



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

Scuola di
Scienze Matematiche
Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in Chimica
Curriculum Scienze Chimiche

Indagini XAS per la valutazione dello stato di ossidazione del Fe in vetri vulcanici

XAS investigations for evaluation of oxidation state of Fe in volcanic glasses

Relatore

Massimo Innocenti

Correlatore

Francesco Di Benedetto

Candidato

Federico Ravagli

Anno Accademico 2013/2014

INDICE

1 INTRODUZIONE.....	2
2 ETNA: ATTIVITA' VULCANICA E RISCHI SANITARI	4
2.1 L'attività vulcanica remota e recente	4
2.1.1 Eventi eruttivi considerati nello studio	6
2.2 Rischi sanitari delle ceneri vulcaniche	8
3 SPETTROSCOPIA XAS.....	13
3.1 Sorgente	13
3.2 Gli spettri XAS: origine e caratteristiche spettrali	15
3.4 Pre-edge	20
4 PARTE SPERIMENTALE	22
4.1 Preparazione dei campioni	22
4.2 Analisi dei dati.....	25
5 RISULTATI.....	31
6 DISCUSSIONE E CONCLUSIONI.....	44
RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI	48
RINGRAZIAMENTI.....	51

1 INTRODUZIONE

Nel corso dei secoli le frequenti eruzioni dell'Etna hanno spesso minacciato le comunità umane insediate nei suoi dintorni.

L'Etna è infatti un vulcano che si trova nei pressi della costa orientale della Sicilia, nella provincia di Catania ed in prossimità dello stesso capoluogo.

Oggi sono presenti molti insediamenti urbani nelle immediate vicinanze del vulcano, nonostante sia tuttora attivo ed abbia delle attività eruttive piuttosto frequenti.



Figura 1: L'Etna durante un'attività eruttiva

Anche se l' Etna è considerato da un lato una grande risorsa dal punto di vista turistico, soprattutto durante le attività eruttive, dall'altro

genera non pochi disagi alla popolazione locale. Le ceneri vulcaniche emesse durante le attività provocano ingenti danni ad edifici ed infrastrutture quali strade, aeroporti e monumenti, oltre che alle coltivazioni locali, causando ogni anno ingenti danni all'economia catanese.

Negli ultimi anni però ci si è cominciati a chiedere se queste ceneri, oltre a costituire un problema prettamente sociale ed economico, siano anche pericolose per la salute dell'uomo e dell'ambiente.

In tal senso si sono sviluppati numerosi studi ed anche questa tesi di laurea si orienta a dare una risposta preliminare alla domanda se e quanto le ceneri emesse dall'Etna siano effettivamente nocive per l'organismo umano e gli altri organismi viventi.

In particolare, lo scopo principale di questa tesi è quello di individuare e quantificare la presenza di Fe(II) e Fe(III) in campioni di ceneri (“fly ashes”) provenienti dall'Etna. Lo stato di ossidazione medio del Fe, come spiegato in seguito, è una delle cause che determinano la tossicità delle ceneri.

Il metodo utilizzato è quello dell'analisi del pre-edge del salto di soglia K del Fe, nello spettro di assorbimento di raggi X (XAS), registrato sui campioni di cenere. La zona del pre-edge ci può fornire informazioni sullo stato di ossidazione del Fe nei campioni.

2 ETNA: ATTIVITA' VULCANICA E RISCHI SANITARI

2.1 L'attività vulcanica remota e recente

Le prime attività vulcaniche nella regione etnea risalgono a circa 600000 anni fa ed erano caratterizzate principalmente da eruzioni fessurali di basalti alcalini in ambiente subaereo e subacqueo. In seguito, l'attività determina la formazione di un sottile ed esteso plateau vulcanico. A partire da 225000 anni fa permane l'attività fessurale concentrata lungo il sistema di faglie della Timpa di Acireale e, sul basso versante orientale dell'edificio vulcanico, si riscontra una transizione geochemica da prodotti subalcalini ad alcalini. Circa 120000 anni fa avviene un cambiamento nel tipo di emissione, da fessurale a centrale, conseguente allo spostamento del sistema di alimentazione verso ovest. Inoltre, in questo periodo, si riscontra anche la formazione dei primi piccoli centri vulcanici poligenici, dei quali il principale è il Trifoglietto. Un altro centro eruttivo, l'Ellittico, si è poi formato in seguito allo spostamento del sistema di alimentazione verso nord-ovest, con la conseguente drastica diminuzione di fenomeni fessurali. Le fasi finali di quest'ultimo centro eruttivo sono costituite da episodi molto energetici, che hanno portato alla calderizzazione dell'edificio vulcanico. Nei successivi 15000 anni i prodotti vulcanici sono andati a coprire l'intero stratovulcano, dal quale si è creato l'attuale Mongibello. Dopo circa 5000 anni il Mongibello ha subito delle serie

di frane e valanghe prodotte da eventi esplosivi sommitali, che ne hanno causato un catastrofico collasso laterale. Negli ultimi 4000 anni il Mongibello è stato interessato da una grande quantità di fenomeni esplosivi ed eruttivi (Vitaliti, 2013).

Il vulcano attuale è costituito da 5 crateri sommitali attivi (Fig. 2): il Cratere di Nord-est (NEC) (formatosi nel 1911), la Voragine (VOR) (formatasi nel 1945 all'interno del Cratere Centrale), la Bocca Nuova (BN) (generata nel 1968, anch'essa nel Cratere Centrale), il Cratere di Sud-est (SEC) (formatosi nel 1971) e il Nuovo Cratere di Sud-est (NSEC), che si è venuto a formare soltanto nel corso dell'attività esplosiva del 2011-2012 (INGV Sezione di Catania).

A seguito dell'attività vulcanica dell'Etna si è potuta formare una notevole quantità di materiale piroclastico che può raggiungere notevoli distanze dal centro eruttivo.

Dal 1995 ad oggi, i fenomeni parossistici hanno prodotto grandi volumi di tefra, definito come l'insieme di materiali piroclastici prodotti durante un'eruzione vulcanica, dell'ordine di 10^6 m^3 per ogni singolo evento, fino ad un massimo di $50 \times 10^6 \text{ m}^3$ durante il ciclo eruttivo svoltosi tra il 2002 ed il 2003. Le colonne eruttive formatesi nel corso di tali eventi sono state solitamente di estrema intensità, tanto che quella formatasi nel 2002 si è spinta oltre Malta fino a raggiungere la Libia (Vitaliti, 2013). Alcuni di questi eventi sono stati anche accompagnati da attività stromboliana, caratterizzata da eruzioni di polveri incandescenti e fontane di lava, che possono raggiungere altezze variabili dalle decine alle centinaia di metri.

Va menzionato in particolare l'evento iniziato a gennaio 2011 e conclusosi nell'aprile 2012, durante il quale le attività esplosive hanno portato alla nascita del Nuovo Cratere di Sud-Est (Vitaliti, 2013; INGV sezione di Catania). Quest'ultimo cratere è stato particolarmente interessato dagli eventi parossistici del 2013, dal quale si sono formate le ceneri vulcaniche da noi analizzate.

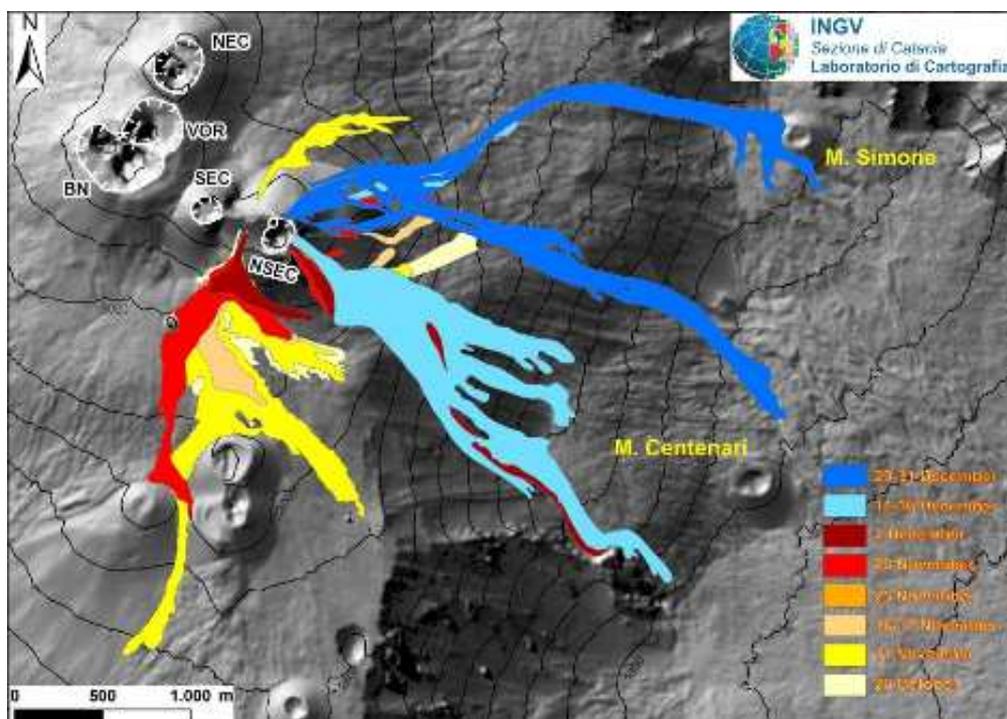


Figura 2 Mappa delle colate laviche emesse dal NSEC dal 26 ottobre al 31 dicembre 2013 (INGV Sezione di Catania)

2.1.1 Eventi eruttivi considerati nello studio

Nell'evento del 19 febbraio 2013 si è generata una nube eruttiva orientata ESE, che è passata per le località di Formazzo, Sant'Alfio,

Giarre e Riposto. La nube prodotta il 16 marzo si è propagata invece in direzione SE, incontrando Zafferana Etnea, Mangano e Pozzillo. Nel fenomeno del 3 aprile la nube si è presentata in maniera del tutto simile alla precedente, investendo i paesi di Zafferana e Santa Tecla. In precedenza, vi era stata una continua emissione di cenere, per cui l'area interessata dalla nube è risultata più ampia rispetto a quella del 16 marzo.

Questa situazione si è verificata anche prima dell'evento dell'11-12 aprile. La nube generata dall'evento del 18 aprile è risultata essere invece molto stretta ed ha interessato i centri urbani del versante meridionale dell'Etna, come Ragalna e Belpasso, propagandosi in direzione SSO. Nell'evento del 27 aprile la nube ha interessato un'area piuttosto ampia, spostatasi in direzione NE, fino a raggiungere i comuni di Messina, Villafranca e Torre Faro (Vitaliti, 2013).

Dopo sei mesi di inattività il Nuovo Cratere di Sud-Est ha ripreso la sua attività il 26 ottobre, producendo ben 8 episodi eruttivi nell'arco di due mesi. Alcuni di essi hanno mostrato le caratteristiche tipiche dell'evento parossistico, portando cioè all'emissione di fontane di lava, colonne di gas e materiale piroclastico, ma altri sono stati meno violentemente esplosivi e di più lunga durata. Fra tutti questi 8 eventi spicca quello del 23 novembre che si è rivelato uno dei più fortemente esplosivi registrati sull'Etna negli ultimi anni. La sua fase di emissione più intensa è infatti durata ben 20 minuti.

2.2 Rischi sanitari delle ceneri vulcaniche

I primi studi sui rischi di salute causati dalla respirazione di polveri vulcaniche furono effettuati in seguito all'eruzione del Monte Sant'Elena (Washington, USA) nel 1980. Tali studi hanno evidenziato che la cenere vulcanica, nei polmoni, è meno reattiva della normale silice cristallina, che quindi può essere considerata più simile ad un materiale inerte. Tuttavia essa può anche causare fibrosi polmonare se inalata in grande quantità oppure per molto tempo. (Health Effects of Volcanos, 1986; Horwell et al., 2003).

