

Facoltà di Scienze Matematiche, Fisiche e Naturali
Università di Firenze

Corso di Laurea in Chimica

Riassunto della tesi di Laurea di **Naomi Falsini**

Studio EPR della distribuzione dello ZFS di Mn(II) in CaCO₃ per le sue potenzialità diagnostiche

Relatore: prof. Maurizio Romanelli, maurizio.romanelli@unifi.it

Correlatore: dott. Francesco Di Benedetto, francesco.dibenedetto@unifi.it.

Oggetto di questo studio è la distribuzione dello ZFS di Mn(II) nella calcite condotto allo scopo di ottenere informazioni rilevanti riguardo le condizioni di formazione del travertino (e dei minerali in generale). Conoscere i processi che danno origine alla precipitazione di materiali a base di calcite è importante per via delle molteplici applicazioni a cui questa pietra può essere sottoposta: come materiale decorativo ma soprattutto per la sua importanza in climatologia.

Il reticolo strutturale della calcite contiene sempre, come sostituito del Ca, una certa quantità di Mn(II) (ione paramagnetico, 3d⁵) che permette di studiare il minerale attraverso misurazioni EPR. La spettroscopia di Risonanza Paramagnetica Elettronica permette di confermare la già consolidata correlazione empirica tra il comportamento delle caratteristiche spettrali e le condizioni di deposizione (fattori fisici e chimici) attraverso lo studio del parametro D dell'interazione *Zero-Field Splitting* (ZFS) del Mn(II). Allo scopo di riprodurre le distribuzioni di D che modificano le caratteristiche dello spettro EPR della calcite, sono stati simulati, variando il parametro D in una determinata gamma di valori, spettri EPR in banda X attraverso due differenti software di simulazione (Bruker's WINEPR – *SimFonia* e Weihe's SIM). Sono state eseguite medie pesate delle intensità degli spettri simulati usando funzioni di distribuzione differenti quali gaussiana, lorentziana e lognormale calcolate in uno specifico valore D_m, centro della distribuzione, e caratterizzate da un'ampiezza ben definita. Per trovare il miglior accordo con campioni sperimentali, gli spettri risultanti dalle simulazioni sono stati confrontati con gli spettri sperimentali di tre calciti, scelte per la diversità nella loro genesi, provenienti da differenti parti d'Italia: Papigno, Viterbo e Carrara.

Dal metodo utilizzato risulta confermato che anche gli spettri sperimentali dei campioni esaminati non sono definiti da un singolo valore di D, ma dalla presenza di una distribuzione. Inoltre il parametro D è connesso a distorsioni microstrutturali dovute, a loro volta, alla presenza di impurezze nel minerale. Il miglior accordo fra spettri simulati e sperimentali dei campioni Papigno e Carrara, travertini di origine inorganica, è stato ottenuto con una distribuzione gaussiana. Il campione Viterbo non viene riprodotto soddisfacentemente con nessuna delle distribuzioni considerate, a causa della sua origine biogenica.