzamenti e sui ritiri ciclici della Ross Ice Shelf nell'area di perforazione, come più dettagliatamente discusso nei paragrafi precedenti.

La caratterizzazione geochemica dei sedimenti, confrontata con la composizione dei materiali morenici dei flussi glaciali limitrofi alla McMurdo Ice Shelf, può consentire di identificare le zone sorgenti dei vari strati di sedimento depositati e, quindi, di ricostruire la dinamica e la direzione delle lingue dei ghiacciai della regione, in seguito alle variazioni climatiche globali.

A tale scopo, il data set ottenuto dalle analisi chimiche condotte sulla carota MIS è stato confrontato con la composizione chimica di campioni di suolo prelevati nell'area delle Transantarctic Mountain (TAM) e in quella del McMurdo Volcanic Group (MVG, **Figura 3.1**). Per il momento, gli unici dati utili per il confronto sono stati ritrovati in **Farmer et al., 2006**. In tale lavoro, sono stati determinati elementi maggiori ed in traccia nella frazione di sedimento <63 μm di 21 campioni di sedimenti prelevati in mare aperto ("offshore tills") e di 14 campioni prelevati dal continente antartico ("onshore tills"), i punti di campionamento sono indicati in **Figura 3.16**. In particolare, per il confronto con il data set della carota MIS, sono stati selezionati 4 campioni (SAL-187, SAL-189 e SAL-190 - Darwin Glacier Area, e SAL-995 - Pyramid Fuel Cache), in quanto appartenenti ad aree vicine al sito di perforazione MIS-ANDRILL (**Figura 3.16**). Tra questi, i primi tre campioni possono essere considerati rappresentativi della regione delle TAM, mentre il quarto è stato considerato rappresentativo della composizione del suolo proveniente dall'area del MVG. In **Tabella 3.1**, sono riportati i valori trovati da **Farmer et al., 2006**; tali valori sono stati utilizzati per il confronto con i dati ricavati dalle analisi eseguite nei nostri laboratori di ricerca sulla carota ANDRILL-MIS.

E' importante notare che i dati forniti da **Farmer et al. (2006)**, si riferiscono alla frazione di sedimento <63 μm , mentre l'analisi chimica sui sedimenti della carota ANDRILL-MIS è stata eseguita sulla frazione <2 mm. La differente classe dimensionale del particolato potrebbe mettere in dubbio l'attendibilità dei risultati ottenuti dal confronto.

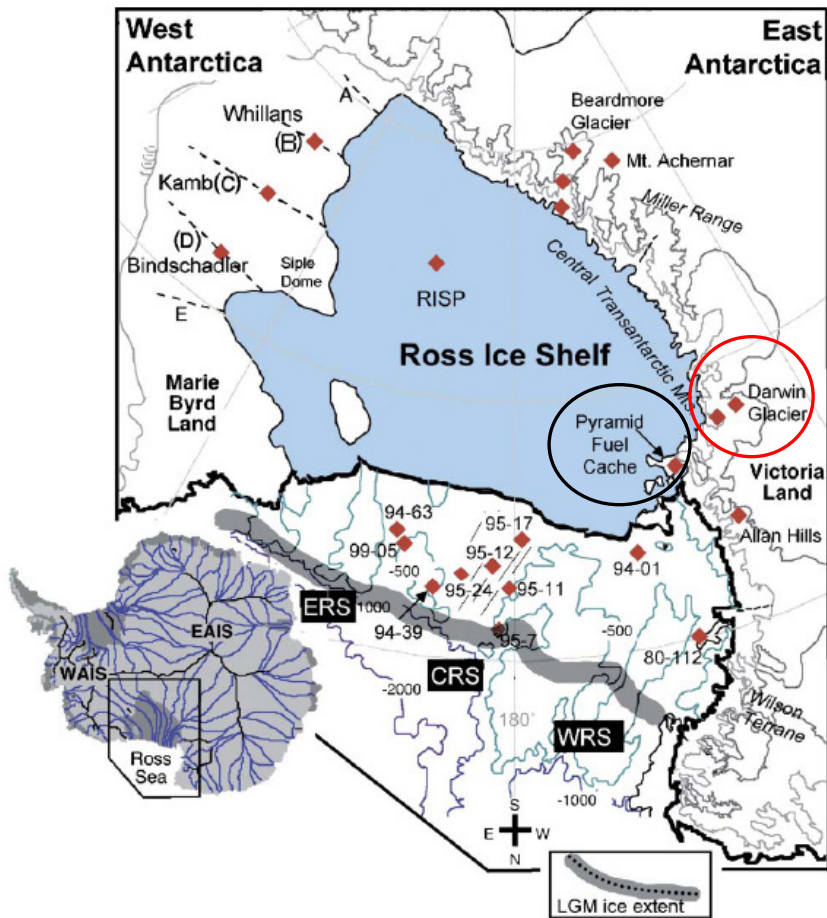


Figura 3.16 Punti di campionamento utilizzati per lo studio di Farmer et al., 2006.

Douglas et al. (1995) hanno condotto una caratterizzazione geochemica di materiale particolato sospeso in acqua di fiume, in funzione della classe dimensionale. Il loro studio ha permesso di appurare che il particolato con dimensioni <1 mm presenta una composizione chimica molto simile a quella relativa alle frazioni <25 μm . In particolare, osservando il profilo delle terre rare normalizzato per i valori di concentrazione riscontrati nella condrite, si nota che l'anomalia dell'Eu è praticamente identica per le due frazioni investigate (**Figura 3.17**). Le evidenze sperimentali riportate in **Douglas et al., 1995**, quindi, permettono di confermare la validità del confronto tra la composizione chimica delle frazioni <2 mm, misurata sulla carota ANDRILL-MIS, e <63 μm , riportata da **Farmer et al., 2006** per i campioni di rocce prelevate nelle aree TAM e MVG.

<i>Campione :</i>	<i>SAL-187</i>	<i>SAL-189</i>	<i>SAL-190</i>	<i>SAL-995</i>
Sito di campionamento:	Darwin Glacier Area	Darwin Glacier Area	Darwin Glacier Area	Pyramid Fuel Cache
SiO ₂	62,4	80,8	59,2	46,1
TiO ₂	1,11	0,94	0,70	2,9
Al ₂ O ₃	14,5	9,69	16,3	15,6
MnO	0,12	0,07	0,11	0,18
MgO	3,23	1,30	3,17	7,17
Fe ₂ O ₃	7,31	3,40	6,94	11,9
CaO	7,84	2,27	8,76	11,04
Na ₂ O	1,54	0,75	1,62	3,33
K ₂ O	1,72	1,82	2,24	1,85
P ₂ O ₅	0,13	0,11	0,13	0,58
Total	92,3	98,4	90,7	96,8
Si/Al	3,64	7,07	3,07	2,51
Ba	629	519	626	463
Co	26,4	12,6	25,8	45,4
Cr	90,4	54,0	80,4	396
Hf	21,7	28,3	9,9	9,6539
Nb	15,9	16,6	10,7	67,1
Ni	39,8	31,2	36,4	111
Rb	59,9	67,2	71,2	83,7
Sc	24	12	22	26
Sr	149	127	166	750
Ta	0,79	0,19	0,56	5,19
Th	14,7	9,95	8,32	10,7
U	2,81	3,06	1,97	3,52
Y	31,2	32,9	26,5	47,6
Zn	90,8	34,8	76,9	98,4
Zr	843	1100	371	345
Pb	11,6	5,7	7,9	13,0
Cs	2,6	2,8	3,0	4,8
La	43,2	38,1	36,5	64,3
Ce	79,3	69,0	60,7	131
Pr	9,08	8,11	7,49	15,9
Nd	31,1	27,7	25,7	59,6
Sm	6,41	5,92	5,28	11,88
Eu	1,30	1,26	1,26	3,31
Gd	5,75	5,53	4,95	11,65
Tb	0,95	0,94	0,83	1,87
Dy	5,36	5,49	4,57	9,05
Ho	1,09	1,15	0,94	1,80
Er	3,29	3,44	2,82	5,16
Tm	0,53	0,57	0,45	0,75
Yb	3,49	3,88	2,90	4,80
Lu	0,53	0,61	0,43	0,73
(La/Yb) _N	8,01	6,36	8,13	8,68
Eu/Eu*	0,66	0,68	0,76	0,87

Tabella 3.1 Valori riportati da **Farmer et al., 2006**, espressi in mg/Kg.

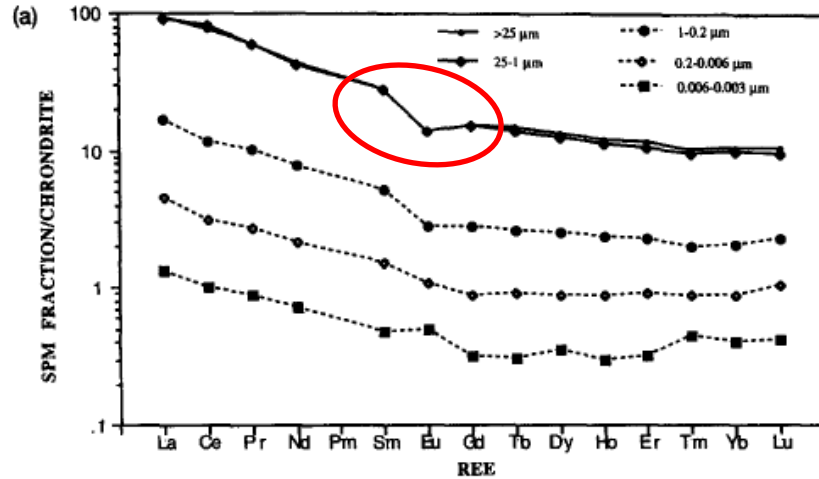


Figura 3.17 Distribuzioni delle terre rare (REE) nel particolato sospeso del fiume McIntyre normalizzate per la condrite (a) Douglas et al., 1995.

Alcuni profili di metalli (normalizzati rispetto alla concentrazione di Al), relativi ai campioni della carota ANDRILL-MIS nell'intervallo 24.6 - 89.0 m, sono riportati in **Figura 3.18**. La concentrazione dei metalli nei sedimenti marini viene normalizzata rispetto alla concentrazione di Al, elemento utilizzato (assieme al Ti) come marker terrigeno, per correggere possibili effetti di diluizione del campione e per tenere conto del fatto che vengono analizzate particelle appartenenti a diverse classi granulometriche. La procedura di normalizzazione rispetto ad un affidabile marker terrigeno mette in evidenza, quindi, gli arricchimenti dei vari metalli rispetto alla composizione media crostale dell'area in esame (Reitz et al., 2004). Osservando i profili mostrati in **Figura 3.18** e i dati riportati in **Tabella 3.2**, appare evidente una discontinuità fra la composizione chimica dei sedimenti campionati prima e dopo la profondità di 58.4 m, che corrisponde a circa 450 kyr BP.

	Media Intervallo A	Dev. Std. Intervallo A	Media Intervallo B	Dev. Std. Intervallo B
Fe/Al	8.76 E-01	9.29 E-02	7.11 E-01	5.11 E-02
Mn/Al	1.60 E-02	2.14 E-03	1.49 E-02	6.65 E-03
Co/Al	4.52 E-04	5.80 E-05	3.49 E-04	5.59 E-05
Cr/Al	1.90 E-03	6.74 E-04	1.52 E-03	3.46 E-04
Eu/Al	3.30 E-05	6.40 E-06	2.47 E-05	2.63 E-06

Tabella 3.2 Medie e deviazioni standard dei rapporti di cinque elementi normalizzati per la concentrazione dell'alluminio di due selezionati intervalli della carota MIS: **Intervallo A** tra 24.660 e 56,795 m di profondità; **Intervallo B** tra 58.415 e 85.240 m di profondità.

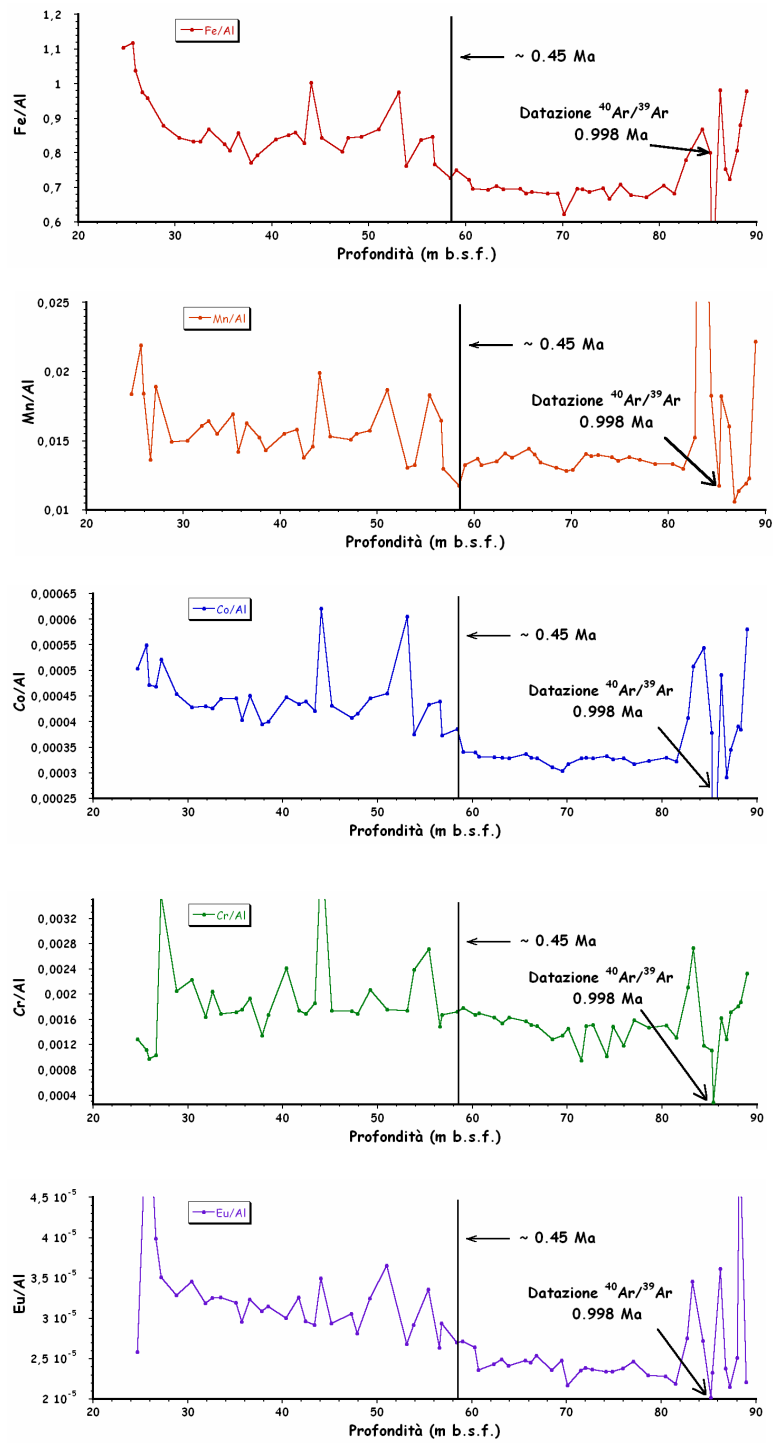


Figura 3.18 Andamento dei rapporti di selezionati elementi (Fe, Mn, Co, Cr, Eu) normalizzati per la concentrazione dell'Al lungo il profilo della carota di sedimento MIS.

La differenza di composizione chimica degli strati precedenti o posteriori a 450 kyr BP risulta evidente osservando il grafico in **Figura 3.19**, ottenuto plottando i rapporti degli ossidi di alcuni elementi maggiori ($\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ vs. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$) e il diagramma di composizione ternaria (Al_2O_3 , $\text{CaO}+\text{Na}_2\text{O}$, K_2O) riportato in **Figura 3.20**. Tali diagrammi sono comunemente utilizzati in geochimica per caratterizzare le diverse tipologie di suoli e sedimenti. In ambedue i grafici, la composizione in ossidi dei sedimenti depositati prima di 450 kyr BP si raccoglie in un areale quasi completamente separato da quello dove si raccolgono i sedimenti più giovani.

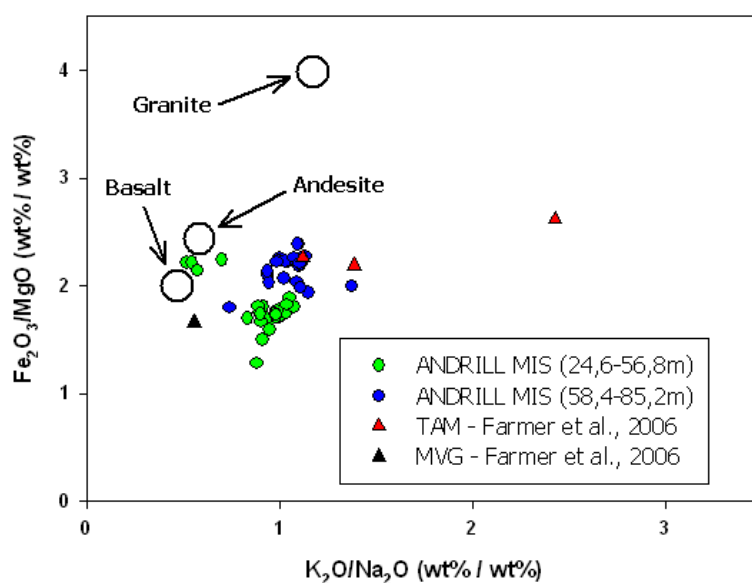


Figura 3.19 Nel grafico vengono riportati in verde i dati relativi ai campioni prelevati nell'intervallo 24,5-56,8 m di carota ed in blu quelli relativi ai campioni prelevati nell'intervallo 58,4-85,2 m di profondità (dati MVG e TAM da **Farmer et al., 2006**). Sono segnalate anche le zone dove cadono valori relativi a differenti tipologie di roccia, in particolare viene fatto riferimento a campioni di basalto, andesite e granito.

La differente composizione chimica dei campioni più vecchi e più giovani di 450 kyr potrebbe essere attribuibile ad una diversa zona di origine dei sedimenti terrigeni trasportati dalle lingue glaciali nei due periodi temporali. In effetti, i campioni relativi all'intervallo 24.6-56.8 m, indicati in verde nelle **Figure 3.19 e 3.20**, mostrano una composizione geochimica simile a quella del materiale morenico proveniente dall'area MVG (triangolo nero - **Farmer et al., 2006**); al contrario, i sedimenti delle sezioni da 58.4 a 85.2 metri, indicati in blu, presentano una composizione più affine ai campioni prelevati nella regione delle TAM (triangoli rossi - **Farmer et al., 2006**).

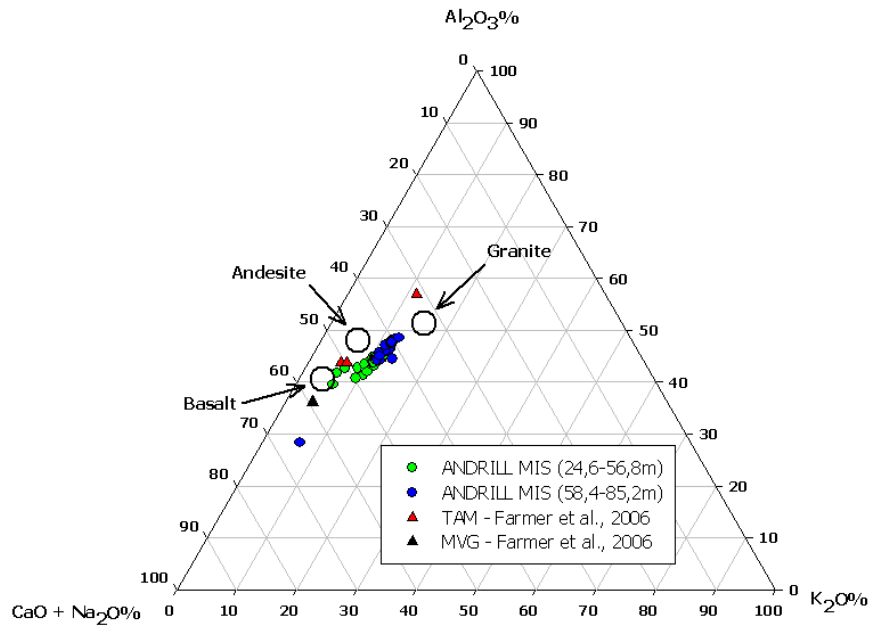


Figura 3.20 Nel diagramma triangolare vengono riportati in verde i dati relativi ai campioni prelevati nell'intervallo 24,5-56,8 m di carota ed in blu quelli relativi ai campioni prelevati nell'intervallo 58,4-85,2 m di profondità (dati MVG e TAM da **Farmer et al., 2006**). Sono segnalate anche le zone dove cadono valori relativi a differenti tipologie di roccia, in particolare viene fatto riferimento a campioni di basalto, andesite e granito.

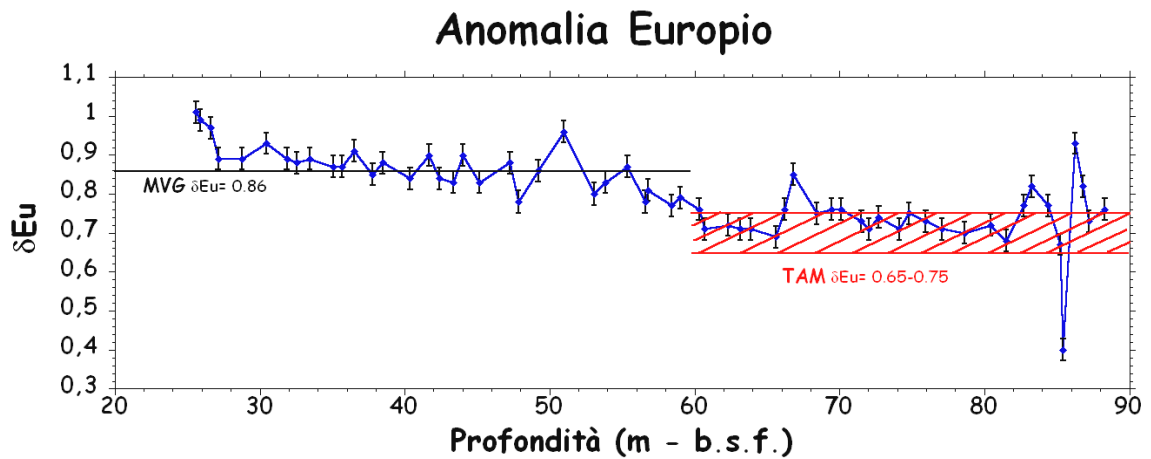


Figura 3.21 Andamento dell'anomalia dell'Eu. Si evidenzia una discontinuità intorno ai 58 metri di profondità (dati MVG e TAM da **Farmer et al., 2006**).

Tale ipotesi risulta confermata dall'andamento del profilo dell'anomalia dell'Eu che presenta anch'essa una netta discontinuità (**Figura 3.21**) ad una profondità di circa 58 m.

In particolare, si notano valori simili a quello riscontrato per il materiale morenico proveniente dall'area MVG per i sedimenti costituenti gli strati più superficiali e valori più affini a quelli rilevati nei campioni prelevati nella regine delle TAM per i sedimenti depositatisi in epoche precedenti a 450 kyr BP. I valori di tale anomalia sono stati calcolati dopo aver normalizzato le abbondanze delle REE rilevate in ciascun campione analizzato con i valori di concentrazione determinati nella condrite (**Tabella 3.3**). Tale procedura consente di mettere in evidenza, eventuali cessioni o arricchimenti delle REE rispetto alla composizione media di una roccia meteoritica.

Abbondanza REE nella condrite (ppm)														
La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
0.367	0.957	0.137	0.711	0.231	0.087	0.306	0.058	0.381	0.085	0.249	0.036	0.248	0.038	2.1

Tabella 3.3 Concentrazioni riscontrate nella condrite (roccia meteoritica) da Taylor and McClelland, 1985.

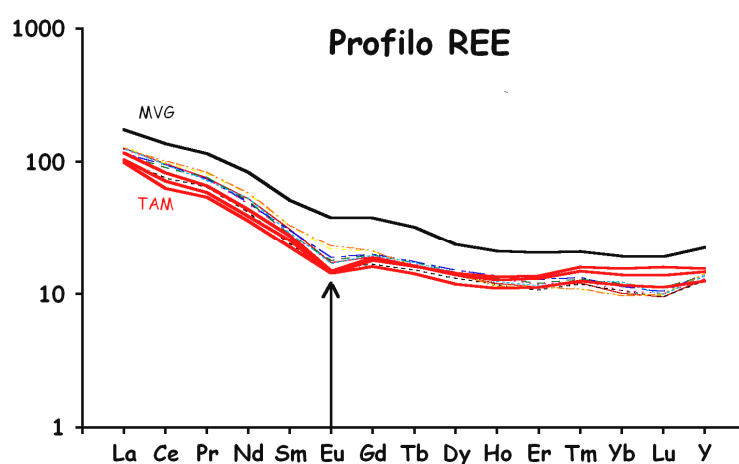


Figura 3.22 In figura sono riportati i profili delle REE normalizzati per le concentrazioni della condrite (Taylor and McClelland, 1985); in particolare, in rosso sono riportati i profili dei campioni prelevati nella regine delle TAM; in nero è riportato il profilo del campione prelevato nell'area del MVG; gli altri sono profili di alcuni campioni di sedimento prelevati nel sito MIS.

L'importanza dello studio delle REE e in particolare dell' δEu , è dovuta al fatto che i lantanoidi mostrano simili comportamenti geochimici e analoghe proprietà chimiche e fisiche (come, ad esempio, scarsa solubilità e relativa immobilità nella crosta terrestre). Le loro comuni caratteristiche di scarsa solubilità e relativa immobilità nella crosta terrestre ne fanno buoni marker di processi geochimici (Gabrielli et al., 2006), utili per risalire alle aree sorgenti dei differenti strati di sedimento marino depositati nella zona di

perforazione. In particolare, nei profili delle REE dei diversi campioni possono essere presenti le anomalie del Cerio e dell'Europio, in quanto sono gli unici elementi appartenenti alle REE che oltre al numero di ossidazione +3, hanno rispettivamente anche +4 e +2, cioè un'altro stato di ossidazione che consente loro di avere una mobilità diversa rispetto a tutte le altre REE. In definitiva, tale particolarità può portare alla formazione di un'anomalia caratteristica per ciascuna area sorgente (**White, 2001**). Come mostrato in **Figura 3.22**, nei campioni analizzati è risultata essere presente soltanto l'anomalia dell'Eu.

Le evidenze sperimentali di una discontinuità della composizione geochemica dei sedimenti a cavallo dei 450 kyr BP e l'identificazione di una differenziazione del trasporto di materiale terrigeno in mare, probabilmente correlata a differenti percorsi delle lingue glaciali, assumono importanti implicazioni climatiche. Infatti, le variazioni di composizione geochemica attorno ai 58 m di profondità precedentemente discusse, corrispondono, nei limiti dell'incertezza associata alla datazione di sedimenti marini di mezzo milione di anni fa, alla discontinuità climatica nota come Mid-Brunhes Event (MBE), datata 430 kyr BP. L'MBE segna il confine di passaggio del clima da cicli glaciale/interglaciale caratterizzati da una differenza non troppo elevata tra i freddi periodi glaciali e i caldi periodi interglaciali, alle differenze molto più marcate che si osservano nei cicli più recenti. La **Figura 3.23** mostra l'andamento della temperatura isotopica in Antartide Centrale, ricavata dall'analisi delle carote di ghiaccio di Vostok (rosso) e EDC (rosso mattone). La carota EDC, grazie alla maggiore estensione temporale, permette di rivelare come, prima del MBE, le temperature dei periodi interglaciali non fossero troppo elevate, rispetto alle temperature glaciali. Per i cicli glaciali più recenti di 430 kyr BP, invece, si osservano differenze di temperatura tra i periodi glaciali e quelli interglaciali molto più elevate. Questo non è dovuto all'abbassamento delle temperature negli stadi più freddi, che rimangono su valori molto simili prima e dopo il MBE, ma ad un sensibile aumento delle temperature medie durante i brevi periodi caldi interglaciali.

I dati stratigrafici della carota ANDRILL-MIS potrebbero evidenziare, quindi, che le differenti condizioni climatiche prima e dopo il MBE abbiano influenzato l'intensità e la direzione dei flussi glaciali nella regione della Ross Island. In particolare, si evidenziano differenti contributi delle lingue glaciali provenienti dalle aree MVG e TAM.

I flussi sedimentari provenienti dal MVG sembrano essere stati più attivi nei tempi più recenti (dopo il MBE), quando il clima è oscillato tra interglaciali caldi e periodi glaciali freddi; al contrario, in condizioni climatiche generalmente più fredde, come quelle che si sono verificate prima del MBE (con interglaciali molto meno caldi), le lingue di ghiaccio più attive provenivano dalla regione delle TAM (**Figura 3.23**).

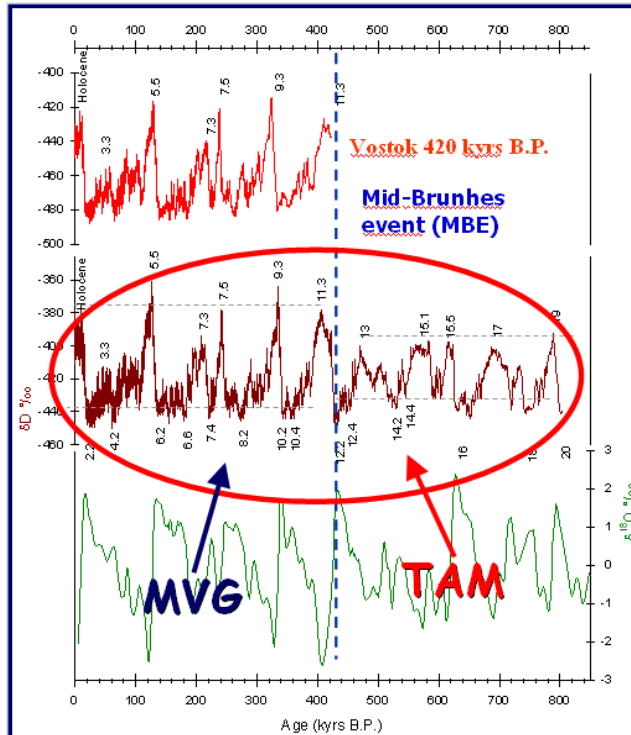


Figura 3.23 Dati sul clima ottenuti da analisi su carote di ghiaccio estratte in Antartide (progetto EPICA).

Tale dicotomia nella composizione dei sedimenti è stata osservata anche da **Helling et al. (in prep.)**, attraverso lo studio delle stratigrafie sedimentarie della carota MIS (Figura 3.24). In questo caso i ricercatori hanno evidenziato un'alternanza tra prevalenza di diamictite e di sedimenti più fini (mudstone) lungo il profilo della carota. In particolare, si nota un netto passaggio da sedimenti diamictitici prima del MBE e sedimenti più fini dopo il MBE.

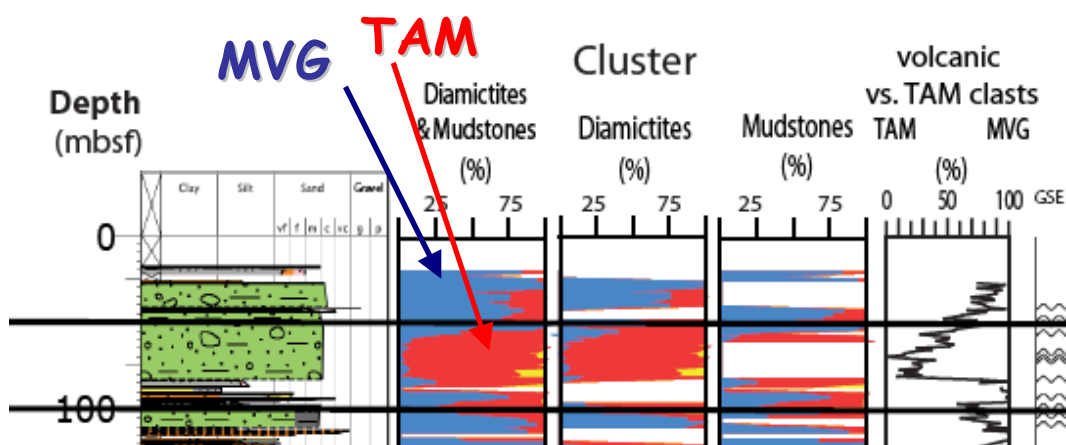


Figura 3.24 Dati estratti da **Helling et al. (in prep.)**

Ovviamente, solo la composizione geochemica dei sedimenti, effettuata nel corso di questo lavoro di tesi, ha potuto rivelare che tali differenze di morfologia corrispondono a differenze composizionali, con una netta differenziazione tra materiali terrigeni provenienti dalla regione della TAM (prima del MBE) e quelli originatisi dall'area dell'MVG (dopo il MBE). Queste evidenze sperimentali confermano e rafforzano le osservazioni di **Damiani and Giorgetti (2008)** che, attraverso la caratterizzazione mineralogia delle argille prelevate in due siti adiacenti alla perforazione MIS (HWD03-1 e HWD03-2), hanno evidenziato la presenza di un'alternanza di detriti provenienti dalle due regioni orografiche (**Figura 3.25**).

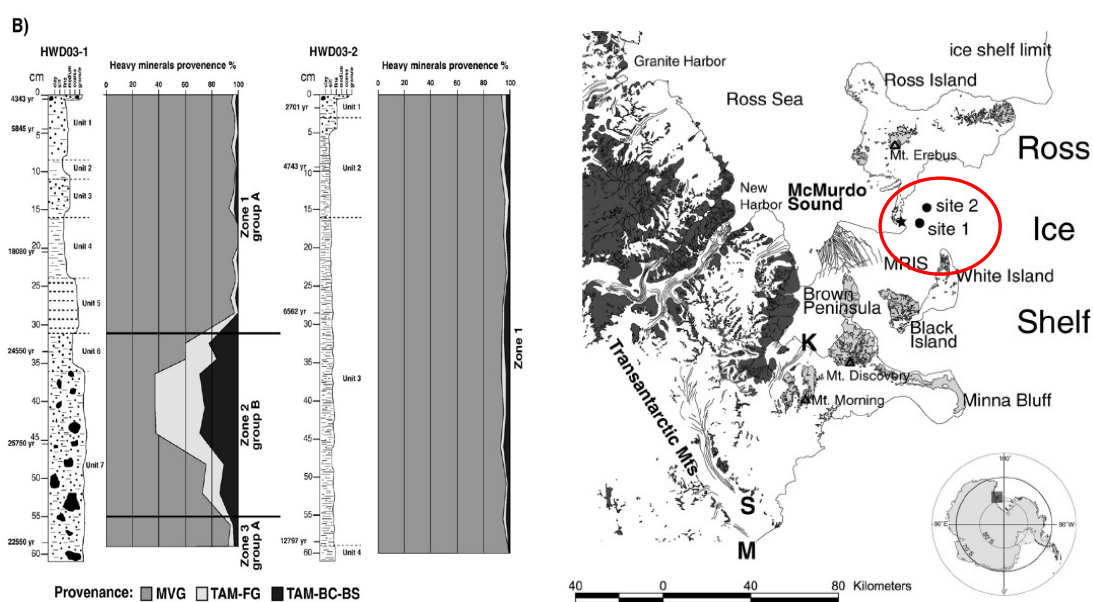


Figura 3.25 Distribuzione della provenienza dei sedimenti analizzati; nella carta sono evidenziati i due punti di prelievo effettuati da Damiani e Giorgetti (**Damiani and Giorgetti, 2008**).

In conclusione, lo studio preliminare della composizione geochemica dei sedimenti provenienti dalla carota MIS, caratterizzati mediante analisi in ICP-SFMS e ICP-AES (composizione in elementi maggiori, elementi in tracce e terre rare - REE), ha evidenziato importanti informazioni circa le possibili sorgenti dei materiali terrigeni depositati come sedimenti nell'area interessata dalla perforazione.

In particolare, le variazioni della composizione geochemica dei sedimenti oceanici fino ad ora investigati sono state preliminarmente interpretate in termini di variazione della provenienza dei sedimenti terrigeni (flussi glaciali nell'area di McMurdo Ice Shelf), in risposta alle variazioni delle dinamiche dei margini della calotta glaciale nei differenti regimi climatici (glaciali e interglaciali). Dallo studio dei dati preliminari ottenuti dalle analisi dei primi 85.2 metri di carota, è stato possibile analizzare l'evoluzione del clima

nell'ultimo milione di anni ed è stata rilevata una netta differenza nella composizione geochimica dei sedimenti di età inferiore o superiore a 450 kyr BP.

