

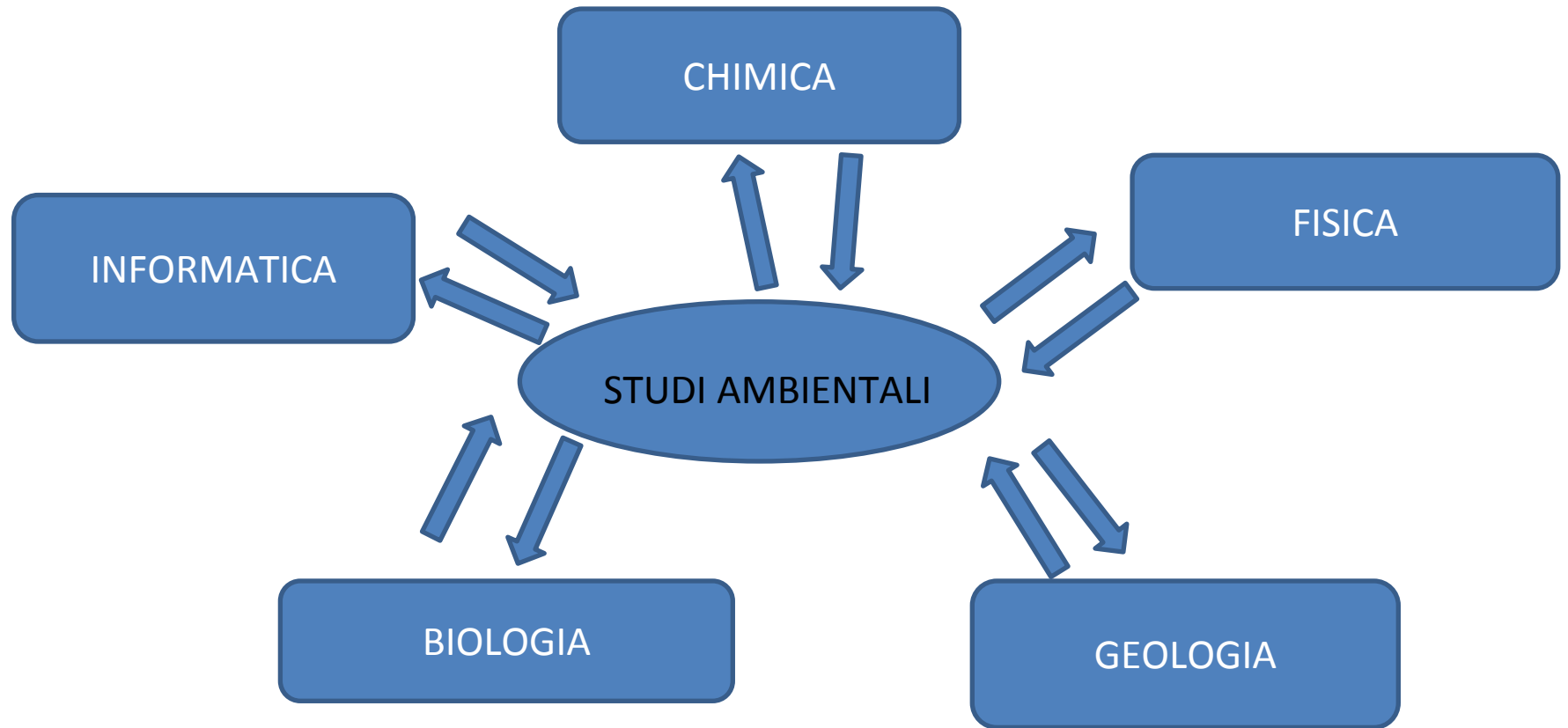
CNR-ISTITUTO DI GEOSCIENZE E GEORISORSE

GEOLOGIA
GEOCHIMICA
GEOFISICA

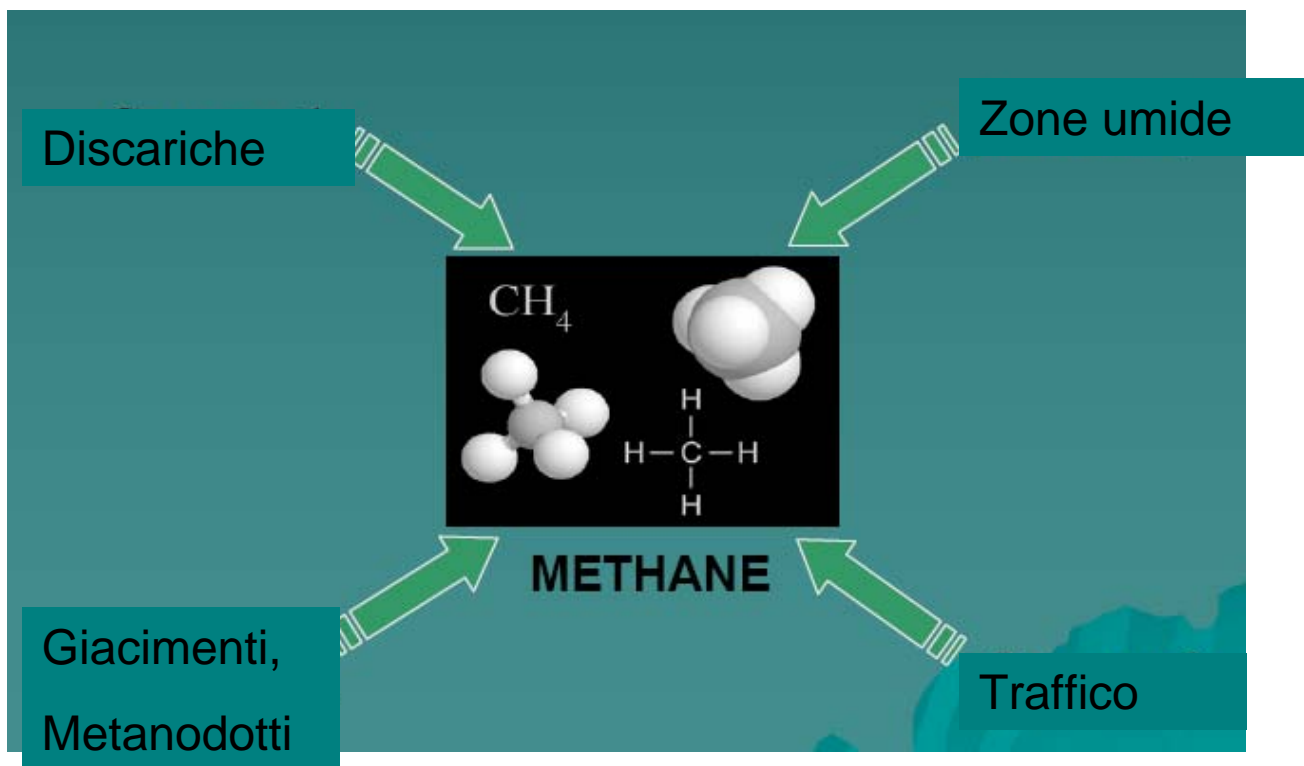
AMBIENTE

Massimo Guidi m.guidi@igg.cnr.it

Brunella Raco b.raco@igg.cnr.it



Il Riconoscimento delle fonti di contaminazione



Il riconoscimento delle fonti di contaminazione

- Impronta digitale della sorgente

Si utilizzano tecniche chimiche tradizionali e sistematiche isotopiche

- Sostanze traccianti già presenti o aggiunte
- Composizione isotopica della sorgente
- Modelli deterministici
- Uso di tecniche statistiche multivariate (PCA...)

Isotopi per applicazioni Ambientali

Isotopi stabili

(H, O, C, N, B, S, Cr, Sr, Nd, Pb)

Isotopi radioattivi

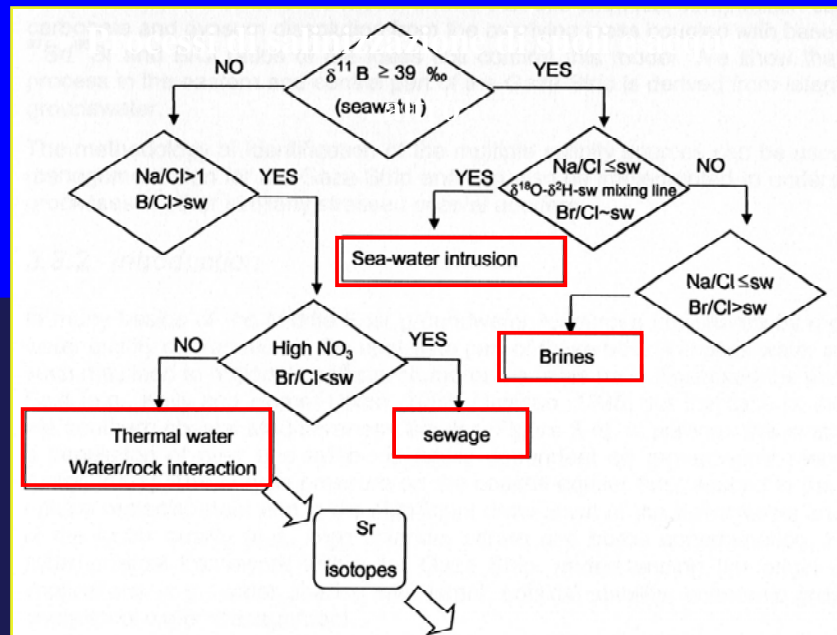
Trizio e ^{14}C

Identificazione delle sorgenti elementari

Datazioni di acque sotterranee e ricostruzione di circuiti idrogeologici

Tracciamento di inquinanti industriali, civili e agricoli

Origine del particolato atmosferico



Le metodologie isotopiche hanno assunto negli ultimi anni un ruolo sempre più importante sia in ricerche interdisciplinari e applicate, sia in un numero sempre crescente di procedure di analisi e di controllo in campo industriale, ambientale, biomedico, artistico.

La geochimica isotopica fornisce alcuni degli strumenti più efficaci per la comprensione dei processi naturali (profondi e superficiali) spontanei o indotti, e per l'evoluzione temporale dei processi geologici e ambientali.



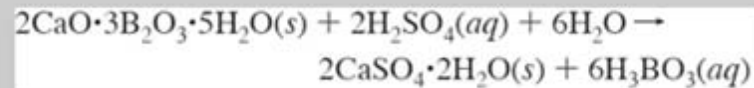
- Migrazione di gas combustibile (es. CH_4) dal *casing* di un pozzo in funzione. Il pozzo definisce il percorso del gas, non l'origine. I rapporti $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ nei C_1 - C_3 permettono l'identificazione della sorgente.

