

Misure XRF ad alta risoluzione effettuate con P-XRF integrato nel sistema MSCL-GEOTEK, limiti ed applicazioni.



RAPPORTO TECNICO

A. Mercadante, M. Iavarone, M. Iorio, F. Molisso,
V. Funari, A. Angelino, M. Capodanno

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna –
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

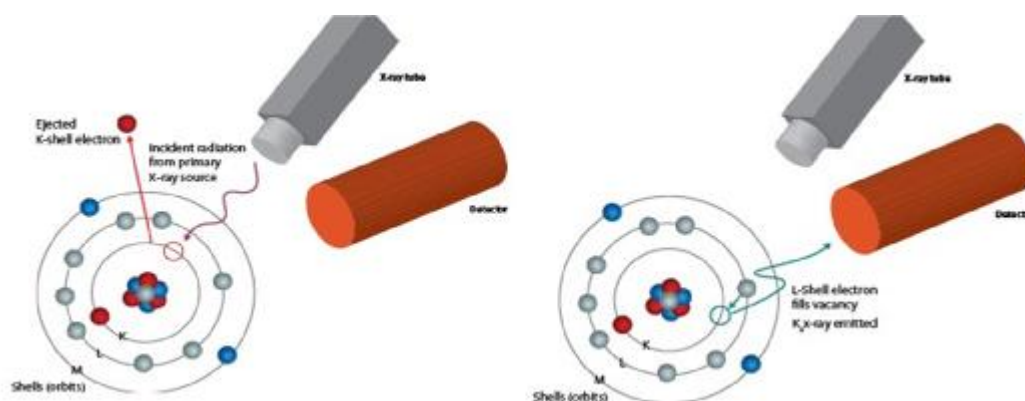
Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

PREMESSA

Rispetto alle tecniche analitiche convenzionali, gli spettrometri portatili che sfruttano il fenomeno della fluorescenza a raggi X (P-XRF) rappresentano un pratico, efficiente ed altamente produttivo strumento di analisi non distruttiva per la determinazione della composizione elementare di sedimenti e rocce.

Le prestazioni P-XRF per l'analisi del suolo sono spesso comparabili rispetto alle tecniche di chimica umida, ma possono dar luogo a una serie di fattori di disparità dipendenti dagli elementi che influiscono sulle valutazioni di accuratezza e precisione. Questi elementi includono tempi di analisi, risoluzione del rivelatore, stabilità dello strumento durante le misure, fluttuazioni della fonte di alimentazione, deriva strumentale, film sottili protettivi, raggi X incidenti, interferenze degli analiti, spessore, larghezza ed eterogeneità del campione. Tali variabili evidenziano anche una differenza di comportamento tra i diversi elementi, in particolar modo tra elementi leggeri ed elementi pesanti (R. Ravansari et al. 2020 - K. Gabriela Mejía-Piña et al. 2016).



PRINCIPI DI FUNZIONAMENTO DEL P-XRF

Nella spettrometria XRF, i fotoni primari di raggi X ad alta energia vengono emessi da una sorgente (in questo caso, un tubo a raggi X) e colpiscono il campione. I fotoni primari del tubo a raggi X hanno energia sufficiente per far uscire gli elettroni dagli orbitali più interni (K o L). I posti vacanti nei gusci elettronici interni sono molto instabili. In questo modo un elettrone proveniente da un orbitale esterno (L o M) “cadrà” nello spazio appena liberato nell’orbitale interno creando una configurazione elettronica più stabile. Quando l’elettrone

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna –
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

dall'orbitale esterno (energia più alta) si sposta nell'orbitale interno (energia più bassa), emette un fotone di raggi X "secondario" correlato a questa differenza di energia. Questo fenomeno è chiamato fluorescenza. Proprio questa radiazione secondaria ha la peculiarità di essere caratteristica di un elemento specifico. L'energia (E) del fotone dei raggi X fluorescenti emessi è ottenuta dalla differenza di energie tra orbitali iniziali e orbitali finali delle singole transizioni.

Gli spettri ottenuti con spettrometri XRF a dispersione di energia (come le unità portatili Innov-X) vengono rappresentati con grafici energia (E) / intensità (I).

I valori dei singoli elementi determinati, vengono quindi espressi in ppm.



LABORATORIO DI PETROFISICA

L'acquisizione di dati petrofisici con metodi analitici e con misure senza soluzione di continuità (sistemi MSCL-S) su sedimenti o rocce, forniscono un esteso data set che è comunemente usato per correlazioni di alta risoluzione in geologia sia in aree marine che terrestri, studi di archeologia, rischio sismico ed ambientale, e per applicazioni in georisorse e tecniche di bonifica di aree altamente antropizzate. Inoltre i data-set ottenuti possono rivelare la presenza di minerali quali, per esempio ossidi di ferro, minerali argillosi, calcite, e costituire proxy per studi paleoclimatici.

