

La Fluorescenza a Raggi X

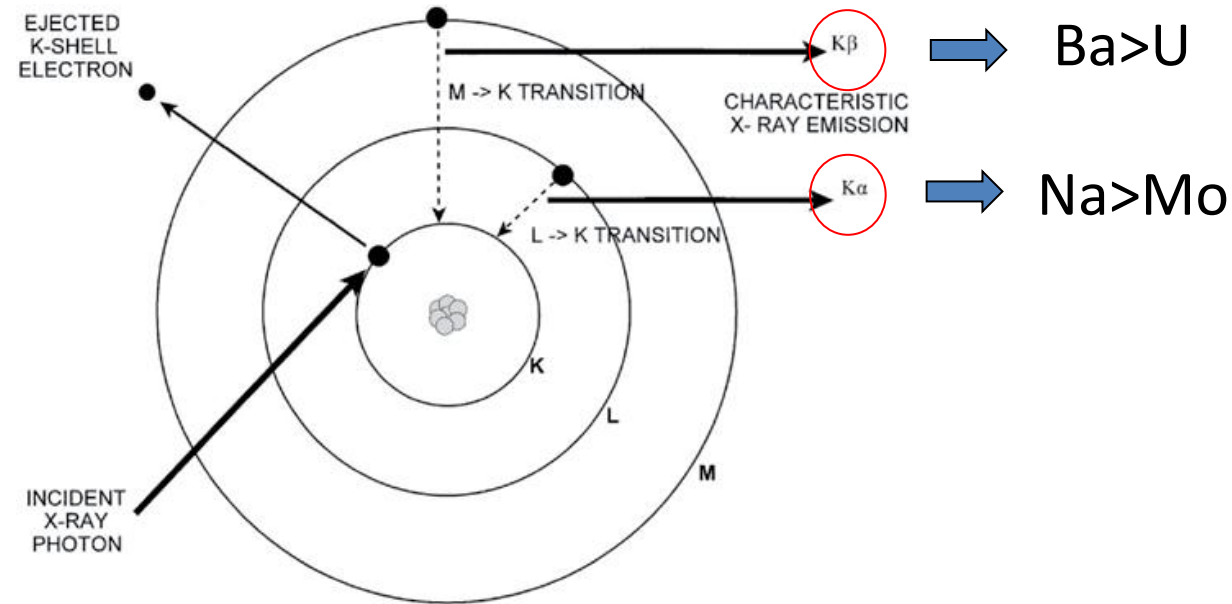
(XRF, X-ray fluorescence spectroscopy)

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, sedimenti, 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.

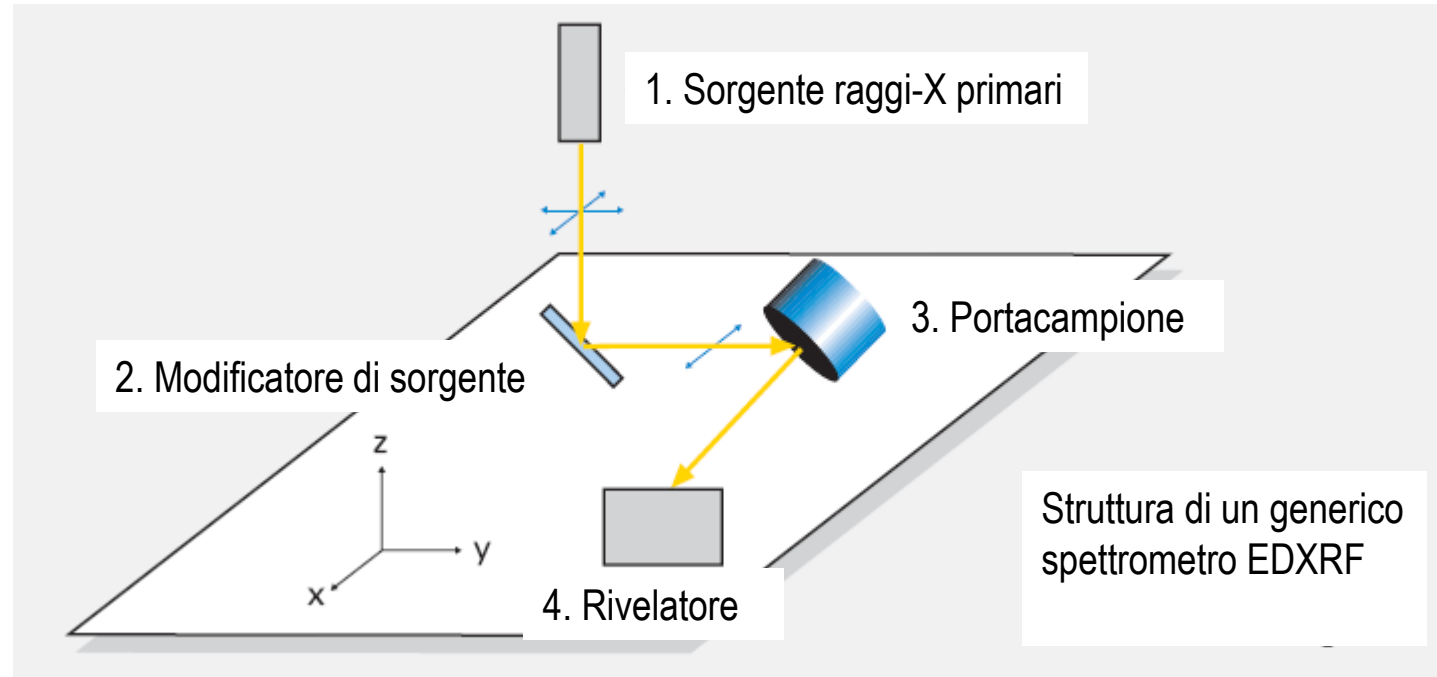
Fluorescenza a raggi X (XRF)

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



Sono usate le linee spettrali più sensibili Kα e Kβ

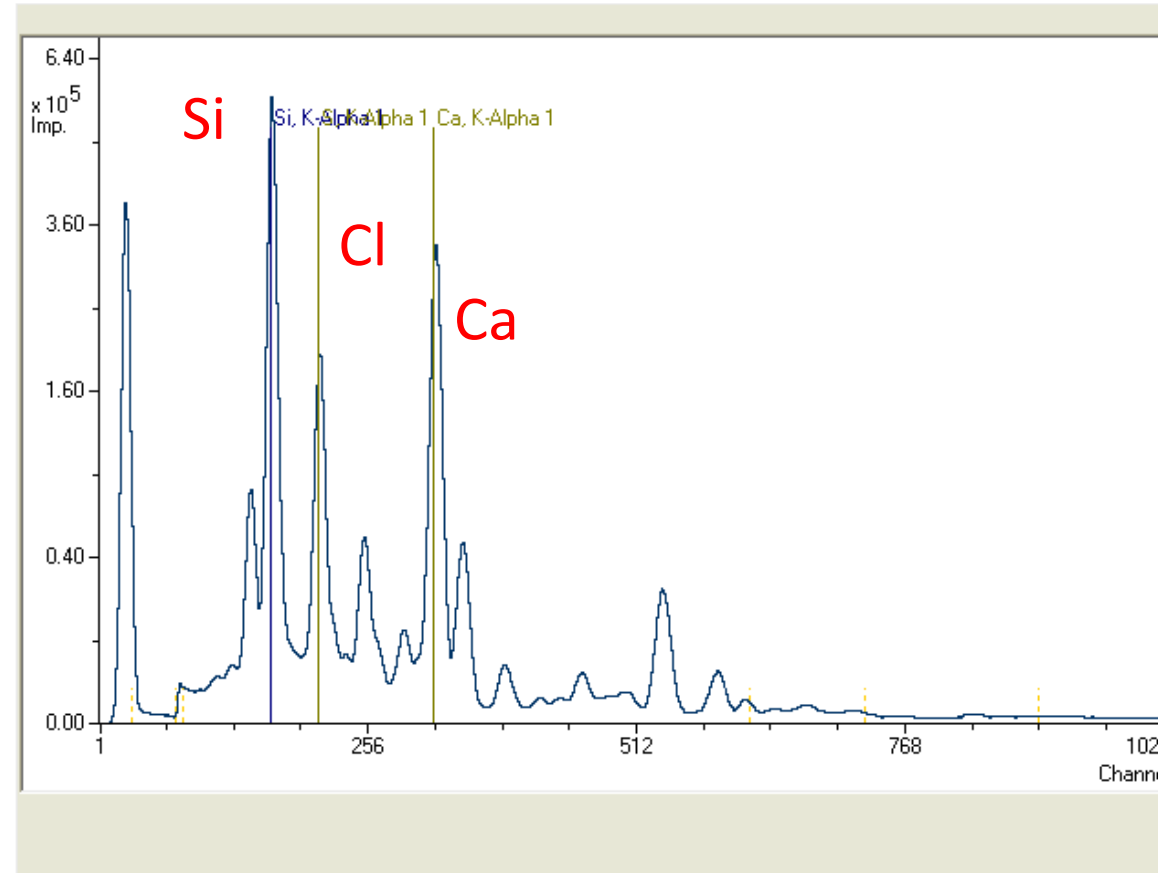
Principali componenti di un XRF



- 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, con il segnale elaborato da un software

