

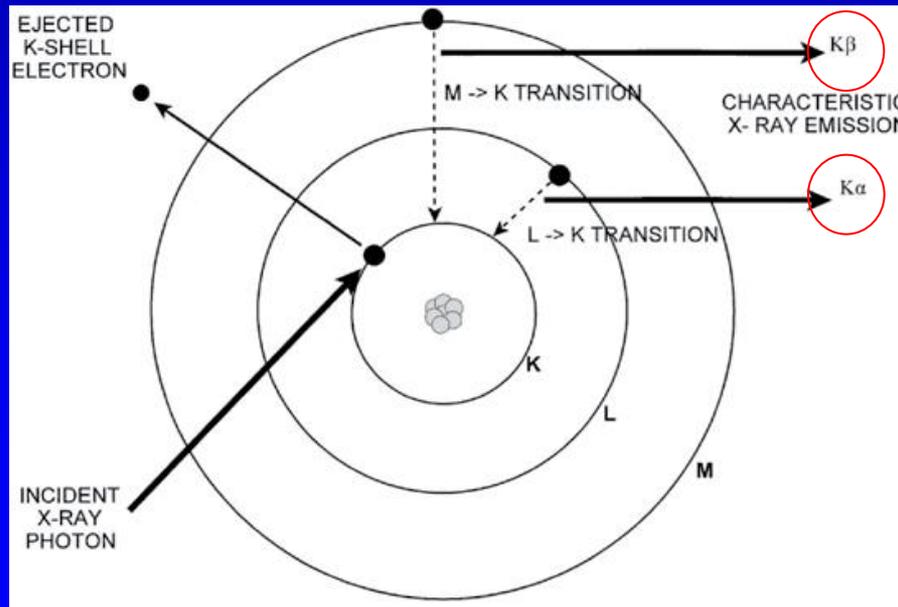
La Fluorescenza a Raggi X (XRF, X-ray fluorescence spectroscopy)

E' una tecnica analitica, veloce ed affidabile, in grado di determinare la **concentrazione totale** di vari elementi in diverse matrici sia solide che liquide (es. suoli, scorie, prodotti da costruzione).

Per concentrazione totale s'intende l'effettiva abbondanza dell'elemento, **indipendentemente dalla forma chimica e dallo stato di ossidazione** in cui l'elemento stesso si trova all'interno della matrice.

Fluorescenza a raggi X (XRF)

Principio chimico-fisico: irradiazione (raggi X) → stato di eccitazione → perdita dell'elettrone più vicino al nucleo (stato instabile) → spostamento di elettroni esterni ed **emissione di raggi X secondari** la cui energia è caratteristica degli elementi presenti nel campione



