



**Università degli studi di Genova**

Scuola di Scienze Matematiche Fisiche e Naturali

Corso di Laurea in

**SCIENZE CHIMICHE**

**CHIMICA ANALITICA PER LO STUDIO DELL'AMBIENTE**

**Indagine sugli elementi in tracce nei minerali di  
rame della Liguria**

**Relatore:** Prof. Paolo Piccardo

**Secondo relatore:** Prof. Pietro Marescotti

**Correlatore:** Prof. Francisco Ardini

**Secondo correlatore:** Prof. Maurizio Ferretti

**Candidata**

Federica La Paglia

**Anno Accademico**

**2022/2023**

1. Scopo della tesi .....	1
2. Stato dell'arte .....	2
2.1. Formazione dei minerali.....	3
2.2. Archeometallurgia in Liguria Orientale .....	7
2.3. Miniera di Libiola.....	9
2.3.1. Storia della Miniera .....	12
2.3.2. <i>Acid mine drainage</i> .....	13
2.3.3. La successione geologica.....	14
2.3.4. L'impatto ambientale.....	15
2.4. Provenienza del rame mediante analisi geochimica.....	18
2.4.1. Funzione Prodotto come Funzione Discriminante .....	22
2.4.2. Analisi statistica multivariata per la provenienza .....	24
3. Strumentazione.....	30
3.1. Digestore a microonde.....	30
3.2. ICP-AES .....	31
3.3. Forno a resistenza con crogiolo di grafite .....	37
4. Materiali e metodi .....	39
4.1. Esperimenti preparativi in laboratorio.....	39
4.2. Estrazione e analisi dei minerali.....	46
4.2.1. Estrazione dei minerali .....	46
4.2.2. Preparazione del campione .....	48
4.2.3. Retta di calibrazione .....	53
4.2.4. Analisi ICP-AES.....	55
4.2.5. Estrazione del rame metallico.....	59
5. Risultati .....	61
6. Conclusioni .....	70
7. Bibliografia e sitografia .....	71

# 1. Scopo della tesi

Il presente lavoro di tesi è stato svolto presso i laboratori di Metallurgia e i laboratori di Chimica Analitica e Ambientale del Dipartimento di Chimica e Chimica Industriale dell'Università degli Studi di Genova. Lo studio si focalizza sulla determinazione degli elementi traccia e sull'indagine della loro persistenza all'interno del rame metallico estratto dai minerali, con lo scopo di costruire una base di riferimento per l'individuazione della provenienza di manufatti metallici.

Nel corso di questa indagine vengono esaminati in dettaglio minerali originari della regione Liguria, in Italia. In particolare, il lavoro si è concentrato nella zona di Libiola, sulle alture di Sestri Levante, nella provincia di Genova. Le attività di ricerca comprendono l'estrazione del rame da minerali mediante riduzione e l'analisi degli elementi in tracce. La dissoluzione dei minerali e dei metalli mediante spettrometria di emissione atomica con torcia a plasma (ICP-AES) consentirà un'analisi accurata degli elementi ricercati. Si andrà poi a valutare come gli elementi in tracce presenti nei minerali di rame si distribuiscono in seguito all'estrazione del metallo, valutandone la presenza e la quantità all'interno del rame estratto e delle scorie ricavate dal processo.

La tesi si articolerà in una serie di passaggi mirati a raggiungere gli obiettivi di ricerca, fornendo una visione dettagliata delle relazioni tra il rame e i minerali locali. La ricerca includerà un approfondimento della letteratura relativa alla formazione dei minerali, inoltre si esplorerà la storia della miniera di Libiola, esaminando le sue caratteristiche geologiche e il suo ruolo ambientale.

In aggiunta, lo studio esaminerà le teorie e gli studi relativi all'utilizzo degli elementi in tracce come traccianti per determinare la provenienza geografica dei materiali metallici. Attraverso l'analisi della letteratura scientifica, la ricerca si propone di chiarire le potenzialità e le limitazioni dell'utilizzo degli elementi in tracce come indicatori unici delle caratteristiche geochimiche specifiche di determinate regioni. Si prenderanno in considerazione i metodi impiegati per stabilire correlazioni tra la composizione chimica dei minerali e la loro origine geografica, cercando di offrire una prospettiva chiara sulle pratiche e le sfide associate a questo approccio.

La tesi si concluderà con un'approfondita analisi delle strumentazioni utilizzate nei laboratori e dei metodi di analisi impiegati. Inoltre, verranno discussi i risultati e verrà fornita una panoramica delle relazioni tra il rame e i minerali locali, mirando a contribuire al database di provenienza anche per l'area di Libiola.

## 2. Stato dell'arte

L'umanità ha una storia profondamente radicata nella scoperta e nell'uso dei metalli, e il rame gioca un ruolo significativo nella crescita delle civiltà. Questo metallo versatile è stato utilizzato fin dall'antichità per la creazione di oggetti d'arte, utensili e monete. La sua presenza in reperti archeologici costituisce una testimonianza tangibile dell'evoluzione umana e delle società che si sono sviluppate nel corso dei millenni.

Il rame è stato uno dei primi metalli utilizzati dall'umanità, probabilmente trovato in natura sotto la sua forma metallica di rame nativo. Il rame nativo veniva principalmente utilizzato per la produzione di piccoli oggetti, come aghi e lastre <sup>[1]</sup>. Il rame si può trovare in natura all'interno di diversi minerali, specialmente cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), tenorite ( $\text{CuO}$ ) e malachite ( $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CO}_3$ ), bornite ( $\text{Cu}_5\text{FeS}_4$ ), azzurrite ( $\text{Cu}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$ ), calcocite ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), covellite ( $\text{CuS}$ ), digenite ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ). Poteva essere facilmente estratto da questi minerali in semplici focolari o forni con atmosfere riducenti <sup>[2]</sup>.

Per lungo tempo, l'identificazione dell'origine dei manufatti metallici nei primi stadi della storia della metallurgia è stata una sfida cruciale nell'ambito dell'archeologia. Per quanto riguarda i metalli, la maggior parte degli studi di provenienza dei materiali si basa sulle misurazioni dei rapporti isotopici, semplicemente perché la sistematica degli isotopi del piombo di minerali e rocce è stata ampiamente studiata, e sono pertanto disponibili modelli per interpretare i dati petrologici e geochemici per problemi cronologici e petrogenetici <sup>[3,4]</sup>.

Esistono inoltre altri studi mirati a costruire *database* di riferimento per i minerali ed i metalli, fondamentali per l'estrazione e la diffusione dei metalli nel passato. Il più grande *database* è quello pubblicato dal gruppo di Stoccarda <sup>[5]</sup>: è abbastanza accurato, ma la sua precisione è solo moderata rispetto alle moderne tecniche analitiche <sup>[6]</sup>. Ci sono poi dei *database* caratterizzanti la mineralizzazione del rame nelle Alpi <sup>[7]</sup> e il *database* geochemico alle mineralizzazioni cuprifere delle Alpi Occidentali <sup>[8]</sup>.

## 2.1. Formazione dei minerali

La formazione dei minerali è un processo complesso che si verifica all'interno della crosta terrestre, attraverso reazioni chimiche. È influenzato da una vasta gamma di fattori geologici, chimici e fisici. Può avvenire in diverse fasi e in vari ambienti geologici, dando luogo a una ricca varietà di minerali con caratteristiche uniche.

In generale, la formazione dei minerali ha origine dalla presenza e dall'interazione delle sostanze chimiche all'interno della crosta terrestre e delle soluzioni acquose. Queste sostanze chimiche sono fornite da diverse fonti geologiche e processi naturali che si verificano sulla Terra <sup>[9]</sup>.

Una delle fonti principali di sostanze chimiche per la formazione dei minerali è il magma, una massa fusa di rocce e minerali che risiede nelle profondità della crosta terrestre. Quando il magma si raffredda e si solidifica durante i processi vulcanici, possono formarsi nuovi minerali in base alla composizione chimica del magma stesso.

Le soluzioni idrotermali, composte da acqua e varie sostanze disciolte, sono un'altra importante fonte di elementi chimici per la formazione dei minerali. Queste soluzioni si formano quando l'acqua interagisce con le rocce e i minerali sottostanti a temperature e pressioni elevate, come nei sistemi geotermali o lungo i margini delle placche tettoniche. Le soluzioni idrotermali possono trasportare e depositare una vasta gamma di sostanze chimiche, contribuendo alla formazione di minerali come quelli presenti nei giacimenti minerari.

Un altro processo chiave che fornisce sostanze chimiche per la formazione dei minerali è l'erosione delle rocce, che vengono frammentate e trasportate dagli agenti atmosferici. Questi frammenti possono contenere minerali che vengono depositati in nuove aree, dove possono ricombinarsi e formare nuovi minerali attraverso processi di sedimentazione e cristallizzazione.

La cristallizzazione è un processo mediante il quale gli elementi chimici si uniscono in strutture cristalline ordinate <sup>[10]</sup>. Quando le condizioni ambientali sono favorevoli, gli atomi possono raggrupparsi e organizzarsi in una struttura ordinata che si ripete periodicamente nello spazio, che viene definita "cristallina". Nel contesto della formazione dei minerali, la cristallizzazione avviene quando una soluzione di minerali, che può essere liquida o gassosa, diventa super satura, ossia contiene una concentrazione di soluto superiore alla sua solubilità a una data temperatura e pressione. Quando ciò accade, gli ioni e le molecole presenti nella soluzione cominciano ad aggregarsi e ad attaccarsi tra loro, formando nuclei di cristalli. Successivamente, questi nuclei crescono attraverso

l'aggiunta di ulteriori ioni o molecole alla loro superficie, seguendo un processo di accrescimento cristallino.

La cristallizzazione richiede condizioni ambientali stabili e un raffreddamento graduale della soluzione. Durante il raffreddamento, gli atomi o le molecole nella soluzione perdono energia cinetica e si aggregano in strutture cristalline stabili. La velocità di raffreddamento e la composizione chimica della soluzione influenzano la dimensione, la forma e la purezza dei cristalli che si formeranno. I cristalli risultanti possono avere una vasta gamma di forme e dimensioni, determinate dalla disposizione degli atomi o delle molecole e dalle forze intermolecolari che agiscono su di essi. La struttura cristallina dei minerali conferisce loro molte delle loro proprietà fisiche e chimiche distintive, come la forma dei cristalli, la durezza, la lucentezza e la capacità di riflettere la luce in modi caratteristici.

Le soluzioni acquose svolgono un ruolo cruciale nel trasporto e nella deposizione dei materiali necessari per la formazione dei minerali. Queste soluzioni possono contenere una vasta gamma di sostanze disciolte, tra cui ioni metallici, ioni non metallici e altri composti chimici. Quando le condizioni ambientali cambiano, ad esempio per variazioni di temperatura o pressione, le soluzioni possono saturarsi e i minerali iniziano a precipitare, formando cristalli.

Un esempio comune di formazione minerale è la deposizione di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) per la formazione di minerali come la calcite e l'aragonite. Questo processo avviene spesso in ambienti acquosi, come laghi, mari e grotte, dove il carbonato di calcio si dissolve nell'acqua e successivamente precipita per formare cristalli.

Altri minerali, invece, si formano attraverso processi di ossidazione, riduzione e interazione con l'acqua e l'atmosfera <sup>[11]</sup>. Ad esempio, i minerali di ossidi metallici come l'ematite e la magnetite si formano attraverso l'ossidazione del ferro presente nelle rocce.

Le condizioni ambientali locali giocano un ruolo significativo nella determinazione del tipo e della composizione dei minerali che si formeranno in una determinata area. Temperature, pressione, pH del suolo e la presenza di sostanze chimiche specifiche influenzano la velocità e la natura della formazione dei minerali. Anche i processi biologici svolgono un ruolo importante nella formazione dei minerali, specialmente per quelli di origine biogenica, come i gusci di molluschi composti principalmente da carbonato di calcio. L'attività biologica può contribuire alla concentrazione di certi elementi chimici in determinate aree e favorire la formazione di specifici minerali attraverso processi di deposizione e accrescimento.

Bisogna inoltre tenere in considerazione che le condizioni chimiche variano a seconda della profondità all'interno del deposito. Sopra il livello dell'acqua sotterranea, l'ambiente è più ossidante e acido, mentre al di sotto diventa riducente e leggermente alcalino. Queste variazioni influenzano il tipo e il processo di formazione dei minerali. Ad esempio, quando l'acqua piovana penetra nel terreno e raggiunge un corpo minerale che contiene calcopirite e pirite, inizia a interagire con questi minerali. La pirite, in presenza di ossigeno e acqua, può subire un processo di ossidazione, generando acido solforico ( $H_2SO_4$ ) che, insieme all'acido carbonico presente nell'acqua, può rendere l'ambiente sufficientemente acido da causare l'alterazione della calcopirite.

Gli ioni di ferro liberati possono, insieme all'ossigeno e all'acqua, formare un altro tipo di minerale, detto goethite ( $FeO(OH)$ ), che essendo insolubile rimane nella parte superiore del corpo minerale, formando una "cappuccia" resistente chiamata "*gossan*".

Gli ioni di rame, invece, insieme a carbonato e solfato, non rimangono in superficie: possono percolare e formare minerali ricchi di rame sopra o sotto il livello della falda freatica. Questi minerali possono essere diversi a seconda delle condizioni ambientali, con "minerali ossidati" che si formano in ambienti ossidanti sopra il livello della falda freatica e "minerali solfurei" che si formano in ambienti riducenti al di sotto di esso.

Uno dei minerali contenenti rame più comuni che si possono trovare in natura, specialmente per quanto riguarda l'area di campionamento presa in considerazione nel seguente studio, è la malachite ( $Cu_2CO_3(OH)_2$ ). La malachite si forma quando gli ioni di rame reagiscono con il carbonato e l'idrossido in soluzioni acquose. Le aree con le migliori condizioni per la formazione della malachite sono le zone alcaline, spesso trovate vicino alle rocce calcaree.

È interessante notare che la malachite è comunemente rinvenuta nella zona ossidata, appena sopra il livello della falda freatica, dove l'acidità è più bassa. Si ipotizza che la stretta connessione chimica tra la malachite e il calcare possa indicare la presenza di frammenti contenenti malachite nei forni utilizzati per la produzione di calce. Queste osservazioni suggeriscono un'interessante associazione tra la formazione minerale e il contesto geologico circostante.

Sono conosciuti più di centocinquanta minerali di rame: in Tabella 1 sono elencati quelli più comuni.

Tabella 1: Contenuto medio di piombo delle principali rocce comuni <sup>[12]</sup>.

	Mineral	Chemical formula	%Cu	Density	Mohs Hardness
Sulfides and sulfosalts	Native el. Native copper	Cu	99.52	8.9	2.5-3
	Chalcocopyrite	CuFeS <sub>2</sub>	34.63	4.1-4.3	3.5
	Chalcocite	Cu <sub>2</sub> S	84.8	5.5-5.8	2.5-3
	Bornite	Cu <sub>5</sub> FeS <sub>4</sub>	50.7	5.06-5.08	3
	Covellite	CuS	66	4.6-4.76	1.5-2
	Enargite	Cu <sub>3</sub> (As,Sb) <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	46.8	4.43-4.45	3
	Tetrahedrite	Cu <sub>3</sub> SbS <sub>3</sub>	52.1	4.6-5.1	3-4.5
	Tennantite	Cu <sub>3</sub> AsS <sub>3</sub>	57	4.6-5.1	3-4.5
	Bourbonite	2PbSCu <sub>2</sub> SSb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	12.7	5.8-5.9	2.5-3
Oxides	Cuprite	Cu <sub>2</sub> O	88.8	6	3.5-4
	Tenorite	CuO	79.8	5.8-6.4	3-4
Carbonates	Malachite	Cu <sub>2</sub> [(OH) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ]	57.3	3.9-4.03	3.4-4
	Azurite	Cu <sub>3</sub> [(OH)CO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub>	55.16	3.77	3.5-4
Sulfates	Antlerite	Cu <sub>3</sub> [(OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> ]	53.74	3.9	3
	Brochantite	Cu <sub>4</sub> [(OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> ]	56.2	3.9	3.5-4
Silicates	Chrysocolla	Cu <sub>4</sub> [(OH) <sub>8</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> ]	40	2-2.4	2-4
Chlorides	Atacamite	Cu <sub>2</sub> (OH) <sub>3</sub> Cl	59.4	3.75-3.77	3-3.5

Un altro minerale di rame molto comune e utilizzato è la calcopirite. Molti giacimenti sono anche ricchi di fasi minerali secondarie come malachite, azzurrite, cuprite, tenorite e rame nativo.

È interessante notare come le “impurità elementari”, ossia gli elementi in tracce presenti insieme al rame, possono spesso influenzare le proprietà fisiche. Di seguito vengono riportati alcuni elementi in tracce comuni e viene descritto l’effetto che la loro presenza provoca, nel bene o nel male, alle caratteristiche del rame:

- As: l’impurità più frequente nel rame insieme a O. Il rame contenente As (0.1-0.5%) ha una migliore resistenza termica.
- Sb: non influisce sulle caratteristiche meccaniche fino al 0.5% in peso. Oltre questi valori, Sb può rendere il rame meno duttile.
- Ag: è solubile in rame fino al 3%. -non influenza il rame.
- Be: riduce fortemente la conducibilità elettrica.
- Bi: rende il rame lavorato a caldo molto fragile.
- Cd: piccole quantità di Cd sono solubili nel rame, con un miglioramento delle sue caratteristiche meccaniche.

- Fe: è solubile fino al 3% in rame, migliorando le caratteristiche meccaniche a discapito della duttilità.
- Ca, P e Li: sono molto utili per degasare e depositare il rame. Alte percentuali di P rendono il rame fragile.
- Mn: migliora le caratteristiche meccaniche del rame a discapito della duttilità.
- Ni: migliora le caratteristiche meccaniche del rame anche se in piccole quantità.
- Pb: è poco solubile in rame (0.1%) e rende il rame lavorato a caldo fragile. Questo problema si risolve se viene aggiunto As (0.3-0.4%).
- S: anche piccole percentuali di S (0.1%) rendono il rame fragile.
- Sn: è molto solubile in rame e viene utilizzato per la produzione di bronzo.
- Ti: è solubile fino al 0.23% in Cu. Lo rende più duro ma diminuisce la tenacità.
- Zn: è molto solubile in rame e viene utilizzato per la produzione di ottone.

## 2.2. Archeometallurgia in Liguria Orientale

Negli anni Ottanta e Novanta del secolo scorso sono emerse scoperte che hanno indicato una presenza umana diffusa nella Liguria Orientale <sup>[13]</sup>. Numerosi elementi suggeriscono una continuità culturale tra l'Eneolitico e l'Età del Bronzo, ma soprattutto con l'Età del Ferro, attraverso quella fase finale del Bronzo comunemente definita come Età di Transizione <sup>[14]</sup>.

I depositi minerari della Liguria Orientale mostrano diverse associazioni minerali in relazione alla loro origine e ai tipi di rocce circostanti <sup>[15]</sup>:

- Nelle rocce ultramafiche (più o meno serpentinite): pirrotite, minerali ortomagmatici di pentlandite calcopirite-pirite (Bonassola-Monte Rossola); stockworks di minerali di calcopirite-pirite-pirrotite-Ni (Rocca di Lagorara); minerali di calcocite-covellite-calcopirite in filoni e vene di remobilizzazione (Reppia, Libiola, Gallinaria).
- Nei metagabbri: i corpi minerari sono vene e presentano un costante assemblaggio mineralogico definito da bornite, calcopirite, quarzo e calcite (Molin Cornaio, Bragone, Piazza e Monte Mesco).
- Nei diabasi a cuscino o a lamine di spilite: strutture massive, disseminate e a "stockwork" (simili in tutti i giacimenti) con pirite, calcopirite e sfalerite (Libiola, Gallinaria, Casali, Monte Loreto).

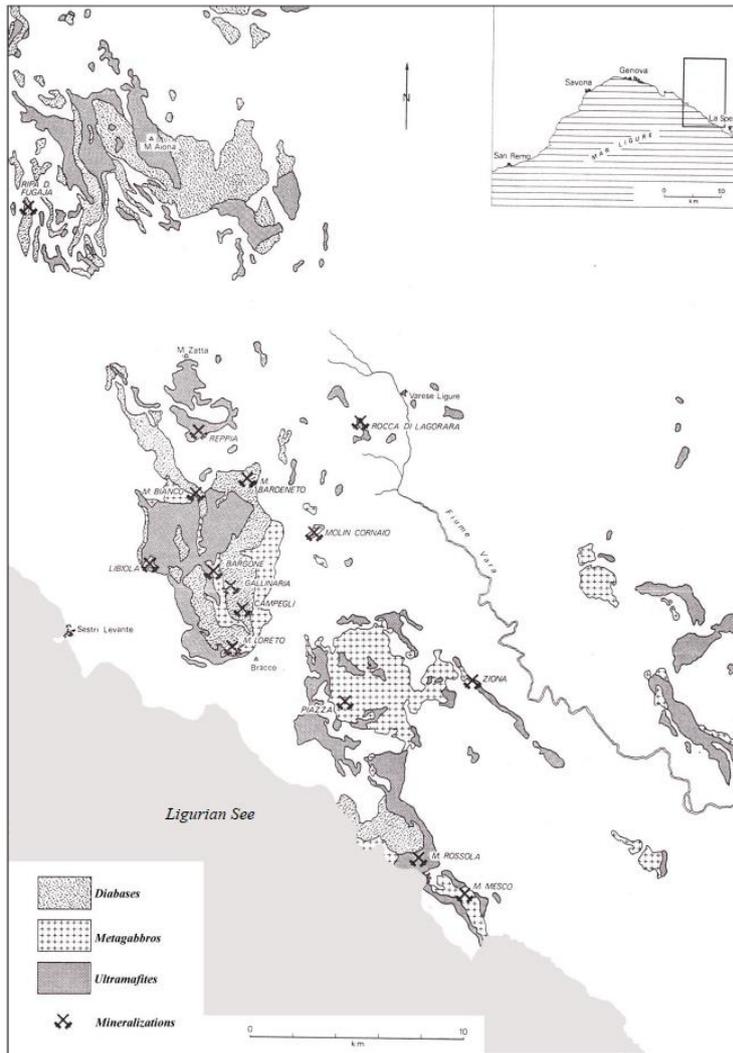


Figura 1: I giacimenti cupriferi della Liguria Orientale [12].