Presso il laboratorio di Petrofisica dell'Istituto di Scienze Marine del CNR sede secondaria di Napoli è in funzione il modello Multi Sensor Core Logger (MSCL-S) della GEOTEK,

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna -
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

costituito da un tavolo porta carote, su cui sono montate delle slitte, un “Core pusher” e diversi sensori in sequenza interfacciati con un computer. Questo sistema, permette di effettuare misure delle principali proprietà petrofisiche ad intervalli spaziali costanti a partire da 0.5 cm, su carote di sedimenti e rocce intere o sezionate longitudinalmente, contenute in sezioni di tubi PVC di lunghezza massima di 150 cm e diametro massimo di 15cm. Tra i sensori integrati nel sistema MSCL-S è compreso un Olympus DP-6000 Delta XRF Analyzer conforme all'EPA 6200, ISO/DIS13196, per l'analisi di filtri, in conformità ai metodi NIOSH o OSHA, per l'analisi di superfici e per la misura di tamponi con polveri per il Pb, Cd, Cr, As, Hg ed altri elementi.



SCOPO DEL REPORT

Obiettivo di questo lavoro è studiare e quantificare sperimentalmente le deviazioni analitiche che il P-XRF integrato nel sistema GEOTEK può avere in funzione delle modalità di test delle caratteristiche fisico chimiche dei materiali geologici analizzati durante acquisizioni ad alta risoluzione (passo ≤ 1 cm). A tale scopo, diversi fattori sono stati presi in considerazione: tempo di incidenza del fascio di raggi X, contenuto d'acqua, contenuto di materia organica, omogeneità granulometrica, tipo e spessore della pellicola. Le tecniche XRF convenzionali (con ICP) eludono questi problemi utilizzando materiale secco, in polvere e campioni omogeneizzati, che vengono compressi e polverizzare creando una superficie perfettamente piana, omogenea e riproducibile (Potts 1987). I risultati dalle tecniche XRF convenzionali sono da considerarsi, superiori a quelli derivanti

Venezia

Tesa 104 - Arsenal
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna –
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

dalle misurazioni della scansione di carote con P-XRF. Tuttavia, la velocità, il costo e l'elevata risoluzione di campionamento fanno risultare la scansione P-XRF uno strumento tecnico interessante per screening di aree inquinate sia a terra che a mare, per la paleoceanografia comparativa, la valutazione dei rischi a mare e studi sedimentologici, a condizione che le deviazioni analitiche possano essere limitate o quantificate.

CAMPIONI DI TEST

Per questo studio sono stati utilizzati campioni di roccia e sedimenti marini. I campioni di roccia sono costituiti da carote di calcare di 10 cm Ø provenienti da Monte Raggeto, massiccio montuoso dei Monti Trebulani, tra i comuni di Bellona e Pontelatone, in Provincia di Caserta. I campioni di sedimenti di origine marina sono stati prelevati nel mar Tirreno con la Nave da Ricerca R/V Dalla Porta nell'ambito del progetto SeaGMA22 (Geochemical and Microbiological Assessment of the sea: a combed survey for abiotic/biotic resources mapping). Tali campioni sono stati prelevati mediante Box Corer con risoluzione stratigrafica di circa 20 cm e campionati mediante fustelle da 8 cm Ø. Le carote di sedimento marino di test sono state tagliate longitudinalmente e fotografate presso i laboratori "Taglio Carote" e "Fotografia" del CNR-ISMAR sede secondaria di Napoli. Le superfici tagliate, una volta fotografate, sono state coperte con un apposito film di pellicola trasparente protettivo per evitare condizioni di contaminazione esterna. Alla fine di ogni fase operativa le carote sono state conservate in apposite celle frigorifere alla temperatura di 4°C per preservare il contenuto d'acqua.



Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna -
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

CALIBRAZIONE E STANDARDIZZAZIONE

Il P-XRF integrato nel sistema GEOTEK viene calibrato annualmente secondo la procedura di calibrazione interna di Innov-X Systems. Tale calibrazione viene verificata utilizzando materiali di riferimento certificati in lega prodotti da Analytical Reference Materials International (ARMI) inoltre la calibrazione viene verificata utilizzando materiali di riferimento certificati per il suolo prodotti dall'Istituto Nazionale di Standard e Tecnologia (NIST). Le procedure operative di test adottate dal laboratorio di petrofisica prevedono che all'avvio di un nuovo log di misura venga eseguita una standardizzazione con campione certificato di riferimento (Innov-X Sistem 316).



PROCEDURA DI TEST

In fase di test, le carote di sedimento selezionate sono state sottoposte ad una serie di misure con il P-XRF integrato nel sistema GEOTEK. Tali misure hanno avuto come variabili i seguenti parametri.

1) Modalità di misura (La Olympus Innov-X XRF usa condizioni diverse e diversi algoritmi di analisi spettrale, a seconda del tipo di campione e obiettivo della misura).

- Modalità Mining plus

In questa modalità lo spettrometro esegue due misurazioni in successione: una a 40kV e una a 15 kV. Ognuno degli spettri è sottoposto alla modellizzazione utilizzando il metodo di parametri fondamentali dove il software assume che certi elementi siano presenti nel campione e adatta iterativamente un modello ai dati. Questo tipo di modellazione funziona

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna -
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

bene quando si analizza un campione con alte concentrazioni degli elementi di interesse. La modalità Mining plus è la più appropriata per misurare la composizione generale di una roccia o sedimento.