Un recente studio di Horwell et al. del 2003 ha analizzato, tramite la tecnica EPR (**E**lectron **P**aramagnetic **R**esonance), la superficie delle polveri provenienti dall'eruzione del vulcano Soufrière Hills (Montserrat, Indie Occidentali). Il vulcano ha prodotto polveri in continuazione sin dall'inizio della sua attività nel 1995 (Robertson et al., 2000; Bonadonna et al., 2002) e alcuni studi ne hanno evidenziato la tossicità, specialmente a seguito di inalazioni prolungate (Wilson et al., 2000; Cullen et al., 2002).

Le polveri prodotte dal vulcano Soufrière Hills contengono infatti cristobalite (Fig. 3), una varietà polimorfa della silice cristallina (Watts et al., 2002) che è considerata capace di causare fibrosi polmonare e silicosi (IARC 1997).

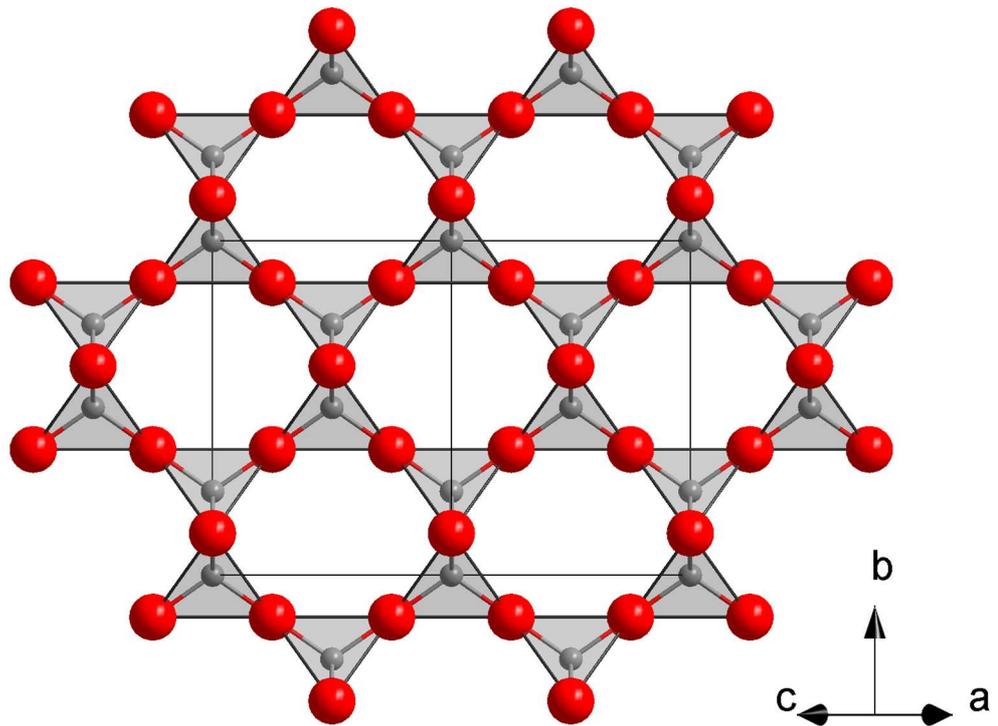


Figura 3: Modello idealizzato di β -Cristobalite

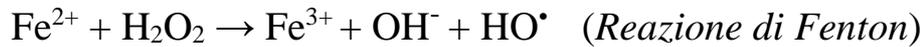
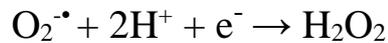
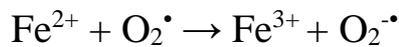
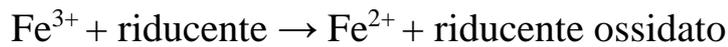
La frattura dei cristalli di cristobalite può generare specie radicaliche sulla loro superficie (Fubini, 1998a) determinandone così una reattività nei polmoni. Inoltre, per via della presenza sulla sua superficie di siti attivi, la cristobalite può anche generare radicali liberi in soluzione acquosa, quali ad esempio O_2^{\cdot} . Questo radicale viene spesso prodotto anche in molti processi intracellulari, come nella respirazione mitocondriale, ma in piccole concentrazioni questa specie è solo moderatamente reattiva con le cellule biologiche e viene facilmente rimossa dai meccanismi di difesa antiossidanti (Fubini e Otero Arean, 1999).

In presenza di metalli di transizione, come ad esempio il ferro, il radicale O_2^{\bullet} può generare facilmente la specie HO^{\bullet} molto più reattiva, e quindi molto più pericolosa per l'organismo umano, rispetto alla precedente. Essa può infatti rigenerare l'elettrone perduto estraendo un atomo di idrogeno dai legami C-H nelle molecole endogene, quali DNA o lipidi, causando gravi danni (Fubini et al. 1995b; Fubini e Hubbard, 2003).

Il radicale HO^{\bullet} è considerato l'unica specie in grado di danneggiare le basi azotate del DNA a causa di tre principali fattori (Pryor, 1998):

- l'elevata natura elettrofila di HO^{\bullet} ; questo è infatti il radicale elettrofilo cui il DNA è maggiormente esposto.
- l'elevata reattività, sia dal punto di vista termodinamico che cinetico, del radicale HO^{\bullet} .
- la sua vicinanza alla molecola di DNA; infatti gli elementi che generano la specie HO^{\bullet} , in particolare il Fe, sono in grado di legarsi al DNA stesso e permettono al radicale di trovarsi nelle immediate vicinanze del suo bersaglio.

La presenza di Fe è dunque l'origine principale dei radicali dannosi al nostro organismo. Infatti il Fe, se presente sulla superficie di silice cristallina o altri silicati, può funzionare da centro catalitico per la generazione di radicali HO^{\bullet} tramite la reazione di Haber-Weiss (Fubini e Otero Arean, 1999; Horwell et al., 2003):



Il Fe (III) viene convertito in Fe (II) nella prima reazione tramite riduzione con vari metaboliti quali ad esempio ascorbato, cisteina e glutatione. Il Fe (II), che come vedremo è già presente sulla superficie della silice, entra nella reazione nel secondo passaggio. A questo punto il Fe (II) (prodotto dalla riduzione del Fe (III) o entrato tal quale nella reazione) reagisce con il perossido di idrogeno in quella che è chiamata *Reazione di Fenton*, formando tra i prodotti HO• (Fubini e Otero Arean, 1999).

Perché avvenga questa reazione è sufficiente che il Fe sia presente in quantità catalitica, ovvero in tracce.

La generazione di radicali dovuta a catalisi del Fe è responsabile di gravi danni al DNA e tali radicali possono effettuare facilmente reazioni di perossidazione con i lipidi e di ossidazione con le proteine, con il conseguente sviluppo nell'organismo umano di polmoniti e tumori (Hardy e Aust, 1995; Kane, 1996).

Lo studio di Horwell et al. (2003) ha dimostrato come i campioni di polveri respirabili siano risultati reattivi nella formazione di radicali HO•, ma anche come sulla superficie della silice venga prodotta una scarsa quantità di specie radicaliche. Inoltre quantità significative di cristobalite sono state individuate solamente nei campioni

provenienti dal collasso del duomo lavico, ovvero solo nelle polveri depositate nelle immediate vicinanze della bocca del vulcano. Questo vuol dire che, con ogni probabilità, non è la silice in quanto tale la principale responsabile della produzione di radicali.

La reattività osservata è quindi attribuita essenzialmente al Fe contenuto sulla superficie delle particelle solide; il Fe (II) è infatti presente sulla superficie delle polveri ed è stato dimostrato come esso sia enormemente più mobile del Fe (III) in presenza di chelanti particolari, quali la ferrozina o altri, presenti nei tessuti biologici.

E' proprio questa caratteristica a diversificare le ceneri vulcaniche da altri minerali della crosta terrestre: l'argilla, per esempio, è molto ricca di Fe (III), in quanto formatasi dall'erosione di altri minerali in un ambiente ossidante; altri minerali più resistenti all'erosione possono, invece, essere ricchi di Fe (II) al loro interno, ma comunque presentare Fe (III) in abbondanza sulla loro superficie. Le ceneri vulcaniche studiate da Horwell et al. (2003), invece, presentano la stessa quantità di Fe (II) sia sulla superficie che all'interno. Dato che, in teoria, il Fe (II) sulla superficie potrebbe ossidarsi velocemente dopo l'eruzione, la presenza di grosse quantità di Fe (II) sulla superficie delle polveri può essere dovuta al fatto che il flusso piroclastico rimane caldo e compatto per molto tempo, riducendo la possibilità di filtrazione di acqua e di esposizione all'aria, impedendone quindi l'ossidazione.

Questo risultato suggerisce che i vecchi depositi di origine vulcanica possono ancora risultare pericolosi per la salute se rimangono

preservati nel loro stato originale, mentre invece se subiscono l'erosione e l'esposizione agli agenti atmosferici, il pericolo potrebbe essere molto più ridotto. In ogni caso i detriti vulcanici, se estratti dal terreno, o comunque lavorati, possono essere riportati, almeno in parte, alla loro originaria reattività (Horwell et al., 2003).

3 SPETTROSCOPIA XAS

3.1 Sorgente

La spettroscopia XAS (**X-ray Absorption Spectroscopy**) è una tecnica di caratterizzazione, in assorbimento di raggi X, che utilizza come sorgente la cosiddetta Luce di Sincrotrone.

Un impianto per la produzione di Luce di Sincrotrone è costituito da un anello nel quale viene fatto circolare, nel vuoto, un fascio elettronico a velocità prossima a quella della luce. Gli elettroni vengono accelerati da campi elettrici e deviati sulla traiettoria circolare grazie all'applicazione periodica di campi magnetici indotti da elettromagneti.

Dato che gli elettroni nel vuoto si muovono in linea retta, quando vengono deflessi da un campo magnetico, per il principio di conservazione dell'energia si genera una radiazione, che prende proprio il nome di Luce di Sincrotrone e la cui potenza radiante è:

$$P = \frac{2e^4}{3m_0^4c^6} E^2 B^2$$

P = potenza radiante

e = carica dell'elettrone

m_0 = massa dell'elettrone

c = velocità della luce

E = intensità del campo elettrico

B = intensità del campo magnetico

Tangenzialmente alle curve dell'anello, dove gli elettroni vengono deviati dal campo magnetico, e quindi in corrispondenza del punto in cui viene prodotta la Luce di Sincrotrone, vengono disposti una serie di laboratori (generalmente 20-40) detti *beamlines*, nei quali viene raccolta ed utilizzata la radiazione prodotta (Fig. 4).



Figura 4: Struttura di un Sincrotrone, costituito dall'anello e dai beamlines

I sincrotroni di ultima generazione contengono in più dei sistemi di magneti particolari, i quali riescono a forzare gli elettroni a percorrere traiettorie sinusoidali o a spirale, in modo da ottenere una radiazione più collimata e persino polarizzata circolarmente nella maniera desiderata. Mediante l'impiego di questo tipo di magneti, si può massimizzare la brillantezza della radiazione sfruttabile nelle beamlines ad essi collegate.

3.2 Gli spettri XAS: origine e caratteristiche spettrali

Nell'assorbimento di raggi X ($\lambda_x = 10^{-5} \text{ \AA} - 100 \text{ \AA}$) uno degli elettroni negli orbitali più interni dell'atomo viene espulso, con la conseguente formazione di uno ione eccitato. Nel corso del processo, l'energia $h\nu$ della radiazione viene ripartita tra energia cinetica dell'elettrone

emesso ed energia potenziale dello ione eccitato; si ha la più alta probabilità di assorbimento quando l'energia $h\nu$ è esattamente uguale all'energia necessaria a rimuovere l'elettrone interno. Si ha quindi un caso di *effetto fotoelettrico*.