- I rapporti $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ di clasti all'interno di un sedimento identificano le rocce e quindi le aree di provenienza dei minerali



Metodologie Isotopiche per valutare il grado di contaminazione nelle acque di falda

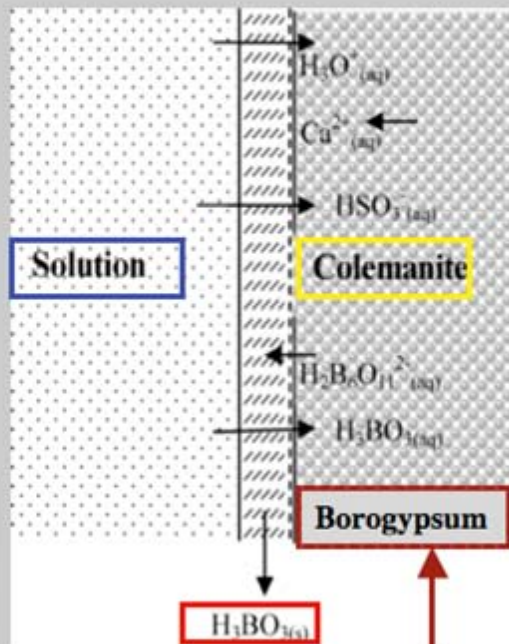
Dissoluzione industriale di Colemanite proveniente dalla Turchia per la produzione di acido borico a Larderello



Colemanite $\delta^{11}\text{B} = -12.5 \text{ ‰}$

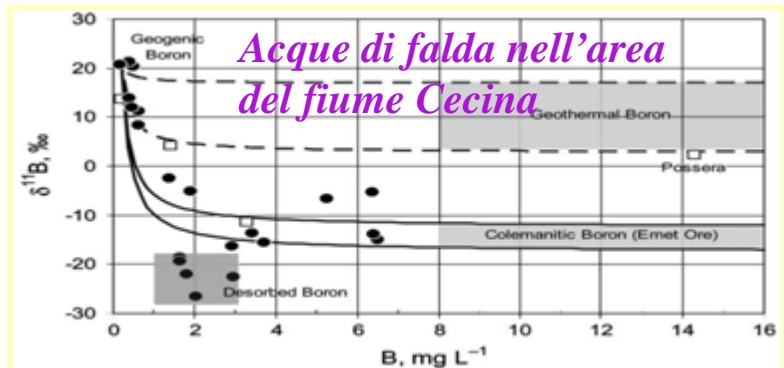
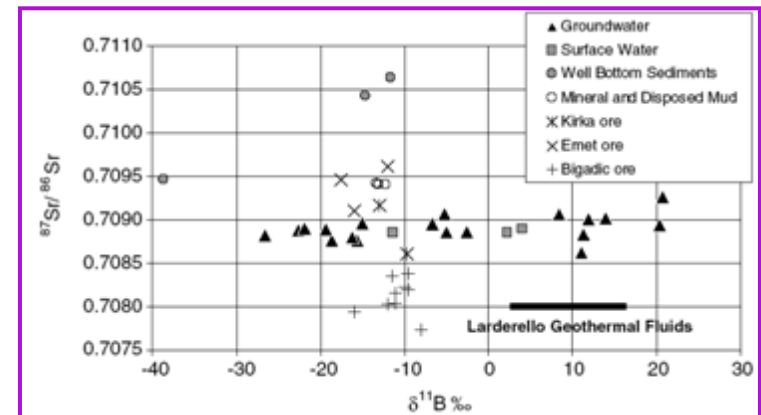


Borogypsum $\delta^{11}\text{B} = -13 \text{ ‰}$

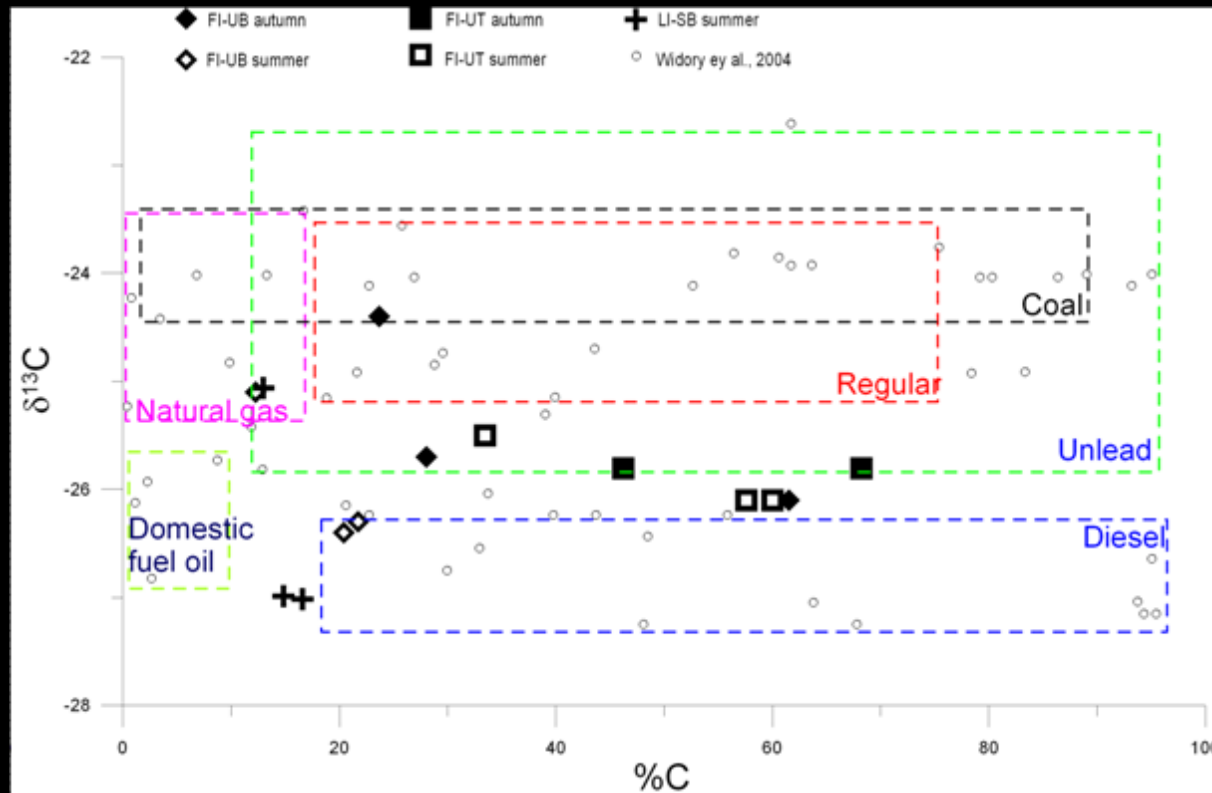


residual waste
discharged into
the environment

Il campo geotermico di Larderello

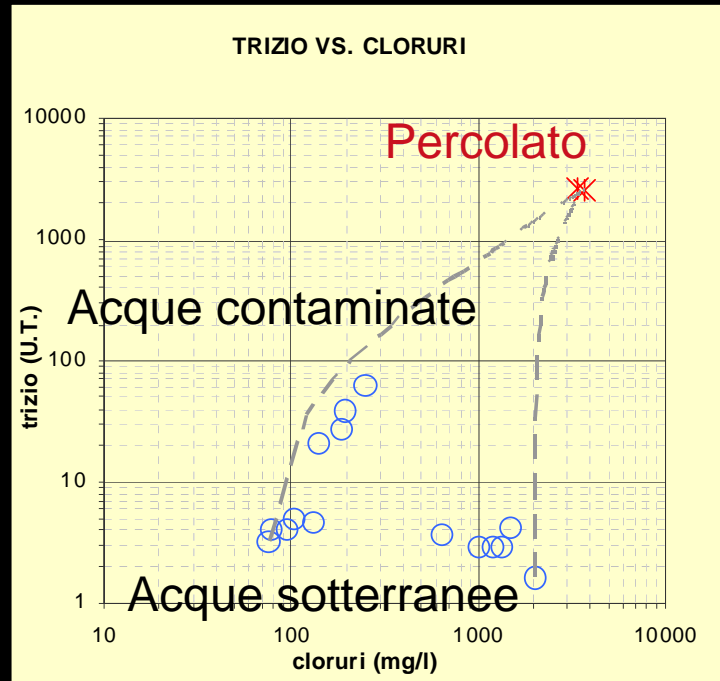


Monitoraggio dell'aria: chimico ed isotopico



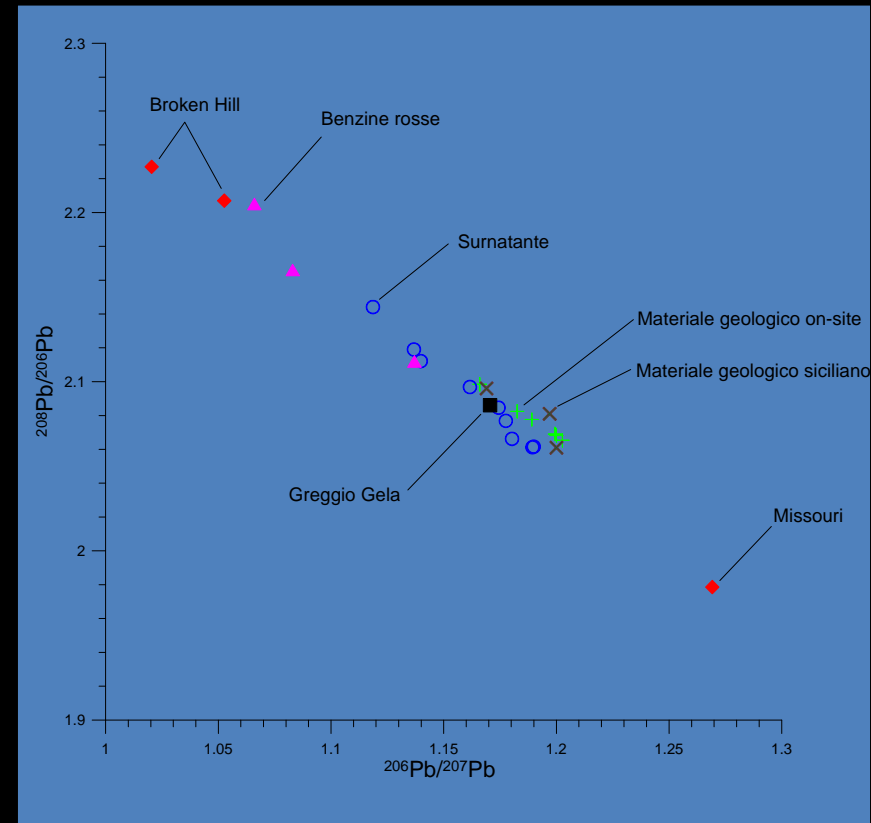
Il $\delta^{13}\text{C}$ misurato nel particolato traccia l'origine delle fonti naturali ed antropiche distinguendo le varie fonti di combustione

Monitoraggio delle acque: chimico ed isotopico



Il trizio traccia il plume del percolato delle discariche.