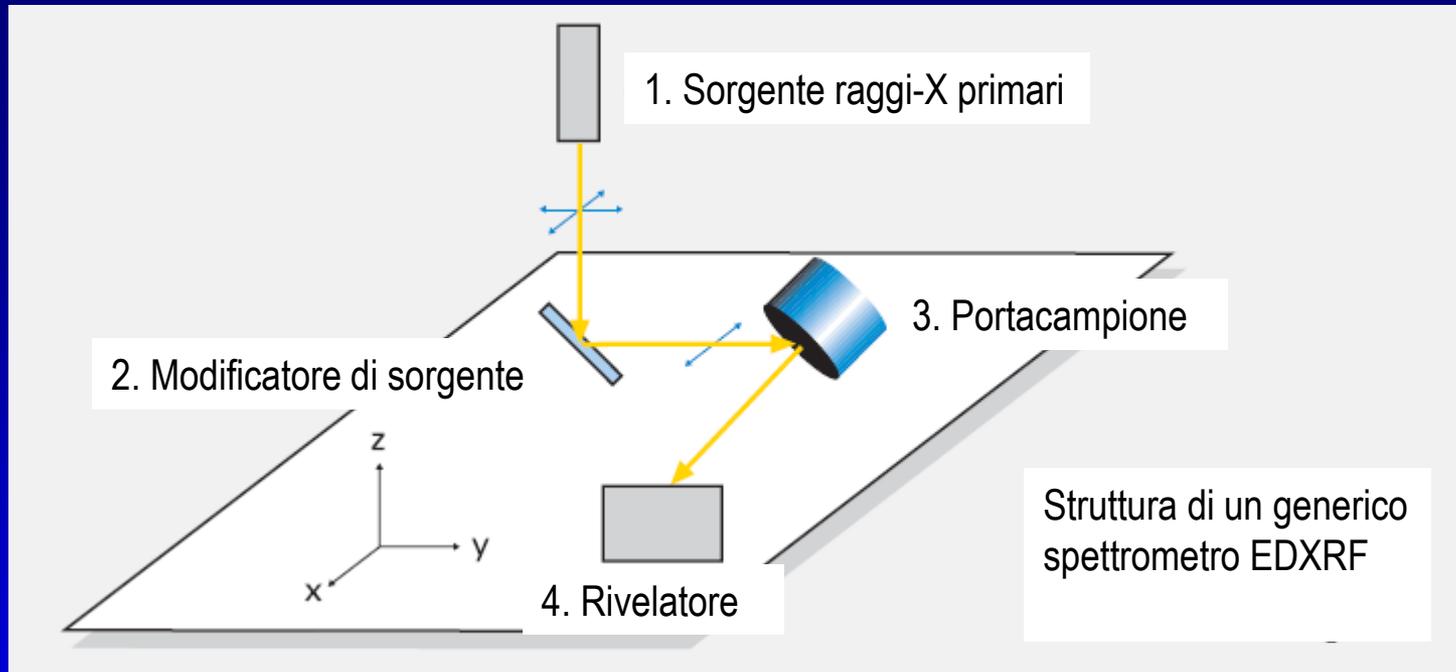
Ba>U



Na>Mo

Sono usate le linee spettrali più sensibili K α e K β

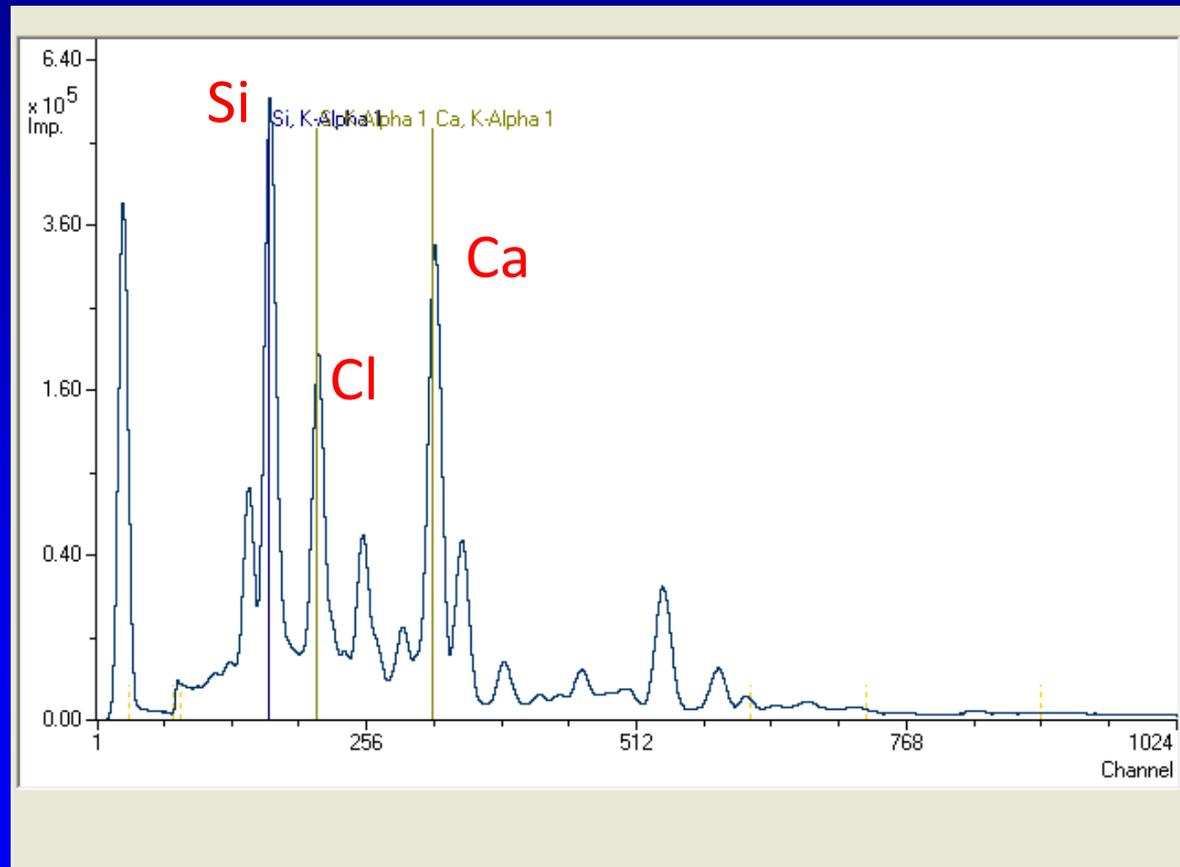
Principali componenti di un XRF



- 1) Sorgente di energizzazione (^{55}Fe , ^{57}Co , ^{109}Cd e ^{241}Am)
- 2) Modificatori di sorgente per cambiare forma ed intensità dello spettro o del raggio
- 3) Vano portacampione
- 4) Rivelatore di raggi X: converte la radiazione di fluorescenza, emessa dagli atomi, in impulsi elettrici che risultano direttamente proporzionali all'energia della radiazione rilevata, un software per l'elaborazione del segnale

Il risultato: gli spettri strumentali

Ogni elemento può avere diverse emissioni, con energia che dipende dalla transizione atomica dalla quale è stata generata e con numero di conteggi proporzionale alla concentrazione dell'elemento.



L'elaborazione avviene grazie ad algoritmi di calcolo strumentali in funzione della retta di calibrazione utilizzata.

Qualità del dato

Le rette di calibrazione per gli strumenti in fluorescenza a raggi X sono acquistate e certificate dalla casa costruttrice; tali rette rimangono valide per anni grazie all'estrema stabilità strumentale.

La **precisione** e l'**accuratezza** dei dati ottenuti da ciascuna delle rette di calibrazione sono verificate annualmente da un tecnico della «casa madre», il quale rilascia un certificato di controllo strumentale ed un certificato di controllo della qualità delle calibrazioni.