- Modalità soil

La Modalità soil è fundamentalmente diversa dalla modalità Mining plus, in quanto presuppone che gli elementi di interesse siano relativamente pesanti, relativamente diluiti, e in una matrice di elementi leggeri. Questo è il modo più sensibile per la misura di metalli in materiali geologici. La modalità soil può utilizzare qualsiasi combinazione di tre condizioni del fascio: 40 KV, 40 kV(filtrato), e 15 KV.

Modalità Mining plus	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Pb, Bi, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca.
Modalità Soil	Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, W, Hg, Pb, Bi, Th, U, Co, P, S, Cl, K, Ca.

Tabella 1.
Elementi restituiti nelle rispettive modalità.

2) Tempo di incidenza del fascio di raggi X

Poiché il P-XRF utilizza due fasci di raggi X di eccitazione in cui la durata può essere modificata in base alle esigenze analitiche, i test del tempo di esposizione sono stati eseguiti in diversi intervalli di tempo (10", 30", 60", 120", 180").

Questi test sono stati eseguiti partendo dal presupposto che con tempi più lunghi si otterrebbe una migliore risoluzione dei picchi spettrali, che a sua volta potrebbe comportare una diminuzione dei limiti di rilevamento degli elementi di interesse. I limiti di rilevamento e i tempi di scansione ottimali devono essere determinati utilizzando materiali di riferimento certificati (Kalnicky e Singhvi, 2001; Parsons et al., 2013).

3) Contenuto d'acqua

L'acqua influisce sulle misurazioni PXRF riducendo le concentrazioni apparenti e pone un problema particolare per gli elementi con basso numero atomico (Z) che possiedono energie fluorescenti al di sotto dei 5 KeV (Kalnicky e Singhvi, 2001). Questi effetti sono stati generalmente considerati minori quando il contenuto di acqua è basso (inferiore al 20%) e gli elementi di interesse hanno energie di fluorescenza più elevate superiori a 5 KV

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna -
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

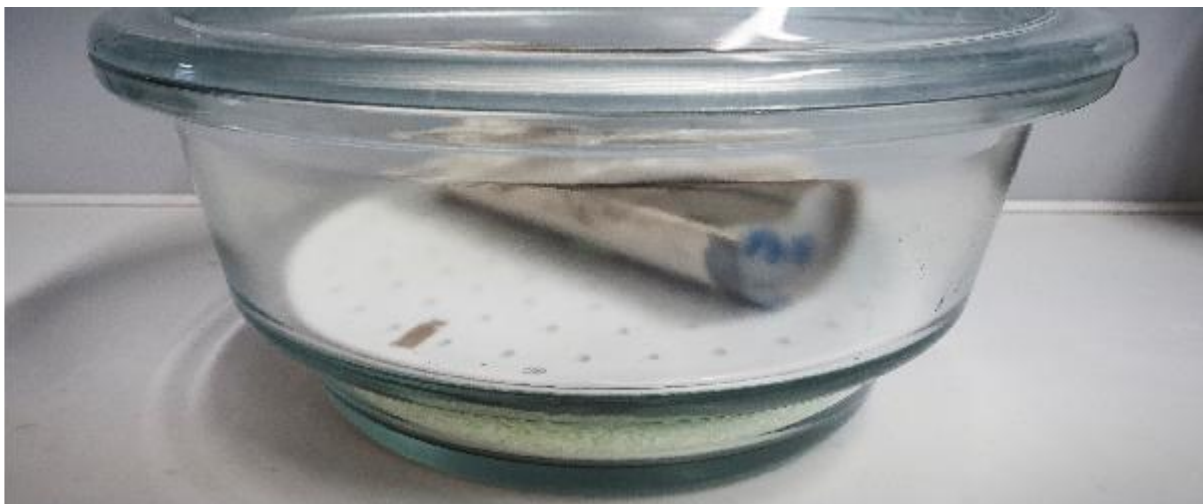
(Kalnickye Singhvi, 2001; USEPA, 2007b). Parsons et al. (2013) hanno dimostrato che l'acqua può influire in modo significativo sulle misure P-XRF. Ge et al. (2005) hanno notato errori standard fino al 40% per il ferro (Fe) in misurazioni condotte su campioni di minerale contenenti il 20% di contenuto di acqua. Tali deviazioni nella precisione della misurazione sono state attribuite sia agli effetti di diluizione che alla maggiore dispersione dovuta al contenuto di acqua (Bastos et al., 2012; Ge et al., 2005; AIEA, 2005; Schneider et al., 2016; Shuttleworth et al., 2014; Tjallingii et al., 2007). Shuttleworth et al. (2014) hanno utilizzato l'Eq. (1) per mitigare la diluizione.

$$(1) \quad C_c = \frac{C_f \times m_w}{m_d}$$

C_c è la concentrazione corretta;
 C_f è la misurazione P-XRF grezza;
 M_w è la massa umida del campione;
 M_d è la massa secca del campione.

Per verificare gli effetti descritti, i test sui campioni di studio sono stati eseguiti a contenuti d'acqua decrescenti.