Elemento:	Al	Ba	Be	Ca	Co	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Sr	Ti
λ (nm):	396.152	455.403	313.107	317.933	230.786	238.204	766.491	670.783	285.213	257.610	588.995	407.771	336.122
Profondità media (m b.s.f.)	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
0.90	64001	425	2.7	22705	22.6	45762	23320	34.4	18430	820	19302	289.1	7108
1.42	65907	483	2.9	24547	23.4	48312	23246	31.2	19151	893	22621	397.6	8480
1.75	64147	417	2.8	23141	23.2	46860	23270	33.2	19005	840	19928	296.2	7385
10.06	64851	460	2.8	23129	22.7	47141	23009	33.4	19084	829	20771	321.8	7561
19.97	64960	663	2.8	27796	29.4	54258	24692	35.2	24603	987	19955	387.7	9755
20.50	65697	385	2.8	28443	30.1	56807	24857	36.8	25491	991	20175	372.5	10055
24.66	78663	803	2.3	49192	39.6	86956	15974	12.0	33867	1445	27550	1240.2	20127
25.61	74040	758	2.4	50456	40.7	82746	17128	9.6	32193	1622	28259	1100.7	19862
25.90	72033	427	2.4	41039	34.0	74781	16599	16.9	30135	1328	25900	943.4	18916
26.63	72263	374	2.5	36686	33.9	70453	21680	25.9	27122	985	27727	768.1	17890
27.14	61615	613	2.2	34189	32.2	59071	22562	31.5	33960	1166	22133	395.3	12671
28.75	63433	557	2.4	29868	28.8	55738	23303	30.5	28211	949	20902	373.4	10686
30.44	63931	575	2.2	31424	27.4	53881	22700	32.7	27122	961	20273	385.0	11436
31.87	66565	517	2.4	33376	28.6	55456	22114	27.6	27376	1073	22118	421.8	11540
32.58	64212	389	2.3	31998	27.4	53465	22661	26.8	27168	1054	21109	380.7	11263
33.48	66211	327	2.4	28864	29.5	57443	23902	30.9	27779	1027	21386	349.5	11729
35.09	64129	412	2.5	31432	28.6	52894	23562	28.0	26666	1086	21496	358.3	8789
35.68	62076	508	2.7	29412	25.0	50058	22985	27.5	24603	883	20833	356.4	9218
36.53	67314	366	2.3	31133	30.3	57717	22458	27.8	29410	1098	22179	411.6	12517
37.81	66067	440	2.2	32218	26.1	50999	23093	26.8	24390	1007	22578	420.2	10949
38.47	68695	334	2.5	29777	27.5	54445	23648	28.2	25937	984	23827	429.8	10986
40.38	67449	338	2.4	33342	30.2	56561	25618	31.1	28025	1046	22170	374.3	10053
41.70	64616	442	2.4	30560	28.1	55060	22858	27.0	27993	1022	21959	405.1	9541
42.42	65354	325	2.4	23032	28.7	56137	24314	33.5	27378	901	22122	301.3	9615
43.34	64964	335	2.4	27582	27.4	53776	23332	31.4	26739	948	21450	338.1	10327
44.02	60659	564	2.4	36757	37.7	60873	20531	27.5	41027	1209	20891	430.4	12984
45.14	65313	461	2.6	28860	28.2	55045	22783	26.8	28578	1002	22586	380.0	10755
47.28	66165	622	2.4	30015	26.9	53142	23405	25.0	26358	999	23266	413.1	10666
47.86	63589	298	2.6	27886	26.4	53684	24772	31.7	25659	987	20615	299.9	9224
49.22	62795	448	2.3	29462	28.0	53219	22743	27.1	28811	988	21499	344.9	10740
51.00	67610	379	2.4	34056	30.8	58710	21630	28.5	29873	1265	23225	453.8	12025
53.09	62394	327	2.4	25368	37.8	60830	24527	42.2	27735	816	20844	308.7	9165
53.86	61023	392	2.3	28927	22.9	46508	22505	35.8	21973	808	19423	296.3	7767
55.38	61144	416	2.4	32874	26.5	51197	22920	30.7	25491	1119	20886	310.5	9057
56.60	59199	349	2.3	28192	26.1	50121	23018	36.3	22381	976	17908	261.8	7273
56.80	60899	346	2.2	26815	22.8	46760	22333	29.2	19197	790	21318	318.8	8691
58.42	62273	440	2.5	22963	24.1	45267	22706	35.6	19253	733	21486	293.2	6930
59.02	62134	365	2.6	24487	21.2	46669	22225	31.5	18850	827	21187	290.8	7606
60.32	61823	400	2.5	23689	21.0	44646	23562	31.0	17034	849	21106	260.7	6573
60.70	62160	418	2.5	22953	20.6	43272	24123	31.2	16802	823	20765	251.8	6373
62.32	63184	461	2.5	23620	20.9	43781	23672	30.6	16910	854	21235	268.3	6729
63.16	63621	357	2.5	24039	21.0	44821	23723	32.4	17324	898	21389	262.2	6699
63.88	62334	362	2.5	23427	20.5	43289	24159	30.5	16770	860	20982	254.9	6462
65.62	62346	381	2.4	24067	21.0	43394	23151	30.4	16879	900	20993	255.6	6449
66.22	66775	415	2.5	25317	22.1	45589	24137	31.9	17716	935	19826	271.8	6846
66.83	64892	360	2.5	23837	21.4	44607	24168	31.0	16928	873	19087	261.4	6698
68.42	65482	336	2.5	22854	20.4	44720	24119	30.6	16148	856	19658	261.5	6523
69.48	66054	337	2.5	22697	20.0	45136	24179	31.3	16332	849	19838	262.6	6801
70.12	60996	507	2.1	24830	19.4	37981	21207	30.3	16079	787	17455	248.1	5116
71.52	64307	352	2.4	23856	21.2	44762	23581	32.3	17319	904	18848	256.0	6437
72.02	62758	335	2.4	23672	20.7	43665	23030	30.4	16790	872	18667	256.9	6522
72.72	64544	358	2.4	24127	21.2	44370	23800	31.8	17313	904	19192	261.1	6705
74.16	63412	345	2.4	23744	21.1	44290	23376	30.7	17035	877	18680	259.1	6643
74.82	64420	836	2.4	23304	21.1	42976	23179	30.3	16985	874	18884	301.1	5798
75.96	63039	337	2.4	23679	20.7	44707	23312	31.7	17095	871	18683	256.2	6641
77.08	64633	342	2.4	23664	20.5	43785	23348	30.0	16982	880	18928	255.4	5299
78.62	63927	346	2.4	23289	20.7	42980	22968	30.0	16852	852	18541	253.7	6457
80.44	65188	347	2.5	23850	21.5	45950	23436	30.2	17517	868	19508	267.3	6894
81.52	63471	353	2.3	23336	20.5	43371	23324	30.2	16922	826	18927	257.4	6571
82.74	66739	368	2.7	29336	27.2	51963	23226	34.7	21632	1019	20298	344.2	9186
83.28	58507	262	2.9	80006	29.7	47426	19150	21.2	22784	2792	23185	497.3	10152
84.42	63927	318	2.4	29469	34.8	55561	23472	39.5	24151	1168	18999	318.3	8713
85.24	68822	406	2.7	25689	25.1	55112	26316	48.0	23871	810	17115	253.8	6375
85.44	76268	96	8.0	11713	5.9	34832	34137	22.3	4579	1392	47606	135.4	2897
86.28	60377	305	2.1	39490	29.7	59231	18884	24.6	23697	969	22491	524.0	12520
86.82	60487	540	2.3	19003	17.7	45565	19858	29.8	16653	642	22366	364.7	7802
87.22	52659	510	2.0	17395	18.2	38152	18602	30.7	15603	598	17502	259.0	5694
88.32	57967	520	2.1	21379	22.7	46725	20213	33.1	18633	690	18876	308.2	8102
89.12	52256	521	2.1	21425	20.1	45963	20364	34.5	18815	642	21099	307.7	8051
90.40	60994	356	2.4	48851	35.4	59720	21106	29.4	28737	1353	26296	570.5	12466

Tabella 3.4 Concentrazioni (esprese in mg/kg) ottenute mediante analisi in ICP-AES dei primi 90 metri della carota MIS.

Elemento:	Al	Ba	Be	Ca	Co	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Sr	Ti
λ (nm):	396.152	455.403	313.107	317.933	230.786	238.204	766.491	670.783	285.213	257.610	588.995	407.771	336.122
Profondità media (m b.s.f.)	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
522.13	60529	343	2.0	27018	20.9	42967	21268	37.2	22462	631	19863	282.0	6062
523.13	61694	331	2.1	27737	20.2	45225	20154	36.2	23131	645	20299	306.9	6944
524.03	63251	367	2.0	51645	56.4	53694	16736	25.9	26184	1139	21640	530.6	10312
525.03	62007	331	2.1	36163	20.9	49038	24144	38.5	23553	1134	18245	328.8	6592
526.42	68217	377	2.3	19978	22.0	51554	28746	41.5	23793	634	16015	231.3	4848
527.43	61490	265	1.8	67615	40.1	64114	10832	27.8	34425	1895	20189	550.4	14241
528.13	62474	407	2.0	34576	28.7	54580	17651	34.3	32723	789	20023	414.1	10628
529.13	62367	360	2.0	31592	26.6	54109	18218	34.3	35554	760	19482	387.1	10257
530.33	62336	325	2.1	26805	23.9	50562	19941	36.2	34444	635	19763	357.5	9144
531.13	62648	408	2.1	27099	23.9	50990	19815	36.1	34372	632	19521	369.8	9164
532.13	62046	484	2.0	27746	29.1	51280	19574	36.3	34221	678	19466	379.5	9281
533.23	62203	364	2.2	22710	23.2	50898	21044	36.6	36633	565	18470	348.3	8281
534.23	56277	321	1.7	67494	33.1	62954	13119	17.3	36527	1799	21065	453.7	13361
535.33	62098	431	2.1	42329	27.5	59232	20230	17.0	35430	1236	20400	388.5	10589
536.53	63861	452	2.1	38579	24.7	52595	21791	18.7	28133	1041	20441	366.2	9824
537.13	64750	1297	2.1	37885	27.8	54589	19694	16.8	28206	1046	22128	477.3	11246
538.23	65366	638	2.0	31277	23.1	50483	21076	25.9	26374	743	22064	462.7	8849
539.53	64597	347	2.1	31179	28.3	49511	20588	33.6	27088	732	20978	346.5	8470
540.33	62668	331	2.0	30796	25.6	47998	20631	29.1	24732	742	19578	321.3	7687
541.33	63760	333	2.0	31129	25.7	49345	21019	26.8	25171	759	20182	322.8	7754
542.33	62671	360	2.1	34960	21.0	48119	20210	25.0	24304	798	20261	369.4	8442
543.23	62102	342	2.0	34216	23.4	50404	19928	25.0	24992	770	20090	361.4	8024
544.33	64754	428	2.1	36958	21.3	48759	20303	26.1	23737	846	20578	383.6	8205
545.33	62480	334	2.0	46719	27.2	50131	19285	23.6	23561	1251	20179	381.4	8874
546.33	66342	340	2.1	24659	19.1	46738	23562	28.4	21784	661	19728	318.4	6849
547.13	62542	324	2.1	28728	23.4	47236	21070	27.4	22254	715	19072	301.9	7249
548.41	67287	352	2.1	26265	22.7	46713	23645	28.1	21702	705	20101	325.8	7027
549.13	56717	276	1.9	20202	16.0	41460	21272	24.4	18222	649	16051	237.2	5237
550.23	48799	265	1.7	15230	16.2	34243	15823	19.8	15537	421	19781	259.7	6030
551.95	40606	229	1.4	12688	12.4	27733	13467	17.2	13314	333	18885	227.9	4921
552.51	23512	118	0.9	3735	5.9	14949	7606	12.6	5653	138	7174	81.3	2191
554.05	34961	204	1.3	9652	12.0	31348	12231	14.5	11470	284	17573	186.7	4043
554.85	42719	263	1.6	17470	20.6	38530	13318	14.0	13495	445	20471	308.4	6103
556.37	50256	279	1.8	16572	18.0	36694	15940	23.2	15828	461	19807	314.6	7227
557.14	59573	339	1.9	35039	22.6	46465	18838	21.0	20691	905	18508	379.0	7960
558.15	60184	357	2.0	30608	21.1	45581	19538	22.3	20443	808	18632	345.0	7552
559.13	49893	285	1.6	103846	30.0	41139	14572	21.6	17233	3196	16330	463.0	6723
560.04	57067	310	1.8	24591	22.9	44502	17007	28.6	18170	524	18124	337.8	7604
561.05	57794	320	1.9	39609	21.5	45218	16757	25.4	17992	1225	19191	417.1	8116
562.15	58052	321	1.9	32234	22.6	46164	16674	25.0	17983	706	19114	403.2	8413
562.83	56653	323	1.8	29110	22.7	43813	16276	24.4	17459	621	18972	388.3	8016
564.11	60668	309	1.9	18932	18.4	46129	20369	34.6	18597	578	16378	250.3	5298
564.91	57768	310	1.9	22480	20.5	44293	19464	32.1	16892	559	16250	276.2	5904
566.41	28394	179	0.9	14746	10.9	22989	7258	10.9	7698	245	17323	239.0	4466
567.01	38199	225	1.3	15183	14.1	26637	10874	17.7	10017	306	17701	262.9	5407
568.01	19276	117	0.7	9037	6.4	14621	5552	10.1	5361	169	18403	165.1	2544
569.01	20589	132	0.6	12977	8.3	19243	4884	6.5	5663	208	18922	225.6	3817
570.33	23959	148	0.7	13355	9.2	19271	5890	8.2	6276	218	17522	234.3	4303
571.43	12047	82	0.5	143011	5.3	19357	3670	5.4	61585	2795	6137	410.6	1989
572.33	26327	195	0.9	15018	10.7	23236	6889	9.3	6802	247	17670	257.7	4663
573.11	33710	222	1.1	17833	12.4	28169	8364	11.3	8610	299	19265	304.5	5760
574.01	22392	143	0.7	12540	8.7	20439	5549	7.8	6006	199	17463	218.4	3721
575.43	38303	227	1.5	10566	9.8	25901	11905	18.0	9330	269	18842	228.5	3668
576.43	50539	294	1.6	27876	21.1	42787	12501	15.0	15524	505	21815	524.5	9406
577.13	64504	319	1.6	40058	36.0	57701	13032	7.9	18813	728	29954	905.5	16246
578.01	58525	373	1.9	28233	21.7	48580	18203	23.6	24360	652	22667	467.9	9346
579.01	53849	287	1.5	92849	41.1	56927	10306	9.8	37127	1826	20638	562.5	10940
579.91	36038	224	1.2	17631	16.3	36731	10219	13.6	13903	345	19700	311.0	6074
581.03	24581	136	0.9	8987	8.9	20947	7923	12.4	8351	211	17874	184.5	3259
581.71	33458	201	1.1	17171	15.2	29609	9390	12.0	11587	357	20140	328.0	6549
582.91	37326	219	1.4	17867	14.6	29502	10396	11.4	13265	387	20289	333.8	6051
584.03	41504	278	1.6	32029	18.9	50751	12196	15.7	23380	646	23229	577.9	9248
584.93	46523	285	1.6	20871	18.1	47380	14418	22.8	23315	425	20095	368.5	7861
586.01	26837	106	0.9	40425	12.1	23484	9643	5.7	4337	661	10856	341.5	5209
587.33	67185	11	1.8	27586	32.4	72018	1643	7.2	34996	1583	45917	162.6	20546
588.01	36958	151	1.3	23896	12.6	30743	16630	27.1	22011	679	14646	351.8	6507
590.21	67260	529	2.1	37298	39.5	73275	6542	26.0	62269	1520	22371	757.2	15007
608.01	63091	682	2.0	12357	24.1	44847	31810	29.6	21183	865	14824	311.4	5407
626.01	66893	414	1.9	29133	26.3	53318	22747	12.1	29921	1161	27169	340.5	10852
643.43	66477	1423	2.1	31215	30.0	68315	13244	4.0	23594	1572	43098	440.3	16676
660.53	64072	93	1.6	32704	42.2	79870	3746	14.3	39747	1838	38736	297.0	20426
676.63	69508	372	2.2	40133	40.6	72414	14815	14.5	42448	1255	32269	354.0	16417
711.55	64914	853	1.3	48444	52.8	79684	1379	13.9	44374	2136	35375	252.1	18008
725.85	63099	430	1.9	58360	33.0	68828	20863	12.9	24976	2514	20234	965.9	11931
741.36	71487	133	2.0	31543	40.1	63814	10754	7.9	28327	1296	40053	246.1	14545
758.55	69518	117	2.1	18806	66.1	73053	7848	35.1	34525	1258	30020	193.7	13124

Tabella 3.5 Concentrazioni (esprese in mg/kg) ottenute mediante analisi in ICP-AES delle sezioni più profonde della carota MIS.

Elemento:	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Gd	Hf	Ho	La	Lu	Nb	Nd
Massa Analltica:	140	52	133	163	166	151	157	178	165	139	175	93	146
Profondità media (m b.s.f.)	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
0.90	105.6	92.1	5.8	5.9	3.1	1.8	6.4	5.4	1.1	51.1	0.4	56.0	41.8
1.42	122.2	90.5	4.9	6.0	3.3	2.1	6.9	6.5	1.2	59.8	0.4	78.9	46.9
1.75	110.5	92.9	5.6	5.5	3.2	1.6	6.5	5.9	1.1	52.6	0.4	59.8	43.2
10.06	113.8	96.8	5.6	6.1	3.3	1.8	6.8	5.9	1.2	56.1	0.4	60.0	43.7
19.97	93.9	128.6	7.8	17.0	9.4	4.5	21.2	3.7	3.4	68.2	1.2	10.9	82.2
20.50	117.7	136.6	5.1	6.0	3.0	2.0	7.1	5.9	1.1	56.0	0.4	58.5	47.8
24.66	121.9	100.8	5.6	6.0	3.3	2.0	7.6	7.1	1.1	57.6	0.4	71.5	50.6
25.61	160.8	82.9	0.3	7.1	3.2	3.9	10.6	7.7	1.2	72.9	0.3	99.5	74.2
25.90	182.3	70.3	0.4	7.2	3.3	3.9	10.8	9.4	1.3	85.6	0.4	119.6	76.7
26.63	126.9	74.7	3.0	6.5	3.0	2.9	8.0	7.9	1.1	60.7	0.4	84.7	53.1
27.14	103.3	216.7	2.7	5.4	2.7	2.2	6.7	5.6	0.9	49.8	0.3	62.4	42.4
28.75	101.3	130.1	3.9	5.2	2.7	2.1	6.4	5.2	0.9	50.0	0.3	51.6	40.8
30.44	97.6	142.6	3.5	5.4	2.8	2.2	6.5	5.2	1.0	48.8	0.4	50.5	40.9
31.87	105.4	109.3	3.6	5.5	2.9	2.1	6.6	5.4	1.0	50.6	0.4	57.9	41.7
32.58	102.2	131.2	3.5	5.5	2.9	2.1	6.6	5.8	1.0	49.0	0.4	60.2	41.0
33.48	104.9	111.7	4.0	5.6	2.9	2.2	6.7	5.6	1.0	51.1	0.3	55.1	43.2
35.09	99.4	110.2	3.7	5.3	2.7	2.0	6.5	4.6	0.9	49.1	0.4	38.7	40.4
35.68	92.1	109.4	3.7	5.0	2.6	1.8	5.8	5.1	0.9	44.4	0.3	48.2	36.7
36.53	104.4	130.2	3.5	5.7	2.7	2.2	6.7	6.0	1.0	50.2	0.4	66.8	46.1
37.81	98.6	88.9	3.5	5.6	2.8	2.0	6.7	5.8	1.0	48.6	0.4	58.7	44.3
38.47	104.7	115.1	3.8	5.6	2.8	2.2	6.9	6.8	1.0	50.2	0.4	64.9	46.0
40.38	97.5	162.8	4.1	5.7	2.8	2.0	6.8	6.0	1.0	47.3	0.4	46.1	43.2
41.70	97.2	112.4	3.3	5.4	2.7	2.1	6.5	5.2	1.0	48.3	0.4	48.1	43.2
42.42	93.0	110.4	4.5	5.5	2.8	1.9	6.6	6.0	1.0	45.1	0.4	47.5	40.9
43.34	93.5	120.9	4.1	5.5	2.8	1.9	6.4	6.1	1.0	47.5	0.4	65.7	41.0
44.02	97.9	259.6	3.1	5.4	2.7	2.1	6.6	6.0	1.0	48.2	0.4	61.0	42.1
45.14	99.4	113.7	3.5	5.6	2.8	1.9	6.6	4.9	1.0	48.3	0.4	55.8	42.1
47.28	96.8	114.6	3.3	5.5	2.8	2.0	6.5	6.5	1.0	47.1	0.4	56.9	41.6
47.86	93.5	107.4	4.2	5.5	3.0	1.8	6.5	6.7	1.0	47.3	0.4	58.0	40.8
49.22	91.9	129.7	3.6	5.7	2.9	2.0	6.6	6.6	1.0	45.8	0.4	57.2	42.0
51.00	117.4	118.8	3.4	5.8	2.9	2.5	7.0	4.5	1.1	57.0	0.3	57.0	50.4
53.09	97.3	108.6	6.6	4.4	2.4	1.7	5.6	4.8	0.8	44.4	0.3	51.1	38.1
53.86	99.2	146.0	4.5	5.0	2.7	1.8	6.1	4.9	1.0	48.4	0.4	53.9	42.5
55.38	107.4	166.2	4.0	5.3	2.8	2.1	6.7	5.5	1.1	52.6	0.4	61.8	45.4
56.60	94.1	87.9	5.3	4.9	2.9	1.6	5.8	4.5	1.0	44.5	0.4	46.2	38.8
56.80	96.1	102.0	4.1	5.2	2.8	1.8	6.2	4.6	1.1	47.1	0.4	53.0	41.8
58.42	99.8	107.2	5.4	5.4	2.9	1.7	6.1	5.6	1.1	48.2	0.4	51.2	40.7
59.02	95.8	110.6	4.9	5.3	3.0	1.7	6.0	5.5	1.1	48.0	0.4	55.2	41.3
60.32	92.2	103.5	4.9	5.7	3.0	1.6	6.1	5.5	1.1	45.6	0.4	53.1	39.6
60.70	91.1	105.7	5.0	5.5	2.9	1.5	6.0	5.2	1.1	46.1	0.4	47.6	38.1
62.32	92.7	102.8	4.9	6.1	3.1	1.5	5.9	6.0	1.1	46.8	0.4	52.5	39.3
63.16	93.6	98.1	4.9	5.7	2.9	1.6	6.2	5.7	1.1	47.2	0.4	52.3	41.6
63.88	93.0	101.5	5.1	5.3	2.8	1.5	5.8	5.3	1.0	46.6	0.4	50.7	37.6
65.62	95.4	97.8	5.0	5.4	2.8	1.5	6.0	5.5	1.1	50.1	0.4	55.2	41.5
66.22	91.4	101.4	5.1	5.8	3.2	1.6	6.1	5.1	1.2	42.8	0.4	45.2	35.2
66.83	83.8	97.1	4.8	5.5	2.9	1.6	5.7	4.4	1.1	39.9	0.4	44.4	35.6
68.42	86.9	84.3	4.9	5.6	3.0	1.5	6.0	6.2	1.1	41.9	0.4	45.0	36.3
69.48	86.4	88.7	4.8	5.7	3.0	1.6	6.1	5.4	1.2	41.6	0.4	40.8	36.1
70.12	73.0	88.9	4.6	5.0	2.7	1.3	5.1	5.9	1.0	36.9	0.4	35.2	29.8
71.52	92.2	61.2	4.9	5.5	2.9	1.5	5.9	6.7	1.2	46.9	0.4	46.7	34.1
72.02	91.3	93.9	4.6	5.4	2.9	1.5	5.9	6.2	1.1	44.9	0.4	48.9	33.6
72.72	91.6	97.8	4.7	5.4	2.9	1.5	5.9	6.3	1.1	44.7	0.4	51.3	35.1
74.16	93.2	64.8	4.6	5.5	2.9	1.5	5.9	6.1	1.1	44.5	0.4	49.5	33.9
74.82	95.3	95.7	4.6	5.2	3.0	1.5	5.8	5.2	1.1	45.8	0.4	40.2	33.9
75.96	94.8	74.7	4.6	5.3	3.0	1.5	5.9	6.4	1.1	45.5	0.4	48.7	34.6
77.08	104.8	102.5	4.6	5.6	3.0	1.6	6.4	6.5	1.1	49.5	0.4	40.1	37.9
78.62	94.7	93.8	4.6	5.4	2.9	1.5	6.0	6.6	1.1	44.7	0.4	47.1	34.1
80.44	95.8	98.3	4.4	5.9	3.2	1.5	5.8	7.9	1.1	48.6	0.4	49.8	37.1
81.52	88.0	83.2	4.7	5.4	2.9	1.4	5.7	6.2	1.0	46.3	0.4	45.0	35.7
82.74	119.1	140.8	5.0	6.0	3.1	1.8	6.7	7.3	1.1	61.0	0.4	64.4	44.7
83.28	127.0	159.9	2.4	6.2	3.3	2.0	6.7	9.2	1.2	66.4	0.4	90.1	47.8
84.42	108.1	75.7	5.8	5.6	3.0	1.7	6.3	7.0	1.1	55.5	0.4	54.8	40.3
85.24	97.6	76.3	8.7	5.1	2.8	1.4	5.9	6.2	1.0	52.5	0.4	47.8	37.1
85.44	323.4	21.8	2.1	12.4	7.2	1.8	12.6	23.1	2.4	155.7	1.0	277.9	99.5
86.28	113.0	98.1	2.9	5.0	2.6	2.2	6.6	6.8	0.9	53.3	0.3	55.5	42.9
86.82	98.0	77.8	4.3	4.2	2.3	1.4	5.0	6.0	0.8	47.0	0.3	42.4	32.1
87.22	83.6	90.6	4.9	3.8	2.0	1.1	4.5	4.9	0.7	38.2	0.3	26.5	26.3
88.32	97.1	104.6	5.3	4.4	2.3	1.5	5.7	5.8	0.8	45.1	0.3	44.1	32.7
89.12	128.9	98.0	4.4	5.8	2.9	2.6	7.8	8.5	1.1	64.0	0.4	87.7	54.7
90.40	75.6	141.9	5.2	3.9	2.1	1.3	4.4	4.7	0.7	36.2	0.3	32.2	29.1

Tabella 3.6 Concentrazioni (esprese in mg/kg) ottenute mediante analisi in ICP-SFMS dei primi 90 metri della carota MIS.

Elemento:	Ni	Pr	Rb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	Tm	U	Y	Yb	Zr
Massa Analitica:	60	141	85	45	147	181	159	232	169	238	89	172	90
Profondità media (m b.s.f.)	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
0.90	43.1	11.4	137.5	18.7	7.6	5.2	1.0	11.2	0.4	1.7	35.6	2.8	290.4
1.42	42.2	13.0	121.0	17.4	8.3	8.0	1.0	11.1	0.5	2.0	35.6	2.9	366.9
1.75	44.2	11.6	130.8	17.6	7.7	6.5	0.9	11.0	0.5	2.0	33.9	2.8	318.6
10.06	44.9	12.2	138.9	19.2	8.1	5.3	1.0	11.3	0.5	1.9	36.4	2.8	334.2
19.97	141.9	19.9	100.1	31.8	19.9	6.2	2.8	11.2	1.2	1.6	108.1	8.2	191.8
20.50	69.9	12.4	139.9	21.0	8.4	7.4	1.0	9.9	0.4	1.9	35.4	2.7	339.4
24.66	72.1	13.0	146.3	21.8	8.6	10.5	1.0	10.8	0.4	1.8	36.8	2.7	387.2
25.61	44.8	18.9	31.6	19.0	13.4	10.4	1.3	5.5	0.4	1.3	40.2	2.4	462.1
25.90	54.2	20.3	41.9	19.0	13.5	14.5	1.3	6.7	0.4	2.4	41.7	2.6	552.5
26.63	41.4	14.5	74.5	21.6	10.3	8.2	1.1	8.4	0.4	1.6	30.8	2.5	359.4
27.14	79.9	11.5	84.3	20.3	8.2	6.0	1.0	7.4	0.3	1.4	27.5	2.3	257.8
28.75	55.7	11.3	97.4	18.2	8.1	4.9	0.9	8.1	0.4	1.7	28.5	2.4	227.2
30.44	59.1	11.1	90.8	19.1	8.1	4.9	0.9	7.6	0.3	1.8	29.3	2.4	232.6
31.87	54.5	11.6	89.2	17.8	8.2	6.3	1.0	8.4	0.4	2.0	29.1	2.4	226.6
32.58	58.1	11.3	91.5	18.3	8.0	7.8	0.9	8.3	0.4	1.7	28.8	2.5	228.1
33.48	51.4	11.7	98.5	18.8	8.1	6.7	1.0	8.7	0.4	1.5	29.1	2.5	227.1
35.09	55.3	10.9	92.7	17.7	7.9	4.6	0.9	8.5	0.3	3.0	28.0	2.4	218.0
35.68	49.2	10.1	92.1	16.5	7.2	5.7	0.9	8.2	0.3	1.5	25.5	2.3	231.8
36.53	58.5	12.2	90.4	19.7	8.0	6.4	1.0	8.8	0.4	1.9	29.8	2.4	301.9
37.81	48.6	11.8	89.1	17.3	7.9	6.1	0.9	8.9	0.4	1.6	29.0	2.4	283.0
38.47	49.8	12.0	93.5	17.9	8.1	7.4	1.0	9.3	0.4	1.4	30.2	2.4	322.1
40.38	61.6	11.3	106.7	19.8	7.9	4.3	1.0	9.3	0.4	1.4	30.7	2.6	285.0
41.70	50.1	11.3	86.2	17.5	7.8	5.3	0.9	8.5	0.4	1.8	28.8	2.3	272.2
42.42	46.6	11.0	108.9	19.9	7.5	6.7	1.0	9.4	0.4	1.7	29.9	2.3	279.1
43.34	57.3	11.2	104.0	19.0	7.6	8.0	0.9	9.6	0.4	1.6	29.9	2.4	304.5
44.02	134.1	11.7	80.0	22.5	7.8	7.5	0.9	8.7	0.4	2.7	28.7	2.3	291.2
45.14	55.9	11.6	94.1	18.0	7.6	6.8	1.0	9.2	0.4	2.0	29.7	2.5	257.5
47.28	53.6	11.5	88.5	18.2	7.7	8.0	1.0	9.0	0.4	1.7	29.3	2.4	343.8
47.86	51.7	11.1	106.6	17.4	7.6	8.4	0.9	10.2	0.4	1.6	29.7	2.5	328.3
49.22	65.3	11.2	90.6	18.2	7.9	8.1	0.9	9.3	0.4	1.9	28.8	2.5	332.5
51.00	55.0	13.0	86.2	21.6	8.9	5.1	1.0	8.4	0.4	1.9	29.7	2.5	253.4
53.09	72.6	10.3	103.3	16.7	7.2	7.2	0.8	9.7	0.4	1.3	23.0	2.1	228.5
53.86	53.3	10.9	119.2	17.4	7.2	5.9	0.8	8.3	0.4	1.5	27.8	2.4	263.0
55.38	78.1	11.8	119.5	19.4	7.9	7.2	0.9	8.6	0.4	1.6	29.5	2.5	295.0
56.60	65.0	10.1	135.3	17.5	6.6	5.3	0.9	9.1	0.4	1.4	28.2	2.5	233.0
56.80	43.8	10.8	116.6	18.1	7.3	6.8	0.9	7.9	0.4	1.3	30.4	2.5	261.7
58.42	48.5	10.7	131.4	16.5	7.2	6.9	1.0	9.5	0.4	3.0	29.0	2.5	284.3
59.02	45.5	10.7	126.1	17.0	7.2	6.8	1.0	9.1	0.4	1.5	29.2	2.7	288.7
60.32	45.4	10.2	125.8	16.6	7.2	8.3	1.0	9.5	0.5	1.8	31.2	2.7	284.4
60.70	41.0	10.0	132.4	15.8	6.8	6.1	1.0	9.9	0.4	1.8	28.7	3.1	256.1
62.32	42.4	10.1	128.6	16.4	7.3	7.6	1.0	9.9	0.5	1.8	31.7	2.8	284.4
63.16	41.8	10.5	126.3	15.9	7.5	8.4	1.0	10.0	0.5	1.8	29.6	2.6	289.0
63.88	39.1	10.4	118.5	15.3	7.2	7.1	0.9	10.2	0.4	1.8	27.1	2.5	259.5
65.62	41.7	11.1	129.0	16.1	7.8	7.9	0.9	10.3	0.4	1.7	30.2	2.8	283.7
66.22	42.0	10.2	121.2	15.8	7.1	5.3	1.0	8.6	0.5	1.8	29.9	2.8	240.8
66.83	41.0	9.7	113.6	14.2	6.2	5.2	1.0	8.1	0.4	1.6	28.5	2.8	204.9
68.42	39.4	10.5	121.1	14.0	6.6	6.1	1.0	8.6	0.5	1.9	28.6	3.0	249.7
69.48	49.8	10.6	120.2	13.7	7.0	5.7	1.1	8.9	0.5	1.7	28.0	3.0	217.5
70.12	36.4	8.9	103.4	13.4	5.6	6.4	0.9	9.6	0.4	1.7	26.7	2.6	221.4
71.52	41.4	10.6	109.1	13.7	6.8	11.2	1.0	10.7	0.5	1.7	26.5	2.8	248.2
72.02	40.8	9.9	107.5	13.7	7.0	10.3	1.0	10.5	0.5	1.7	27.3	2.6	264.2
72.72	41.3	10.1	108.5	14.0	6.7	9.2	1.0	10.4	0.4	1.8	27.6	2.8	272.8
74.16	39.9	9.9	107.3	13.6	6.9	9.4	1.0	10.8	0.5	1.8	26.7	2.6	269.3
74.82	38.3	10.1	105.9	13.7	6.4	7.9	1.0	11.1	0.5	1.9	27.0	2.7	214.3
75.96	38.0	10.2	104.9	13.3	6.7	10.4	1.0	11.0	0.4	1.7	27.2	2.6	285.6
77.08	37.9	11.1	104.1	12.9	7.4	8.3	1.0	12.8	0.5	1.8	28.7	2.9	301.9
78.62	36.5	10.2	103.8	13.2	6.8	9.0	1.0	10.5	0.5	1.8	27.8	2.8	290.6
80.44	38.5	9.8	98.6	13.4	6.8	11.0	1.0	11.8	0.4	1.8	27.2	2.8	297.2
81.52	40.8	9.5	114.9	13.9	6.9	8.0	1.0	10.1	0.4	1.6	26.9	2.6	257.6
82.74	59.9	12.1	111.4	16.1	8.0	10.4	1.1	12.0	0.4	2.4	30.0	2.8	342.4
83.28	81.0	13.1	79.0	14.9	8.6	13.3	1.1	10.3	0.4	2.3	30.3	2.8	430.3
84.42	79.5	11.1	116.0	15.6	7.6	11.3	1.0	12.0	0.4	1.4	28.7	2.6	278.3
85.24	53.4	10.3	147.7	15.3	6.9	9.8	0.9	14.8	0.4	1.4	27.1	2.4	268.7
85.44	8.9	30.0	134.2	3.0	15.0	31.1	2.1	26.4	1.1	7.0	66.5	6.6	1272.0
86.28	48.1	11.4	68.1	20.2	7.8	11.1	0.9	8.0	0.3	1.4	25.7	2.0	297.4
86.82	26.9	9.1	100.6	13.3	5.8	6.8	0.7	11.0	0.3	2.8	23.3	2.0	266.6
87.22	33.7	7.8	99.7	13.5	5.0	4.0	0.7	9.6	0.3	2.3	21.0	1.6	218.7
88.32	50.8	9.3	109.0	16.1	6.0	8.2	0.8	9.5	0.3	1.9	24.7	2.0	267.4
89.12	142.5	14.7	105.3	24.7	10.0	6.8	1.1	10.9	0.4	1.8	36.4	2.5	464.3
90.40	43.9	7.9	114.5	16.0	5.5	8.9	0.7	10.0	0.3	1.7	23.7	2.0	231.3

Tabella 3.7 Concentrazioni (esprese in mg/kg) ottenute mediante analisi in ICP-SFMS dei primi 90 metri della carota MIS.