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

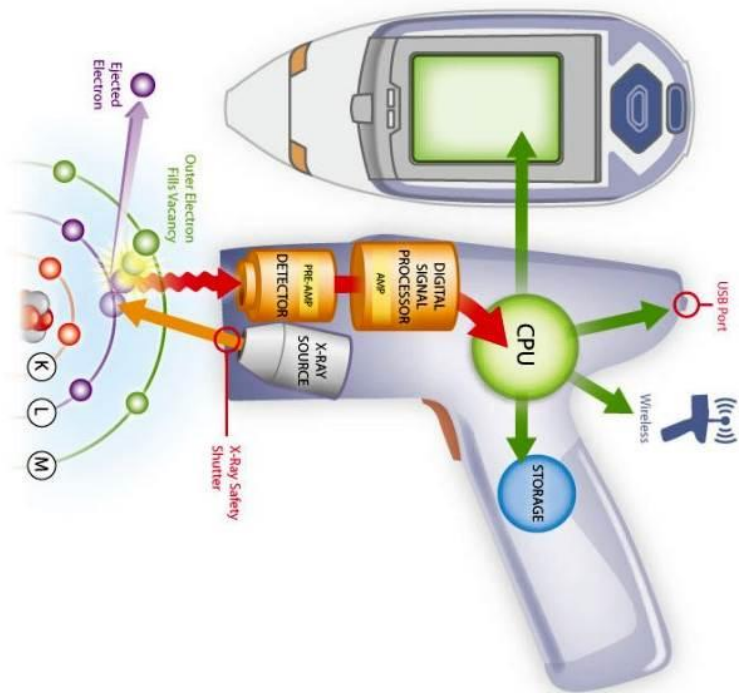
Esempi di materiali di riferimento utilizzati per la calibrazione relativa alle pastiglie pressate.

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

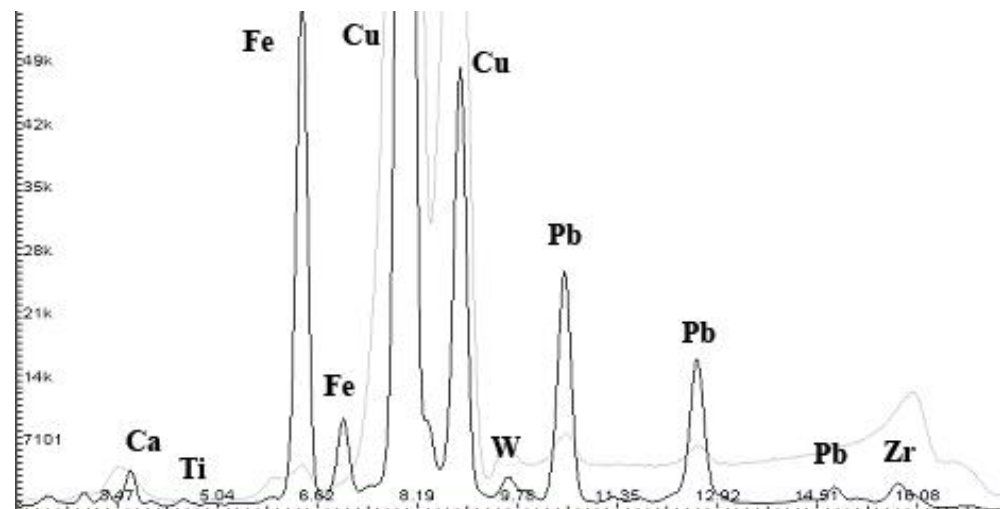


Fluorescenza a raggi X portatile (pXRF)



– Vantaggi:

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

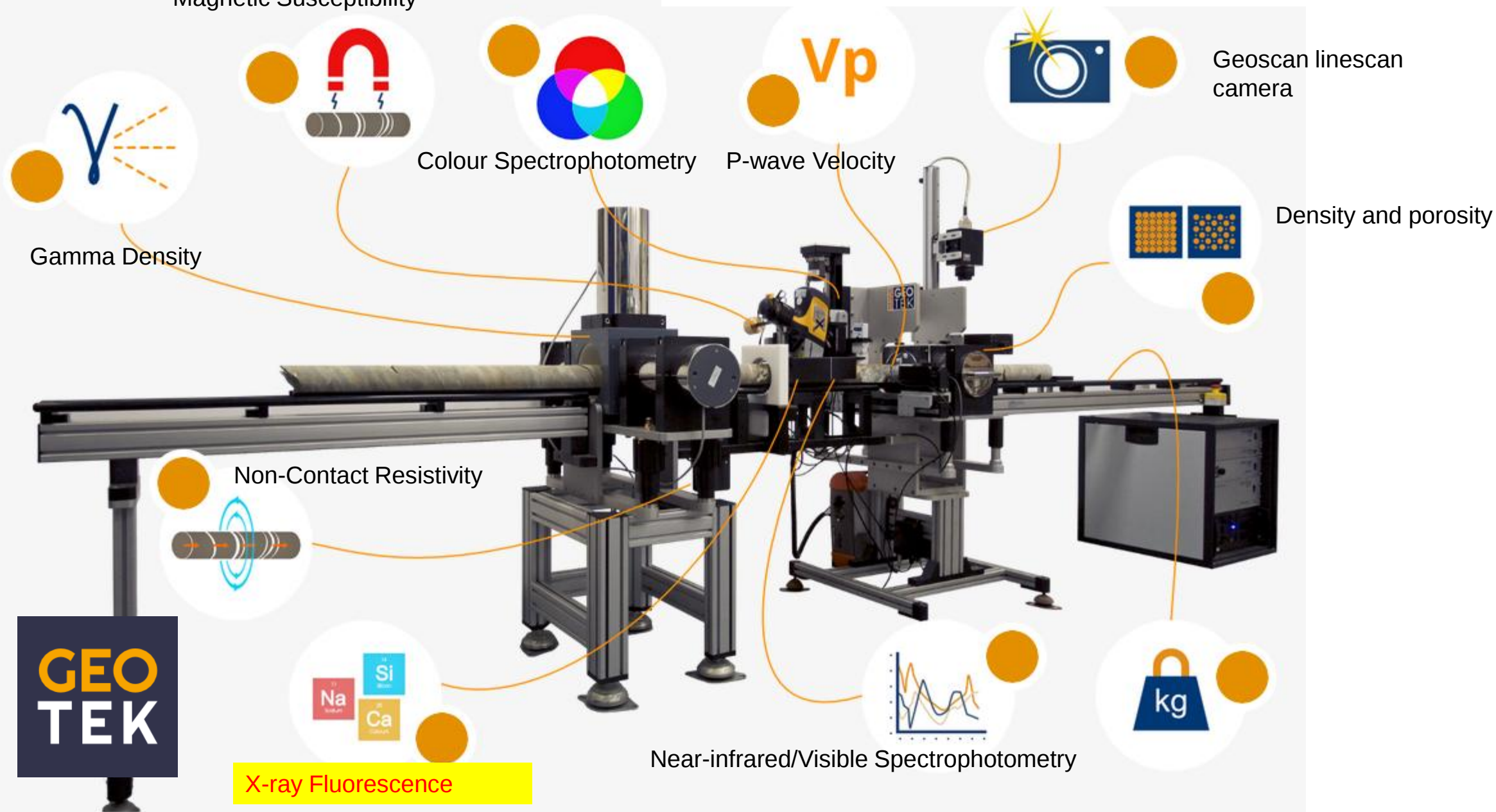


Fluorescenza a raggi X portatile (pXRF)

- Svantaggi:
 - Non efficace per alcuni elementi – Li, Be, B, C – oltre a Sc, Ga, Ge
 - L'umidità interagisce con i raggi X attenuando il segnale ricevuto dal rilevatore, causando così una variazione nei risultati pXRF.