M_12_MgO	magnesio ossido	M_Geo-SY-3	sienite
M_14_SQ1	vetro	M_Geo-TB	argilla scistosa
M_15_(NH4)2HPO4	fosfato d'ammonio	M_GSD-12	sedimento fluviale
M_16_Na2SO4	solfo di sodio	M_GSR-01	granito
M_19_NaCl	cloruro di sodio	M_GSR-02	andesite
M_22_TiO2	ossido di titanio	M_GSR-03	basalto
M_23_V2O5	ossido di vanadio	M_GSR-04	arenaria
M_25_MnO	ossido di manganese	M_GSR-05	scisto
M_25_MnO2	ossido di manganese	M_GSR-06	roccia
M_26_Fe2O3	ossido di ferro	M_GSR-07	roccia
M_27_Co3O4	ossido di cobalto	M_GSR-08	roccia
M_28_NiO	ossido di nichel	M_GSR-10	roccia
M_29_CuO	ossido di rame	M_GSS-5	suolo
M_30_ZnO	ossido di zinco	M_GSS-6	suolo
M_33_As2O3	ossido di arsenico	M_HWC	cera
M_42_MoO3	ossido di molibdeno	M_msk-Avicel	cellulosa microcristallina
M_74_WO3	ossido di tungsteno	M_msk-Borat	tetraborato di litio
M_BCR-10	minerale di stagno	M_msk-HWC	cera
M_BCR-100	organico	M_msk-PC-2	policarbonato
M_BCR-101	organico	M_msk-PE_klar	polietilene
M_BCR-142R	terreno sabbioso	M_msk-PE_weiss	polietilene
M_BCR-143R	fango da liquami	M_msk-PTFE	teflon
M_BCR-144R	liquami di origine domestica	M_msk-SQ1	quarzo
M_BCR-145R	liquami di origine mista	M_NIST-120c	roccia fosfatica
M_BCR-146R	liquami di origine industriale	M_NIST-1515	foglie di mela
M_BCR-348	alluminosilicati	M_NIST-1547	foglie di pesco
M_BCR-353	calcio silicati	M_NIST-1570a	foglie di spinacio
M_BCR-372_1	cemento portland	M_NIST-1573a	foglie di pomodoro
M_BCR-382_1	scoria basica	M_NIST-1632b	carbone
M_BCR-402	trifoglio	M_NIST-2556	terreno
M_BCR-60	organico	M_NIST-2557	terreno
M_BCR-62	foglie di olivo	M_NIST-2709	terreno
M_BCR-679	cavolo bianco	M_NIST-2710	terreno con elevate
M_BCR-877-1	matrice ferrosa		concentrazioni metalli
M_Geo-AN	gesso	M_NIST-2711	terreno con elevate
M_Geo-BaH	bauxite		concentrazioni metalli
M_Geo-Baryt	barite	M_NIST-2781	fango domestico
M_Geo-BM	alluminosilicati	M_NIST-2782	fango industriale
M_Geo-GM	granito	M_NIST-89	
M_Geo-GnA	granito	M_SARM-08	minerale di cromo
M_Geo-GXR-3	rame	M_SARM-13	zirconio concentrato
M_Geo-KH-2	calcare	M_SARM-18	carbone sudafricano
M_Geo-MRG-1	gabbro	M_SARM-19	carbone
M_Geo-NOD-P-1	noduli di manganese	M_SARM-20	carbone
		P_GSS-1	terreno

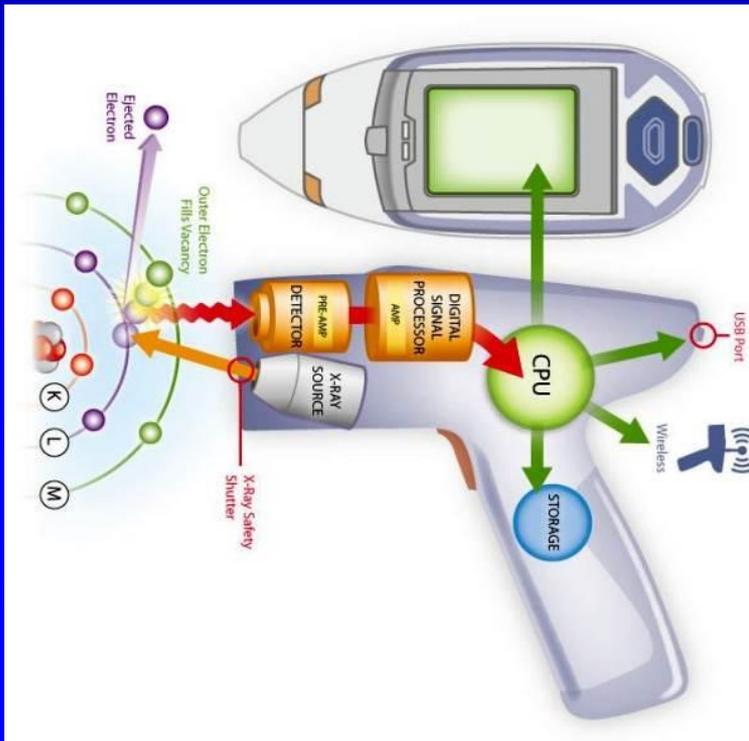
Materiali di riferimento utilizzati per la calibrazione relativa alle pastiglie pressate.