Elemento:	Ce	Cr	Cs	Dy	Er	Eu	Gd	Hf	Ho	La	Lu	Nb	Nd
Massa Analitica:	140	52	133	163	166	151	157	178	165	139	175	93	146
Profondità media (m b.s.f.)	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
522.13	123.5	92.8	7.5	6.2	3.3	1.9	7.7	9.9	1.2	69.1	0.5	73.6	56.5
523.13	87.4	99.1	4.6	4.8	2.6	1.6	5.4	5.7	0.9	40.4	0.3	35.8	35.3
524.03	105.0	143.8	2.6	5.3	2.7	2.1	6.3	5.1	1.0	52.5	0.4	48.3	43.0
525.03	77.5	99.0	5.4	4.2	2.3	1.4	4.8	5.2	0.8	37.4	0.3	36.3	31.0
526.42	74.6	92.0	7.5	4.3	2.4	1.2	4.7	3.8	0.9	33.2	0.3	25.9	29.9
527.43	102.7	205.2	1.0	4.9	2.5	2.3	6.2	5.6	0.9	46.5	0.3	61.8	42.1
528.13	91.5	104.4	3.0	5.0	2.5	1.9	6.1	6.1	0.9	43.9	0.3	54.0	39.1
529.13	90.4	158.5	3.1	5.0	2.7	1.8	5.6	5.1	0.9	40.9	0.3	49.8	37.1
530.33	93.2	96.5	3.4	4.7	2.4	1.7	5.6	4.5	0.9	42.5	0.3	41.5	36.3
531.13	91.0	102.3	3.6	5.0	2.7	1.7	5.6	5.5	1.0	41.5	0.3	45.5	37.5
532.13	93.0	82.8	3.6	4.6	2.5	1.8	5.5	5.3	0.9	40.9	0.3	45.6	38.0
533.23	82.4	124.3	4.5	4.5	2.4	1.6	5.3	5.6	0.9	36.4	0.3	42.8	35.2
534.23	94.2	187.2	0.7	4.9	2.4	2.3	5.9	5.7	0.9	46.1	0.3	60.7	42.7
535.33	84.5	141.4	3.0	4.6	2.5	1.8	5.9	4.4	0.9	42.0	0.3	45.4	36.5
536.53	86.4	148.5	3.5	4.8	2.4	1.7	6.0	4.2	0.9	41.6	0.3	42.1	37.0
537.13	89.4	155.1	2.8	4.8	2.4	1.9	6.5	5.1	0.9	43.2	0.3	50.7	38.8
538.23	86.0	121.5	4.5	4.8	2.5	1.7	5.9	4.4	0.9	41.9	0.3	41.3	36.0
539.53	80.4	122.6	4.9	4.5	2.4	1.6	5.8	4.5	0.8	38.6	0.3	39.5	34.1
540.33	80.8	112.0	4.9	4.6	2.3	1.5	5.5	4.3	0.9	38.7	0.3	35.8	32.5
541.33	81.6	117.0	5.0	4.6	2.4	1.5	5.6	4.0	0.9	39.0	0.3	36.1	33.2
542.33	79.6	81.6	4.6	4.5	2.3	1.7	5.7	4.3	0.8	38.4	0.3	39.6	33.1
543.23	80.5	59.2	4.6	4.5	2.3	1.6	5.7	4.0	0.8	38.7	0.3	37.0	33.3
544.33	80.7	131.6	4.6	4.5	2.3	1.6	5.6	4.3	0.9	38.2	0.3	38.7	33.3
545.33	79.0	127.9	4.1	4.3	2.3	1.6	5.5	3.9	0.8	38.0	0.3	38.7	33.1
546.33	78.2	102.2	6.0	4.5	2.3	1.5	5.2	3.7	0.8	37.2	0.3	29.0	32.8
547.13	80.6	103.5	5.2	4.5	2.4	1.6	5.5	3.8	0.9	39.0	0.3	32.6	33.8
548.41	81.8	111.6	6.1	4.6	2.4	1.6	5.6	3.9	0.9	38.5	0.4	31.1	34.2
549.13	81.4	75.8	6.0	4.4	2.3	1.4	5.3	3.3	0.9	38.3	0.3	24.4	33.2
550.23	65.1	71.9	4.2	3.6	1.9	1.2	4.3	4.3	0.7	30.9	0.3	29.2	26.1
551.95	55.4	73.3	4.0	3.0	1.6	1.1	3.7	2.9	0.6	25.8	0.2	25.0	22.5
552.51	27.7	37.6	2.7	1.5	0.9	0.4	1.9	1.6	0.3	13.6	0.2	11.1	11.2
554.05	47.9	51.3	3.9	2.5	1.3	0.8	3.1	2.8	0.5	22.4	0.2	22.9	18.8
554.85	69.6	39.4	3.1	3.6	1.9	1.3	4.4	4.5	0.7	32.7	0.3	32.7	27.4
556.37	71.8	79.3	4.0	3.8	2.0	1.4	4.6	3.9	0.7	34.4	0.3	35.6	29.0
557.14	79.7	111.2	4.4	4.3	2.3	1.6	5.4	3.8	0.8	39.0	0.3	34.1	33.0
558.15	78.7	114.9	4.7	4.3	2.3	1.5	5.2	3.8	0.8	37.9	0.3	32.9	32.9
559.13	84.0	104.8	2.8	4.1	2.4	1.5	5.2	2.7	0.8	48.8	0.3	30.6	34.2
560.04	77.2	103.3	3.7	4.1	2.1	1.3	5.1	4.2	0.8	38.4	0.3	36.2	32.8
561.05	93.0	119.1	3.7	4.7	2.7	1.5	5.7	4.4	0.9	48.7	0.3	39.0	38.7
562.15	79.4	130.2	3.5	4.1	2.4	1.5	5.1	4.4	0.8	39.5	0.3	42.2	34.1
562.83	80.6	121.1	3.6	4.2	2.2	1.5	5.4	4.2	0.8	39.6	0.3	40.8	34.5
564.11	73.9	92.6	5.3	4.3	2.3	1.3	5.0	3.1	0.9	35.7	0.3	25.6	30.5
564.91	84.6	91.6	5.2	4.7	2.7	1.4	5.8	3.3	0.9	41.5	0.4	26.0	34.8
566.41	39.9	76.8	1.7	2.2	1.1	0.8	2.7	2.6	0.4	19.7	0.2	24.6	18.0
567.01	52.8	87.1	2.9	2.8	1.5	1.0	3.6	3.2	0.6	25.6	0.2	28.4	22.7
568.01	29.7	59.6	0.9	1.6	0.8	0.6	2.1	1.8	0.3	14.9	0.2	19.6	13.6
569.01	37.5	72.8	1.3	2.0	1.1	0.9	2.6	2.3	0.4	18.2	0.2	23.5	16.9
570.33	26.9	47.4	1.7	1.5	0.8	0.6	1.8	1.3	0.3	12.1	0.0	12.7	11.7
571.43	22.5	36.0	0.7	1.2	0.6	0.5	1.4	0.8	0.3	12.1	0.0	11.6	9.7
572.33	44.3	82.6	1.6	2.2	1.0	1.0	2.6	3.0	0.4	19.9	0.1	27.9	18.9
573.11	54.2	98.7	1.9	2.9	1.3	1.3	3.4	2.8	0.6	24.7	0.1	36.6	24.9
574.01	37.9	66.1	1.3	2.0	0.9	0.9	2.3	2.0	0.4	17.7	0.1	23.3	16.8
575.43	64.4	53.2	3.3	3.2	1.6	1.0	3.6	3.3	0.7	31.8	0.2	33.0	24.4
576.43	90.5	93.4	2.4	4.7	2.2	2.1	5.9	4.0	0.9	41.5	0.2	47.7	39.7
577.13	95.8	82.6	1.4	5.6	2.5	2.7	7.5	5.3	1.0	45.0	0.3	54.9	45.8
578.01	84.4	164.7	4.0	4.1	2.0	1.7	5.3	5.2	0.8	40.2	0.3	45.6	35.6
579.01	80.8	640.3	0.6	4.3	2.1	2.0	5.7	5.3	0.8	40.6	0.3	50.1	36.5
579.91	50.9	90.0	2.5	2.6	1.2	1.1	3.3	3.6	0.5	24.1	0.2	29.3	21.7
581.03	30.8	44.8	2.3	1.7	0.8	0.6	2.0	1.9	0.3	14.4	0.1	15.9	12.4
581.71	48.2	69.6	2.2	2.5	1.2	1.0	3.1	3.6	0.5	23.0	0.1	31.0	20.7
582.91	57.7	83.7	2.1	2.9	1.4	1.1	3.6	4.3	0.6	27.9	0.2	39.3	24.1
584.03	81.6	58.0	2.1	3.8	1.8	1.6	4.8	4.5	0.7	33.7	0.2	37.0	33.1
584.93	59.0	90.2	3.4	3.0	1.4	1.3	3.9	4.7	0.5	27.8	0.2	40.4	25.8
586.01	36.8	65.1	1.4	2.0	1.0	0.8	2.4	2.7	0.4	17.7	0.1	25.0	16.6
587.33	119.1	9.4	2.0	6.2	2.9	3.1	8.6	9.6	1.2	56.1	0.4	83.8	56.4
588.01	49.2	80.0	2.0	2.6	1.2	1.0	3.3	3.6	0.5	23.1	0.1	30.7	22.1
590.21	118.8	308.1	0.2	5.4	2.7	2.8	7.6	6.3	1.1	59.2	0.3	76.4	51.8
608.01	69.2	84.3	6.9	3.9	2.1	1.2	4.5	4.7	0.8	31.5	0.3	26.8	29.2
626.01	86.8	145.2	1.9	5.4	2.8	2.1	6.6	6.6	1.0	42.6	0.4	54.8	40.4
643.43	105.9	76.9	0.8	5.4	2.7	2.7	7.2	7.6	1.0	51.5	0.3	86.1	48.0
660.53	82.8	144.7	0.5	5.5	2.6	2.5	7.1	6.9	1.0	40.6	0.3	64.8	42.2
676.63	95.0	259.1	1.0	4.8	2.2	2.3	6.4	7.1	0.9	44.6	0.3	68.6	43.8
711.55	85.6	264.6	0.4	5.0	2.4	2.4	6.6	6.4	0.9	40.6	0.3	59.0	43.3
725.85	128.6	126.5	1.3	6.6	3.6	2.5	8.2	5.0	1.3	71.8	0.5	52.1	54.9
741.36	114.6	268.9	2.5	5.5	2.8	2.5	7.4	6.2	1.1	58.7	0.4	79.5	47.9
758.55	154.6	150.4	2.8	8.0	4.3	2.6	9.8	7.4	1.6	66.1	0.6	65.7	66.8

Tabella 3.8 Concentrazioni (esprese in mg/kg) ottenute mediante analisi in ICP-SFMS delle sezioni più profonde della carota MIS.

Elemento:	Ni	Pr	Rb	Sc	Sm	Ta	Tb	Th	Tm	U	Y	Yb	Zr
Massa Analitica:	60	141	85	45	147	181	159	232	169	238	89	172	90
Profondità media (m b.s.f.)	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg	mg/Kg
522.13	85.9	15.7	145.8	24.3	10.4	4.3	1.2	17.1	0.5	8.3	36.1	3.2	421.8
523.13	46.9	9.2	92.8	15.2	6.5	4.3	0.8	10.0	0.4	1.7	25.7	2.3	209.9
524.03	136.2	11.4	66.2	18.6	8.0	5.5	0.9	8.3	0.4	1.9	30.0	2.4	225.7
525.03	46.4	8.4	110.4	15.2	5.8	6.5	0.7	9.7	0.4	1.4	23.8	2.2	174.2
526.42	60.7	8.1	159.0	17.2	5.7	3.4	0.7	11.7	0.4	1.3	23.5	2.2	147.2
527.43	143.4	11.4	34.3	23.0	7.9	6.9	0.9	6.4	0.4	1.4	26.3	2.1	258.1
528.13	74.8	10.0	75.0	18.9	7.3	6.8	0.9	8.2	0.4	1.5	26.2	2.2	251.0
529.13	78.9	9.4	81.1	19.6	6.8	5.4	0.9	8.4	0.4	1.7	26.5	2.2	227.7
530.33	67.6	9.8	82.4	17.1	6.6	5.1	0.9	8.4	0.4	1.7	25.5	2.1	196.6
531.13	66.4	10.1	91.2	18.4	7.0	6.1	0.9	9.5	0.4	1.6	26.8	2.3	221.1
532.13	69.6	10.1	82.8	16.9	6.9	7.0	0.8	8.7	0.4	1.5	25.3	2.2	223.1
533.23	68.9	8.8	104.2	17.8	6.6	5.6	0.8	9.5	0.4	1.9	24.5	2.1	231.1
534.23	125.6	10.7	35.9	20.0	7.7	7.1	0.9	6.3	0.4	1.2	27.7	2.0	285.8
535.33	70.3	9.4	71.6	16.3	6.7	4.1	0.9	8.4	0.3	1.9	22.5	2.1	195.9
536.53	59.6	9.8	82.7	16.0	6.9	3.6	0.9	9.1	0.3	1.7	22.2	2.1	188.0
537.13	69.7	10.1	71.4	17.3	7.2	4.9	0.9	8.1	0.3	1.6	22.5	2.1	227.9
538.23	48.0	9.7	96.1	15.8	6.8	4.5	0.9	10.3	0.3	1.7	23.3	2.2	195.8
539.53	66.4	9.4	102.1	16.0	6.4	5.0	0.8	10.4	0.3	2.0	22.6	2.1	202.5
540.33	55.3	9.1	96.8	14.6	6.2	5.9	0.8	10.8	0.3	1.7	22.0	2.1	176.1
541.33	53.6	9.3	102.5	15.1	6.3	4.8	0.8	10.7	0.3	1.6	22.9	2.2	177.3
542.33	40.1	9.2	94.4	14.9	6.3	5.7	0.8	10.0	0.3	1.8	21.8	2.1	187.9
543.23	42.6	9.2	92.6	15.0	6.1	5.7	0.8	9.9	0.3	1.7	22.2	2.0	167.7
544.33	41.1	9.4	103.0	16.6	6.5	5.6	0.8	10.2	0.3	1.8	23.5	2.1	184.6
545.33	57.7	9.1	91.0	15.5	6.3	5.4	0.8	9.3	0.3	1.6	22.2	2.0	175.8
546.33	37.5	9.0	120.7	15.1	6.1	4.2	0.8	12.1	0.3	1.8	22.0	2.2	163.2
547.13	44.4	9.2	108.6	14.7	6.3	4.4	0.8	11.3	0.3	1.7	22.6	2.1	166.6
548.41	45.8	9.5	124.4	16.2	6.7	4.4	0.9	12.3	0.3	1.9	22.2	2.2	164.0
549.13	30.1	9.2	117.0	13.4	6.3	2.4	0.8	13.7	0.3	1.7	21.4	2.0	129.2
550.23	30.2	7.3	80.6	11.2	5.0	4.3	0.6	8.6	0.3	2.0	17.9	1.7	142.5
551.95	25.5	6.2	70.2	9.6	4.4	2.6	0.5	7.2	0.2	2.0	14.7	1.3	107.1
552.51	15.8	3.1	50.6	5.8	2.4	0.9	0.3	4.6	0.2	0.9	8.1	0.7	67.8
554.05	31.5	5.3	67.1	7.9	3.7	3.1	0.5	6.9	0.2	1.7	12.6	1.1	99.2
554.85	62.5	7.7	61.9	9.7	5.4	4.7	0.6	9.4	0.3	2.2	17.6	1.6	153.1
556.37	31.5	8.0	82.0	11.6	5.6	3.4	0.7	8.1	0.3	1.9	19.1	1.7	142.4
557.14	45.8	9.0	95.1	14.9	6.2	3.4	0.8	9.6	0.3	1.7	21.6	2.0	137.9
558.15	43.0	8.8	99.0	14.6	6.3	3.4	0.8	10.0	0.3	1.6	21.0	2.0	147.2
559.13	74.0	9.2	71.1	15.7	6.3	2.2	0.7	7.5	0.3	1.9	25.8	2.0	155.4
560.04	48.5	8.7	94.8	15.0	6.3	3.3	0.7	10.1	0.3	1.4	21.8	1.9	209.2
561.05	51.3	10.2	95.4	16.3	7.0	3.3	0.8	9.8	0.4	2.4	27.1	2.2	247.8
562.15	53.6	9.1	99.7	17.4	6.6	4.5	0.7	9.4	0.3	1.6	24.2	2.1	245.7
562.83	69.8	9.2	96.3	16.8	6.6	4.1	0.7	9.0	0.3	1.6	23.4	2.1	241.6
564.11	40.1	8.0	135.0	17.3	6.4	2.8	0.8	9.8	0.3	1.4	24.0	2.1	164.2
564.91	45.5	8.8	123.1	16.6	7.0	3.0	0.9	12.1	0.4	1.9	26.3	2.4	177.9
566.41	37.6	4.7	41.4	9.0	3.4	3.4	0.4	4.5	0.2	2.0	12.3	1.1	129.5
567.01	31.8	5.9	66.3	11.4	4.3	3.7	0.5	7.1	0.2	2.1	14.7	1.4	162.7
568.01	29.6	3.4	23.7	6.3	2.6	2.1	0.3	2.9	0.2	2.2	8.6	0.7	101.1
569.01	31.4	4.5	33.9	8.2	3.1	2.8	0.4	3.9	0.2	1.7	10.9	0.9	128.0
570.33	19.8	3.1	29.8	6.0	2.1	1.0	0.3	3.7	0.1	1.3	8.2	0.7	65.6
571.43	13.0	2.6	16.4	4.6	1.6	0.3	0.2	2.2	0.1	1.3	7.8	0.5	57.8
572.33	31.1	4.9	32.0	8.2	3.6	3.1	0.4	4.2	0.2	2.4	11.3	0.9	132.2
573.11	37.0	6.2	44.2	11.2	4.5	2.7	0.5	5.6	0.2	2.8	15.5	1.1	162.4
574.01	28.4	4.3	30.1	7.3	3.2	2.4	0.4	3.8	0.1	2.5	10.3	0.8	102.9
575.43	21.3	6.9	71.9	9.1	4.5	2.6	0.8	8.6	0.2	1.1	17.7	1.5	173.6
576.43	34.6	10.3	64.3	16.6	7.6	3.8	0.9	7.6	0.3	1.9	24.9	1.8	223.9
577.13	56.2	11.7	42.1	20.6	8.5	4.8	0.9	5.9	0.3	2.7	24.9	2.0	246.3
578.01	50.3	9.6	85.2	16.0	6.5	4.9	0.6	9.0	0.3	2.1	19.4	1.8	226.1
579.01	306.6	9.4	32.7	22.9	6.7	5.1	0.7	5.5	0.3	1.8	22.5	1.8	244.5
579.91	47.6	5.7	50.5	10.0	3.8	4.1	0.4	5.9	0.2	1.9	12.3	1.1	143.5
581.03	28.7	3.3	45.1	6.0	2.4	2.0	0.2	4.5	0.1	1.7	8.3	0.8	83.4
581.71	34.2	5.3	46.1	9.2	3.8	4.7	0.4	5.1	0.2	2.6	12.0	1.1	158.9
582.91	33.8	6.5	49.8	9.5	4.2	4.6	0.4	6.3	0.2	2.4	14.4	1.2	207.8
584.03	26.9	8.7	40.2	8.9	5.8	4.2	0.6	5.1	0.2	3.1	18.1	1.7	227.8
584.93	30.0	6.8	73.2	12.8	4.7	5.9	0.5	7.6	0.2	1.7	14.3	1.3	209.2
586.01	42.5	4.4	37.0	7.7	3.0	3.2	0.3	4.1	0.1	2.5	9.3	0.9	124.5
587.33	13.4	14.5	7.0	17.7	10.2	11.0	1.1	6.9	0.4	2.7	29.0	2.3	447.8
588.01	23.8	5.7	57.0	10.1	3.9	3.9	0.4	5.9	0.2	1.5	12.6	1.1	167.9
590.21	171.5	13.6	19.8	20.3	8.9	6.6	1.0	7.9	0.4	2.3	27.4	2.2	305.8
608.01	45.7	7.6	165.2	13.0	5.5	4.6	0.7	11.7	0.3	1.8	19.2	1.9	148.1
626.01	58.5	10.3	61.8	16.3	7.4	6.4	1.0	7.5	0.4	1.8	26.8	2.4	278.8
643.43	34.3	12.5	20.8	12.4	8.7	9.2	1.0	5.9	0.3	1.9	25.6	2.1	349.1
660.53	63.8	10.3	13.1	20.5	8.3	8.3	1.0	4.8	0.4	1.3	25.5	2.0	276.1
676.63	107.5	11.5	33.4	17.7	8.1	9.0	0.9	7.3	0.3	1.0	20.6	1.8	293.0
711.55	174.0	10.8	4.9	26.6	7.9	8.0	0.9	4.6	0.3	1.6	23.3	1.8	259.0
725.85	52.9	14.1	89.7	18.2	9.5	5.2	1.2	6.6	0.5	3.0	35.8	3.2	217.5
741.355	77.6	13.0	38.8	20.8	9.0	8.1	1.0	8.4	0.4	2.2	27.8	2.4	254.8
758.55	167.1	18.0	23.1	22.1	12.6	6.7	1.4	7.7	0.6	4.6	40.3	3.7	300.1

Tabella 3.9 Concentrazioni (esprese in mg/kg) ottenute mediante analisi in ICP-SFMS delle sezioni più profonde della carota MIS.

Capitolo 4. Analisi campioni di aerosol

4.1 Introduzione

L'inquinamento atmosferico costituisce uno dei maggiori fattori di rischio per la salute, l'ambiente e i manufatti dell'uomo, a causa della natura, della capacità di veloce distribuzione e della veicolazione all'interno degli organismi di sostanze potenzialmente o attualmente tossiche o dannose aerodisperse in fase gassosa e sotto forma di aerosol. Tali sostanze derivano principalmente da emissioni antropiche, con particolare riguardo al traffico veicolare, ai sistemi di produzione di energia e di trattamento termico dei rifiuti, alle attività industriali e agli impianti di riscaldamento domestici.

Alcuni inquinanti gassosi, come gli ossidi di azoto, di zolfo e di carbonio, l'ozono troposferico e il benzene, sono attualmente monitorati in ambiente urbano e le loro concentrazioni atmosferiche costituiscono indici per la valutazione della qualità dell'aria, imponendo misure restrittive al superamento di prestabiliti valori-soglia. L'aerosol atmosferico è costituito da una grande varietà di componenti chimici dispersi in forma liquida o solida nell'atmosfera e gioca un ruolo rilevante nei processi chimici e fisici che in essa hanno sede, controllando il bilancio radiativo, il regime delle precipitazioni e la distribuzione su scala regionale dei contaminanti, influenzando in tal modo la qualità dell'aria. L'effetto dell'aerosol atmosferico sulla salute degli esseri viventi, sugli ecosistemi ambientali, sulla degradazione dei materiali e delle opere d'arte e sulla trasparenza dell'atmosfera dipende fortemente dalla composizione chimica e dalla dimensione delle particelle che lo compongono. In particolare, la distribuzione dimensionale delle particelle di aerosol assume una rilevante importanza in ambito sanitario e ambientale, perché regola il tempo di residenza delle particelle stesse nell'atmosfera (e, quindi, la loro distribuzione su larga scala) e la loro capacità di penetrazione all'interno degli organismi. La conformazione anatomica delle vie respiratorie umane e le naturali difese dell'organismo consentono di bloccare nel sistema naso-gola la maggior parte delle particelle con diametro aerodinamico equivalente (d.a.e.) maggiore di 10 micrometri, mentre particelle più piccole possono interessare la regione tracheo-bronchiale (d.a.e. 2 – 10 micrometri) e gli alveoli polmonari (d.a.e. inferiore a 2 micrometri). Per tali ragioni, il D. Lgs 351/99 e il DM n. 60, del 02.04.02, in recepimento delle Direttive 99/30/CE e 69/2000/CE, prevedono rispettivamente il controllo in ambito urbano del particolato inferiore a 10 micrometri (PM10) e a 2.5 micrometri (PM2.5). A causa della complessa e variabile composizione chimica dell'aerosol, tali normative si limitano, però, al controllo della misura aspecifica del peso di particolato disperso nell'atmosfera ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) campionato in condizioni standard, senza una valutazione

qualitativa e quantitativa della sua composizione chimica. Studi tossicologici ed epidemiologici hanno definitivamente accertato gli effetti sanitari e l'importanza ambientale delle sostanze chimiche delle polveri sospese, con particolare riguardo ad agenti xenobiotici come metalli pesanti e componenti organici di origine antropica (in particolare, idrocarburi policiclici aromatici). Recependo tali indicazioni, sono state condotte campagne di campionamento e analisi chimica del particolato atmosferico, in ambito regionale (es. Progetto PATOS – studio del Particolato atmosferico nella Regione Toscana) e comunale (es. PASF – studio del Particolato atmosferico a Sesto F.no) per il monitoraggio, l'individuazione delle sorgenti, lo studio dei processi di trasporto e la valutazione degli effetti di dilavamento atmosferico (vento, pioggia) del PM10, del PM2.5 e del PM1.0. Dati e informazioni aggiuntive a quelli proposti in questo capitolo possono essere ricavati consultando le seguenti relazioni:

-Progetto Regionale PATOS (Particolato Atmosferico in Toscana) Marzo 2008

-Progetto Comunale PASF-2 (Particolato Atmosferico a Sesto F.no-2); PM10 e PM2.5; Luglio 2005 – Marzo 2007; Relazione Finale 28 Marzo 2009

-Progetto Comunale PASF-3 (Particolato Atmosferico a Sesto F.no-3) PM1.0 a Sesto F.no; Marzo 2007 - Maggio 2008; Relazione Finale (Settembre 2009)

4.2 Metalli in tracce atmosferici

Molti metalli, anche se presenti a livello in tracce, possono avere effetti negativi sia sull'ambiente che sulla salute umana, a causa della loro tossicità e della loro capacità di bio-accumulo negli organismi. Questi effetti dipendono dai livelli di concentrazione dei metalli stessi, dalla loro speciazione chimica, dallo stato fisico e dalle condizioni biologiche del sistema con cui interagiscono. Sebbene siano stati fatti numerosi studi sull'impatto dei metalli in tracce sui singoli bio-sistemi, molto meno conosciuti sono i flussi di origine, distribuzione e rimozione di tali inquinanti. Le fonti emissive di metalli nell'aerosol atmosferico possono essere sia naturali che antropogeniche.

4.2.1 Sorgenti naturali

Per una corretta quantificazione delle concentrazioni atmosferiche di metalli immessi nell'aerosol dalle attività antropiche, è necessario conoscere e valutare il contributo delle sorgenti naturali a scala locale, regionale o globale. E' generalmente assunto che le principali sorgenti naturali dei metalli includono l'erosione crostale, le emissioni vulcaniche, la formazione di spray marino e gli incendi boschivi. I primi

inventari delle emissioni naturali dei metalli più potenzialmente o effettivamente tossici per la salute umana e per l'ambiente furono compilati alla fine degli anni settanta. La **Tabella 4.1 (Nriagu, 1989)** mostra una stima delle emissioni globali naturali di alcuni metalli, presenti in tracce nell'atmosfera.

Source category	As	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Mn	Mo	Ni	Pb	Sb	Se	V	Zn
Wind-borne soil particles	0.3-5.0	0-0.4	0.6-7.5	3.6-50.0	0.9-15.0	0-0.1	42-400.0	0.1-2.5	1.8-20.0	0.3-7.5	0.1-1.5	0-0.4	1.2-30.0	3.0-35.0
Sea-salt spray	0.2-3.1	0-0.1	0-0.1	0-1.4	0.2-6.9	-	0-1.7	0-0.4	0-2.6	0-2.8	0-1.1	0-1.1	0.1-7.2	0-0.9
Volcanoes	0.2-7.5	0.1-1.5	0-1.9	0.8-29.0	0.9-18.0	0-2.0	4.2-80.0	0-0.8	0.9-28.0	0.5-6.0	0-1.4	0.1-1.8	0.2-11.0	0.3-19.0
Wild forest fires	0-0.4	0-0.2	0-0.6	0-0.2	0.1-7.5	0-0.1	1.2-45.0	0-1.1	0.1-4.5	0.1-3.8	0-0.5	0-0.5	0-3.6	0.3-15.0
Biogenic processes	0.4-7.5	0-1.7	0-1.3	0.1-2.2	0.1-6.4	0-2.7	4.1-55.5	0-1.0	0.1-1.7	0-3.4	0-1.3	0.6-14.3	0.1-2.4	0.4-16.0
Total	1.1-23.5	0.1-3.9	0.6-11.4	4.5-82.8	2.2-53.8	0-4.9	51.5-582.2	0.1-5.8	2.9-56.8	0.9-23.5	0.1-5.8	0.7-18.1	1.6-54.2	4.0-85.9

Tabella 4.1 Emissioni di metalli in traccia da sorgenti naturali espresse in 10^3 t/anno.

Alle polveri crostali si può attribuire il 50% delle emissioni totali di Cr, Mn e V e il 20-30% del Cu, Mo, Ni, Pb, Sb e Zn rilasciati annualmente nell'atmosfera. Numerosi studi sulla formazione e il trasporto di tali polveri hanno permesso di ottenere un livello di conoscenza di questa sorgente decisamente superiore a quello conseguito per altre fonti naturali.

Per il bacino del Mediterraneo, le aree desertiche del Nord Africa rappresentano le maggiori sorgenti di particolato crostale distribuito a largo raggio. In particolare, il deserto del Sahara sembra avere un importante ruolo nel ciclo delle polveri dell'emisfero nord, con un contributo alle emissioni dell'ordine del 50%. L'identificazione di tale sorgente è inoltre relativamente affidabile, dato che la composizione chimica delle polveri del Sahara si mantiene costante durante il trasporto. Un'altra importante sorgente emissiva di particolato atmosferico nell'emisfero nord è costituita dalle aree desertiche dell'Asia.

Alle emissioni vulcaniche si può attribuire il 40-50% del Cd, il 20-40% del Hg e la quasi totalità di As, Cr, Cu, Ni, Pb e Sb emessi a livello globale dalle sorgenti naturali. Purtroppo, il riconoscimento del contributo di tale sorgente è reso difficile dal fatto che le concentrazioni relative dei metalli presenti nei gas e nel particolato emessi durante le eruzioni vulcaniche hanno una variabilità molto più elevata di quella delle polveri crostali.

Alcuni studi hanno mostrato che particelle che si originano da materia organica costituiscono il contributo principale di alcuni metalli nell'aerosol atmosferico presente nelle aree non urbane (Talbot et al., 1988; Artaxo et al., 1988). Nriagu (1989) ha stimato che il contributo delle sorgenti bio-genetiche costituisce più del 50% del Se, Hg e Mo, e dal 30 al 50% dell'As, Cd, Cu, Mn, Pb, Zn, delle emissioni atmosferiche globali da sorgenti naturali. Il Selenio può essere presente nell'aerosol

marino come risultato di processi di conversioni gas-particella, a partire da precursori gassosi emessi da processi fitoplanctonici. La re-immissione di Hg nel particolato atmosferico può essere causata da processi biologici di metilazione in ambienti acquatici e terrestri. Per una corretta valutazione delle emissioni biogeniche, tuttavia, è bene tener presente che le stime dei flussi dei metalli emessi da tali sorgenti sono ancora meno accurate di quelle relative ai flussi vulcanici.

Il particolato originatosi da spray marino è stimato contribuire meno del 10% al budget globale dei metalli nell'aerosol. I principali meccanismi di immissione nell'atmosfera di metalli in ambiente marino sono di tipo primario, come il "bubble bursting" (rottura di bolle - importante innanzi tutto per Na, Ca, Mg, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn) e secondario, come le emissioni in fase gassosa che avvengono all'interfaccia atmosfera/mare.

Gli incendi di foreste costituiscono una rilevante sorgente di emissione di particelle contenenti tracce di metalli. In genere, più del 10% del Cu, Pb e Zn atmosferico derivante da sorgenti naturali trae origine da incendi forestali (**Nriagu, 1989**). Tuttavia, l'accuratezza dei flussi di emissione dei metalli in tracce è piuttosto bassa, e può essere paragonata all'accuratezza con cui vengono stimati i flussi per le sorgenti biogenetiche.

4.2.2 Sorgenti antropiche

Impianti termoelettrici, processi industriali, corrosione di manufatti e strutture, smaltimento dei rifiuti, e traffico veicolare hanno portato, negli ultimi decenni, a un serio incremento delle emissioni dei metalli nell'atmosfera.

La combustione dei combustibili fossili per la produzione di elettricità e calore è la principale sorgente di emissione antropogenica nell'atmosfera di metalli come Be, Co, Hg, Mo, Ni, Sb, Se, Sn, V, e un'importante sorgente per As, Cr, Cu, Mn e Zn. Le centrali termoelettriche emettono la metà dell'ammontare totale dei metalli in tracce generati dalla combustione dei combustibili fossili. In generale, l'entità delle emissioni di una centrale termoelettrica convenzionale dipende da:

- il contenuto di metalli nei combustibili;
- le proprietà fisico-chimiche dei metalli durante la combustione;
- le condizioni tecnologiche del bruciatore;
- il tipo e l'efficienza dell'impianto di contenimento delle emissioni.

La maggior parte delle emissioni atmosferiche di As, Cd, Cu, In e Zn deriva dai processi metallurgici ad alta temperatura impiegati per la produzione dei metalli non ferrosi, come piombo, rame e zinco. Ovviamente, il livello tecnologico dei processi industriali (in primo luogo, industrie metallurgiche e petrolchimiche) gioca un ruolo determinante nei livelli di emissione dei metalli nell'atmosfera.

Metalli come Pb, Cd, As, Zn, Sb, Bi, Te, V e Hg sono inoltre utilizzati come additivi nelle industrie chimiche, manifatturiere e edili, per la produzione o per migliorare le caratteristiche di numerosi prodotti industriali (carburanti, lubrificanti, ceramiche, vernici, vetri, plastiche ecc.).

4.3 Determinazione delle concentrazioni atmosferiche di metalli per ICP-AES

Durante questo Dottorato di Ricerca, sono state condotte misure ICP-AES di selezionati metalli presenti a livello di tracce nell'aerosol atmosferico campionato in aree a differente grado di antropizzazione. I campioni sono stati raccolti in numerose stazioni della Toscana, nell'ambito dei progetti PATOS (Particolato Atmosferico in TOScana) e PASF (Particolato Atmosferico a Sesto Fiorentino).

4.4 Siti e tecniche di campionamento impiegate

Per lo studio del particolato atmosferico in Toscana (progetto PATOS), la dislocazione delle stazioni di campionamento è stata dettata dalle finalità del progetto, tese ad ottenere elementi conoscitivi sulla distribuzione spaziale dei livelli di concentrazione di PM₁₀ in aree rappresentative della regione, per risalire alla conoscenza della composizione ed origine di tali polveri (emissioni primarie, secondarie e terziarie). I principali obiettivi del progetto PATOS possono essere qui sinteticamente descritti:

- identificazione delle principali sorgenti del PM₁₀, antropiche e naturali, in aree urbane e rurali;
- valutazione dell'effetto delle condizioni meteorologiche, su scala da locale a sinottica, nel trasporto o nella concentrazione al suolo di particolato atmosferico naturale e antropico (frequenza e caratterizzazione di episodi acuti di inquinamento atmosferico);

Una maggiore conoscenza sulle sorgenti emissive, i processi di trasporto e l'effetto delle condizioni micro-meteorologiche dei siti di deposizione, potranno portare ad una migliore valutazione dei rischi igienico-sanitari e permetteranno di impostare efficaci politiche di risanamento.

I siti di campionamento scelti per il progetto PATOS sono elencati in **Tabella 4.2**; nella stessa tabella sono anche indicate le tipologie delle stazioni. La **Figura 4.1** mostra la collocazione geografica dei siti di campionamento in Toscana.

Zona di risanamento (DGRT 1325/03)	Tipo di stazione (Decisione 2001/752/CE)	Identificazione sito
Livornese, Pisana e del cuoio	Periferica-Fondo	Livorno - Maurogordato
Piana Lucchese	Urbana-Fondo	Lucca - Capannori
Firenze-Prato-Pistoia e del Comprensorio Empolese	Urbana-Fondo	Firenze - Bassi
	Urbana-traffico	Prato - Strozzi
	Rurale-Fondo	Pistoia - Montale
Comunale	Urbana-traffico	Arezzo - Fiorentina
	Urbana-Fondo	Grosseto - URSS

Tabella 4.2 Elenco stazioni selezionate per il Progetto PATOS



Figura 4.1 Disposizione siti di campionamento per il progetto PATOS

Per quanto riguarda lo studio del particolato atmosferico nel comprensorio del Comune di Sesto F.no, i campioni di aerosol sono stati campionati nell'ambito dei progetti PASF-2 (focalizzato sul confronto tra la composizione chimica del PM10 e del PM2.5) e PASF-3 (caratterizzazione chimica del particolato sub-micrometrico PM1.0). I campionamenti PASF sono stati effettuati in due siti: Villa San Lorenzo (VSL - un sito urbano-fondo) e Fonte dei Seppi (MFS - area collinare del parco di Monte Morello – fondo regionale).