Al fine di evitare che si generassero trasformazioni chimiche di qualsiasi tipo è stato limitato l'uso di stufe o forni da laboratorio, nelle prime fasi dello studio è stato utilizzato un essiccatore a campana in vetro borosilicato con piatto di base forata in porcellana. In questo tipo di essiccatori al di sotto del piatto di base viene posta una sostanza fortemente igroscopica (gel di silice nel nostro caso) che disidrata il campione separando mediante un cambio di fase (da liquida a gassosa) la componente liquida in esso contenuta.



Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna -
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

Per portare il campione ad essiccazione in tempi utili è stato comunque necessario utilizzare un forno da laboratorio ma non è stata mai superata la temperatura di 40°C. Lavorando a queste temperature, per le finalità dello studio svolto, eventuali trasformazioni chimiche sono state valutate come trascurabili o comunque di piccola entità.

4) Spessore del film protettivo

I campioni preparati per le analisi P-XRF sono generalmente sigillati con un polimero protettivo a film sottile che impedisce la contaminazione dello strumento P-XRF (Tighe et al., 2018). Una gamma di materiale Film sono stati riportati nella Tabella 1 (ad esempio da 1,5 µm a 50 µm). Il film sottile funge da ulteriore barriera tra campione e rilevatore di raggi X e attenuerà o disperderà la fluorescenza in una certa misura (Parsons et al., 2013). In particolare, la fluorescenza a bassa energia derivante da elementi leggeri può subire una attenuazione sensibile, tuttavia, i film più sottili esercitano effetti di attenuazione trascurabili.

Variable X-ray thin films employed or recommended in different studies (different brands, thicknesses and materials).

Polymer Composition	Thickness	Provided Information or Author Commentary	Reference
Mylar, Kapton, Spectrolene, Polypropylene	2.5–6 µm	The polymer types and thickness ranges listed to the left can be used for instrumental protection.	USEPA (2007b)
Mylar, Prolene	1.5 µm	Micro-fine mylar film or prolene can be used for instrumental protection.	Tighe et al. (2018)
Polypropylene	4 µm	TF-240 film from Fluxana Bedburg-Hau, Germany	Shand and Wendler (2014)
Mylar	3.6 µm	Chemplex Mylar X-ray Film	Rouillon and Taylor (2016)
Polypropylene	4 µm	Premier Lab Supply Model TF-240–255	Ravansari and Lemke (2018)
Mylar or Polypropylene	5 µm	Recommended that if plastic bags are employed, the analyzer should be calibrated using the same plastic type and thickness to minimize effects.	Kalnicky and Singhvi (2001)
Mylar/LDPE	6 µm/50 µm	Protective film influence is negligible for arsenic but lighter elements are affected to a greater degree, particularly for thicker films.	Parsons et al. (2013)

Tabella 2. modelli di film protettivi

5) Materia organica

La materia organica del suolo (SOM) può variare da <0,1% (ad esempio nel deserto) a oltre il 90% (es. zona umida) a seconda delle condizioni pedogenetiche (Coles, 2012; Schnitzer, 1982). Diversi studi hanno evidenziato che la materia organica può influenzare le misurazioni P-XRF in modo dipendente agli elementi. (Bacon et al., 2019; Ravansari e Lemke, 2018; Shuttleworth et al., 2014). Ai fini di studio, escludendo la procedura classica di essiccazione in forno a 105°C, è stata effettuata la rimozione di materia organica mediante ossidazione con acqua ossigenata (Hydrogen peroxide 33%).

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna –
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872



Prima della misura di confronto del campione ossidato, lo stesso è stato nuovamente portato ad essiccazione in forno a temperatura mai superiore a 40°C.

RIPETIBILITA' E ANALISI DEI DATI

Per lo studio della ripetibilità del dato, tutte le misure con le variabili sopra elencate sono state ripetute 5 volte. Le operazioni sono state eseguite sempre dallo stesso operatore con livello di esperienza alto ed in condizioni ambientali controllate.

Tale studio prevede la determinazione di:

- Deviazione standard del dato ripetuto (misura statistica che esprime la dispersione o la variabilità di un insieme di dati rispetto alla loro media).
- Coefficiente di variazione CV (misura della variabilità relativa rispetto alla media dei dati. Si calcola come il rapporto tra la deviazione standard e la media dei dati moltiplicato per 100).

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna –
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

LIMITI DI RILEVAMENTO

Durante questo studio l'Olympus DP-6000 Delta XRF Analyzer è stato testato con entrambe le modalità (Mining plus e soil) mediante materiale di riferimento certificato Geochemical Reference Samples GSJ (Geologica ISurvey of Japan) prodotto per l'analisi degli elementi principali, minori e in traccia, delle composizioni isotopiche e delle età isotopiche. Questo materiale di riferimento standard viene utilizzato per migliorare e verificare l'affidabilità dei dati analitici ottenuti da diversi metodi e laboratori.