In Liguria Orientale si sapeva della presenza diffusa di giacimenti minerari, in particolare di rame (come si può vedere nelle aree evidenziate in Figura 1), che erano stati sfruttati almeno fin dal Cinquecento. Fu Giuseppe Isetti il primo a notare la vicinanza di Chiavari al bacino minerario centrato sulla miniera di Libiola a Sestri Levante, nel 1963 [16].

Le ipotesi erano rafforzate da esemplari recuperati in stretti cunicoli, con evidenze di antica coltivazione, presso la miniera di Libiola, e dal ritrovamento di altri manufatti metallici vicino alla zona mineraria [14, 17]. La presenza di zinco in tali manufatti suggeriva che il rame potesse provenire localmente (per la presenza di blenda). Ricerche recenti hanno suggerito che nella grotticella potrebbero essere sepolti antichi minatori di Libiola o Monte Loreto, originari dell'Italia insulare o meridionale. Isetti, già nel 1964, si chiedeva se la produzione e il commercio del rame locale,

proveniente dal bacino minerario confinante, avessero contribuito alla nascita dell'abitato del primo ferro di Chiavari.

Le miniere di Libiola, oltre ad essere rilevanti dal punto di vista geologico e per l'estrazione moderna, sono state oggetto di attenti studi archeologici e hanno fornito prove evidenti di sfruttamento nell'antichità, probabilmente dalla fine del Neolitico o dall'inizio dell'Eneolitico, anche se finora non sono state trovate prove concrete di trattamento del minerale e mancano completamente le scorie di estrazione <sup>[18]</sup>.

### **2.3. Miniera di Libiola**

L'area mineraria si estende per circa 4 km<sup>2</sup>, sul versante orientale del Monte Bomba, a quote comprese tra circa 400m e 100m <sup>[19]</sup>. È delimitata a nord dal Rio Boeno e a sud dal Rio Cattan, mentre a ovest è confinata dall'asta principale del Torrente Gromolo. In particolare, sono ascritte all'Unità tettonica Bracco-Val Graveglia. L'Unità Bracco-Val Graveglia è costituita da una sequenza ofiolitica giurassica, sormontata da una sequenza sedimentaria giurassico-cretacea di mare profondo. All'interno della sequenza ofiolitica si possono distinguere:

- Un basamento ultramafico, più o meno serpentizzato, in cui si trovano intruse masse di rocce gabbriche e filoni basaltici.
- Un complesso vulcano-sedimentario (Complesso vulcanosedimentario del Bargonasco), costituito da lave basaltiche e breccie ofiolitiche.

La sequenza ofiolitica è interessata da metamorfismo oceanico; durante questo evento si ha la serpentizzazione delle rocce ultramafiche e la formazione dei giacimenti a solfuri all'interno dei basalti.

Dal punto di vista strutturale, nell'area di Libiola l'Unità Bracco-Val Graveglia è coinvolta in una piega anticlinale coricata est-vergente. I basalti e le serpentiniti, interessati dalla miniera e dalle relative discariche, affiorano al nucleo della piega.



*Figura 2: Veduta dalla miniera di Libiola sulla città di Sestri Levante <sup>[40]</sup>.*

Il giacimento di Libiola è costituito da mineralizzazioni a solfuri metallici. Il solfuro prevalente è la pirite ( $\text{FeS}_2$ ), seguito da calcopirite ( $\text{CuFeS}_2$ ); quest'ultima era il solfuro da cui venivano estratti i metalli d'interesse. In quantitativi molto minori, non sfruttabili economicamente, sono segnalate sfalerite ( $\text{ZnS}$ ) e pirrotite ( $\text{Fe}_7\text{S}_8$ ). Le mineralizzazioni in genere sono immerse in una ganga di quarzo, clorite e, in quantità accessorie, calcite. Le mineralizzazioni a solfuri si trovano prevalentemente all'interno delle rocce basaltiche e, in maniera subordinata, nelle serpentiniti. Si sono formate per processi idrotermali, attivi durante la fase di espansione del paleo-oceano Ligure-Piemontese, per poi ricristallizzare durante le successive fasi tettonico-metamorfiche che hanno portato alla costruzione della catena appenninica. In base all'assetto giaciturale e tessiturale, e alla tipologia di solfuro dominante, le mineralizzazioni a solfuri sono state distinte in:

- Mineralizzazioni massive, composte prevalentemente da pirite e calcopirite. Si presentano come corpi lenticolari, e si trovano al top stratigrafico dei basalti. Queste mineralizzazioni presentano il più alto tenore in Cu.
- Mineralizzazioni in stockwork di vene, costituite da pirite e scarsa calcopirite.
- Mineralizzazioni disseminate, costituite da sola pirite.

Il giacimento di Libiola era conosciuto già nella preistoria, e fu sfruttato a partire dall'Età del Rame dal 2'500 a.C. Lo sfruttamento continuò con fasi alterne anche durante l'epoca romana e medievale. La miniera di Libiola venne coltivata dal 1864 al 1962; vi furono estratte in totale oltre un milione di tonnellate di solfuri di ferro e rame. I metalli di interesse venivano ricavati dalla calcopirite; la pirite, insieme alla ganga e alla roccia ospite, veniva messa a discarica. Il materiale di scarto venne accumulato in cinque grandi discariche a cielo aperto, e in numerose discariche minori poste presso i principali ingressi. La cessazione definitiva dell'attività avvenne nel 1965.

La miniera comprende 24 gallerie orizzontali e 30 pozzi verticali, per un totale di più di 30 km di sviluppo sotterraneo. Vi sono inoltre tre aree coltivate a cielo aperto. Nell'area della miniera si individuano tre grandi corpi principali di discarica. Allo stato attuale, la miniera è abbandonata e in forte stato di degrado. Sui corpi di discarica, a contatto diretto con l'atmosfera e con l'acqua piovana e di ruscellamento, sono attivi processi di *Acid Mine Drainage*. Le acque che circolano nell'area della miniera sono quindi fortemente acide, con pH inferiori a 3. Queste acque aggressive, oltre che rappresentare un pericolo di acidificazione di falde o corsi d'acqua, favoriscono anche la mobilizzazione, il trasporto e la riconcentrazione di metalli ecotossici.

L'area mineraria è attraversata dalla strada sterrata percorribile in automobile (preferibilmente con mezzo fuoristrada) ed è anche percorso escursionistico dotato di segnavia. La stradina, con le sue numerose diramazioni, permette di visitare comodamente l'area mineraria, attualmente abbandonata. Durante la visita bisogna comunque tenersi a distanza dai fronti in roccia che sovrastano gli ampi piazzali minerari, i quali possono essere soggetti a crolli; bisogna inoltre evitare assolutamente di entrare nelle gallerie minerarie, assai instabili e pericolose, se non si è dotati di attrezzatura da speleologi.

Le mineralizzazioni principali a Libiola sono rappresentate dai solfuri, in cui la pirite rappresenta la fase dominante, la calcopirite e la blenda (sfalerite) sono fasi subordinate, mentre pirrotina, bornite, calcocite e pentlandite sono le principali fasi accessorie.

Tutti i solfuri presentano diversi gradi di alterazione fortemente condizionati dal tipo di solfuro, le dimensioni dei cristalli e il tipo di aggregati, lo stato di conservazione delle rocce incassanti e delle associazioni di ganga, la precipitazione di fasi di neoformazione.

Nella ganga e nelle rocce incassanti si trovano quarzo, clorite, magnetite, ilmenite, cromite, plagioclasti (albite), titanite, serpentino, clinopirosseni pumpellite e rutilo, oltre a croste di alterazione in cui sono nettamente prevalenti gli ossidi e idrossidi di Fe (in particolare goethite, ematite, ferrihydrite e lepidocrocite) e la crisocolla (fillosilicato del rame) <sup>[20]</sup>.

La concessione mineraria, con un'estensione di circa 400 ettari, comprendeva 18 gallerie distribuite su vari livelli per una profondità fino a 250 m ca. dal piano di campagna, 7 scavi a cielo aperto, oltre 30 pozzi verticali e numerose rimonte e discenderie.

### **2.3.1. Storia della Miniera**

L'area mineraria di Libiola è stata, a partire dal 1856 fino al 1962, uno dei maggiori giacimenti di solfuri di rame e di ferro d'Italia e ha rappresentato una grande risorsa economica e sociale per il territorio <sup>[21]</sup>.

La produzione della miniera che conobbe una grande espansione alla fine del XIX secolo, raggiungendo le 25'707 tonnellate di pirite cuprifera nel 1899, andò successivamente scemando fino a ridursi a circa 12'000 tonnellate nel 1927. Con l'approvazione del 1927 fu trasferita alla Società per l'esercizio della miniera di Libiola, intestata poi alla Miniera di Libiola S.A., trasformata in Miniera di Libiola Società in Accomandita.

Durante la Seconda guerra mondiale le miniere di Libiola continuarono a funzionare a pieno regime come "industria bellica". In particolare, dopo l'armistizio dell'8 settembre 1943 cui seguì l'occupazione militare tedesca, le miniere furono controllate direttamente dai soldati tedeschi, sebbene nelle gallerie fossero spesso nascosti gli alpini disertori dalla Divisione Monterosa e non mancassero atti di sabotaggio operati dai partigiani, aiutati e protetti dagli abitanti del borgo, tanto che in più di un'occasione il paese di Libiola rischiò di essere bruciato per rappresaglia.

Nel dopoguerra, la concessione fu trasferita alla Società Anonima Mangesifera Italiana (M.I.S.A) che sviluppò la produzione fino al massimo di 35'285 tonnellate di grezzo, con tenori pari a 1.84% di Cu e 13.6% di S, sfruttando anche le porzioni del giacimento caratterizzate da roccia impregnata di solfuri. Le attività estrattive si protrassero fino al 1962, quando la miniera venne definitivamente chiusa in seguito alla rinuncia della concessionaria, rinuncia accettata con DM del 7 ottobre 1965.

Storicamente la miniera di Libiola è stata una tra le più importanti miniere italiane per la coltivazione di solfuri di ferro e rame, con una produzione totale di oltre un milione di tonnellate di minerale, aventi un tenore in rame variabile tra il 7 e il 14%.

Una teleferica partiva da Boeno, dove si trovano alcuni edifici minerari, e arrivava a Balicca, dove il minerale veniva scaricato, lavato utilizzando l'acqua del torrente Gromolo (laveria), pesato, portato alla schiacciante per esser ridotto di spessore. Infine veniva messo nei sacchi per esser

trasportato al porto di Sestri Levante: i magazzini erano probabilmente nell'attuale Via Garibaldi, che era infatti chiamata un tempo "caruggio dell'oro".

Le formazioni geologiche affioranti nell'area di Libiola hanno età compresa tra il Giurassico medio (circa 160 milioni di anni fa) e il Cretacico Superiore (circa 80 milioni di anni fa) ed appartengono ad unità tettoniche attribuite alle cosiddette Liguridi interne dell'Appennino Settentrionale, cioè a frammenti della crosta di un antichissimo oceano che separava il continente europeo dal continente africano.

Nel corso dell'orogenesi appenninica le unità tettoniche appartenenti alle Liguridi sono state appilate (sovrascorse) sul margine continentale europeo.

La collina di Libiola è nota fin dall'Età del bronzo per la presenza di solfuri di ferro e di rame, tracce di oro e argento. Il principale giacimento si sviluppa prevalentemente nella formazione dei basalti (sia i basalti a pillow che i basalti brecciati) ed ha una potenza stimata di circa 250m con un grado di rame variabile dal 5 al 14%.

Le mineralizzazioni a solfuri di Libiola sono associate all'attività vulcanica di fondo oceanico e si sono prodotte attraverso la circolazione di fluidi idrotermali lungo piani di faglia.

### ***2.3.2. Acid mine drainage***

L'area mineraria è caratterizzata dal fenomeno di *Acid Mine Drainage* (AMD), prodotto per interazione delle acque con i depositi dei rifiuti di estrazione ricchi di solfuro e con le porzioni non coltivate dei filoni mineralizzati, affioranti e sotterranei. In conseguenza di questo processo la maggior parte delle acque superficiali e sotterranee circolanti a Libiola presentano un'elevata acidità [21].

Le acque generate durante i processi di AMD sono caratterizzate da valori di pH prossimi a 3, elevatissime concentrazioni di solfati e di metalli pesanti (come Cu, Zn, Ni, Co, As, Cd, Pb, Cr) che vengono rilasciati dai solfuri e dalla dissoluzione dei minerali della ganga (il materiale inerte che si trova associato ai minerali di ferro e rame). Quando le acque solfato-acide si miscelano con acque neutre, si ha la formazione estensiva di precipitati ocracei a causa dell'improvviso mutamento delle condizioni fisico-chimiche, quali la neutralizzazione e l'ossidazione.

I precipitati rossastri rinvenibili a Libiola sono composti principalmente da ossidi di Fe (ossidi, ossidrossidi e idrossisolfati), che si presentano perlopiù sotto forma di nanoparticelle (ferrihydrite, ematite, goethite e schwertmannite). La loro formazione è controllata da variazioni a breve o lungo

termine di pH, saturazione, speciazione acquosa e attività batterica. Localmente sono presenti anche precipitati di colorazione biancastra o azzurra per l'abbondante presenza di rame.

A causa della bassa cristallinità e della natura dinamica dell'ambiente in cui si sviluppa il fenomeno, le specie solide all'interno dei precipitati sono generalmente instabili e subiscono continue trasformazioni che comprendono dissoluzione/riprecipitazione, ricristallizzazione allo stato solido e crescita cristallina per aggregazione.

Tali fenomeni sono ben visibili lungo la strada che dall'abitato di Libiola prosegue verso gli edifici minerari, nell'area sottostante lo scavo San Giuseppe, lungo il sentiero che porta alla piccola chiesa di San Pietro, e in località Balicca.

### **2.3.3. La successione geologica**

Nella successione geologica, partendo dal basso, cioè dalle rocce più antiche, troviamo le serpentiniti, rocce dal colore nero – verdastro, fittamente fratturate che affiorano presso Villa Montedomenico e Villa Tassani <sup>[21]</sup>. Esse derivano dal processo di serpentizzazione delle peridotiti, rocce tipiche del mantello terrestre risalite al fondo dell'oceano in una fase di assottigliamento crostale. La serpentizzazione consiste nell'idratazione dell'olivina e del pirosseno presenti nelle peridotiti con loro trasformazione nel minerale serpentino (un silicato idrato di magnesio) e in magnetite.

Proseguendo verso l'alto, avvicinandoci a noi temporalmente, individuiamo una breccia costituita da frammenti da decimetrici fino a metrici di serpentiniti inglobate in una sabbia cementata, anch'essa di natura serpentinitica: rappresentano il risultato della cementazione di antichissime frane sottomarine causate verosimilmente dai frequenti terremoti che accompagnarono un'intensa attività vulcanica sul fondo dell'oceano.

Le formazioni geologiche che seguono, i gabbri e i basalti, sono infatti rocce tipicamente associate all'attività vulcanica presente lungo tutte le dorsali medio oceaniche.

I gabbri, osservabili nei tornanti della strada che dal fondo valle sale a Libiola, rappresentano il risultato del lento raffreddamento di magmi ricchi in ferro e magnesio. La roccia è riconoscibile per la presenza di bei cristalli verdi lucenti (pirosseno) e bianco verdi (plagioclasio). I gabbri di Libiola sono spesso intensamente rodingitizzati per l'effetto prodotto dal metamorfismo di fondo oceanico responsabile della trasformazione delle peridotiti del mantello in serpentiniti. Tale processo ha comportato l'aumento di volume, la fratturazione della roccia e la liberazione in soluzione di ioni

calcio che reagendo con le rocce a contatto ha formato idrogranato, grossularia, diopside, clinocloro, vesuviana, clinozoisite, e prehnite.

I basalti rappresentano la formazione geologica maggiormente diffusa nell'area mineraria dove affiorano con la caratteristica forma sferoidale o di castagna rovesciata (“*pillow lava*“ o lave a cuscino). Si tratta di rocce vulcaniche dal colore variabile dal verde scuro al bruno ruggine e fino al rosso violaceo. Essi derivano dal rapido raffreddamento dei medesimi magmi ricchi in ferro e magnesio che produssero i gabbri.

Nel caso dei basalti, i fusi hanno trovato una via per raggiungere il fondale dell'oceano e, al contatto con le fredde acque marine, si sono solidificati in blocchi rotondeggianti che, rotolando gli uni sugli altri lungo le pendici degli antichi vulcani, hanno formato gli appilamenti di lave a cuscino (*pillow*) oggi osservabili a Libiola.

Le rocce basaltiche presentano un grado di fratturazione estremamente variabile e, localmente, possono perdere l'originaria struttura a *pillow* ed assumere la forma di vere e proprie brecce.

Una volta conclusa la fase vulcanica, il fondo dell'oceano fu interessato dalla deposizione di fanghi marini, prima silicei, poi calcarei e quindi con sempre maggiore componente terrigena (argille, limi e sabbie).

### **2.3.4. L'impatto ambientale**

Attualmente l'area mineraria è in stato di totale abbandono, le gallerie sono inaccessibili sia per il pericolo di crolli e allagamenti, sia per la presenza di esalazioni gassose. Sono, inoltre, presenti numerose infrastrutture e edifici minerari in avanzato stato di degrado <sup>[22]</sup>.

I residui dei processi di cernita e di arricchimento sono stati depositati entro cinque corpi di discarica principali e, subordinatamente, entro vari corpi di discarica minori, creando una situazione fortemente impattante sull'ambiente circostante. L'intera area mineraria è, infatti, interessata da processi di AMD innescati dai processi di ossidazione dei solfuri presenti sia nei corpi di discarica sia negli scavi sotterranei. In conseguenza di questi processi, la maggior parte delle acque circolanti presentano pH estremamente bassi (2-3) ed elevate concentrazioni di metalli di transizione, metalli pesanti ed altri elementi tossici.

I risultati delle misure effettuate sui diversi campioni prelevati nell'area mineraria hanno evidenziato <sup>[23]</sup>:

- il deposito di rocce incassanti presenta ancora una notevole potenzialità di produrre soluzioni acide e manca quasi completamente di fasi mineralogiche in grado di attenuare significativamente il processo di AMD.
- il deposito degli scarti dei processi di arricchimento (*tailings*) ha un potenziale AMD significativamente più ridotto in conseguenza dell'avanzato stato di alterazione dei materiali depositi.

Questi, infatti, sono costituiti in prevalenza da ossidi e idrossidi di Fe responsabili del colore rugginoso del deposito.

In particolare la distribuzione del potenziale di acidificazione netto (NAPP: *Net Acid Producing Potential*) e delle concentrazioni degli inquinanti campionati mostra tre zone di massimo relativo:

- la prima zona, nel settore nordoccidentale, è caratterizzata da un valore molto alto di *Net Acid Producing Potential*, dovuto a un'elevata presenza di solfuri, rame, ossidi di ferro. Si tratta della sede degli scarti più vecchi, caratterizzati da elevati tenori di pirite e calcopirite;
- la seconda, nel settore sudoccidentale, in corrispondenza di un piano topografico vicino a tre gallerie minerarie e a uno dei maggiori scavi a cielo aperto dell'area, sono caratterizzate da alti valori di ossidi di ferro e mediamente alti di solfuri.
- la terza zona, che copre il settore settentrionale, con l'eccezione della prima zona, è caratterizzata da alte concentrazioni di ossidi di magnesio, cromite, nichel e silicati, correlate alla diffusa presenza di detriti ofiolitici (serpentine e basalti).

In queste condizioni le acque meteoriche, che scolano sui depositi di rifiuti minerari e/o penetrano nelle gallerie minerarie, si arricchiscono di elementi chimici per poi riversarsi con il loro carico inquinante nel torrente Gromolo, che scorrendo nell'omonima valle arriva a sfociare in mare nel Golfo del Tigullio, in corrispondenza di Sestri Levante <sup>[24]</sup>.