Regolarmente vengono eseguiti i controlli qualità valutando la risposta dei *monitor sample*, dei *blank test* e dei materiali di riferimento.

Fluorescenza a raggi X (XRF)

Due modelli:

- portatile – “pistola”
- da banco (laboratorio): quantità di campione < 1 g

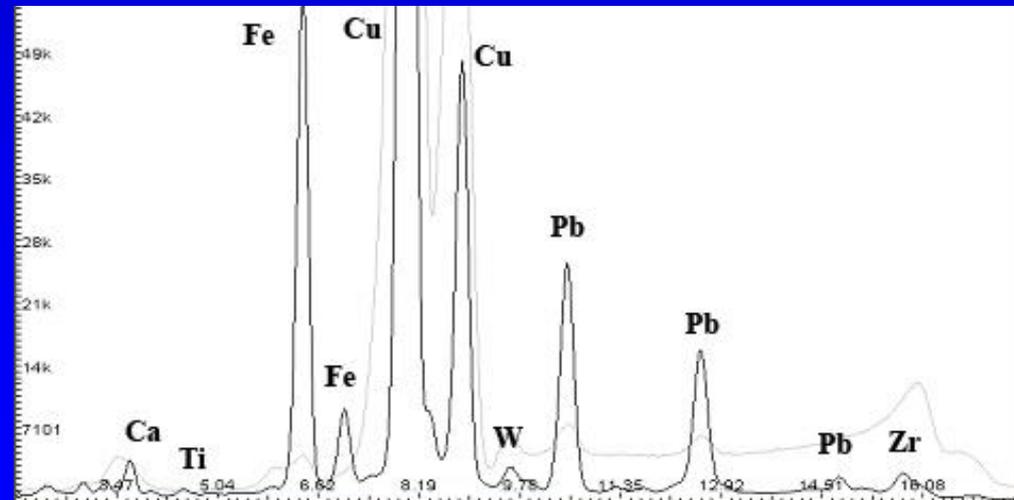


Fluorescenza a raggi X (XRF)

XRF portatile

– Vantaggi:

- Possibilità di disporre di un “laboratorio multielementale a costo molto basso
- Immediatezza dei risultati
- Precisione ed accuratezza adeguati per una prima caratterizzazione geochimica



Fluorescenza a raggi X (XRF)

XRF portatile

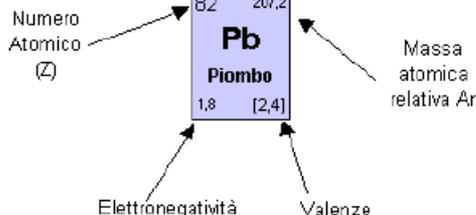
– Svantaggi:

- Non efficace per alcuni elementi – Sb, Mo, Se

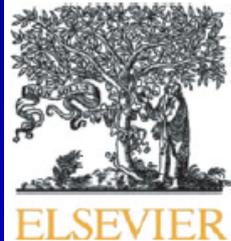


Gli elementi analizzabili dal Na all'U ad eccezione dei gas nobili e di alcuni altri elementi.