La stazione di Villa San Lorenzo, situata al limite meridionale dell'abitato di Sesto F.no, nei pressi di una strada a grande traffico (Viale Ariosto), può essere considerata rappresentativa di un sito urbano periferico, con una componente traffico importante. Inoltre, la sua posizione, all'estremità nord della Piana di Sesto, permette di avere informazioni sulle emissioni da traffico veicolare dell'anello autostradale e da attività agricole e industriali della Piana. Tale stazione, quindi, è caratterizzata da un particolato atmosferico originato da fonti molteplici, che può avere un importante impatto sanitario su una parte rilevante della popolazione del Comune di Sesto e dei Comuni della Piana (Firenze-Ovest, Scandicci, Signa, Campi Bisenzio, Prato, Calenzano).

La stazione di Monte Morello, invece, ha lo scopo di studiare il carico e la composizione chimica del particolato atmosferico distribuito a scala locale più ampia (intera Piana Fiorentina, fino all'area Pratese) e su scala regionale o di bacino, permettendo di evidenziare anche processi di trasporto atmosferici a lunga distanza (es. trasporto di aerosol marino e di polveri Sahariane). Tale stazione, infatti, è posta a circa 700 m di altitudine, sopra lo strato di inversione termica della valle dell'Arno, e rappresenta un sito per la misura delle caratteristiche dell'aerosol tipico della libera circolazione troposferica.

Nell'ambito dei progetti precedentemente citati, il particolato atmosferico (PM) è stato raccolto sia su filtri in fibra di quarzo che di Teflon (membrane Pall Teflo R2PJ047, con diametro di 47 mm, porosità nominale di 2.0 μm e un'efficienza di ritenzione del 99.7% per particelle di 0.3 μm), secondo le norme Europee EN 12341 (flusso 2.3 m^3/h). Per il prelievo, sono stati utilizzati campionatori a due linee indipendenti (FAI Instruments Mod. Hydra Dual Sampler), dotati di un sistema automatico e sequenziale di scambio dei filtri, con una autonomia di 15 giorni. L'aerosol è stato raccolto contemporaneamente con due linee di prelievo (**Figura 4.2**). Per i progetti PATOS e PASF-3, le due linee sono state dedicate al prelievo dei filtri per le analisi di componenti inorganici (filtro in Teflon) e di componenti organici (filtro in fibra di Quarzo). Per il progetto PASF-2, le due linee sono state utilizzate per il campionamento in parallelo di PM10 e PM2.5 (ambedue su filtri in Teflon). I campionatori, inoltre, sono dotati di un sistema di refrigerazione, che permette di conservare i filtri ad una temperatura di +4°C fino al momento della loro sostituzione, così da impedire la perdita dei composti volatili dopo il campionamento. La selezione dimensionale (cut-off) del particolato atmosferico effettuato dalle teste di prelievo impiegate (PM10, PM2.5 e PM1.0) si basa sul principio dell'impatto inerziale.

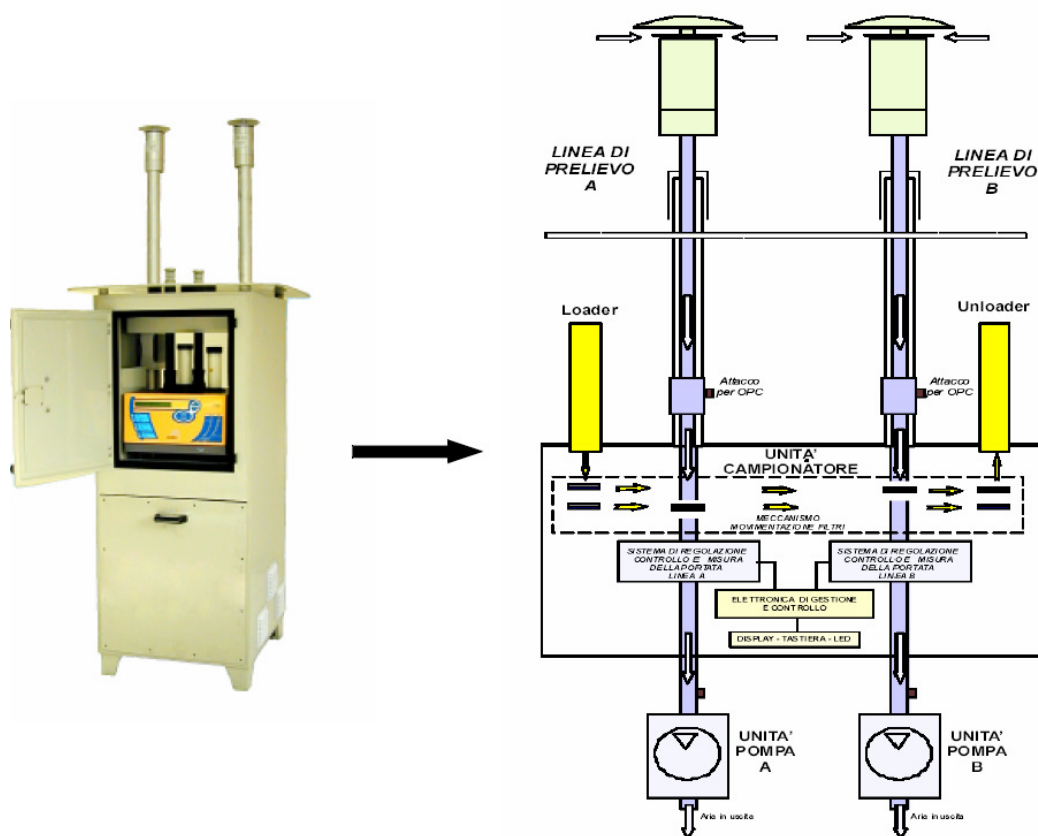


Figura 4.2 Campionatore FAI Instruments Mod. Hydra Dual Sampler con teste di prelievo a norma EN12341.

4.5 Determinazione gravimetrica della concentrazione del PM10, PM2.5 e PM1.0

La concentrazione del PM10, PM2.5 o PM1.0, espressa in $\mu\text{g}/\text{m}^3$, è stata calcolata dividendo la massa del particolato raccolto per il volume di aria campionata nelle 24 ore. I filtri in Teflon sono stati pesati, prima e dopo il campionamento, con una bilancia analitica (sensibilità: ± 0.001 mg), dopo un periodo di condizionamento di 24 ore a temperatura e umidità controllate (temperatura $20 \pm 1^\circ\text{C}$, umidità relativa $50 \pm 5\%$), secondo le direttive della normativa in vigore. Un sistema di ionizzazione elettronico è stato utilizzato per eliminare le cariche elettrostatiche sui filtri al momento delle pesate. Le pesate dei filtri in fibra di Quarzo sono state effettuate con bilancia analitica elettronica con accuratezza pari a ± 0.01 mg, dopo condizionamento a temperature ed umidità controllate. Le pesate effettuate sui due supporti, campionati contemporaneamente, sono risultate essere in buon accordo, nei limiti degli errori ammessi (imprecisione inferiore al 10%). Data la minore riproducibilità delle pesate dei filtri in quarzo (più fragili e più sensibili a piccole

variazioni di temperatura e umidità), la quantificazione del particolato raccolto in ogni stazione è stata riferita alla misura ottenuta sui filtri in Teflon. E', comunque, importante osservare che le concentrazioni di PM registrate sul supporto in fibra di Quarzo sono generalmente un po' più elevate, rispetto alla misura gravimetrica effettuata sui filtri in Teflon, in tutte le stazioni. Questa evidenza sperimentale è nota in letteratura, ed attribuibile ad artefatti di campionamento che gravano, soprattutto, sui filtri in quarzo.

4.6 Metodi di analisi per lo studio della composizione chimica

Il dato di concentrazione di PM10, per quanto importante, non è assolutamente sufficiente per poter effettuare una valutazione della qualità dell'aria e per poter caratterizzare qualitativamente e quantitativamente l'effetto delle sorgenti di emissione. L'analisi della composizione chimica tramite diverse tecniche analitiche è, quindi, necessaria. Per la conduzione di tutte le analisi chimiche previste, dopo la pesata, i filtri in Teflon sono stati tagliati in tre parti secondo lo schema mostrato in **Figura 4.3**.

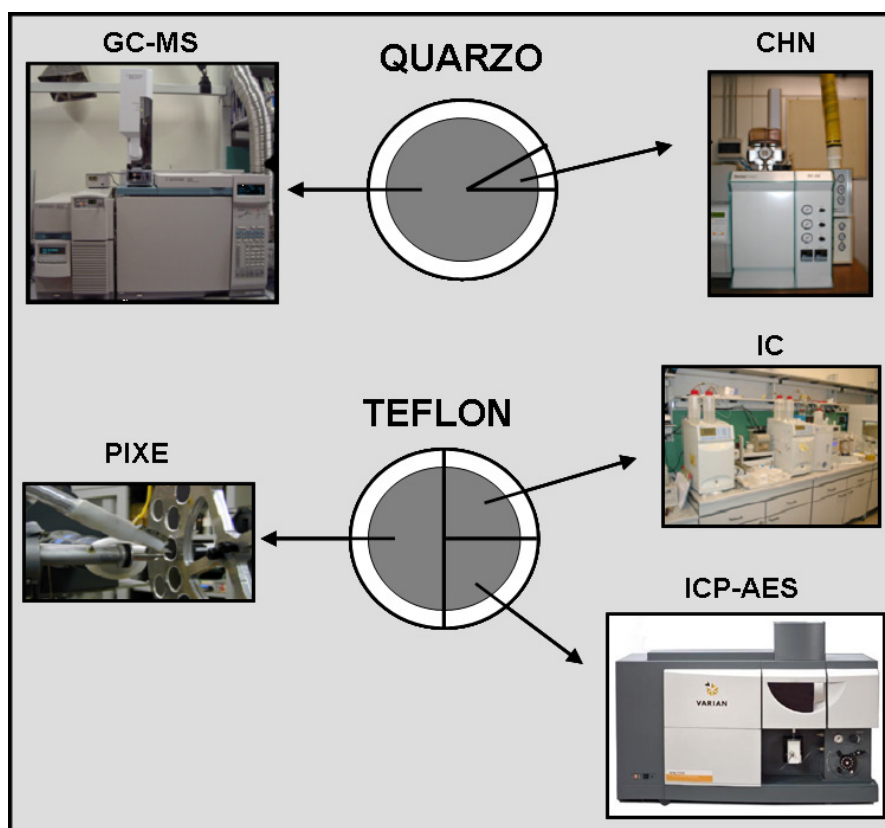


Figura 4.3 Schema con suddivisione dei filtri per le analisi.

Su una metà del filtro è stata condotta l'analisi elementare PIXE (Particle Induced X-ray Emission) per la determinazione della frazione totale di selezionati metalli nel particolato. Dato che la tecnica non è distruttiva, la parte di filtro analizzata è stata conservata per possibili ulteriori future analisi. Su un quarto di ogni filtro è stato determinato il contenuto ionico solubile (anioni e cationi inorganici, selezionati anioni organici) mediante cromatografia ionica. Sull'ultimo quarto sono state determinate, in alternativa, due frazioni di selezionati metalli per ICP-AES: la frazione solubilizzabile a pH 1.5 e quella solubilizzabile nelle condizioni previste dalla normativa europea UNI EN 14902 del 2005. La frazione solubilizzabile a pH 1.5 rappresenta le specie di metallo libero, legato a complessi labili o presente in forma carbonatica. Tale frazione, quindi, rappresenta la parte dei metalli più facilmente veicolabile nell'ambiente e negli eco-sistemi. Il più aggressivo attacco previsto dalla normativa europea ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ in forno a microonde, vedi **Paragrafo 4.6.3**) permette di portare in soluzione anche la maggior parte degli ossidi e la frazione legata più debolmente alla matrice silicica. Non è in grado, invece, di distruggere la matrice silicica stessa. Di conseguenza, tale frazione include le specie metalliche più correlabili alle emissioni antropiche ed esclude la maggior parte dei contributi cristallini naturali.

Una piccola porzione del filtro in Quarzo è stata analizzata per la determinazione della concentrazione del carbonio totale con analizzatore CHN. La restante porzione di filtro è stata analizzata per la determinazione degli idrocarburi alifatici lineari (n-alcani) e degli idrocarburi policiclici aromatici (IPA), mediante gascromatografia accoppiata a spettrometria di massa (GC-MS) (**Figura 4.3**).

Dato che solo la determinazione dei metalli è parte integrante di questo lavoro di Tesi, verranno qui descritte solo le metodiche impiegate per tali analisi. In particolare, verranno brevemente descritte le metodiche impiegate nelle analisi PIXE e, più in dettaglio, quelle impiegate per le quantificazioni mediante ICP-AES.

4.6.1 Determinazione della composizione elementare mediante analisi PIXE

L'analisi elementare PIXE è stata eseguita presso l'acceleratore dell' INFN, Dip. Fisica, Univ. Firenze, in collaborazione con il gruppo di ricerca del Prof. Franco Lucarelli. L'analisi è stata condotta su una metà del filtro in Teflon.

I campioni sono stati irraggiati per circa 500 secondi ciascuno con un fascio di protoni estratto in aria (energia 2.4 MeV, intensità ~ 5 nA, sezione ~ 2 mm²). Su ciascun campione è stata effettuata una scansione del fascio, in modo da coprire una parte significativa della superficie del filtro e mediare eventuali disomogeneità. I raggi X emessi per fluorescenza durante l'irraggiamento, con energia caratteristica

per i diversi elementi, sono stati analizzati con un sistema a dispersione di energia e contati con due rivelatori al silicio (per le basse e le alte energie). Per il cambio automatico dei campioni, è stato realizzato un sistema a ruota con porta-campioni a forma di mezza-luna, adatti ad alloggiare la metà del filtro da analizzare (**Figura 4.4**).

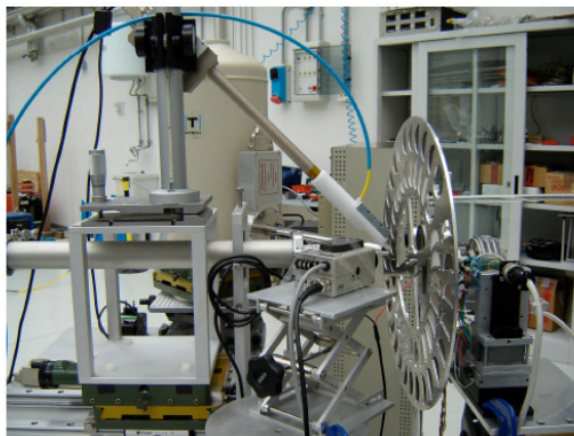


Figura 4.4 Foto dell'apparato sperimentale utilizzato per le misure PIXE (laboratorio LABEC dell'Istituto Nazionale di Fisica Nucleare – Sezione di Firenze).

Gli spettri PIXE sono stati analizzati con il codice GUPIX, per ricavare le aree dei picchi relativi agli elementi misurati (Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Br, Sr, Zr, Ba, Mo, Pb). Le concentrazioni dei singoli elementi sul filtro sono state ricavate per confronto con una serie di standard sottili, contenenti elementi con densità nota; infine, conoscendo il volume di aria campionato, sono state calcolate le concentrazioni atmosferiche degli elementi rilevati (espresse in ng/m^3). I D.L. ottenibili con questa tecnica sono riportati in **Tabella 4.3**. Confrontandoli con quelli relativi alla tecnica ICP-AES, riportati in **Tabella 4.5**, risulta evidente come le analisi PIXE risultino meno sensibili, ma offrono l'indubbio vantaggio di poter analizzare direttamente gli elementi sul filtro solido, senza alcun tipo di trattamento o estrazione.

D.L. (ng/m^3)																					
Na	Mg	Al	Si	S	Cl	K	Ca	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Se	Br	Sr	Ba	Pb
11	7	6	5	7	7	6	9	3	2	2	1	0.9	0.6	0.7	0.6	1	2	2	4	13	3

Tabella 4.3 D.L. tecnica PIXE.

4.6.2 Determinazione della frazione estraibile a pH1.5 mediante analisi ICP-AES

L'analisi della frazione solubile a pH 1.5 di selezionati metalli nel particolato atmosferico mediante ICP-AES è stata condotta estraendo i metalli in una soluzione di HNO₃ per trattamento a ultrasuoni. Un quarto di ogni filtro è stato inserito in una provetta pre-pulita, addizionato con circa 10 mL (determinati con la precisione di 0.01 mL) di una soluzione di HNO₃ ultra-puro (sub-boiled) a pH1.5 ed estratto in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti. Tale condizione è stata scelta per poter determinare la frazione dei metalli pesanti più facilmente “disponibile” per l'uomo e per l'ambiente, ed è principalmente correlata alle specie del metallo legato in complessi labili e sotto forma di sali basici, carbonati o bicarbonati. In natura, i valori di pH nei suoli o nelle acque solitamente non scendono al di sotto di 4 (**Driscoll, 2008**) e raggiungono solo in casi eccezionali valori intorno a 2. Le condizioni di estrazione scelte (pH = 1.5) rappresentano, quindi, il limite superiore della frazione dei metalli effettivamente veicolabile negli ecosistemi e negli organismi, in mancanza di specifici meccanismi di cattura (es., metilazioni, formazione di complessi stabili etc.). La frazione solubilizzata è stata analizzata mediante ICP-AES applicando il metodo dello standard interno, aggiungendo ad ogni campione 100 ppb di Germanio, un elemento presente nei campioni di aerosol a concentrazioni non apprezzabili analiticamente. Il sistema di iniezione in plasma impiegato è costituito da una pompa peristaltica, un filtro in linea (membrane in PTFE da 0.45µm, Sartorius, per bloccare l'eventuale particolato in sospensione) e un nebulizzatore ad ultrasuoni ad alta efficienza. Le caratteristiche strumentali e le condizioni operative sono riportate in **Tabella 4.5**.

La **Tabella 4.4** riporta le percentuali di metallo estraibile a pH 1.5, rispetto al totale quantificato mediante PIXE su filtri di PM10. Si può notare che, per i metalli di prevalente origine crostale (es. Al e Fe), la frazione di metallo estratta è relativamente bassa, generalmente al di sotto del 35%. Al contrario, i metalli di origine prevalentemente antropica, come ad esempio As e Pb, mostrano percentuali di estrazione più elevate e, addirittura, molto vicine al 100% per Cu, Mo, Pb e Zn.

pH1.5/PIXE (%)										
Al	As	Cr	Cu	Fe	Mn	Mo	Ni	Pb	V	Zn
9 - 33	33 - 80	5 - 19	53 - 92	9 - 35	35 - 55	27 - 98	32 - 86	90 - 100	41 - 67	63 - 98

Tabella 4.4 Percentuali di metallo estratte a pH 1.5 rispetto al contenuto totale determinato mediante PIXE.

Sistema di introduzione del campione	
Nebulizzatore	Ultrasuoni (CETAC 5000 AT ⁺)
Flusso gas nebulizzatore	0.70 L min ⁻¹
Flusso di aspirazione del campione	~ 0.9 mL min ⁻¹
Sorgente a plasma	
Configurazione	assiale
Potenza RF	1.20 KW
Flusso gas di raffreddamento	16.5 L min ⁻¹
Flusso gas ausiliario	1.50 L min ⁻¹
Iniettore	Quarzo (2.3 mm i.d.)
Ottica	
Densità di righe	95 mm ⁻¹
Lunghezza focale	40 cm
Risoluzione a 200nm	6.9 pm
Rivelatore	
CCD	
Acquisizione del segnale	
Repliche	3
Tempo di integrazione	20 s
Tempo di stabilizzazione	30 s
Tempo di aspirazione del campione	25 s
Tempo di lavaggio	200 s
Acquisizione del segnale	2 punti per picco
Correzione del background	“Fitted”
Tipo di lavaggio	“Smart rinse” attivo

Tabella 4.5 Caratteristiche strumentali e condizioni operative dello spettrometro ICP-AES.

Per ogni metallo analizzato, possono essere qui fatte alcune basiche considerazioni.

Al

Come era da attendersi per un tipico metallo crostale, la frazione di metallo estraibile a pH 1.5 è molto piccola, in tutte le stazioni esaminate. I contributi antropici alle emissioni di Al sono ridotti, ma è comunque osservabile una maggiore frazione disponibile di questo metallo nei siti più interessati da emissioni antropiche. I valori più bassi sono misurati, al contrario, nelle stazioni dove i contributi crostali naturali sono maggiori. Ad esempio, la frazione “disponibile” di Al varia da un 9.4% nella stazione di Livorno (periferica-fondo), ad un 33.5% nella stazione di Arezzo (urbana-traffico).

As

Per questo metallo, le fonti antropiche sono dominanti e, di conseguenza, esso si trova in specie più facilmente solubilizzabili. Per tale ragione, le frazioni “disponibili” per l’ambiente, misurate per ICP-AES, sono molto alte, rispetto al contenuto totale (misurato per PIXE). Ad Arezzo, addirittura, la frazione solubilizzabile a pH =1.5 si avvicina al 100%. Frazioni molto elevate sono state misurate anche a Firenze (80%), Lucca-capannori (58%) e Grosseto (68%). Le frazioni minori sono state misurate a Prato (33%) e a Livorno (40%).

Cr

Il cromo, anche se emesso da fonti antropiche, forma velocemente composti poco solubili (soprattutto ossidi trivalenti). Di conseguenza, la sua frazione “solubilizzabile” è modesta, anche in stazioni dominate dai contributi antropici.

La frazione “disponibile” varia dal 4.8% a Prato al 18.6% a Grosseto. Per il Cr si osserva una mobilità maggiore nei sistemi naturali. Questo potrebbe essere spiegato dalla possibile formazione di complessi solubili con materiale organico e/o dalla prevalenza di specie con grado di ossidazione +6 (cromati).

Cu

Al contrario del Cr, il Cu forma facilmente sali o complessi solubili. La sua frazione “disponibile” è, di conseguenza, più elevata. Essa varia dal 53% a Livorno, fino al 92% a Grosseto. La disponibilità di Cu solubilizzabile è comunque elevata in ogni stazione (superiore al 50%). Questo fatto deve essere tenuto in debito conto per valutare l’impatto ambientale delle emissioni di Cu.

Fe

Come uno dei principali costituenti della crosta terrestre (ossidi, solfuri, silicati), il Fe dovrebbe avere una solubilità molto bassa. Le attività antropiche, tuttavia, immettono Fe in forma più solubile e, quindi, più disponibile per l’ambiente. In effetti, i valori più bassi sono misurati a Livorno (11.3%) e a Grosseto (13.5%), mentre il valore più elevato della frazione solubile è relativo all’aerosol campionato ad Arezzo (35%). La stazione di Prato, che presenta un contenuto di Fe estremamente elevato, mostra anche un basso valore della frazione estraibile (circa 9.0%), confermando che il Fe, in questa stazione, è di prevalente origine crostale.

Mn

Il Mn è immesso nell’atmosfera dagli stessi processi naturali che regolano le emissioni del Fe, ma forma composti più solubili. La sua frazione solubilizzabile è risultata, quindi, sempre superiore al 35%, con un minimo del 38% a Prato (stazione caratterizzata da un forte contributo crostale) ad un massimo del 55% a Grosseto.

Mo

Di derivazione principalmente antropica, la frazione disponibile di Mo è piuttosto elevata in tutte le stazioni. Particolarmente alta è la frazione solubilizzabile nella stazione di Firenze, che raggiunge il 98%. Nelle altre stazioni, tale frazione varia dal 27% a Prato al 48% ad Arezzo. E' da porre in evidenza che, mediamente, il 50% di Mo è in forma disponibile per l'ambiente; di conseguenza, il suo impatto potrebbe essere maggiore di quello esercitato da altri metalli che, a parità di concentrazioni atmosferiche totali, mostrano frazioni solubili più ridotte.

Ni

Tale metallo può derivare sia da fonti naturali (crostale, biologica), che antropiche (carburanti, lubrificanti). La frazione disponibile è molto elevata nelle stazioni di Grosseto (86%) e Livorno (70%), dove i contributi dovuti alla presenza della raffineria di Livorno e alle emissioni di motori marini, che utilizzano oli pesanti come combustibili, sono determinanti. La frazione misurata a Prato, dove il contributo crostale è molto elevato, mostra il minimo valore della frazione solubilizzabile: 32%.

Pb

Essendo emesso come forma solubilizzabile nell'ambiente da parte delle attività dell'uomo, la frazione di Pb misurata in tutte le stazioni è molto alta, piuttosto vicina al 100%. Molte delle misure hanno fornito valori più alti per il Pb misurato per ICP-AES, rispetto alle concentrazioni ottenute dall'analisi PIXE. Questo artefatto è dovuto alla minore sensibilità della tecnica PIXE, che comporta una maggiore incertezza alle basse concentrazioni di Pb misurate nel particolato. Nonostante che non sia, quindi, disponibile un valore accurato della frazione solubilizzabile a pH 1.5, si può, comunque, ritenere che la maggior parte del Pb sia effettivamente in tale forma.

V

Quanto detto per il Ni vale anche per il V, emesso anch'esso da processi di combustione delle frazioni più pesanti del petrolio. Per tale ragione, le frazioni solubilizzabili sono più elevate nelle due stazioni di Grosseto (67%) e Livorno (63%), dove tali sorgenti emissive sono maggiori. Anche nelle stazioni più interne, la frazione solubilizzabile risulta piuttosto elevata: dal 41% a Prato al 58% a Lucca-Capannori.

Zn

Anche per questo metallo, presente in natura e nelle emissioni antropiche come specie piuttosto solubili, le frazioni disponibili sono molto elevate in tutte le stazioni.

I valori sono sempre superiori al 60% e raggiungono la quasi totalità del metallo nelle stazioni di Lucca-Capannori (83%), Grosseto (88%) e Firenze (98%). Il valore più basso è stato riscontrato nella stazione di Prato (63%).

4.6.3 Determinazione del contenuto totale di metalli mediante estrazioni in forno a microonde (UNI EN 14902 del 2005) e analisi ICP-AES

Una recente normativa europea (UNI EN 14902 del 2005), in corso di recepimento dalla normativa italiana, prevede la determinazione di selezionati metalli presenti nel particolato atmosferico (As, Cd, Ni e Pb) attraverso la mineralizzazione dei campioni in forno a microonde con HNO₃ e H₂O₂. Per una valutazione della frazione di metallo estraibile con tale procedura, si è reso necessario lo sviluppo di una nuova metodica, accurata e riproducibile, per l'analisi in ICP-AES. Un quarto di filtro, dopo essere stato privato dell'anello di sostegno in PMP (polimetilpentene), che si era rivelato essere una fonte di contaminazione per alcuni elementi, è stato inserito nei contenitori in PFA di un forno a microonde, dove sono stati aggiunti 2 mL di HNO₃ e 0.5 mL di H₂O₂. In **Tabella 4.6**, è schematizzata la rampa di temperatura utilizzata per l'estrazione dei campioni:

STEP	RAMP (min)	T (°C)	HOLD (min)	POWER (W)	PRESSURE (bar)
1	20	220	-	1200	Max 55
2	-	220	25	1200	Max 55
3- Cooling	-	-	20	-	-

Tabella 4.5 Rampa di temperatura impiegata su un MarsXPress, CEM, per la digestione acida in microonde (come previsto dalla norma europea UNI EN 14902 del 2005).

Il forno a microonde utilizzato (MarsXPress, CEM) è dotato di un controllo di temperatura ad infrarossi, che consente di leggere in tempo reale la temperatura all'interno dei singoli contenitori, ed è in grado di modulare la potenza erogata, così da riprodurre fedelmente il profilo di temperatura programmato. Grazie all'impiego della tecnologia a microonde, è stato possibile trattare 40 campioni alla volta in circa un'ora. Per quanto riguarda i reagenti utilizzati, è stata impiegata H₂O₂ al 30% suprapura (Merck) e HNO₃ al 68%, ottenuto mediante sistema sub-boiled DST-1000 Savillex a partire da HNO₃ al 69.5% per-analisi (Carlo Erba). Una volta terminato il trattamento dei campioni, le soluzioni ottenute presentano un'acidità intorno al 56%; per questo motivo, i campioni sono stati diluiti a circa 20 mL, così da ridurre la

percentuale di acidità attorno al 7%, valore massimo tollerato dalla membrana del sistema a ultrasuoni (CETAC 5000 AT⁺) utilizzato per la nebulizzazione della soluzione in ingresso all'ICP-AES. Il nebulizzatore ad ultrasuoni permette di aumentare l'efficienza di nebulizzazione di circa dieci volte, rispetto a quella ottenibile da un normale nebulizzatore pneumatico; per tale ragione, si ottiene un miglioramento dei limiti di rivelabilità di circa un ordine di grandezza per tutti i componenti esaminati. I valori di D.L. di ciascun elemento, determinati con e senza l'uso del nebulizzatore ad ultrasuoni, sono stati ottenuti come concentrazioni corrispondenti a 3 volte la deviazione standard (3σ) di 10 ripetizioni di una soluzione multi-elementare contenente 0.22 ppb di Al, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn e 1.09 ppb di As. I D.L. ottenuti sono stati confrontati tra loro, per valutare l'aumento della sensibilità ottenuto dalla nebulizzazione ad ultrasuoni, e con i limiti di legge previsti per arsenico, cadmio e nichel (Direttiva 2004/107/CE) e per il Pb (DM 60/2002). I risultati sono riportati in **Tabella 4.7**. Come si può notare, l'uso del nebulizzatore ad ultrasuoni permette di ottenere D.L. notevolmente più bassi e almeno 10 volte inferiori ai limiti previsti dalla vigente legislazione.

ELEMENTO	D.L. con nebulizzatore ad ULTRASUONI (ppb)	D.L. con nebulizzatore PNEUMATICO (ppb)	Fattore di aumento	D.L. con nebulizzatore ad ULTRASUONI (ng/m ³)	Limite di Legge (ng/m ³)
Al	0.071	0.72	10	0.12	
As	0.52	1.57	3	0.87	6
Ba	0.012	0.13	11	0.021	
Cd	0.018	0.11	6	0.031	5
Cr	0.028	0.34	12	0.046	
Cu	0.058	0.38	7	0.1	
Fe	0.025	0.39	16	0.041	
Mn	0.012	0.05	4	0.019	
Mo	0.064	0.26	4	0.11	
Ni	0.095	0.34	4	0.16	20
Pb	0.17	0.69	4	0.29	500
V	0.028	0.19	7	0.046	
Zn	0.022	0.25	11	0.037	

Tabella 4.7 Valori di D.L. ottenuti utilizzando una configurazione standard (con nebulizzatore pneumatico a flusso concentrico) e impiegando un nebulizzatore ad ultrasuoni CETAC 5000AT⁺

In sintesi, l'uso di un sistema ICP-AES simultaneo dotato di nebulizzatore ad ultrasuoni ha reso possibile:

- la determinazione simultanea di 13 metalli: Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn;
- il raggiungimento, per gli elementi normati (Pb, Cd, Ni e As), di D.L. almeno due ordini di grandezza (un ordine di grandezza per l'As) inferiori ai più bassi valori di riferimento normativo (soglia di valutazione inferiore);

- l'ottenimento di una buona riproducibilità, anche a livello di ppb: standard deviation sempre inferiori al 5% per 10 ripetizioni di soluzioni standard a concentrazione compresa nel campo 1-5 ppb.

Come accennato precedentemente, è stato effettuato un attento studio del livello dei bianchi, analizzando sia soluzioni utilizzate per la digestione acida, che soluzioni ottenute dalla digestione di filtri non esposti. I test di valutazione dei bianchi sono stati condotti sui filtri Pall Teflo R2PJ047. I risultati ottenuti sono riassunti in **Tabella 4.8**; i dati dei bianchi (concentrazioni dei metalli misurate nelle soluzioni di estrazione) sono stati convertiti in concentrazioni atmosferiche (ng m^{-3}), supponendo che ogni filtro abbia campionato 55 m^3 di aria, come realmente accade nei campionamenti di 24 h al flusso di $2.3 \text{ m}^3/\text{h}$, in modo da essere immediatamente confrontabili con i dati medi ottenuti dalle misure dei campioni reali (vedi valori PM10 medio e PM2.5 medio presenti in **Tabella 4.8**).

	Al ng m^{-3}	As ng m^{-3}	Ba ng m^{-3}	Cd ng m^{-3}	Cr ng m^{-3}	Cu ng m^{-3}	Fe ng m^{-3}	Mn ng m^{-3}	Mo ng m^{-3}	Ni ng m^{-3}	Pb ng m^{-3}	V ng m^{-3}	Zn ng m^{-3}
Reattivi (2 mL HNO_3 + 0.5 mL H_2O_2)	1.1	dl	0.05	0.01	0.1	0.3	0.2	0.2	0.04	0.2	0.1	0.01	4.1
Filtri non esposti	7.9	dl	0.1	0.04	1.5	0.5	21	0.2	0.1	0.3	0.1	0.01	131
Filtri non esposti senza anellino est.	5	dl	0.1	0.04	0.5	0.3	11	0.2	0.1	0.2	0.1	0.01	40
PM10 (valore medio)	158	1.8	14	0.5	4.4	29	574	8.4	2	4.8	12	3.4	71
PM2.5 (valore medio)	20	1.5	1.9	0.5	2.1	5.4	79	1.9	0.9	3.9	11	2.4	56

Tabella 4.8 Confronto bianco reagenti, bianco reagenti+filtri PALL non esposti, bianco reagenti+ filtri PALL non esposti senza anellino.

Dal confronto fra i valori riportati in **Tabella 4.8** si possono trarre le seguenti conclusioni:

- le impurezze presenti nei reattivi sono risultate essere generalmente inferiori ai livelli di bianco ottenuti dal trattamento dei filtri non campionati. In alcuni casi (Ba, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb e V), i valori ottenuti per i reattivi sono abbastanza simili ai valori dei bianchi dei filtri, evidenziando che le impurezze contenute nei reattivi costituiscono la principale fonte di contaminazione;
- i livelli di bianco sono generalmente inferiori ai valori medi misurati nei campioni reali (solitamente < del 5%);
- alcune criticità sono evidenziate per Zn e Cr (rispetto ai valori medi di PM10 e PM2.5) e per Al e Fe (rispetto ai valori medi di PM2.5). Le impurezze di tali metalli nei reattivi sono trascurabili, ma il trattamento dei filtri ha rivelato cessioni che, nel caso dello Zn, possono essere dello stesso ordine di grandezza delle misure in atmosfera. Ulteriori indagini verranno condotte per comprendere la fonte di contaminazione di questi metalli e verranno testati altri tipi di filtri in

Teflon, per rendere più attendibili le valutazioni delle loro concentrazioni nel particolato atmosferico;

- dato che il materiale che costituisce l'anello stabilizzatore esterno (PMP-polimetilpentene) dei filtri Pall è un polimero differente da quello utilizzato nella membrana filtrante (PTFE), sono stati effettuati dei test per valutare la cessione differenziale dei due elementi del filtro di campionamento. I dati comparati (bianchi del filtro intero e bianchi del filtro senza anello) suggeriscono che, rimuovendo l'anello esterno prima dell'estrazione, si riducono i livelli di cessione di tutti i metalli in esame, ma non si risolvono comunque i problemi relativi alla contaminazione da Zn;
- per i motivi sopra esposti, ai valori misurati di concentrazione atmosferica di Zn è stato sottratto il valore medio ottenuto da più test di trattamento di filtri non esposti senza anello esterno. Purtroppo, la correzione per il bianco non ha prodotto un effetto risolutivo sull'attendibilità della misura dello Zn, a causa della loro bassa riproducibilità; di conseguenza, le considerazioni effettuate sulle concentrazioni atmosferiche dello Zn devono essere considerate con maggiore cautela, rispetto a quanto discusso per gli altri metalli.

Allo scopo di valutare l'efficienza di recupero del trattamento acido ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$) in forno a microonde, su un set di 10 campioni prelevati nella stazione di Villa San Lorenzo (Sesto Fiorentino, progetto PASF), sono state condotte misure in parallelo con la tecnica PIXE. I test comparativi sono stati condotti su metalli con concentrazioni atmosferiche sufficientemente elevate da non essere influenzate dalla minore sensibilità delle misure PIXE. La **Tabella 4.9** riporta i valori medi di recupero percentuale ottenuti da tale confronto per tutti i metalli comuni alle due tecniche analitiche.

Microonde+ICP-AES/PIXE %							
Al	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Ba
115	68	67	104	99	90	90	112

Tabella 4.9 Recuperi percentuali analisi ICP-AES/PIXE.