Le acque inquinate dal passaggio nell'area mineraria variano tra due gruppi estremi, il cui nome riflette il colore che tali acque assumono (come evidenziato in Figura 3):

- acque rosse, con valori di pH acido (2.4÷2.8), alto potenziale redox (~600 mV), alta concentrazione di solfati (3500÷9600 ppm) e metalli disciolti, in particolare il Fe(100÷1000 ppm), Al (20÷200 ppm), Cu (20÷180 ppm) e Zn (20÷50 ppm). Tali acque fuoriescono dalle gallerie più basse e lunghe, Ida e Castagna, i cui ingressi sono localizzati al fondo della valle del Gromolo, a 106.5 e 72.4 m s.l.m rispettivamente;

- acque blu, con valori di pH vicini al neutro (6.5÷7.5), più basso valore di potenziale redox (60÷335 mV), più bassi valori di solfati (1'400÷2'200 ppm) e di metalli disciolti. Tali acque fuoriescono da un'altra galleria lunga, Margherita, la terza più bassa con ingresso a 209 m s.l.m vicino al Rio Cattan, tributario del Gromolo.



Figura 3: Acque inquinate fuoriuscite dalla miniera di Libiola: acque rosse (a), acque blu (b) <sup>[26]</sup>.

Dopo il passaggio nell'area mineraria, le acque inquinate che si scaricano nel torrente Gromolo determinano un forte impatto sull'ambiente acquatico e costituiscono una seria minaccia per gli organismi vegetali e animali, soprattutto nei periodi secchi.

Per affrontare il problema, il Comune di Sestri Levante ha progettato un intervento denominato “Lavori di regimazione delle acque superficiali nell'area Scavo San Giuseppe in località miniere di Libiola”, per il quale è stato aggiudicato l'appalto il 7 marzo 2019, il cui scopo sarebbe “ridurre l'apporto dei deflussi superficiali provenienti dal bacino imbrifero dell'area occupata dallo scavo San Giuseppe, con conseguente diminuzione delle portate della circolazione idrica sotterranea” <sup>[25]</sup>.

## 2.4. Provenienza del rame mediante analisi geochemica

I rapporti isotopici del piombo ( $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ,  $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ ) sono spesso impiegati per determinare la provenienza dei manufatti nell'ambito dell'archeometria. Tuttavia, le interpretazioni possono risultare ambigue a causa delle fluttuazioni naturali nei depositi, i quali spesso mostrano composizioni isotopiche del piombo così simili tra loro che è difficile distinguerle. Questa complessità rende difficile stabilire database di riferimento affidabili basati su questo metodo. È ampiamente riconosciuto che trovare analogie nei rapporti isotopici non sia sufficiente per determinare con certezza l'origine dei giacimenti [3, 4].

Categorizzare chimicamente i metalli antichi utilizzando una gamma di elementi in tracce è una valida alternativa per determinare la provenienza geografica dei minerali di rame e per collocare gli esemplari nel tempo nell'ambito dell'archeometria. Questo perché diversi depositi minerali in diverse regioni geografiche possono avere composizioni chimiche uniche o caratteristiche, che riflettono le condizioni geologiche e geochemiche specifiche del luogo in cui si sono formati.

Benché spesso le analisi chimiche da sole non stabiliscono con precisione la correlazione tra manufatti in lega di rame e i rispettivi minerali di rame da cui provengono, ci sono casi in cui il modello degli elementi in tracce può offrire indicazioni più significative sulla fonte minerale rispetto ai rapporti isotopici del piombo [25]. Inoltre, i rapporti isotopici del piombo sono strettamente correlati, il che significa che solo una piccola parte dello spazio teoricamente possibile tridimensionale viene effettivamente occupata, con una tendenza per i diversi giacimenti minerari a sovrapporsi. In una situazione del genere, è ragionevole supporre che l'utilizzo combinato di entrambi i set di dati – ossia i rapporti isotopici del piombo e le concentrazioni degli elementi in tracce – possa condurre a una migliore discriminazione tra le diverse fonti minerarie.

In generale, gli studi di provenienza archeometallurgica si concentrano principalmente sul rame preistorico o protostorico e sul bronzo primordiale. Fin quasi dalle origini venivano fusi metalli e leghe con punto di fusione inferiore a  $1200^\circ$  (temperatura raggiungibile mediante fornaci artigianali). Era inoltre una pratica comune il riciclo dei materiali: manufatti di rame e bronzo usati o deteriorati venivano regolarmente fusi e riutilizzati in nuove forme. Questo comporta che fonti diverse di metallo potrebbero essere state usate falsando così il dato richiesto per determinarne la provenienza [24].

Anche limitando l'indagine alla metallurgia del rame molto precoce, quando il riciclaggio del rame potrebbe forse essere escluso, è necessario considerare una serie di altri problemi, come le difficoltà analitiche e la scarsa significatività statistica dei dati a causa dell'estrema eterogeneità dei campioni, sia dei minerali che degli artefatti metallici stessi.

Un programma analitico completo è in corso da oltre un decennio per fornire dati sulle impronte degli elementi in tracce per i depositi di rame nativo in tutto il mondo. I risultati indicano che possono essere individuate delimitazioni tra regioni geografiche e tra aree o miniere all'interno di una regione.

Al fine di costruire un database utile all'identificazione della provenienza di un artefatto mediante l'analisi degli elementi in tracce, occorre determinare le grandezze che caratterizzano il modello ed eventualmente come sono correlate tra loro.

L'idea che le proporzioni degli elementi in tracce potessero indicare l'origine dei metalli antichi è stata concepita oltre un secolo fa <sup>[3]</sup>. Si osservò che gli elementi minori risultavano utili per identificare la natura del minerale da cui il metallo era estratto e, forse, anche la sua provenienza geografica <sup>[26, 27]</sup>. Inoltre, si notò che vi erano differenze nella composizione del rame a seconda che fosse stato estratto da rame nativo, ossidi o minerali solfuro durante il processo di fusione <sup>[30]</sup>, concetto ripreso quasi esattamente un secolo dopo da Friedman nel 1966 <sup>[31]</sup>.

La questione chiave è capire come trattare i risultati delle analisi per attribuire manufatti di rame a fonti geologiche o geografiche, ovvero come costruire una sorta di "firma" (*fingerprint*) caratteristica della provenienza <sup>[32]</sup>.

In genere, l'analisi dei traccianti geochimici per riconoscere il tipo e la provenienza del minerale coinvolge un ampio numero di elementi (ad esempio: Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Ag, Sn, Sb, Au, Pb, Bi), inclusi gli isotopi stabili del Cu, i quali sono collegati alle associazioni di minerali cupriferi utilizzati per l'estrazione del rame e alla geologia del giacimento.

Altri elementi quali Se e Hg sono utilizzati in casi specifici poiché rappresentativi delle mineralizzazioni primarie. Un ampio progetto di ricerca iniziato negli ultimi anni tende ad estendere questi concetti geochimici alle mineralizzazioni cuprifere italiane, al fine di creare un database delle mineralizzazioni a cui riferire le analisi di manufatti e scorie di fusione.

Non solo sono misurati sperimentalmente tutti i traccianti proposti fino ad ora, ma sono inclusi nel programma analitico anche molti altri elementi raramente misurati (ad esempio: Ga, Ge, In, Tl, Te, Rh, Pd, Pt e tutte le terre rare). Molti elementi sono presenti in concentrazioni molto basse, tipicamente dell'ordine da 0.1 a 100 ppm, ma bisogna ricordare che per l'analisi statistica discriminante e multivariata effettuata sui dati sperimentali non è importante la concentrazione assoluta, quanto piuttosto la correlazione statistica fra gruppi di elementi.

Pertanto, può risultare molto complesso risalire confrontare gli artefatti con in database delle provenienze, soprattutto nei casi in cui occorre prendere in considerazione un numero elevato di elementi in tracce.

Uno dei più grandi *database*, pubblicato dal gruppo di Stoccarda <sup>[33]</sup>, è piuttosto accurato ma non molto preciso <sup>[6]</sup>. La selezione degli elementi utilizzati per il raggruppamento è abbastanza sensata: quelli maggiormente indicativi delle fonti di minerale sono As, Sb, Ag, Ni e Bi. Non è stato incluso lo stagno, in quanto era un'aggiunta deliberata nella maggior parte dei casi e, quindi, non è rilevante per la fonte del rame. Lo stesso potrebbe valere per il piombo, ma negli artefatti dell'Età del Bronzo Antico europeo le concentrazioni di piombo sono di solito basse e variano piuttosto irregolarmente.

Mediante l'analisi della frequenza degli elementi nei campioni appartenenti alle varie zone di provenienza, si costruisce la firma caratteristica delle zone stesse, da confrontare con eventuali artefatti incogniti. A questo scopo, esistono diversi metodi di raffronto, più o meno complessi e precisi.

Nell'esempio di Figura 4, viene utilizzata la sovrapposizione tra le concentrazioni rilevate in una serie di artefatti provenienti da una certa zona rispetto a quelle catalogate, relative ad una determinata miniera. In questo caso, si esclude la provenienza da questa zona, vista la scarsa correlazione.

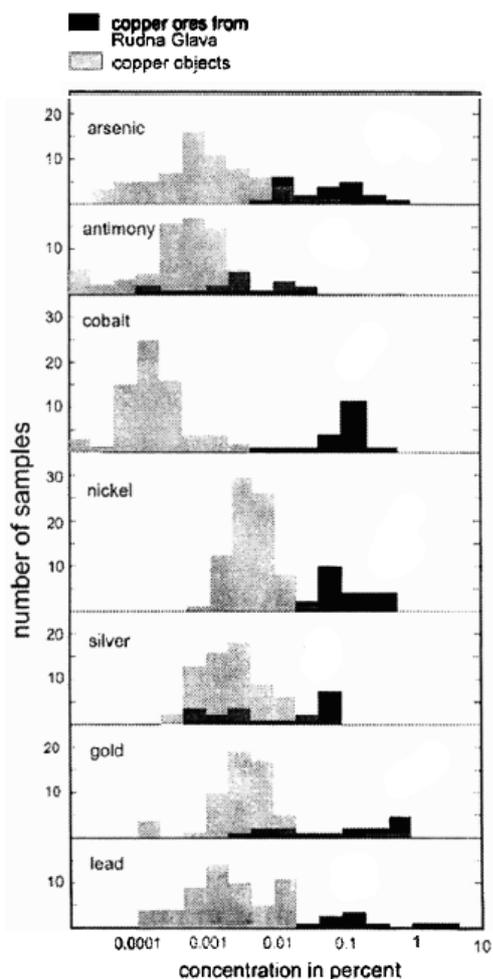


Figura 4: Confronti dei range di concentrazione degli elementi negli artefatti di rame (in bianco) e nelle miniere di rame (in nero) <sup>[31]</sup>.

Un metodo di confronto simile consiste nel costruire un “*pattern*” caratteristico della zona, rappresentando gli intervalli di concentrazione rilevati per ciascun elemento, come viene mostrato in Figura 5.

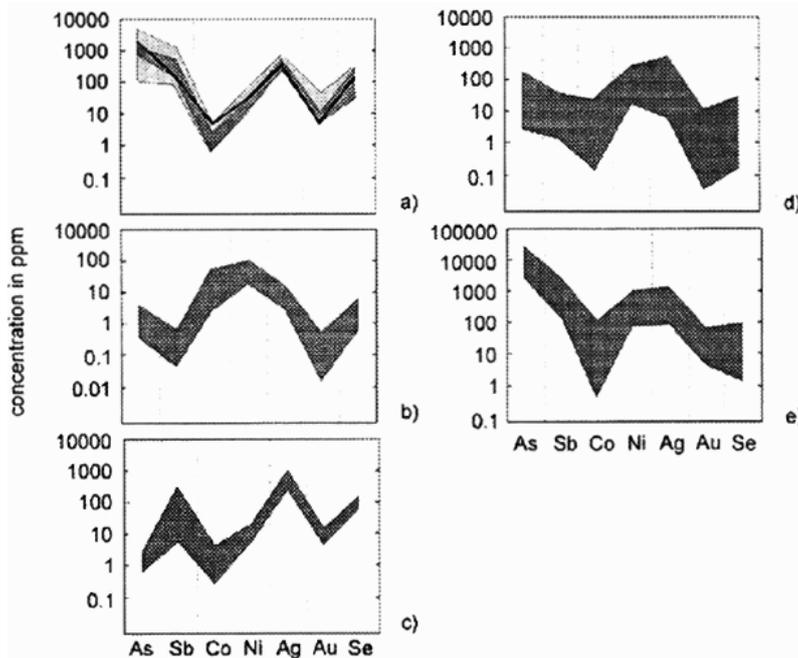


Figura 5: Traccia i modelli degli elementi di tre diverse gruppi chimici trovati tra gli oggetti provenienti dalla Serbia. È incluso nel pannello A un gruppo di manufatti provenienti dalla Bulgaria che sono chimicamente indistinguibili da quelli di Pločnik (area ombreggiata più chiara) e un campione di minerale dalla miniera di Ai Bunar, Bulgaria (linea continua). I modelli degli elementi di traccia molto simili, nella forma e nelle concentrazioni, suggeriscono un'origine comune degli oggetti e, in aggiunta, Ai Bunar come fonte di questo rame<sup>[3]</sup>.

In questo modo viene verificata l'eventuale sovrapposizione delle concentrazioni rilevate sugli artefatti con i *pattern* caratteristici delle varie zone.

In presenza di pochi elementi caratterizzanti le possibili aree di provenienza (ad esempio due elementi), è possibile ridurre il confronto alla semplice rappresentazione delle concentrazioni su un piano. L'esempio in Figura 6 riporta il caso di campioni prelevati da diverse zone, discriminate mediante le concentrazioni di Ag e Co.

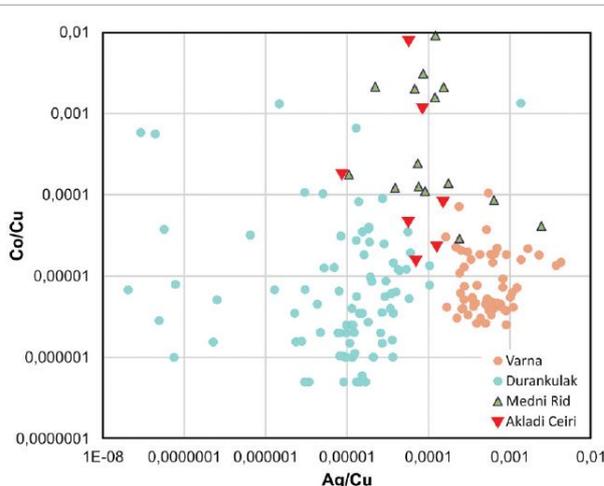


Figura 6: Esempio di correlazione tra elementi in tracce <sup>[34]</sup>.

In questo modo si possono identificare aree del grafico appartenenti all'una o all'altra zona.

Estendendo l'approccio ad altri elementi correlati tra loro, si può caratterizzare la provenienza mediante una serie di questi grafici, ciascuno riportante le concentrazioni dei due elementi correlati.

Nei casi più generali, per i quali non è semplice identificare le aree di origine dalla correlazione di coppie di elementi, è opportuno introdurre metodi più complessi che riescano a correlare tutti gli elementi significativi. Vengono proposti di seguito due approcci per definire vere e proprie firme ("fingerprint") di provenienza che considerano le correlazioni tra le frequenze con cui determinate concentrazioni sono state rilevate. Eventuali artefatti di provenienza ignota possono essere ricondotti a una o più possibile aree confrontandone le caratteristiche con le *fingerprint* mediante complessi metodi di calcolo.

### 2.4.1. Funzione Prodotto come Funzione Discriminante

Un approccio interessante viene proposto da George Rapp, Jr. e Henrickson Eiler <sup>[32]</sup>, tramite la definizione di una matrice che possa rappresentare la firma della provenienza.

Per ogni area geografica analizzata, vengono classificati gli elementi in tracce a seconda della loro concentrazione, ovvero dell'intervallo ("I<sub>n</sub>", misurato in ppm) a cui la concentrazione appartiene.

In questo modo viene associato un intervallo ad ogni elemento analizzato, come nel seguente esempio in Tabella 2:

Tabella 2: Esempio di distribuzione degli elementi in zone di concentrazione.

	<b>Ag</b>	<b>Co</b>	<b>Cr</b>	<b>Fe</b>	<b>Hg</b>	<b>Sb</b>	<b>Sc</b>	<b>Se</b>
<b>I<sub>1</sub></b>	9	0	0	5	4	2	0	0
<b>I<sub>2</sub></b>	7	12	0	3	0	2	3	0
<b>I<sub>3</sub></b>	1	5	15	7	4	11	5	7
<b>I<sub>4</sub></b>	0	0	2	2	9	2	9	10

Le righe della matrice rappresentano gli intervalli di concentrazione (ad esempio:  $I_1 < 0.005$  ppm,  $I_2 = 0.005$  ppm to 0.1 ppm,  $I_3 = 0.1$  ppm to 1.0 ppm,  $I_4 > 1.0$  ppm), e il contenuto della matrice indica il numero di campioni che ricadono in quel range (ad esempio: nove campioni hanno presentato dei valori di Ag che ricadevano nell'intervallo  $I_1$ , ecc.).

Nell'esempio, Ag può essere un buon discriminante di questa area, in quanto si trova spesso in piccole concentrazioni. Vale lo stesso per Cr, che si trova per lo più in alte concentrazioni. Fe, invece, non è un buon discriminante, essendo presente in percentuali molto variabili.

Il modo proposto per confrontare le misure di un ipotetico artefatto con la matrice firma consiste nel definire una funzione prodotto:  $d = \text{PROD}(f_{ij})$ .

Dove:

- $f_{ij}$  è il numero di analisi dell'elemento  $j$ -esimo che ricadono nell'intervallo  $i$ -esimo nella matrice firma

In caso di  $f_{ij} = 0$  si utilizza 0.005 per evitare l'annullamento del prodotto.

Si prenda come esempio un artefatto contenente elementi in tracce che ricadono nei seguenti intervalli, come mostrato in Tabella 3.

Tabella 3: Esempio di artefatto che presenta i seguenti intervalli di concentrazione per i dati elementi in tracce.

Ag	Co	Cr	Fe	Hg	Sb	Sc	Se
I <sub>1</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>4</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>1</sub>	I <sub>3</sub>

Considerando il *fingerprint* dell'area dell'esempio, il prodotto sarà:

$$d = 9 * 0.005 * 15 * 3 * 9 * 11 * 0.005 * 7 = 7.0166$$

Applicando lo stesso calcolo alle matrici caratteristiche di tutte le aree nel *database*, il valore 'd' più elevato identificherà l'area di provenienza più probabile.

Questo metodo ha dalla sua parte la semplicità di applicazione, sia in termini di definizione di *fingerprint*, mediante la rappresentazione delle concentrazioni in intervalli, sia per il metodo di confronto tra artefatti e area di provenienza [32].

Tuttavia, a mio avviso, potrebbe indurre, seppur con bassa probabilità, ad errate conclusioni, per una semplice combinazione matematica. Sugerirei di utilizzarlo per individuare un insieme di probabili aree di provenienza (ad esempio le migliori cinque), e di eseguire un secondo livello di confronto, raffrontando direttamente il contenuto delle matrici *fingerprint*. Anche in tal caso, non si esclude una certa probabilità di errore. È preferibile prendere in considerazione metodi statistici più complessi per l'assegnazione di incognite (artefatti) alle popolazioni di origine.

## 2.4.2. Analisi statistica multivariata per la provenienza

Nel campo della discriminazione multipla si è trovato un altro metodo per attribuire la provenienza degli artefatti basandosi sulle concentrazioni di elementi traccia [32, 35]. Viene eseguito un confronto con i campioni provenienti dalle posizioni note, mediante un opportuno fattore discriminante che consenta di escludere le provenienze meno probabili come fonte dell'artefatto, mentre le altre rimanenti vengono considerate come possibili fonti. Alla base del metodo c'è la definizione del "discriminante ternario massimale", che consente di separare più efficacemente i campioni di provenienza conosciuta, determinando pertanto le sorgenti più probabili.

Tale discriminante consiste in un vettore “contrasto” (c) rappresentativo delle concentrazioni degli elementi in tracce, opportunamente selezionati. Le concentrazioni vengono classificate in base ad intervalli predefiniti, mediante tre possibili valori:

- -1 = molto basso
- 0 = medio
- 1 = alto

Ad esempio, con riferimento alla Tabella 4, all’elemento Ag verrà assegnato -1 se la sua concentrazione è sotto 0.30 ppm, 0 se è tra 0.30 e 300 ppm, 1 se è superiore a 300 ppm.

*Tabella 4: Esempio di assegnazione degli intervalli alle concentrazioni rilevate per ogni elemento (espressa in ppm).*

	<b>-1</b>	<b>0</b>	<b>+1</b>
<b>Ag</b>	< 0.30	0.30 – 300.0	> 300.0
<b>Co</b>	< 0.03	0.03 – 5.0	> 5.0
<b>Cr</b>	< 0.01	0.01 – 8.0	> 8.0
<b>Fe</b>	< 1.00	1.00 – 1500.0	> 1500.0
<b>Hg</b>	< 0.01	0.01 – 10.0	> 10.0
<b>Sb</b>	< 0.003	0.003 – 1.0	> 1.0
<b>Sc</b>	< 0.0003	0.0003 – 0.3	> 0.3
<b>Se</b>	< 0.1	0.1 – 1.0	> 1.0

Il vettore delle concentrazioni (x) di tali elementi in un campione viene quindi tradotto in un vettore “ternario” (y), i cui elementi possono assumere i valori -1, 0 o 1.