Come possiamo notare dalla figura 5, lo spettro di assorbimento presenta delle discontinuità per valori definiti dalla λ , dette *soglie di assorbimento*. In corrispondenza di tali soglie si può individuare la lunghezza d'onda di un fotone la cui energia sarà esattamente uguale all'energia necessaria per espellere un elettrone del core.

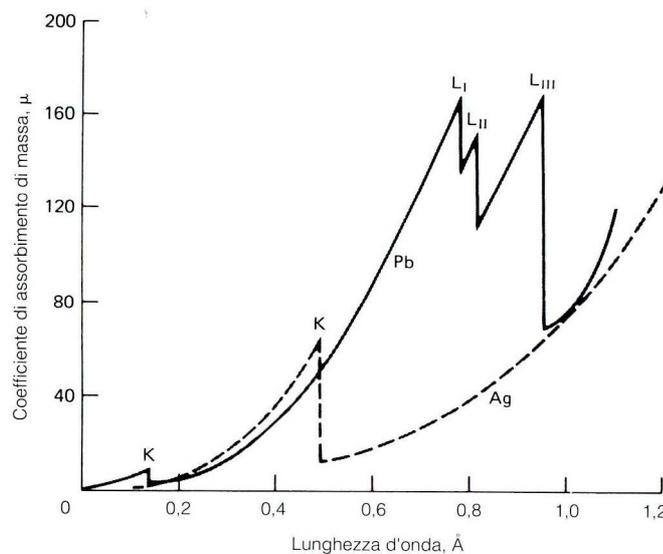


Figura 5: Spettri di assorbimento di raggi X di Pb e Ag

A lunghezze d'onda immediatamente maggiori, l'energia non è sufficiente per espellere l'elettrone, per cui lo spettro di assorbimento diminuisce bruscamente. A lunghezze d'onda inferiori, invece, l'interazione tra radiazione ed elettroni diventa sempre meno

probabile, per cui lo spettro di assorbimento diminuisce, stavolta in maniera più graduale.

Il picco contrassegnato con la lettera K corrisponde all'energia necessaria per espellere un elettrone con $n=1$. I picchi contrassegnati con L corrispondono invece alla rimozione di un elettrone con $n=2$, e si trovano in corrispondenza di lunghezze d'onda maggiori, o di energie minori.

Come per tutti gli altri tipi di radiazione, anche per l'assorbimento di raggi X si può applicare la legge di Beer

$$\ln \frac{P_0}{P} = \mu x$$

P_0 = potenza del fascio incidente

P = potenza del fascio trasmesso

μ = coefficiente di assorbimento lineare

x = spessore del campione (cm)

Tale legge può essere scritta anche nella forma più conveniente

$$\ln \frac{P_0}{P} = \mu_M \rho x$$

μ_M = coefficiente di assorbimento di massa

ρ = densità del campione

Il coefficiente di assorbimento di massa è caratteristico dell'elemento analizzato ed inoltre, al contrario del coefficiente di assorbimento lineare, non dipende dallo stato chimico e fisico degli elementi. Inoltre il coefficiente di assorbimento di massa è additivo per più elementi contenuti in un campione.

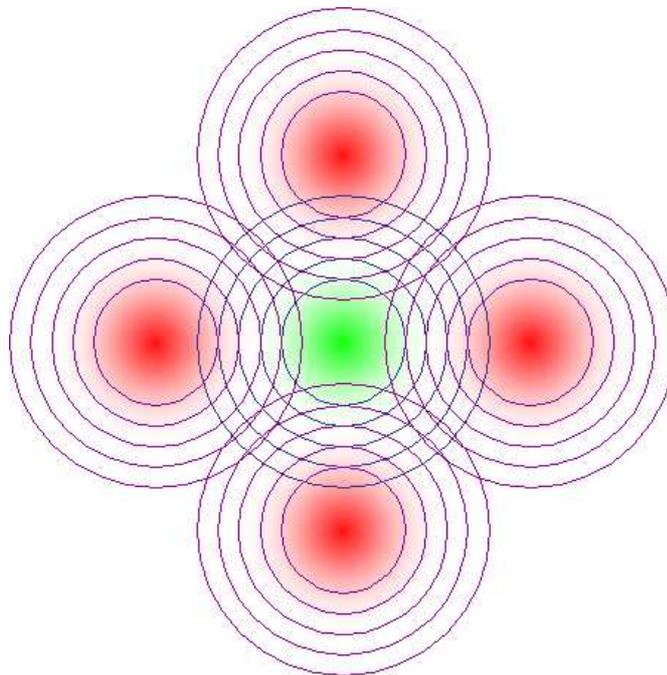


Figura 6: Rappresentazione dell'interferenza dell'elettrone retrodiffuso con se stesso

Il solo fenomeno dell'emissione di un fotoelettrone non sarebbe però molto informativo, e non spiega compiutamente ciò che accade a causa del fatto che il fotoelettrone, una volta generato, è libero di diffondere nello spazio circostante. Nel caso di un campione solido, può interagire con le nuvole elettroniche degli altri nuclei e venire

retrodifuso, generando interferenza con il fenomeno di diffusione elettronica dall'atomo centrale (Fig. 6).

Il salto di soglia K del ferro è quello che abbiamo analizzato in questa tesi di laurea e corrisponde all'espulsione di un elettrone dall'orbitale 1s.

Lo spettro del picco K per i metalli della prima riga di transizione, e quindi anche del Fe, può essere suddiviso in tre sezioni principali:

- la zona del *pre-edge*, che si trova ad un'energia più bassa di alcuni eV del salto di soglia K, e che è associata alla transizione dall'orbitale 1s ad un orbitale molecolare che coinvolge lo ione fotoemettitore all'interno della struttura cristallina; questo fenomeno è caratteristico per i metalli delle serie di transizione.
- la zona compresa tra il massimo del salto di soglia e circa 40 eV oltre la soglia stessa, che comprende la transizione dall'orbitale 1s ad uno stato continuo non localizzato sullo ione metallico.
- la zona dove si hanno le modulazioni di assorbimento, che si trova ad energie maggiori di 40 eV oltre la soglia; queste modulazioni sono dovute alle interferenze tra gli elettroni espulsi e quelli retrodiffusi.

Generalmente la seconda zona è indicata come zona XANES (**X**-ray **A**bsorption **N**ear **E**dge **S**tructure), mentre la terza è conosciuta come zona EXAFS (Fig. 7) (**E**xtended **X**-ray **A**bsorption **F**ine **S**tructure) (Waychunas et al., 1983).

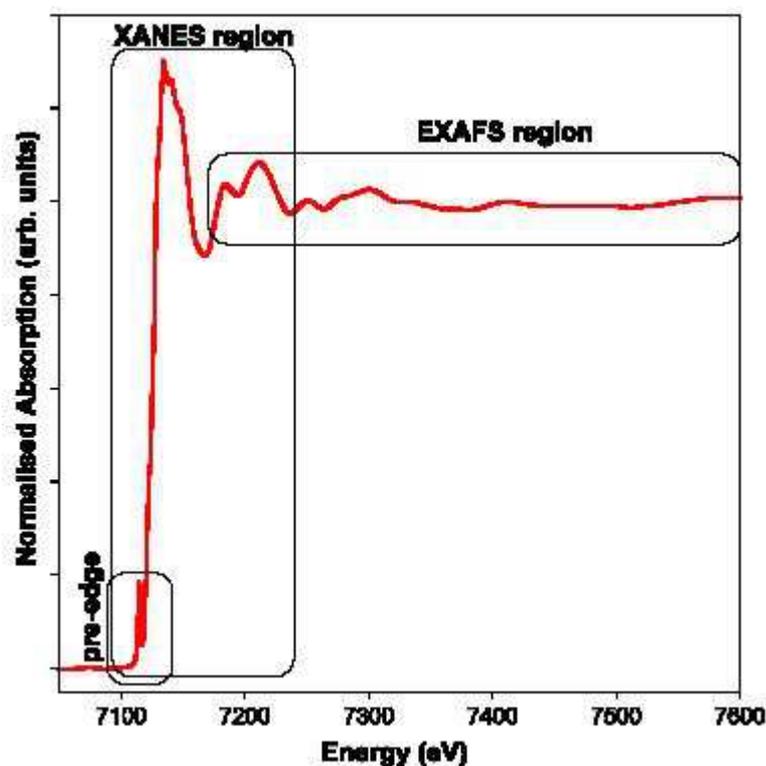


Figura 7: Tipico spettro di assorbimento X

3.4 Pre-edge

Di queste tre regioni, quella del pre-edge è quella in cui l'intensità e l'energia variano in maniera più sistematica a seconda della geometria di coordinazione del complesso, del tipo di legame metallo-legante e della carica di valenza dello ione metallico.

Ad esempio è stato osservato un incremento di un fattore 7 nell'intensità del pre-edge di un composto tetraedrico di Fe (III), rispetto ad un analogo composto ottaedrico (Shulman et al., 1976).

La variazione del numero di ossidazione del metallo ha, invece, un notevole effetto sull'energia del picco di pre-edge, che presenta uno spostamento di 2-3 eV verso energie maggiori con l'aumento dello

stato di ossidazione di una unità (White e McKinstry, 1966; Sirvastava e Nigam, 1973; Waychunas et al., 1983).

La variazione nell'intensità del pre-edge, a seconda della geometria di coordinazione del complesso, si spiega con le regole di selezione per le transizioni elettroniche dall'orbitale $1s$ agli orbitali molecolari con alta caratteristica d ($\Delta l = \pm 1$) (Parratt, 1939). Dato che sia l'orbitale $1s$ che i $3d$ sono centrosimmetrici, la probabilità di transizione dovrebbe essere bassa. Se il sito ionico è non centrosimmetrico, si viene a verificare un carattere misto di orbitali $3d$ e $4p$, che aumenta notevolmente la probabilità della transizione, con un conseguente incremento dell'assorbimento. L'incremento dell'intensità è ampio tra le coordinazioni regolari ottaedriche e tetraedriche, ma varia in accordo con il grado di distorsione dalla struttura centrosimmetrica, nel composto ottaedrico.

Lo spostamento dell'energia, dovuto al variare del numero di ossidazione del Fe, è sostanzialmente un effetto elettrostatico dovuto all'aumento dell'energia di legame dell'orbitale $1s$, in parallelo all'aumento della carica formale (Tossel et al., 1974). Inoltre anche il tipo di legante influenza la carica sullo ione metallico: anche complessi aventi la stessa carica formale sul Fe possono evidenziare uno spostamento dell'energia del salto di soglia, che dipende quindi dalla covalenza del legame Fe-X (Salem et al., 1978; Sarode et al., 1979; Kumar et al., 1979; Waychunas et al., 1983).

Anche il numero di coordinazione ha effetto sulle energie del picco di soglia, ma non in modo incisivo come avviene per il grado di ossidazione.

4 PARTE SPERIMENTALE

4.1 Preparazione dei campioni

Le polveri vulcaniche analizzate sono state raccolte in varie località limitrofe all'Etna: Belpasso (BEL), Biancavilla (BIANC), Fiandaca (FI), Linguaglossa (LING), Milo (MIL), Sant'Alfio (SALF), Santa Tecla (STEC) e nei pressi del rifugio Citelli in località Linguaglossa (CIT); i campioni nominati come ET si riferiscono invece alle polveri raccolte in prossimità del vulcano. Tutti i campioni si riferiscono alle polveri generate dal vulcano nel periodo 2012-2013.

Per le caratterizzazioni del presente studio si sono utilizzati tre tipi diversi di campione: polveri vulcaniche tal quali, polveri su cui è stato effettuato un processo di leaching (trattamento chimico), e campioni suddivisi per classi granulometriche (Tab I).

Il trattamento di leaching è stato effettuato con acqua distillata, per testare l'eventuale solubilità del Fe a contatto con l'acqua per tempi progressivi tra 30 e 180 minuti.