Gli isotopi del piombo
Tracciano l'inquinamento
delle acque da parte degli
idrocarburi



Equipaggiamenti e Capacità analitiche in IGG:



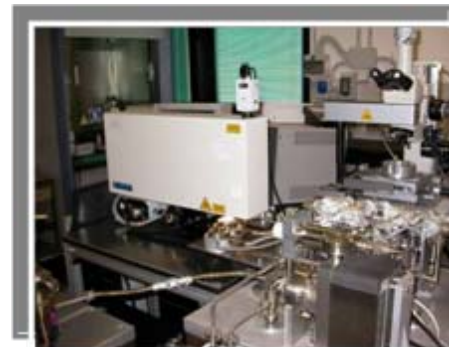
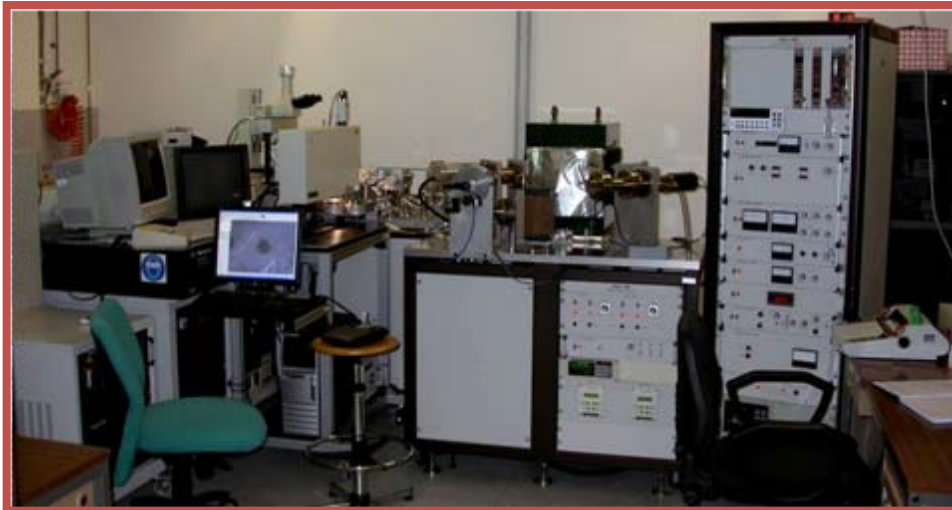
Spettrometri di Massa per Gas Nobili e sistemi laser per geocronologia Ar-Ar e U-Th-Pb;

Spettrometri di Massa a Ionizzazione Termica (Sr, Nd, B, Pb);

Spettrometri di Massa per Rapporti Isotopici su gas (O, C, N, S, H)

SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry:);

LA-ICP-MS (Laser Ablation-Inductively-Mass Spectrometer).



Equipaggiamenti e Capacità analitiche in IGG:



Quantulus
per analisi di Trizio e radioattività
naturale



Camera bianca classe 1000



Camera bianca classe 100

Caso di studio sulla qualità dell'aria

2 → AREA INDUSTRIALE

- ❑ **Scopo del progetto:** identificare e quantificare il contributo sulla qualità dell'aria di un impianto industriale alla generazione di formaldeide
- ❑ **Area di studio:** è situata in Pianura Padana. La zona risulta critica circa l'inquinamento da PM10 in quanto è fortemente industrializzata e caratterizzata da una meteorologia che sfavorisce la dispersione degli inquinanti.



Inquinanti monitorati: PM10, VOC, Aldeidi e Chetoni

Pianificazione dell'attività di campionamento



Caratteristiche delle 5 postazioni di monitoraggio:

P1 – P3 Stazioni urbane situate nelle vicinanze di recettori sensibili quali zone densamente popolate o nelle vicinanze di scuole, parchi, asili

P2 Stazione da traffico, collocata in una strada ad alto flusso veicolare

P4 Stazione situata nel piazzale di movimentazione dello stabilimento

P5 Postazione bianco, posizionata in modo da non risultare “sottovento” rispetto allo stabilimento ed al centro abitato

Tempi di campionamento:

Sono state effettuate 2 campagne di monitoraggio della qualità dell'aria:

➤ 25 novembre – 1 dicembre 2008: INVERNO

➤ 7 luglio -13 luglio 2009: ESTATE

Per ciascuna campagna:

➤ Il campionamento è durato 7 giorni. Tale scelta è stata effettuata nell'ottica di individuare differenze di qualità dell'aria tra giorni LAVORATIVI e FESTIVI

➤ Sono stati prelevati 2 campioni al giorno per ciascun inquinante monitorato. Tale scelta è stata effettuata per evidenziare eventuali differenze di qualità dell'aria GIORNO e la NOTTE.



Caratterizzazione dello scenario emissivo

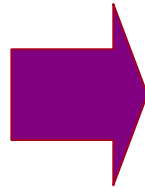
E' stato studiato lo scenario emissivo dello stabilimento al fine di costruire un inventario delle emissioni:

- **Sorgenti convogliate:** emissioni di PM10 e formaldeide provenienti dal camino dell'industria
- **Sorgenti diffuse:** emissioni di PM10 provenienti da processi di erosione dei cumuli di legno collocati sul piazzale e emissioni provenienti da operazioni di scarico del materiale legnoso
- **Emissioni da traffico indotto:** emissioni di PM10 provenienti dal transito di camion direttamente imputabili allo stabilimento



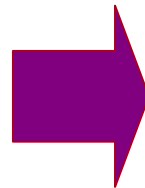
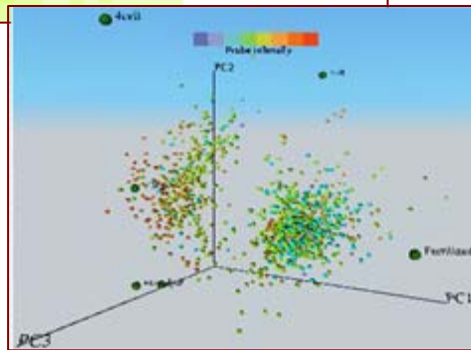
Metodologia di analisi dei dati

Utilizzo integrato di due differenti metodi per lo studio della qualità dell'aria



Utilizzo di modelli numerici deterministici per lo studio della qualità dell'aria CALPUFF/CALMET:

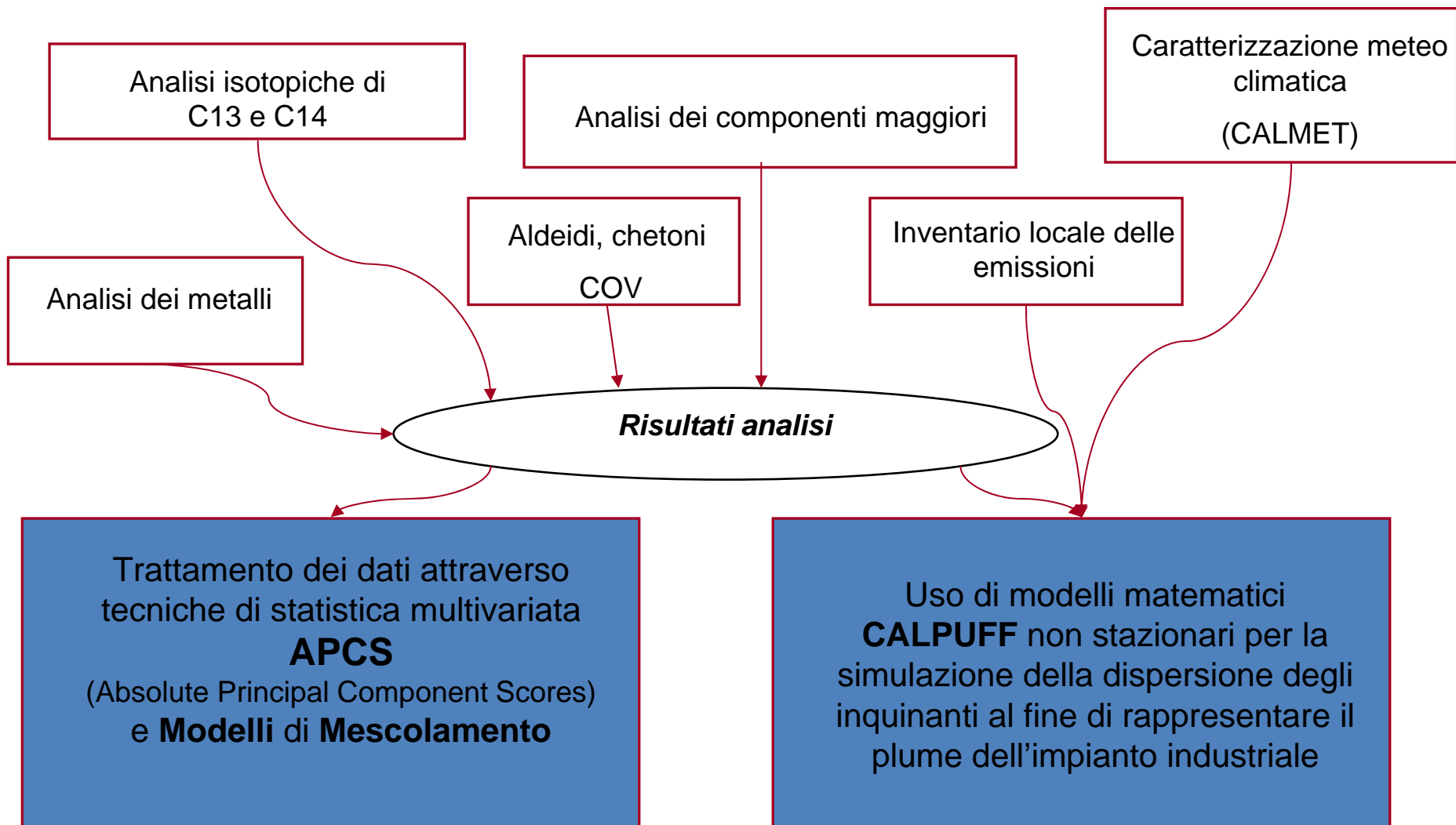
calcolano le concentrazioni in ambiente a partire dalle caratteristiche emissive delle sorgenti e dalle condizioni dispersive dell'atmosfera