Le provenienze note consistono in un insieme di campioni, i cui elementi in tracce sono stati catalogati in un database. Ad ogni campione è associato pertanto un vettore ternario rappresentativo delle concentrazioni, come descritto sopra.

$$x = (x_1, x_2, \dots, x_k) \rightarrow y = (y_1, y_2, \dots, y_k)$$

Dove :

- $y_i = -1, 0, 1$

Ogni vettore  $y$  viene moltiplicato per il “vettore contrasto” ( $c$ ), anch’esso composto da valori ternari  $-1/0/1$ , ottenendo un discriminante lineare ( $TD_c$ , *Ternary Discriminant*) per ogni campione appartenente alle zone di provenienza note:

$$TD_c = \sum_{j=1}^k c_j Y_j$$

Dove:

- $c_j$  sono gli elementi del vettore contrasto usato come discriminante;
- $Y_j$  sono gli elementi del vettore delle concentrazioni del campione in questione.

Il vettore ‘ $c$ ’ rappresenta il discriminante tra un insieme di possibili zone di provenienza, e verrà descritto meglio in seguito. La grandezza  $TD_c$  rappresenta in qualche modo la correlazione tra il campione e il fattore discriminante. Infatti, se un elemento del vettore  $c$  vale 1 (alta concentrazione), un valore 1 (alto) nel campione restituirebbe +1, mentre un valore -1 restituirebbe -1. Allo stesso modo, un valore -1 nel vettore  $c$  (bassa concentrazione di un certo elemento) porterebbe a +1 se moltiplicato con un valore anch’esso basso di concentrazione nel campione (-1), oppure a -1 se moltiplicato con un valore opposto (1). Il range intermedio (0) restituisce comunque zero. Ne deriva che un valore  $TD_c$  elevato rappresenta in qualche modo una buona correlazione tra il campione e il vettore discriminante.

Ad esempio:

$$c = (Cr, Fe, Hg, Sb, Sc) = (-1, -1, 1, -1, 1)$$

$$\text{campione: } y = (-1, 0, 1, -1, -1) \rightarrow TD = (-1)(-1) + (-1)0 + (1)(1) + (-1)(-1) + (1)(-1) = 2$$

Prima di vedere il criterio per la determinazione del “discriminante ternario massimale” ( $c$ ) da adottare per distinguere determinate zone di provenienza, vediamo il processo per selezionare le provenienze più probabili, dato il vettore  $c$ .

Partiamo da una determinata provenienza nota ( $S$ ), documentata da un certo numero di campioni: per un determinato vettore  $c$ , si calcolano i TD di ogni campione. I campioni vengono suddivisi in sottoinsiemi in base ai valori TD, come si può vedere nell’esempio in Figura 7.

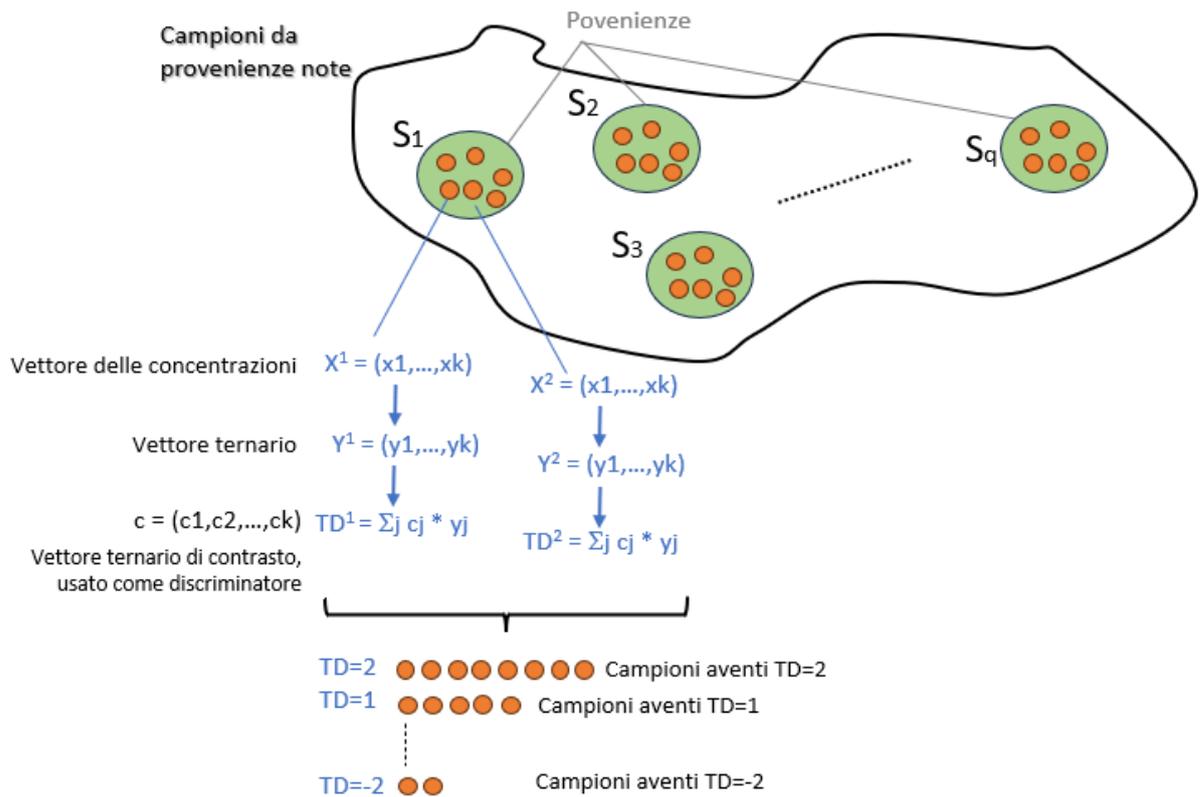


Figura 7: Classificazione dei campioni di provenienze note, mediante discriminatore lineare (TD)<sup>[40]</sup>.

Per ogni possibile valore di TD, indicato genericamente con “d”, viene stimata la probabilità che un campione proveniente da una certa zona, appartenga ad un insieme (TD) più numeroso, mediante il concetto di “evidenza contro” (e):

$e_d$  = numero di campioni in  $S_i$  (provenienza) che assumono un valore TD avente una frequenza maggiore di “d”.

Ad esempio: 20 campioni di una data zona, che assumono TD=-2, -1, 0, 1, 2, secondo la seguente distribuzione:

- TD=-2 → 6 campioni;
  - TD=-1 → 8 campioni;
  - TD=0 → 5 campioni;
  - TD=1 → 1 campione;
  - TD=2 → nessun campione.
- $e_{-2} = 8/20 = 0.4$  (8 campioni appartengono all’insieme più numeroso dell’insieme con TD=-2)

- $e_{-1} = 0$
- $e_1 = (6+8+5)/20 = 0.95$  (gli insiemi -2 -1 e 0 hanno maggiore frequenza)
- etc...

Ovvero, si stima che ci sia il 40% di probabilità che un campione proveniente da questa zona appartenga ad un insieme più numeroso di quello con  $T D=-2$ , mentre c'è il 95% di probabilità che appartenga ad un insieme più numeroso di quello con  $T D=1$ . Infine, non c'è nessuna probabilità che appartenga ad un insieme più numeroso di quello con  $T D=-1$ .

Qualora un campione di provenienza sconosciuta abbia un certo  $T D$  con il vettore 'c' considerato, vengono escluse le provenienze con un'alta probabilità che un campione appartenga ad un insieme (ovvero ad un  $T D$ ) più numeroso di quello corrispondente al  $T D$  del campione in oggetto. In genere, si stabilisce una soglia di eliminazione abbastanza alta, come ad esempio 90% o 95%.

Nell'esempio sopra, qualora si avesse un campione con  $T D=1$ , si escluderebbe la zona considerata ( $e=95\%$ ), mentre verrebbe mantenuta per un campione avente  $T D=-2$  o  $T D=0$ .

La Figura 8 riassume il concetto di "eliminazione per evidenza contro":

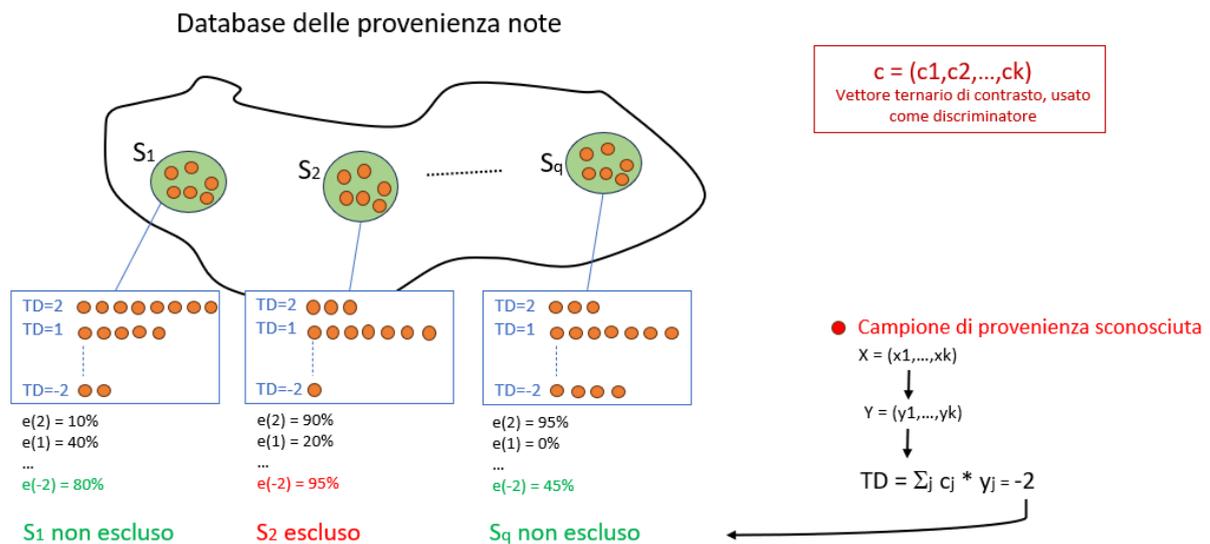


Figura 8: Rappresentazione del concetto di eliminazione per "evidenza contro"<sup>[40]</sup>.

In questo esempio, la provenienza  $S_2$  viene esclusa per evidenza contro (95% di probabilità che un campione di questa zona appartenga ad un sotto-insieme più numeroso, secondo la suddivisione tramite discriminante  $T D$ ).

Come si può facilmente dedurre, la scelta del vettore 'c' da usare per discriminare le zone di provenienza è cruciale, per una buona attendibilità del metodo. Tale vettore deve essere in grado di

separare bene le diverse aree nel database, per evitare che l'eliminazione per evidenza contraria lasci in gioco ancora troppe alternative. Tra tutti i possibili vettori 'c', si seleziona quello che minimizza il numero di campioni mantenuti dopo l'eliminazione per "evidenza contro". Tale vettore viene definito "discriminante ternario massimale".

La procedura per la selezione è riassunta in Figura 9:

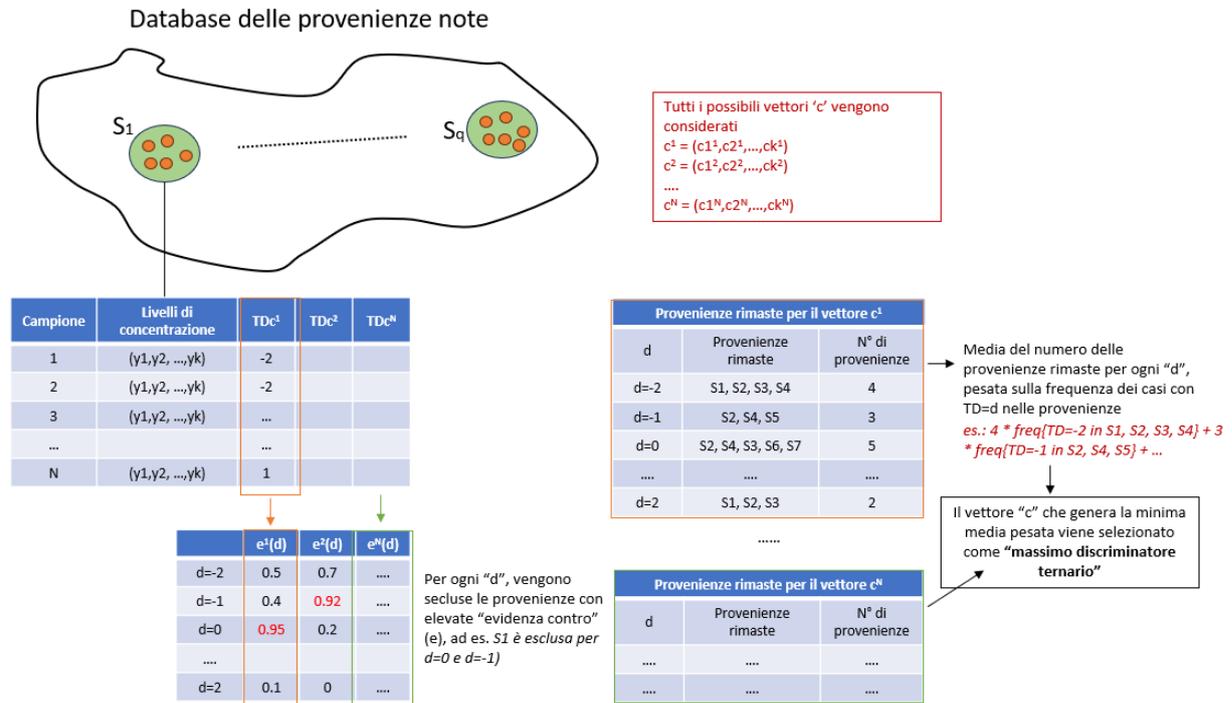


Figura 9: Rappresentazione del metodo per la definizione del vettore "contrasto" (c)<sup>[40]</sup>.

Consiste nel calcolare, per ogni possibile 'c' (ovvero per ogni possibile combinazione di intervalli di concentrazione degli elementi), l'evidenza e<sub>d</sub>, dove 'd' è il valore di ogni possibile TD.

Pertanto, per ogni zona di provenienza e per ogni vettore 'c', si calcolano i valori TD di ogni campione, si suddividono i campioni in sottoinsiemi a seconda del valore TD e si determina il corrispondente e<sub>d</sub> per ogni valore possibile di 'd' (e per ogni vettore 'c'). Tali valori rappresentano, come spiegato, la probabilità che un campione della zona appartenga ad un sotto-insieme 'TD' più numeroso. Più alto è e<sub>d</sub>, più lontana è la correlazione tra il campione e il vettore 'c' considerato. Secondo il concetto di evidenza contro, per ogni 'd' si eliminano le provenienze con alti valori di e (ad esempio: maggiori del 90%). In questo modo, si ottengono una serie di possibili provenienze per ogni 'd'. Viene infine eseguita la media del numero di provenienze su tutti i 'd' corrispondenti ad un certo vettore 'c'. La media è opportunamente pesata sul numero di occorrenze di TD=d.

In questo modo, eventuali 'd' poco frequenti assumeranno un peso minore.

Questo metodo può essere definito multivariato, poiché la scelta del discriminante ternario massimale 'c' e le distribuzioni di TD dipendono non solo dalle distribuzioni di ciascun elemento ( $Y_j$ ), ma anche dalle interdipendenze congiunte tra tutti i termini  $Y_j$ . La difficoltà maggiore è nella scelta di un discriminante che sia un buon separatore tra le possibili provenienze. Occorre disporre di un significativo numero di campioni per le provenienze note, in modo da ottenere un numero di elementi in tracce sufficiente ad individuare differenze importanti tra i campioni. Le complesse interrelazioni tra i termini  $Y_j$  non sono misurate direttamente, ma la ricerca per il miglior contrasto ternario 'c' tiene automaticamente conto di questa complicazione.

### **3. Strumentazione**

#### **3.1. Digestore a microonde**

Il digestore a microonde è un apparecchio sofisticato utilizzato per condurre reazioni chimiche utilizzando le microonde come fonte di energia <sup>[36, 37]</sup>.

Il principio di funzionamento si basa sul riscaldamento dielettrico, un fenomeno che si verifica quando le molecole di un materiale vengono sottoposte a un campo elettrico oscillante ad alta frequenza. In risposta a questo campo elettrico, le molecole cercano di allinearsi con il campo stesso, generando attrito molecolare e quindi calore.

I principali componenti includono la cavità di reazione, il magnetron, il sistema di raffreddamento, il sistema di controllo e monitoraggio e i dispositivi di sicurezza. La cavità di reazione è lo spazio interno in cui vengono posizionati i campioni, progettata per garantire una distribuzione uniforme del campo elettromagnetico. Il magnetron è la sorgente di microonde che converte l'energia elettrica in microonde, indirizzate verso la cavità di reazione per riscaldare il campione.

Il sistema di raffreddamento è essenziale per mantenere stabile la temperatura del magnetron e prevenire il surriscaldamento dell'apparecchiatura. Il sistema di controllo permette agli operatori di impostare e monitorare con precisione la temperatura, il tempo e altri parametri di reazione, offrendo flessibilità e controllo sull'esecuzione delle reazioni. Inoltre, è dotato di dispositivi di sicurezza per proteggere gli operatori e l'ambiente di lavoro durante l'utilizzo dell'apparecchiatura.

Il microonde offre diverse modalità operative, tra cui il riscaldamento a potenza costante e il riscaldamento a temperature programmate. Queste modalità consentono di eseguire reazioni complesse con gradienti di temperatura precisi nel tempo. Inoltre, in alcuni casi, è possibile integrare il sistema con dispositivi di controllo della pressione per eseguire reazioni sotto condizioni di pressione controllata.

Le applicazioni del microonde sono ampie e includono la sintesi organica, la chimica dei materiali, la sintesi di nanomateriali e la chimica farmaceutica. I vantaggi principali offerti da questa tecnologia includono un risparmio di tempo, un risparmio energetico e un miglioramento della resa e della purezza dei composti sintetizzati.

### 3.2. ICP-AES

Nel campo della chimica analitica, la spettrometria di assorbimento atomico è una tecnica fondamentale per l'analisi quantitativa degli elementi presenti in campioni di diversa natura <sup>[38]</sup>.

Nella spettrometria di emissione atomica (AES), il processo inizia con l'introduzione del campione in una sorgente appositamente progettata, dove subisce dei processi di atomizzazione ed eccitazione, inducendo l'emissione atomica. Per determinare la concentrazione di un elemento, si seleziona la lunghezza d'onda della radiazione elettromagnetica propria dell'elemento in analisi e se ne valuta l'intensità, che è proporzionale alla concentrazione stessa.

Le tecniche analitiche basate sull'emissione atomica vengono distinte a seconda della fonte di eccitazione utilizzata. Il plasma accoppiato induttivamente (ICP) è tra le sorgenti più importanti. La strumentazione ICP-AES è costituita da quattro principali unità, come si può osservare in Figura 10: il sistema d'introduzione del campione, la sorgente a plasma, il sistema ottico, e il rivelatore.

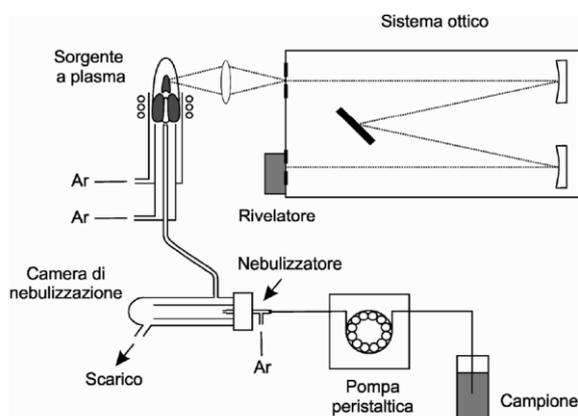


Figura 10: Schema grafico di uno spettrometro di emissione atomica con sorgente ICP <sup>[38]</sup>.

La prima fase, estremamente importante ai fini dell'analisi, è l'introduzione del campione, perché da questo passaggio dipendono fortemente le caratteristiche del segnale analitico. In genere, i campioni vengono introdotti nella sorgente sotto forma di soluzioni. Per prima cosa, grazie all'aiuto di una pompa peristaltica lo strumento raccoglie il campione da analizzare. La soluzione di campione viene successivamente nebulizzata, in modo da essere frammentata in goccioline finissime. La nebulizzazione avviene mediante l'interazione tra la soluzione e un gas inerte, di solito argon, che fluisce ad alta velocità attraverso il nebulizzatore, creando intorno al liquido una zona a bassa pressione che promuove l'aspirazione della soluzione. Il risultato è un misto di gocce liquide e gas noto come aerosol.