La suddivisione in classi è stata effettuata separando le frazioni: $>850 \mu\text{m}$, $<850 \mu\text{m}$ e $<63 \mu\text{m}$ per tutti i campioni eccetto che per il campione ET; in questo caso si è operata una suddivisione più

dettagliata, individuando le classi: 1000-500 μm , 500-250 μm , 250-125 μm , 125-63 μm e <63 μm .

SIGLA CAMPIONE	CLASSE GRANULOMETRICA (μm)	TEMPO LEACHING (min)
BEL3A	<850	-
BEL3A30	<850	30
BEL3A90	<63	90
BIANC1	<850	-
BIANC2	>850	-
BIANC3	<850	90
BIANC4	<63	-
ET1	1000-500	-
ET2	500-250	-
ET3	250-125	-
ET4	125-63	-
ET5	<63	-
ET TOT	Totale	-
FI1A	<850	-
FI2A	<850	-
FI2A30	<850	30
FI2A180	<850	180
LING1	<850	-
LING2	>850	-
LING3	<850	90
MIL1	<850	-
MIL2	>850	-
MIL3	<850	90
MIL4	<63	-
SALF1	<850	-
SALF2	>850	-
SALF3	<850	90

STEC	<850	-
STEC30	<850	30
STEC90	<850	90
STEC180	<850	180

Tabella I: Sigle e classificazione dei campioni

E' stato appurato che le polveri sono composte in larga quantità da vetro, connesso a quantità variabili di fasi cristalline, quali plagioclasti e clinopirosseni (Di Benedetto et al., 2014). La grandezza delle particelle è variabile di campione in campione: si passa da particelle sub-millimetriche a particelle molto sottili.

Precedenti analisi in laboratorio effettuate tramite la spettroscopia EDS (**E**nergy **D**ispersion **S**pectroscopy) e la spettrofotometria XRF (**X**-**R**ay **F**luorescence), hanno rivelato una presenza media di Fe pari a circa il 10% del peso dei campioni, distribuito in quantità variabili tra le fasi vetrose e quelle cristalline (Di Benedetto et al., 2014).

I campioni sono stati analizzati sfruttando la tecnica XAS in trasmissione presso l'European Synchrotron Radiation Facility (ESFR) di Grenoble, presso la beamline BM23.

Per l'analisi XAS, tutti i campioni sono stati preparati come pasticche pressate, costituite da un'opportuna miscela di cenere vulcanica e di cellulosa. La quantità di campione (~10 mg) impiegata nella realizzazione dell'assorbitore, è stata valutata in modo da ottimizzare l'altezza del salto di soglia. Una quantità eccessiva di campione, infatti, riduce la trasmissività dello stesso ai raggi X, e quindi

diminuisce la qualità del segnale registrato in Trasmissione. Al contrario, una piccola quantità di campione, migliora il segnale, ma in esso il salto di soglia si riduce se la concentrazione dell'elemento fotoemettitore è troppo ridotta.

Le analisi sono state effettuate a temperatura ambiente e all'aria. Il segnale è stato registrato in Trasmissione, registrando la I_0 e la I (rispettivamente l'intensità iniziale e quella trasmessa dopo l'assorbimento) a monte e a valle del campione con due camere di ionizzazione.

Grazie all'elevata trasmittanza delle pasticche, è stato possibile applicare una lamina di riferimento di Fe metallico a valle della seconda camera di ionizzazione, consentendo la simultanea registrazione dello spettro di riferimento, mediante l'impiego di una terza camera di ionizzazione. Lo spettro di riferimento di Fe metallico è stato impiegato per realizzare una precisa calibrazione dell'energia dello spettro.

4.2 Analisi dei dati

Come risultato delle nostre misure abbiamo ottenuto per ogni campione uno spettro XAS, dal quale abbiamo isolato la zona del pre-edge (Fig. 8)

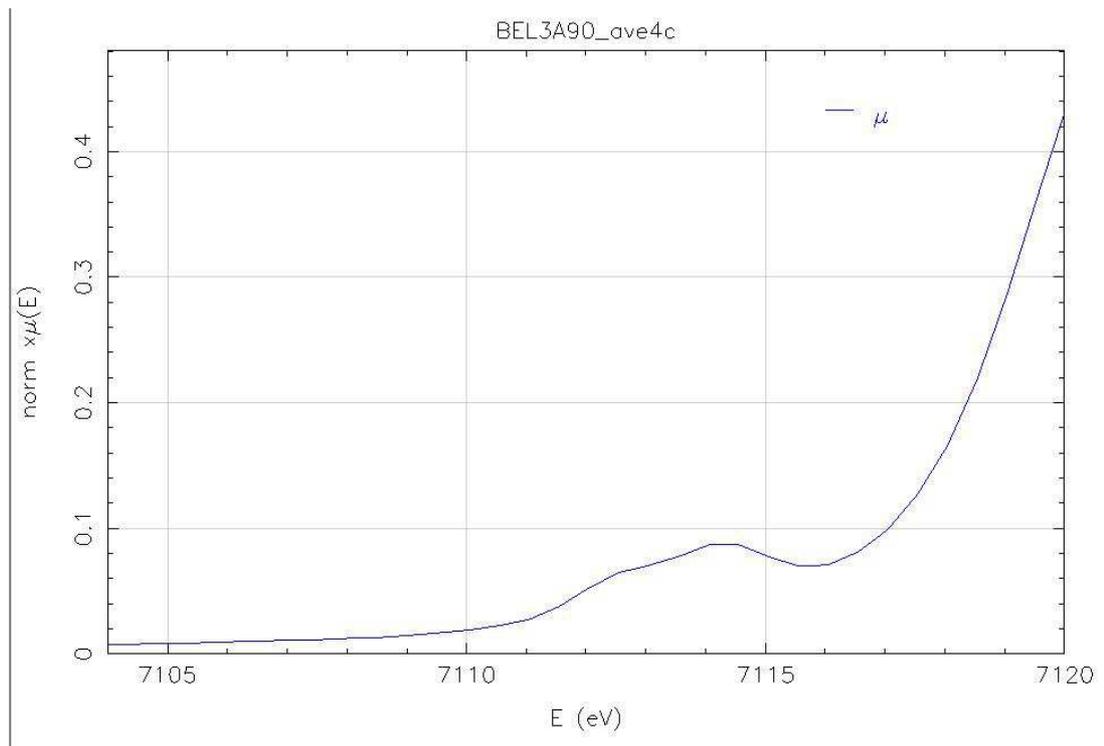


Figura 8: Picco del pre-edge del campione BEL3A90

Lo spettro di assorbimento viene visualizzato mostrando in grafico l'andamento del coefficiente di assorbimento di massa (μ), in ordinata, contro l'energia dei fotoni X assorbiti (espressa in eV) in ascissa.

Per analizzare lo spettro abbiamo tentato l'impiego di un metodo di fitting "full profile" analogo a quanto descritto in Giuli et al. (2011).

Lo spettro viene modellizzato ottimizzando, mediante un algoritmo di minimi quadrati, la somma di alcune funzioni:

- una funzione arcotangente (per modellare il fondo nella prossimità del salto di soglia);
- una o più funzioni Gaussiane o Pseudo-Voigt (Wilke et al., 2001; Giuli et al., 2011).

Secondo lo studio di Giuli et al. (2011), per ottenere un fit adeguato della regione sperimentale del pre-edge sono necessarie tre componenti di tipo Gaussiano aventi centroidi posizionati a 7112.6, 7113.9 e 7114.5 eV, rispettivamente. La funzione arcotangente ha il suo centroide a 7119 eV (Fig. 9).

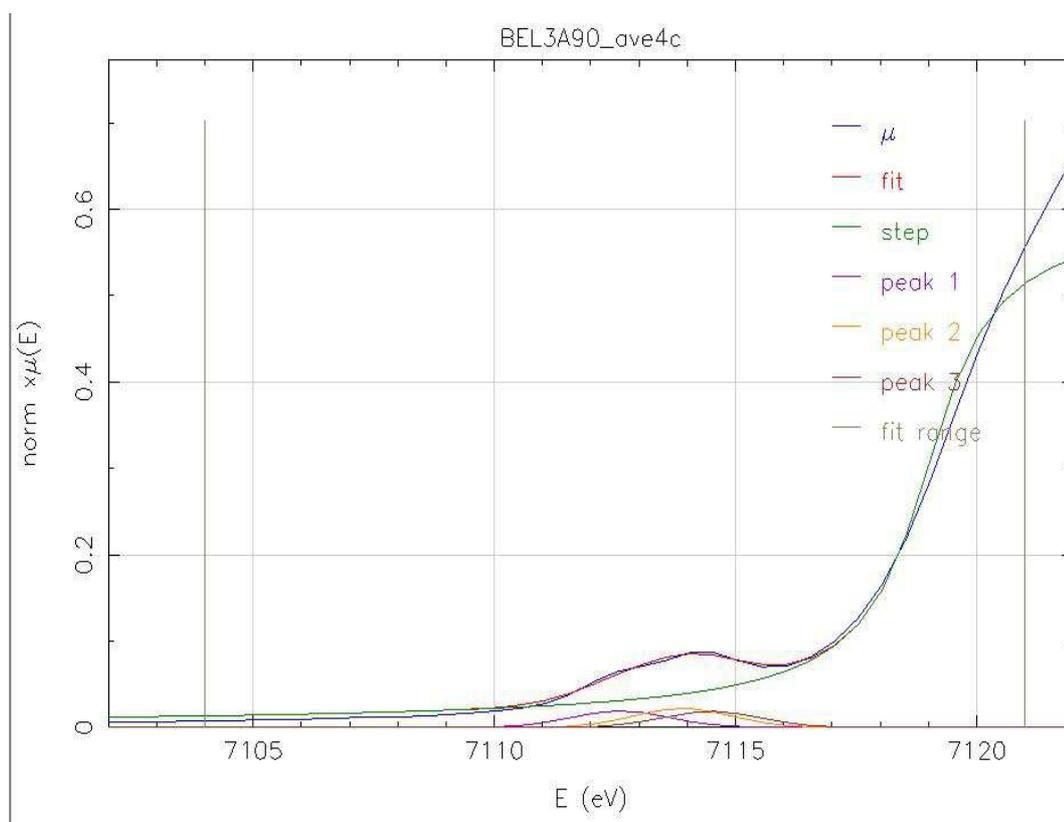


Figura 9: Metodo di fitting con tre Gaussiane

I valori di energia delle componenti Gaussiane sono stati desunti da studi sistematici di composti di Fe a stato d'ossidazione noto: la componente ad energia più bassa e quella ad energia più alta sono riconducibili, rispettivamente, al contributo del Fe (II) e del Fe (III), mentre la componente ad energia intermedia si riferisce ad un

contributo misto del Fe nei due stati di ossidazione, che può essere presente in composti amorfi o vetrosi.

Il procedimento di best-fit è stato eseguito mantenendo costanti le posizioni dei centroidi delle funzioni; le ampiezze invece sono state rese variabili per tutte le tre Gaussiane e per la funzione arcotangente, mentre la larghezza è stata mantenuta costante con il valore di 1 eV solo per le componenti Gaussiane.

Dai valori delle ampiezze delle componenti Gaussiane, in grado di tracciare le quantità relative di Fe (II) e Fe (III) presenti nei nostri campioni, sono state ricavate stime dell'abbondanza % dei due ioni, e tali stime sono state analizzate sia in funzione della classe granulometrica che del tempo di leaching.

E' stato impiegato un secondo metodo di analisi dei dati, realizzato modificando la modalità "full profile" descritta in Giuli et al. (2011). Si utilizzano, in questo caso, solo due funzioni Gaussiane invece che tre, con centroidi posizionati a 7112.6 e 7114.5 eV (Fig. 10). Ciò equivale a prendere in considerazione solo i contributi del Fe (II) e del Fe (III), trascurando l'eventuale contributo misto.