ID	TIPO	LITOTIPO
B69	STD	bauxite
GA	STD	granito
JB-1	STD	basalto
KH	STD	calcare
MESS-1	STD	sedimento marino
MESS-3	STD	sedimento marino
PACS1	STD	sedimento marino
PACS2	STD	sedimento marino
SHTX-1	STD	Calcareous organic-richshale

Tabella 3. Campioni di riferimento certificati utilizzati

DISCUSSIONE

Come descritto nel paragrafo "Procedura di test" sono state confrontate le due modalità di misura (Mining plus e Soil) offerte dallo strumento. Il confronto è stato effettuato su campioni certificati (vedi Tabella 3) ed allo stesso tempo è stato testato anche il tempo ottimale di scansione (Kalnicky e Singhvi, 2001; Parsons et al., 2013). Per entrambe le modalità, nella maggior parte dei casi, si è osservato che un tempo di esposizione di 180" offre una minore dispersione del dato (una deviazione standard minore ed un coefficiente di varianza più basso). Di seguito vengono mostrati alcuni grafici varianza/tempo per diversi elementi.

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna -
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

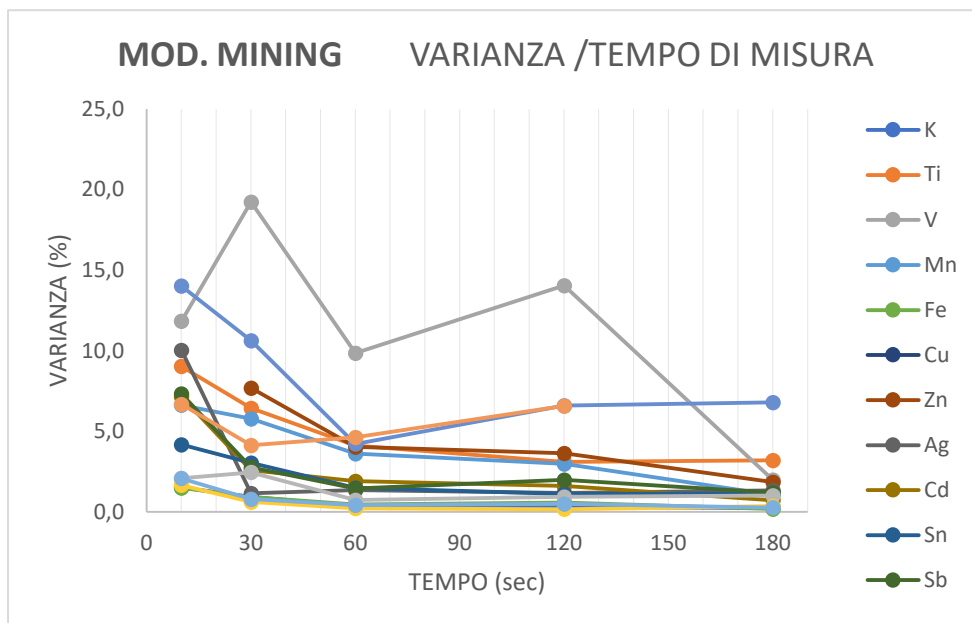


Grafico 1. Varianza/Tempo campioni certificati, Mod. Mining plus.

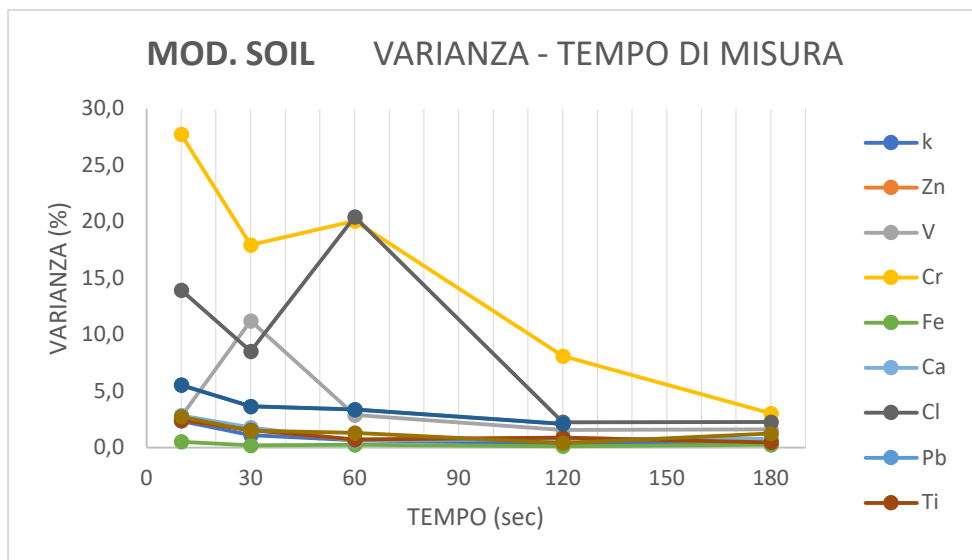


Grafico 2. Varianza/Tempo campioni certificati Mod. Soil.

Tempi di esposizione diversi (10" 30" 60" 120" e 180") sono stati testati anche sui campioni di roccia e sedimenti marini. Per i primi è stata riscontrata una minore dispersione del dato a 180" allo stesso modo dei campioni certificati, mentre per i campioni di sedimenti marini l'aumento del tempo di esposizione ha comportato una crescente dispersione del dato. Tale comportamento anomalo del sedimento è molto ragionevolmente imputabile alle sue caratteristiche fisico meccaniche, ed in particolar modo al suo comportamento plastico (quando saturo).