I A										II A										III A										IV A										V A										VI A										VII A										GRUPPO 0																			
1	1,0079																			82	207,2																			2	4,00260																																																
H	Idrogeno																			Pb	Piombo																			He	Elio																																																
2,1	[1]																			1,8	[2,4]																			-	[-]																																																
3	6,941	4	9,01218																																					5	10,81	6	12,011	7	14,0067	8	15,9994	9	18,99840	10	20,179																																						
Li	Litio	Be	Berillio																																					B	Boro	C	Carbonio	N	Azoto	O	Ossigeno	F	Fluoro	Ne	Neon																																						
1	[1]	1,5	[2]																																					2	[3]	2,5	[2,4]	3	[2,3,4,5]	3,5	[-2]	4	[-1]	-	[-]																																						
11	22,98977	12	24,305																																					13	26,98154	14	28,086	15	30,97376	16	32,06	17	35,453	18	39,948																																						
Na	Sodio	Mg	Magnesio																																					Al	Alluminio	Si	Silicio	P	Fosforo	S	Zolfo	Cl	Cloro	Ar	Argo																																						
0,9	[1]	1,2	[2]																																					1,5	[3]	1,8	[4]	2,1	[3,4,5]	2,5	[2,4,6]	3	[1,35,7]	-	[-]																																						
19	39,098	20	40,08	21	44,9559	22	47,90	23	50,9414	24	51,996	25	54,938	26	55,847	27	58,9332	28	58,70	29	63,546	30	65,38	31	69,72	32	72,59	33	74,9216	34	78,96	35	79,904	36	83,80																																																						
K	Potassio	Ca	Calcio	Sc	Scandio	Ti	Titanio	V	Vanadio	Cr	Cromo	Mn	Manganese	Fe	Ferro	Co	Cobalto	Ni	Nichelio	Cu	Rame	Zn	Zinco	Ga	Gallio	Ge	Germanio	As	Arsenico	Se	Selenio	Br	Bromo	Kr	Kripton																																																						
0,8	[1]	1	[2]	1,3	[3]	1,5	[3,4]	1,6	[2,3,4,5]	1,6	[2,3,6]	1,5	[2,3,4,6,7]	1,8	[2,3]	1,8	[2,3]	1,8	[2,3]	1,9	[1,2]	1,6	[2]	1,6	[3]	1,8	[4]	2	[3,5]	2,4	[2,4,6]	2,8	[1,5]	-	[-]																																																						
37	85,4678	38	87,62	39	88,9059	40	91,22	41	92,9064	42	95,94	43	(87)	44	101,07	45	102,9055	46	106,4	47	107,868	48	112,40	49	114,82	50	118,89	51	121,76	52	127,60	53	126,9045	54	131,30																																																						
Rb	Rubidio	Sr	Stronzio	Y	Ittrio	Zr	Zirconio	Nb	Niobio	Mo	Molibdeno	Tc	Tecnezio	Ru	Rutenio	Rh	Rodio	Pd	Palladio	Ag	Argento	Cd	Cadmio	In	Indio	Sn	Stagno	Sb	Antimonio	Te	Tellurio	I	Iodio	Xe	Xeno																																																						
0,9	[1]	1	[2]	1,2	[3]	1,4	[4]	1,6	[3,5]	1,9	[2,3,4,5,6]	1,9	[7]	2,2	[2,3,4,6,9]	2,2	[2,3,4]	2,2	[2,4]	1,9	[1]	1,7	[2]	1,7	[3]	1,9	[2,4]	1,9	[3,5]	2,1	[2,4,6]	2,5	[1,5,7]	-	[-]																																																						
55	132,9054	56	137,34	57	138,9055	72	178,49	73	180,9479	74	183,85	75	186,207	76	190,2	77	192,22	78	195,09	79	196,9665	80	200,59	81	204,37	82	207,2	83	208,9804	84	[209]	85	[210]	86	[222]																																																						
Cs	Cesio	Ba	Bario	La	Lantanio	Hf	Hafnio	Ta	Tantalio	W	Tungsteno	Re	Renio	Os	Osmio	Ir	Iridio	Pt	Platino	Au	Oro	Hg	Mercurio	Tl	Tallio	Pb	Piombo	Bi	Bismuto	Po	Polonio	At	Astato	Rn	Radon																																																						
0,7	[1]	0,9	[2]	1,1	[3]	1,3	[4]	1,5	[5]	1,7	[2,3,4,5,6]	1,9	[1,2,4,6,7]	2,2	[2,3,4,6,8]	2,2	[2,3,4,6]	2,2	[2,4]	2,4	[1,3]	1,9	[1,2]	1,8	[1,3]	1,8	[2,4]	1,9	[3,5]	2	[2,4]	2,2	[1,3,5,7]	-	[-]																																																						
87	223	88	226,0254	89	[227]																																					87	223	88	226,0254	89	[227]																																					87	223	88	226,0254	89	[227]
Fr	Francio	Ra	Radio	Ac	Attinio																																					Tl	Tallio	Pb	Piombo	Bi	Bismuto	Po	Polonio	At	Astato	Rn	Radon																																				
0,7	[1]	0,9	[2]	1,1	[3]																																					1,8	[1,3]	1,8	[2,4]	1,9	[3,5]	2	[2,4]	2,2	[1,3,5,7]	-	[-]																																				
58	140,12	59	140,9077	60	144,24	61	(145)	62	150,4	63	151,96	64	157,25	65	158,9254	66	162,50	67	164,9304	68	167,26	69	168,9342	70	173,04	71	174,27																																																														
Ce	Cerio	Pr	Praseodimio	Nd	Neodimio	Pm	Prometio	Sm	Samario	Eu	Europio	Gd	Gadolinio	Tb	Terbio	Dy	Disprosio	Ho	Olmio	Er	Erbio	Tm	Tulio	Yb	Itterbio	Lu	Lutezio																																																														
1,1	[3,4]	1,1	[3,4]	1,2	[3]	-	[3]	1,2	[2,3]	-	[2,3]	1,1	[3]	1,2	[3,4]	-	[3]	1,9	[3]	1,2	[3]	1,2	[2,3]	1,1	[2,3]	1,2	[3]																																																														
90	232,0381	91	231,0359	92	238,0289	93	237,0482	94	(244)	95	(243)	96	(247)	97	(247)	98	(251)	99	(254)	100	(257)	101	(258)	102	(259)	103	(260)																																																														
Th	Torio	Pa	Protoattinio	U	Uranio	Np	Nettunio	Pu	Plutonio	Am	Americio	Cm	Curio	Bk	Berkelio	Cf	Californio	Es	Einsteinio	Fm	Fermio	Md	Mendelevio	No	Nobelio	Lw	Lawrencio																																																														
1,3	[4]	1,5	[4,5]	1,7	[3,4,5,6]	1,3	[3,4,5,6]	1,3	[3,4,5,6]	1,3	[3,4,5,6]	-	[3]	-	[3,4]	-	[3]	-	[-]	-	[-]	-	[-]	-	[-]	-	[-]																																																														