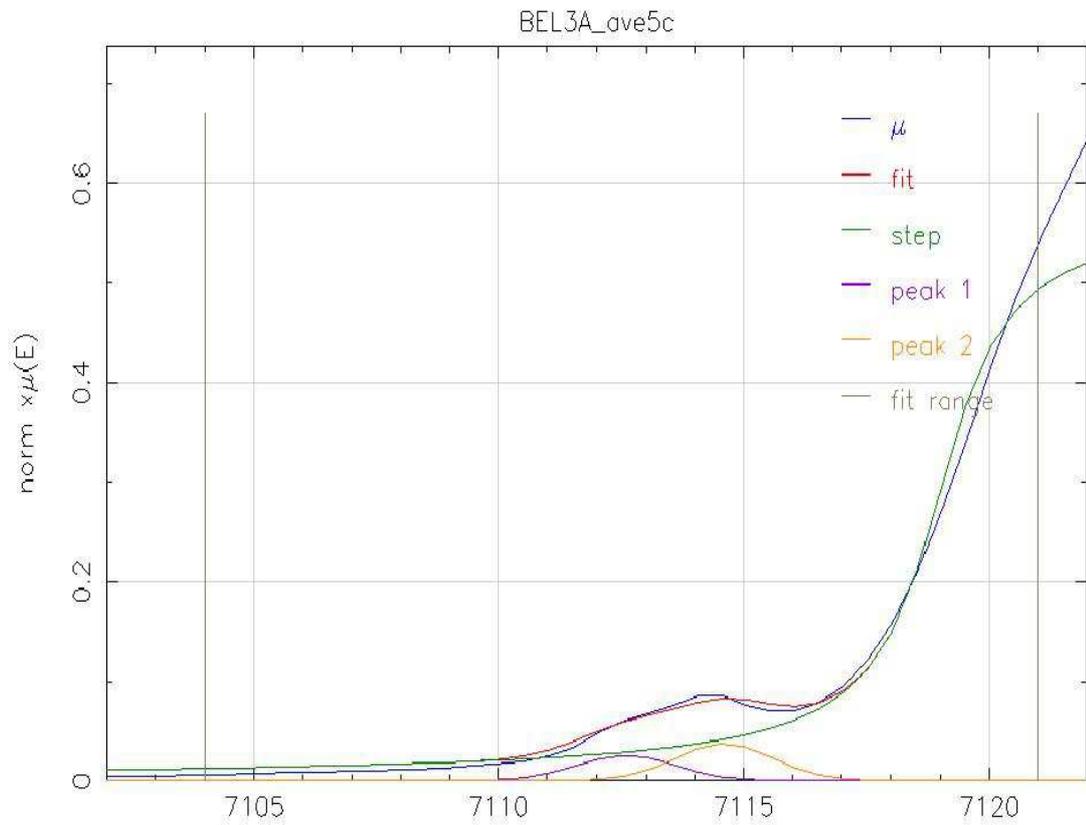


Figura 10: Metodo di fitting con due Gaussianie

Anche in questo caso abbiamo mantenuto fisse le posizioni dei centroidi delle funzioni, oltre che la larghezza delle Gaussianie (1 eV), mentre le ampiezze sono state lasciate variabili.

Infine, su di un limitato numero di spettri, si è applicato un terzo metodo di analisi. Tale metodo è il medesimo utilizzato in Wilke et al. (2001); in questo caso, invece di modellare simultaneamente fondo e pre-edge, si estrae dalla curva sperimentale dello spettro di assorbimento la sola zona del pre-edge. Per fare ciò, la curva di assorbimento viene modellata utilizzando una funzione spline, che esprime tramite interpolazione l'andamento del background.

Successivamente, è possibile isolare il pre-edge sottraendo la funzione spline dallo spettro sperimentale.

Dopo aver effettuato questa sottrazione del background ed aver isolato la sola zona del pre-edge (nel range 7111-7116 eV), su questa viene effettuato un fitting utilizzando due funzioni Gaussiane. In questo caso però, al contrario che nei metodi precedenti, anche la posizione dei centroidi delle Gaussiane viene lasciata variabile, così come la larghezza e l'ampiezza (Fig. 11).

Come nei casi precedenti dai valori delle ampiezze delle due funzioni sono state ricavate delle stime delle abbondanze % del Fe (II) e del Fe (III).

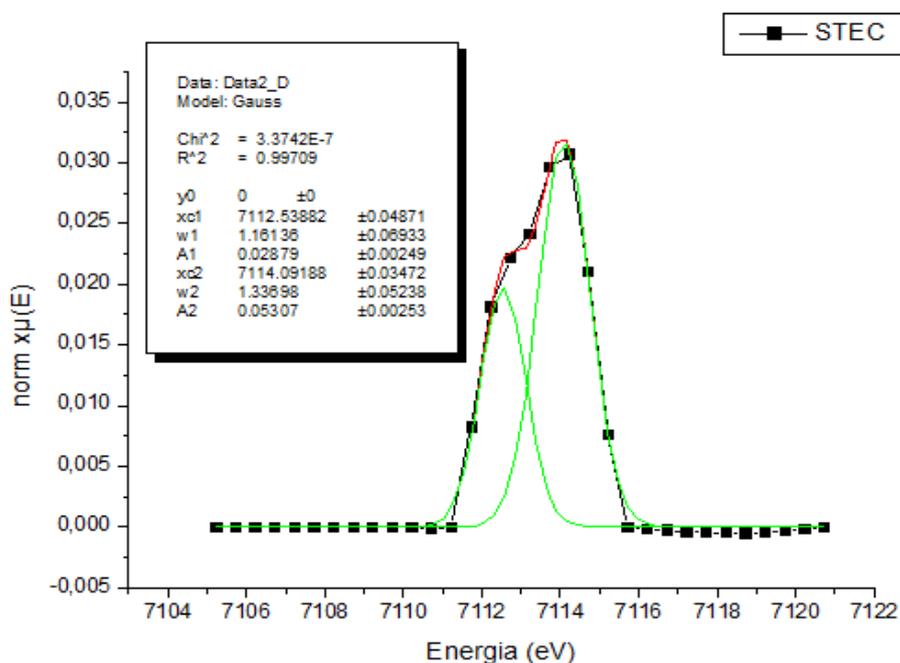


Figura 11: Metodo di fitting tramite sottrazione del fondo

5 RISULTATI

Attraverso l'analisi dei dati sopra descritta, abbiamo ottenuto una serie di valori delle ampiezze delle componenti Gaussiane riferite agli stati di ossidazione possibili per il Fe.

Con il primo metodo abbiamo ottenuto i valori riportati in tabella con le corrispondenti incertezze:

CAMPIONE	FUNZIONE				
	ARCTG		GAUSSIANE		
	AMPIEZZA	LARGHEZZA	7112,6	7113,9	7114,5
AMPIEZZA			AMPIEZZA	AMPIEZZA	
BEL3A90	0,607±0,008	1,035±0,056	0,048±0,031	0,056±0,068	0,047±0,058
BEL3A	0,583±0,009	1,035±0,062	0,042±0,033	0,053±0,072	0,054±0,062
BEL3A30	0,582±0,009	1,077±0,063	0,052±0,033	0,048±0,072	0,055±0,062
BIANC4	0,495±0,009	1,083±0,078	0,033±0,034	0,051±0,075	0,067±0,065
BIANC3	0,598±0,009	1,067±0,069	0,047±0,037	0,051±0,081	0,044±0,070
BIANC2	0,606±0,010	0,997±0,067	0,039±0,038	0,060±0,083	0,033±0,072
BIANC1	0,599±0,009	1,054±0,068	0,044±0,037	0,053±0,081	0,039±0,069
CIT3	0,461±0,012	1,068±0,111	0,046±0,045	-0,007±0,1	0,116±0,086
CIT2	0,558±0,009	1,039±0,068	0,058±0,035	0,014±0,076	0,087±0,066
CIT1	0,454±0,012	1,031±0,112	0,042±0,046	-0,006±0,102	0,113±0,088
ET5	0,503±0,008	1,086±0,069	0,043±0,030	0,047±0,067	0,075±0,058
ET4	0,447±0,008	1,148±0,078	0,031±0,030	0,050±0,065	0,079±0,057
ET3	0,576±0,010	1,051±0,070	0,044±0,036	0,051±0,080	0,053±0,068
ET2	0,598±0,008	1,102±0,057	0,053±0,029	0,054±0,065	0,043±0,056
ET1	0,611±0,008	1,080±0,056	0,054±0,030	0,053±0,067	0,037±0,057
Ettot	0,620±0,008	1,068±0,057	0,057±0,032	0,059±0,07	0,049±0,06
FI2A30	0,541±0,010	1,042±0,076	0,051±0,037	0,026±0,082	0,058±0,070
FI1A	0,552±0,011	1,048±0,084	0,051±0,042	0,027±0,092	0,057±0,079
FI2A	0,604±0,009	0,995±0,063	0,039±0,036	0,053±0,079	0,049±0,068
FI2A180	0,614±0,008	1,060±0,058	0,061±0,032	0,032±0,070	0,070±0,061
LING1	0,511±0,009	1,027±0,073	0,038±0,034	0,045±0,076	0,071±0,065

LIN3	0,537±0,010	1,124±0,080	0,058±0,037	0,027±0,082	0,089±0,070
LIN2	0,547±0,012	0,959±0,085	0,024±0,044	0,060±0,098	0,038±0,084
MIL4	0,515±0,009	1,146±0,080	0,052±0,035	0,046±0,077	0,093±0,066
MIL3	0,543±0,009	1,103±0,070	0,066±0,033	0,014±0,073	0,093±0,063
MIL2	0,587±0,011	1,045±0,078	0,055±0,042	0,037±0,092	0,074±0,079
MIL1	0,574±0,011	1,099±0,087	0,057±0,044	0,035±0,096	0,080±0,083
SALF1	0,563±0,012	0,947±0,088	0,027±0,048	0,052±0,106	0,044±0,091
SALF2	0,555±0,008	1,048±0,058	0,048±0,029	0,031±0,064	0,068±0,055
SALF3	0,547±0,008	1,068±0,063	0,056±0,030	0,017±0,067	0,082±0,058
STEC180	0,590±0,010	1,036±0,073	0,049±0,039	0,049±0,087	0,055±0,075
STEC30	0,551±0,012	0,916±0,085	0,006±0,046	0,083±0,102	0,012±0,087
STEC	0,589±0,010	0,977±0,073	0,035±0,041	0,067±0,090	0,033±0,077

Tabella II:: Risultati fit con tre Gaussianne

Tali valori però non possono essere utilizzati per una determinazione quantitativa affidabile di Fe (II) e Fe (III), in quanto, come possiamo notare facilmente dalla tabella, sono associati a delle incertezze enormi, talvolta addirittura maggiori del valore stesso, specie per i valori di ampiezza della componente Gaussiana ad energia intermedia.

In alcuni casi, inoltre, la componente Gaussiana riferita ad energia intermedia presenta un valore di ampiezza negativo (CIT3 e CIT1). Questo indica che il fit condotto sugli spettri considerati non necessita di una componente aggiuntiva di Fe con stato di ossidazione intermedio.

L'evidenza di questi dati ci ha indotto ad eseguire un nuovo best-fit sulla curva del pre-edge, utilizzando il secondo metodo, che utilizza solo le due componenti Gaussianne con centroidi posizionati a 7112.6

e 7114.5 eV, corrispondenti al contributo del Fe (II) e del Fe (III), rispettivamente.