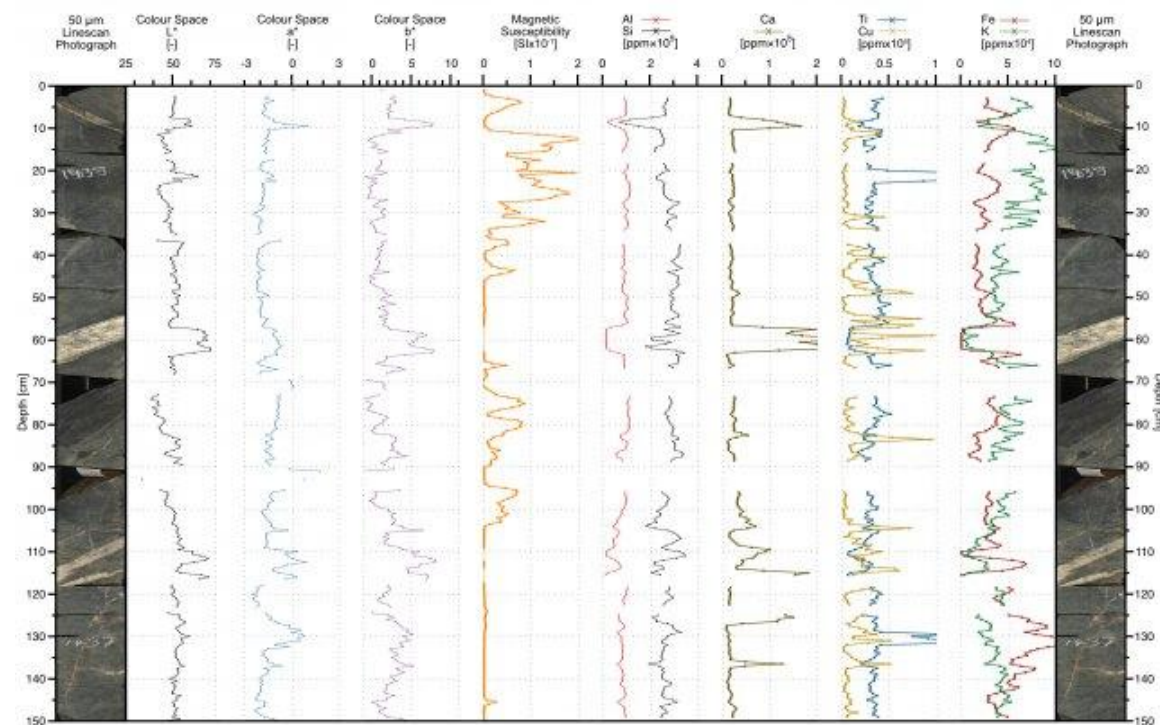
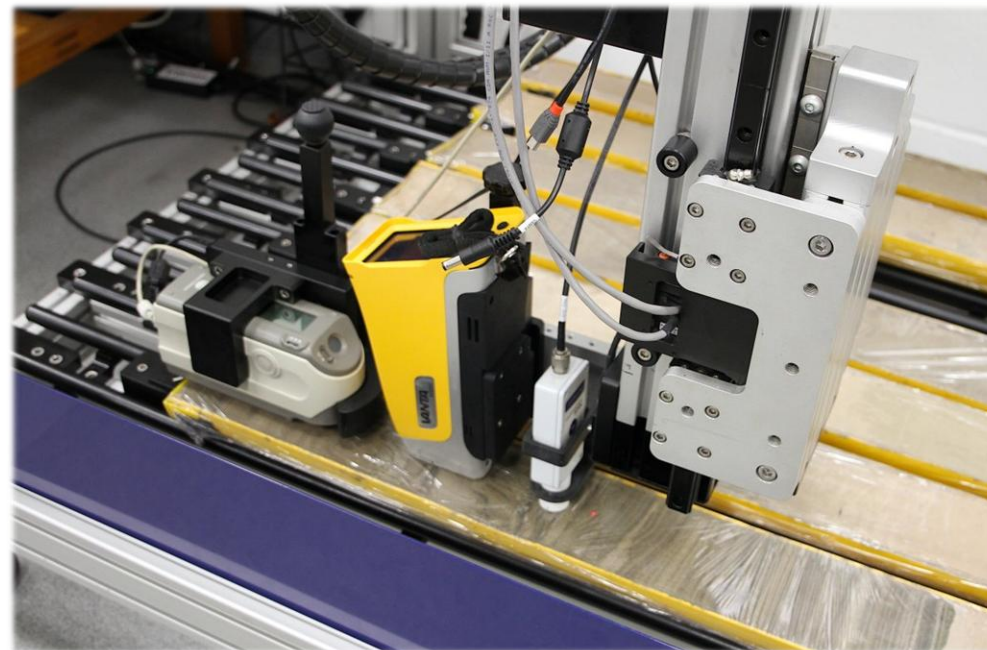
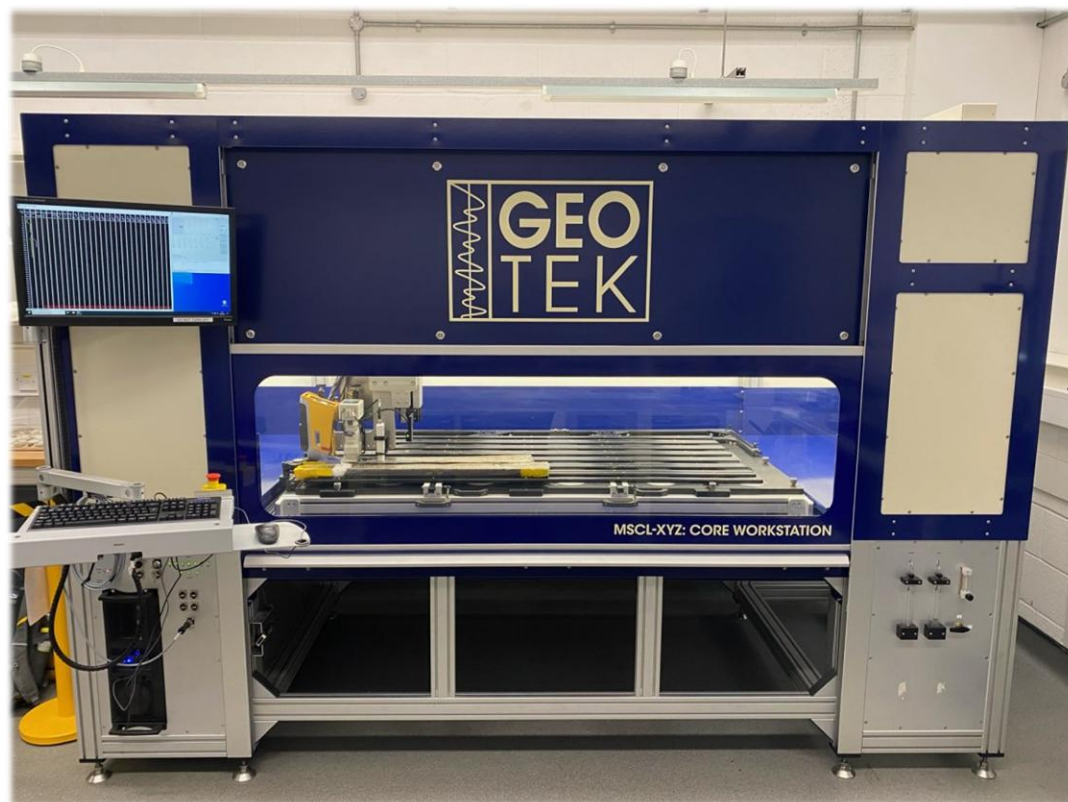


Standard Multi-Sensor Core Logger (MSCL-S) by GEOTEK



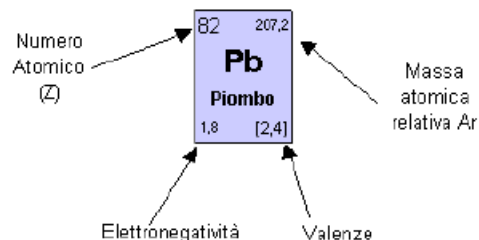
Fluorescenza a raggi X portatile (pXRF)

Il Geotek MSCL-XYZ è dotato di serie di un sensore di suscettività magnetica (Bartington) e di uno spettrofotometro (Konica Minolta). Se è necessaria un'analisi rapida delle radiazioni gamma naturali o della composizione degli elementi, l'MSCL-XYZ può essere dotato di uno spettrometro gamma naturale e/o di uno scanner XRF portatile.



I A																GRUPPO 0																			
1	1,0079															2	4,00260																		
H																He																			
Idrogeno																Elio																			
2,1	[1]															-	[-]																		
II A																III A																			
3	6,941	4	9,01218															5	10,81																
Li		Be																B																	
Litio		Berillio																Boro																	
1	[1]	1,5	[2]															2	[3]																
11	22,98977	12	24,305															13	26,98154																
Na		Mg																Al																	
Sodio		Magnesio																Alluminio																	
0,9	[1]	1,2	[2]															1,5	[3]																
III B		IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B							IV A	V A	VI A	VII A																
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		Ca		Sc		Ti		V		Cr		Mn		Fe		Co		Ni		Cu		Zn		Ga		Ge		As		Se		Br		Kr	
Potassio		Calcio		Scandio		Titanio		Vanadio		Cromo		Manganese		Ferro		Cobalto		Nichelio		Rame		Zinco		Gallio		Germanio		Arsenico		Selenio		Bromo		Kripto	
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	118,69	51	121,76	52	127,60	53	126,9045	54	131,30
Rb		Sr		Y		Zr		Nb		Mo		Tc		Ru		Rh		Pd		Ag		Cd		In		Sn		Sb		Te		I		Xe	
Rubidio		Stronzio		Ittrio		Zirconio		Niobio		Molibdeno		Tecnezio		Rutenio		Rodio		Palladio		Argento		Cadmio		Indio		Stagno		Antimonio		Tellurio		Iodio		Xeno	
0,0	[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	[2,3,4,6,8]	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		Ba		La		Hf		Ta		W		Re		Os		Ir		Pt		Au		Hg		Tl		Pb		Bi		Po		At		Rn	
Cesio		Bario		Lantanio		Afnio		Tantalio		Tungsteno		Renio		Osmio		Iridio		Platino		Oro		Mercurio		Tallio		Piombo		Bismuto		Polonio		Astato		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]																														
Fr		Ra		Ac																															
Francio		Radio		Attinio																															
0,7	[1]	0,9	[2]	1,1	[3]																														