Venezia

Tesa 104 - Arsenal, Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca di Bologna - Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa, Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

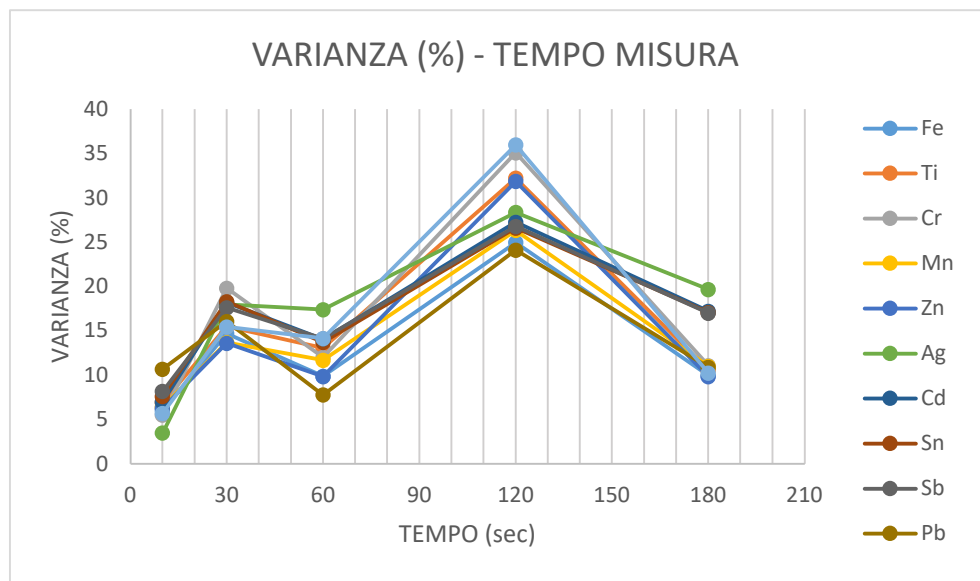


Grafico 3. Varianza/Tempo campioni sedimenti marini. Mod. Mining plus.

In sostanza la strumentazione che va a contatto con la superficie del sedimento saturo di acqua di mare con tempi di esposizione lunghi tende ad affondare di qualche mm per gravità, questo è inevitabile perché l'altezza di posizionamento della sensoristica del sistema GEOTEK va impostata prima dell'avvio del log e deve garantire la perfetta interfaccia lungo tutto il campione che presenta comunque variazioni di spessore millimetriche. Le variazioni di spessore delle carote vengono registrate puntualmente da appositi sensori laser mentre la sensoristica vien bilanciata da contrappesi ma campioni dal comportamento spiccatamente plastico con tempi di esposizione lunghi (per esempio 180") possono subire come in questo caso una pur minima compressione.

Per lo studio della variazione del dato XRF in funzione del contenuto d'acqua, in tabella 4 sono stati dettagliati 5 gradini di test con relativo metodo di essiccazione a partire dal campione saturo.

ID PROVA	Peso campione (gr)	Acqua persa (gr)	Acqua persa (%)	Metodo di essiccazione
BC14BSat.	1010,5030	0	0	-
BC14BW1	896,3551	114,1480	32,9	Essiccatore
BC14BW2	778,0823	232,4212	66,9	Essiccatore
BC14BW3	720,7001	289,8031	83,4	Forno 40°C
BC14BW4	663,5050	347,2980	100,0	Forno 40°C

Tabella 4. Variazione del contenuto di acqua

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna -
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

Fatta eccezione per il “Cl” che ha mantenuto la sua concentrazione stabile e il “K” che è risultato non rilevabile dopo essiccazione con forno a 40°, su tutti i test eseguiti, indipendentemente dal metodo di essiccazione, al diminuire del contenuto d’acqua si è sempre rilevato una indicativa diminuzione delle concentrazioni dei diversi elementi misurati (sia leggeri che pesanti, vedi tabella 1 per elenco elementi). Escludendo che tale comportamento possa essere attribuito ad una trasformazione chimica dovuta ai metodi di essiccazione è possibile chiamare in causa un’alterazione chimica secondaria e un comportamento caratteristico strumentale.

Esempi di alterazioni secondari possono essere:

- Leggere ridistribuzioni degli elementi durante l’essiccamento;
- Cambiamenti della microstruttura del campione causato da una diversa aggregazione degli elementi solidi;
- Variazioni di rugosità o di compattezza del campione soggetto ad essiccamento;
- Conseguenti diminuzioni di profondità effettiva di penetrazione del fascio X correlato alla quantità di materiale che contribuisce al segnale misurato;
- Manifestarsi di effetti matrice non lineari o disomogenei.

In definitiva, considerando l’assenza di trattamenti chimici o termici severi, la spiegazione più plausibile potrebbe risiedere in una combinazione di effetti secondari legati alla microstruttura del campione, all’aggregazione dei componenti e agli effetti non lineari della matrice.