CAMPIONE	FUNZIONE			
	ARCTG		GAUSSIANA	
			7112,6	7114,5
	AMPIEZZA	LARGHEZZA	AMPIEZZA	AMPIEZZA
BEL3A	0,582 ±0,008	1,025±0,059	0,060±0,020	0,096±0,021
BEL3A30	0,581±0,008	1,067±0,060	0,069±0,020	0,093±0,021
BEL3A90	0,606±0,008	1,024±0,053	0,067±0,019	0,092±0,020
BIANC1	0,589±0,009	1,034±0,064	0,063±0,022	0,081±0,024
BIANC2	0,605±0,010	0,986±0,064	0,060±0,023	0,081±0,024
BIANC3	0,597±0,009	1,056±0,065	0,065±0,022	0,085±0,024
BIANC4	0,494±0,009	1,070±0,074	0,052±0,021	0,109±0,022
CIT1	0,454±0,012	1,033±0,106	0,040±0,028	0,108±0,030
CIT2	0,558±0,009	1,036±0,065	0,062±0,021	0,098±0,022
CIT3	0,461±0,012	1,069±0,105	0,044±0,028	0,111±0,029
ET1	0,610±0,008	1,069±0,053	0,073±0,018	0,080±0,020
ET2	0,597±0,008	1,090±0,054	0,072±0,018	0,087±0,019
ET3	0,575±0,009	1,040±0,066	0,062±0,022	0,095±0,023
ET4	0,446±0,008	1,133±0,074	0,049±0,018	0,119±0,019
ET5	0,502±0,008	1,074±0,065	0,060±0,019	0,114±0,020
ET tot	0,619±0,008	1,057±0,055	0,078±0,019	0,096±0,021
FI1A	0,551±0,010	1,043±0,080	0,061±0,025	0,079±0,027
FI2A	0,603±0,009	0,985±0,060	0,058±0,022	0,092±0,023
FI2A30	0,541±0,010	1,036±0,072	0,060±0,023	0,080±0,024
FI2A180	0,613±0,008	1,053±0,055	0,072±0,019	0,096±0,021
LING1	0,511±0,009	1,016±0,070	0,054±0,021	0,108±0,022
LIN2	0,546±0,011	0,947±0,080	0,045±0,027	0,086±0,029
LIN3	0,536±0,009	1,117±0,076	0,068±0,022	0,111±0,024
MIL1	0,574±0,011	1,091±0,082	0,069±0,026	0,108±0,028
MIL2	0,586±0,010	1,037±0,074	0,068±0,025	0,104±0,027
MIL3	0,543±0,009	1,100±0,066	0,071±0,020	0,105±0,021
MIL4	0,515±0,009	1,134±0,075	0,068±0,021	0,131±0,023
SALF1	0,562±0,012	0,938±0,084	0,046±0,029	0,085±0,031
SALF2	0,554±0,008	1,041±0,055	0,060±0,018	0,093±0,019

SALF3	0,547±0,008	1,064±0,059	0,062±0,019	0,096±0,020
STEC	0,588±0,010	0,965±0,070	0,059±0,025	0,087±0,026
STEC30	0,550±0,012	0,902±0,081	0,035±0,028	0,078±0,030
STEC180	0,590±0,010	1,030±0,069	0,070±0,024	0,090±0,025

Tabella III: Risultati fit con due Gaussian

Anche in questo caso abbiamo riportato i valori delle ampiezze delle componenti. Notiamo come i valori delle incertezze, benché sempre piuttosto elevati, siano molto inferiori rispetto alla situazione precedente. In questo caso l'errore % non supera mai il 50% circa del valore del parametro.

Una volta constatata la qualità dei dati in nostro possesso, il passo seguente è stato quello di ottenere un rapporto e una percentuale della quantità di Fe (II) e di Fe (III) presente nei nostri campioni, rispetto alla quantità di Fe totale.

Tali rapporti possono essere determinati tramite i valori delle ampiezze delle componenti Gaussiane, in quanto si presume che tali valori siano rispondenti della quantità di Fe (II) o Fe (III) effettivamente presente nel campione (Wilke et al., 2001).

Abbiamo quindi calcolato il rapporto tra l'ampiezza della componente Gaussian a 7112,6 eV e la somma delle ampiezze di entrambe le componenti

$$\frac{A_{Gauss(7112,6)}}{A_{Gauss(7112,6)} + A_{Gauss(7114,5)}}$$

Stessa cosa per la componente a 7114,5 eV

$$\frac{A_{Gauss(7114,5)}}{A_{Gauss(7112,6)} + A_{Gauss(7114,5)}}$$

$A_{gauss(7112,6)}$ = ampiezza della Gaussiana con centroide a 7112,6 eV

$A_{gauss(7114,5)}$ = ampiezza della Gaussiana con centroide a 7114,5 eV

Utilizziamo poi la regola di propagazione degli errori per determinare l'errore totale associato ad ogni rapporto.

Ponendo $A_{Gauss(7112,6)} = x \pm \delta x$ e $A_{Gauss(7114,5)} = y \pm \delta y$ ed essendo il rapporto su cui vogliamo calcolare l'errore

$$\frac{x}{x + y}$$

allora l'errore totale si può determinare calcolando la derivata prima del rapporto, ottenendo:

$$\left| \frac{\delta x}{x + y} \right| - \left| x \left(\frac{1}{x + y} \right)^2 \right| (\delta x + \delta y)$$

La formula finale da utilizzare per il calcolo dell'errore è stata quindi:

$$\left[\frac{\delta x}{x + y} + x \frac{\delta x + \delta y}{(x + y)^2} \right] * 100$$

Siamo dunque arrivati a determinare la quantità percentuale di Fe (II) e Fe (III) come riportato nella tabella IV insieme all'errore

Campione	Fe (II)		Fe (III)	
	%	Errore %	%	Errore %
BEL3A	38	23	62	30
BEL3A30	43	23	57	27
BEL3A90	42	22	58	27
BIANC1	44	29	56	35
BIANC2	43	30	57	36
BIANC3	43	28	57	33
BIANC4	32	22	68	32
CIT1	27	30	73	49
CIT2	39	24	61	30
CIT3	28	29	72	45
ET1	48	24	52	26
ET2	45	22	55	25
ET3	39	25	61	32
ET4	29	17	71	27
ET5	34	19	66	26
ET tot	45	21	55	25
FI1A	44	34	56	40
FI2A	39	26	61	34
FI2A30	43	31	57	36
FI2A180	43	22	57	26
LING1	33	22	67	31
LING2	34	35	66	50

LING3	38	22	62	29
MIL1	39	27	61	34
MIL2	40	26	60	34
MIL3	40	21	60	26
MIL4	34	18	66	26
SALF1	35	38	65	53
SALF2	39	21	61	27
SALF3	39	22	61	28
STEC	40	31	60	39
STEC30	31	41	69	62
STEC180	41	28	59	34

Tabella IV: Abbondanze relative di Fe (II) e Fe (III)

Come vediamo gli errori associati alle nostre stime sull'abbondanza dei due ioni di Fe sono ancora abbastanza elevati. Se si confrontano i dati relativi ai campioni BIANC2 e BIANC4 in Tabella IV, con i relativi spettri, mostrati in Figura 12 si può notare che effettivamente all'aumentare del contenuto di Fe(III) aumenta in modo apprezzabile anche l'intensità relativa della componente ad esso associata ($E = 7114,5$ eV) (Gaussiana gialla nella Fig. 12).

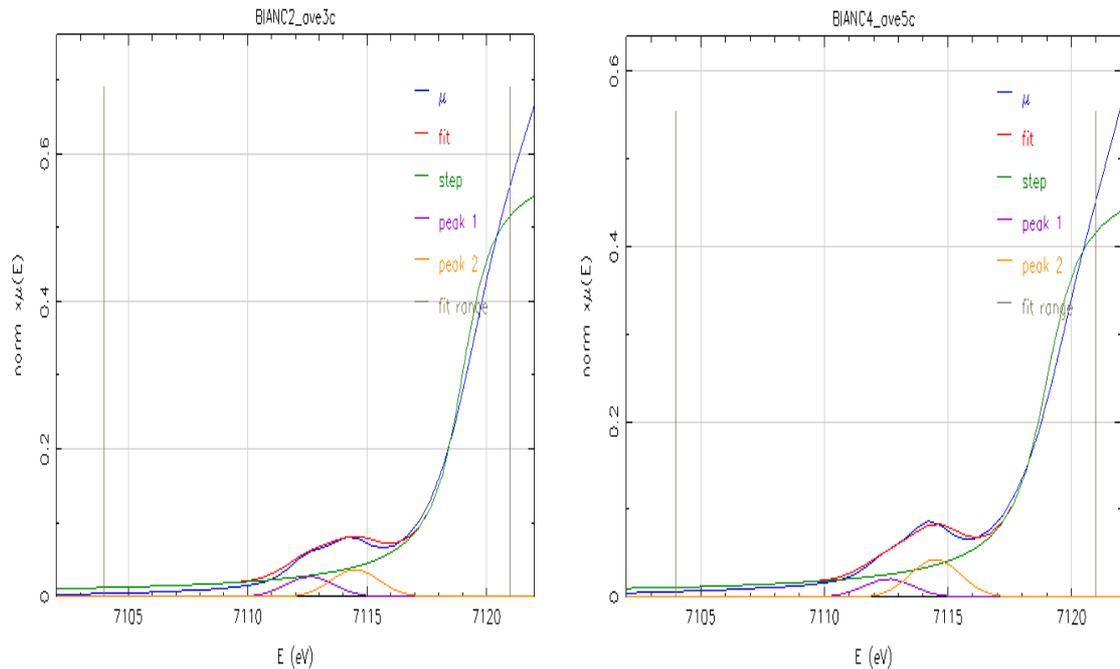


Figura 12: Confronto dei fit di BIANC2 e BIANC4

Questo lascia supporre che il grande errore percentuale osservato in Tabella IV sia non dovuto ad imprecisioni nel metodo sperimentale, ma esclusivamente a correlazioni numeriche, che si manifestano durante il profile fitting. Presumibilmente, l'algoritmo usato non appare in grado di gestire simultaneamente la funzione di fondo e quelle impiegate per descrivere il picco di pre-edge. Inoltre, la funzione arcotangente non riesce a fittare perfettamente la rampa del salto di soglia nella zona del pre-edge. Alcuni tentativi condotti con altre funzioni a scalino o sigmoidi non hanno prodotto risultati migliori. Abbiamo considerato, in ogni caso, i dati precedenti sufficienti a dare un'idea su quale sia la tendenza delle abbondanze

del Fe (II) e del Fe (III) col variare della classe granulometrica e del tempo di leaching.

Riportando in grafico le quantità percentuali di Fe (II) e Fe (III), in funzione della granulometria dei nostri campioni e del tempo di durata del leaching cui sono stati sottoposti, si possono fare delle importanti osservazioni.

In generale, si osserva che le polveri vulcaniche presentano una prevalenza di Fe(III) rispetto al Fe(II) (Tab. IV). Inoltre, considerando i campioni in funzione della granulometria, risultano maggiormente ossidate le polveri a granulometria più fine (Figg. 12-13).

Per quanto riguarda l'andamento dello stato di ossidazione medio in funzione del tempo di leaching (Fig. 14), si può notare che, pur partendo da un rapporto che sfavorisce il Fe ridotto rispetto a quello ossidato, la maggior parte dei campioni mostra un piccolo arricchimento in Fe(II).