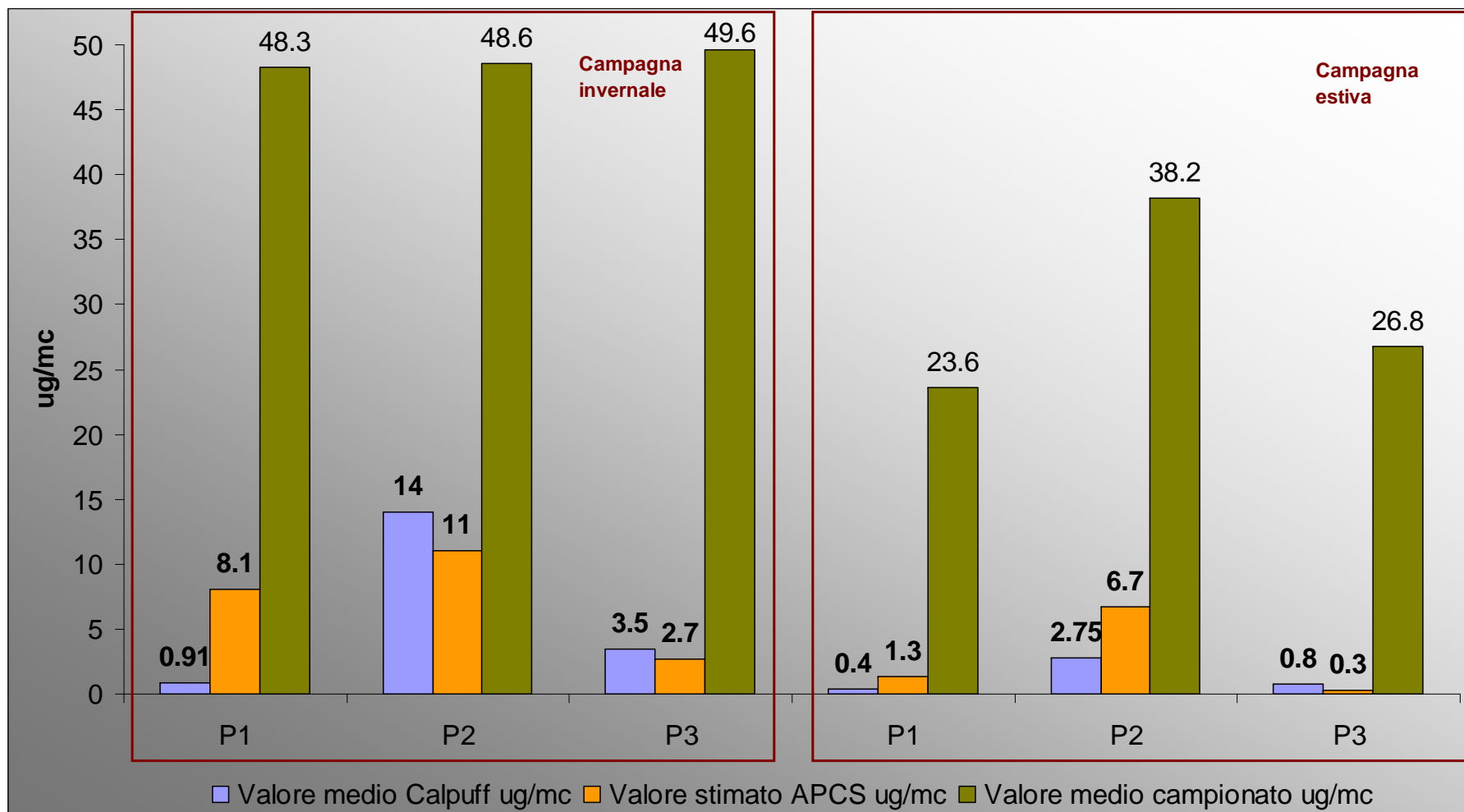
Utilizzo di modelli "a recettore" APCS (Absolute Principal Component Scores):

modelli diagnostici che identificano le sorgenti ed il loro contributo alle concentrazioni in ambiente (*source apportionment*) a partire dalle concentrazioni misurate delle specie chimiche che lo compongono nel luogo di campionamento (recettore)

Fase operativa



PM10 - contributi industria: confronto APCS – Calpuff



Acqua

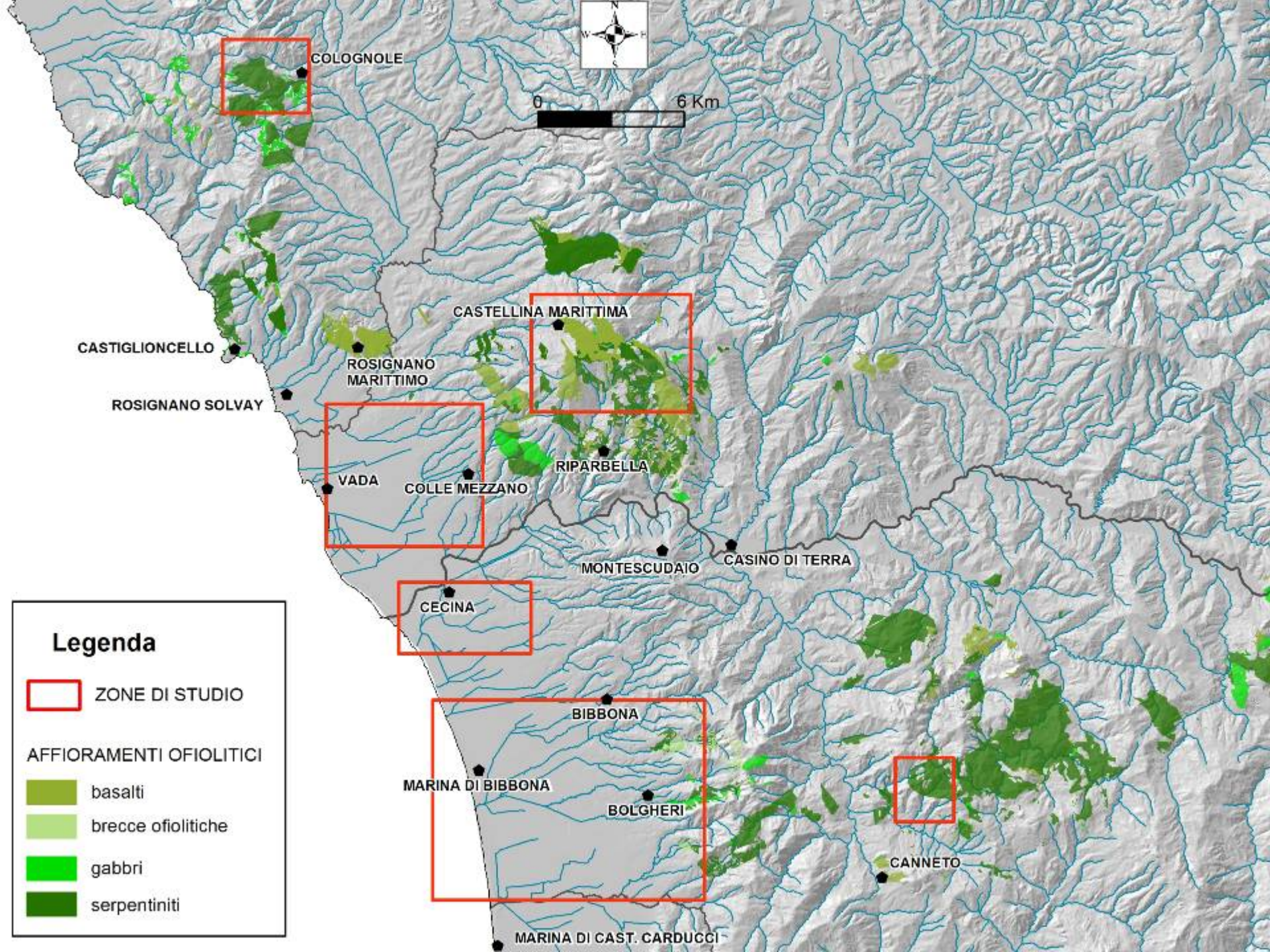
**“ORIGINE DEL CROMO ESAVALENTE IN VAL
DI CECINA E VALUTAZIONE INTEGRATA
DEGLI EFFETTI AMBIENTALI E SANITARI
INDOTTI DALLA SUA PRESENZA”**

Prima fase

ARPAT, ARS, CNR (IFC, IGG, ISE)

Scopo del progetto:

Definire l'origine del Cr(VI) lungo la fascia costiera livornese e nel suo entroterra



Attività	Periodo		Cecina	M.Bibb-Bolgheri	C.Mezzano	Riparbella		Colognole		M.Canneto		Totale
Screening	Marzo-Giugno '08		50	66	51	13		4		4		188
Camp. Acque	Magg-Lug '08		21	27	24	5		4		3		84
Analisi macro descrittivi	Lug-Ago '08		21	27	24	5		4		3		84
Analisi metalli	Lug-Ago '08		21	27	24	5		4		3		84
Analisi 180			21	27	24	5		4		3		84
Analisi Isot. Sr			8	8	10	5						32
Camp. Acque	Sett-Ott '08		26	24	24	5		4		2		85
Analisi macro descrittivi	Nov-Dic '08		26	24	24	5		4		2		85
Analisi metalli			26	24	24	5		4		2		85
Analisi 180			26	24	24	5		4		2		85
Camp. Suoli	Magg- Dic '08		40+54	61	39							140+54
Analisi metalli suoli	Magg- Dic '08		40+54	61	39							140+54
Analisi Isot (Sr,Nd,Pb)			12	24								
Camp. Rocce+ Mat Sciolti	Magg- Dic '08											30
Analisi Chimiche Rocce												47
Analisi Isot (Sr,Nd,Pb)												43
Diffrazione			4	6	5							15

Classificazione chimica delle acque

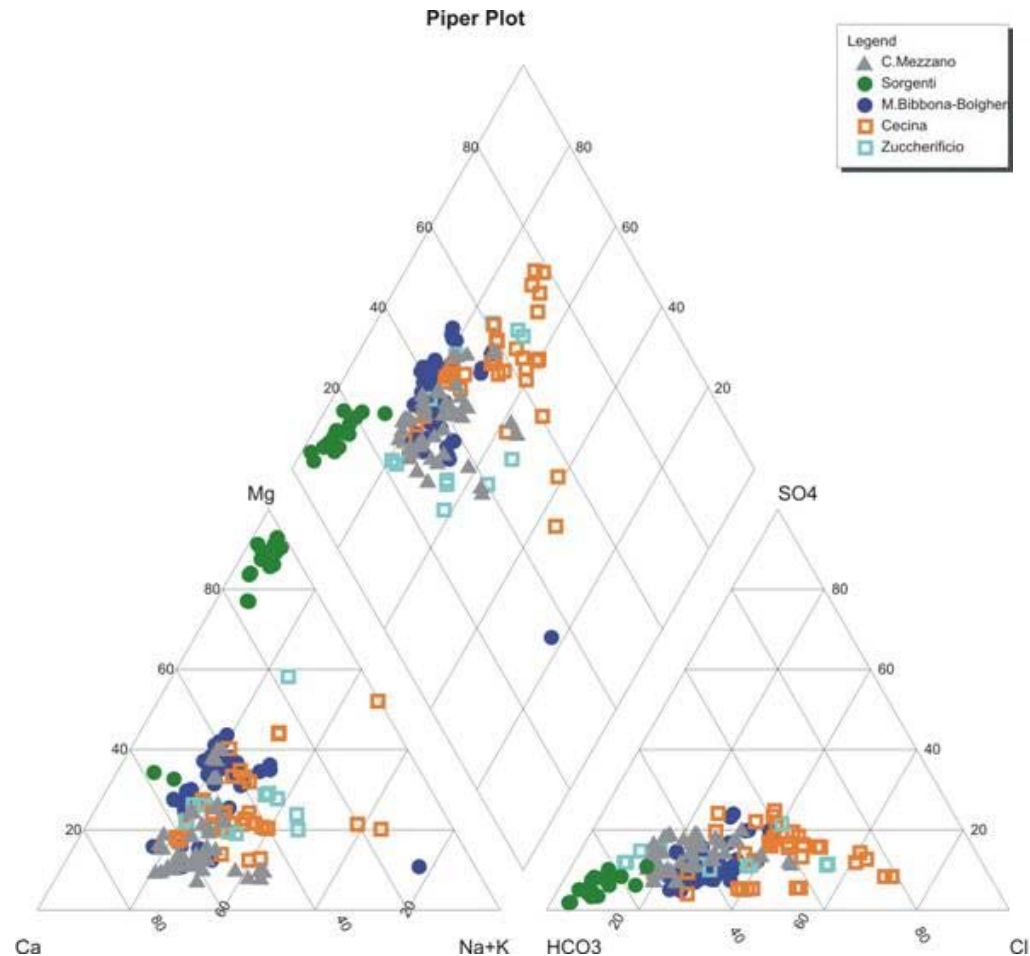
Acque bicarbonato calciche: a questo tipo chimico appartengono la maggior parte delle acque campionate dai pozzi, le cui caratteristiche chimiche principali sono controllate da dissoluzione di calcite;