Il confronto tra la misura del campione essiccato in forno a temperature mai superiori ai 40°C ed il campione ossidato con acqua ossigenata per la parziale rimozione di materia organica ha dato come esito un marcato aumento di tutti gli elementi rilevati (fatta eccezione per il Cl), coerentemente a quanto detto in precedenza, la materia organica presente nel campione ha la capacità di attenuare le radiazioni dovute al fenomeno della fluorescenza (Bacon et al., 2019; Ravansari e Lemke, 2018; Shuttleworth et al., 2014).

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna –
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

CARATTERIZZAZIONE DEI SEDIMENTI

Una volta conclusi i test, al fine di caratterizzare ulteriormente i campioni di sedimento studiati, sono state eseguite le seguenti prove presso il Lab. di sedimentologia del dell'Istituto di Scienze Marine del CNR sede secondaria di Napoli:

- Analisi granulometrica

La determinazione delle classi granulometriche è stata eseguita in laboratorio mediante setacciatura meccanica a secco e ad umido (setacci A.S.T.M.), per la parte grossolana, e con l'utilizzo del granulometro laser (Sympatec-Helos KFS/R3), per la parte fine. Nella fase preliminare un campione rappresentativo di circa 100g è stato disciolto in una soluzione di acqua ossigenata ed acqua distillata e passato per via umida al setaccio n.230 della serie A.S.T.M.; il passante è stato diluito in una soluzione peptizzante ed analizzato con il granulometro laser. L'analisi ha determinato che il sedimento è Argilla con Limo sabbioso costituito dalle seguenti percentuali: Ghiaia (0,28%), Sabbia (23,63%), Limo (35,29%), Argilla (40,80%).

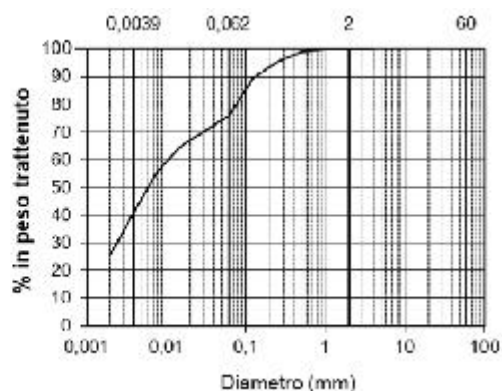
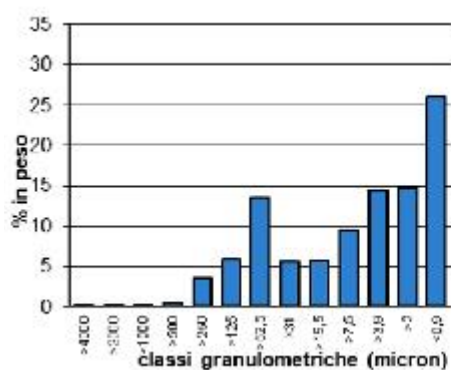


Grafico 4-5. % Peso/Classi granulometriche - Curva granulometrica.

- Peso specifico granuli

La determinazione del peso specifico dei granuli è stata effettuata su una aliquota di 30g di sedimento dopo quartatura sino al raggiungimento di un campione rappresentativo del sedimento. Il campione è stato essiccato in stufa a 105°-110°C sino a massa costante, raffreddato in essiccatore, setacciato a 4750 μ (porzione esclusa dall'analisi) e 475 μ . Il passante al setaccio 4750 μ , è stato quartato sino al raggiungimento di una aliquota di circa 15 g di campione, e con l'utilizzo di un picnometro da 100ml sono stati determinati i pesi con e senza acqua distillata. L'analisi ha determinato che il sedimento ha il peso specifico di 2,583 g/cm³.

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna -
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

CONCLUSIONE

Test su film protettivi applicati sulle carote di sedimento hanno confermato che il grado di attenuazione del fenomeno della fluorescenza ed il grado di dispersione del dato aumentano all'aumentare dello spessore del film. Film più sottili (spessore $\leq 2.5 \mu\text{m}$) esercitano effetti di attenuazione trascurabili.

Le due modalità di misura (Mining plus e Soil) del sistema P-XRF integrato nel sistema GEOTEK sono state testate su campioni certificati (vedi Tabella 3) si è ottenuto il tempo ottimale di scansione (Kalnicky e Singhvi, 2001; Parsons et al., 2013). Per entrambe le modalità, si è osservato che un tempo di esposizione di 180" offre una minore dispersione del dato (una deviazione standard minore ed un coefficiente di varianza più basso). Nello specifico, sui campioni di sedimento marino saturo testati si è osservato invece un aumento della dispersione del dato al crescere del tempo di misura a causa di un lento ma progressivo affondamento (nell'ordine di pochi mm) del sensore xrf a contatto con il sedimento stesso mentre altri test effettuati su campioni lapidei hanno confermato la minore dispersione a 180". Per i campioni di sedimento marino saturo testati si è osservato una minore dispersione del dato con tempi di 10".