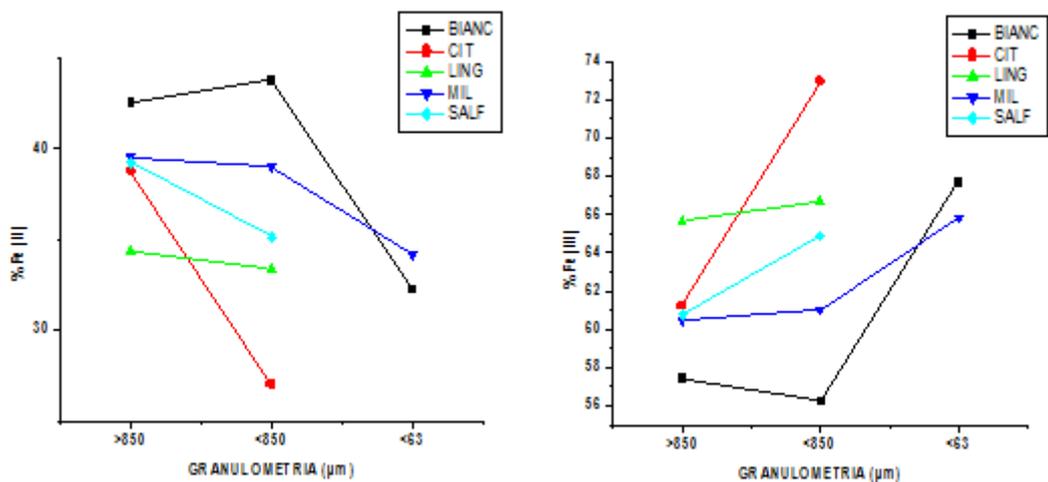


Figura 13: Andamento dell'abbondanza di Fe (II) e Fe (III) con la classe granulometrica

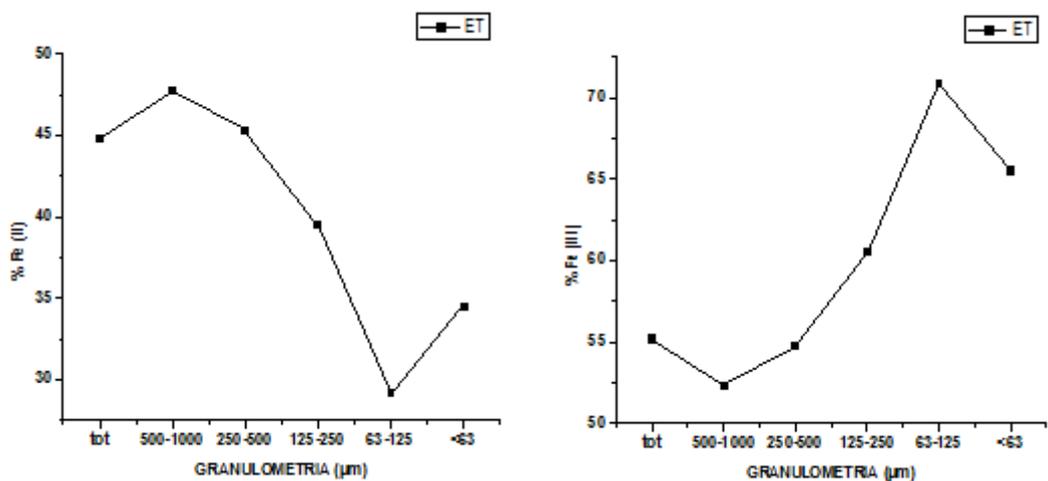


Figura 14: Andamento dell'abbondanza di Fe (II) e Fe (III) con la classe granulometrica dei campioni ET

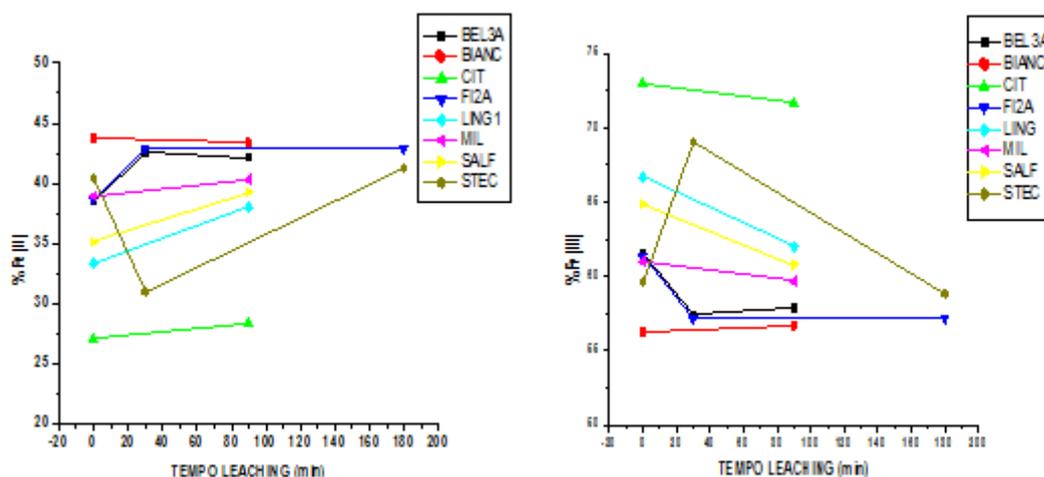


Figura 15: Andamento dell'abbondanza di Fe (II) e Fe (III) con il tempo di leaching

I grafici indicano tuttavia delle eccezioni agli andamenti sopra descritti: BIANC1 ha un'abbondanza maggiore di Fe (II) [e minore di Fe (III)] rispetto a BIANC, viceversa per BIANC2; ET 5 inverte la tendenza delle abbondanze con la classe granulometrica; per i campioni STEC pare che, contrariamente alle tendenze degli altri, il Fe (II) si ossidi con il leaching, per poi ridursi di nuovo con abbondanze dei due ioni simili a quelle di partenza.

Questi dati anomali ci hanno fatto sospettare dell'affidabilità delle abbondanze relative dei due ioni desunte dal secondo metodo di full profile fitting. Per verificare che la tendenza mostrata dai grafici fosse corretta, abbiamo pertanto effettuato un'ulteriore analisi con un terzo metodo solo sul campione che più si discosta dagli altri, ovvero STEC.

Tramite il procedimento di best-fit con il terzo metodo (che sottrae un fondo modellato con una funzione spline), otteniamo per i campioni i seguenti valori per posizione dei centroidi e ampiezze delle due componenti Gaussiane:

Campione	I Gaussiana			II Gaussiana		
	Centroide	Ampiezza	Errore	Centroide	Ampiezza	Errore
STEC	7112,5	0,0288	0,0025	7114,1	0,0531	0,0025
STEC30	7112,7	0,0229	0,0025	7114,1	0,0424	0,0025
STEC180	7112,6	0,0304	0,0031	7114,1	0,0485	0,0031

Tabella V: Risultati fit con sottrazione del fondo dei campioni STEC

Da questi valori possiamo calcolare, analogamente con il metodo precedente, l'abbondanza percentuale di Fe (II) e Fe (III) e gli errori associati ad essa (Tab VI)

Campione	Fe (II)		Fe (III)	
	%	Errore	%	Errore
STEC	35,2	5,2	64,8	7,1
STEC30	35,0	6,6	65,0	8,9
STEC180	38,5	6,9	61,5	8,7

Tabella VI: Abbondanza percentuale di Fe (II) e Fe (III) per i campioni STEC

E' evidente che gli errori associati sono di gran lunga inferiori rispetto a quelli dei metodi precedenti: in questo caso l'errore è compreso tra il 10 e il 19% circa dei valori cui è associato.

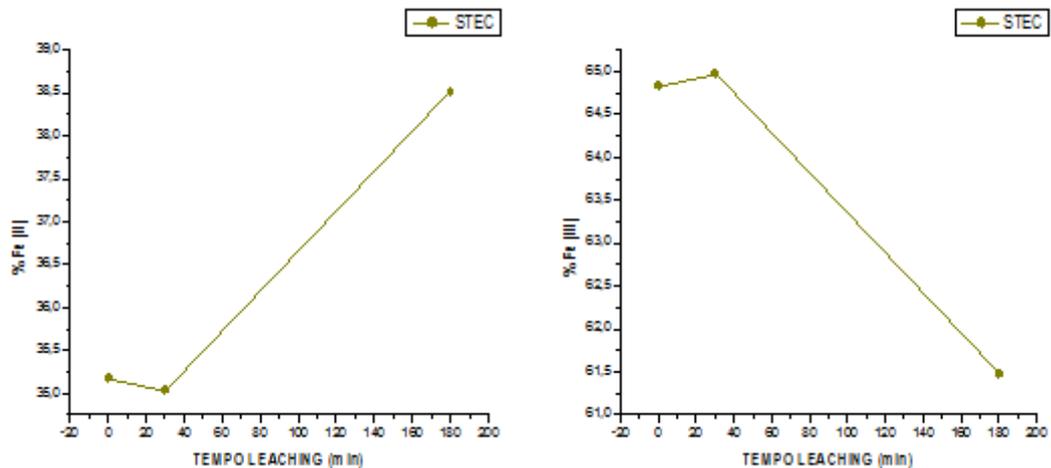


Figura 16: Andamento dell'abbondanza di Fe (II) e Fe (III) con il tempo di leaching del campione STEC utilizzando il metodo di sottrazione del fondo

Dai grafici di Fig. 16 risulta che il campione segue la stessa tendenza generale degli altri campioni su cui è stato effettuato il processo di leaching: ovvero che il Fe tende a ridursi nel tempo durante il quale viene effettuato il leaching.

Con l'esposizione di questi ultimi dati abbiamo evidenziato come, cambiando metodo, la tendenza generica dei nostri campioni non vari, indipendentemente dall'errore associato ai valori di best fit.

6 DISCUSSIONE E CONCLUSIONI

Il primo e più importante risultato della tesi è la verifica dello stato di ossidazione medio del Fe nelle polveri vulcaniche dell'Etna, relativamente agli eventi del biennio considerato. Appare evidente come le ceneri analizzate presentino sempre una maggior quantità di Fe (III) rispetto al Fe (II), con un'abbondanza percentuale sempre >50 %. Questo potrebbe essere uno spunto per capire le condizioni in cui si formano le ceneri, poiché il rapporto Fe(II)/Fe(III) varia a seconda delle modalità di formazione (Hoshyaripour et al., 2014).

La variazione delle abbondanze degli ioni Fe (II) e Fe (III) con la classe granulometrica delle polveri può essere spiegata col fatto che in una particella, se esposta agli agenti atmosferici, il Fe (II) si ossida in prossimità della superficie, andando a formare uno strato ben definito di Fe (III), mentre la parte più interna rimane ricca di Fe (II). Lo strato superficiale avrà, probabilmente, sempre lo stesso spessore medio; in una particella più grande, il rapporto tra volume dello strato superficiale e volume totale sarà inferiore che nel caso di una particella più piccola, dove esso risulterà al limite il volume predominante. Per questo in una particella più grande la percentuale di Fe (III) rispetto alla quantità totale di Fe risulta minore rispetto che in una più piccola, mentre la percentuale di Fe (II) sarà maggiore nelle particelle di grandi dimensioni.

Poiché la forma, e dunque anche le dimensioni, di una particella di polvere vulcanica dipende essenzialmente dal modo in cui si è formata, possiamo concludere confermando la correlazione tra l'abbondanza di Fe (II) e di Fe (III) con la modalità di formazione delle polveri vulcaniche (Hoshyaripour et al., 2014)

Dato che, come esposto nel capitolo 2, è il Fe (II) il principale responsabile della formazione di specie radicaliche nel nostro organismo, possiamo anche concludere che, in linea generale, la tossicità delle polveri vulcaniche dipende dalla classe granulometrica, quindi dalle dimensioni, delle stesse. Possiamo dunque essere esposti a polveri che presentano delle reattività diverse per il nostro organismo. È da tenere presente, tuttavia, che i campioni analizzati, per le classi granulometriche considerate, non hanno aliquote apprezzabili capaci di entrare in contatto con il polmone. La pericolosità delle particelle può manifestarsi solo se successivi processi di frammentazione hanno luogo, creando individui di minore taglia. Questi peraltro, possono avere caratteristiche superficiali significativamente differenti da quelle descritte in questo studio. Si ricordi che meccanismi di frantumazione e risollevarimento sono abbastanza comuni nella genesi e alterazione del particolato urbano, con riferimento particolare all'agglomerato di Catania, che conta quasi 300000 abitanti.

Per quanto riguarda i campioni su cui è stato effettuato un processo di leaching possiamo constatare che il Fe presente nei campioni tende a ridursi col tempo. Si nota comunque che le variazioni sono rilevanti

solo nei primi 90 minuti, ed in generale sono elevate soltanto nei primi 30 minuti.