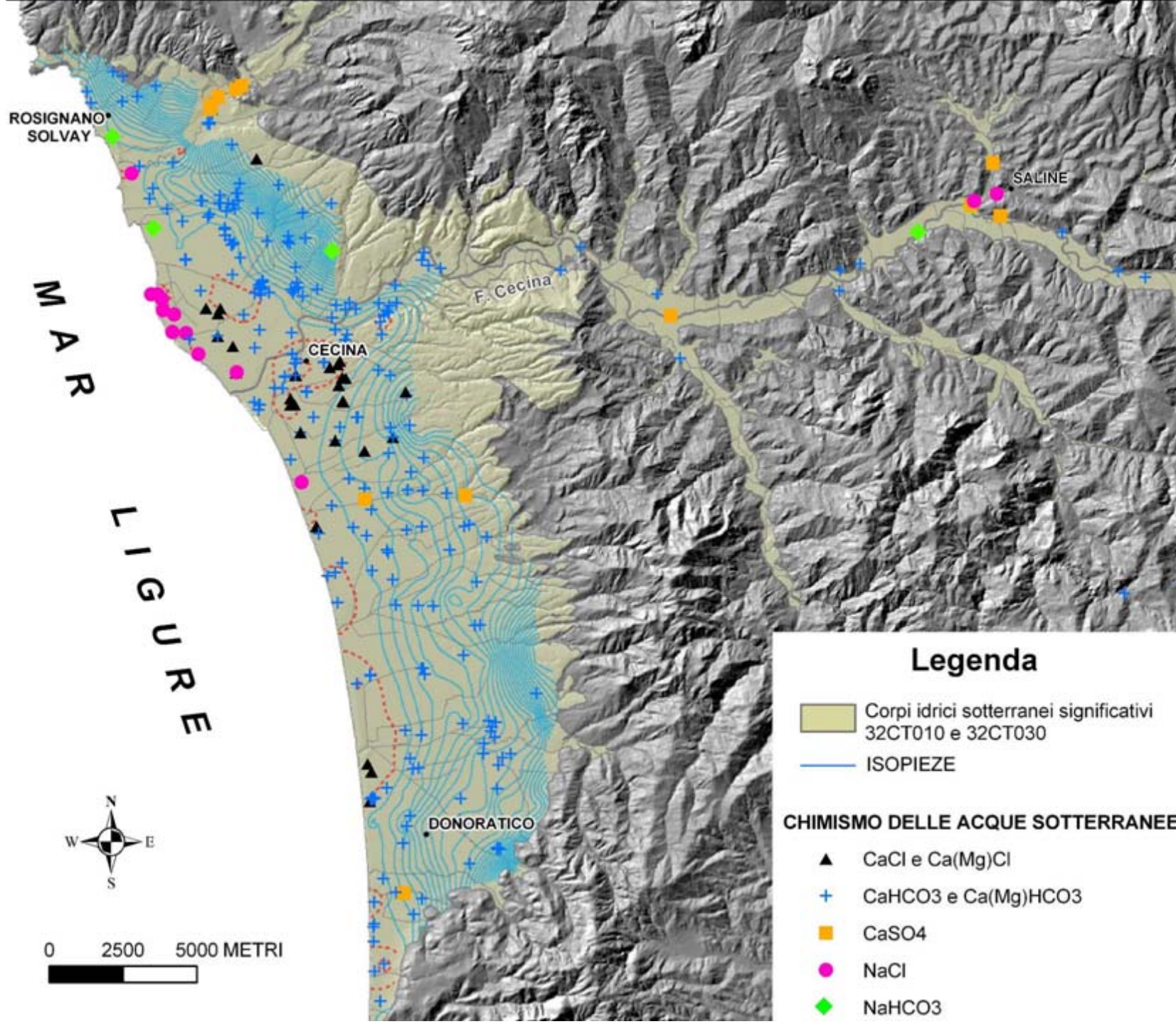
Acque bicarbonato magnesiache: sono rappresentate essenzialmente dalle acque delle sorgenti. Tali caratteristiche chimiche derivano dall'interazione con rocce ofiolitiche;

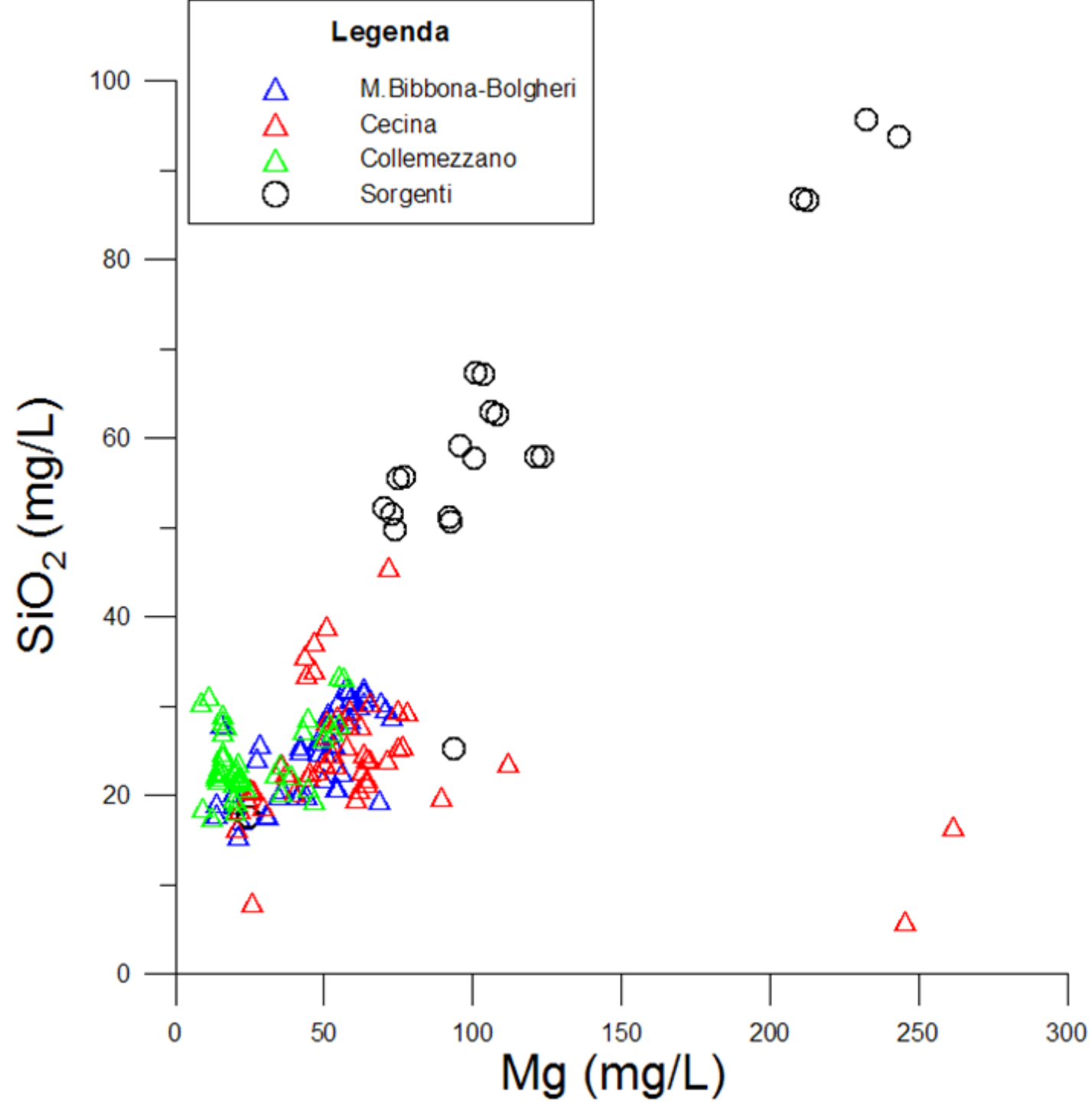
Acque clorurato calciche: appartengono a questo tipo chimico soltanto le acque di alcuni pozzi di Cecina. Tali caratteristiche chimiche sono riconducibili a fenomeni di scambio ionico a seguito di ingressione marina, sia diretta che per risalita lungo gli alvei fluviali;

Acque bicarbonato sodiche e bicarbonato clorurato sodiche: soltanto 2 campioni presentano composizioni di questo tipo, attribuibili a processi di refreshing;

Acque bicarbonato clorurato alcalino terrosa: il resto delle acque presenta caratteristiche chimiche da ricondurre a miscelamento di acque di diversa natura.

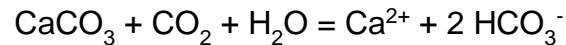




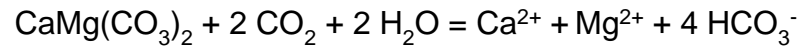


Stechiometria di dissoluzione delle fasi minerali carbonatiche e silicatiche

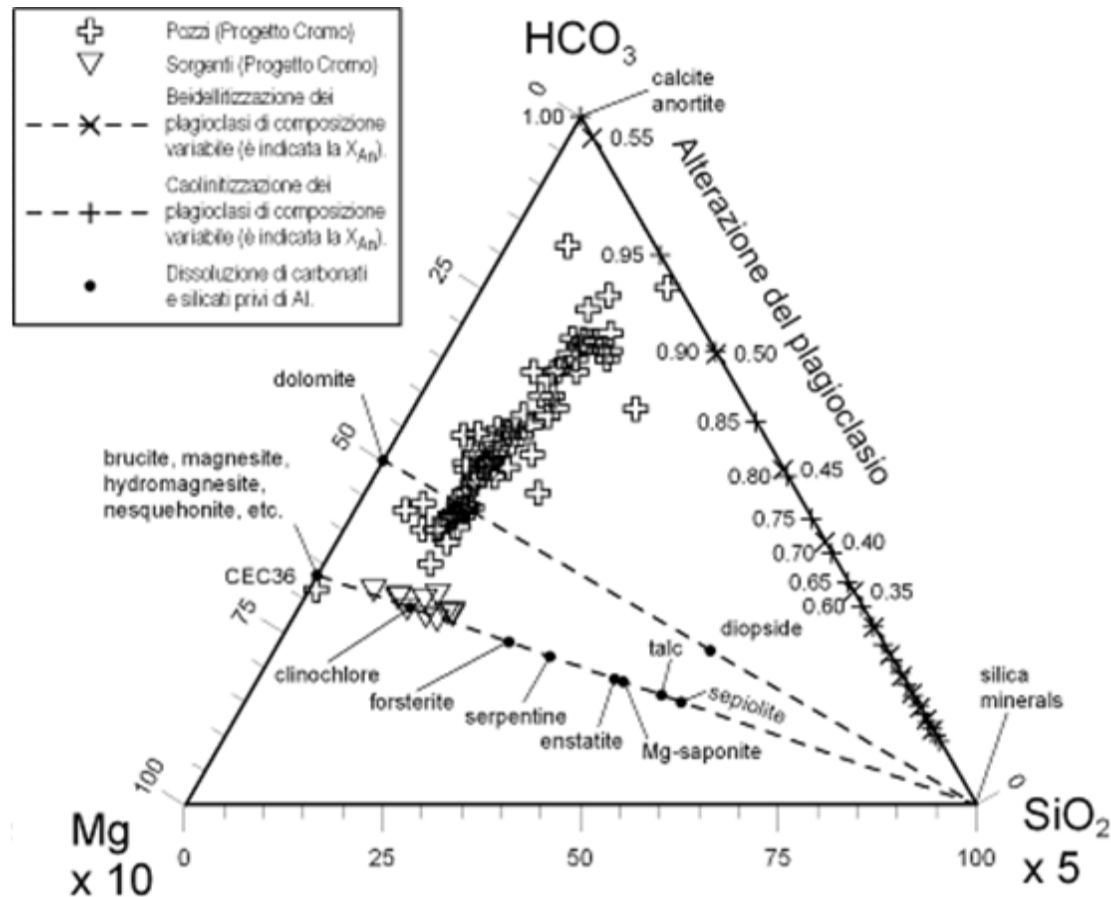
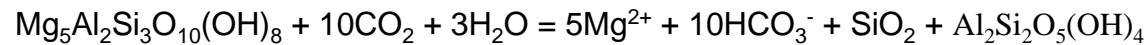
Calcite:

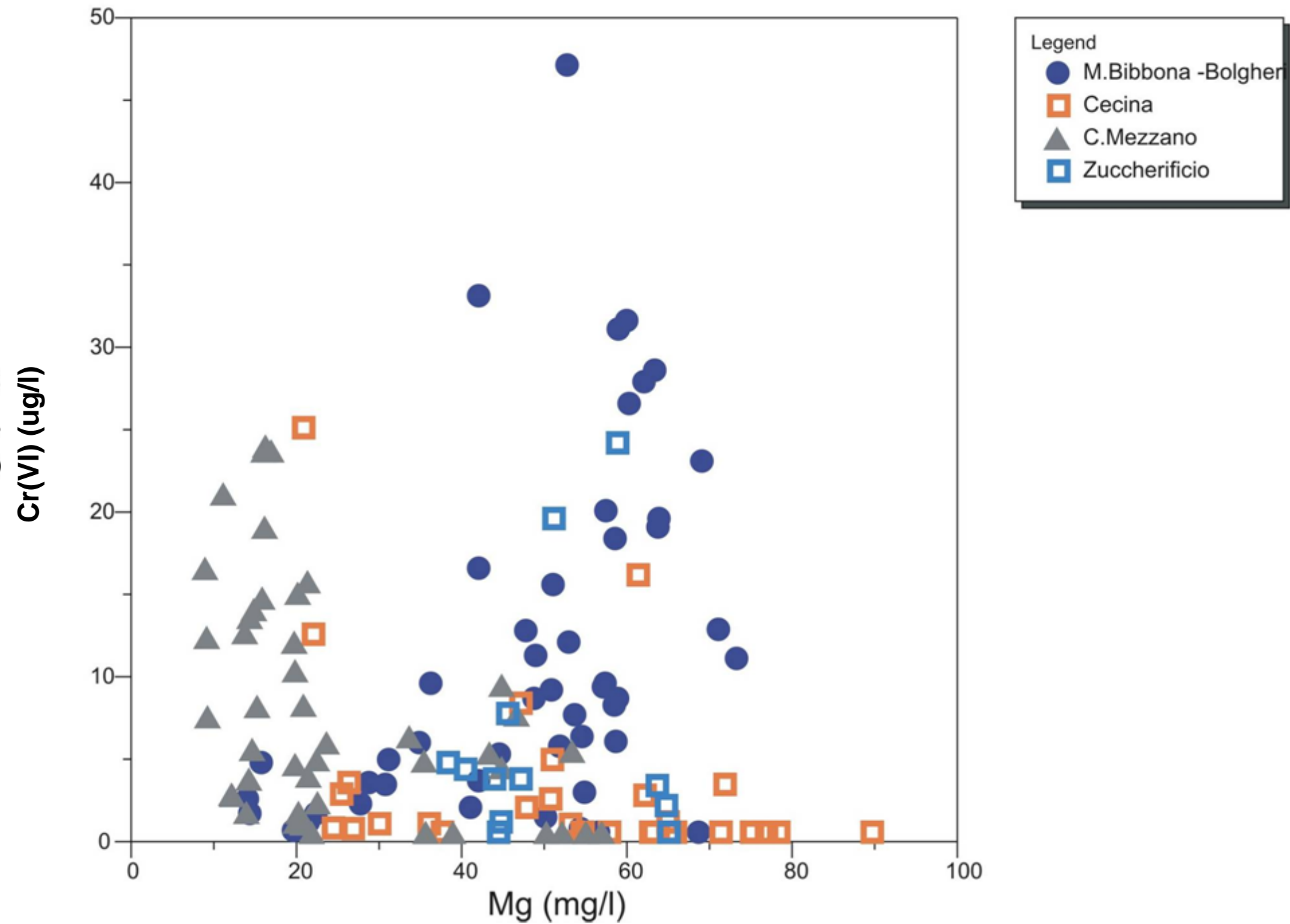


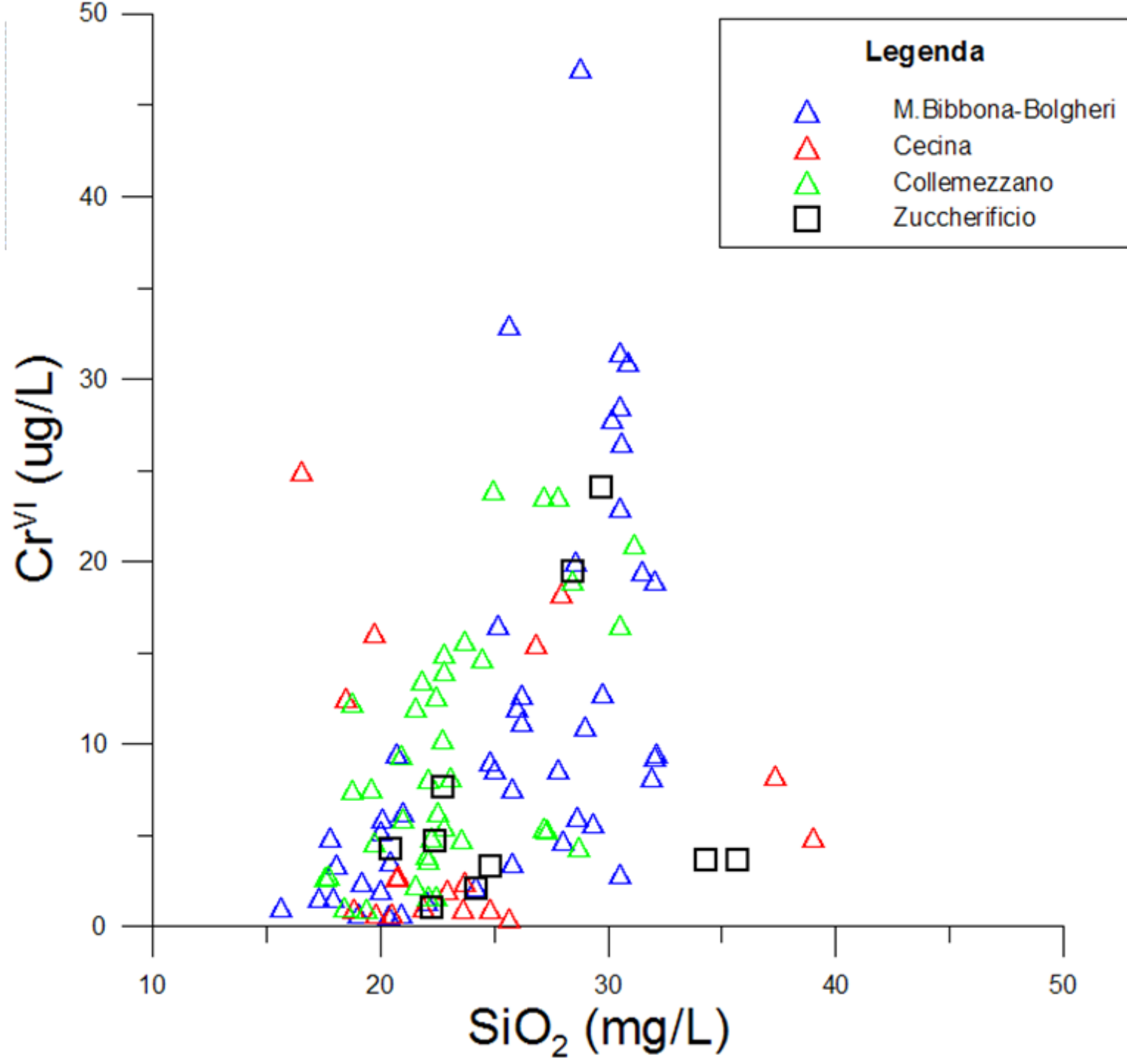
Dolomite:

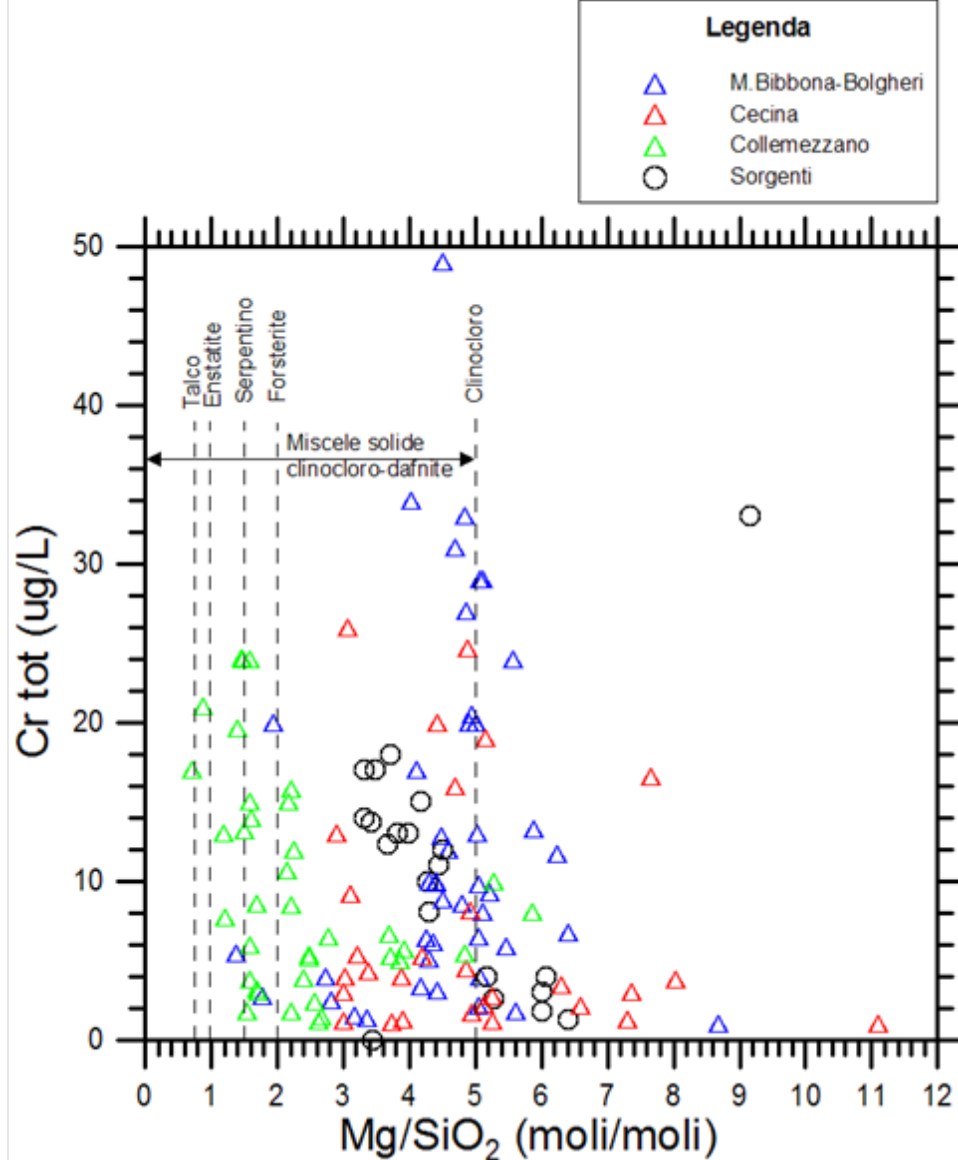


Clinocloro:

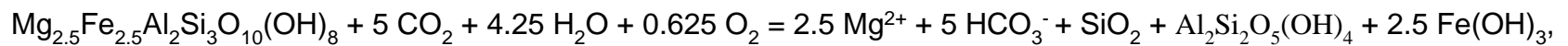


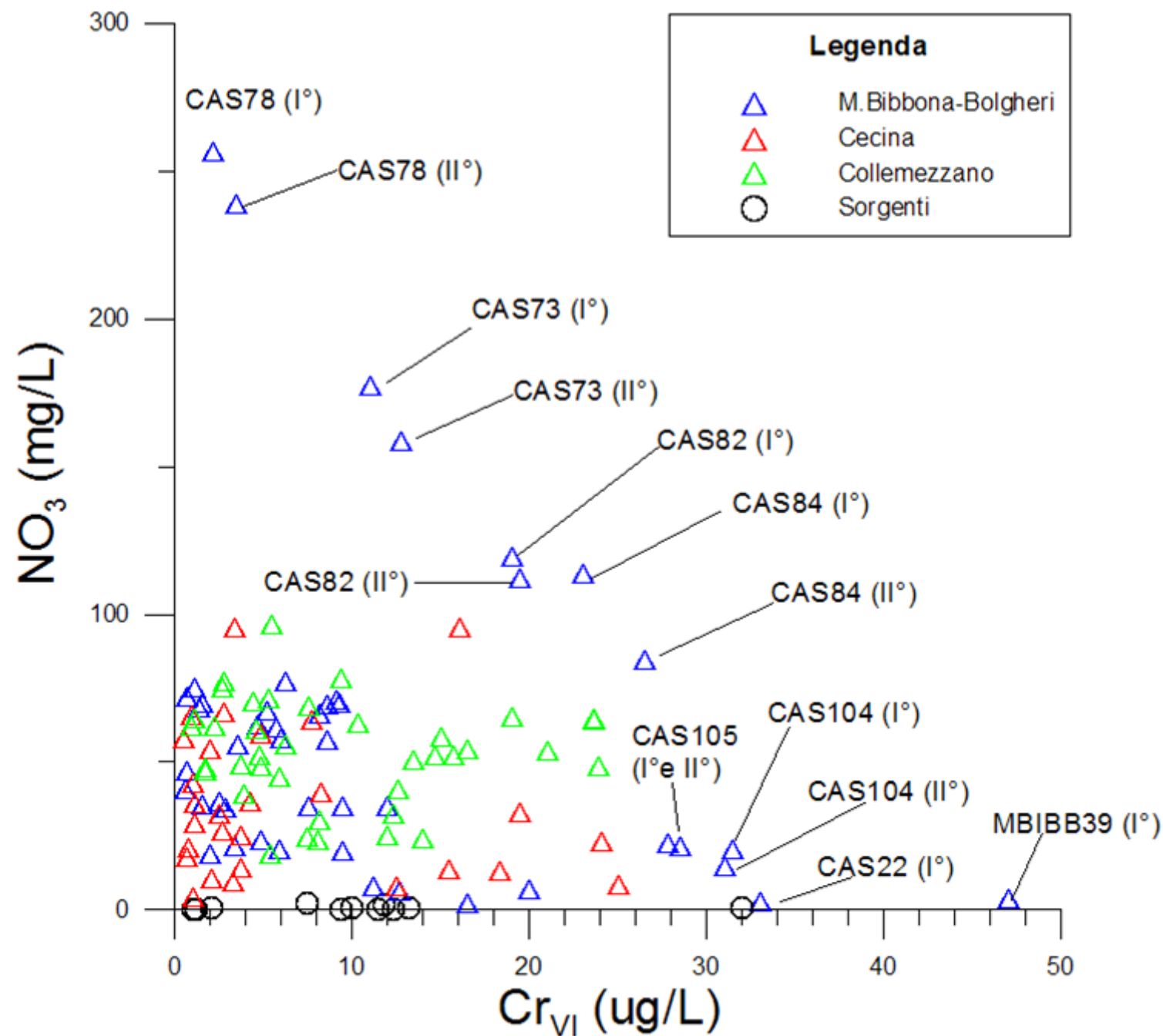






Dissoluzione di una miscela solida Clinocloro-Dafnite:





Possibili integrazioni:

- Studio dei meccanismi di trasferibilità dai suoli alle acque (es: prove di dissoluzione ossidativa e di lisciviazione)
- Studi sulla costante di stabilità di complessi acquosi del Cr
- Interazione Cr sostanza organica disciolta
- Trasferibilità del Cr ai vegetali (Biodisponibilità)

Pb isotope fingerprinting of pollutants and contaminants in soils, steels and waters