Sono stati ottenuti buoni recuperi (tra il 90 e il 115%) per tutti i metalli, eccetto che per V e Cr, per i quali i recuperi sono risultati essere intorno al 70%. Tali valori sono, comunque, in accordo con i recuperi medi riportati in letteratura. Ad esempio, **Canepari et. al. (2006)** trattando uno standard certificato di aerosol (SRM NIST

1648) con 4 mL di HNO₃ e 2 mL di H₂O₂ in forno a microonde a 180°C per 15 minuti, hanno ottenuto recuperi attorno al 100% per tutti gli elementi, con eccezione del V (80%) e del Cr (40%) (**Figura 4.5**).

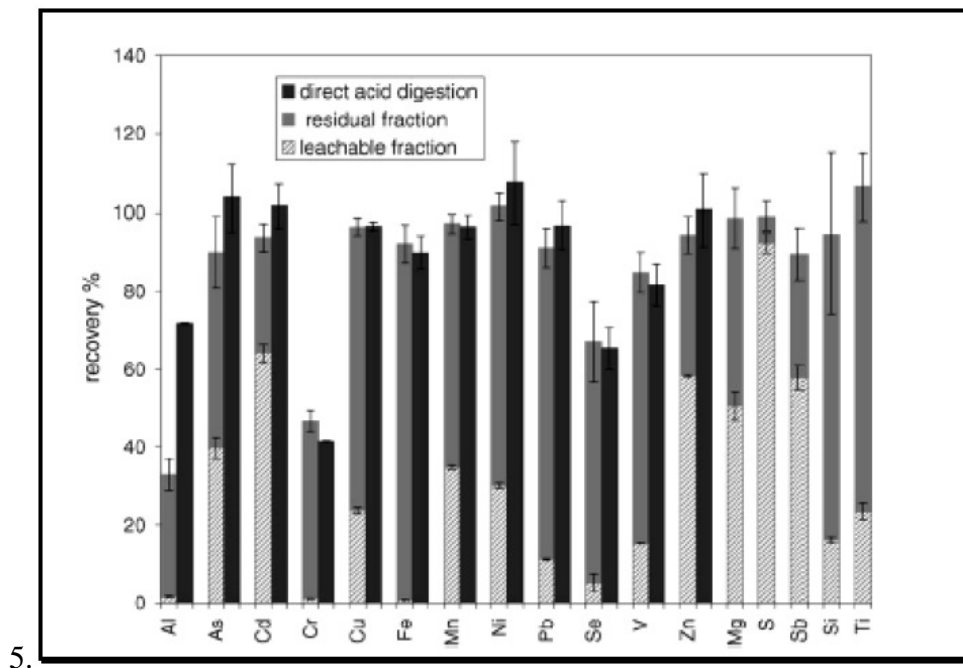


Figura 4.5 Recuperi percentuali calcolati rispetto allo standard certificato SRM NIST 1648 (Canepari et. al., 2006).

Dato che sono ammessi recuperi del $100 \pm 10-15\%$ a seconda dell'elemento analizzato, il trattamento previsto dalla norma UNI EN 14902 del 2005 si è dimostrato sufficientemente accurato nell'estrazione della maggior parte dei metalli, ed è stato impiegato per l'analisi del contenuto totale di campioni prelevati nell'ambito dei progetti PASF.

Le analisi su campioni reali sono state effettuate mediante il metodo dello standard interno, aggiungendo ad ogni campione 100 ppb di Germanio, un elemento presente nei campioni di aerosol a concentrazioni non apprezzabili analiticamente. Le caratteristiche strumentali e le condizioni operative sono analoghe a quelle precedentemente riportate in **Tabella 4.5**.

L'affidabilità delle prestazioni analitiche delle analisi in ICP-AES, oltre che al confronto con dati ottenuti da analisi PIXE, è stata testata anche mediante 5 ripetizioni dell'analisi di un campione standard certificato di acqua di sottosuolo (NIST GROUNDWATER CRM 610). In **Tabella 4.10** sono riportati i dati relativi ai metalli certificati: Al, As, Cd, Cu e Ni. Gli errori relativi percentuali, rispetto ai valori certificati, sono risultati essere sempre inferiori al 3%, indicando un elevato livello di accuratezza.

	Al	As	Cd	Cu	Ni	Pb
Media Sperimentale ± Dev. Std. (ppb)	159 ± 1	11.1 ± 0.2	2.89 ± 0.04	45.4 ± 0.3	22.3 ± 0.2	7.79 ± 0.08
Valore Certificato ± Incertezza (ppb)	159 ± 4	10.8 ± 0.4	2.94 ± 0.08	45.7 ± 1.5	22.6 ± 0.6	7.78 ± 0.13
Errore relativo %	-0.2	2.7	-1.7	-1.5	-1.3	0.1

Tabella 4.10 Confronto dati sperimentali e valori certificati per lo standard certificato NIST GROUNDWATER CRM 610.

4.7 Elementi Normati As, Cd, Ni, Pb

Particolare attenzione è stata dedicata ai livelli di concentrazione di As, Cd, Ni e Pb misurati in tutti i siti di campionamento (progetti PATOS e PASF). I valori delle concentrazioni atmosferiche di tali metalli sono regolamentati dalla normativa n°152 del 3 agosto 2007, pubblicata sulla G.U. n°213 del 13 settembre 2007. I valori obiettivo e le soglie di valutazione superiore e inferiore attualmente in vigore sono riportate in **Tabella 4.11**.

Inquinante	Valore obiettivo (¹)	Soglia di valutazione superiore in percentuale del valore limite	Soglia di valutazione inferiore in percentuale del valore limite
As	6.0 ng/m ³	60% (3.6 ng/m ³)	40% (2.4 ng/m ³)
Cd	5.0 ng/m ³	60% (3.0 ng/m ³)	40% (2.0 ng/m ³)
Ni	20.0 ng/m ³	70% (14.0 ng/m ³)	50% (10.0 ng/m ³)
Pb	500 ng/m ³	70% (350 ng/m ³)	50% (250 ng/m ³)

Tabella 4.11 valori obiettivo per l'arsenico, cadmio, nichel e piombo. (¹) Per il tenore totale della frazione PM10 calcolata in media su un anno di calendario.

Il **Piombo** è un metallo facilmente volatilizzabile e, quindi, viene emesso in tutti i processi ad alta temperatura. Per tale motivo, costituisce un utile e significativo marker per le “sorgenti mobili da traffico stradale” o per la “risospensione di polvere stradale”, insieme a S, Fe e Zn.

Le emissioni principali derivano da:

- scarico di autoveicoli non catalitici (frazione fine del particolato atmosferico);
- termovalorizzatori o inceneritore di rifiuti solidi urbani;

- impianti per la produzione di energia termoelettrica e di trasformazione di materie prime. Il Pb mostra concentrazioni non trascurabili nei combustibili fossili, ma il suo contenuto nel carbone è generalmente di diversi ordini di grandezza maggiore di quello negli oli combustibili e nel gas naturale;
- impianti di sinterizzazione e pellettizzazione;
- industrie metallurgiche (altiforni, fonderie).

L'**Arsenico** può raramente trovarsi puro in natura; più spesso si trova associato ad Ag, Co, Ni, Fe, Sb e S. I composti più importanti dell'arsenico sono l'arsenico bianco (il suo solfuro), il verde di Parigi (arseniato di calcio) e l'arseniato di piombo. Tutti sono stati usati in passato come insetticidi e antiparassitari.

Le emissioni principali derivano da:

- impianti per la produzione di energia termoelettrica e di trasformazione di materie prime;
- impianti di sinterizzazione e pellettizzazione; formando facilmente composti altamente volatili, l'arsenico è emesso in fase gassosa come As_2O_3 , che non è bloccato dai dispositivi di depurazione a secco dei gas in uscita, operanti a temperature intorno a 120°C.
- industrie metallurgiche;
- cementifici (cottura del clinker in forni Kiln a temperature maggiori di 1400 °C);
- impianti di incenerimento dei rifiuti urbani; termovalorizzatori.

Cadmio - Circa tre quarti della quantità di cadmio prodotta annualmente vengono usati nelle pile al nichel-cadmio, mentre il quarto rimanente è principalmente usato per produrre pigmenti, rivestimenti e stabilizzanti per materie plastiche. Il Cd è, inoltre, usato per l'ottenimento di leghe metalliche bassofondenti, ad alta resistenza e per saldatura.

Le emissioni principali derivano da:

- impianti per la produzione di energia termoelettrica e di trasformazione di materie prime. Il contenuto di Cd nei combustibili fossili liquidi è, però, di diversi ordini di grandezza inferiore rispetto alle concentrazioni misurate nel carbone. Dato che il Cd accompagna il Pb nella composizione del petrolio e della crosta terrestre, le sue concentrazioni ambientali si mantengono circa 10 volte inferiori a quelle del Pb, in assenza di processi industriali specifici;
- impianti di sinterizzazione e pellettizzazione;
- impianti di incenerimento di rifiuti solidi urbani, termovalorizzatori;
- industrie metallurgiche;
- cementifici (cottura del clinker in forni Kiln a temperature maggiori di 1400 °C);
- scarichi di automezzi e motocicli, in quanto presente nel combustibile utilizzato.

Il **Nichel** ha emissioni antropiche ben caratterizzate. Viene utilizzato per formare rivestimenti protettivi o ornamentali per i metalli: depositi sottili di nichel sono depositati sulla superficie degli oggetti per elettrolisi. Nelle leghe con ferro e negli acciai inibisce la corrosione. Viene usato anche come catalizzatore in vari processi, tra cui il più importante è l'idrogenazione degli oli. A differenza degli altri metalli pesanti, il contenuto di V e Ni negli oli è rilevante e può essere comparabile con quello nel carbone. Per questo motivo, tali elementi sono considerati buoni marker di combustione di oli pesanti e/o esausti. Ad esempio, nella combustione di oli residui, si osserva un caratteristico rapporto V/Ni intorno a 1.

Le emissioni principali derivano da:

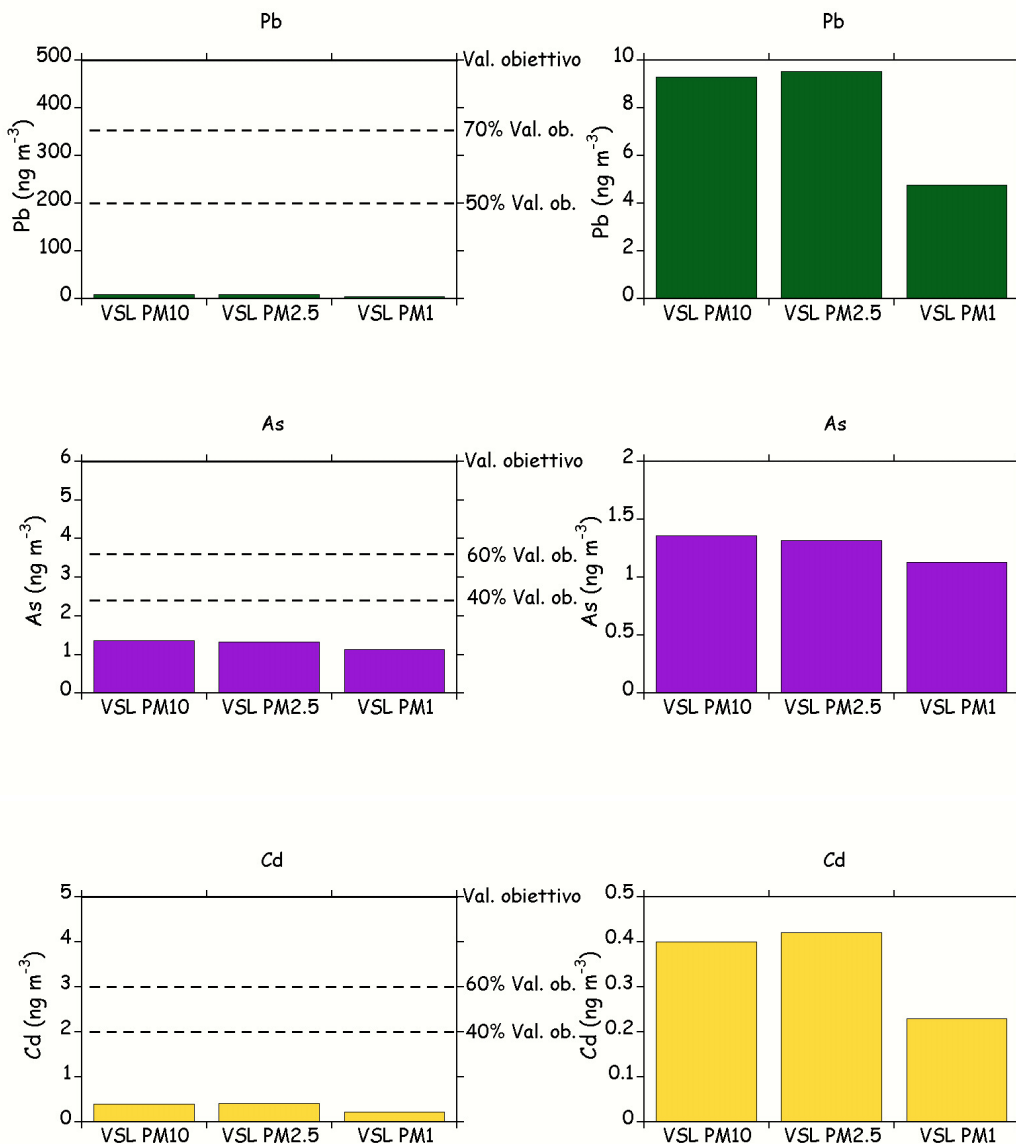
- industrie petrolchimiche (raffinerie);
- impianti per la produzione di energia termoelettrica e di trasformazione di materie prime. In particolare, è uno dei costituenti più massivi degli acciai inossidabili per la costruzione di turbine e di caldaie, grazie alle proprietà meccaniche e di resistenza alla corrosione delle sue leghe con Fe e Cr;
- industrie metallurgiche (acciai speciali, acciai inox).
- cementifici (cottura del clinker in forni Kiln a temperature maggiori di 1400 °C). Le emissioni di metalli pesanti da impianti di produzione di cemento dipendono dal loro contenuto nei combustibili e nelle materie prime, dalla tecnologia utilizzata (es. temperatura di combustione) e dai metodi di abbattimento delle emissioni. Durante i processi di combustione ad alta temperatura, molti metalli pesanti presenti nel combustibile e nelle materie prime possono evaporare e poi condensare sia sul clinker che sul particolato fine nel gas in uscita. Una frazione di questi elementi può quindi superare i dispositivi per il controllo delle emissioni (es. filtri a maniche per altissime temperature) ed essere immessa nell'atmosfera.
- scarichi veicolari di autoveicoli e di motocicli, in quanto presente nel combustibile utilizzato.
- scarichi di motori alimentati con frazioni idrocarburiche pesanti (gasolio pesante, nafta, oli combustibili) come, ad esempio, i motori navali.

Dall'esame del data set ottenuto dall'analisi dei filtri di aerosol, i metalli le cui concentrazioni atmosferiche sono controllate dalla vigente normativa (Pb, As, Cd e Ni) hanno mostrato valori sempre ampiamente inferiori ai limiti previsti (**Tabella 4.11**).

Per quanto concerne il piombo, il valore limite per la concentrazione atmosferica è di $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Sono, inoltre, indicate la soglia di valutazione superiore (70% del valore limite: $0.35 \mu\text{g}/\text{m}^3$) e la soglia di valutazione inferiore (50% del valore limite: $0.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Nella stazioni monitorate, le concentrazioni medie annue riscontrate per questo inquinante si sono aggirate attorno ai $10 \text{ ng}/\text{m}^3$, cioè a livelli molto al disotto della soglia di valutazione inferiore. Questo è spiegabile dal fatto che la normativa è

stata emessa in un periodo nel quale il Pb era ancora impiegato come additivo antidetonante e, di conseguenza, le sue concentrazioni atmosferiche erano rilevanti. Attualmente, in seguito all'uso della benzina verde, i livelli di piombo presenti nell'atmosfera sono due ordini di grandezza inferiori ai limiti di legge precedentemente previsti. Per quanto riguarda gli altri elementi oggetto di normative, le medie delle concentrazioni giornaliere dell'As, Cd e Ni sono sempre risultate al di sotto delle relative soglie di valutazione inferiore. Le concentrazioni atmosferiche di tali metalli, quindi, non costituiscono un fattore di criticità per la valutazione della qualità dell'aria nelle stazioni e nei periodi monitorati.

Ad esempio, i grafici riportati in **Figura 4.6** mostrano i livelli di concentrazione misurati nel sito di Villa San Lorenzo (Sesto Fiorentino), rispetto ai valori di riferimento normativo.



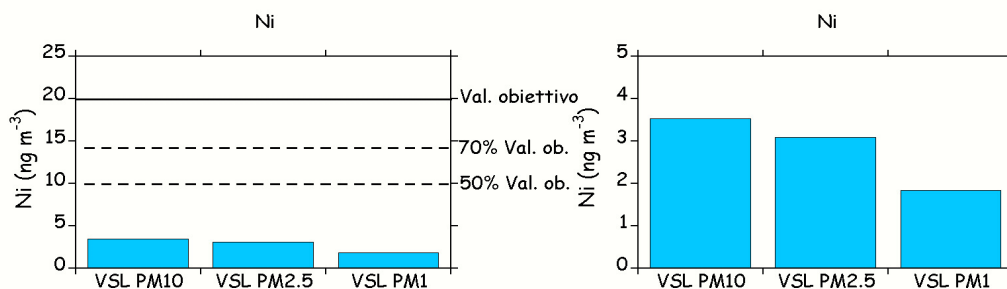


Figura 4.6 Livelli di concentrazione e limiti di legge (Valore Obiettivo, Soglia di Valutazione Superiore e Soglia di Valutazione Inferiore) per Pb, As, Cd e Ni.

E' importante notare come questi elementi, di prevalente origine antropica, siano prevalentemente contenuti nelle frazioni più fini del particolato atmosferico. I grafici riportati mostrano, infatti, che la frazione di ognuno dei quattro metalli contenuta nel PM2.5 è vicina al 100% e quella relativa al PM1.0 è compresa tra il 40 e il 90%, rispetto alle concentrazioni misurate nel PM10. Data la più facile penetrazione del particolato fine nell'apparato respiratorio umano (particelle di 2-10 μm possono raggiungere facilmente la regione tracheo-bronchiale; il particolato sub-micrometrico può entrare direttamente negli alveoli polmonari), le concentrazioni atmosferiche di metalli potenzialmente o effettivamente tossici per gli organismi, anche se a livelli inferiori alla vigenti norme legislative, devono essere monitorate per la salvaguardia della salute e dell'ambiente.

4.8 Metalli come marker di sorgenti

L'affidabile determinazione quantitativa dei metalli nell'aerosol atmosferico consente di valutare il contributo assoluto e percentuale delle sorgenti delle quali costituiscono marker. Tale quantificazione può essere effettuata sia tramite il calcolo dei contributi dei componenti maggiori dell'aerosol, che applicando all'intero data set metodi di analisi statistica basati su modelli a recettore (Absolute Principal Component Analysis-APCA, Positive Matrix Factorization-PMF).

4.9 Contributi delle componenti maggiori

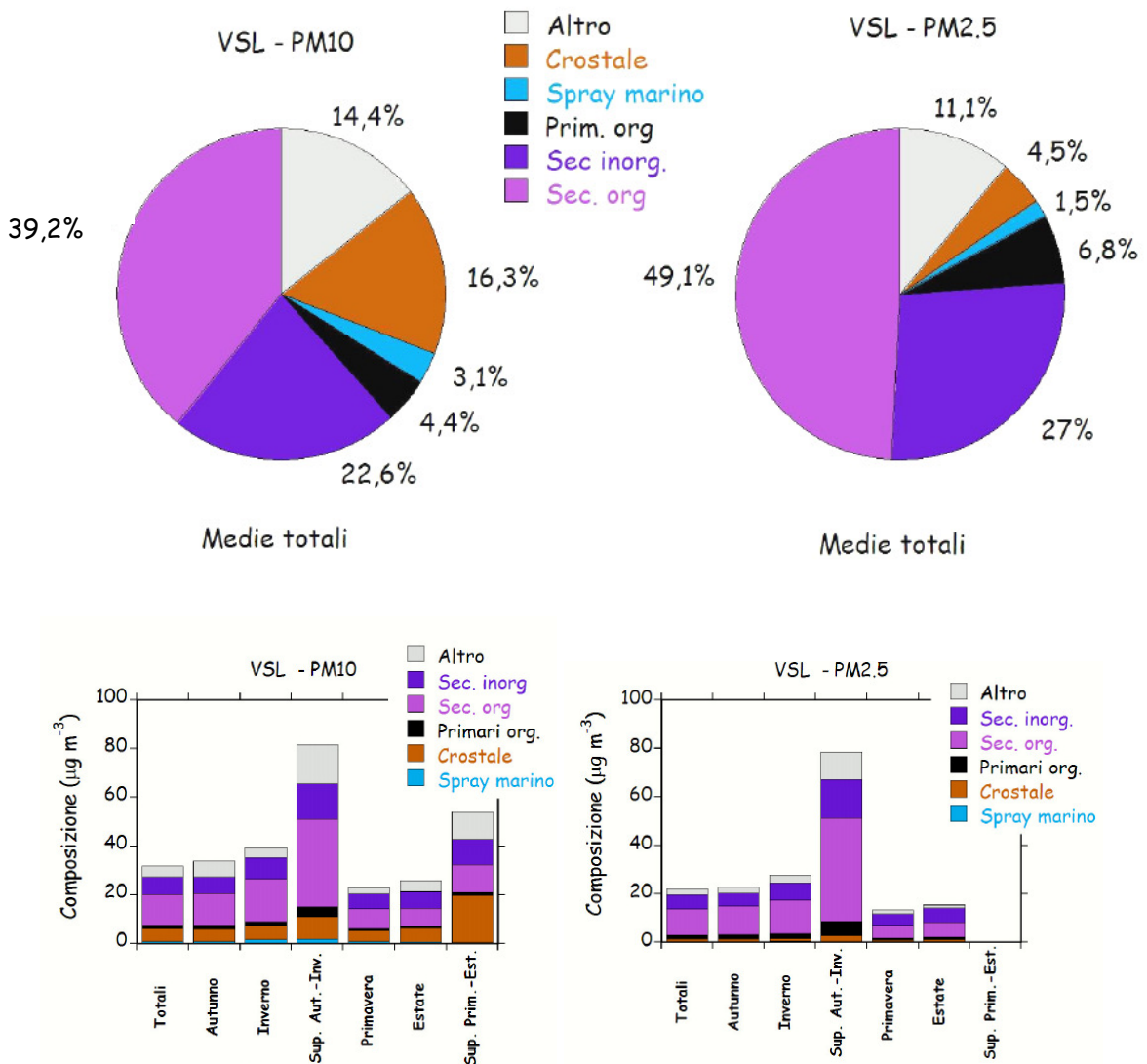
Da selezionati composti misurati nell'aerosol, utilizzati come specifici marker, sono state identificate 5 componenti maggiori per il PM10, PM2.5 e il PM1.0: **Crostale;**

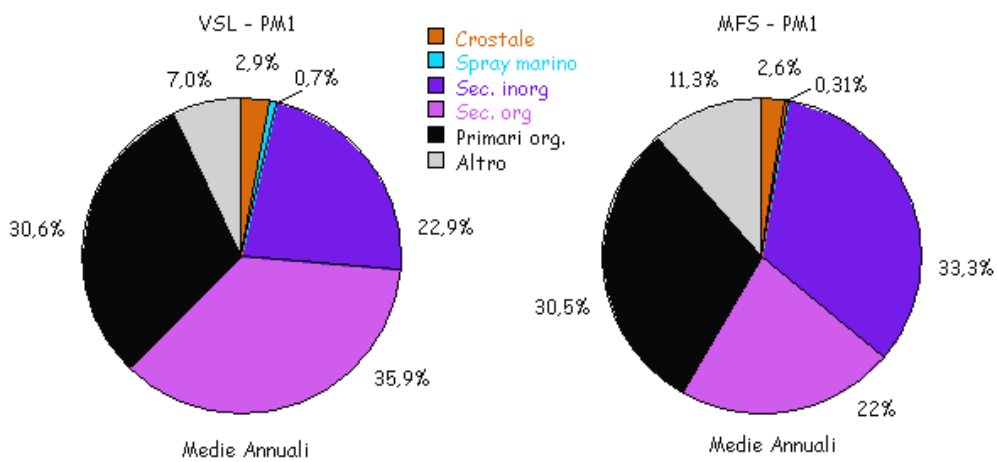
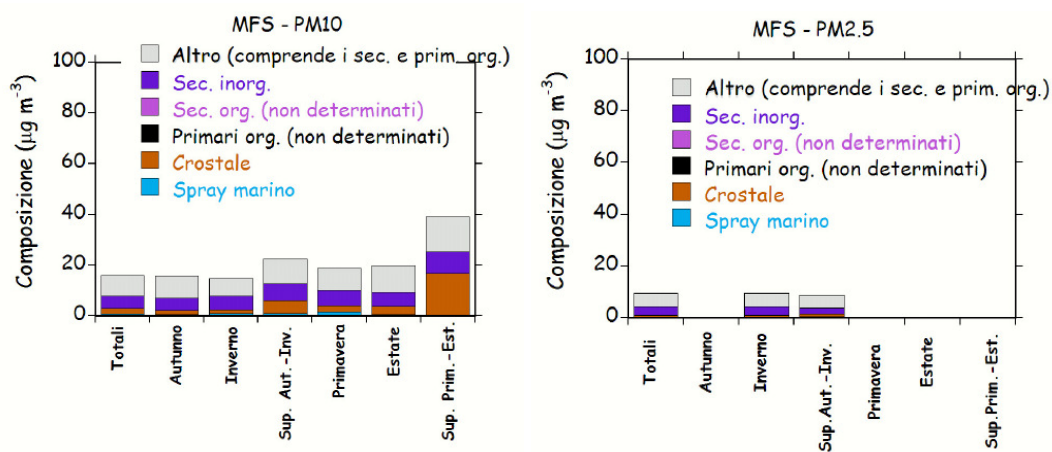
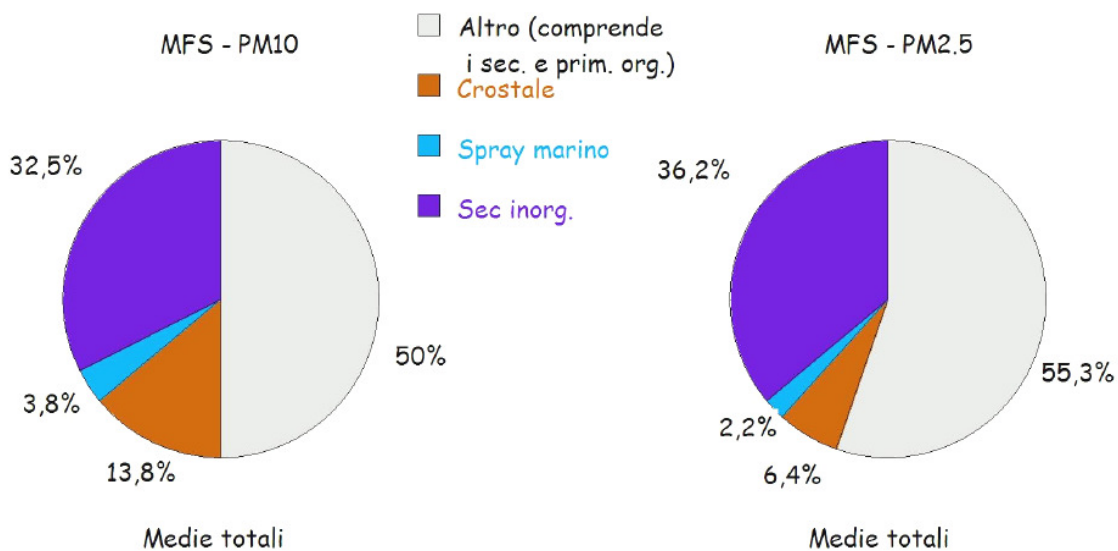
Spray Marino; Primario Organico; Secondario Inorganico e Secondario Organico.

I metalli di prevalente origine crostale, contribuiscono al riconoscimento e alla quantificazione di questa sorgente, cioè della componente minerale prodotta dall'erosione della crosta terrestre (contributo di tipo primario), ottenibile come somma delle concentrazione degli elementi tipici della crosta terrestre considerati come ossidi (Cahill, 1995):

$$\text{Contributo crostale} = 1.7 \text{ Na} + 1.67 \text{ Mg} + 1.89 \text{ Al} + 2.14 \text{ Si} + 1.2 \text{ K} + 1.4 \text{ Ca} + 1.43 \text{ Fe} + 1.67 \text{ Ti}.$$

In **Figura 4.7**, i contributi delle differenti componenti maggioritarie (e le loro variazioni stagionali), relativi al PM10, PM2.5 e PM1.0 campionati nelle stazioni di Villa San Lorenzo (VSL) e Monte Morello (MFS), sono stati espressi sia come valori medi assoluti (plot a colonne), che come percentuali relative (diagrammi a torta).





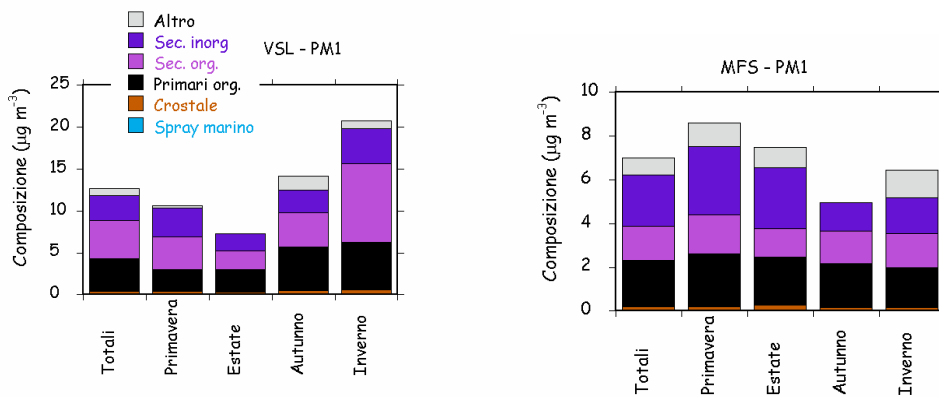


Figura 4.7 Composizione chimica del PM10, PM2.5 e PM1.0 nelle stazioni di VSL e MFS.

Dai diagrammi a torta riportati in **Figura 4.7**, si osserva che il contributo medio percentuale della componente crostale scende da valori intorno al 15% nel PM10, a valori dell'ordine del 5% nel PM2.5 e inferiori al 3% nel PM1.0. Tale andamento evidenzia come il maggiore contributo della componente crostale sia costituito da particelle appartenenti alla frazione "coarse" del particolato (generalmente, con una moda intorno a 3-5 μm), come aspettato da una sorgente primaria (erosione crostale per azione del vento). Questo si verifica anche per lo spray marino, un'altra sorgente naturale di origine primaria. Dagli andamenti stagionali riportati nei plot a colonne in **Figura 4.7**, risulta evidente come il contributo dato dalla componente crostale possa contribuire in maniera significativa agli aumenti di concentrazione del PM10 in particolari periodi durante la primavera-estate (barra relativa ai superamenti estivi del limite di 50 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ - **Figura 4.7**). In presenza di particolari processi di trasporto atmosferico, il contributo dei componenti crostali al PM10 aumenta grandemente, rispetto alla composizione media, per periodi della durata variabile da un giorno a una settimana. Tale aumento è generalmente attribuibile ad eventi di trasporto a lunga distanza di polveri sahariane, che aumenta notevolmente il carico di aerosol su scala regionale. Ad esempio, in **Figura 4.8** sono riportate le retrotraiettorie delle masse d'aria a 50, 500 e 1000 metri di altezza rispetto al livello del mare, per un giorno in cui sono stati individuati alti valori di PM10, con elevate concentrazioni di elementi di origine crostale in tutte le stazioni di campionamento dislocate per la Toscana. La presenza di polvere Sahariana è facilmente evidenziata dall'improvviso aumento dei tipici marker crostali (Si, Fe, Al, Ca) e dalla variazione dei loro rapporti, rispetto alla composizione media del particolato crostale di origine locale. Infatti, nell'ambito dello studio della sorgente crostale, sono stati identificati alcuni specifici rapporti elementari, utilizzabili come marker di polveri provenienti dal deserto del Sahara: Al/Fe, Si/Fe, Ti/Fe, Ca/Ti, Al/Ca e Si/Ca. I valori di tali rapporti per le

polveri Sahariane e per quelle di origine locale (media annuale) sono riportati in **Tabella 4.12**.

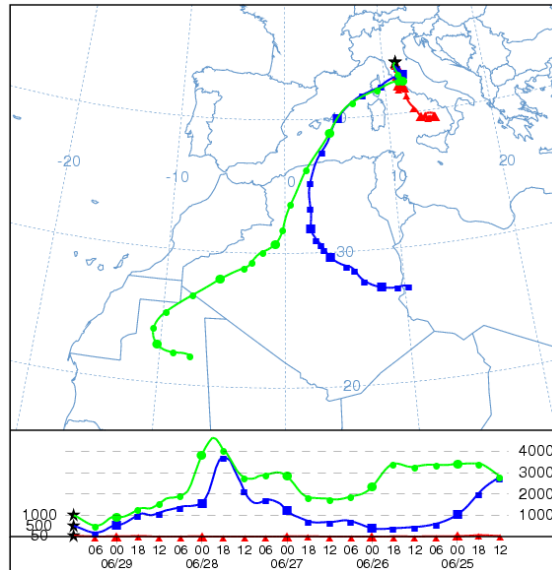


Figura 4.8 Retrotraiettorie a 50, 500 e 1000 metri di altezza rispetto al livello del mare, ricostruite mediante NOAA HYSPLIT MODEL.

		Al/Fe	Si/Fe	Ti/Fe	Ca/Ti	Al/Ca	Si/Ca
Capannori	media annuale	0.4	1.3	0.04	61	0.2	0.6
	giorni saharan dust	1.0	2.5	0.08	31	0.4	1.0
Firenze	media annuale	0.4	1.3	0.04	47	0.2	0.7
	giorni saharan dust	0.9	2.5	0.08	36	0.3	0.9
Grosseto	media annuale	0.6	1.6	0.05	55	0.2	0.6
	giorni saharan dust	1.1	2.7	0.09	28	0.5	1.1

Tabella 4.12 Rapporti elementali utilizzabili come marker per l'arrivo di Saharan dust.

4.10 Identificazione e quantificazione delle sorgenti per APCA (Analisi delle Componenti Principali Assolute) nel PM10, PM2.5 e PM1.0

Il riconoscimento e la quantificazione delle sorgenti di particolato atmosferico riveste un ruolo di fondamentale importanza negli studi riguardanti l'aerosol sia in aree urbane, per l'elaborazione di strategie di risanamento e mitigazione, che in siti remoti, nell'ambito delle tematiche riguardanti le interazioni aerosol-clima. La disponibilità di un data-set esteso, sia come numero di campioni raccolti che come parametri chimici misurati su ogni campione (oltre ai 13 elementi determinati

mediante ICP-AES sono stati determinati molti altri parametri chimici), ha permesso di eseguire elaborazioni statistiche multivariate di alta significatività, in base alle quali è stato possibile individuare e quantificare le sorgenti principali del particolato nell'area di campionamento.

In particolare, l'analisi statistica APCA, applicata ai campioni di Villa San Lorenzo e Monte Morello, ha permesso di identificare 5 sorgenti principali per il PM10 e il PM2.5 e 3 sorgenti principali per il PM1.0.

Nel **PM10** e nel **PM2.5** di Villa San Lorenzo e di Monte Morello sono state identificate e quantificate le seguenti sorgenti:

1. Combustioni locali (riscaldamento, combustione di biomasse, processi industriali ad alta temperatura, etc.). I fattori caratteristici di tale sorgente sono risultati essere i nitrati, i composti del C (POM e CE), gli acidi carbossilici a corta catena (acetati, glicolati e formiati) e il K (questi ultimi prodotti nella combustione di bio-massa). Questa sorgente presenta un contributo assoluto analogo nel PM10 e nel PM2.5.

2. Traffico veicolare. Tale sorgente è caratterizzata principalmente da marker costituiti da particolari metalli, come Pb, Cd, Cu, Ni e, in misura minore, dai nitrati. Nel PM10, questa sorgente appare essere correlata anche al risollevarimento di particolato ad opera della circolazione di autoveicoli. Tale contributo è, invece, meno importante nel PM2.5.