Questo risultato potrebbe essere giustificato presupponendo che, durante il processo di leaching, si verifichi una fuoriuscita di Fe dal campione. Tuttavia, verifiche condotte in tal senso, hanno evidenziato un rilascio di Fe da parte dei campioni di appena 330 ppb. Il calcolo dell'RML (**R**elative **M**ass **L**eached) dei campioni ha rivelato come questo valore per i nostri campioni sia estremamente basso (0,005). Tale valore viene ricavato, dopo aver effettuato una taratura con un metallo che generalmente non passa dal solido all'acqua (il Ti), analizzando il contenuto del campione solido prima e dopo il processo, per sottrazione tra il valore misurato precedentemente al processo e il contenuto di metallo nel liquido dopo il processo.

Questo valore così basso indica che il Fe non passa dalla fase solida alla fase liquida. Non essendoci un rilascio di Fe da parte del campione, questa variazione di quantità relative di Fe (II) e Fe (III) deve dipendere da qualcos'altro. E' possibile che possa occorrere una reazione redox sullo stato superficiale, impiegando come reagenti altre specie chimiche contenute nel vetro vulcanico. Ad oggi, tuttavia, non sono ancora chiare le modalità con cui si possa verificare un processo del genere.

Possiamo comunque concludere, in linea generale, che le polveri vulcaniche, se messe a contatto per tempi prolungati con l'acqua,

aumentano il loro grado di tossicità, in quanto il Fe (III) tende a ridursi al più pericoloso Fe (II).

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- C. Bonadonna, G.C. Mayberry, E.S. Calder, R.S.J. Sparks, C. Choux, P. Jackson, A.M. Lejeune, S.C. Loughlin, G.E. Norton, W.I. Rose, G. Ryan, S.R. Young, 2002. Tephra fallout in the eruption of Soufrière Hills Volcano, Montserrat. In: Druitt, T.H.,
- Kokelaar, B.P. (Eds.), The eruption of Soufrière Hills Volcano, Montserrat, from 1995 to 1999. Geological Society London Memoirs, London, pp. 483–516.
- R.T. Cullen, A.D. Jones, B.G. Miller, K. Donaldson, J.M.G. Davis, M. Wilson, C.L. Tran, 2002. Toxicity of volcanic ash from Montserrat. Report No. TM/02/01, Institute of Occupational Medicine, Edinburgh, p. 55.
- F. Di Benedetto, M. Romanelli, P. Costagliola, G. Montegrossi, L. Pardi, G. Barone, P. Mazzoleni, 2014. Study of unsaturated Fe coordination associated to crystalline silica and silica glasses with health relevance, Report of Experiment CH-3929, Beamline BM23, ESRF, Grenoble.
- B. Fubini, 1998a. Health effects of silica. In: Legrand, A.P. (Ed.), The Surface Properties of Silicas. Wiley, England, Chichester, pp. 415–464.
- B. Fubini, L. Mollo, E. Giamello, 1995b. Free radical generation at the solid/liquid interface in iron containing minerals. Free Rad. Res. 23, 593–614.
- B. Fubini, A. Hubbard, 2003. Reactive Oxygen Species (ROS) and Reactive Nitrogen Species (RNS). Generation by silica in inflammation and fibrosis. Free Rad. Biol. Med., Vol. 34 (12), pp. 1507-1516.
- B. Fubini, C. Otero Arean, 1999. Chemical aspects of the toxicity of inhaled mineral dusts. Chem. Soc. Rev. 28, 373–381.
- J.A. Hardy, A.E. Aust, 1995. Iron in asbestos chemistry and carcinogenicity. Chem. Rev. 95, 97–118.
- Health Effects of Volcanos: an Approach to Evaluating the Health Effects of Environmental Hazard, 1986. American Journal of Public Health Supplement, vol 76
- Claire J. Horwell, Ivana Fenoglio, K. Vala Ragnarsdottir, R. Steve J. Sparks, and Bice Fubini, 2003. Surface reactivity of volcanic ash from the eruption of Soufrière Hills volcano, Montserrat, West Indies with implications for health hazards. Environmental Research 93, 202-215.
- G. Giuli, E. Paris, K. U. Hess, D. B. Dingwell, M. R. Cicconi, S. G. Eeckhout, K. T. Fehr, P. Valenti, 2011. XAS determination of the Fe local environment and oxidation state in phonolite glasses. American Mineralogist, 96. 631–636

- International Agency for Research on Cancer (IARC), 1997. Silica, some silicates, coal dust and para-aramid fibrils. International Agency for Research on Cancer, p. 506.
- Istituto Nazionale di Geofisica e Vulcanologia (INGV), sezione di Catania.
- A.B. Kane, 1996. In: A.B. Kane, P. Boffetta, R. Saracci, J.D. Wilburn, (Eds.), *Mechanisms of Fibre Carcinogenesis*. IARC Scientific Publication 140. International Agency for Research on Cancer, Lyon, France, p. 11.
- A. Kumar, A. N. Nigam, U. Agarwala, 1979. X-ray K-absorption edge in some cobalt compounds. *Jpn. J. Appl. Phys.* 18. 2299-2302.
- L.G. Parratt, 1939. X-ray resonance absorption lines in the argon K spectrum. *Phys. Rev.* 56, 295-297
- W. A. Pryor. *Free Radical Biol. Med.* 1988, 4, 219-223.
- R.E.A. Robertson, W.P. Aspinall, R.A. Herd, G.E. Norton, R.S.J. Sparks, S.R. Young, 2000. The 1995–98 eruption of the Soufrière Hills volcano, Montserrat. *Philos. Trans. R. Soc. London A* 358, 1619–1637.
- S.I. Salem, C. N. Chang, P. L. Lee, V. Severson, 1978. Energy shift of the K-absorption edge of Mn and Fe compounds. *J. Phys. C.* 11, 4085-4093.
- P. R. Sarode, S. Ramasesha, W. H. Madhusudan, C. N. R. Rao, 1979. Relation between effective atomic charge and chemical shifts in X-ray absorption spectra of transition-metal compounds. *J. Phys. C.* 12, 2439-2445.
- R.G. Shulman, Y. Yafet, P. Eisenberger, W.E. Blumberg, 1976. Observation and interpretation of X-ray absorption edges in iron compounds and proteins. *Proc. Natl. Acad. Sci USA*, 73, 1384-1388
- U.C. Sirvastava, H.L. Nigam, 1973. X-ray absorption edge spectrometry (XAES) as applied to coordination chemistry. *Coord. Chem. Rev.* 9. 275-310.
- J. A. Tossel, D. J. Vaughan, K. H. Johnson, 1974. The electronic structure of rutile, wüstite, and hematite from molecular orbital calculations. *Am. Mineral* 59, 319-334.
- Martina Maria Vitaliti. Caratterizzazione chimica e mineralogica di bulk e di superficie di ceneri vulcaniche etnee per la valutazione dell'impatto dell'attività vulcanica sull'ambiente e sulla salute. Tesi sperimentale di laurea magistrale, a.a. 2012-2013. Corso di laurea magistrale in Scienze Geologiche, Università degli Studi di Catania.
- R.B. Watts, R.A. Herd, R.S.J. Sparks, S.R. Young, 2002. Growth patterns and emplacement of the andesitic lava dome at Soufrière Hills Volcano, Montserrat. In: T.H. Druitt, B.P. Kokelaar (Eds.), *The Eruption of Soufrière Hills Volcano, Montserrat, From 1995 to 1999*. Geological Society London Memoirs, London, pp. 115–152.

- G.A. Waychunas, M. J. Apter, G. E. Brown Jr., 1983. X-ray K-edge absorption spectra of Fe-minerals and model compounds: near-edge structure. *Phys. Chem. Minerals* 10, 1-9.
- E.H. White, H.A. McKinstry, 1996. Chemical effect on X-ray absorption-edge fine structure. *Adv. X-ray Anal.* 9, 376-392
- M. Wilke, F. Farges, P. E. Petit, G. E. Brown Jr., F. Martin, 2001. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe *K*-XANES spectroscopic study. *American Mineralogist*, 86. 714–730.
- M.R. Wilson, V. Stone, R.T. Cullen, A. Searl, R.L. Maynard, K. Donaldson, 2000. In vitro toxicology of respirable Montserrat volcanic ash. *Occup. Environ. Med.* 57, 727–733.

RINGRAZIAMENTI

Arrivato al termine di questo percorso lungo (pure troppo!) e particolarmente tortuoso, mi posso guardare indietro e vedere tanti momenti che mi hanno segnato e mi hanno fatto crescere. Tanti momenti difficili, fatti di cocenti delusioni durante le quali mi sono quasi arreso; ma anche momenti di grande soddisfazione e di sollievo, in cui sono riuscito a ritrovare la forza di andare avanti e di arrivare infine a questo grande momento.

Sembra che sia passata una vita intera da quando ho iniziato l'università e in questo periodo ho conosciuto tantissime persone con cui ho vissuto dei bei momenti e se le elencassi tutte, probabilmente raddoppierei il numero di pagine di questa tesi. Ma, oltre a questo, per me ha molto più senso ringraziare quelle persone che hanno **DAVVERO** contribuito a far sì che io sia qui a scrivere i ringraziamenti per la mia tesi di laurea.

Grazie, quindi, in primo luogo a Francesco, al Prof. Innocenti e al Prof. Romanelli, che mi hanno dato l'opportunità di seguire un progetto così interessante e che, spero, possa servirmi in futuro. Grazie per avermi sempre aiutato e seguito con così tanta cura in questa esperienza che ha significato molto per la mia formazione, e che mi ha fatto appassionare ancora di più alla materia.

Grazie ai miei genitori, che mi hanno dato l'opportunità di studiare e di accrescere ancora la mia cultura. Grazie per avermi permesso di continuare anche quando sembrava che proprio non riuscissi più a

parcela, per non essersi arresi nonostante il mio percorso sia durato molto più del previsto.

Grazie a mia sorella, Costanza, che essendoci passata molto prima di me, era forse l'unica a capire davvero come mi sentissi quando le cose non andavano per il meglio. Grazie per tutti i preziosi consigli, le dritte e i trucchi che ho imparato e che mi hanno aiutato non poco ad arrivare a questo punto.

Grazie anche ai miei nonni che, anche se alcuni non ci sono più, mi sostengono sempre e hanno fiducia in me, qualunque cosa succeda.

Grazie soprattutto a Martina, che è entrata nella mia vita forse nel momento più difficile e, da quando c'è stata lei, sono riuscito a trovare una forza e una caparbità che fino ad allora non avevo mai avuto. Grazie per essere sempre stata dalla mia parte, per avermi consolato nei momenti difficili e per essere stata fiera di me nei momenti di soddisfazione. Grazie per avermi aiutato ad arrivare fin qui, perché il suo apporto è stato molto più grande ed importante di quanto possa sembrare.

Grazie ai miei compagni di corso, in particolare a Massimo, Bruno e Costanza. Grazie per tutte le pause tra le lezioni passate insieme, per tutte quelle ore in biblioteca passate a cercare di capire qualcosa tra quella marea di appunti, libri e dispense. Grazie per aver condiviso con me tanti momenti di puro panico prima di un esame e tanti di gioia dopo averlo superato.

Grazie a tutti i miei amici, con cui ho passato dei momenti davvero indimenticabili. Grazie quindi in particolare a Cabru, Gala, Fabio,

Novi, Gula, Penny, Toto, Barle, Lapo e Bani. Grazie per aver festeggiato insieme a me i momenti belli e per avermi fatto dimenticare quelli brutti, in qualsiasi occasione ci vedessimo. Grazie davvero per tutto quello che abbiamo condiviso insieme, faccio un grosso in bocca al lupo a tutti quelli di loro che ancora devono finire il loro percorso di studi.

Grazie ancora a tutti quelli che ho citato. Questo momento di grande soddisfazione lo dedico a tutti voi.