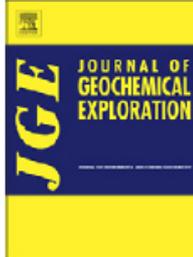
- ANALIZZABILI IN XRF
- GAS
- PREPARATI ARTIFICIALMENTE



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Geochemical Exploration

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jgeoexp



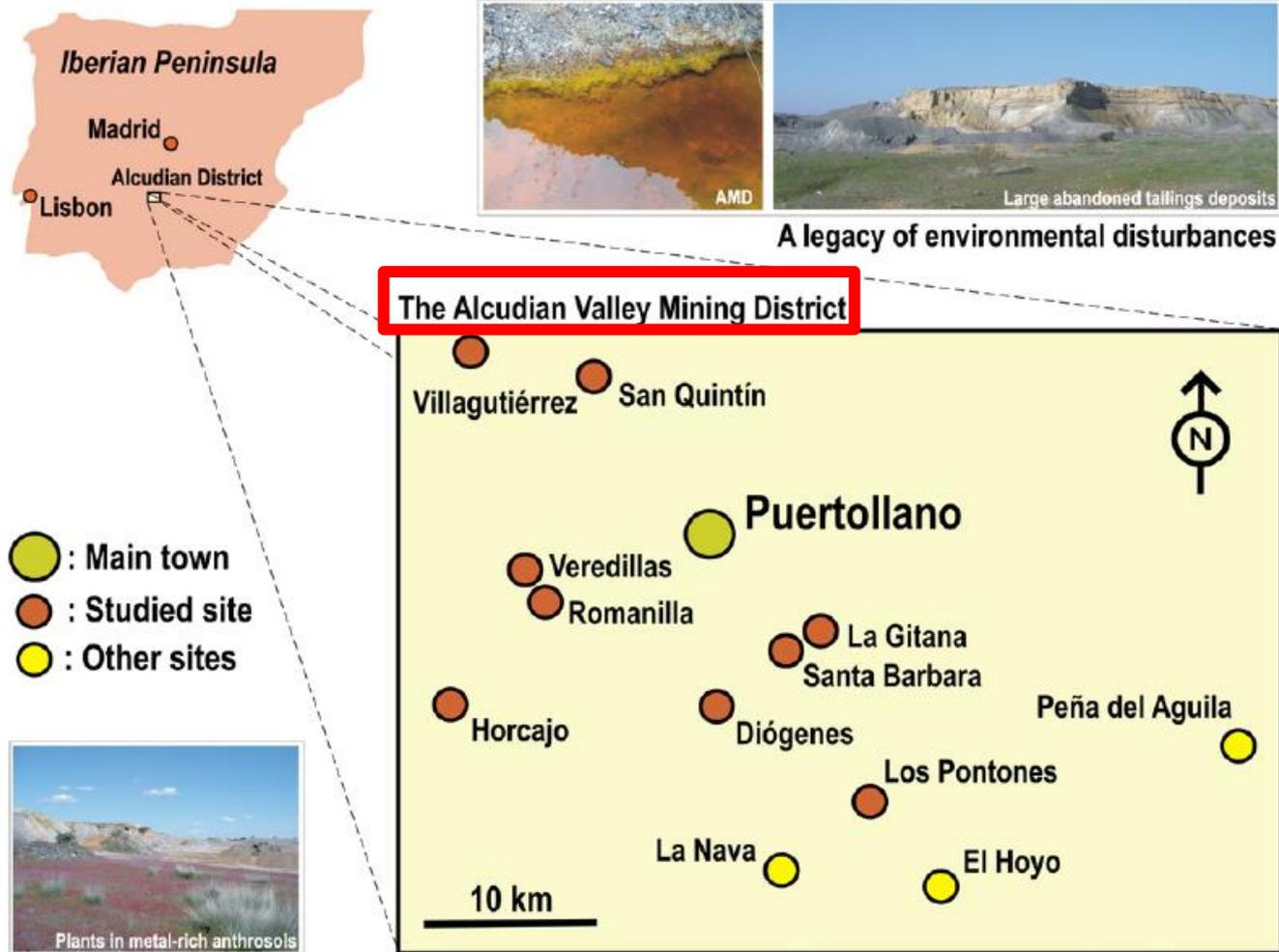
Low-cost geochemical surveys for environmental studies in developing countries: Testing a field portable XRF instrument under quasi-realistic conditions

P. Higuera^{a,*}, R. Oyarzun^b, J.M. Iraizoz^c, S. Lorenzo^a, J.M. Esbrí^a, A. Martínez-Coronado^a

^a Instituto de Geología Aplicada-Laboratorio de Biogeoquímica de Metales Pesados, Universidad de Castilla-La Mancha, Pl. Manuel Meca, 1, 13400 Almadén (Ciudad Real), Spain

^b Departamento de Cristalografía y Mineralogía, Facultad de Ciencias Geológicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid, Spain

^c Instituto de Geología Aplicada-Área de Explotación de Minas, Universidad de Castilla-La Mancha, Pl. Manuel Meca, 1, 13400 Almadén (Ciudad Real), Spain



A legacy of environmental disturbances

Fig. 1. Location map of the Alcuadian mining district. AMD: Acid Mine Drainage. Left bottom corner: a field of *Rumex bucephalophorus* (dark red flowers) and *Spergularia purpurea* (pink flowers) surrounding tailing deposits at San Quintín. These plants are usually associated with mine anthrosols in Spain (Oyarzun et al., 2010c).