3. Componenti secondari regionali (non prodotti localmente in maniera significativa, ma distribuiti con processi di trasporto a larga scala da sorgenti puntiformi). I fattori principali sono costituiti da solfati, MSA e ossalati. A questi si aggiunge il V, un tipico metallo originato da processi di combustione di prodotti petroliferi. Questi marker caratterizzano i processi di trasporto di aerosol secondario dal litorale Tirrenico, dove sono presenti importanti impianti termo-elettrici, industrie petrolchimiche e siderurgiche. Un particolare contributo, interessante ma non quantitativamente rilevante, è costituito dalle emissioni biogeniche marine, di cui l'MSA è un marker univoco.

4. Aerosol crostale. Esso rappresenta la componente minerale prodotta dall'erosione della crosta terrestre. Al, Fe, Mn e Si rappresentano specifici marker di questa sorgente.

5. Aerosol marino primario. Costituisce la componente dell'aerosol generata dai processi di sollevamento e trasporto dello spray marino dalla superficie del mare.

I contributi delle varie sorgenti, quantificati per via statistica, sono riportati in **Figura 4.9**, sia come valori medi assoluti (plot a colonne), che come percentuali relative (diagrammi a torta).

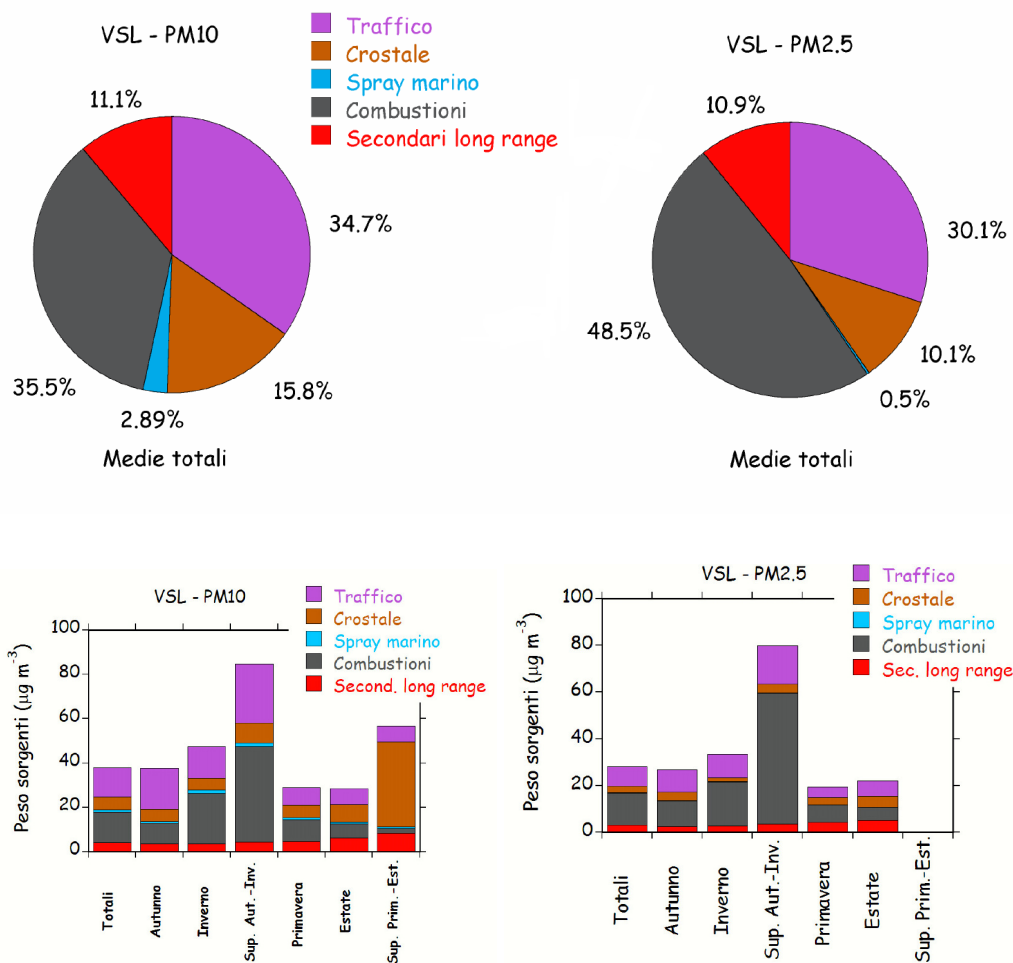


Figura 4.9 Sorgenti principali per il PM10 e il PM2.5 ricavate mediante analisi APCA.

Nel **PM1.0** di Villa San Lorenzo e di Monte Morello, sono state identificate e quantificate un minor numero di sorgenti, in quanto in questa classe dimensionale le sorgenti naturali di origine primaria (crostale e spray marino), principalmente distribuite nella frazione coarse dell'aerosol, risultano trascurabili.

Nelle **Tabelle 4.13** e **4.14** sono riportati i factor loading di ciascun componente nelle tre sorgenti trovate e nelle **Figure 4.10** e **4.11** sono riportate le correlazioni fra la massa misurata e quella ricalcolata dall'analisi multivariata. L'elevata significatività del risultato dell'analisi statistica è dimostrata dagli elevati valori dei coefficienti di correlazione ($R = 0.973$ per Villa San Lorenzo e $R = 0.946$ per Monte Morello). Inoltre, l'assenza di significativi errori sistematici è mostrata dai valori delle

pendenze delle due rette di regressione, con valori estremamente vicini al valore teorico = 1 (1.01 per VSL, 0.95 per MFS; **Figure 4.10 e 4.11**).

VSL - Factor Loadings (Varimax normalized)			
Extraction: Principal components			
(Marked loadings are > .500000)			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
	Combustioni	Sec. Long range	Traffico
peso	0.920	0.200	0.237
Na	0.206	0.569	0.316
NH4+	0.607	0.669	0.133
K+	0.931	0.093	0.197
Ca2+	0.152	0.295	0.703
NO3-	0.943	0.035	0.059
SO42-	0.003	0.881	0.201
Ossal.	0.295	0.767	0.369
For	0.531	0.428	-0.034
MSA	-0.176	0.802	-0.025
Al	-0.143	0.212	0.725
Ba	0.335	-0.063	0.651
Cd	0.604	0.198	0.308
Cr	0.115	0.099	0.290
Cu	0.536	0.026	0.609
Fe	0.148	0.290	0.732
Mn	0.358	0.300	0.757
Ni	0.523	0.300	0.281
Pb	0.567	0.116	0.276
V	0.245	0.773	0.159
Zn	0.200	-0.173	0.292
OC	0.946	0.066	0.126
EC	0.723	-0.126	0.350

Tabella 4.13 Factor Loadings per PM1.0 VSL.

MFS - Factor Loadings (Varimax normalized)			
Extraction: Principal components			
(Marked loadings are > .500000)			
	Factor 1	Factor 2	Factor 3
	Combustioni	Traffico	Sec. Long range
peso	0.707	0.254	0.583
Na	0.045	0.347	0.602
NH4+	0.531	0.049	0.766
K+	0.773	0.148	0.247
Ca2+	0.173	0.753	0.286
NO3-	0.619	-0.256	-0.094
SO42-	0.438	0.115	0.803
Ossal.	0.425	0.323	0.742
For	0.733	0.022	0.319
MSA	-0.105	0.157	0.855
Al	-0.006	0.820	0.191
Ba	0.057	0.656	0.061
Cd	0.592	0.142	0.019
Cr	0.255	0.175	-0.089
Cu	0.208	0.149	-0.004
Fe	0.195	0.751	0.121
Mn	0.394	0.766	0.235
Ni	0.032	0.034	0.438
Pb	0.616	0.164	0.197
V	0.032	0.137	0.837
Zn	0.085	0.076	0.061
OC	0.648	0.293	0.178
EC	0.517	0.530	0.168

Tabella 4.14 Factor Loadings per PM1.0 MFS.

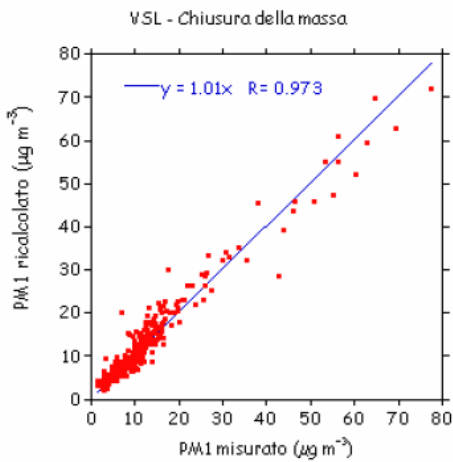


Figura 4.10 Confronto PM1.0 ricalcolato vs. PM1.0 misurato per VSL

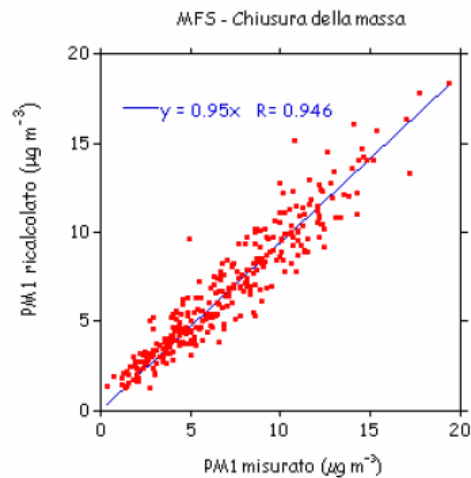


Figura 4.11 Confronto PM1.0 ricalcolato vs. PM1.0 misurato per MFS

Sulla base dei fattori individuati dall'analisi multivariata e degli specifici marker presenti in ogni fattore, nel **PM1.0** di Villa San Lorenzo e di Monte Morello sono state identificate e quantificate le seguenti sorgenti:

1. Combustioni locali (riscaldamento, combustione di biomasse, processi industriali ad alta temperatura, etc.). Gli indicatori caratteristici di tale sorgente sono risultati essere i nitrati, i composti del C (POM e CE), i formiati e il K (questi ultimi prodotti nella combustione di bio-massa), ammonio e alcuni metalli (Pb, Ni e Cu). Questa sorgente presenta un contributo relativo medio analogo nelle due stazioni campionate, ma un diverso contributo assoluto e un opposto trend stagionale. A Villa S. Lorenzo, i valori assoluti di questa sorgente raggiungono i $16 \mu\text{g}/\text{m}^3$ in inverno mentre, nella stessa stagione, si registrano valori di circa $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a Monte Morello. In estate, nel sito cittadino, si osservano valori molto bassi della sorgente combustioni locali (circa $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$), valori addirittura più bassi di quelli misurati a Monte Morello (circa $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$); in quest'ultima stazione, valori decisamente più elevati, comparabili ai valori invernali misurati nella stessa stazione, sono misurati in primavera. Il trend stagionale, con massimi in autunno e inverno, mostrato dalla stazione di campionamento di Villa S. Lorenzo è spiegabile dall'aumentato della sorgente riscaldamento domestico e dall'aumentata incidenza di formazione di strati di inversione termica; al contrario, i massimi in primavera-estate misurati a Monte Morello sono dovuti all'aumento dei piccoli incendi boschivi e delle attività ricreative nella zona collinare, dove è posta la stazione di campionamento.

2. Traffico veicolare. Tale sorgente è caratterizzata principalmente da metalli di origine crostale (Al, Ca), contenuti nella polvere risolleata dal passaggio degli autoveicoli, ed alcuni metalli in traccia, come Ba, Cu, Fe e Mn. In tale fattore, il carbonio elementare (EC) presenta un elevato factor loading a Monte Morello, mentre il suo contributo è minore a Villa San Lorenzo. La presenza dei sopracitati metalli nella frazione fine del particolato atmosferico è dovuta all'usura di parti meccaniche in movimento e da processi di risolleamento di materiale crostale correlati alla sorgente traffico veicolare. Questa sorgente presenta valori più elevati a Villa San Lorenzo che a Monte Morello in tutte le stagioni, sia in valore assoluto che come percentuale. Come per la sorgente combustioni, i valori massimi estivi a Monte Morello sono principalmente dovuti al maggior traffico autoveicolare per l'aumentata attività ricreativa.

3. Componenti secondari regionali (non prodotti localmente in maniera significativa, ma distribuiti con processi di trasporto a larga scala da sorgenti puntiformi). I componenti principali di questo fattore sono costituiti da solfati, MSA, ammonio e ossalati. A questi si aggiunge il V, un tipico metallo originato da processi di combustione di prodotti petroliferi. Questi marker caratterizzano i processi di trasporto di aerosol secondario dal litorale Tirrenico, dove sono presenti importanti

impianti termo-elettrici, industrie petrolchimiche e siderurgiche. Un particolare contributo, interessante ma non quantitativamente rilevante, è costituito dalle emissioni biogeniche marine, di cui l'MSA è un marker univoco. Questa sorgente presenta un massimo estivo in entrambe le stazioni di campionamento. Le maggiori concentrazioni atmosferiche di MSA in estate sono dovute sia alla maggiore diffusione delle masse d'aria dai quadranti marini verso le regioni interne, sia all'aumentata attività fotochimica, che favorisce la formazione di solfati e ossalati a partire dai loro precursori gassosi (rispettivamente, SO₂ e sostanze organiche di origine naturale o antropica).

I contributi delle tre sorgenti principali, quantificati per via statistica, sono riportati in **Figura 4.12**, sia come valori medi assoluti (plot a colonne), che come percentuali relative (diagrammi a torta).

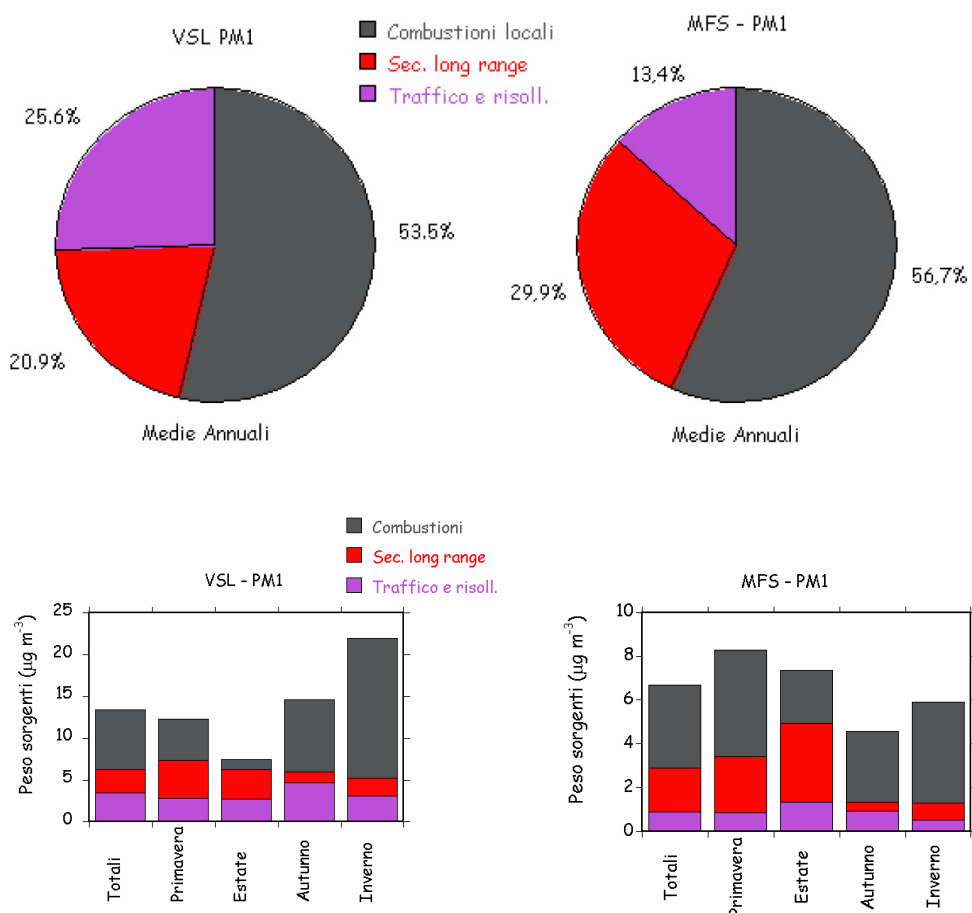


Figura 4.12 Sorgenti principali per il PM1.0 ricavate mediante analisi APCA.

Capitolo 5. Analisi di matrici di interesse biologico

5.1 Introduzione

L'analisi di campioni biologici è una particolare area della chimica analitica che richiede tecniche analitiche capaci di determinare elementi presenti in traccia in matrici di elevata complessità.

I metodi basati sull'atomizzazione con sorgente al plasma (ICP) sono i più comunemente utilizzati per le analisi di elementi in campioni clinici, nei casi in cui vengano richiesti bassi detection limit e alta specificità (**Sturup, 2004; Griffin, 2002**). Grazie a tali prestazioni, le tecniche ICP sono ormai utilizzate di routine per quantificazioni mono- o multi-elementari e, in seguito a particolari pretrattamenti del campione, vengono impiegate anche per analisi di speciazione. Un'ampia letteratura scientifica permette una esauriente revisione delle tecniche spettroscopiche e spettrometriche utilizzate nelle analisi di campioni clinici (ad esempio: **Taylor et al., 1999; Taylor et al., 2000; Taylor et al., 2001; Taylor et al., 2002; Taylor et al., 2004**).

5.2 Sviluppo di nuovi metallo-farmaci a base di Rutenio

Un'applicazione dell'ICP-AES nell'ambito delle analisi di campioni biologici ha riguardato l'analisi di Zn, Pt e Ru in farmaci basati su addotti metallo-proteina, con l'obiettivo di studiare quale sia la reattività di potenziali farmaci antitumorali, come i composti organometallici del rutenio e la metallotioneina-2 (MT-2) (**Casini et al., 2009**).

In seguito al riconoscimento delle proprietà anticancerogene del cis-diamminodichloroplatino(II) (cisplatino **Figura 5.1**), avvenuta nel 1965 (**Rosenberg et al., 1965**), molti composti inorganici e organo-metallici sono stati testati per la loro attività antitumorale (**Clarke et al., 1999; Kostova, 2006**). Ad esempio, i complessi del Ru(III) e Ru(II) stanno dimostrando di essere delle valide alternative a quelli del platino.

Due complessi del Ru(III), trans-[tetracloro(DMSO)(imidazolo)rutenato(III)] (NAMI-A) (**Alessio et al., 2004**, e trans-[tetraclorobis(1H-indazolo)rutenato(III)] (KP1019) (**Jakupec et al., 2008**), hanno già superato la sperimentazione clinica di fase 1 (**Rademaker-Lakhai et al., 2004**). Questi composti contengono centri di Ru(III) che si ipotizza subiscano riduzione *in vivo*, per formare delle specie antitumorali attive di Ru(II) che potrebbero essere interessanti candidati farmaci per

la cura dei tumori (Ang and Dyson, 2006). Attualmente, sono stati sviluppati come possibili agenti anticancerogeni un buon numero di complessi arene-rutenio(II) e solo recentemente, anche grazie al lavoro svolto in questa Tesi, sono state studiate le proprietà antimetastatiche e citotossiche di una famiglia di complessi arene-rutenio(II), tra cui il complesso $[\text{Ru}(\eta^6\text{-p-cimene})\text{Cl}_2(\text{pta})]$ (RAPTA-C) (Figura 5.1).

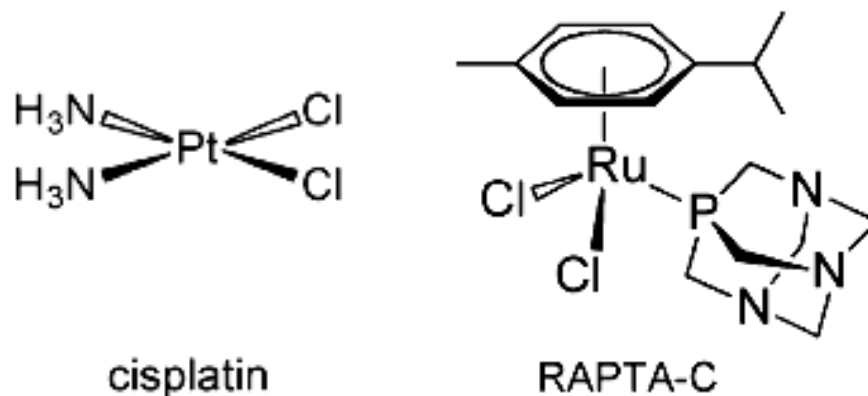


Figura 5.1 Struttura dei complessi metallici cisplatino e RAPTA-C impiegati in questo studio.

Gli studi svolti *in vitro* hanno dimostrato che questi composti sono solo moderatamente citotossici e hanno un'elevata selettività nei confronti delle cellule tumorali. Per il RAPTA-C, è stato dimostrato un significativo effetto *in vivo* sulla crescita delle metastasi del polmone (Scolaro et al., 2005); successivamente, analoghi risultati sono stati ottenuti anche per il $[\text{Ru}(\eta^6\text{-toluene})\text{Cl}_2(\text{pta})]$ (RAPTA-T) (Bergamo et al., 2008). A differenza del cisplatino, che svolge principalmente la sua azione chemio-terapeutica legandosi alle basi del DNA, il meccanismo d'azione dei complessi di Ru(II) coinvolge interazioni con proteine intracellulari (Bergamo et al., 2008; Dyson and Sava, 2006; Casini et al., 2008). Questo meccanismo, alternativo a quello del cisplatino, risulta essere proteina-mediato ed è particolarmente interessante perché permetterebbe di utilizzare i complessi del Ru(II) come complementari terapeutici del cisplatino. I farmaci basati sul Ru(II) potrebbero essere utilizzati nella cura di tumori che abbiano sviluppato resistenza ai farmaci a base di cisplatino. Infatti, nonostante il successo clinico del cisplatino e dei composti ad esso correlati, la resistenza al farmaco, sia intrinseca che acquisita, è il principale svantaggio che ne limita l'applicabilità.

Sono stati fatti molti progressi nel comprendere quali siano i meccanismi coinvolti nello sviluppo della resistenza ad un farmaco (Fuertes et al., 2003); tra i più importanti possiamo citare il ridotto uptake cellulare, l'aumentato efflusso del farmaco dalle cellule e l'inattivazione attraverso legami con proteine citosoliche e nucleari (Kelland, 2007). Ad esempio, la glutatione-S-transferasi (GST) o la p-glicoproteina del tipo delle fenossazine (Pgp), se legate al cisplatino, ne bloccano

l'azione terapeutica. Per certi tumori, la resistenza al farmaco, ad esempio al cisplatino, è stata associata ad aumentati livelli di Pgp e GST, così che la somministrazione di inibitori di entrambe le proteine è entrata a far parte integrante della terapia.

Inoltre, per i farmaci che colpiscono il DNA, come il cisplatino, può contribuire alla resistenza del farmaco anche un'aumentata capacità delle cellule tumorali di riparare i danni creati dal farmaco utilizzato.

Un vantaggio dei complessi arene-rutenio consiste nella relativa inerzia del legame metallo-legante nei confronti dell'interazione con i componenti cellulari deattivanti. E' stato, inoltre, dimostrato che con addizionali modifiche della struttura dei complessi di Ru(II) si possono ridurre ulteriormente alcuni meccanismi di resistenza al farmaco.

Come precedentemente accennato, un meccanismo efficace per superare la resistenza ai farmaci consiste nel somministrare, assieme al metallo-farmaco, degli inibitori delle proteine disattivanti. Oltre alla GST e alla Pgp, un'altra principale classe di proteine responsabili della resistenza ai metallo-farmaci sono le metallotioneine (MTs) (**Miles et al., 2000**). Le metallotioneine umane sono una classe di piccole (circa 7000 uma) proteine metallo-arricchite, diffusamente presenti in quattro isoforme (MT-1/-2/-3/-4) nella maggior parte dei tessuti umani. Le MTs umane sono costituite da una singola catena polipeptidica di 61 - 68 amminoacidi, tra i quali sono presenti 20 molecole di cisteina. I gruppi tiolato delle cisteine sono coinvolti nel legame di sette ioni metallici bivalenti, che danno vita a due clusters indipendenti, nei quali i metalli sono coordinati tetraedricamente (**Figura 5.2**).

Le funzioni proposte per la MT-1 e la MT-2 comprendono, tra le altre, l'omeostasi e il trasporto di metalli fisiologicamente essenziali (come il Cu e lo Zn - **Miles et al., 2000**), la detossificazione da metalli tossici (come Cd, Hg e Pt), la protezione da stress ossidativo (**Palmiter, 1998**) e la regolazione della proliferazione cellulare e dell'apoptosi (**Kondo et al., 1997**). E' stato, inoltre, dimostrato come la sovra-espressione delle isoforme MT-1/-2/-3 conferisca a molti tumori una resistenza verso metallo-farmaci come il cisplatino (**Endo et al., 2004; Saga et al., 2004; Kelley et al., 1988**), tanto che la presenza di elevate concentrazioni di queste proteine viene associata ad una scarsa probabilità di sopravvivenza di pazienti con tumori curabili mediante chemioterapia a base di complessi del platino (**Theocharis et al., 2004**).

Le MTs solitamente contengono 7 ioni Zn(II). Tuttavia, questi metalli possono essere sostituiti da altri ioni metallici che hanno una maggiore affinità per i gruppi tiolato come, ad esempio, Cd(II), Hg(II) e Pt(II). Il meccanismo di interazioni molecolare tra Pt(II) e MT-1/-2 è stato ed è tutt'ora oggetto di numerosi studi (**Bongers et al., 1991; Pattanaik et al., 1992; Lemkuil et al., 1994; Knipp et al., 2007**).

5.2.1 Attività scientifica svolta nell'ambito del Dottorato di Ricerca

Malgrado il crescente interesse per i farmaci anticancerogeni a base di rutenio, per la loro capacità di curare alcuni tumori platino-resistenti, non sono stati ancora fatti approfonditi studi sulle interazioni tra le MTs e i complessi del rutenio. In questo lavoro di Tesi, utilizzando la spettrometria di massa con ionizzazione elettrospray (ESI MS) e la spettroscopia ad emissione atomica con sorgente ICP, sono state studiate le interazioni del RAPTA-C con le MT-2 dei conigli, utilizzando il cisplatino come composto di riferimento. La sequenza amminoacidica della MT-2 del coniglio è stata scelta in quanto presenta un elevato grado di somiglianza con la sequenza amminoacidica della MT-2 umana (**Figura 5.2**).

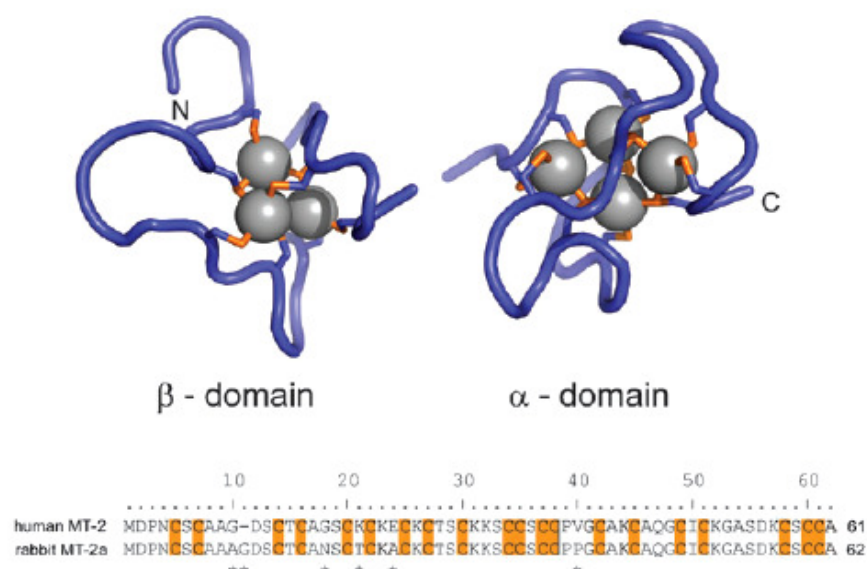


Figura 5.2 Struttura tridimensionale del Cd₇MT-2 ottenuta mediante NMR; confronto tra sequenza amminoacidica della MT-2 umana e del coniglio. E' stato riscontrato un grado di identità del 90%.

Mediante la sola acquisizione di spettri in ESI MS, non è stato possibile determinare l'esatto numero di ioni Zn(II) rilasciati, una volta che il metallo-complesso si è legato alla proteina; per la quantificazione di questo rilascio, sono risultate fondamentali le indagini effettuate mediante analisi in ICP-AES

In particolare, le analisi in ICP-AES sono state necessarie per identificare i diversi rapporti metallo/MT-2. Durante la fase di preparazione dei campioni, la formazione degli addotti metallo-proteina è stata favorita miscelando una soluzione 100 μM di proteina Zn₇MT-2 (Zn : MT-2 7.0 ± 0.3) con i complessi metallici studiati (RAPTA C e cisplatino). Tutte le miscele di reazione sono state incubate per 48 ore a 37°C ed i metalli non legati sono stati eliminati mediante ultra-centrifugazione. I campioni sono stati diluiti 1 a 10 con una soluzione allo 0.1% di acido nitrico ultrapuro (ottenuto mediante distillazione con sistema sub-boiling) e analizzati mediante ICP-

AES. Per la determinazione di Zn ($\lambda = 213.857$ nm), Pt ($\lambda = 214.424$ nm) e Ru ($\lambda = 267.876$ nm), sono state effettuate tre repliche per campione ed è stato applicato il metodo dello standard interno (Ge $\lambda = 209.426$ nm; 400 ppb), allo scopo di correggere eventuali effetti matrice. Le caratteristiche strumentali e le condizioni operative sono riportate in **Tabella 5.1**. I risultati ottenuti sono stati riassunti in **Tabella 5.2**, dove risulta evidente come il numero di atomi di rutenio legati ad una molecola di MT-2 sia inferiore a quello degli atomi di platino. Questo comporta una minore deattivazione del RAPTA C, con conseguente maggiore efficacia nella cura di tumori che sviluppano resistenza al metallo-farmaco producendo elevate quantità di MTs. Probabilmente, a differenza del cisplatino, il RAPTA-C forma solo mono-addotti con la MT-2, grazie alla presenza dell'arene che non viene spostato nella formazione dell'addotto (**Rademaker-Lakhai et. al., 2004**).

Sistema di introduzione del campione	
Nebulizzatore	Concentrico (“K-style”)
Camera di nebulizzazione	Ciclonica
Flusso gas nebulizzatore	0.75 L min ⁻¹
Flusso di aspirazione del campione	~0.9 mL min ⁻¹
Sorgente a plasma	“Free-running” 40.68 MHz ICP
Configurazione	assiale
Potenza RF	1.20 KW
Flusso gas di raffreddamento	16.5 L min ⁻¹
Flusso gas ausiliario	1.50 L min ⁻¹
Iniettore	Quarzo (2.3 mm i.d.)
Ottica	Policromatore “echelle”
Densità di righe	95 mm ⁻¹
Lunghezza focale	40 cm
Risoluzione a 200nm	6.9 pm
Rivelatore	CCD
Acquisizione del segnale	
Repliche	3
Tempo di integrazione	15 s
Tempo di stabilizzazione	20 s
Tempo di aspirazione del campione	25 s
Tempo di lavaggio	200s
Acquisizione del segnale	2 punti per picco
Correzione del background	“Fitted”
Tipo di lavaggio	“Smart rinse” attivo

Tabella 5.1 Caratteristiche strumentali e condizioni operative dello spettrometro ICP-AES.

RAPTA-C		Cisplatin	
Ru : MT-2	Zn : MT-2	Pt : MT-2	Zn : MT-2
1.5 ± 0.3	5.6 ± 0.7	2.9 ± 0.5	3.0 ± 0.5

Tabella 5.2 Rapporti metallo/MT-2 determinati mediante analisi in ICP-AES.

Nell'ambito di questo lavoro di Tesi, il risultato principale ottenuto in questo campo di studio è consistito in una migliore conoscenza della reattività della metallotioneina-2 (MT-2) con il composto organometallico antitumorale [Ru(η^6 -p-cimene)Cl₂(pta)] RAPTA-C, utilizzando come complesso di confronto il cisplatino. Tra i due metallocomplessi sono state rilevate significative differenze di comportamento: il RAPTA-C tende a dar vita a mono- addotti con la MT-2, mentre il cisplatino può arrivare addirittura a generare dei tetra-addotti. E' stato, inoltre, evidenziato come sia il RAPTA-C che il cisplatino, legandosi alla MT-2, rimuovano un equivalente quantitativo di ioni zinco; in particolare, appare probabile che si leghino alla MT-2 attraverso interazioni con i residui di cisteina, dove erano originariamente legati gli ioni zinco.

Inoltre, è stata studiata anche la competitività del legame del RAPTA-C e del cisplatino nei confronti di una miscela di ubiquitina (Ub) e MT-2. Per i test è stata utilizzata la Ub perchè è una molecola dotata di caratteristiche che la rendono particolarmente appropriata per le analisi in ESI MS. Essa ha, infatti, modeste dimensioni (circa 8500 uma) ed è altamente stabile in soluzioni fisiologiche. Dalle indagini svolte, è stato evidenziato che la MT-2 può estrarre il RAPTA-C dalla Ub con maggiore efficienza di quanto non possa estrarre il cisplatino.

In conclusione, il RAPTA-C è stato proposto come potenziale metallo-farmaco, tollerabile *in vivo* a dosi più elevate del cisplatino, in grado di curare tumori anche in presenza di elevate concentrazioni di MT-2.

5.3 Sviluppo di nuovi agenti terapeutici a base di Manganese

Le metodologie analitiche in ICP-AES sono state applicate anche nell'ambito dello studio di nuovi agenti terapeutici a base di Mn. In particolare, è stata verificata l'efficacia di alcuni complessi del manganese nel ridurre la concentrazione di anioni superossido, così da poterli successivamente impiegare come agenti terapeutici per danni ossidativi di cellule e tessuti. Infatti, la sovrapproduzione di radicali dell'ossigeno, che danneggiano i sistemi catabolici endogeni, è un meccanismo che può provocare effetti tossici in patologie infiammatorie. Sebbene la molecola di O₂ venga utilizzata come ossidante nella respirazione cellulare, quantitativi variabili di questa molecola vengono ridotti, mediante la cattura di un elettrone, ad anione

superossido $O_2^{\cdot -}$. In un organismo sano, i livelli endogeni di $O_2^{\cdot -}$ sono controllati dalla superossido dismutasi (SOD). Questa è contenuta nei mitocondri (Mn-SOD), nel citosol (Cu-/Zn-SOD), e nella membrana plasmatica esterna (Cu-/Zn-SOD), e catalizza la reazione di dismutazione di $O_2^{\cdot -}$ a O_2 e perossido di idrogeno, per mezzo di una metallo-transizione nel sito attivo della proteina (**Fridovich, 1989; Johnson and Giulivi, 2005**). In molte infiammazioni croniche e malattie degenerative, la produzione di $O_2^{\cdot -}$ cresce fino a livelli così elevati da non essere più controllabile sfruttando la naturale capacità inattivante delle SODs, con conseguenti danni per le cellule (**Finkel, 2005**). Inoltre, durante studi su modelli animali di infiammazione e iperalgesia indotta da specie ossigeno reattive (ROS), la Mn-SOD è stata inattivata rapidamente con una conseguente crescita di $O_2^{\cdot -}$ nei tessuti infiammati (**Wang et al., 2004**). In questo contesto, oltre agli antiinfiammatori classici, una terapia a base di Mn-SOD sembrerebbe la scelta più perseguibile (**Petkau, 1986**). Tuttavia, il suo uso clinico è impedito da una serie di fattori, tra i quali possiamo citare: la limitata stabilità di queste molecole, la limitata accessibilità cellulare, l'immunogenicità, gli andamenti a campana delle curve dose-effetto e lo sfavorevole rapporto benefici/costi (**McCord and Edeas, 2005; Slemmer et al., 2008**). Per tali motivi, la ricerca farmacologica si è focalizzata sulla ricerca e lo sviluppo di molecole non peptidiche a basso peso molecolare, che siano SOD-mimetiche, cioè capaci di catalizzare la dismutazione di $O_2^{\cdot -}$ con prestazioni paragonabili alla Mn-SOD (**Riley and Weiss, 1994**). Con questo obiettivo, alcuni complessi di manganese sono stati sintetizzati e testati come farmaci antiinfiammatori. Tra questi, si possono citare complessi di manganese con porfirine (**Sheng et al., 2002**), salen (**Baker et al., 1998**), loro derivati e poliammine cicliche (**Muscoli et al., 2003; Salvemini et al., 2002**), vedi **Figura 5.3**.