Le goccioline più fini dell'aerosol, in genere quelle inferiori a  $10\ \mu\text{m}$ , vengono poi selezionate all'interno della camera di nebulizzazione, e saranno le uniche ad essere introdotte nella sorgente di atomizzazione (in questo caso, a plasma). Questo permette di aumentare l'efficienza dell'analisi, in quanto le goccioline fini permettono una migliore efficienza dei fenomeni di desolvatazione, vaporizzazione e dissociazione.

La sorgente di atomizzazione ha un ruolo fondamentale, agendo sia come sistema di atomizzazione che come sistema di eccitazione. Le sorgenti a plasma, in particolare, sono caratterizzate da prestazioni superiori rispetto ad altre fonti come fiamme o scariche elettriche, offrendo maggiore stabilità e minori interferenze di matrice.

La sua scarica avviene attraverso una torcia composta da tre tubi concentrici, come mostrato nello schema in Figura 11:

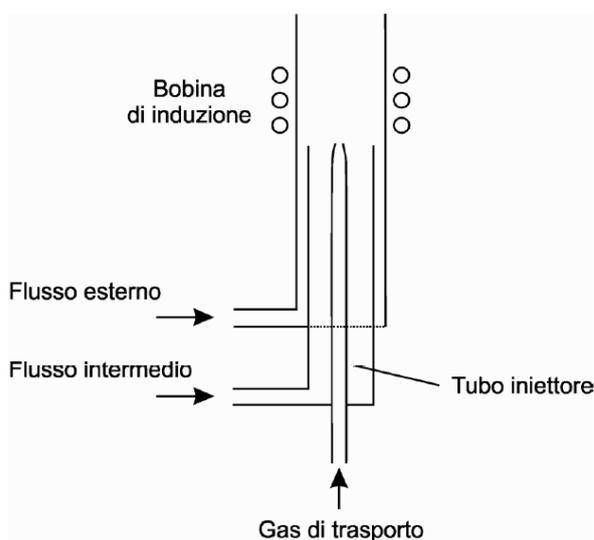


Figura 11: Schema grafico della torcia ICP <sup>[38]</sup>.

Come gas di alimentazione per il plasma viene comunemente usato l'argon, che scorre tra il tubo esterno e quello intermedio. Questo flusso di gas esterno serve anche a raffreddare la torcia. Il flusso intermedio, invece, è spesso impiegato per ridurre la formazione di particelle carboniose o agevolare l'introduzione dell'aerosol. Il tubo iniettore, al centro, trasporta il campione sotto forma di aerosol nella sorgente.

L'energia necessaria per generare e mantenere il plasma è fornita da un generatore di radiofrequenza, attraverso una bobina di induzione raffreddata ad acqua. Questa bobina viene alimentata da un generatore di radiofrequenza, che fornisce una corrente alternata, la quale a sua volta genera un campo magnetico oscillante intorno alla bobina di induzione, che induce un campo elettrico.

Quando il gas argon scorre attraverso la torcia, in questo ambiente si genera una scintilla che provoca la ionizzazione di alcuni atomi di argon, producendo elettroni liberi. Le forze del campo elettrico indotto agiscono su questi elettroni, che vengono accelerati, generando correnti circolari ad alta frequenza, come mostrato in Figura 12:

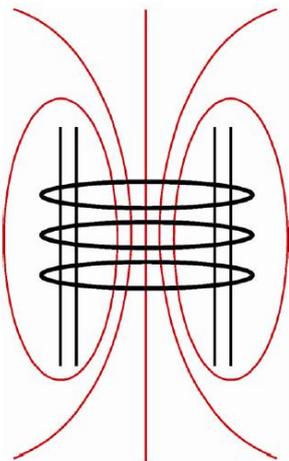


Figura 6: Rappresentazione grafica del campo magnetico generato intorno alla bobina <sup>[38]</sup>.

Questo processo, noto come accoppiamento induttivo, fa sì che gli elettroni ad elevata energia ionizzino ulteriori atomi di argon, generando un ciclo di ionizzazione e creando così il plasma con un processo che si automantiene.

Il plasma è caratterizzato da temperature elevate (dai 6'000 K nelle zone periferiche della fiamma a 10'000 K in quelle interne) e densità elettroniche variabili. Al suo interno il campione è sottoposto a processi di desolvatazione, vaporizzazione, ionizzazione ed emissione di radiazione

elettromagnetica. Un'illustrazione schematica generale dei processi di reazione a cui viene sottoposto il campione è presentata in Figura 13.

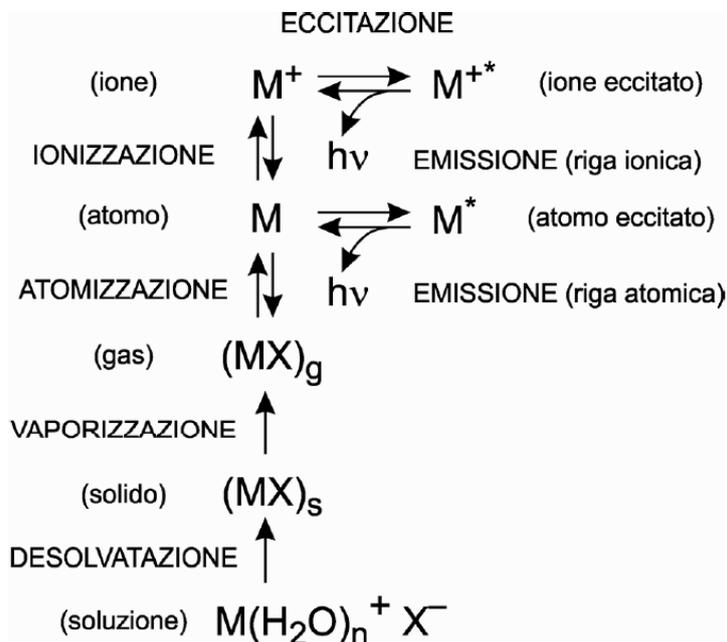


Figura 7: Schema dei processi che avvengono all'interno di una sorgente ICP [38].

Per l'analisi spettroscopica sono stati sviluppati sistemi ottici di selezione, come monocromatori e policromatori, per disperdere e rivelare le diverse lunghezze d'onda delle radiazioni emesse. La purezza spettrale, la dispersione, il potere risolvante e l'efficienza sono parametri critici utilizzati per valutare le prestazioni di tali sistemi ottici.

Il compito del sistema ottico di selezione consiste nel distribuire le radiazioni emesse dagli atomi in varie lunghezze d'onda per consentirne la rivelazione. Dato che lo spettro di emissione è ricco di righe e bande di emissione, è richiesta una risoluzione elevata. Il metodo più comune prevede la dispersione della radiazione incidente in diverse lunghezze d'onda tramite un reticolo di diffrazione. Quest'ultimo è uno specchio con scanalature sulla superficie, solitamente tra 300 e 2'000 per millimetro, che diffrange la luce con un angolo dipendente dalla lunghezza d'onda. I reticoli olografici rappresentano il più alto livello di sviluppo, creati con due fasci laser che incidono su una superficie rivestita di gelatina fotosensibile per creare le scanalature. Una volta sviluppato, il reticolo olografico presenta scanalature estremamente precise, fino a 6'000 per millimetro.

Per selezionare la luce policromatica in modo preciso, il reticolo di diffrazione è integrato in un monocromatore. Questo dispositivo include una fenditura d'ingresso, uno o due elementi di collimazione, il reticolo disperdente e una fenditura di uscita. Ruotando il reticolo, è possibile

eseguire una scansione delle diverse lunghezze d'onda, consentendo un'analisi multielementare sequenziale.

In alternativa, il reticolo di diffrazione può essere utilizzato in un sistema ottico con più fenditure e rivelatori multipli, noto come policromatore. Questo setup può eseguire analisi multielementari simultanee. Tuttavia, negli strumenti con rivelatori convenzionali, le righe spettrali sono limitate, mentre i rivelatori allo stato solido offrono una selezione praticamente illimitata delle lunghezze d'onda.

Un altro componente chiave di un sistema ottico per la spettrometria è il rivelatore, che si occupa di misurare l'intensità della radiazione elettromagnetica selezionata dal dispositivo di selezione delle lunghezze d'onda.

In passato, il rivelatore più comune era il tubo fotomoltiplicatore, costituito da un tubo sottovuoto con un fotocatodo sensibile alla luce e una serie di dinodi. Quando colpito dalla radiazione elettromagnetica, il fotocatodo rilascia elettroni, che vengono moltiplicati attraverso i dinodi, producendo una corrente proporzionale all'intensità della radiazione.

Con l'avvento dei dispositivi a base di semiconduttori, sono stati sviluppati i rivelatori allo stato solido, come i dispositivi a trasferimento di carica (CTD) e i dispositivi a iniezione di carica (CID). Questi rivelatori sono composti da pixel che accumulano carica quando colpiti dalla radiazione elettromagnetica, consentendo la misurazione dell'intensità del segnale.

I rivelatori allo stato solido offrono numerosi vantaggi, tra cui una risposta più rapida, una maggiore flessibilità nelle lunghezze d'onda e una migliore linearità rispetto ai tubi fotomoltiplicatori.

Oltre a tutte le componenti del sistema per la spettrometria di emissione atomica, è importante definire anche le possibili interferenze a cui si può andare incontro durante lo svolgimento di questo tipo di analisi.

Le interferenze nella spettrometria ottica possono essere dovute ad effetti spettrali, fisici e chimici. Queste interferenze possono alterare il segnale analitico e portare a errori di analisi significativi. Metodi come il metodo delle aggiunte standard, la calibrazione "matrix-matching" e il metodo dello standard interno vengono utilizzati per ridurre le interferenze fisiche e chimiche, consentendo analisi più accurate.

- Le interferenze spettrali, chiamate anche interferenze di fondo o di *background*, sono derivate dal fondo e da sovrapposizioni di righe spettrali di altri elementi.

Un esempio può essere una variazione dell'intensità del fondo, che causa un innalzamento o abbassamento della linea di fondo costante su entrambi i lati della gaussiana del segnale analitico. Un altro esempio è la variazione della pendenza di fondo, che consiste in un aumento del fondo da uno solo dei due lati della gaussiana. Queste tipologie di interferenze si possono correggere con una tecnica "off-peak".

Un ulteriore esempio di interferenza è dovuto alla sovrapposizione diretta di due segnali, per cui uno dei due risulta quindi invisibile alla lettura. Questo problema si può risolvere con i software degli strumenti stessi, che hanno in memoria tutte le librerie spettrali degli elementi, facilitando la scelta delle lunghezze d'onda prive di questa interferenza.

Infine, si potrebbe avere uno spostamento del fondo, caratterizzato da una variazione dell'intensità del fondo che cambia nell'intorno del segnale, a causa della presenza di varie righe di emissione molto intense. Si potrebbe cercare di ovviare a questo problema mediante la selezione di diverse lunghezze d'onda per ogni analita, e verificare la concordanza dei risultati analitici.

- Le interferenze fisiche sono dovute a variazioni delle proprietà fisiche della soluzione, che provocano una differente efficienza d'introduzione del campione nella sorgente a plasma e, di conseguenza, una variazione del segnale di emissione indipendente dalla concentrazione analitica. Queste interferenze sono legate principalmente ai sistemi di introduzione del campione e possono essere risolte con sistemi di calibrazione adeguati (ad esempio il metodo dello standard interno o delle aggiunte standard).
- Le interferenze chimiche nella spettrometria di emissione atomica con sorgente a plasma sono molto più limitate rispetto a quelle presenti nelle altre tecniche spettroscopiche, grazie all'elevata temperatura della torcia, all'ambiente chimicamente inerte, e all'elevato tempo di residenza del campione all'interno della sorgente. Esistono comunque alcune specie che possono dare delle piccole interferenze: ad esempio, gli elementi facilmente ionizzabili, il calcio e gli acidi organici possono alterare le condizioni di eccitazione della sorgente, dando una variazione del segnale analitico e, di conseguenza, un errore nell'analisi. Si può limitare questo problema usando una potenza elevata e un basso flusso di gas di nebulizzazione, che si è visto garantiscono la massima tolleranza nei confronti di queste interferenze.

Le prestazioni analitiche e le applicazioni dei metodi basati sul ICP-AES rappresentano uno degli strumenti più versatili e diffusi per la determinazione degli elementi in tracce. Queste tecniche trovano

impiego in una vasta gamma di settori, spaziando dalle analisi ambientali ai controlli alimentari, dalla metallurgia alle indagini forensi.

Per quanto riguarda l'applicabilità, la tecnica ICP è in grado di determinare oltre settanta elementi, compresi quelli refrattari e quelli che richiedono elevate energie di eccitazione. Vi sono comunque delle limitazioni, determinate dagli elementi presenti naturalmente nel plasma e nel solvente, che quindi non si possono determinare direttamente.

La sensibilità teorica è alta, ma quella sperimentale è significativamente inferiore a causa di diversi fattori tecnici, come l'efficienza di introduzione del campione, il tempo di residenza nella sorgente e l'efficienza dei rilevatori. La presenza di fondo elevato influisce negativamente sul rapporto segnale/fondo e sui limiti di rilevabilità strumentale.

La precisione strumentale è eccellente, con il principale contributo al rumore dovuto al sistema di introduzione del campione. Rispetto ad altre tecniche di spettrometria atomica, la spettrometria di emissione atomica con sorgente a plasma offre vantaggi come la capacità di effettuare analisi multielementari, un ampio intervallo di linearità e l'applicabilità a elementi refrattari.

### **3.3. Forno a resistenza con crogiolo di grafite**

Per le analisi è stato utilizzato un forno a resistenza con all'interno un crogiolo di grafite, di cui si vede una rappresentazione in Figura 14.



*Figura 8: Esempio di forno elettrico a induzione da laboratorio <sup>[39]</sup>.*

L'involucro esterno del forno è spesso realizzato in materiali isolanti ad alta temperatura, come ceramica o mattoni refrattari, al fine di proteggere l'ambiente circostante dalle elevate temperature generate durante il processo di riscaldamento.

Il crogiolo, di solito realizzato in grafite o altri materiali refrattari, è posizionato al centro del forno e costituisce il luogo dove avviene il riscaldamento induttivo del materiale. È fondamentale che il crogiolo sia resistente alle alte temperature e alle reazioni chimiche per garantire la durata e l'efficacia del fornello.



Figura 9: Visione completa del forno e del crogiolo al suo interno <sup>[39]</sup>.

I moderni fornelli da laboratorio sono dotati di sofisticati sistemi di controllo della temperatura che consentono agli operatori di regolare con precisione il processo di riscaldamento. Questi sistemi monitorano costantemente la temperatura all'interno del crogiolo e

Il controllo della temperatura è cruciale per ottenere risultati ripetibili e di alta qualità nei processi di trattamento termico e fusione dei metalli. Gli operatori possono impostare parametri specifici, come la temperatura massima e il tempo di riscaldamento, per adattare il processo alle esigenze del materiale e dell'applicazione.

## 4. Materiali e metodi

### 4.1. Esperimenti preparativi in laboratorio

Al fine di avviare le analisi specifiche sui minerali di rame, è stato necessario condurre una serie di prove preliminari in laboratorio. Queste prove hanno coinvolto l'utilizzo di malachite sintetizzata in ambiente di laboratorio, garantendo così la sua purezza, e solfato di rame pentaidrato, anch'esso impiegato in forma pura. Il principale obiettivo di tali sperimentazioni preliminari era verificare l'efficacia e la validità del processo di estrazione del rame. La scelta di utilizzare malachite e solfato di rame pentaidrato come materiali di studio è stata dettata dalla massiccia presenza di rame in questi due minerali, che rappresentano anche due delle famiglie più diffuse di minerali di rame che si possono trovare in natura.

L'indagine è stata condotta mediante una riduzione termica supportata dalla presenza di grafite. Avendo come scopo quello di estrarre del rame metallico a partire da minerali, si è cercato di mettere a punto il metodo proseguendo con diversi esperimento, cercando le migliori condizioni operative possibile per l'estrazione. Per le analisi è stato utilizzato un forno a resistenza con crogiolo di grafite.



Figura 10: Forno a resistenza con crogiolo di grafite utilizzato per tutte le analisi metallurgiche in laboratorio [40]

Il primo tentativo è stato effettuato utilizzando 2.80g di campione, macinato finemente in un crogiolo di agata, fino a renderlo una polvere più fine possibile. Il campione è stato pesato con precisione su bilancia tecnica, garantendo precisione fino alla seconda cifra decimale. È stato poi miscelato con 5.60g di grafite, anch'essa macinata finemente in una polvere sottile. Si è poi proseguito alla preparazione del crogiolo.



*Figura 11: Grafite macinata all'interno di un mortaio d'agata <sup>[40]</sup>.*

Il crogiolo è stato riempito con grafite grossolana, come si può vedere in Figura 17. Successivamente è stato aggiunto il campione misto a polvere di grafite al crogiolo, che è stato sigillato con un ulteriore strato di grafite sulla superficie per garantire un ambiente controllato.

Il processo di riduzione è stato avviato, procedendo gradualmente con l'aumento della temperatura fino a raggiungere il picco di 1000°C. L'intero processo è durato un'ora.

Terminato il tempo prestabilito, il forno è stato spento e il contenuto del crogiolo è stato versato con cautela in un contenitore metallico riempito con acqua fredda. Successivamente, il composto risultante è stato delicatamente trasferito in un setaccio finissimo al fine di eliminare l'acqua residua.

Questa estrazione non è risultata valida, probabilmente per la poca quantità di campione utilizzato e per il tempo di estrazione non sufficientemente lungo.

Per il secondo esperimento, è stata incrementata la quantità di campione utilizzato da 2.80g a 8.60g. Il peso del campione è stato scelto in modo coerente con quello che ci si aspettava di trovare in natura, in modo da rendere la procedura il più riproducibile possibile nei confronti dei minerali. Questo cambiamento mirava a valutare se una maggiore quantità di campione potesse influenzare positivamente l'efficacia del processo di estrazione del rame.

Sia la preparazione del crogiolo sia la riduzione in forno sono state eseguite come nel primo esperimento. Al termine del tempo prestabilito, il contenuto del crogiolo è stato versato con cautela in un contenitore metallico riempito con acqua fredda e trasferito in un setaccio finissimo per eliminare i residui di grafite.

Nonostante l'incremento della quantità di campione utilizzato, i risultati ottenuti non sono stati soddisfacenti, evidenziando la necessità di ulteriori investigazioni per determinare i fattori che influenzano l'efficienza del processo di estrazione.

Nel terzo esperimento, si è deciso di mantenere la stessa quantità di campione utilizzata nel primo tentativo (2.80g), ma si è estesa la durata dell'estrazione a tre ore. Questa scelta è stata fatta con l'intenzione di valutare se un prolungamento del tempo di esposizione potesse influenzare positivamente il rendimento del processo di estrazione del rame.

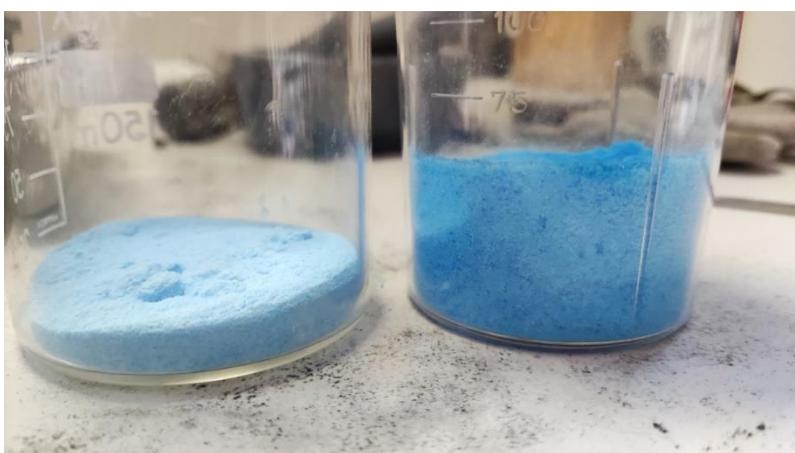
La preparazione del campione e del crogiolo si è svolta seguendo gli stessi passaggi e le stesse modalità adottate nei tentativi precedenti. Il processo di riduzione è stato condotto con un aumento graduale della temperatura fino al raggiungimento del picco, mantenendo poi la temperatura costante per l'intera durata delle tre ore di estrazione.



*Figura 12: Crogiolo incandescente durante il processo di riduzione a temperature superiori a 1000°C <sup>[40]</sup>.*

Nonostante l'ulteriore tempo di esposizione, i risultati ottenuti non sono stati soddisfacenti, suggerendo la complessità del processo di estrazione e la necessità di ulteriori ottimizzazioni dei parametri sperimentali.

Visti i risultati precedenti, per il quarto esperimento si è deciso di utilizzare 8.60g di campione e di prolungare i tempi di estrazione a tre ore. La preparazione del campione e del crogiolo è avvenuta secondo le procedure standard precedentemente stabilite, comprese la pesatura accurata del campione e la macinazione in un crogiolo di agata per ottenere una polvere fine, oltre alla preparazione del crogiolo con uno strato di grafite grossolana. Il processo di estrazione mediante riduzione è stato eseguito per tre ore.