Partendo dal campione di sedimento marino saturo, sono stati dettagliati 5 gradini di essiccazione ed è stato constatato che al diminuire del contenuto d'acqua si è sempre rilevato una indicativa diminuzione delle concentrazioni dei diversi elementi misurati (sia leggeri che pesanti, vedi tabella 1 per elenco elementi). Escludendo che tale comportamento possa essere attribuito ad una trasformazione chimica dovuta ai metodi di essiccazione (sono stati utilizzati metodi che hanno ridotto al minimo tale rischio) è stata ipotizzata un'alterazione chimica secondaria e un comportamento caratteristico strumentale.

Dai test effettuati sui campioni di sedimento marino si è riscontrato un aumento delle concentrazioni di tutti gli elementi rilevati (fatta eccezione per il Cl che resta stabile) al diminuire del contenuto di materia organica. Questo conferma che anche il contenuto di materia organica tende ad attenuare il fenomeno della fluorescenza.

Venezia

Tesa 104 - Arsenale,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna -
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872

BIBLIOGRAFIA

- *X-ray fluorescence spectrometry for field analysis of metals in marine sediments*
M. O. STALLARD, S. E. APITZ and C. A. DOOLEY 1995;
- *The trace element geochemistry of a North Pacific pelagic clay core*
R. CHESTER and M. J. HUGHES 1969;
- *The trace-element partition geochemistry in an ancient deep-sea sediment core from the Bermuda Rise.*
R. Chester¹, S. R. Aston² and D. Bruty¹ 1976*
- *Geochemical and heavy mineral signatures of marine incursions by a paleotsunami on the Miyazaki plain along the Nankai–Suruga trough, the Pacific coast of southwest Japan Takahiro Watanabe *, Saya Kagami, Masakazu Niwa 2022;*
- *Analysis of the elemental composition of marinelitter by field-portable-XRF*
Andrew Turner n, Kevin R.Solman 2016;
- *Calibration of handheld X-ray fluorescence (XRF)equipment for optimum determination of elemental concentration sin sediment samples*
K. Gabriela Mejía-Piña, Miguel Angel Huerta-Diaz, O. González-Yajimovich 2016;
- *Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: Not just a point and shoot method.*
Roozbeh Ravansari, Susan C. Wilson, Matthew Tighe 2020;
- *Can field portable X-ray fluorescence (pXRF) produce high quality data for application in environmental contamination research? Marek Rouillon*, Mark P. Taylor. 2016;*
- *Evaluating the utility of elemental measurements obtained from factory-calibrated field-portable X-Ray fluorescence units for aquatic sediments**
Dewey W. Dunnington, Ian S. Spooner, Mark L. Mallory, Chris E. White, Graham A. Gagnon. 2019;
- *Fingerprinting sources of beach sands by grain-size, using mid-infrared spectroscopy (MIRS) and portable XRF. Implications for coastal recovery along a tsunami-struck delta coastline Stoil Chapkanski,, Gilles Brocard, Franck Lavigne, Ella Meilianda, Nazli Ismail, Darusman Darusman , Jean-Philippe Goiran. 2022;*
- *A review of pXRF (field portable X-ray fluorescence) applications for applied geochemistry. Bruno Lemière 2018;*
- *Influence of Ice on Soil Elemental Characterization via Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry*
D. C. WEINDORF, N. BAKR2, Y. ZHU, A. MCWHIRT, C. L. PING, G. MICHAELSON, C. NELSON, K. SHOOK and S. NUSS. 2014;
Lemière 2018;
- *The solubility of Pb in coastal marine rainwaters; pH-dependent relationships*
R. Chester¹, M. Nimmo, G.R. Fones, S. Keyse, J. Zhang. 2000;
Lemière 2018;
- *Trace metal chemistry of particulate aerosols from the UK mainland coastal rim of the NE Irish sea*
R. Chester, M. Nimmo, G.R. Fones, S. Keyse, Z. Zhang. 2000;
- *Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis*
F. L. Melquiades, C. R. Appoloni. 2004;
- *Influence of the water content on X-ray fluorescence cores canning measurements in soft marine sediments. Rik Tjallingii and Ursula Ro`hl, Martin Ko`lling, Torsten Bickert. 2007*
- *X-ray fluorescence core scanning of wet marine sediments: methods to improve quality and reproducibility of high resolution paleoenvironmental records. Rick Hennekam* and Gert de Lange 2012*

Venezia

Tesa 104 - Arsenal,
Castello 2737/F
30122 - Venezia, IT
+39 041 2407911
protocollo.ismar@pec.cnr.it
www.ismar.cnr.it

Bologna

Area della Ricerca
di Bologna –
Via P. Gobetti 101
40129 - Bologna, IT
+39 051 639 8891

Lerici

Forte Santa Teresa,
Pozzuolo di Lerici
19032 - La Spezia, IT
+39 0187 1788900

Napoli

Calata Porta Di Massa
Porto Di Napoli snc
80133 - Napoli, IT
+39 081 5423802

Roma

Area della Ricerca
di Roma 2 - Tor Vergata
Via del Fosso del Cavaliere 100
00133 - Roma, IT
+39 06 45488634

Trieste

Area Science Park
Basovizza - Edificio Q2
Strada Statale 14, km 163.5
34149 - Trieste, IT
+39 040 3756872