A Alcurdia Valley mining district (Zn-Pb)



Tailing deposits



B



C

Acid Mine Drainage



D

Sulfate



Sampling a tailing deposit



Sampling soils at test site (with a grid)



XRF set up for bench-top analysis



XRF set up for field analysis



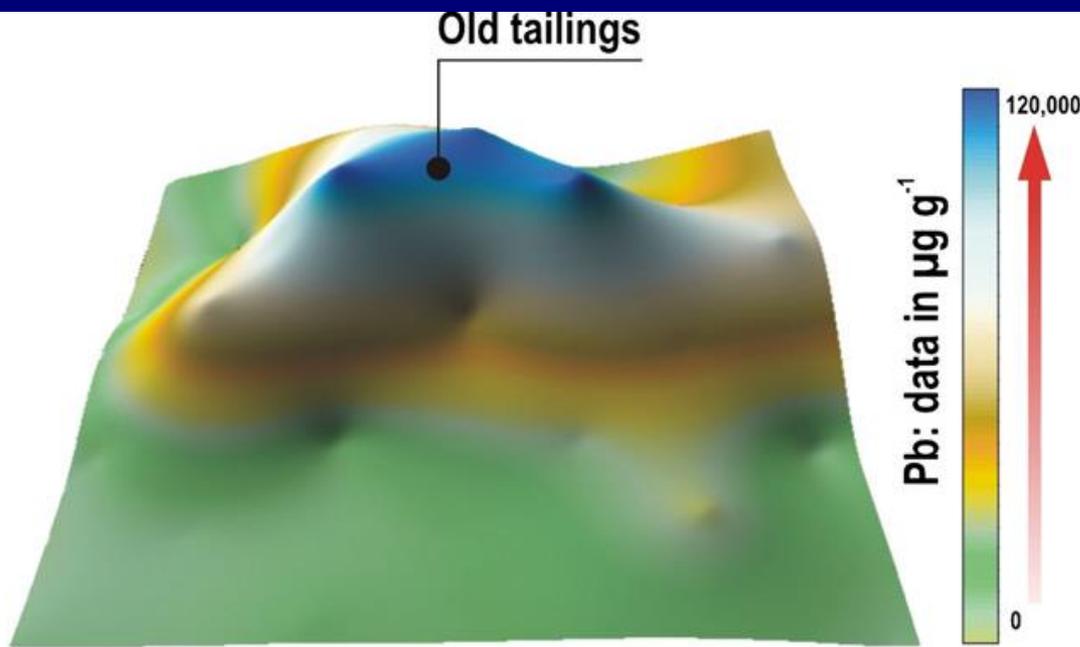
A soils and tailings systematic geochemical survey at San Quintín East Mining area

A: Sample location (light blue flags) plotted on a Google Earth image.

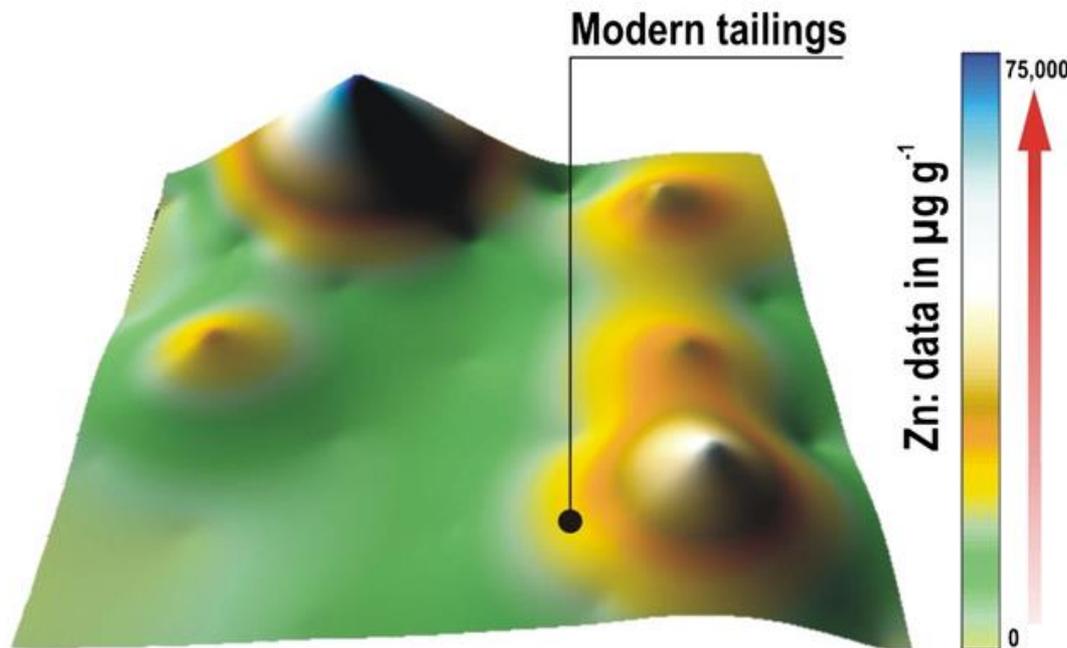
Example:

- 3 people
- 25-39 samples (soils, stream sediments, tailings)
- 1 site/day (8h)
- area: 0.5 km²



B

B: 3D kriging representation (Surfer 8) of Pb concentration on the above depicted sampling grid.

C

C: 3D kriging representation (Surfer 8) of Zn concentration on the above depicted sampling grid.