*Figura 113: Evidente differenza di struttura del campione di solfato di sodio pentaidrato prima (a destra) e dopo (a sinistra) la macinazione in mortaio d'agata <sup>[40]</sup>.*

I risultati del quarto esperimento hanno mostrato una leggera estrazione di rame, tuttavia, la quantità ottenuta è risultata essere modesta, non allineandosi completamente alle aspettative. Questo suggerisce che la variazione della quantità di campione da sola potrebbe non essere sufficiente per ottenere un miglioramento significativo nel rendimento complessivo del processo di estrazione del rame, evidenziando la complessità del sistema e la necessità di ulteriori ottimizzazioni sperimentali.

Nel quinto esperimento, si è optato per l'avvio del processo di estrazione partendo dal forno freddo. In questo modo si è prolungato il tempo di estrazione, dato che il fornello ha richiesto circa un'ora di tempo per poter raggiungere la temperatura di 1000°C. Successivamente, questa temperatura è stata mantenuta per tre ore.

Al termine del periodo di estrazione, i risultati hanno mostrato un miglioramento rispetto agli esperimenti precedenti. Tuttavia, la quantità di rame estratta è risultata ancora insufficiente rispetto alle aspettative. Questo suggerisce che, sebbene l'avvio del processo da un forno freddo possa aver contribuito a migliorare le condizioni di reazione, ulteriori ottimizzazioni potrebbero essere necessarie per aumentare il rendimento complessivo del processo di estrazione.

Nel sesto esperimento, si è deciso di esplorare l'effetto di una temperatura di processo più elevata sul rendimento complessivo del metodo di estrazione del rame. È stata intrapresa una fase preliminare di ricerca, dedicando tempo alla consultazione di varie fonti letterarie e all'analisi di esperimenti comparabili. L'obiettivo era comprendere appieno gli effetti delle diverse temperature di processo utilizzate in esperimenti simili. Sulla base dei risultati ottenuti, si è deciso di portare la temperatura del forno a 1115°C.

Dopo il raggiungimento della temperatura, la riduzione è stata portata avanti per circa due ore. Alla fine del processo, è stato osservato un prodotto di rame non metallico, sotto forma di una struttura spugnosa, come si può osservare in Figura 20. Questo prodotto è stato tenuto da parte, con l'idea di effettuare nuovi esperimenti in seguito a ulteriori studi.



*Figura 15: Ossidi ricavati in seguito all'estrazione <sup>[40]</sup>.*

È stato effettuato un settimo esperimento, in cui si è deciso di mantenere la temperatura del forno costante a 1115°C per un periodo di tre ore, e successivamente osservare gli effetti di tale condizione sul processo di estrazione. Al termine dell'esperimento, i risultati hanno mostrato nuovamente la formazione di ossidi spugnosi dal colore rosso. Si è deciso di tentare una ricottura: gli ossidi sono stati riposizionati all'interno del crogiolo riempito di grafite, e sono stati mantenuti a 1115°C per una durata di mezz'ora. Questa fase di ricottura è stata finalizzata a favorire la riduzione degli ossidi e a promuovere la formazione di rame metallico.

Questo passaggio ha dato effettivamente dei buoni risultati, permettendo di ottenere del rame metallico. Si è provata allora una ricottura degli ossidi ottenuti durante il sesto esperimento, ottenendo nuovamente del rame metallico da questo processo.

Nell'ottavo esperimento, si è deciso di prolungare ulteriormente il tempo di reazione. Il forno è stato portato alla temperatura di 1115°C, che è stata mantenuta per un periodo esteso di tre ore e mezza, con l'obiettivo di favorire una reazione più completa tra il campione e gli agenti reattivi presenti nel crogiolo.

Al termine del periodo di estrazione, i risultati hanno mostrato un aumento della quantità di rame estratto rispetto agli esperimenti precedenti, indicando un miglioramento nel rendimento complessivo del processo di estrazione. Tuttavia, nonostante il progresso osservato, potrebbero essere necessarie ulteriori ottimizzazioni per massimizzare l'efficienza del processo e garantire una produzione stabile e affidabile di rame metallico.

È stato dunque tentato un nono esperimento, in cui si è deciso di indagare l'effetto del pretrattamento del campione sul rendimento complessivo del metodo di estrazione del rame. In particolare, si è scelto di essiccare il campione per una notte, all'interno di un forno termostato a 80°C, al fine di eliminare qualsiasi traccia di acqua residua, che potrebbe interferire con il processo di estrazione.

Successivamente, il campione asciugato è stato inserito nel crogiolo insieme alla grafite, e il processo di estrazione è stato eseguito seguendo le procedure standard. La temperatura del forno è stata mantenuta costante a 1115°C per un periodo di tre ore, come nel tentativo precedente.

Alla fine del processo di estrazione, i risultati hanno mostrato un miglioramento significativo nella quantità di rame estratto rispetto agli esperimenti precedenti. Il risultato è evidenziato in Figura 21. Questo suggerisce che l'asciugatura del campione potrebbe aver contribuito a migliorare l'efficienza complessiva del processo di estrazione, consentendo una maggiore resa di rame metallico.



Figura 14: Rame metallico estratto <sup>[40]</sup>.

Seguendo il modello dell'esperimento nove, sono stati condotti ulteriori test di laboratorio al fine di assicurarsi dell'accuratezza e dell'affidabilità del metodo di estrazione del rame. L'obiettivo principale era stabilire se il protocollo sviluppato fosse adeguato all'applicazione su campioni di minerali estratti in natura.

Di seguito viene spiegato dettagliatamente il processo di laboratorio completo che ha dato i risultati migliori per l'estrazione del rame mediante riduzione in forno a resistenza con crogiolo di grafite.

Il campione di minerale di rame è stato macinato finemente in un crogiolo di agata, fino a renderlo una polvere più fine possibile. In seguito, il campione è stato posizionato all'interno di un forno, termostato a 60°C, per una notte, in modo da avere la totale evaporazione dell'acqua al suo interno.

Il campione essiccato è stato pesato con precisione su bilancia tecnica, garantendo precisione fino alla seconda cifra decimale. Il peso del campione è stato scelto in modo coerente con quello che ci si aspettava di trovare in natura, in modo da rendere la procedura il più riproducibile possibile nei confronti dei minerali. È stato poi accuratamente amalgamato con grafite polverizzata finemente, in quantità uguali. Si è poi proseguito alla preparazione del crogiolo.

Il crogiolo è stato parzialmente riempito con grafite, precedentemente macinata fino a raggiungere una dimensione dei pezzi pari o inferiore a 1cm. Successivamente è stato aggiunto il campione misto a polvere di grafite al crogiolo, che è stato sigillato con un ulteriore strato di grafite sulla superficie per garantire un ambiente controllato.

L'esperimento è stato avviato a forno spento, in modo che la reazione cominciasse anche prima del raggiungimento della temperatura. Il processo di riduzione è stato avviato, procedendo

gradualmente con l'aumento della temperatura fino a raggiungere il picco di 1115°C, dopo circa un'ora. Questa temperatura è stata mantenuta per le successive quattro ore. Durante questa fase, la reazione è stata attentamente monitorata per garantire un'omogenea distribuzione della grafite nel crogiolo. Eventuali fluttuazioni sono state corrette mediante l'aggiunta di ulteriore grafite in superficie.

Terminato il tempo prestabilito, il forno è stato spento e il contenuto del crogiolo è stato versato con cautela in un contenitore metallico riempito con acqua fredda. Successivamente, il composto risultante è stato delicatamente trasferito in un setaccio finissimo al fine di eliminare l'acqua residua.

Dal residuo è stato recuperato il rame metallico, che è stato asciugato e successivamente pesato.

## 4.2. Estrazione e analisi dei minerali

### 4.2.1. Estrazione dei minerali

Per prima cosa si sono dovuti raccogliere i minerali di rame necessari per le analisi successive. La raccolta è stata svolta nella località di Libiola, situata regione costiera della Liguria, nel nord-ovest Italia. L'operazione di raccolta è stata guidata da un gruppo di esperti, dotati di conoscenze adeguate al riconoscimento e all'identificazione dei minerali di interesse, che si distinguono per il caratteristico aspetto azzurrino associato al rame. L'estrazione dei minerali di rame è avvenuta mediante l'utilizzo di attrezzi tradizionali, come martello e piccone.



Figura 15: Estrazione dei minerali <sup>[40]</sup>.

Successivamente, è stata eseguita un'attenta manipolazione dei minerali di rame, con particolare attenzione all'identificazione e separazione della parte contenente rame, facilmente distinguibile per il suo caratteristico colore azzurro-verde.



*Figura 16: Evidenti zone a base di rame presenti nei minerali raccolti <sup>[40]</sup>.*

Le sezioni così ottenute sono state soggette a un processo di macinazione mediante l'impiego di un mortaio in agata, mirando a ottenere una consistenza omogenea nel campione.



*Figura 17: Selezione delle frazioni contenenti rame <sup>[40]</sup>.*

L'operazione di separazione e macinazione è stata eseguita con precisione, garantendo la rappresentatività del campione analizzato. Si è scelto di usare un mortaio in agata per evitare contaminazioni e per preservare la purezza del campione. Questa precauzione ha assicurato che le caratteristiche intrinseche del minerale di rame fossero mantenute intatte durante l'intero processo preparatorio, consolidando così l'affidabilità dei risultati ottenuti nelle fasi successive dell'analisi.



Figure 20a e 20b: Macinazione dei minerali <sup>[40]</sup>.

Questo approccio meticoloso alla preparazione del campione è fondamentale per garantire risultati analitici affidabili e accurati durante le fasi successive dell'analisi, contribuendo così alla validità complessiva del lavoro sperimentale <sup>[36]</sup>.

#### **4.2.2. Preparazione del campione**

La procedura di preparazione prevede una digestione acida in microonde con successiva analisi ICP-AES. Lo strumento utilizzato è il CEM Mars 5 (Matthews, NC, Stati Uniti), mostrato in Figura 26. Data la natura incerta dei minerali di rame, si è deciso di effettuare due procedure parallele, per mettere a confronto due metodi: una digestione acida con acqua regia, e una con una miscela di acqua regia e acido fluoridrico.



Figura 18: Microonde CEM Mars 5 utilizzato per l'analisi <sup>[40]</sup>.

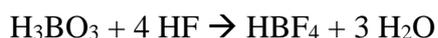
Per iniziare, è stato eseguito un ciclo di lavaggio dei vessel del microonde al fine di garantire la pulizia ottimale. Sono stati utilizzati 5 mL di acqua Milli-Q e 5 mL di acido nitrico per ognuno dei 12 vessel. È stato programmato il processo di riscaldamento della miscela per 15 minuti fino a raggiungere la temperatura di 170 °C. Subito dopo, si è proseguito con una fase di mantenimento a temperatura costante per ulteriori 10 minuti, seguita da un graduale raffreddamento fino al raggiungimento della temperatura ambiente.

Al termine del ciclo, i vessel sono stati svuotati e risciacquati con acqua milli-Q per eliminare ogni residuo di acidità, e successivamente asciugati con aria compressa.

Sono stati pesati circa 200 mg del campione tramite una bilancia analitica con una precisione di  $\pm 0.0001$  g. Le porzioni di campione sono state accuratamente inserite all'interno dei vessel. Come precedentemente menzionato, la scelta è ricaduta sulla conduzione simultanea di due processi di solubilizzazione distinti.

La prima digestione ha coinvolto l'impiego esclusivo di acqua regia (AR), una miscela di acido nitrico e acido cloridrico con rapporto 1:3 (in questo caso sono stati aggiunti rispettivamente 1.5 mL di acido nitrico e 4.5 mL di acido cloridrico).

La seconda, invece, ha richiesto l'utilizzo di una combinazione di acido fluoridrico (HF) e acqua regia (AR), preparata con 1.5 mL di HF, 1 mL di HNO<sub>3</sub> e 3 mL di HCl. In aggiunta a questa seconda miscela, dopo il completamento del processo di mineralizzazione, sono stati aggiunti 8.5 mL di una soluzione satura di acido borico. Tale soluzione è stata preparata sciogliendo 3.2 g di acido borico in 50 mL di acqua milli-Q. Successivamente, i vessel contenenti i campioni e le soluzioni sono stati nuovamente posizionati nel microonde, utilizzando le stesse impostazioni precedentemente adoperate per il ciclo iniziale di lavaggio. HF infatti reagisce con quarzi e silicati: siccome nebulizzatore, camera di nebulizzazione e torcia del plasma sono in quarzo, potrebbe andare a corrodere delle componenti essenziali dello strumento. L'acido borico (generalmente usato al 4%) serve quindi a neutralizzare gli effetti di eventuali eccessi di HF, secondo la reazione che segue:



In questo modo si ha formazione di acqua e acido fluoroborico, che non va ad intaccare la strumentazione utilizzata.

Per ciascuna delle due digestioni, sono stati eseguiti dei bianchi del metodo (BK), ovvero delle soluzioni sottoposte allo stesso trattamento e aggiunte di reattivi del campione, ma senza che contengano il campione stesso, al fine di identificare e correggere eventuali contributi provenienti dai reagenti e dai materiali utilizzati durante il processo. Come materiale di riferimento certificato (CRM) per la valutazione dell'accuratezza è stata impiegata la sienite STM-1 dello *United States Geological Survey*, mostrato in Figura 27.

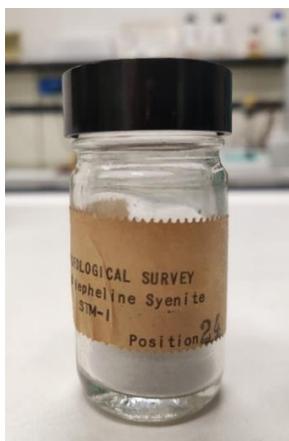


Figura 19: Materiale di Riferimento Certificato (CRM) utilizzato nell'analisi <sup>[40]</sup>.

All'interno della Tabella 5, viene illustrato il criterio adottato per la suddivisione dei vessel, distinti numericamente da 1 a 12:

*Tabella 5: Caratteristiche dei vessel e pesate.*

<b>n° vessel</b>	<b>Contenuto</b>	<b>Pesata [mg]</b>
1	CRM + AR + HF	211.0
2	Cu + AR + HF	200.4
3	Cu + AR + HF	208.6
4	Cu + AR + HF	203.3
5	BK + AR + HF	-
6	BK + AR + HF	-
7	Cu + AR	206.5
8	Cu + AR	201.5
9	Cu + AR	208.8
10	Cu + AR	200.5
11	CRM + AR	212.3
12	BK + AR	-

I vessel sono stati posizionati all'interno del microonde, il quale è stato accuratamente impostato per eseguire un ciclo termico composto da un riscaldamento della durata di 20 minuti fino al raggiungimento della temperatura di 200 °C. Successivamente, è stato mantenuto a temperatura costante per 30 minuti, seguito da un graduale raffreddamento fino a raggiungere la temperatura ambiente.

Una volta completato il ciclo termico, tutti i vessel sono stati estratti dal microonde e sottoposti a una procedura di sfiato sotto cappa. Per i vessel numerati dal 1 al 6, è stata successivamente effettuata l'aggiunta di 8.5 mL di una soluzione satura di acido borico. Subito dopo, questi vessel sono stati nuovamente inseriti nel microonde, seguendo le medesime impostazioni precedentemente utilizzate. Al termine del processo, tutti i vessel sono stati aperti e il loro contenuto è stato trasferito all'interno di provette precedentemente marcate con i corrispondenti numeri identificativi.

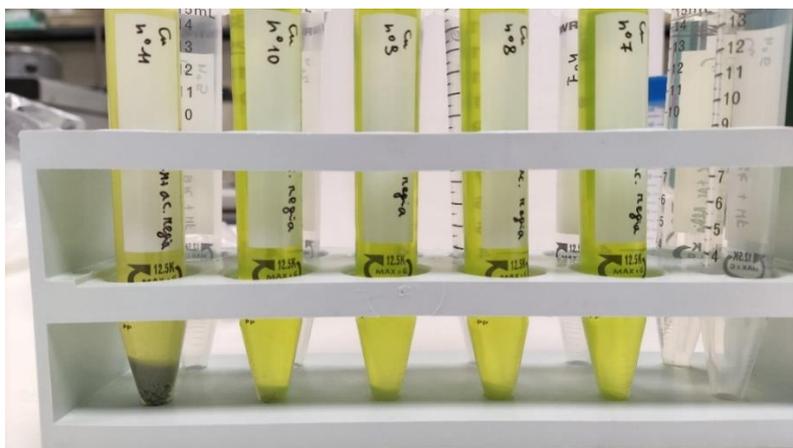


Figura 23: Provette corrispondenti ai Vessel 7-11 <sup>[40]</sup>.

Si è osservato che le soluzioni numerate dal 7 al 12 presentavano ancora un residuo solido sul fondo, indicando che l'utilizzo esclusivo di acqua regia non è sufficiente per dissolvere completamente il campione. Al contrario, le soluzioni numerate dal 1 al 6 non presentavano alcun residuo solido. Pertanto, si è concluso che l'utilizzo dell'acido fluoridrico risulta essere imprescindibile se si desidera una solubilizzazione quantitativa. Questo va ovviamente valutato a seconda del tipo di analisi che si vuole effettuare: se si ricercano gli elementi che erano già stati portati in soluzione dalla sola acqua regia, o se non fosse necessaria un'estrazione quantitativa, potrebbe non essere necessario il passaggio con acido fluoridrico.

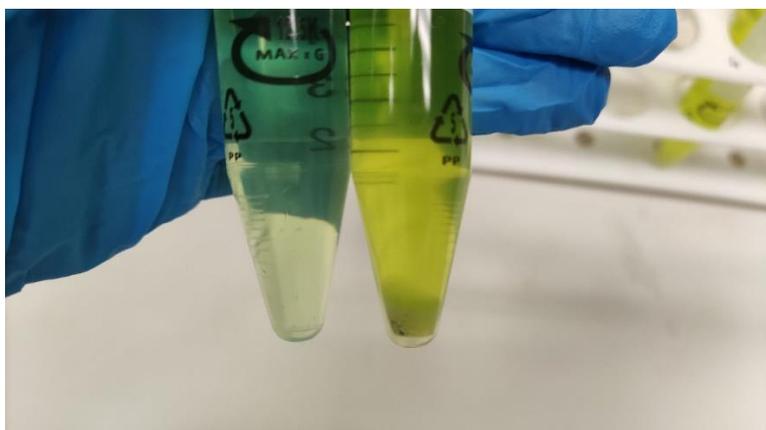


Figura 29: Confronto tra un vessel con residuo (a destra) e uno privo di residuo (a sinistra) <sup>[40]</sup>.

### 4.2.3. Retta di calibrazione

Per tracciare la retta di calibrazione sono stati selezionati cinque punti significativi per garantire un'analisi accurata. La scelta si è concentrata su un totale di 24 elementi, compresi: Ag, Al, As, Ca, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, Sb, Se, Si, Sn, Ti, V, Zn.

La scelta è stata effettuata dopo aver valutato altre ricerche simili nella letteratura scientifica, che comprendevano questa selezione di elementi.

Gli intervalli di concentrazione degli standard per il calcolo delle rette di concentrazioni sono stati scelti valutando sia concentrazioni attese, sulla base dei valori dati dal CRM, sia la letteratura scientifica a riguardo. Sulla base di questi due parametri, si sono stimate le concentrazioni che ogni elemento avrebbe probabilmente avuto all'interno del campione.

Riconoscendo che alcuni di questi elementi (Ag, As, Pb, Sb, e Se) richiedevano un prelievo di quantità troppo ridotta, è stata preparata una soluzione standard intermedia.

Tabella 6: Punti per la retta di calibrazione. I valori di concentrazione dei campioni sono stati valutati in base a delle ricerche effettuate in letteratura scientifica su campioni simili.

Elemento	Concentrazione dei campioni soluzione [ppm]	Concentrazione CRM [ppm]	Concentrazione CRM soluzione [ppm]	Concentrazioni degli standard della retta di calibrazione [ppm]					
				Std-0	Std-1	Std-2	Std-3	Std-4	
maggiori	Ca	0.71	7000	100	0	0.2	0.5	1	2
	K	0.14	30000	429	0	0.05	0.125	0.25	0.5
	Na	0.14	70000	1000	0	0.05	0.125	0.25	0.5
	Si	7.14	280000	4000	0	2	5	10	20
	Mg	1.43	600	9	0	0.5	1.25	2.5	5
min	Ag	0.01	0.1	0.0001	0	0.02	0.05	0.1	0.2

	As	0.01	5	0.07	0	0.02	0.05	0.1	0.2
	Pb	0.01	18	0.3	0	0.02	0.05	0.1	0.2
minori	Sb	0.01	2	0.03	0	0.02	0.05	0.1	0.2
	Se	0.01	-	-	0	0.02	0.05	0.1	0.2
	Co	0.71	1	0.01	0	0.2	0.5	1	2
	Cr	14.29	4	0.06	0	2	5	10	20
	Cu	100.00	5	0.07	0	2	5	10	20
	Fe	7.14	3600	51	0	2	5	10	20
	Ga	0.71	35	0.5	0	0.2	0.5	1	2
	Ge	0.14	-	-	0	0.05	0.125	0.25	0.5
	Mn	2.86	1700	24	0	1	2.5	5	10
	Ni	0.14	3	0.04	0	0.05	0.125	0.25	0.5
	P	0.71	1000	14	0	0.2	0.5	1	2
	Sn	0.07	7	0.1	0	0.05	0.125	0.25	0.5
	Ti	7.14	600	9	0	2	5	10	20
	V	7.14	9	0.1	0	2	5	10	20
	Zn	0.14	235	3	0	0.05	0.125	0.25	0.5

Gli standard inferiori allo standard-4 sono stati ottenuti mediante diluizioni consecutive, rispettivamente:

- Lo standard-3 è stato preparato mediante diluizione 1:2 dello standard-4
- Lo standard-2 è stato preparato mediante diluizione 1:2 dello standard-3
- Lo standard-1 è stato preparato mediante diluizione 1:2 dello standard-2

- Lo standard-0 è stato preparato utilizzando esclusivamente  $\text{HNO}_3$  all'1%, in modo che la sua concentrazione coincida con lo zero nella retta di calibrazione.