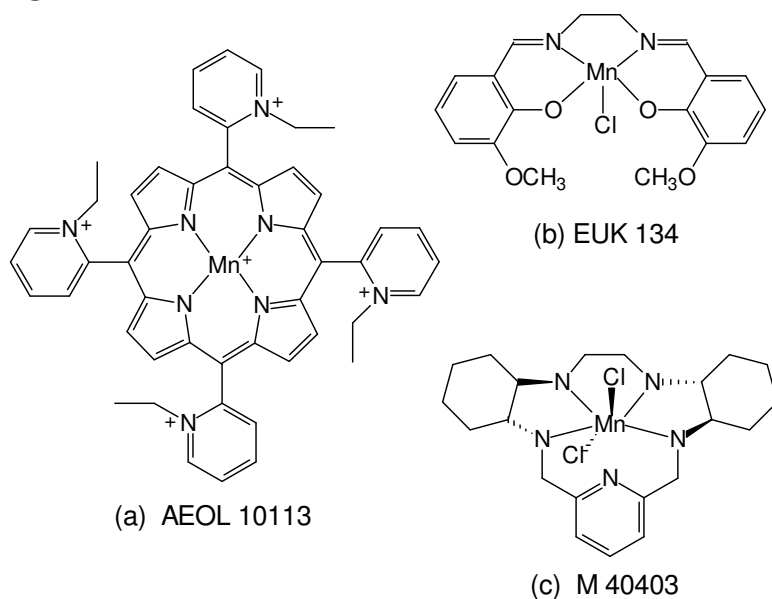


Figura 5.3 Esempi di complessi del manganese con porfirine (a), con salen derivati (b) e con poliammine macrocicliche (c) utilizzati come SOD-mimetici.

Fra questi, i complessi di Mn(II) con penta-ammine macrocicliche hanno dimostrato buoni profili farmacocinetici e specifiche capacità di neutralizzare l'anione O_2^- in una serie di modelli cellulari e animali (Salvemini et al., 1999; Masini et al., 2002; Masini et al., 2005). Malgrado queste promettenti proprietà, i SOD-mimetici non sono stati ancora impiegati per uso clinico.

In realtà, i complessi di Mn(II) con leganti poliamminici-policarbossilati sono stati, fino ad ora, poco studiati. La presenza di ponti poliamminici-policarbossilati potrebbe rappresentare un ottimo strumento per la sintesi di complessi di Mn(II) dotati di alta stabilità e proprietà anti-ROS. E' già stata ampiamente riconosciuta la loro capacità di formare complessi altamente stabili con molti cationi metallici, partendo dai metalli alcalini e alcalino-terrosi per passare ai metalli di transizione, fino alle terre rare (Cotton and Wilkinson, 1988). Grazie a tali caratteristiche, queste tipologie di complessi metallici sono state sfruttate in diverse applicazioni industriali, biologiche e mediche (Friker, 2004). Ad esempio, alcuni complessi vengono utilizzati come additivi di detergenti per ridurre la durezza dell'acqua (Edwards, 1998) e, in chimica medica, sono impiegati come agenti sequestranti in terapie per avvelenamento da metalli pesanti (Elihu et al., 1998). Alcuni complessi con cationi metallici altamente paramagnetici sono impiegati per scopi diagnostici; ad esempio, alcuni composti del Gd(III) vengono utilizzati come agenti di contrasto per la risonanza magnetica nucleare (Merbach and Tóth, 2001; Bianchi et al., 2000). In campo farmacologico, alcuni complessi dei metalli di transizione si sono dimostrati ottimi sequestranti di radicali azotati (McCleverty, 2004; Bambagioni et al., 2008); essi, inoltre, hanno mostrato bassa tossicità e alta stabilità chimica, essendo resistenti a agenti ossidanti e riducenti (Schmidt and Brauch, 2004). Rispetto ai complessi di Mn(II) con leganti poliamminici, l'uso di complessi di Mn(II) con leganti contenenti gruppi carbossilici potrebbe presentare un vantaggio importante; infatti, grazie alla presenza dei gruppi carbossilato, i leganti potrebbero interagire fortemente con il catione metallico, dando vita ad un complesso dotato di maggiore stabilità termodinamica e riducendo la possibilità di un eventuale rilascio del metallo complessato nei fluidi biologici. Inoltre, i gruppi carbossilato, essendo carichi negativamente, riducono la carica complessiva del complesso, favorendo una bio-distribuzione più rapida e omogenea e facilitando il passaggio attraverso le membrane cellulari.

Sulla base di questi presupposti, nell'ambito di questo lavoro, sono stati studiati quattro leganti che formano complessi stabili in soluzione acquosa con il Mn(II): due leganti ciclici, H_2L3 e H_2L4 (rispettivamente: 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,7-acido diacetico e 4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,7-acido diacetico) e due leganti non ciclici, H_3L1 e H_4L2 (rispettivamente: N-(2-idrossietil)etilenediammina-N,N',N'-acido triacetico e etilen-bisglicolacido tetraacetico) (Figura 5.4).

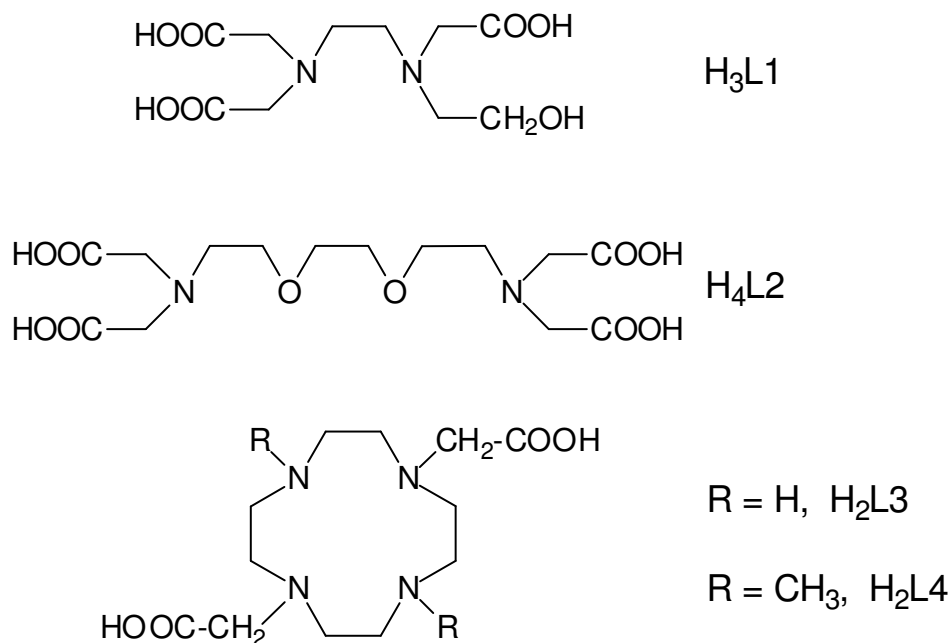


Figura 5.4 Leganti utilizzati per complessare lo ione Mn(II). Leganti non ciclici: H₃L1 e H₄L2; leganti ciclici: H₂L3 e H₂L4.

Il Mn(II), legandosi con questi chelanti, può formare complessi con differente geometria di coordinazione, carica, idrofobicità e proprietà redox; le differenti caratteristiche di tali complessi potrebbero influenzare la reattività del complesso nei confronti dell'anione superossido. Per tale ragione, sono state eseguite misure in ICP-AES per controllare la purezza dei complessi sintetizzati per il loro uso nei test di attività clinica.

In **Figura 5.5** sono rappresentate le strutture dei complessi [MnL3] e [MnL4]. Una volta eseguita la sintesi dei complessi, i prodotti sono stati caratterizzati mediante analisi elementare (CHN e ICP-AES).

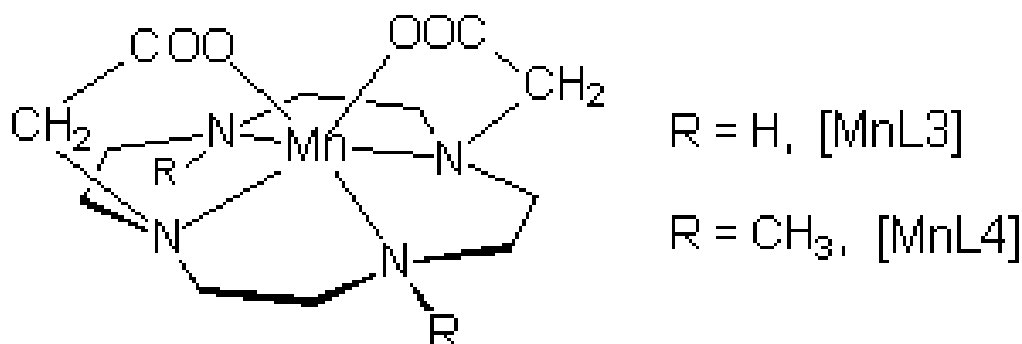


Figura 5.5 rappresentazione dei complessi [MnL3] e [MnL4].

Per le analisi condotte in ICP-AES, alcuni mg di campione sono stati accuratamente pesati in provette di polietilene e solubilizzati in una soluzione allo 0.1% di acido nitrico ultrapuro (distillato con sistema sub-boiled DST-1000 - Savillex), mediante trattamento in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti. Il Mn contenuto nella soluzione così ottenuta è stato determinato per ICP-AES ($\lambda = 257.610$ nm). Le analisi sono state condotte mediante l'acquisizione di tre repliche per campione, applicando il metodo dello standard interno (Ge, $\lambda = 209.426$ nm; 1 ppm), per correggere eventuali effetti matrice. Le caratteristiche strumentali e le condizioni operative sono riportate in **Tabella 5.3**.

Sistema di introduzione del campione	
Nebulizzatore	Concentrico ("K-style")
Camera di nebulizzazione	Ciclonica
Flusso gas nebulizzatore	0.75 L min ⁻¹
Flusso di aspirazione del campione	~ 0.9 mL min ⁻¹
Sorgente a plasma	"Free-running" 40.68 MHz ICP
Configurazione	assiale
Potenza RF	1.20 KW
Flusso gas di raffreddamento	16.5 L min ⁻¹
Flusso gas ausiliario	1.50 L min ⁻¹
Iniettore	Quarzo (2.3 mm i.d.)
Ottica	Policromatore "echelle"
Densità di righe	95 mm ⁻¹
Lunghezza focale	40 cm
Risoluzione a 200nm	6.9 pm
Rivelatore	CCD
Acquisizione del segnale	
Repliche	3
Tempo di integrazione	15 s
Tempo di stabilizzazione	20 s
Tempo di aspirazione del campione	25 s
Tempo di lavaggio	200s
Acquisizione del segnale	2 punti per picco
Correzione del background	"Fitted"
Tipo di lavaggio	"Smart rinse" attivo

Tabella 5.3 Caratteristiche strumentali e condizioni operative dello spettrometro ICP-AES.

I valori di Mn misurati nei complessi, espressi in %, hanno sempre confermato l'atteso valore teorico, con un errore relativo massimo inferiore allo 0.25%, attestando una purezza > 95% per tutti i composti preparati.

Da misure fatte in voltammetria ciclica, è stato evidenziato come i complessi con i leganti più idrofobici, $[\text{MnL2}]^{2-}$ e $[\text{MnL4}]$, vengano ossidati a potenziali più elevati di $[\text{MnL1}]^-$ e $[\text{MnL3}]$: 0.80 e 0.86 V, rispetto a 0.46 e 0.49 V. Tra i quattro complessi proposti, il $[\text{MnL4}]$ è risultato il più attivo biologicamente, essendo in grado di svolgere la propria azione in maniera efficace nel range di concentrazione nanomolare/micromolare. Questo è ben evidente in **Figura 5.6**, dove si può notare come, al disotto di una concentrazione 1 μM , solo il complesso $[\text{MnL4}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sia in grado di ridurre un'alta percentuale di O_2^- , percentuale che risulta superiore all'80% già a partire da concentrazioni del complesso pari a 0.1 μM .

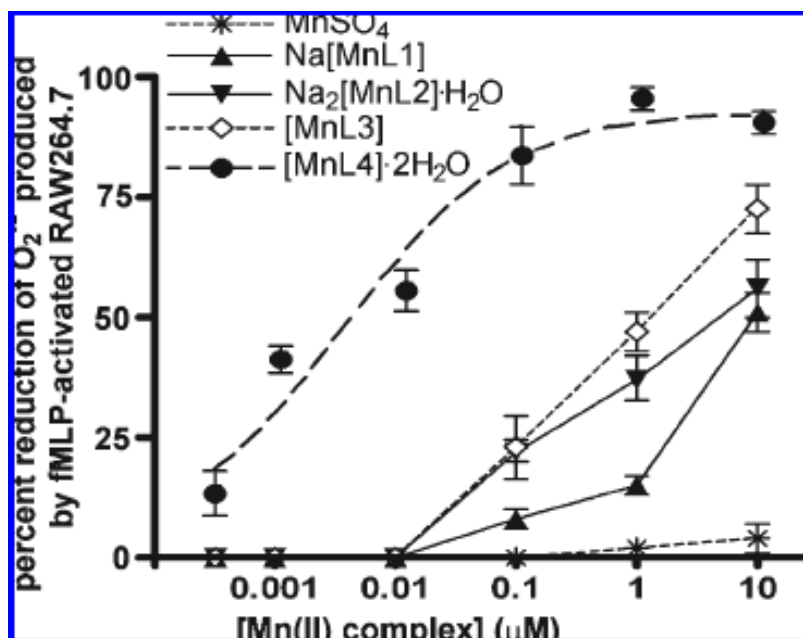


Figura 5.6 Effetto dei complessi poliamminici-policarbossilati di Mn(II) e MnSO_4 sui livelli di anione superossido (O_2^-) prodotti da RAW264.7 stimolata con 0.1 μM fMLP.

Inoltre, in seguito ad una serie di studi eseguiti *in vitro* e *in vivo*, è stata dimostrata la sua capacità di ridurre i livelli dei markers chiave di danni ossidativi su colture cellulari e di migliorare i parametri risultanti da modelli animali di infiammazione acuta e cronica.

La più alta efficacia più del complesso $[\text{MnL4}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rispetto agli altri composti di Mn(II), potrebbe essere correlata alla sua più elevata lipofilicità, che favorisce il passaggio trans-membrana e la distribuzione nei compartimenti intracellulari. Per testare questa ipotesi, è stata stimata la biodisponibilità dei complessi di Mn(II) all'interno di colture cellulari di cellule del muscolo liscio di aorta di ratto (RASM

Rat aorta smooth muscle cells), mediante analisi del contenuto totale di manganese intracellulare per ICP-AES. In particolare, è stata determinata la quantità di manganese confluita all'interno delle cellule di RASM, dopo averle incubate per 6 ore in tampone fosfato, in condizioni controllate, in presenza di MnSO_4 o dei complessi di Mn(II) (conc. $10 \mu\text{M}$). Una volta terminata la fase di incubazione, le cellule sono state lavate due volte, solubilizzate in acqua bidistillata, congelate e conservate a -80°C . Al momento dell'utilizzo, un'aliquota del campione è stata analizzata in ICP-AES, per quantificare il contenuto totale di Mn presente all'interno delle cellule. Per effettuare tali analisi, circa 3 mg di campione sono stati accuratamente pesati in provette di polietilene e solubilizzati in una soluzione allo 0.1% di acido nitrico ultrapuro (distillato sub-boiled), mediante trattamento in bagno ad ultrasuoni per 15 minuti. Il Mn contenuto nella soluzione così ottenuta è stato determinato per ICP-AES ($\lambda = 257.610 \text{ nm}$). Le analisi sono state condotte mediante l'acquisizione di tre repliche per campione, applicando il metodo dello standard interno (Ge, $\lambda = 209.426 \text{ nm}$; 1 ppm), per correggere eventuali effetti matrice.

Le caratteristiche strumentali e le condizioni operative sono riportate in **Tabella 5.3**.

I risultati ottenuti sono riportati in **Figura 5.7**; si può notare che solo la fase di incubazione con il complesso $[\text{MnL}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ porta ad un significativo aumento della concentrazione di manganese intracellulare (significatività delle differenze testate con metodo ANOVA a una via; $n=3$, $p < 0.05$). I valori di Mn misurati negli altri complessi non mostrano, infatti, una differenza significativa rispetto al Mn contenuto nelle colture di controllo ($8.6 \pm 2.9 \text{ ppb Mn/mg di proteina}$, $n = 3$).

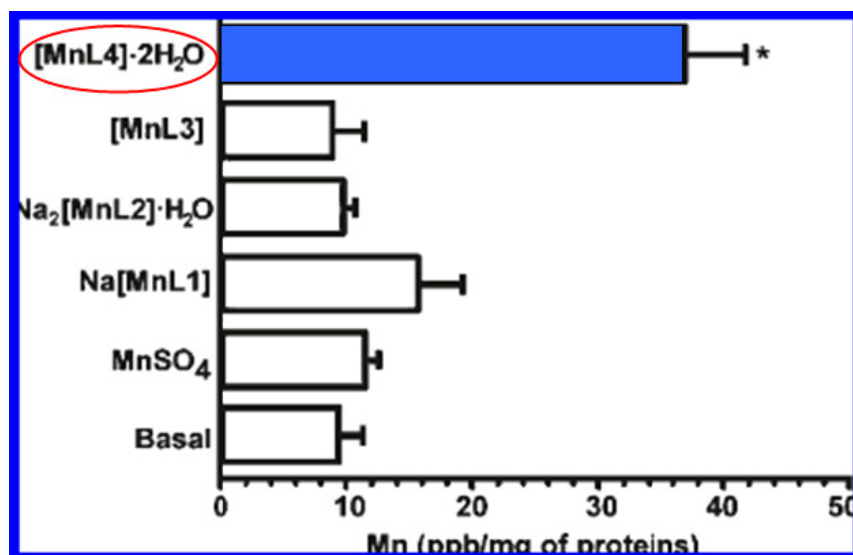


Figura 5.7 Contenuto totale di manganese in cellule di RASM incubate in assenza (basal) o in presenza di complessi di Mn(II) ($1 \mu\text{M}$) o di MnSO_4 ($1 \mu\text{M}$) per 6 ore.

I valori sono stati riportati come medie \pm SEM. *Differenza significativa (ANOVA a una-via, $n = 3$) verso il gruppo di controllo: $p < 0.05$.

Sulla base di questi dati, il complesso $[\text{MnL4}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ è stato selezionato per i successivi test farmacologici. A conclusione di tali test, il complesso $[\text{MnL4}]$ è stato proposto come una nuova molecola, attiva anche a basse dosi, dotata di una bassa tossicità, idonea per sequestrare i radicali ossigenati ed utilizzabile per attenuare i danni ossidativi causati da infiammazioni acute e croniche.

Conclusioni

L'ottenimento e l'interpretazione di estesi ed accurati data-set di componenti chimici di interesse ambientale e biologico in matrici complesse è possibile solo attraverso l'utilizzo di sensibili tecniche analitiche, che siano capaci di alte velocità di analisi, mantenendo stringenti requisiti in termini di elevate accuratezza, sensibilità e riproducibilità. Inoltre, dati i livelli estremamente bassi di concentrazione a cui tali componenti spesso si trovano in campioni naturali, un fattore non meno importante di cui tener conto è il rischio di contaminazione durante tutte le fasi analitiche, dal campionamento all'analisi, includendo il sub-campionamento, la conservazione e i trattamenti di estrazione e di pre-concentrazione. Tale rischio è generalmente tanto più elevato quanto maggiore è la manipolazione dei campioni in tutte le fasi della procedura analitica utilizzata.

Tra le metodologie analitiche attualmente più utilizzate per la determinazione di metalli, le tecniche ICP-AES e ICP-SFMS consentono di effettuare analisi multielementari (> 70 elementi) in tempi estremamente ridotti e con volumi di campione molto piccoli. Inoltre, l'elevata temperatura del plasma permette una pressoché completa atomizzazione del campione, permettendo l'analisi diretta, con elevata sensibilità e selettività, di metalli pesanti, semi-metalli e alcuni non metalli in molteplici matrici, dalle più semplici (neve, acqua di pioggia) a quelle più complesse (aerosol, sostanze biologiche, suoli, sedimenti ecc.). In seguito ad un'opportuna procedura di campionamento e di pretrattamento del campione (es. mineralizzazione su piastra scaldante o in microonde), l'impiego di queste tecniche permette la determinazione quantitativa di un gran numero di elementi a concentrazioni variabili nell'arco di numerosi ordini di grandezza, da pochi pg/kg a decine di g/kg. Grazie alle loro prestazioni analitiche, le tecniche ICP-AES e ICP-SFMS vengono utilizzate con successo nello studio di sistemi complessi in ambito ambientale, biologico e tecnologico.

A titolo di esempio, la determinazione dei metalli presenti in matrici ambientali, e la differenziazione tra metalli principalmente derivanti da fonti naturali (es. Fe, Al, Mn – erosione crostale) e quelli antropici (in particolare: Pb, Cd, Cu, Ni, V, Cr), può permettere la valutazione dell'impatto dell'attività umana su ecosistemi naturali e antropizzati. Inoltre, la possibilità di determinare un elevato numero di elementi di interesse ambientale e climatico trova utile applicazione su differenti scale temporali: per matrici attuali, può permettere la valutazione degli effetti dei contaminanti antropici sugli ecosistemi naturali (es., valutazione della qualità dell'aria da analisi chimica del particolato atmosferico; su record sedimentari (sedimenti marini e calotte glaciali), può consentire la ricostruzione delle variazioni ambientali che si sono succedute nel tempo a seguito delle forzature climatiche.

Infine, la grande sensibilità e robustezza delle tecniche ICP può essere sfruttata per determinazioni di elementi in matrici biologiche per studi di monitoraggio biologico, per lo sviluppo di nuovi metallo-farmaci e per le analisi di elementi in campioni clinici, nei casi in cui vengano richiesti bassi detection limit e alta specificità.

La precisione ed accuratezza dei metodi in ICP-AES e ICP-SFMS per la determinazione dei componenti maggiori, minori ed in tracce, sviluppati ed ottimizzati in questo lavoro di Tesi, sono state valutate analizzando sei campioni certificati (CRM) di matrici complesse, quali i sedimenti marini e i suoli. Per un recupero quantitativo degli elementi in tali matrici, è stato necessario ricorrere a procedure di mineralizzazione complesse, che prevedono la demolizione della eventuale matrice organica presente e la disgregazione della frazione silicica, attraverso un attacco con acidi concentrati a caldo per tempi elevati. Dopo lo sviluppo e l'ottimizzazione di un opportuno trattamento di digestione acida con HF, HClO₄ e HNO₃, sono stati analizzati 3 CRM di suolo: Basalt, Hawaiian Volcanic Observatory (BHVO-1), Japanese Andesite (JA-2), NIST 2711 Montana Soil; e 3 CRM di sedimento marino: CRM-MURST-ISS-A1 Antarctic Marine Sediment, NIST 2702 Marine Sediment, e GBW 07313 Marine Sediment.

Su ogni campione certificato sono stati determinati 39 elementi: Ce, Cr; Cs, Dy, Er, Eu, Gd, Hf, Ho, La, Lu Nb, Nd, Ni, Pr, Rb, Sc, Sm, Ta, Tb, Th, Tm, U, Y, Yb, Zr in ICP-SFMS, e Al, Ba, Be, Ca, Co, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Sr, Ti in ICP-AES. Gli errori percentuali, rispetto ai valori certificati, sono risultati essere inferiori al 10% nella maggior parte dei casi e, comunque, sempre entro i limiti di incertezza ammessi dalle certificazioni. Anche la riproducibilità delle misure è stata pienamente soddisfacente (RSD%<10%). I risultati ottenuti dall'analisi dei campioni certificati hanno, quindi, confermato la validità e l'affidabilità dei processi di mineralizzazione, estrazione e analisi. Date le concentrazioni estremamente basse (fino a poche centinaia di ppt) di alcuni elementi, è stata dedicata particolare attenzione allo studio dei livelli dei bianchi, attraverso uno stretto controllo dei materiali usati e di tutte le operazioni di manipolazione dei campioni. Bassi livelli di contaminazione sono stati raggiunti attraverso una scelta opportuna del materiale dei contenitori utilizzati durante la fase di digestione e con una ottimizzazione delle procedure di lavaggio e delle tecniche di purificazione degli acidi utilizzati per l'attacco del materiale solido. Per la messa a punto dei metodi quantitativi di analisi in ICP-SFMS, sono stati di volta in volta scelti l'isotopo più opportuno e la risoluzione di massa più idonea per ogni elemento, tenendo conto dell'abbondanza isotopica relativa e della eventuale presenza di interferenze isobariche, così da ottenere i migliori risultati in termini di selettività e sensibilità. Particolare attenzione è stata dedicata alla valutazione del metodo più affidabile di quantificazione. A tale proposito, è stato notato che, oltre all'effetto matrice, responsabile di variazioni della risposta strumentale fino ad alcune decine di unità percentuali, le analisi in ICP-SFMS sono affette anche da

significative derive dei segnali nel tempo, variabili da isotopo ad isotopo, sia per quanto riguarda la loro entità, che per il segno della variazione stessa. In seguito a queste osservazioni, è stata messa a punto una procedura analitica che utilizza tre differenti standard interni (^{72}Ge , ^{115}In , ^{185}Re) per la correzione dell'effetto matrice nei differenti campi di massa. Inoltre, la ripetizione dell'analisi di una soluzione standard e di un campione certificato ogni 5 campioni analizzati ha permesso di correggere i risultati analitici per la deriva del segnale. L'utilizzo del metodo dello standard interno (Ge , $\lambda=209.426$ nm, per tutti gli analiti) si è reso necessario anche per le misure in ICP-AES. In questo caso, però, non essendo presenti derive significative del segnale analitico nel tempo, non è stata necessaria la correzione di tali drift mediante ripetizione continue di analisi di soluzioni standard, come effettuato in ICP-SFMS.

Una volta ottimizzate, le metodiche ICP-AES e ICP-SFMS sono state impiegate per la caratterizzazione geochemica di 148 campioni di sedimento marino provenienti dalla carota MIS (McMurdo Ice Shelf), perforata nella Baia di Ross (Antartide) nell'ambito del progetto internazionale ANDRILL (ANTarctic DRILLing). Tale progetto si propone di studiare il ruolo del Continente Antartico nel sistema climatico globale, attraverso l'analisi stratigrafica di parametri chimici, fisici ed isotopici in due carote profonde di sedimento oceanico. L'obiettivo principale consiste nella ricostruzione e nello studio della storia climatica della calotta glaciale e dell'evoluzione tettonica dei margini del continente Antartico nell'area del Mare di Ross, con particolare riguardo alle regioni delle Transantarctic Mountains e del West Antarctic Rift System, per l'intera era Cenozoica (da 0 a 65 milioni di anni fa). Tali record stratigrafici aiuteranno a stabilire, attraverso correlazioni e integrazioni con record già esistenti e con l'uso di modelli climatici ed evolutivi delle calotte glaciali, come i cambiamenti avvenuti nella regione del Mare di Ross possano essere correlati alle variazioni climatiche ed ambientali avvenute su scala emisferica e globale. I campioni analizzati nell'ambito di questo lavoro di Tesi appartengono alle sezioni relative ai primi 90 m e a quelle comprese fra i 520 ed i 590 m di profondità, sezioni sub-campionate con una risoluzione di circa 1 m. Le variazioni della composizione geochemica dei sedimenti oceanici fino ad ora investigati sono state preliminarmente interpretate in termini di variazione della provenienza dei sedimenti terrigeni (flussi glaciali nell'area di McMurdo Ice Shelf), in risposta alle variazioni delle dinamiche dei margini della calotta glaciale nei differenti regimi climatici (glaciali e interglaciali). Dallo studio dei dati preliminari ottenuti dalle analisi dei primi 85.2 metri di carota, è stato possibile ricavare informazioni sull'evoluzione del clima nell'ultimo milione di anni. In particolare, è stata rilevata una netta differenza nella composizione geochemica dei sedimenti di età inferiore o superiore a 0.45 milioni di anni (Ma). Tale variazione risulta evidente osservando i rapporti degli ossidi di alcuni elementi maggiori (es. $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{MgO}$ vs. $\text{K}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$), e diviene ancora più netta

osservando il profilo dell'anomalia dell'Eu, che è considerato un buon marker di processi geochimici. Grazie al confronto con la composizione chimica di campioni di suolo prelevati nell'area delle Transantarctic Mountain (TAM) e in quella del McMurdo Volcanic Group (MVG), i campioni relativi ai primi 58.4 metri della carota MIS mostrano una composizione geochimica simile a quella del materiale morenico proveniente dal MVG, mentre i sedimenti delle sezioni da 58.4 a 85.2 metri presentano una composizione più affine ai campioni prelevati nella regione delle TAM. In particolare, i flussi sedimentari provenienti dal MVG sembrano essere stati più attivi nei tempi più recenti (dopo il Mid-Brunhes Event MBE, ~430000 anni fa), quando il clima è oscillato tra interglaciali caldi e periodi glaciali freddi; al contrario, in condizioni climatiche generalmente più fredde, come quelle che si sono verificate prima del MBE (con interglaciali molto meno caldi), probabilmente le lingue di ghiaccio più attive provenivano dalla regione delle TAM. In sintesi, lo studio preliminare della composizione geochimica dei sedimenti provenienti dalla carota MIS, caratterizzati mediante analisi in ICP-SFMS e ICP-AES, ha rivelato importanti informazioni circa le possibili sorgenti dei materiali terrigeni depositati come sedimenti nell'area interessata dalla perforazione e sarà oggetto di ulteriori sviluppi nel prossimo futuro.

Grazie alle conoscenze acquisite nella messa a punto di metodiche adatte all'analisi di matrici complesse, quali i suoli e sedimenti, è stato possibile sviluppare altre metodiche idonee per l'analisi di elementi in traccia in matrici ambientali (es. aerosol) e biologiche (es. complessi metallo-proteici).

Per quanto riguarda lo studio della composizione chimica del particolato atmosferico, un set di 13 metalli (Al, As, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, V, Zn) è stato determinato su campioni di aerosol prelevati in 8 siti della Toscana, nell'ambito dei progetti PATOS (studio del Particolato Atmosferico in TOScana) e PASF (studio del Particolato Atmosferico a Sesto Fiorentino), dopo trattamento in microonde, come previsto dalla vigente normativa UNI EN 14902 del 2005. In particolare, attraverso un confronto con la tecnica PIXE (Proton Induced X-ray Emission), sono stati valutati i recuperi di tale trattamento. Inoltre, è stata quantificata la frazione estraibile a pH1.5 di ciascun metallo rispetto al contenuto totale, attraverso una più blanda estrazione con una soluzione di HNO₃ in bagno ad ultrasuoni, così da poter stimare l'entità della frazione più facilmente "veicolabile" negli ecosistemi e negli organismi. Con i data-set ottenuti è stata studiata ed interpretata la variabilità spaziale e temporale nel particolato atmosferico dei metalli analizzati, in funzione del periodo dell'anno e della tipologia della stazione. Un'analisi statistica multivariata (PCA), condotta su tutte le stazioni di campionamento, ha permesso di identificare le maggiori sorgenti dei metalli nell'aerosol atmosferico, distinguendo tra sorgenti naturali (crostali, biogeniche) e antropiche. Particolare attenzione è stata dedicata agli elementi As, Cd, Ni e Pb, per i quali la vigente normativa impone limiti alla

concentrazione atmosferica. E' stata, inoltre, evidenziata l'importanza di alcuni rapporti elementali che possono essere utilizzati come marker per l'arrivo di polveri dal deserto del Sahara.

Per quanto concerne l'applicazione delle tecniche ICP all'analisi di campioni di interesse biologico, sono stati analizzati Zn, Pt e Ru in addotti metallo-farmaco-proteina, con l'obiettivo di studiare la reattività di potenziali farmaci antitumorali, come i composti organometallici del rutenio e la metallotioneina-2 (MT-2). E' stato osservato che il RAPTA-C, a differenza del cisplatino che forma tetra-addotti, tende a dar vita a mono-addotti con la MT-2, legandosi ai residui di cisteina. La capacità di determinare con accuratezza metalli in traccia in matrici biologiche complesse è stata applicata anche allo studio di alcuni complessi del manganese, per verificarne l'efficacia come agenti terapeutici per danni ossidativi a cellule e tessuti. Grazie a esperimenti *in vitro* e *in vivo*, è stato dimostrato che il complesso tra Mn(II) e il legante ciclico H₂L4 (4,10-dimetil-1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,7-acido diacetico) è in grado di attenuare i danni causati da processi infiammatori acuti e cronici. In conseguenza delle evidenze sperimentali, il complesso [MnL4] è stato proposto come una nuova molecola, attiva anche a basse dosi e dotata di bassa tossicità, idonea per il sequestro di radicali ossigenati.

Bibliografia

- Abdul-Wahab, S.A. and Yaghi, B., (2004). Total suspended dust and heavy metal levels emitted from a workplace compared with nearby residential houses. *Atmos. Environ.*, 38, 745–750.
- Acon, B.W., McLean, J.A. and Montaser, A., (2000). A large bore-direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma spectrometry. *Anal. Chem.*, 72, 1885–1893.
- Alessio E., Mestroni G., Bergamo A. and Sava G., (2004). Ruthenium antimetastatic agents. *Curr. Top. Med. Chem.*, 4, 1525–1535.
- Alley, R.B. and Bindschadler, R.A., (2001). The West Antarctic ice sheet; behavior and environment. *AGU, Antarctic Research Series*, 77: 296 pp.
- Alvarez, F.F.,Rodriguez,M.T., Espinosa, A.J.F. and Daban,A.G., (2004). Physical speciation of arsenic,mercury, lead, cadmium and nickel in inhalable atmospheric particles.*Anal. Chim.Acta*, 524, 33–40.
- Ang W. H. and Dyson P. J., (2006). Classical and Non-Classical Ruthenium-Based Anticancer Drugs: Towards Targeted Chemotherapy *Eur. J. Inorg. Chem.*, 4003–4018.
- Artaxo P., Storms H., Bruynseels F.and van Van Grieken R.E., (1988). *J. Geophys. Res.* 93, 1605-1615.
- Baker, K.; Bucay Marcus, C.; Kruk, H.; Malfroy, B.; Doctrow, S.R.; (1998). Synthetic combined superoxide dismutase/catalase mimetics are protective as a delayed treatment in a rat stroke model: a key role for a reactive oxygen species in ischemic brain injury. *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, 284(1), 215-221.
- Bambagioni, V.; Bani, D.; Bencini, A.; Biver, T.; Cantore, M.; Chelli, R.; Cinci, M.; Failli, P.; Ghezzi, L.; Giorgi, C.; Nappini, S.; Secco, F.; Tinè, M.R.; Valtancoli, B.; Venturini, M.; (2008). Polyamine-polycarboxylate metal complexes with different biological effectiveness as nitric oxide scavengers. Clues for drug design, *J. Med. Chem.*, 51,3250-3260.

- Bates L.C. and Olesik J.W., (1990). Effect of sample aerosol transport rate on inductively coupled plasma atomic emission and fluorescence. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 5(3), 239.
- Beary, E.S., Paulsen, P.J., Jassie, L.B. and Fassett, J.D. (1997). Determination of environmental lead using continuous-flow microwave digestion isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.*, 69, 758–766.
- Bentley C.R., (2004). Mass balance of the Antarctic Ice Sheet: observational aspects. In: Bamber, J.L. and Payne, A.J. (eds.). *Mass Balance of the Cryosphere*. Cambridge University Press, Cambridge, UK: 459-489.
- Beres S. A., Bruckner P. H., and Denoyer E.R., (1994). Performance evaluation of a cyclonic spray chamber for ICP-MS Atomic Spectroscopy, 96–99.
- Bergamo A., Masi A., Dyson P. J. and Sava G., (2008). Modulation of the metastatic progression of breast cancer with an organometallic ruthenium compound *Int. J. Oncol.*, 33, 1281–1289.
- Bettinelli, M., Spezia, S., Baroni, U. and Bizzarri, G. (1998). Determination of trace elements in power plant emissions by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison with other spectrometric techniques. *Microchem. J.*, 59, 203–218.
- Bian, Q.Z., Koch, J., Lindner, H., Berndt, H., Herggenroder, R. and Niemax, K. (2005). Nonmatrix matched calibration using near-IR femtosecond laser ablation inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 20, 671–676.
- Bianchi, A.; Calabi, L.; Corana, F. Fontana, S.; Losi, P.; Maiocchi, A.; Paleari, L.; Valtancoli, B. (2000). Thermodynamics and structural properties of Gd(III) complexes with polyamino-polycarboxylic ligands: basic compound for the development of MRI contrast agents, *Cood. Chem. Rev.*, 24, 309-393.
- Bjorn, E., Jonsson, T. and Goitom, D. (2002). Noise characteristics and analytical precision of a direct injection high efficiency and micro concentric nebuliser for sample introduction in inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 17, 1257–1263.
- Bongers J., Bell J. U. and Richardson D. E., (1991). Platinum(II)-thiolate cluster formation in heptaplatinum-metallothionein. *Inorg. Chem.*, 30, 515–519.