A B S T R A C T

Environmental monitoring, as a prerequisite for environmental risk assessment, is crucial in developing nations from Africa, Latin America, South East Asia, or Melanesia, where conspicuously most of the World's mining activity concentrates. One of the most important environmental problems relates to the disposal of mine concentrates to river systems (e.g., Irian Jaya or Papua New Guinea). However, environmental monitoring is severely restricted in developing countries due to the chronic lack of funds. This paper explores the potential for a wider use of Field Portable X-Ray Fluorescence Spectroscopy instruments (FPXRFs) in fast, real-time, cost-effective environmental surveys for heavy metal dispersal in developing countries, where access to fully equipped geochemical labs is not usually a viable option. We simulated a scenario resembling conditions to be found in a remote region affected by mining-derived metal pollution where no proper laboratory facilities existed. We used an OXFORD X-MET 3000TX XRF analyzer under quasi-realistic conditions, relying solely on the instrument to allow geochemical characterization of a highly polluted Pb–Zn old mining district in the Alcludian Valley of central Spain. Our results for Pb, Zn, Cu, As, and Cd from 12 mine sites showed an excellent performance of the instrument, both under real-time and laboratory conditions. Furthermore, the instrument proved to be fit to endure a variety of field operational conditions and was able to deal with different types of samples, including tailings, soils, and stream sediments. Thus, taking into account the affordability of FPXRFs in relation to bench-top laboratory metal analyzers and their operational simplicity, we suggest that these portable instruments should become 'the equipment of choice' for environmental monitoring in developing countries. In this respect, FPXRFs satisfy the system-independence criterion for sustainable development, i.e., the instrument can stand alone and do its job with few or no other supporting facilities or devices. We go further on these matters providing some hints on how FPXRFs could become widely available via international cooperation, and the technical and social benefits that such equipments could bring to foreign aid recipient countries.

© 2011 Elsevier B.V. All rights reserved.

Fluorescenza a raggi X (XRF)

XRF da laboratorio

– Vantaggi:

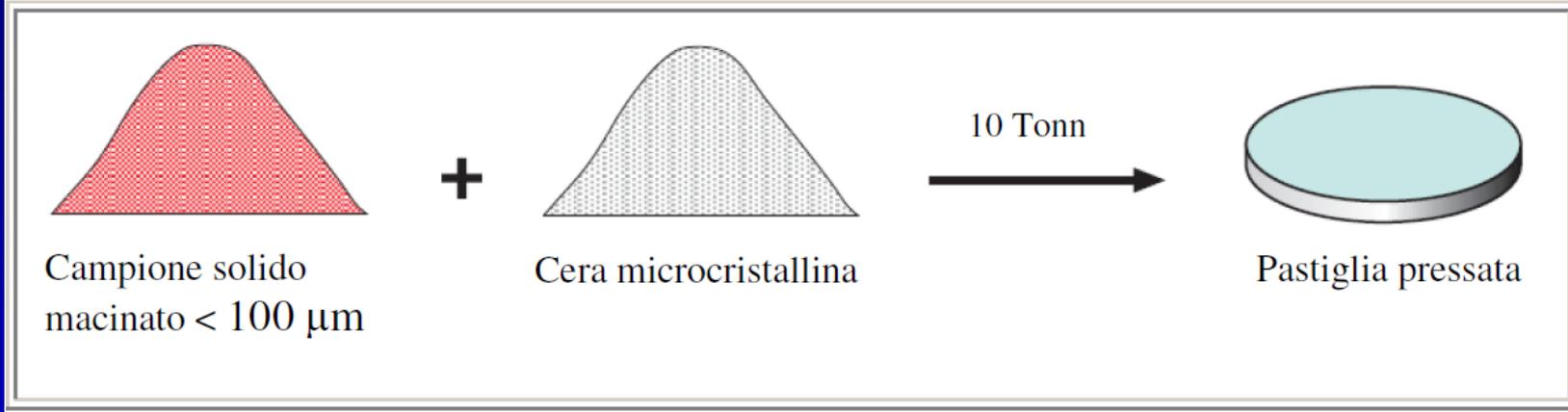
- Non distruttivo
- Preparazione minima del campione
- Analisi veloce e risultati simultanei su più elementi
- Facile utilizzo e completa automatizzazione

– Svantaggi:

- Costo elevato (?)
- Elevati LOD
- Interferenze dovute alla matrice



PREPARAZIONE DEL CAMPIONE (opzione 1)



Il campione viene essiccato e macinato fino ad ottenere una pezzatura inferiore a 100 μm (mulini in carburo di tungsteno o giare in ossido di zirconio).

La lettura avviene su pastiglia pressata; se il campione non possiede capacità autoaggregante, esso viene addizionato di cera microcristallina (5 g : 1 g)

Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cr, V, Ba, e U



PREPARAZIONE DEL CAMPIONE (opzione 2)



Na, Mg, Al, Si,
P, K, Ti, Mn, Fe

La “Perla” è un disco di vetro risultato della fusione (1000°C, 20-40 min) di un campione in polvere con un opportuno fondente (es. Tetraborato di Litio).

- preparazione di una miscela;
- riscaldamento della miscela fino alla temperatura di fusione;
- raffreddamento veloce del fuso in condizioni tali da ottenere un vetro.

Quando è vantaggiosa la «perlatura» ?

- dimensioni dei grani non omogenee;
- rugosità della superficie;
- orientazioni preferenziali dei grani;
- segregazione gravitativa dei grani;
- riduzione dell’“effetto matrice”