Le soluzioni standard sono state preparate a partire da soluzioni monoelementari a 1000 ppm. Per gli elementi maggiori che presentavano concentrazioni finali eccessivamente elevate (Ca, K, Na e Si), le soluzioni standard sono state preparate utilizzando invece soluzioni a 10'000 ppm.

Durante lo studio si è notato che il silicio, quando era in presenza degli altri elementi, causava la formazione di precipitati. Questo fenomeno si verificava a causa del naturale comportamento di alcuni elementi di formare idrossidi in ambiente basico. Il silicio, infatti, viene conservato in una soluzione di NaOH 0.5 M, dato che rimane stabile in condizioni alcaline. In genere, l'aggiunta di una piccola quantità di una base alla soluzione contenente gli altri elementi non rappresenterebbe un problema. Tuttavia, dovendo in questo caso aggiungere una quantità significativa di soluzione di silicio, questo passaggio ha rappresentato un problema impossibile da ignorare. Di conseguenza, si è deciso di trattare il silicio separatamente. Il silicio è stato trasferito in un contenitore separato e diluito con acqua Milli-Q, evitando il passaggio di aggiunta dell'acido. In questo modo si è potuta effettuare con successo la necessaria diluizione di silicio, senza creare problemi collaterali con gli altri elementi in analisi.

#### 4.2.4. Analisi ICP-AES

Il processo analitico ha coinvolto l'utilizzo dell'ICP-OES VISTA-PRO CCD Simultaneous della Varian (Springvale, Australia) per l'analisi delle soluzioni di campioni, dei bianchi, del CRM e degli standard utilizzati per le rette di calibrazione.



Figura 20: VISTA-PRO CCD Simultaneous ICP-AES utilizzato per l'analisi <sup>[37]</sup>.

Di seguito, in Tabella 7 sono mostrate le condizioni operative generali e le caratteristiche strumentali dello spettrometro ICP-AES utilizzato per svolgere l'analisi .

Tabella 7: Caratteristiche strumentali e condizioni operative generali dello spettrometro ICP-AES.

Sorgente del plasma	Potenza	1.10 kW
	Flusso di Ar	15.0 L/min
	Flusso di Ar ausiliare	1.50 L/min
Nebulizzatore	Flusso di Ar	0.75 L/min
	Flusso totale di soluzione	1.0 mL/min
Campione	Flusso	0.78 mL/min
	Volume necessario	3.5 mL
Standard Interno	Flusso	0.22 mL/min (Lu 10 ppm in HNO <sub>3</sub> 0.1%)
Rivelatore		CCD
Acquisizione del segnale	Modalità di acquisizione	Due punti per picco
	Tempo di lettura del campione	15.0 s
	Tempo di stabilizzazione	30 s
	Tempo di aspirazione del campione prima della lettura	40 s
	Tempo di lavaggio tra campioni	40 s
	Tempo totale di lettura per campione	4 min
	Numero repliche per campione	7
	Correzione del fondo	<i>Fitted</i> (punto per punto)

Segue in Tabella 8 un elenco dettagliato delle specifiche lunghezze d'onda selezionate per ciascun elemento analizzato.

*Tabella 4: Lunghezze d'onda selezionate per ciascun elemento.*

Elemento	Lunghezza d'onda [nm]			
Ag	328.068	546.55		
Al	236.705	237.312	396.152	
As	188.98	197.198		
Ca	315.887	317.933	370.602	373.69
Co	230.786	258.033		
Cr	205.56	267.716	276.653	
Cu	324.754	327.395		
Fe	234.35	240.489	259.837	
Ga	287.423	294.363	417.204	
Ge	209.426	219.871	265.117	
K	404.721	766.491	769.897	
Mg	280.27	285.213	293.651	383.829
Mn	257.61	260.568	293.305	294.921
Na	568.821	588.995	589.592	
Ni	216.555	227.021		
P	178.222	213.618	214.914	
Pb	220.353			

Sb	206.834			
Se	196.026			
Si	185.005	250.69	251.432	251.611
Sn	189.927	283.998	317.503	326.233
Ti	334.941	336.122	337.28	
V	289.164	289.265	292.401	
Zn	202.548	206.2	213.857	

Per la caratterizzazione dei due CRM sono state inoltre analizzate le soluzioni diluite con un rapporto di 1:20, consistenti in 0.5 mL di CRM in 10 mL. Alcuni elementi, tra cui Co, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Ni e Ti, hanno registrato valori superiori al punto massimo della retta di calibrazione. Di conseguenza, è stato necessario procedere a un'ulteriore diluizione dei campioni, questa volta con un rapporto di 1:50.

Dopo aver completato l'analisi, è stata costruita sul software di elaborazione la retta di calibrazione per ciascun elemento, ricavando i parametri di pendenza e intercetta. Successivamente, sono stati calcolati i valori di concentrazione degli elementi in soluzione, e da questi si sono ricavate le concentrazioni presenti nei campioni originali, considerando le masse e i volumi di solventi utilizzati.

È stato quindi effettuato un confronto tra i dati ricavati dall'estrazione mediante l'utilizzo di acqua regia e quella ottenuta tramite acido fluoridrico. Tale confronto è stato effettuato con l'obiettivo di valutare la necessità dell'acido fluoridrico nell'estrazione specifica di ciascun elemento considerato.

## 4.2.5. Estrazione del rame metallico

In seguito ai risultati ottenuti dall'analisi ICP preliminare, si è proseguito lo studio nel campo della metallurgia.

Il campione di minerale di rame, che era già stato precedentemente macinato finemente, è stato misurato con precisione su una bilancia tecnica, mostrando un peso di 6.92g. Successivamente, il campione è stato accuratamente amalgamato con polvere di grafite e si è preparato il crogiolo.



Figura 21: Campione di minerali macinato finemente in un mortaio d'agata <sup>[40]</sup>.

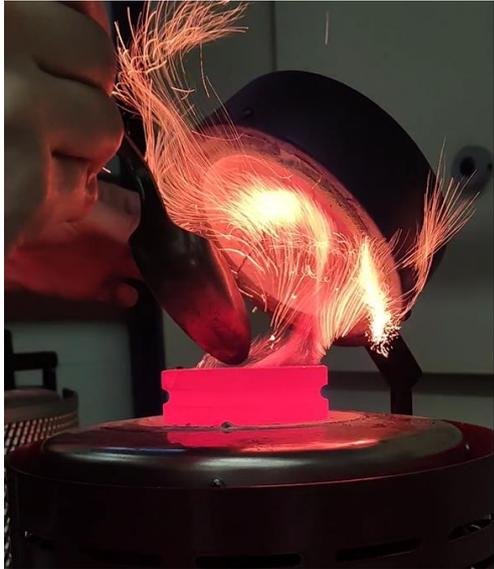
Il crogiolo è stato parzialmente riempito di grafite, precedentemente macinata fino a raggiungere una dimensione dei pezzi uguale o inferiore a 1 cm. È stato poi aggiunto il campione misto a polvere di grafite, e il tutto è stato sigillato con un ulteriore strato di grafite sulla superficie per garantire un ambiente controllato.

L'esperimento è stato avviato a forno spento.

Il processo di riduzione è stato avviato e la temperatura è stata gradualmente incrementata, raggiungendo il picco di 1115°C dopo un'ora e mezza.

A questo punto è stato lasciato a temperatura per quattro ore, durante le quali la reazione è stata attentamente monitorata, assicurandosi che la distribuzione della grafite nel crogiolo rimanesse uniforme.

Eventuali fluttuazioni sono state corrette aggiungendo ulteriori quantità di grafite in superficie, come si vede in Figura 33.



*Figura 22: Rabbocco di grafite in superficie <sup>[40]</sup>.*

Dopo quattro ore, il forno è stato spento. Successivamente, il contenuto del crogiolo è stato versato con cautela in acqua fredda. Il composto risultante è stato delicatamente trasferito in un setaccio per eliminare l'acqua residua.

## 5. Risultati

Nella seguenti tabelle sono riportati tutti i risultati ottenuti dall'analisi ICP-AES effettuata sui minerali di rame raccolti a Libiola. In Tabella 9 sono indicati i risultati ottenuti dall'analisi dei CRM.

Tabella 9: Valori di concentrazione ottenuti per i CRM. I valori in corsivo sono indicativi e non certificati.

Elementi	Unità di misura	Certificato	CRM AR	CRM AR+HF
Ag	mg/kg	<i>0.08</i>	3.71	6.96
Al	g/kg	95 ± 1	135.53	218.55
As	mg/kg	<i>4.6</i>	4.14	1.88
Ca	g/kg	7.0 ± 0.4	3.46	5.45
Co	mg/kg	<i>0.9</i>	1.18	3.38
Cr	mg/kg	<i>4.3</i>	1.71	2.31
Cu	mg/kg	<i>5</i>	9.62	16.54
Fe	g/kg	52.0 ± 0.5	11.79	26.60
Ga	mg/kg	35 ± 5	17.17	36.72
Ge	mg/kg	-	10.83	79.71
K	g/kg	30.0 ± 0.5	4.40	10.55
Mg	g/kg	0.6 ± 0.1	0.14	0.20
Mn	g/kg	1.70 ± 0.12	0.52	1.23
Na	g/kg	70 ± 1.6	14.22	20.06
Ni	mg/kg	<i>3</i>	2.74	9.74

P	g/kg	1.0 ± 0.1	0.55	0.64
Pb	mg/kg	18 ± 1.8	12.71	14.22
Sb	mg/kg	1.7 ± 0.2	0.52	0.79
Se	mg/kg	-	0.57	1.38
Si	g/kg	280 ± 2	1.52	147.91
Sn	mg/kg	6.8	1.17	2.19
Ti	g/kg	0.60 ± 0.04	0.30	0.71
V	mg/kg	9	1.24	2.25
Zn	mg/kg	235 ± 22	0.11	0.17

Come si evince dalla Tabella 9, alcuni elementi hanno dato dei valori molto più elevato di quanto atteso: Ag (3.71-6.96 ppm, contro i 0.8 ppm attesi), Al (136-219 ppm, contro i 95 ppm attesi), Co (1.2-3.4 ppm, contro i 0.9 ppm attesi), Cu (9.6-16.5 ppm, contro i 4.6 attesi). Questi valori potrebbero essere dovuti a delle interferenze non risolte per quelle date lunghezze d'onda, a degli errori effettuati durante la preparazione della retta di calibrazione, alla vicinanza dei valori con il limite di rivelabilità (LOD) dello strumento, a un errore avvenuto durante la calibrazione, oppure al CRM stesso, che potrebbe essere stato danneggiato dal fatto di essere stato aperto da diverso tempo.

Si può inoltre notare che per As e Ga è stata sufficiente e più accurata l'estrazione con sola acqua regia, che ha dato dei risultati quasi quantitativi (per As: 4.1 ppm estratti, con 4.6 ppm attesi, per Ga: 37 ppm estratti, contro i 35 ppm attesi). Non è stata altrettanto soddisfacente la sua estrazione con acido fluoridrico, probabilmente per i problemi citati sopra.

Per quanto riguarda invece gli elementi che hanno dato dei risultati eccessivamente elevati soltanto nella procedura che prevedeva l'estrazione con aggiunta di acido fluoridrico, ossia Ni (10 ppm estratti, contro i 3 ppm attesi) e Ti (712 ppm estratti, contro i 600 ppm attesi), potrebbe essere dovuto a interferenze dovute ad elementi portati in soluzione solo con l'utilizzo di HF. Si noti tuttavia che Ga ha dato risultati quasi quantitativi nell'estrazione con acido fluoridrico (37 ppm estratti, con 35 ppm attesi). Il Ni, invece, ha dato ottimi risultati nell'estrazione con sola acqua regia (3 ppm attesi

e 3 ppm estratti). Anche Ti ha dato lo stesso comportamento, dando come risultato, su un'aspettativa di 600 ppm, 712 ppm estratti con acido fluoridrico, valore che rientra nel 20% del dato atteso. Nei limiti del 20% dal dato atteso rientra anche Pb, che nell'estrazione con HF ha dato 14 ppm, con 18 ppm attesi.

In Tabella 10 sono riportati i risultati ottenuti con le estrazioni del campione.

*Tabella 10: Valori di concentrazione ottenuti per i campioni, indicati come media  $\pm$  deviazione standard.*

Elementi	Unità di misura	Estratti con AR (n=4)	Estratti con AR+HF (n=3)
Ag	mg/kg	5.1 $\pm$ 0.7	5.5 $\pm$ 0.6
Al	g/kg	83 $\pm$ 1	46 $\pm$ 6
As	mg/kg	9.4 $\pm$ 0.2	7.7 $\pm$ 0.2
Ca	g/kg	26 $\pm$ 2	20 $\pm$ 1
Co	mg/kg	96 $\pm$ 6	95 $\pm$ 10
Cr	g/kg	0.14 $\pm$ 0.02	0.18 $\pm$ 0.07
Cu	g/kg	50 $\pm$ 2	50 $\pm$ 2
Fe	g/kg	24 $\pm$ 1	22 $\pm$ 1
Ga	mg/kg	45 $\pm$ 1	50 $\pm$ 6
Ge	mg/kg	23.0 $\pm$ 0.8	19.7 $\pm$ 0.6
K	g/kg	0.7 $\pm$ 0.1	0.6 $\pm$ 0.1
Mg	g/kg	13.3 $\pm$ 0.4	10.9 $\pm$ 0.7
Mn	g/kg	0.67 $\pm$ 0.04	0.67 $\pm$ 0.05
Na	g/kg	0.11 $\pm$ 0.02	0.30 $\pm$ 0.05

Ni	g/kg	0.32 ± 0.01	0.34 ± 0.02
P	g/kg	0.48 ± 0.06	0.45 ± 0.03
Pb	mg/kg	13 ± 1	12 ± 1
Sb	mg/kg	2.8 ± 0.2	2.6 ± 0.5
Se	mg/kg	7.0 ± 0.5	3.9 ± 0.8
Si	g/kg	1.4 ± 0.1	13.8 ± 0.7
Sn	mg/kg	3.0 ± 0.3	2.8 ± 0.7
Ti	g/kg	0.68 ± 0.03	0.83 ± 0.11
V	mg/kg	80 ± 1	83 ± 4
Zn	g/kg	3.11 ± 0.06	3.14 ± 0.02

Nel quadro della ricerca condotta tramite ICP-AES, sono stati confrontati i risultati ottenuti mediante l'impiego di due differenti metodologie per la preparazione dei campioni: si è voluto esaminare criticamente le differenze tra il metodo che prevede l'utilizzo esclusivo di acqua regia come agente di digestione, e l'approccio che incorpora l'aggiunta di acido fluoridrico (HF) all'acqua regia, al fine di valutare la sua influenza sulla determinazione quantitativa degli elementi in questione.

La necessità di esaminare e confrontare dettagliatamente i due metodi di preparazione dei campioni deriva dalla necessità di comprendere appieno il comportamento di ciascun elemento nei confronti delle due miscele, in modo da poter definire il metodo migliore per la corretta preparazione dei campioni, al fine di ottenere un'estrazione il più quantitativa possibile.

Si è deciso quindi di procedere ad un confronto mediante test statistici, per determinare se i due metodi di estrazione, utilizzati per analizzare lo stesso campione, hanno dato risultati statisticamente equivalenti.

Si è utilizzato il t-test di Welch, per confrontare se le medie dei due gruppi di dati sono statisticamente significative. Data la differenza sostanziale, per diversi elementi, tra le varianze delle misure ottenute e la disegualianza tra il numero di misure eseguite con i due metodi, si preferisce il t-test di Welch a quello di Student.

Il t-value di Welch viene calcolato per ogni serie di misura:

$$t_w = \frac{\bar{y}_1 - \bar{y}_2}{\sqrt{s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2}}$$

Dove:

- $\bar{y}$  è la media delle misure
- $s$  è la varianza
- $n$  il numero di repliche, per entrambi i metodi.

I gradi di libertà vengono calcolati mediante la seguente formula:

$$df_w = \frac{(s_1^2/n_1 + s_2^2/n_2)^2}{\frac{(s_1^2/n_1)^2}{n_1-1} + \frac{(s_2^2/n_2)^2}{n_2-1}}$$

Il p-value ottenuto, per un intervallo di confidenza fissato al 95%, viene confrontato con il livello di significatività  $\alpha = 0.05$ .

Se il valore p è inferiore a  $\alpha$ , possiamo rifiutare l'ipotesi nulla e concludere che le differenze osservate sono statisticamente significative. Altrimenti, se il valore p è maggiore di  $\alpha$ , non abbiamo abbastanza evidenze per rifiutare l'ipotesi nulla.

Di seguito in Tabella 11 vengono riportati i risultati del test.

Tabella 11: Risultati del t-test per ogni elemento.

Elemento	t-value Welch	Gradi di libertà (df)	p-value	p-value > 0.05
Ag	0.969	4.646	0.3874	SI
<b>Al</b>	<b>12.107</b>	<b>2.043</b>	<b>0.0068</b>	<b>NO</b>
<b>As</b>	<b>12.336</b>	<b>4.984</b>	<b>0.0002</b>	<b>NO</b>
<b>Ca</b>	<b>4.797</b>	<b>4.784</b>	<b>0.0087</b>	<b>NO</b>
Co	0.129	3.352	0.9052	SI

Cr	1.375	2.271	0.3030	SI
Cu	0.296	4.252	0.7819	SI
<b>Fe</b>	<b>2.957</b>	<b>4.767</b>	<b>0.0417</b>	<b>NO</b>
Ga	1.715	2.146	0.2285	SI
<b>Ge</b>	<b>7.222</b>	<b>4.975</b>	<b>0.0020</b>	<b>NO</b>
K	1.970	4.346	0.1201	SI
<b>Mg</b>	<b>6.483</b>	<b>3.485</b>	<b>0.0074</b>	<b>NO</b>
Mn	0.262	3.459	0.8102	SI
<b>Na</b>	<b>7.569</b>	<b>2.276</b>	<b>0.0170</b>	<b>NO</b>
Ni	1.716	3.042	0.1847	SI
P	1.275	4.367	0.2715	SI
Pb	1.471	4.732	0.2153	SI
Sb	1.118	2.501	0.3799	SI
<b>Se</b>	<b>6.869</b>	<b>3.194</b>	<b>0.0063</b>	<b>NO</b>
<b>Si</b>	<b>39.305</b>	<b>2.024</b>	<b>0.0006</b>	<b>NO</b>
Sn	0.715	2.546	0.5490	SI
Ti	2.761	2.279	0.1100	SI
V	1.495	2.351	0.2735	SI
Zn	1.376	4.219	0.2409	SI

Per alcuni elementi è possibile rifiutare l'ipotesi nulla, pertanto le differenze tra le medie sono significative. Per una migliore rappresentazione, gli elementi sono stati suddivisi su tre grafici distinti, con scale diverse (Figure 9-11).