ANALIZZABILI IN XRF GAS PREPARATI ARTIFICIALMENTE



Fluorescenza a raggi X da laboratorio (XRF)

– Vantaggi:

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

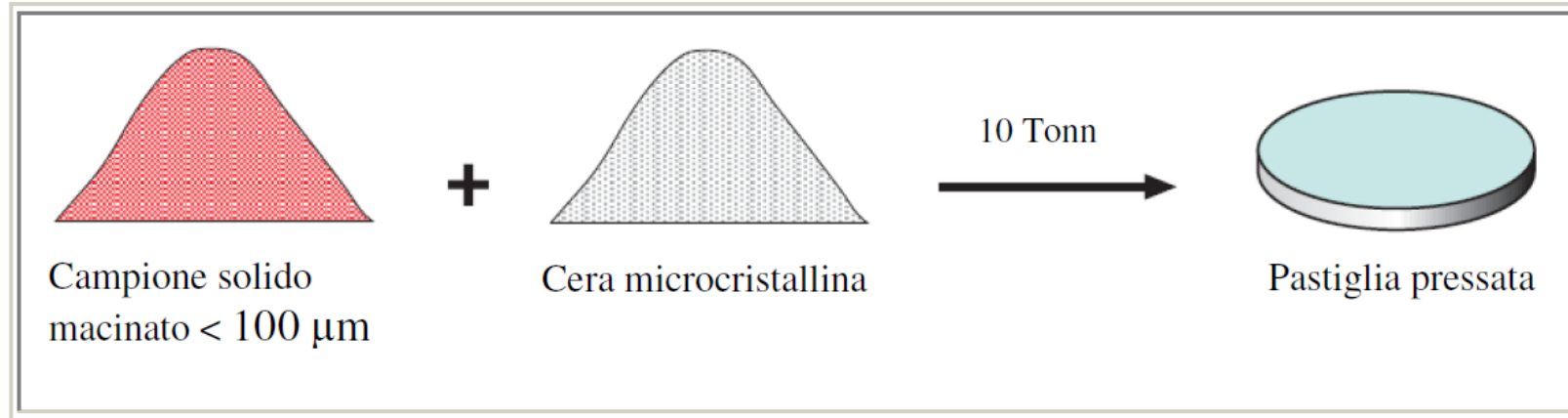


– Svantaggi:

- 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 $100 \mu\text{m}$ (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)



PREPARAZIONE DEL CAMPIONE (opzione 2)

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» ?

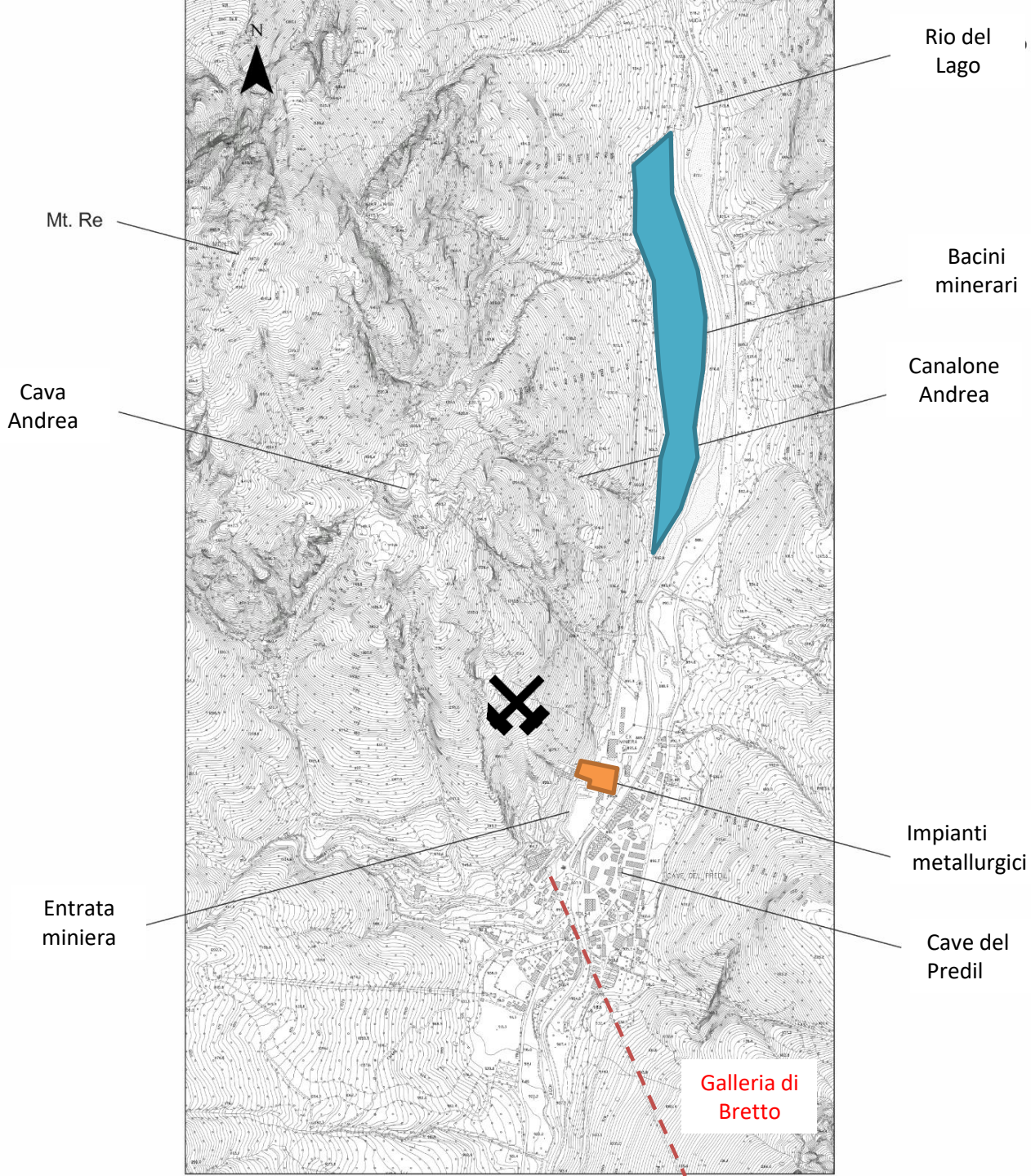
- dimensioni dei grani non omogenee;
- rugosità della superficie;
- orientazioni preferenziali dei grani;
- segregazione gravitativa dei grani;
- riduzione dell'“effetto matrice”



La miniera di Raibl

I primi documenti sull'attività mineraria risalgono almeno al 1320 e l'estrazione è proseguita quasi ininterrottamente fino alla **chiusura nel 1991**.

Il picco di produzione si è verificato negli anni '60 del XX secolo, con 1132 lavoratori, circa **1.000.000 t di concentrato di sfalerite (ZnS)**, nel periodo **1951-81**.



Gli **sterili di flottazione** sono il prodotto industriale di scarto della lavorazione del minerale

Prima del 1976, gli sterili venivano scaricati direttamente nel torrente Rio del Lago.

Circa **4 milioni di tonnellate di residui minerari e di sterili** sono stoccati nei 4 bacini minerari (2 milioni di m³).