- Boumans, P.W.J.M. and DeBoer, F.J. (1977). An experimental study of a 1kW, 50 MHz RF inductively coupled plasma with a pneumatic nebulizer, and a discussion of experimental evidence for a nonthermal mechanism. *Spectrochim. Acta*, 32B, 365–395.
- Brenner I.B., Liezers M., Godfrey J., Nelms S., and Cattle J., (1998). Analytical characteristics of a high efficiency ion transmission interface (S mode) inductively coupled plasma mass spectrometer for trace element determinations in geological and environmental materials *Spectrochim. Acta Part 53B* (6–8), 1087 -1107 (21).
- Browner R.A. and Boorn A.W., (1984). Sample introduction: the Achilles' heel of atomic spectroscopy. *Anal. Chem.* 56, 786–798A.
- Cahill T.A. (1995). *Aerosol Collection and Compositional Analysis for Improve, NPS Annual Report.*
- Canepari S., Cardarelli E., Giuliano A., Pietrodangelo A. (2006). Determination of metals, metalloids and non-volatile ions in airborne particulate matter by a new two-step sequential leaching procedure. Part A: Experimental design and optimization, *Talanta* 69, 581-587.
- Casini A., Gabbiani C., Sorrentino F., Rigobello M. P., Bindoli A., Geldbach T. J., Marrone A., Re N., Hartinger C. G., Dyson P. J. and Messori L., (2008). *J. Med. Chem.*, 51, 6773–6781.
- Casini A., Karotki A., Gabbiani C., Rugi F., Vašák M., Messori L. and Dyson P. J. (2009). Reactivity of an antimetastatic organometallic ruthenium compound with metallothionein-2: relevance to the mechanism of action *Metallomics*, 1, 434–441.
- Cheatham, M.M., Sangrey, W.F. and White, W.M., (1993). Sources of error in external calibration ICPMS analysis of geological samples and an improved non-linear drift correction procedure. *Spectrochim. Acta*, 48B: E487-E506.
- Clark, P.U., Piasias, N.G., Stocker, T.F. and Weaver, A.J., (2002). The role of the thermohaline circulation in abrupt climate change. *Nature*, 415: 863-869.
- Clarke M. J., Zhu F. C. and Frasca D. R, *Chem. Rev.*, (1999). Non-Platinum Chemotherapeutic Metallopharmaceuticals 99, 2511–2533.

- Cook J.M., Gardner M. J., Griffiths A. H., Jessep M. A., Ravenscroft J. E., Yates R., (1997). The comparability of sample digestion techniques for the determination of metals in sediments, *Marine Pollution Bulletin*, Vol. 34, No. 8, pp. 637-644.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G. (1988). *Advanced Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, NY.
- Damiani Damiano and Giorgetti Giovanna (2008). Provenance of glacial–marine sediments under the McMurdo/Ross Ice Shelf (Windless Bight, Antarctica): Heavy minerals and geochemical data. *Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology* Volume 260, Issues 1-2, Pages 262-283.
- Date, A.R. and Gray, A.L. (1981). Plasma source mass spectrometry using an inductively coupled plasma and a high resolution quadrupole mass filter. *Analyst*, 106, 1255–1267.
- Date, A.R. and Gray, A.L. (1985). Determination of trace elements in geological samples by inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 40B, 115–122.
- Date, A.R. and Gray, A.L. (1989). *Applications of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Chapman & Hall, London.
- Dyson P. J. and Sava G., (2006). Metal-based antitumour drugs in the post genomic era. *Dalton Trans.*, 1929–1933.
- Doake, C.S.M. and Vaughn, D.G., (1991). Rapid disintegration of the Wordie Ice Shelf in response to atmospheric warming. *Nature*, 421: 245-249.
- Doake, C.S.M., Corr, H.F.J., Rott, H., Skvarca, P. and Young, N.W., (1998). Breakup and conditions for stability of the northern Larsen Ice Shelf, Antarctica. *Nature*, 391: 778-780.
- Doherty, W. and Vander Voet, A. (1985). The application of inductively coupled plasma mass spectrometry to the determination of rare earth elements in geological materials. *Can. J. Spectrosc.*, 30, 135–141.
- Douglas G. B., Gray C. M., Hart B. T. and Beckett R. (1995). A strontium isotopic investigation of the origin of suspended particulate matter (SPM) in the Murray-

- Darling River system, Australia. *Geochimica et Cosmochimica Acta* Volume 59, Issue 18, Pages 3799-3815.
- Douglas D.J. and J.B. French, (1981). Elemental Analysis with a Microwave-Induced Plasma/Quadrupole Mass Spectrometer System. *Anal. Chem.* 53, 37-41.
- Driscoll C.T., (2008). *Ecological Effects of Acidic Deposition*. Elsevier B.V., General Ecology 1012-1019.
- Edwards, H. (1998). *Powdered Detergents*, Showell M. S. (Ed.), Marcel Dekker, New York.
- Eggins S.M., Woodhead J.D., Kinsley L.P.J., Mortimer G.E., Sylvester P., McCulloch M.T., Hergt, J.M. and Handler M.R. (1997). A simple method for the precise determination of ≥ 40 trace elements in geological samples by ICP-MS using enriched isotope internal standardisation. *Chemical Geology*, 134, 311-326.
- Elihu, N.; Anandasbapathy, S.; Frishman, W. H. (1998). Chelation therapy in cardiovascular disease: ethylenediaminetetraacetic acid, deferoxamine, and dexrazoxane. *J. Clin. Pharmacol.*, 38, 101-105.
- Endo T., Yoshikawa M., Ebara M., Kato K., Sunaga M., Fukuda H., Hayasaka A., Kondo F., Sugiura N. and Saisho H., (2004). *J. Gastroenterol.*, 39, 1196–1201.
- EPICA Members (2004). Eight glacial cycles from an Antarctic ice core, *Nature*, 429, 623-628.
- Espinosa, A.J.F., Rodriguez, M.T., Rosa, F.J.B.d.l. and Sanchez, J.C.J. (2002). A chemical speciation of trace metals for fine urban particles. *Atmos. Environ.*, 36, 773–780.
- Esser, R.E., Kyle, P.R. and McIntosh, W.C., (2004). $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ dating of the eruptive history of Mount Erebus, Antarctica: volcano evolution. *Bulletin of Volcanology*, 66: 671-686.
- Failli P., D.Bani, A. Bencini, M. Cantore, L. Di Cesare Mannelli, C. Ghelardini, C. Giorgi, M. Innocenti, F. Rugi, A. Spepi, R. Udisti, and B. Valtancoli (2009). A Novel Manganese Complex Effective as Superoxide Anion Scavenger and Therapeutic Agent against Cell and Tissue Oxidative Injury *Journal of medicinal chemistry* 52(22):7273-83.

- Falkner, K.K., Klinkhammer, G.P., Ungerer, C.A. and Christie, D.M., (1995). Inductively coupled plasma mass spectrometry in geochemistry. *Ann. Rev. Earth Planet. Sci.*, 23, 409–449.
- Farmer G. Lang, Licht Kathy, Swope R. Jeffrey and Andrews John, (2006). Isotopic constraints on the provenance of fine-grained sediment in LGM tills from the Ross Embayment. *Antarctica Earth and Planetary Science Letters Volume 249*, Issues 1-2, Pages 90-107.
- Fassel, V.A. and Bear, B.R. (1986). Ultrasonic nebulization of liquid samples for analytical inductively coupled plasma atomic spectroscopy – an update. *Spectrochim. Acta B*, 41, 1089–1113.
- Fey, F.H.A.G., Benoy, D.A., van Dongen, M.E.H. and van der Mullen, J.A.M. (1995). A model for the behaviour of analyte in the inner channel of an inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta*, 50B, 51–62.
- Finkel, T. (2005). Radical medicine: treating ageing to cure disease. *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.*, 6, 971-976.
- Fricker, S.P. (2004). Metal ions and their complexes in medication. In: Sigel, A.; Sigel, H. (Eds.) *Metal ions in biological systems*. Vol. 41, Marcel Dekker, NY, pp. 421-480.
- Fridovich, (1989). I. Superoxide dismutases. An adaptation to a paramagnetic gas. *J. Biol. Chem.*, 264, 7761-7764.
- Fuertes M. A., Alonso C. and Perez J. M., (2003). Biochemical modulation of Cisplatin mechanisms of action: enhancement of antitumor activity and circumvention of drug resistance. *Chem. Rev.*, 103, 645–662.
- Gabrielli P., Barbante C., Turetta C., Marteel A., Boutron C., Cozzi G., Warre C., Ferrari C., Cesconi P. (2006). Direct Determination of Rare Earth Elements at the Subpicogram per Gram Level in Antarctic Ice by ICP-SFMS Using a Desolvation System *Anal. Chem.*, 78:1883-1889.
- de Galan, L. (1984). Some considerations on the excitation mechanism in the inductively coupled argon plasma. *Spectrochim. Acta*, 39B, 537–550.

- Gill, R. (Ed.) (1997). *Modern Analytical Geochemistry. An Introduction to Quantitative Chemical Analysis Techniques for Earth, Environmental and Materials Scientists*, Addison Wesley Longman, Harlow, pp. xii + 329.
- Goldwasser, A. and Mermet, J.M. (1986). Contribution of the charge-transfer process to the excitation mechanisms in inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, 41B, 725–739.
- Gonzalez, J., Liu, C., Yoo, J., Mao, X. and Russo, R.E. (2005). Double-pulse laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 60B, 27–31.
- Gray, A.L. and Date, A.R. (1983). Inductively coupled plasma source mass spectrometry using continuum flow ion extraction. *Analyst*, 108, 1033–1050.
- Gray, A.L. (1985). Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110, 551–556.
- Greenfield S., Jones I.L., and Berry C.T., (1964) High pressure plasmas as spectroscopic emission sources *Analyst* 89, 713–720.
- Griffin, I.J. (2002). Using stable isotopes and isotope ratio mass spectrometry to study mineral metabolism in humans. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 17, 1186–1193.
- Hall, G.E.M. (1992). Inductively coupled plasma mass spectrometry in geoanalysis *Geoanalysis. J. Geochem. Explor.*, 44, 1–349.
- Hall, G.E.M. (1992). Inductively coupled plasma mass spectrometry in geoanalysis. *J. Geochem. Explor.*, 44, 201–249.
- Halmos, P., Borszeki, J., Szabo, S. and Halmos, E. (2005). Direct analysis of fly ash materials by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using slurry nebulization. *Microchem. J.*, 79, 25–28.
- Hart, L.P., Smith, B.W. and Omenetto, N. (1986). Evaluation of argon metastable number densities in the inductively coupled plasma by continuum source absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta*, 41B, 1367–1380.

- Harwood, D., R. Levy, J. Cowie, F. Florindo, T. Naish, R. Powell, and A. Pyne (2006). Deep drilling with the ANDRILL program in Antarctica, *Sci. Drill.*, 3, 43-45.
- Hasegawa T. and Haraguchi H., (1992). ICPs in Analytical Atomic Spectrometry, A. Montaser and D.W. Golightly, Eds., 2d ed.(VCH, New York).
- Helling Donata, Kuhn Gerhard, von Eynatten Hilmar, Talarico Franco M. Provenance Analysis of Ross Embayment Basin Deposits as Evidence for Antarctic Ice Sheets Growth. In prep.
- Hétmond C., Devey C.W. and Chauvel, C., (1994). Source compositions and melting processes in the Society and Austral plumes (South Pacific Ocean): Element and isotope (Sr, Nd, Pb, Th) geochemistry. *Chem. Geol.*, 115: 7-45.
- Hill S. Inductively Coupled Plasma Spectrometry and Its Applications 2nd ed. (Blackwell, 2007).
- Hollocher K. and Ruiz J. (1995). Major and trace element determinations on NIST glass standard reference materials 611, 612, 614 and 1834 by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Geostandards Newsletter*, 19, 27-34.
- Horgan, H., Bannister, S., Naish, T., Wilson, G., Pyne, A., Clifford, A. and Finnemore, M., (2003). ANDRILL Site Investigations/Seismic Surveys, McMurdo and Southern McMurdo Ice Shelf, McMurdo Sound, Antarctica. Institute of Geological and Nuclear Sciences, Science Report, 2003/05: 47 pp.
- Horgan, H., Naish, T., Bannister, S., Balfour, N. and Wilson, G., (2005). Seismic stratigraphy of the Ross Island flexural moat under the McMurdo-Ross Ice Shelf, Antarctica, and a prognosis for stratigraphic drilling, *Global Planetary Change*, 45: 83-97.
- Houghton J. and others, (2001). *Climate Change 2001: The Scientific Basis* (Third Assessment report from IPCC Working group 1). Cambridge University Press, Cambridge, UK: 94 pp.
- Houk R.S., Fassel V.A., and Svec H.J., (1981). Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry: Sample Introduction, Ionization, Ion Extraction, and Analytical Results" in *Dynamic Mass Spectrometry* D. Price and J. F. J. Todd, Eds.; Heyden: London; Vol. 6, Chapter 19, pp. 234-251.

- Houk R.S., (1986). Mass spectrometry of inductively coupled plasmas. *Anal. Chem.* 56, 97A.
- Hu Z., Gao S., (2008). Upper crustal abundances of trace elements: A revision and update, *Chemical Geology*, Volume 253, Issues 3-4, Pages 205-221.
- Huybrechts, P., (2004). Antarctica: modelling. In Bamber, J.L. and Payne, A.J. (eds), 2004. *Mass Balance of the Cryosphere*. Cambridge University Press, Cambridge, UK: 491-523.
- Jakubowski, N., Feldmann, I. and Stuewer, D. (1992). Analytical improvement of pneumatic nebulization in Icp-MS by desolvation. *Spectrochim. Acta B*, 47, 107–118.
- Jakupec M. A., Galanski M., Arion V. B., Hartinger C. G. And Keppler B. K., (2008). *Dalton Trans.*, 183–194.
- Jarvis, K.E., Gray, A.L. and Houk, R.S. (1992). *Handbook of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Chapman & Hall, London.
- Jarvis, I. and Jarvis, K.E. (1992). Plasma spectrometry in the earth sciences: techniques, applications and future trends. *Chem. Geol.*, 95, 1–33.
- Jarvis, I. and Jarvis, K.E. (1992). Inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry in exploration geochemistry. *J. Geochem. Explor.*, 44, 139–200.
- Jenner, G.A., Longerich, H.P., Fryer, B.J. and Jackson, S.E., (1990). Inductively coupled plasma-mass spectrometric analysis of geological samples: a critical evaluation based on case studies. *Chem. Geol.*, 83: 105-118.
- Johnson, F.; Giulivi, (2005). C. Superoxide dismutases and their impact upon human health. *Mol. Aspects Med.* 26, 340-352.
- Kamber B. S., Greig A., Schoenberg R., and Collerson K. D. (2003). A refined solution to Earth's hidden niobium: Implications for evolution of continental crust and depth of core formation. *J. Precamb. Res.* 126, 289–308.
- Kanitsar, K., Koellensperger, G., Hann, S., Limbeck, A., Puxbaum, H. and Stingeder, G. (2003). Determination of Pt, Pd and Rh by inductively coupled plasma sector

- field mass spectrometry (ICP-SFMS) in size-classified urban aerosol samples. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 18, 239–246.
- Kelland L., (2007). The Resurgence of Platinum-based Cancer Chemotherapy. *Nat. Rev. Cancer*, 7, 573–584.
- Kelley S. L., Basu A., Teicher B. A., Hacker M. P., Hamer D. H. and Lazo J. S., (1988). *Science*, 241, 1813–1815.
- Kishi Y., *Agilent Technologies Application Journal*, August (1997).
- Klunder, G.L., Grant, P.M., Andresen, B.D. and Russo, R.E. (2004). Direct chemical analysis of solids by laser ablation in an ion storage time-of-flight mass spectrometer. *Anal. Chem.*, 76, 1249–1256.
- Knipp M., Karotki A. V., Chesnov S., Natile G., Sadler P. J., Brabec V. and Vasak M., (2007). *J. Med. Chem.*, 50, 4075–4086.
- Kondo Y., Rusnak J. M., Hoyt D. G., Settineri C. E., Pitt B. R. and Lazo J. S., (1997). *Mol. Pharmacol.*, 52, 195–201.
- Kostova I., (2006). Ruthenium complexes as anticancer agents. *Curr. Med. Chem.*, 13, 1085–1107.
- Kuhn, H.-R. and Guenther, D. (2004). Laser ablation-ICP-MS: particle size dependent elemental composition studies on filter-collected and online measured aerosols from glass. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 19, 1158–1164.
- Kyle, P.R., (1990). A. 18 Hut Point Peninsula. In: LeMasurier, W.E. and Thomson, J.W., (eds.), *Volcanoes of the Antarctica Plate and Southern Oceans*, Antarctic Research Series, Washington, D.C.: 48: 109-112.
- Kyotani, T. and Iwatsuki, M. (2002). Characterization of soluble and insoluble components in PM_{2.5} and PM₁₀ fractions of airborne particulate matter in Kofu city, Japan. *Atmos. Environ.*, 36, 639–649.
- Lemkuil D. C., Nettekheim D., Shaw C. F. and Petering D. H., (1994). *J. Biol. Chem.*, 269, 24792–24797.

- Liang Q., Jing H., Gregoire D.C., (1999). Determination of trace elements in granites by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Talanta* 51, 507-513.
- Liang Q., Gregoire D.C., (2000). Determination of trace elements in twenty six Chinese geochemistry reference materials by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Geostand. Newsl. J. Geostandards Geoanal.* 24, 51-63.
- Lichte, F.E., Meier, A.L. and Crock, J.G. (1982). Determination of rare earth elements in geological materials by inductively coupled argon plasma/atomic emission spectrometry. *Anal. Chem.*, 59, 1150–1157.
- Linge, K.L. (2005). Recent developments in trace element analysis by ICP-AES and ICP-MS with particular reference to geological and environmental samples. In Hergt et al., *Geostand. Geoanal. Res.*, 29, 5–52.
- Linge K. L., (2006). Trace Element Determination by ICP-AES and ICP-MS: Developments and Applications Reported During 2004 and 2005 *Geostandards and Geoanalytical Research* Volume 30, Issue 3, Pages: 157-174.
- Ludke, C., Hoffmann, E., Skole, J. and Kriews, M. (1999). Determination of trace metals in size fractionated particles from arctic air by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 14, 1685–1690.
- Masini, E.; Cuzzocrea, S.; Mazzon, E.; Marzocca, C.; Mannaioni, P.F.; Salvemini, D. (2002). Protective effects of M40403, a selective superoxide dismutase mimetic, in myocardial ischaemia and reperfusion injury in vivo. *Br. J. Pharmacol.*, 136, 905-917.
- Masini, E.; Bani, D.; Vannacci, A.; Pierpaoli, S.; Mannaioni, P.F.; Comhair, S.A.; Xu, W.; Muscoli, C.; Erzurum, S.C.; Salvemini, D. (2005). Reduction of antigen-induced respiratory abnormalities and airway inflammation in sensitized guinea pigs by a superoxide dismutase mimetic. *Free Radic. Biol. Med.*, 39, 520-531.
- McCleverty, J. A., (2004). Chemistry of nitric oxide relevant to biology. *Chem Rev.*, 104, 403-418.
- McCord, J.M.; (2005). Edeas, M.A. SOD, oxidative stress and human pathologies: a brief history and a future vision. *Biomed. Pharmacother.*, 59, 139-142.

- McGinnis Cathleen E., Jain Jinesh C. and Neal Clive R. (1997). Characterisation of Memory effects and Development of an Effective Wash Protocol for the Measurement of Petrogenetically Critical Trace Elements in geological Samples by ICP-MS Geostandards Newsletter vol.21 289-305.
- Merbach, A.E.; Tóth, E. (2001). The chemistry of contrast agents in medical magnetic resonance imaging John Wiley & Sons, NY.
- Mermet, J.M. (1975). Sur les mécanismes d'excitation des éléments introduits dans un plasma HF d'argon. C.R. Acad. Sci. Paris, Série B, 281, 273–275.
- Mermet, J.M. and Trassy, C. (1977). Etude de transferts d'excitation dans un plasma induit par haute fréquence entre gaz plasmagène et éléments introduits. Rev. Phys. Appl., 12, 1219–1222.
- Miles A. T., Hawksworth G. M., Beattie J. H. and Rodilla V., (2000). Crit. Rev. Biochem. Mol. Biol., 35, 35–70.
- Minnich, M.G. and Montaser, A. (2000). Direct injection high efficiency nebulization in inductively coupled plasma mass spectrometry under cool and normal plasma conditions. Appl. Spectrosc., 54, 1261–1269.
- Montaser, A. (Ed.) (1998). Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Wiley-VCH, New York.
- Muscoli, C.; Cuzzocrea, S.; Riley, D.P.; Zweier, J. L.; Thiernemann, C.; Wang Z.-Q., Salvemini, D. (2003). On the selectivity of a superoxide dismutase mimetics and its importance in pharmacological studies. Br .J. Pharmacol., 140, 445-460.
- Naish T., Powell R., Levy R., Wilson G., Scherer R., Talarico F., Krissek L., Niessen F., Pompilio M., Wilson T., Carter L., DeConto R., Huybers P., McKay R., Pollard D., Ross J., Winter D., Barrett P., Browne G., Cody R., Cowan E., Crampton J., Dunbar G., Dunbar N., Florindo F., Gebhardt C., Graham I., Hannah M., Hansaraj D., Harwood D., Helling D., Henrys S., Hinnov L., Kuhn G., Kyle P., Läufer A., Maffioli P., Magens D., Mandernack K., McIntosh W., Millan C., Morin R., Ohneiser C., Paulsen T., Persico D., Raine I., Reed J., Riesselman C., Sagnotti L., Schmitt D., Sjunneskog C., Strong P., Taviani M., Vogel S., Wilch T. & Williams T. (2009). Obliquity-paced Pliocene West Antarctic ice sheet oscillations Nature 458, 322-328 .

- Nelms, S.M. (Ed.) (2005). ICP Mass Spectrometry Handbook, Blackwell Publishing, Oxford.
- Neumann, A.C. and Hearty, P.J., (1996). Rapid sea-level changes at the close of the last interglacial (Substage 5e) recorded in Bahamian island geology. *Geology*, 24: 775-778.
- Nriagu J.O., (1989). A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals *Nature* 338, 47-49.
- Ogilvie, C.M. and Farnsworth, P.B. (1992). Correlation spectroscopy as a probe of excitation and ionization mechanisms in the inductively coupled plasma. *Spectrochim. Acta*, 47B, 1389–1401.
- Olivares J. A. and Houk R. S., (1986). "Suppression of Analyte Signal by Various Concomitant Salts in Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry", *Anal. Chem.*, 58, 20-25.
- Palmiter R. D., (1998). The elusive function of metallothioneins. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 95, 8428–8430.
- Pattanaik A., Bachowski G., Laib J., Lemkuil D., Shaw C. F., Petering D. H., Hitchcock A. and Saryan L., (1992), *J. Biol. Chem.*, 267, 16121–16128.
- Pearce N.J.G., Westgate J.A., Perkins W. T. and Preece S. J. (2004). The application of ICP-MS methods to tephrochronological problems. *Applied Geochemistry*, 19: 289-322.
- Pedersen, E.K., Bjørseth, O., Syversen, T. and Mathiesen, M. (2003). A screening assessment of emissions of volatile organic compounds and particles from heated indoor dust samples. *Indoor Air*, 13, 106–117.
- Petkau, A. (1986). Scientific basis for the clinical use of superoxide dismutase. *Cancer Treat. Rev.* 13, 17-44.
- Poitrasson F., Pin C., Telouk P. and Imbert J.L., (1993). Assessment of a simple method for the determination of Nb and Ta at the sub Ixg/g level in silicate rocks by ICPMS. *Geostand. Newslett.*, 17: 209-215.

- Polesello S., Laboratorio 2000, Gennaio-Febbraio (2002).
- Potts, P.J. (1987). *A Handbook of Silicate Rock Analysis*, Chapman & Hall, London.
- Rademaker-Lakhai J. M., van den Bongard D., Pluim D., Beijnen J. H. and Schellens J. H. M., *Clin. Cancer Res.*, (2004), 10, 3717–3727.
- Rayson, G.D. and Hieftje, G.M. (1986). A steady-state approach to evaluation of proposed excitation mechanisms in the analytical ICP. *Spectrochim. Acta*, 41B, 683–697.
- Reitz A. ; Pfeifer K., de Lange G.J. , Klump J. (2004). Biogenic barium and the detrital Ba/Al ratio: a comparison of their direct and indirect determination. *Marine Geology* 204, 289-300.
- Riley, D.P.; Weiss, R.H. (1994). Manganese macrocyclic ligand complexes as mimics of superoxide dismutase. *J. Am. Chem. Soc.*, 116, 387–388.
- Robinson P., Townsend A. T., Yu Z., Münker C., (1998). Determination of Scandium, Yttrium and rare earth elements in rocks by high resolution inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Geostand. Newsl. J. Geostandards Geoanal.* 23, 31-46.
- Rosenberg B., Vancamp L. and Krigas T., *Nature*, (1965). Inhibition of Cell Division in *Escherichia coli* by Electrolysis Products from a Platinum Electrode 205, 698.
- Rott, H., Skvarca, P. and Nagler, T., (1996). Rapid collapse of the northern Larsen Ice Shelf, Antarctica. *Science*, 271: 788-792.
- Rott, H., Rack, W., Nagler, T. and Skvarca, P. (1998). Climatically induced retreat and collapse of northern Larsen Ice Shelf, Antarctic Peninsula. *Annals of Glaciology*, 27: 86-92.
- Rott, H., Rack, W., Skvarca, P. and de Angelis, H., (2002). Northern Larsen Ice Shelf – further retreat after the collapse. *Annals of Glaciology*, 34: 277-282.
- Rugi F., Becagli S., Castellano E., Ghedini C., Marino F., Severi M., Traversi R., Udisti R., Helling D., Kuhn G., Giorgetti G., Talarico F. Set up of an integrated

ICP-SFMS / ICP-AES system for the determination of major elements, trace elements and REE in soils and oceanic sediments samples. In prep.

Saga Y., Hashimoto H., Yachiku S., Iwata T. and Tokumitsu M., (2004). *Int. J. Urol.*, 11, 407–415.

Sakata, K. and Kawabata, K. (1994). Reduction of fundamental polyatomic ions in inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 49, 1027.

Salvemini, D.; Riley, D.P.; Cuzzocrea, S. (2002). Sod mimetics are coming of age, *Nature Rev.*, , 367-374.

Salvemini, D.; Wang, Z. Q.; Zweier, J. L.; Samouilov, A.; Macarthur, H.; Misko, T. P.; Currie, M. G.; Cuzzocrea, S.; Sikorski, J. A.; Riley, D. P. (1999). A non-peptidyl mimic of superoxide dismutase with therapeutic activity in rats. *Science*, 286,304-306.

Schmidt C. K; Brauch H.-J., (2004). Impact of aminopolycarboxylates on aquatic organisms and eutrophication: overview of available data, *Environ. Toxicol.*, 19, 620-37.

Scherer, R.P., Aldahan, A., Tulaczyk, S., Kamb., B., Engelhardt, H. and Possnert, G. (1998). Pleistocene collapse of the West Antarctic Ice Sheet. *Science*, 281: 82-85.

Schönberg G. (1993). Simultaneous determination of thirty-seven trace elements in twenty-eight international rock standards by ICP-MS. *Geostandards Newsletter*, 17, 81-97.

Schram,D.C., Raaijmakers, I.J.M.M., van der Sijde, B., Schenkelaars, H.J.W. and Boumans, P.W.J.M. (1983). Approaches for clarifying excitation mechanisms in spectrochemical excitation sources. *Spectrochim. Acta*, 38B, 1545–1557.

Schram, D.C., van der Mullen, J.A.M., de Regt, J.M., Benoy, D.A., Fey, F.H.A.G., de Grootte, F. and Jonkers, J. (1996). Fundamental description of spectrochemical inductively coupled plasma. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 11, 623–632.

Scolaro C., Bergamo A., Brescacin L., Delfino R., Cocchietto M., Laurency G., Geldbach T. J., Sava G. and Dyson P. J., J. (2005). *Med. Chem.*, 48, 4161–4171.

- Senaratne, I. and Shooter, D. (2004). Elemental composition in source identification of brown haze in Auckland, New Zealand. *Atmos. Environ.*, 38, 3049–3059.
- Sharma, A. L., O. Alard, S. Elhlou, and N.J.Pearson, (2000). Evaluation of perchloric versus nitric acid digestion for precise determination of trace and ultra trace elements by ICP-MS, *J. Conference Abst., Goldschmidt 2000*, 5, 2, 914.
- Sharp B.L., (1980). Pneumatic nebulisers and spray chambers for inductively coupled plasma spectrometry. A review. Part 1. Nebulisers *Analytical Atomic Spectrometry* 3, 613-652.
- Sheng, H.; Enghild, J.J.; Bowler,R.; Pate, M.; Batinic-Habererle, I.; Calvi, C.L.; Day, B.J.; Pearlstein, R. D.; Crapo, J.D.; Warner, D. S. (2002). Effect of metalloporphyrin catalytic antioxidants in experimental brain ischemia *Free Radic. Biol. Med.* 33(7), 947-961.
- Slemmer, J.E.; Shacka, J.J.; Sweeney, M.I.; Weber, J.T. (2008). Antioxidants and free radical scavengers for the treatment of stroke, traumatic brain injury and aging. *Curr. Med. Chem.* 15, 404-414.
- Skoog. D.A., Leary J.J., (2000). “Chimica analitica strumentale”, editor. EdiSES.
- Skvarca, P., (1993). Fast recession of the northern Larsen Ice Shelf, monitored by space images. *Annals of Glaciology*, 17: 317- 321.
- Skvarca, P., Rack, W., Rott, H. and Ibarzábal-Donángelo, T., (1999). Climatic trend and the retreat and disintegration of ice shelves on the Antarctic Peninsula: an overview. *Polar Research*, 18: 151-157.
- Stern, T.A., Davey, F.J. and Delisle, G., (1991). Lithospheric flexure induced by the load of the Ross Archipelago, southern Victoria land, Antarctica. In Thomson, M.R.A., Crame, A., and Thomson, J.W. (eds.), *Geological Evolution of Antarctica*, Cambridge University Press, Cambridge, UK: 323-328.
- Sturup, S. (2004). The use of ICPMS for stable isotope tracer studies in humans: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, 378, 273–282.
- Talbot R.W., Andreae M.O., Andreae T.W. and Harriss R.C., (1988). Regional aerosol chemistry of the Amazon basin, *J. Geophys. Res.* 93, 1499-1508.

- Tanner S.D., (1995). Characterization of ionization and matrix suppression in inductively coupled 'cold' plasma mass spectrometry J. Anal. At. Spectrom. 10, 905.
- Tanner S.D., L.M. Cousins, and D.J. Douglas, (1994). Reduction of Space Charge Effects Using a Three-Aperture Gas Dynamic Vacuum Interface for Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry Appl. Spectrosc. 48, 1367-1372(6).
- Tanner, S.D. and Baranov, V.I. (1999). Theory, design, and operation of a dynamic reaction cell for ICP-MS. At. Spectrosc., 20, 45.
- Tauxe, L., Gans. P. and Mankinen, E.A., (2004). Paleomagnetism and $^{40}\text{Ar}/^{39}\text{Ar}$ ages from volcanics extruded during the Matuyama and Brunhes Chrons near McMurdo Sound, Antarctica. Geochemistry, Geophysics, Geosystems, 5 Q06H12, doi:10.1029/2003GC000656.
- Taylor S. R. and McClelland S. M. (1985). The Continental Crust: Its Composition and Evolution. Blackwell, Oxford. 312 pp.
- Taylor, A., Branch, S., Halls, D.J., Owen, L.M.W. and White, M. (1999). Clinical and biological materials, foods and beverages. J. Anal. Atom. Spectrom., 14, 717–781.
- Taylor, A., Branch, S., Halls, D.J., Owen, L.M.W. and White, M. (2000). Clinical and biological materials, foods and beverages. J. Anal. Atom. Spectrom., 15, 451–487.
- Taylor, A., Branch, S., Fisher, A., Halls, D. and White, M. (2001). Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages. J. Anal. Atom. Spectrom., 16, 421–446.
- Taylor, A., Branch, S., Halls, D., Patriarca, M. and White, M. (2002). Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages. J. Anal. Atom. Spectrom., 17, 414–455.
- Taylor, A., Branch, S., Halls, D., Patriarca, M. and White, M. (2004). Atomic spectrometry update. Clinical and biological materials, foods and beverages. J. Anal. Atom. Spectrom., 19, 505–556.

- Theocharis S. E., Margeli A. P., Klijanienko J. T. and Kouraklis G. P., (2004). *Histopathology*, 45, 103–118.
- Thompson, M. and Walsh, J.N. (1989). *Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry*, Chapman & Hall, London.
- Thomas Robert, (2002). A Beginner's Guide to ICP-MS Part XII – A review of interferences October 2002 17(10) *Spectroscopy* 31.
- Todoli, J.L. and Mermet, J.M. (2001). Evaluation of a direct injection high-efficiency nebulizer (DIHEN) by comparison with a high-efficiency nebulizer (HEN) coupled to a cyclonic spray chamber as a liquid sample introduction system for ICP-AES. *J. Anal. Atom. Spectrom.*, 16, 514–520.
- Tyler G. (1994). ICP-MS, or ICP-OES and AAS? A comparison. ICP-MS Instruments at work. Varian, Australia.
- Uchida, H., Tanabe, K., Nojiri, Y., Haraguchi, H. and Fuwa, K. (1980). Measurement of metastable argon in an inductively coupled plasma by atomic absorption spectroscopy. *Spectrochim. Acta*, 35B, 881–883.
- Vaughn, D.G. and Doake, C.S.M., (1996). Recent atmospheric warming and retreat of ice shelves on the Antarctic Peninsula. *Nature*, 379: 328-331.
- Wang, Z.Q.; Porreca, F.; Cuzzocrea, S.; Galen, K.; Lightfoot, R.; Masini, E.; Muscoli, C.; Mollace, V.; Ndengele, M.; Ischiropoulos, H.; Salvemini, D. (2004). A newly identified role for superoxide in inflammatory pain. *J. Pharmacol. Exp. Ther.* 309, 869–878.
- Weaver, A.J., Saenko, O.A., Clark, P.U. and Mitrovica, J.X., (2003). Meltwater pulse 1A from Antarctica as a trigger of the Bolling-Allerod warm interval. *Science*, 299: 1709-1713.
- Westphal, C.S., Kahen, K., Rutkowski, W.E., Acon, B.W. and Montaser A. (2004). Demountable direct injection high efficiency nebulizer for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Spectrochim. Acta B*, 59, 353–368.
- White W.M. (2001). *Geochemistry, Chapter 7: Trace Elements in Igneous Processes*

- Wilson, G., Naish, T., Jordon, T., Damaske, D., Ali, M., Horgan, H., Balfour, N., Watts, A., Bannister, S. and the ANDRILL site survey team, (2003). Using flexural modeling and geophysical data to define Neogene stratigraphic drilling targets in moat basins beneath the McMurdo Ice Shelf. European Geophysical Society, Geophysical Research Abstracts, 5,: art. no. 05682.
- Wright, A.C. and Kyle, P.R., (1990)a. A.15 Mount Bird, in Le Masurier, W.E., and Thomson, J.W., (eds.), *Volcanoes of the Antarctica Plate and Southern Oceans*, Antarctic Research Series, Washington, D.C. 48: 97-98.
- Wright, A.C. and Kyle, P.R., (1990)b. A.16 Mount Terror, in Le Masurier, W.E., and Thomson, J.W., (eds.), *Volcanoes of the Antarctica Plate and Southern Oceans*, Antarctic Research Series, Washington, D.C. 48: 99-102.
- Xie, Q., Jain, J., Sun, M., Kerrich, R. and Fan, J., (1994). ICPMS analysis of basalt BIR-1 for trace elements. *Geostand. Newslett.*, 18: 53-63.
- Yokoyama, T. A. Makishima, and E. Nakamura, (1999). Evaluation of the coprecipitation of incompatible trace elements with fluoride during silicate rock dissolution by acid digestion, *Chem. Geol.* 157, 175-187.
- Yu Z., Robinson P., Townsend A.T., Münker C., Crawford A.J., (2000). Determination of high field strength elements, Rb, Sr, Mo, Sb, Cs, Tl, and Bi at ng g⁻¹ levels in Geological Reference Materials by magnetic sector ICP-MS after HF/HClO₄ high pressure digestion, *Geostandards Geoanal.* 24 (1) 39-50.