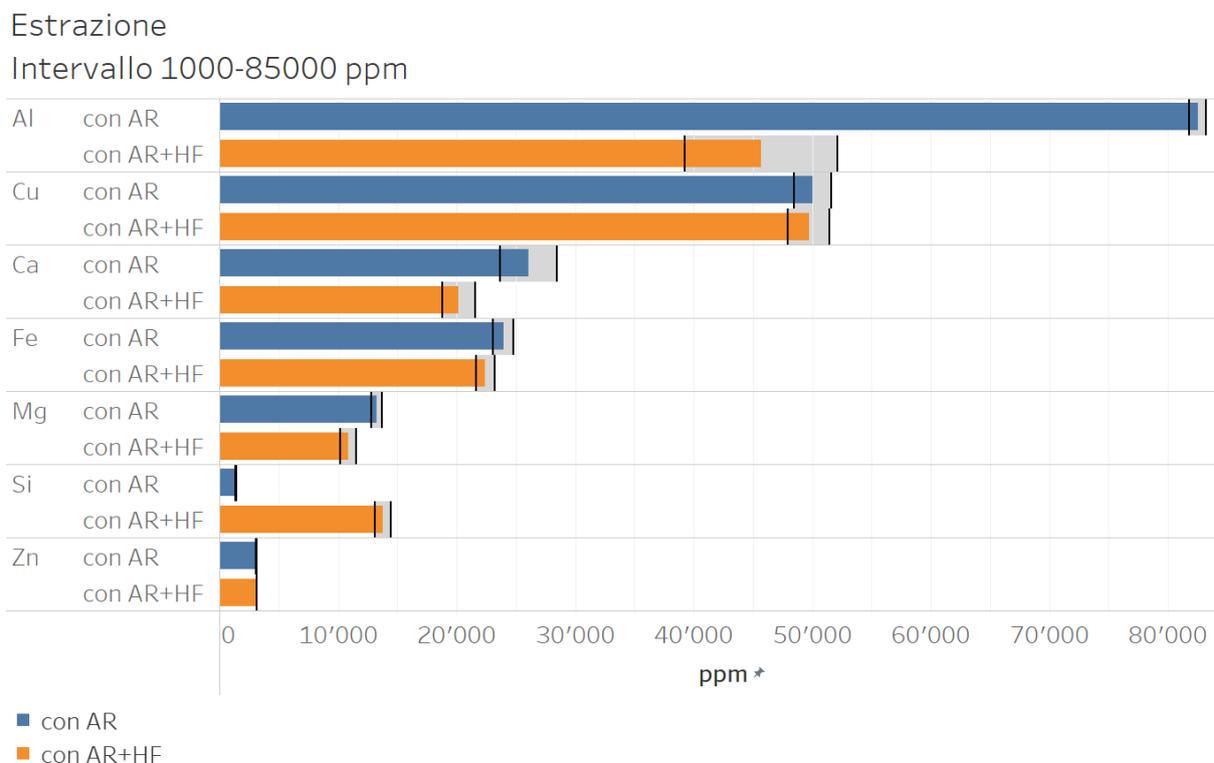


Figura 27: Confronto dell'estrazione ICP-AES dei due metodi per gli elementi con concentrazioni tra 1'000-85'000 ppm <sup>[40]</sup>.

Dalla figura 34, si può osservare che per l'estrazione del silicio risulta fondamentale l'utilizzo dell'acido fluoridrico al fine di avere un'estrazione quantitativa: l'aggiunta di HF ha permesso infatti di estrarre 13788 ppm contro i 1386 senza HF. Come confermato dal t-test i due metodi presentavano differenze sostanziali nelle medie.

Stessa considerazione si potrebbe fare per Al, ma questo presenta una concentrazione maggiore con sola acqua regia, probabilmente a causa della matrice più complessa della soluzione generata dall'estrazione quantitativa con HF, che potrebbe contenere potenziali interferenti, impattando sull'accuratezza dell'analisi.

Ca, Fe e Mg, che risultavano essere significativamente diversi per il t-test (quindi con medie non congrue) non sembrano dare risultati molto diversi per le due estrazioni.

## Estrazione

Intervallo 50-1000 ppm

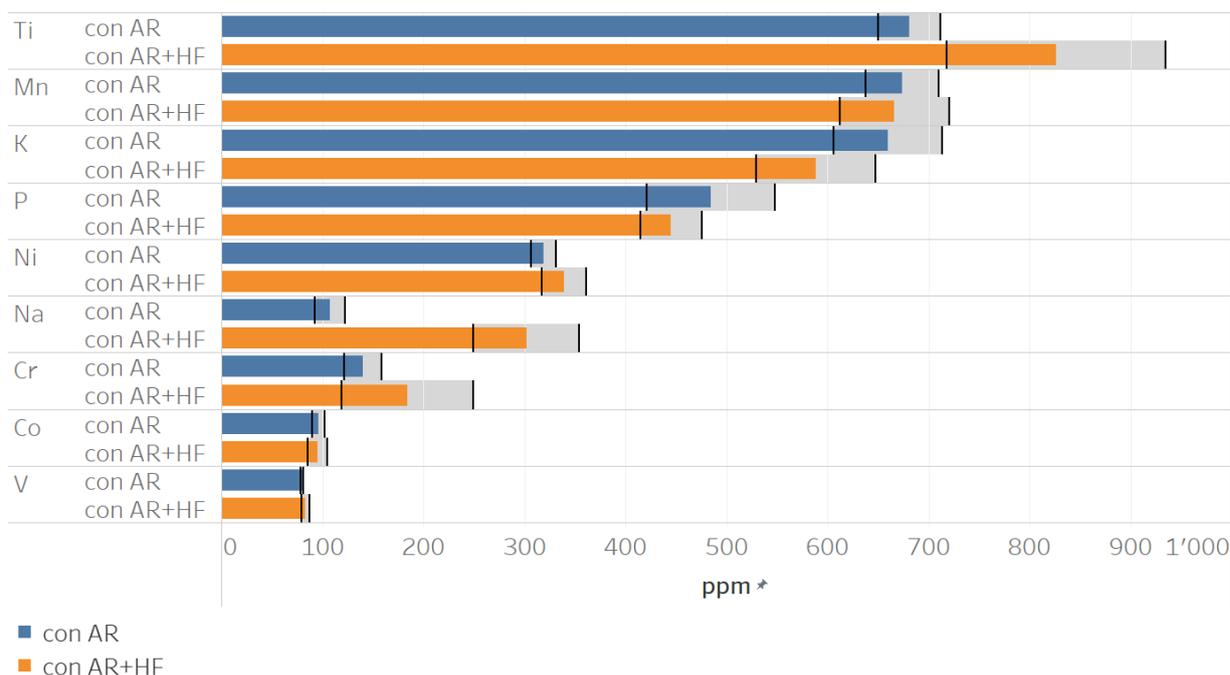


Figura 28: Confronto dell'estrazione ICP-AES dei due metodi per gli elementi con concentrazioni tra 50-1'000 ppm<sup>[40]</sup>.

Dalla figura 35, si può osservare che anche per l'estrazione del sodio risulta importante l'utilizzo di acido fluoridrico, estraendo 302 ppm, mentre la sola acqua regia permette un'estrazione solamente di 108 ppm. L'estrazione di questo elemento risultava tra l'altro significativamente differente per il t-test, confermando quanto sopra.

Tra gli elementi che differiscono significativamente nella varianza ma non nella media (Ti, V, Cr), l'estrazione con HF del titanio risulta più efficiente (827 ppm contro i 681 ppm senza HF), potrebbe pertanto essere opportuno prendere in considerazione l'utilizzo di acido fluoridrico per ottenere un'estrazione più quantitativa: andrebbe valutata questa possibilità tenendo presente i valori di concentrazione e il tipo di analisi e di efficienza di estrazione che si desidera effettuare.

Si è vista una differenza di estrazione, maggiore con l'utilizzo di HF, anche per il cromo (184 ppm contro 140 ppm), ma dati i valori e gli intervalli della deviazione standard ( $\pm 18$  per AR da sola,  $\pm 65$  per AR+HF) potrebbe non essere essenziale ai fini dell'analisi.

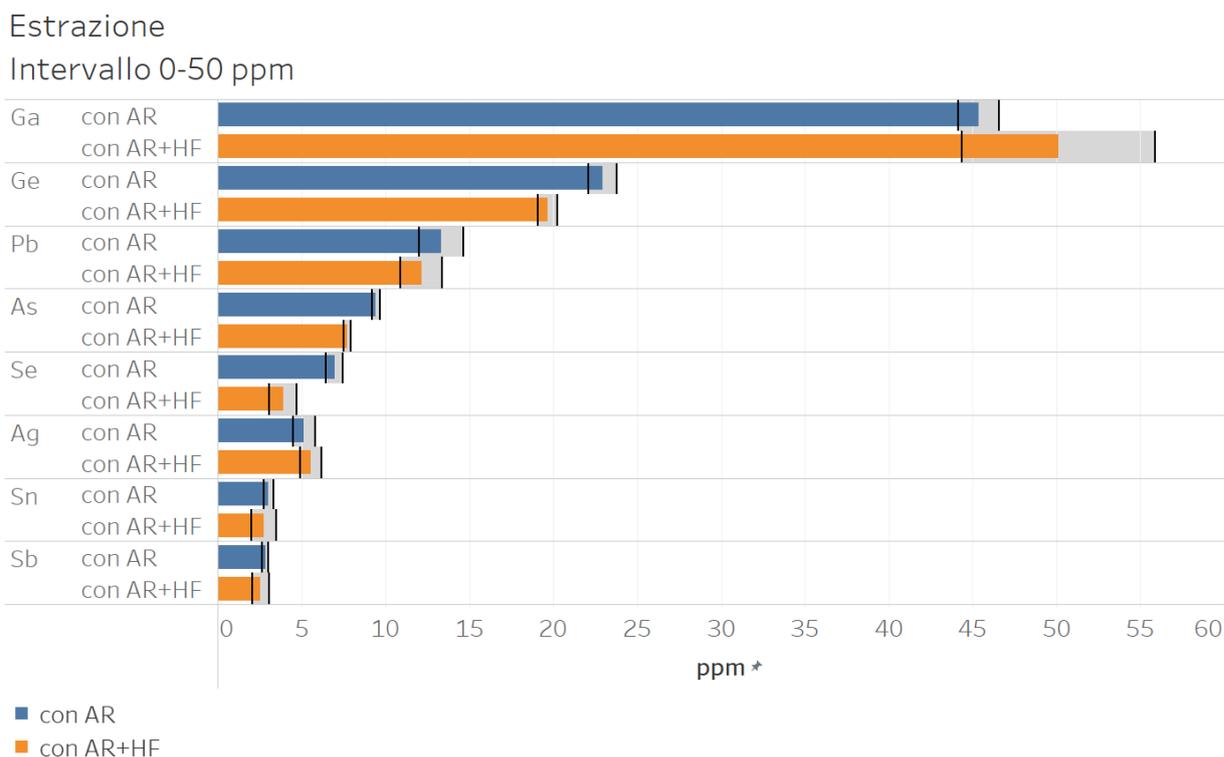


Figura 29: Confronto dell'estrazione ICP-AES dei due metodi per gli elementi con concentrazioni tra 0-50 ppm <sup>[40]</sup>.

Infine, per quanto riguarda gli analiti in tracce (Figura 36), l'unico elemento di questo intervallo di concentrazione che presenta una differenza di estrazione maggiore con l'utilizzo di HF è il gallio (50 ppm con HF, 45 ppm senza HF), ma la differenza non risulta essere statisticamente significativa, come confermato dall'esito del t-test. As, Ge, Se risultano aventi medie significativamente diverse dal t-test. Si vede che l'estrazione con HF ha dato risultati lievemente inferiori, suggerendo quindi una possibile differenza dovuta a fattori esterni.

I risultati ottenuti da questa analisi hanno evidenziato che, per la maggior parte degli elementi analizzati, l'aggiunta di HF durante la preparazione del campione può essere considerata superflua e non influisce significativamente sulla precisione dei risultati. Tuttavia, è emerso che per una selezione specifica di elementi, l'utilizzo di HF risulta determinante.

## 6. Conclusioni

L'analisi dei campioni raccolti nella miniera di Libiola ha evidenziato diversi elementi in tracce, con concentrazioni molto diverse tra loro. Per l'estrazione della maggior parte degli elementi in tracce analizzati non è risultato necessario utilizzare l'acido fluoridrico.

Al fine di contribuire alla costruzione di una database degli elementi discriminatori della zona di provenienza, si è ritenuto opportuno procedere all'analisi metallurgica, in modo da valutare quali elementi seguono il rame. L'analisi delle concentrazioni di tali elementi in un ipotetico artefatto consentirebbe di stimare l'area di provenienza. Sono state descritte diverse metodologie per metterle a confronto con le caratteristiche delle provenienze note, soprattutto sulla base delle correlazioni degli elementi tra loro.

Per quanto riguarda l'analisi metallurgica, nonostante gli sforzi e le attente preparazioni, l'esito per estrarre rame metallico da minerali attraverso il processo di riduzione in forno a resistenza con crogiolo di grafite non è stato conforme alle aspettative progettuali.

Un fattore critico risiede nella quantità di massa di minerali introdotta nel crogiolo in confronto alla concentrazione effettiva di rame. È emerso mediante l'analisi con ICP che la percentuale di rame potenzialmente estraibile era limitata al 5% in peso rispetto al peso totale dei minerali utilizzati. Questo ha probabilmente causato un'elevata dispersione delle particelle di rame all'interno del campione minerale, rendendo complicato oltre il praticabile il recupero del rame desiderato.

In luce di tali osservazioni, si propone di adottare diverse strategie per migliorare l'efficienza e l'efficacia del processo di estrazione. Tra le principali considerazioni, è fondamentale aumentare la quantità di minerali di partenza impiegati nell'esperimento. Questo consentirà di aumentare la massa totale di rame disponibile per l'estrazione, riducendo così l'effetto della dispersione delle particelle e migliorando le possibilità di recupero del metallo desiderato.

L'esperienza condotta ha fornito importanti indicazioni per l'ottimizzazione della tecnica, che potrà essere perfezionata attraverso nuovi studi in futuro.

## 7. Bibliografia e sitografia

[1] [https://it.wikipedia.org/wiki/Rame\\_nativo](https://it.wikipedia.org/wiki/Rame_nativo)

[2] [https://it.wikipedia.org/wiki/Metallurgia\\_del\\_rame#Estrazione\\_del\\_rame\\_dai\\_minerali](https://it.wikipedia.org/wiki/Metallurgia_del_rame#Estrazione_del_rame_dai_minerali)

[3] Pernicka E. 1999. "Trace element fingerprinting of ancient copper: A guide to technology or provenance?", in: S.M.M. Young, A.M. Pollard, P. Budd, R.A. Ixer (eds.) *Metals in Antiquity*. BAR International Series n. 792. Archaeopress, Oxford, UK. Pp. 163-171.

[4] Pernicka E. 2004. "Archaeometallurgy: Examples of the application of scientific methods to the provenance of archeological metal objects", in: M. Martini, M. Milazzo, M. Piacentini (eds) *Physics methods in archaeometry*. SIF, Bologna and IOS Press, Oxford. Pp. 309-329.

[5] Junghans, S., E. Sangmeister, M. Schroder. 1960. "Metallanalysen kupferzeitlicher und friihbronzezeitlicher Bodenfunde aus Europa". 1968 Kupfer und Bronze in derfrilhen Metallzeit Europas 1-3, Berlin. 1974 Kupfer und Bronze in derfriihen Metallzeit Europas 4, Berlin.

[6] Pernicka E., Seeliger T.C., Wagnerf G. A., Begemann F., Schmitt-Strecker S., Eibner C., Oztunali O., Baranyi I. 1984. "Archäometallurgische Untersuchungen in Nordwestanatolien". *Jahrbuch des Römisch-Germanischen Zentralmusewms* 31: 533-599.

[7] Artioli G., Baumgarten B., Marelli M., Giussani B., Recchia S., Nimis P., Giunti I., Angelini I., Omenetto P. 2008 "Chemical and isotopic tracers in Alpine copper deposits: geochemical links between mines and metal", *Geo. Alp.* 5:139-148.

[8] Gilberto A., Angelini I., Canovaro C., Kaufmann G. 2024. "Lead isotopes of prehistoric copper tools define metallurgical phases in Late Neolithic and Eneolithic Italy". *Scientific reports* (2024) 14:4323, <http://www.nature.com/scientificreports>.

[9] Philpotts A., Ague J. 2009. "Principles of Igneous and Metamorphic Petrology". Publisher: Cambridge University Press.

[10] Pernicka E., Begemansn F., Schmitt-Strecker S., Wagner G.A., 1993. "Eneolithic and Early Bronze Age copper artefacts from the Balkans and their relation to Serbian copper ores", *Prähistorische Zeitschrift* 68: 1-54.

[11] Yalcin, Ü., Pernicka E., 1998. Frühneolithische Metallbearbeitung am Asikli Höyük, Türkei. In: A. Hauptmann, E. Pemicka, T. Rehren, Ü. Yalcin (ed.): "The Beginnings of Metallurgy". *Der Anschnitt, Beiheft 8*, Deutsches Bergbau-Museum, Bochum.

- [12] Brigo L., Montanari F. 2006. "Metalli e minerali industriali. Parametri geominerari ed economici". Edizioni Aracne collana.
- [13] Rossi G. 1886. "Storia della Città di Ventimiglia. Edizione riveduta ed ampliata". Historiographical study, Oneglia.
- [14] Issel, A. 1892. "Liguria geologica e preistorica" (Vol. I). A. Donath Editore, Genova (Italy).
- [15] Mastrangelo F., Natale P., Zucchetti S. 1975. "Memoria illustrativa della carta mineraria d'Italia". Stabilimento Tipografico Ugo Finto, Roma (Italy).
- [16] Isetti, G. 1964. "Il rame dei Liguri ed il problema di Chiavari". *Rivista di Studi Liguri*(XXX), 83-90.
- [17] Issel, A. 1908. "Liguria preistorica". A. Donath Editore, Genova (Italy).
- [18] Campana N., Maggi R., Pearce M. 1998. In: C. D'amico, C. Albore Livadie (eds.) "Le Scienze della Terra e l'Archeometria". Naples: CUEN, pp. 31–8.
- [19] [https://www.regione.liguria.it/contenuti\\_statici/geositi/60\\_Catasto%20geositi.pdf](https://www.regione.liguria.it/contenuti_statici/geositi/60_Catasto%20geositi.pdf)
- [20] <https://sites.google.com/view/miniere-italia/regioni/liguria/minerali-del-rame/miniera-di-libiola>
- [21] <https://comune.sestri-levante.ge.it/index.php/la-citta/albo-delle-associazioni/sport/61-citta/storia-e-territorio/904-miniera-di-libiola>
- [22] Marescotti P., Carbone C., De Capitani L., Grieco G., Lucchetti G., Servida D. 2006. "Caratterizzazione mineralogica e geochemica dei materiali di discarica (tailings e waste rocks) della miniera di Libiola (Liguria orientale)" – Poster all'85° Congresso SIMP.
- [23] Pietro Marescotti, Cristina Carbone, Luisa De Capitani, Giovanni Grieco, Gabriella Lucchetti, Diego Servida: Mineralogical and geochemical characterisation of open-air tailing and waste-rock dumps from the Libiola Fe-Cu sulphide mine (Eastern Liguria, Italy) – *Environ Earth Science* vol. 53 (2008), pagg. 1613-1626.
- [24] Pietro Marescotti, Eva Azzali, Diego Servida, Cristina Carbone, Giovanni Grieco, Luisa De Capitani, Gabriella Lucchetti: Mineralogical and geochemical spatial analyses of a waste-rock dump at the Libiola Fe-Cu sulphide mine (Eastern Liguria, Italy) – *Environ Earth Science* vol. 61 (2010), pagg. 187-199.
- [25] <https://drive.google.com/file/d/1WCzGXv3tBN9lMKXv1Qzfx9VJQHUAG7IC/view>

[26] <https://www.lucadea.com/2021/10/06/le-acque-verderame-delle-miniere-di-libiola/>

[27] <https://www.fonderiametalleghe.it/innovazione/fonderia-metallegh-e-universita/capitolo-3-introduzione-storica/>

[28] Fellenberg, L.R. von 1860-66. "Analysen antiker Bronzen, Mitteilungen der naturforschenden Gesellschaft" Bern.

[29] Bibra von E. 1869. "Die Bronzen und Kupferlegierungen der alten und ältesten Völker, mit Rücksichtnahme auf jene der Neuzeit. Erlangen" der Neuzeit. Erlangen.

[30] Wibel, F. 1865. Die Cultur der Bronze-Zeit Nord- und Mittel-Europas. Chemisch-antiquarische Studien über unsere vorgeschichtliche Vergangenheit und deren Bergbau, Hüttenkunde, Technik und Handel, 26. "Berichte der Schleswig-Holsteinischen vüenenburger Gesellschaft zur Sammlung und Erhaltung vaterländischer Alremüner", Kiel.

[31] Friedman, A.M., M. Conway, M. Kastner, J. Milsted, D. Metta, P.R. Fields & E. Olsen. 1966. "Copper artifacts: correlation with some types of copper ores". Science 152: 1504-1506.

[32] Rapp G. Jr., Henrickson E., Miller M., Aschenbrenner S. 1980. "Trace-Element Fingerprinting as a Guide to the Geographic Sources of Native Copper", Journal of Metals.

[33] Junghans S., Sangmeister E., Schroder M. 1968. "Kupfer und Bronze in der frühen Metallzeit Europas", Verlin (3 vols.).

[34] Pernicka E., Begemann F., Schmitt-Strecker S., Todorova H., Kuleff. I. 1997. "Prehistoric copper in Bulgaria: Its composition and provenance". Eurasia Antiqua 3: 41- 180.

[35] Kendall M.G. 1957, "A Course in Multivariate Analysis", Haffner, New York, N.Y.

[36] <https://shop.labexchange.com/it/cem-mars-5.html>

[37] <https://cem.com/it/microwave-digestion>

[38] Grotti M. 2012. "Metodi spettroscopici per l'analisi elementare", ARACNE editrice S.r.l.

[39] <https://www.pelusi.com/products/view/forno-kg-1-da-laboratorio-orafo-fusione-metalli-preziosi-2961137>

[40] Le seguenti fotografie o immagini sono state realizzate dal candidato.