Bacini di decantazione degli sterili di flottazione

1988

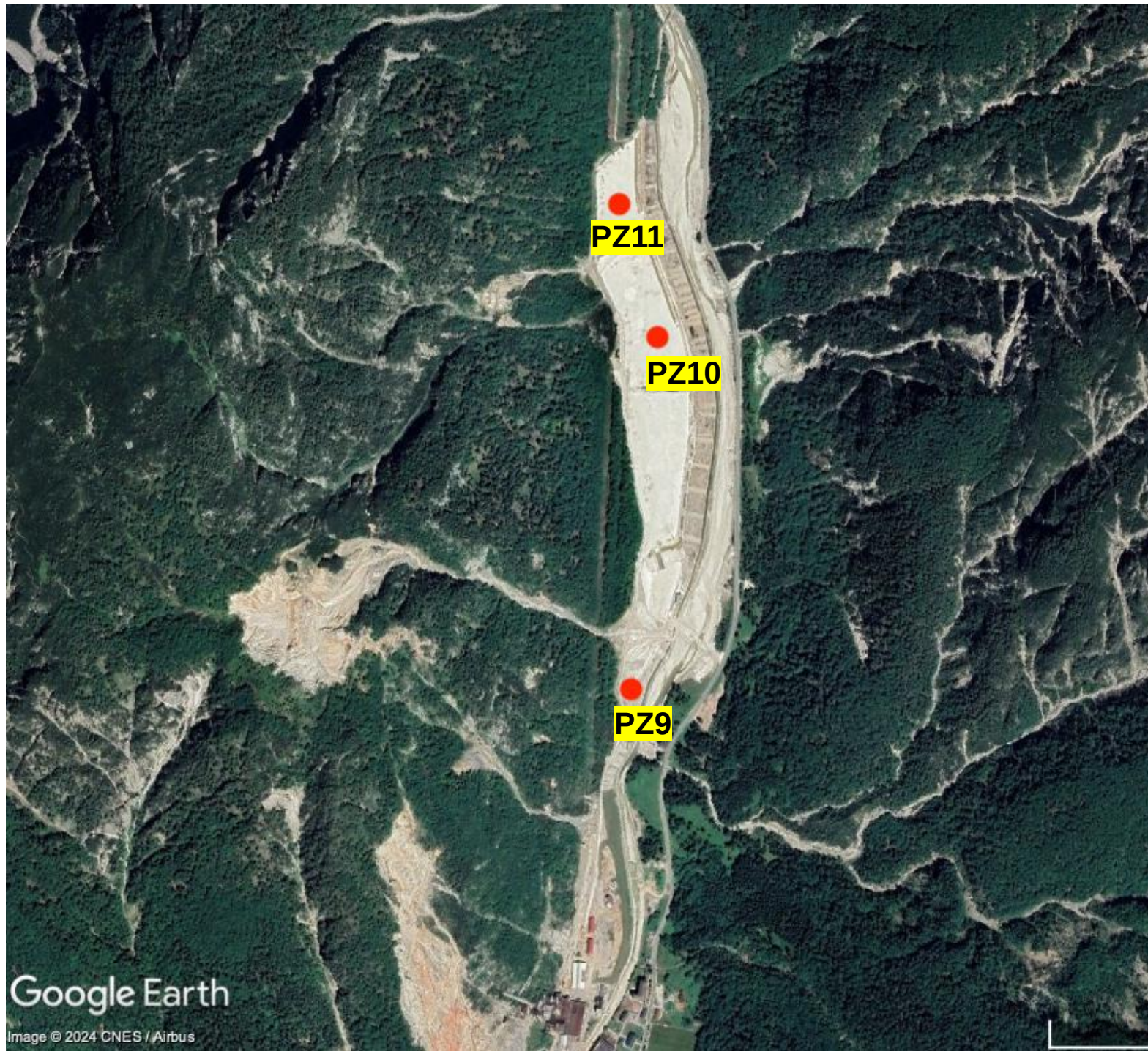
1. Oltre a Zn e Pb, cosa contengono gli sterili di «economicamente interessante» ?
2. Che potenziale di contaminazione rimane a questi «sterili» ?



Nuovi sondaggi mirati
ed attrezzati con piezometro



nuovo esperimento
di tracciamento





finestratura
piezometro



Sondaggio PZ10
Bacino 3





**Stima preliminare delle
concentrazione di elementi
maggiori ed in tracce:**

**As, Cu, Fe, Hg, Mn, Pb, Sb, Zn
se elevate !**

**Un laboratorio
«in campo»**

**Fluorescenza
a raggi-X portatile**

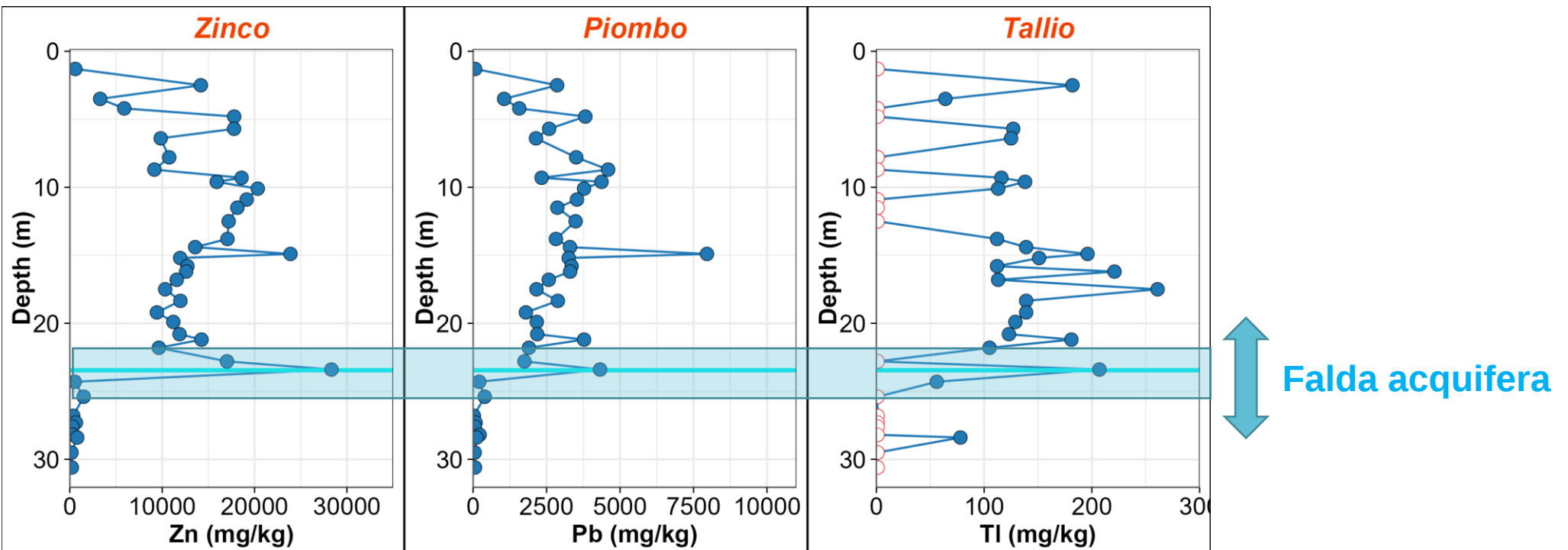
soil-Extra

Elapsed time: 31.8s

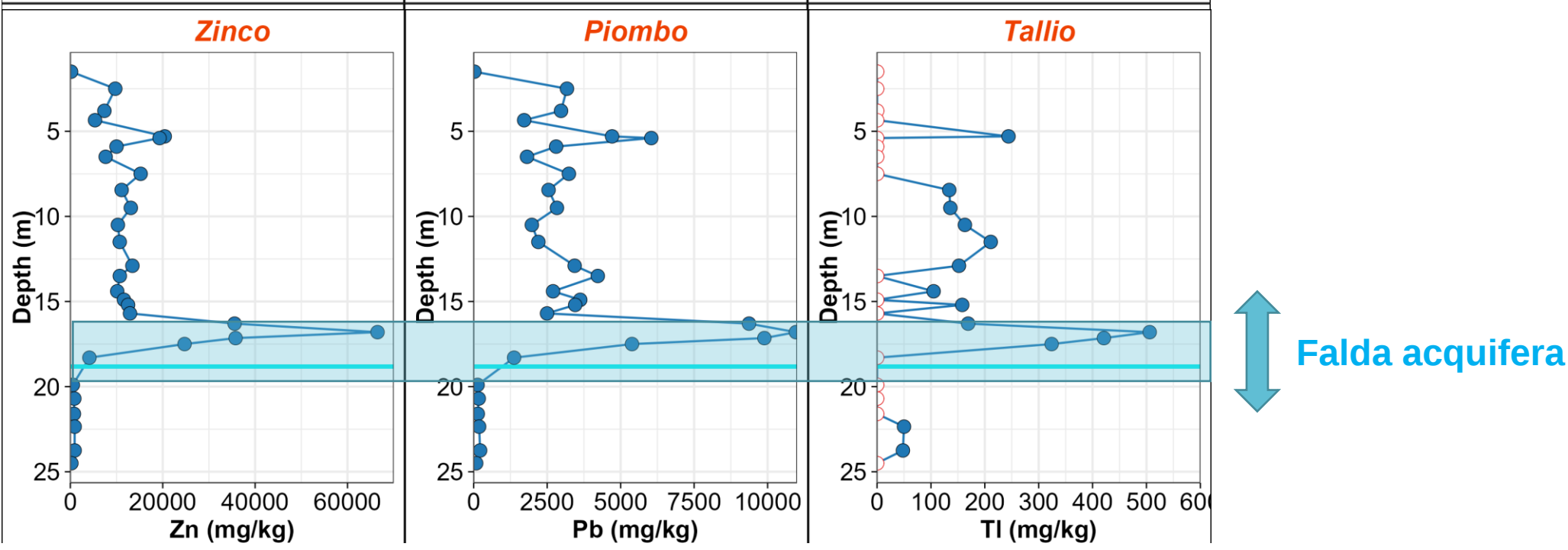
El	PPM	+/- 3σ
Fe	14.92%	0.80
Zn	4.86%	0.26
Ba	1.234%	0.065
Ti	1.07%	0.26
Pb	7860	490
V	3770	800
As	2090	290
Mn	1500	530

Raggi X attivati Esp. 2 of 3 (1/3) OLYMPUS

Sondaggio PZ10
Bacino 3



Sondaggio PZ11
Bacino 4



Subcampionamento del sondaggio e preparazione dei campioni



ANALISI GEOCHIMICO-MINERALOGICHE

Matrice solida

Sondaggi sterili



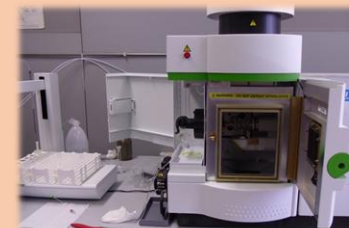
Macinazione
(mortaio d'agata)



Solubilizzazione con
attacco acido totale



Spettrometria al Plasma
(ICP-OES, ICP-MS)



Diffrazione a raggi-X
(XRD)



Lisciviato (matrice acquosa a differente pH)

Agitazione a pH noto



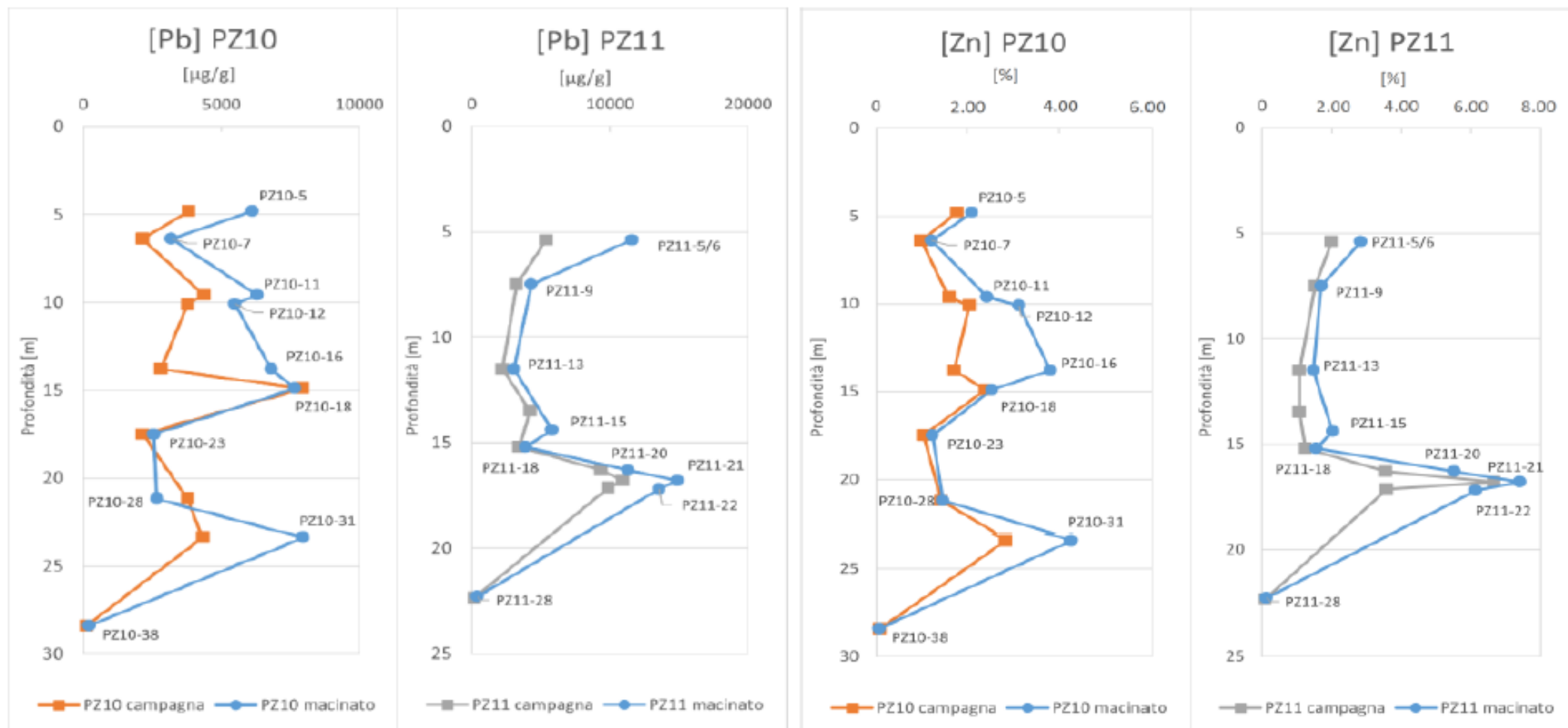
Filtrazione



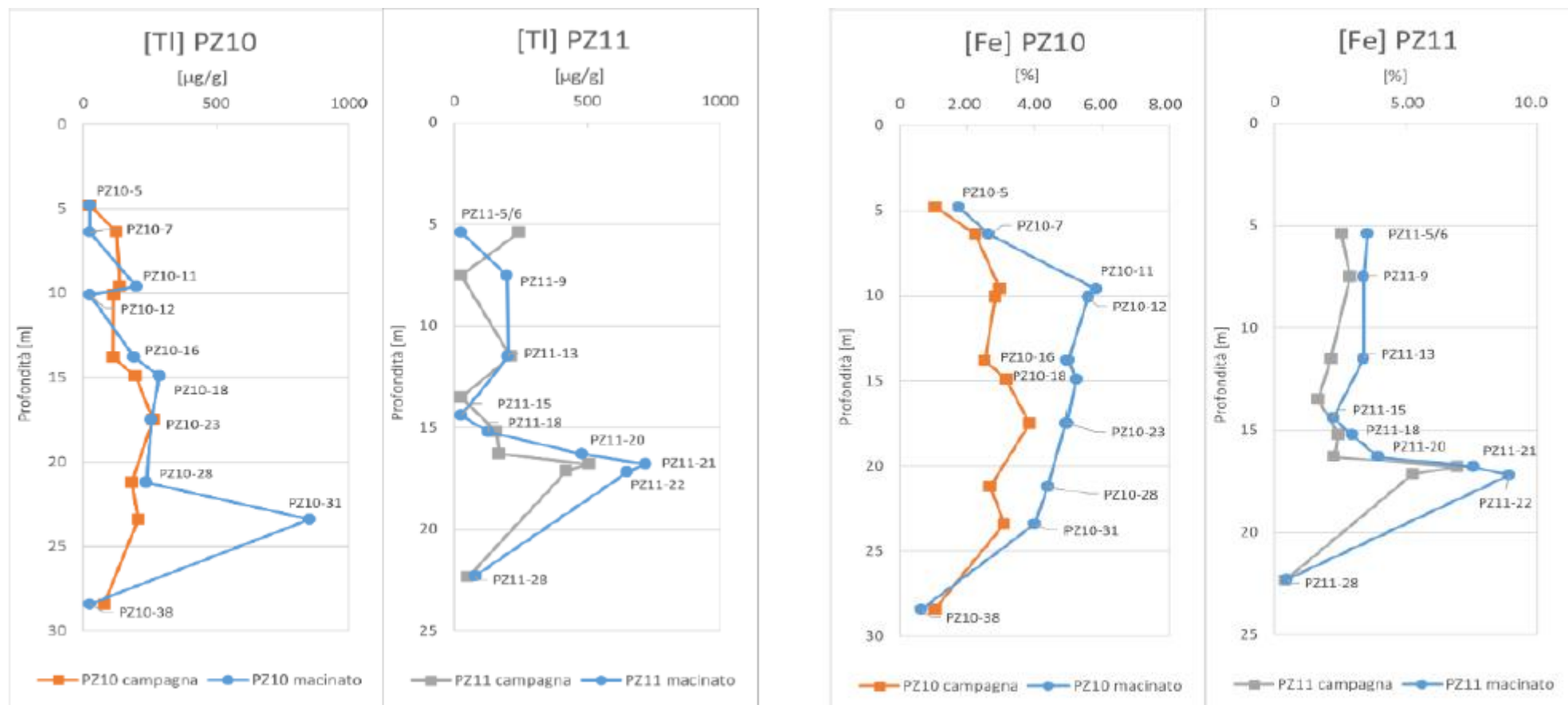
Spettrometria al Plasma
(ICP-OES, ICP-MS)



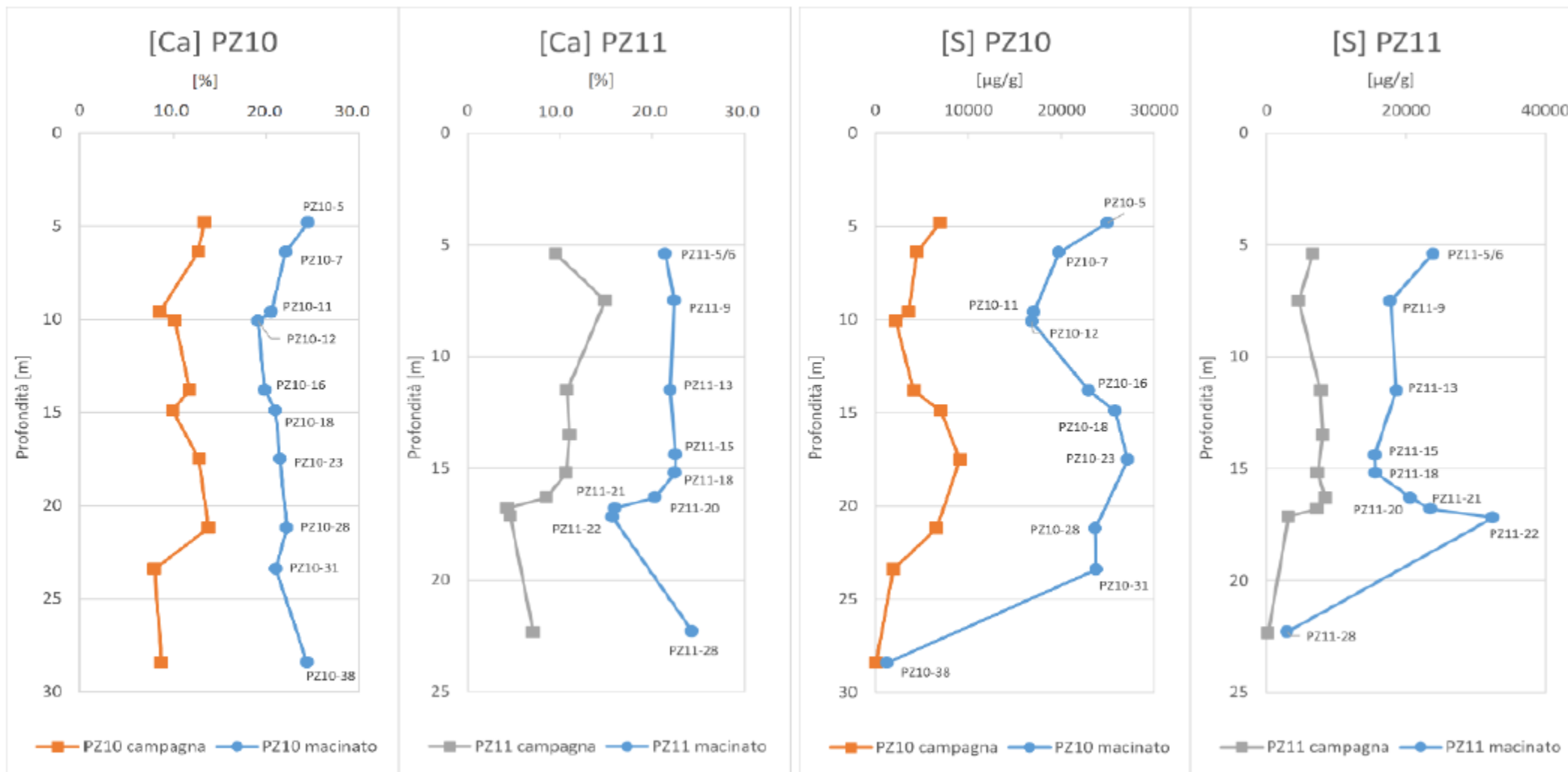
Confronto risultati pXRF determinazione in campo vs campioni macinati (Piombo e Zinco)



Confronto risultati pXRF determinazione in campo vs campioni macinati (Tallio e Ferro)

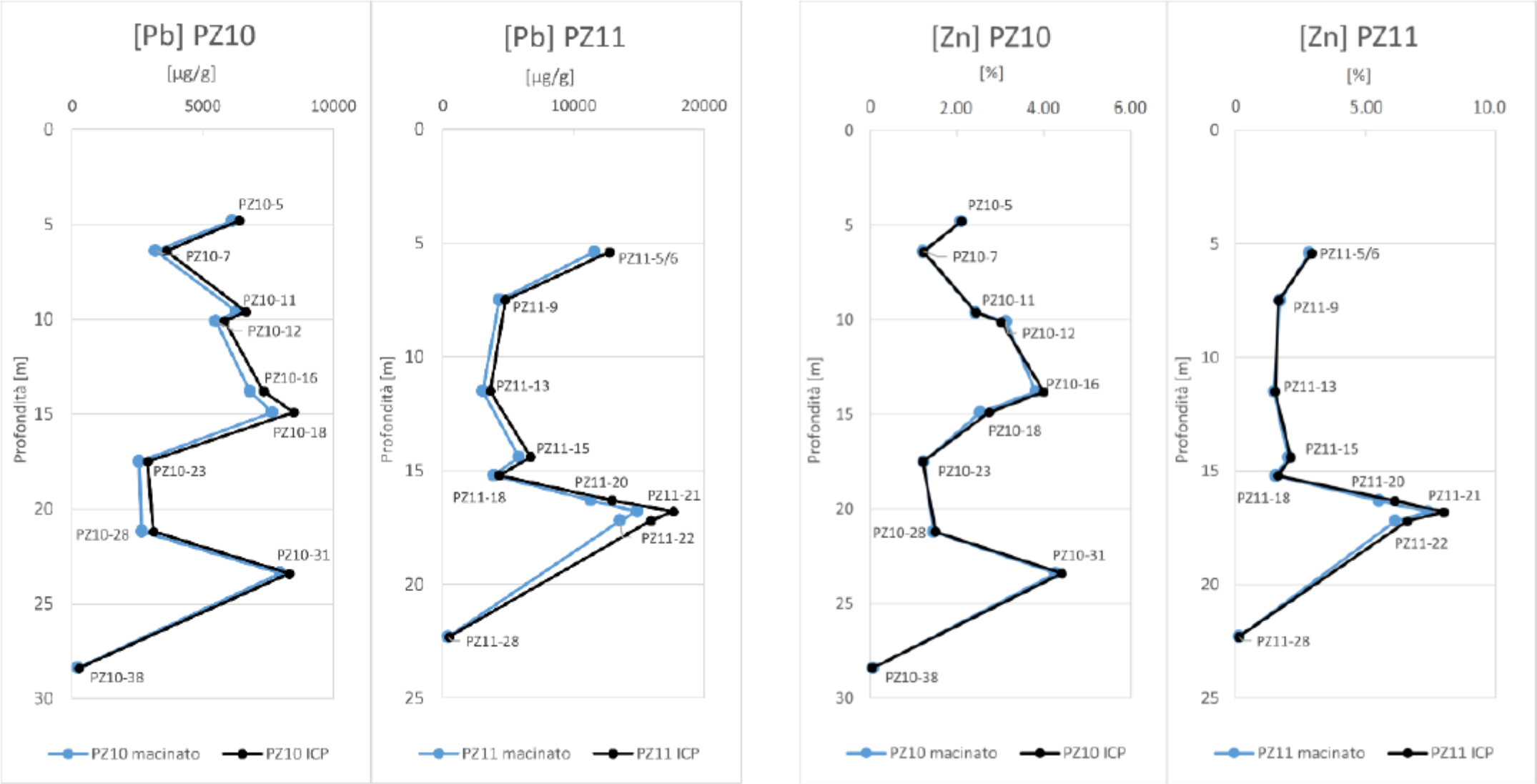


Confronto risultati pXRF determinazione in campo vs campioni macinati (Calcio e Zolfo)

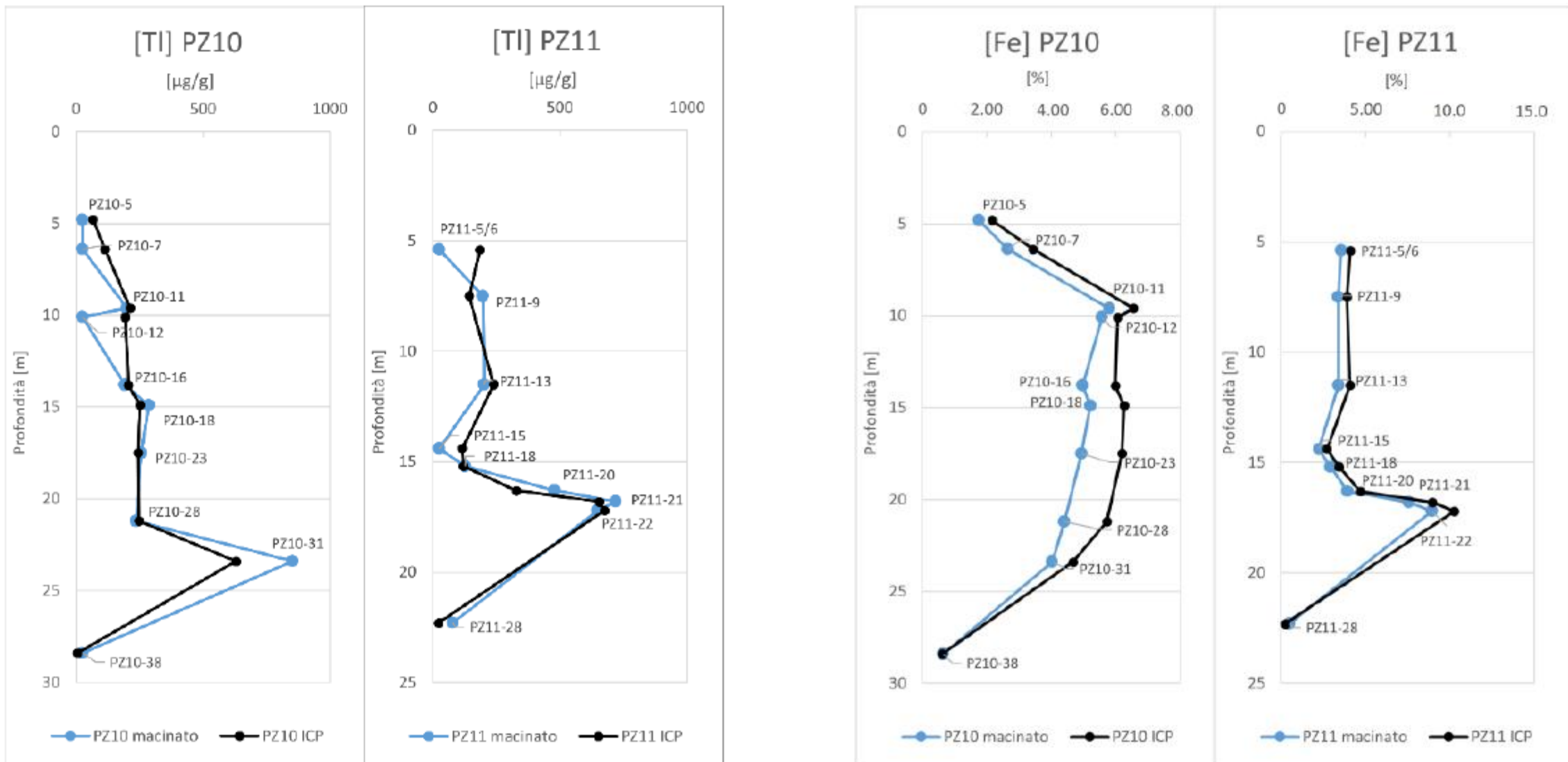


Effetto dell'umidità presente nei campioni durante l'analisi speditiva in campagna specialmente sugli elementi più leggeri che presentano un'intensità della radiazione di fluorescenza più bassa già in partenza.

Confronto pXRF vs ICP-OES o ICP-MS su campioni macinati (Piombo e Zinco)



Confronto pXRF vs ICP-OES o ICP-MS su campioni macinati (Tallio e Ferro)



Validazione delle analisi mediante pXRF

Correlazione fra risultati con le tecniche analitiche standard di laboratorio (ICP-OES, ICP-MS) e pXRF

Tabella 5.1. Criterio US EPA per la determinazione della qualità dell'analisi.

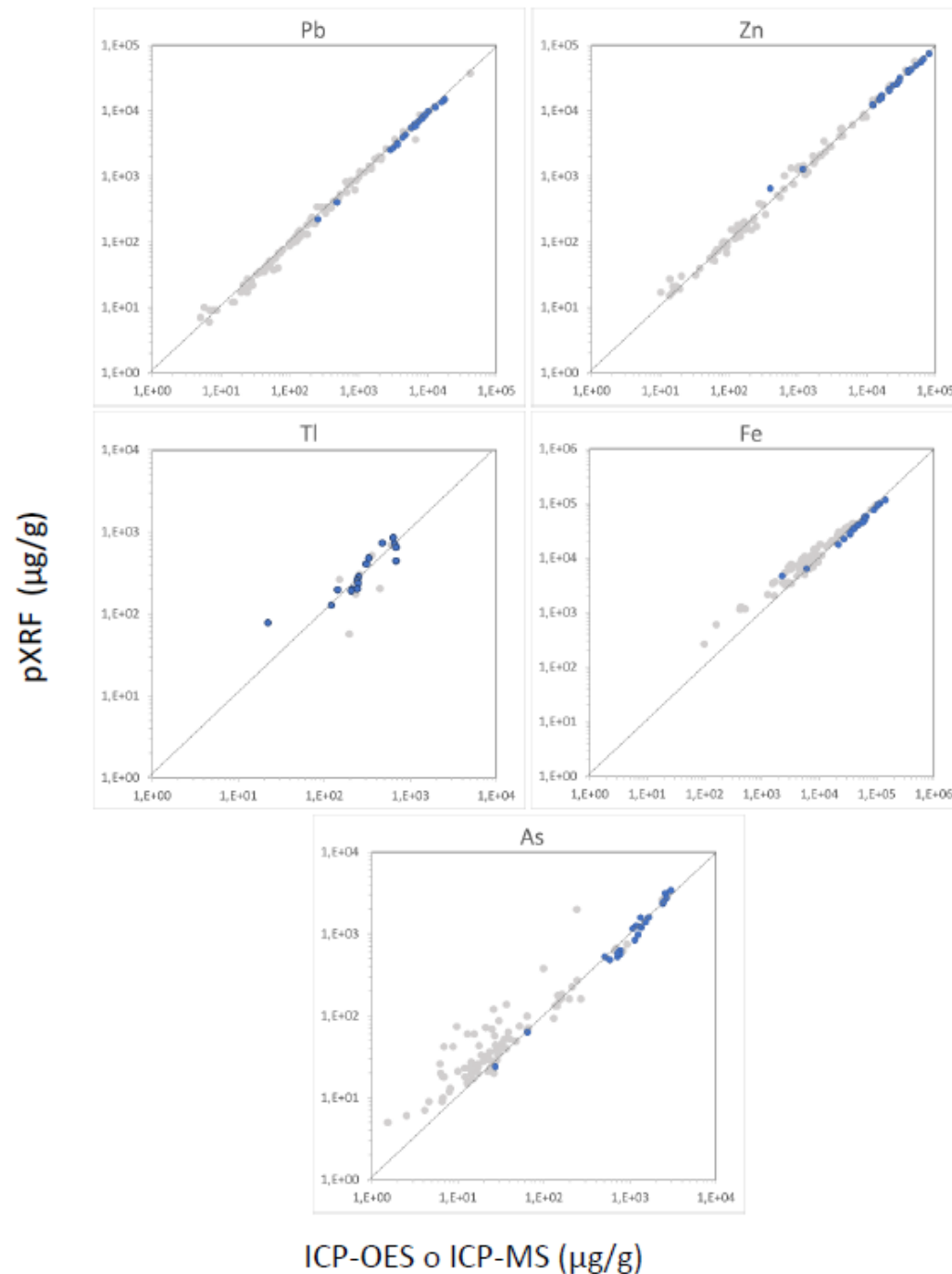
Livello di Qualità	Parametri statistici
Definitivo	$r^2 = 0.85$ a 1.0. La ripetibilità (RSD%) risulta minore o uguale al 10%, con i dati dei due dataset che risultano statisticamente simili.
Quantitativo	$r^2 = 0.70$ a 1.0. Il valore di RSD risulta minore del 20 %, ma con i due set di dati che risultano statisticamente differenti.
Qualitativo	$r^2 =$ minore di 0.70. Il valore di RSD è maggiore del 20 %.

I valori del coefficiente di correlazione r^2 e della pendenza della retta di regressione lineare per i diversi elementi sono stati ricalcolati considerando congiuntamente i dati relativi ai sondaggi PZ10 e PZ11 e quelli pubblicati in Barago et al. (2022)

Tabella 5.2. Sommario dei valori utili ai fini statistici (RSD%, r^2 , pendenza regressione lineare) relativi agli elementi chimici considerati (Pb, Zn, Tl, Fe e As) utilizzati per la determinazione della qualità dell'analisi pXRF.

Elemento	RSD%	r^2	Pendenza regressione lineare	Qualità dati
Pb	5 %	0.994	0.886	<i>Definitivo</i>
Zn	4 %	0.993	0.970	<i>Definitivo</i>
Tl	n.d.	0.720	1.012	<i>Qualitativo</i>
Fe	1 %	0.975	0.845	<i>Quantitativo</i>
As	10 %	0.932	1.035	<i>Quantitativo</i>

N.B.:! per la determinazione del valore RSD %, sono stati considerati i valori riportati in Barago et al. (2022),



Confronto tra dati di concentrazione pXRF, ottenuti sui **campioni macinati** in modalità da banco, **con i dati di concentrazione** relativi alle analisi effettuate con le tecniche standard di laboratorio (**ICP-OES e ICP-MS**) per Pb, Zn, Tl, Fe e As ($\mu\text{g/g}$).

In **grigio** sono rappresentati i dati di concentrazione relativi allo **studio di Barago et al. (2022)*** mentre in **blu** sono indicati quelli relativi ai **sondaggi PZ10 e PZ11** dei bacini minerari di Cave del Predil

(*Cave del Predil e Monte Avanza)