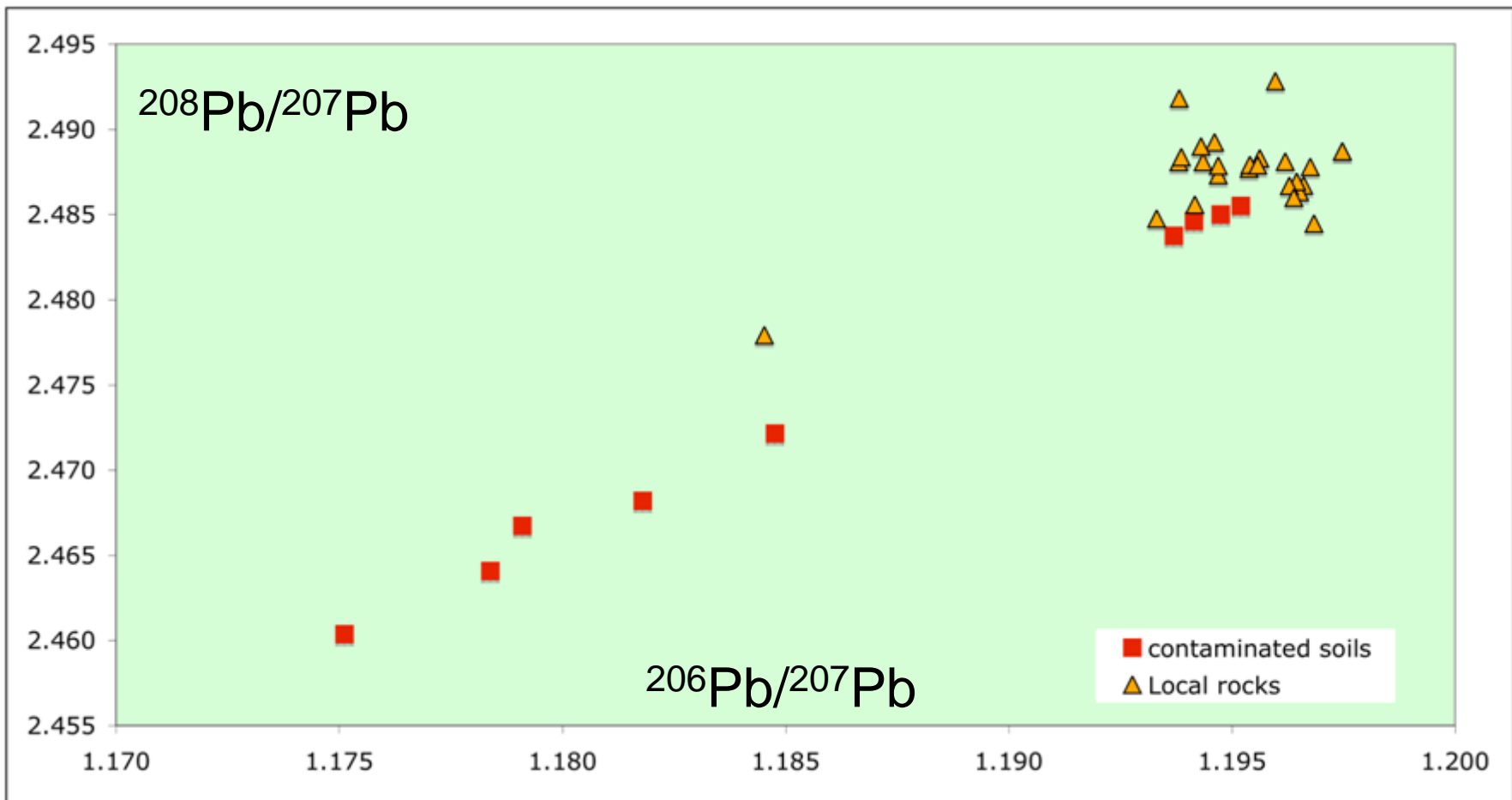
The gasoline pump case

Area formerly occupied by gasoline station

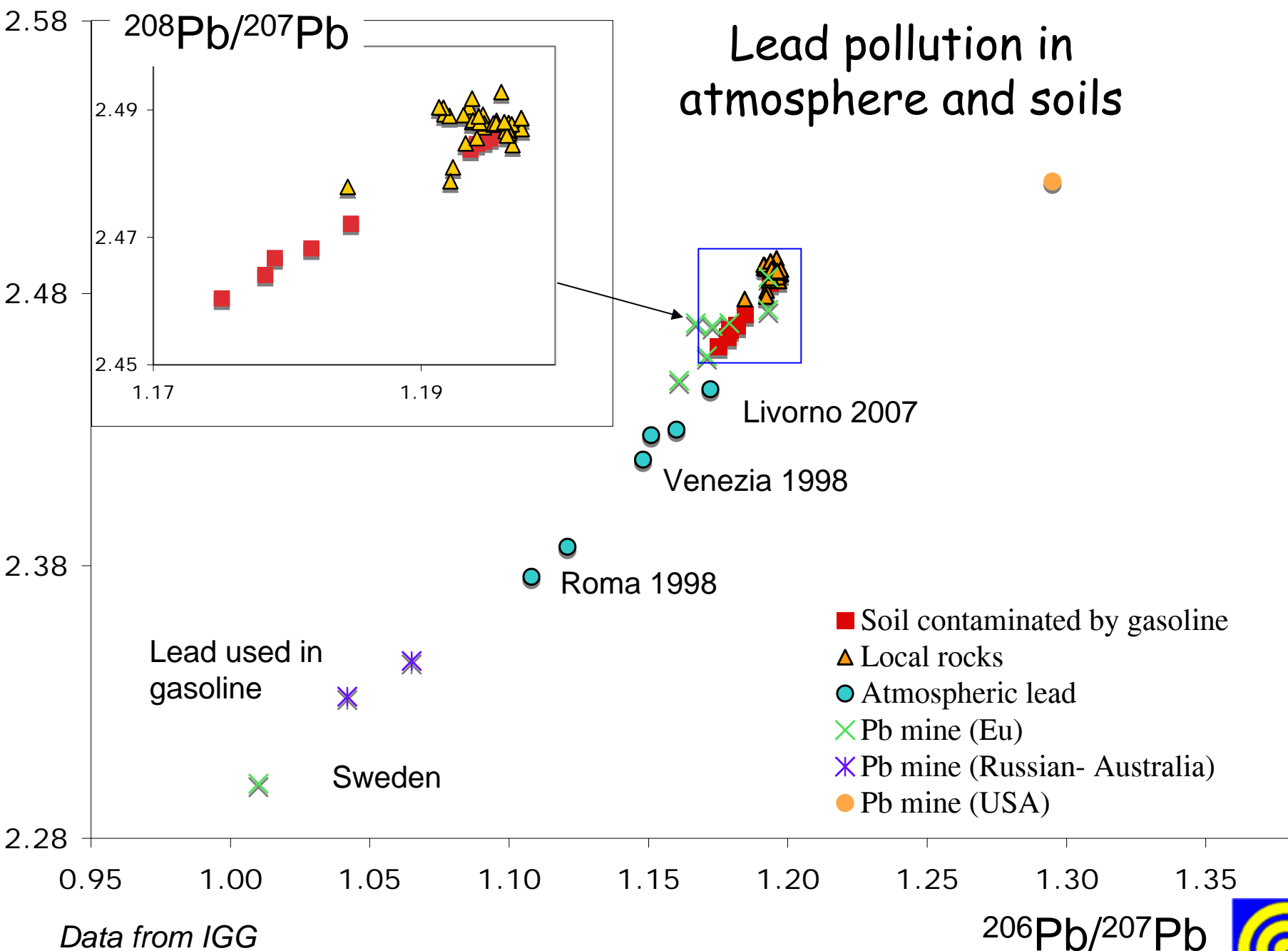
Pb content in soils > 100 ppm

Pb origin: natural or pollution?



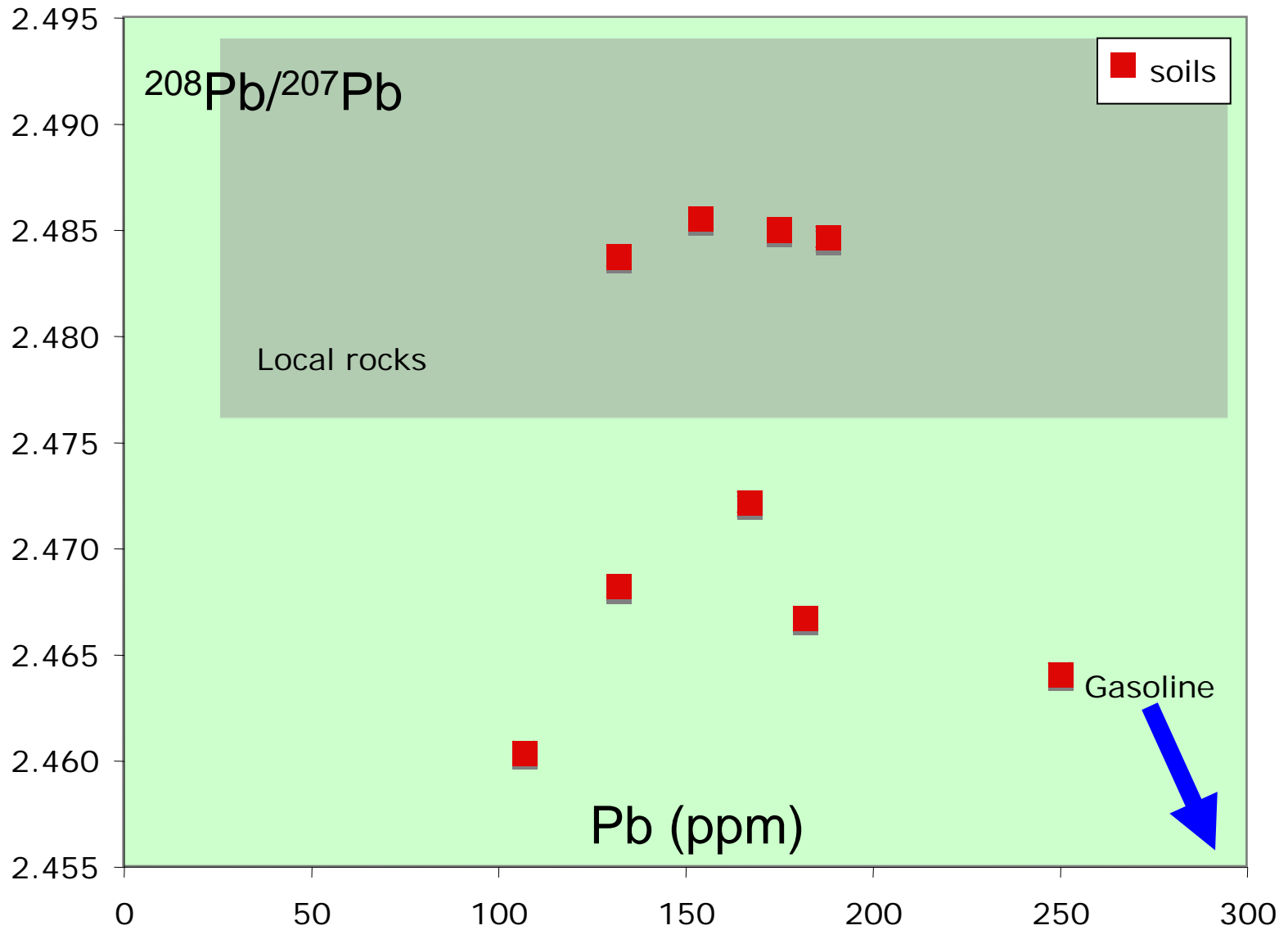


Lead pollution in atmosphere and soils



Data from IGG





No gasoline-soils single mixing trend



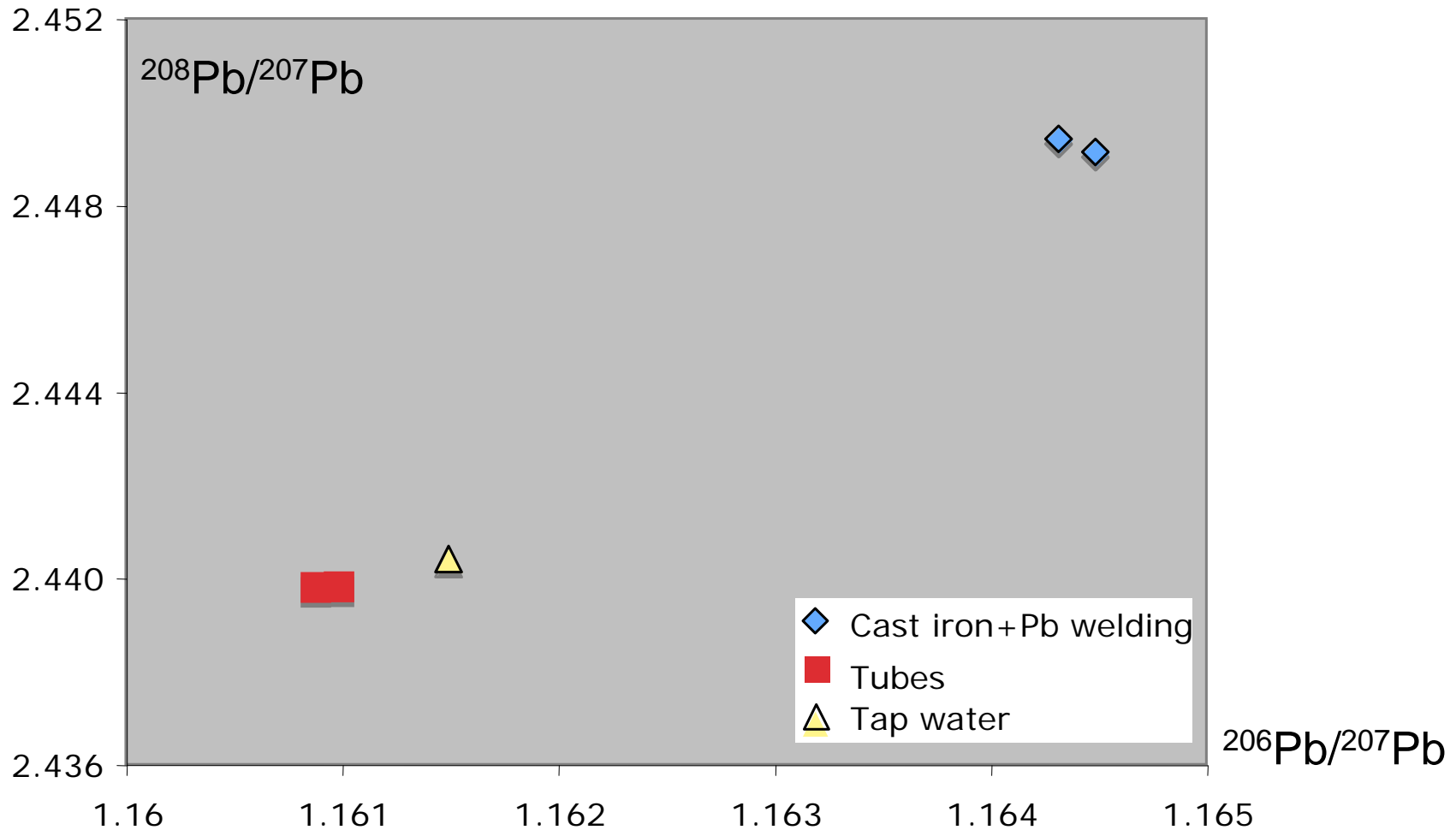
The Pb-rich tap water case

Tap water rich in Pb

Owner of building: “acqueduct pipes were welded with Pb during ‘20s”

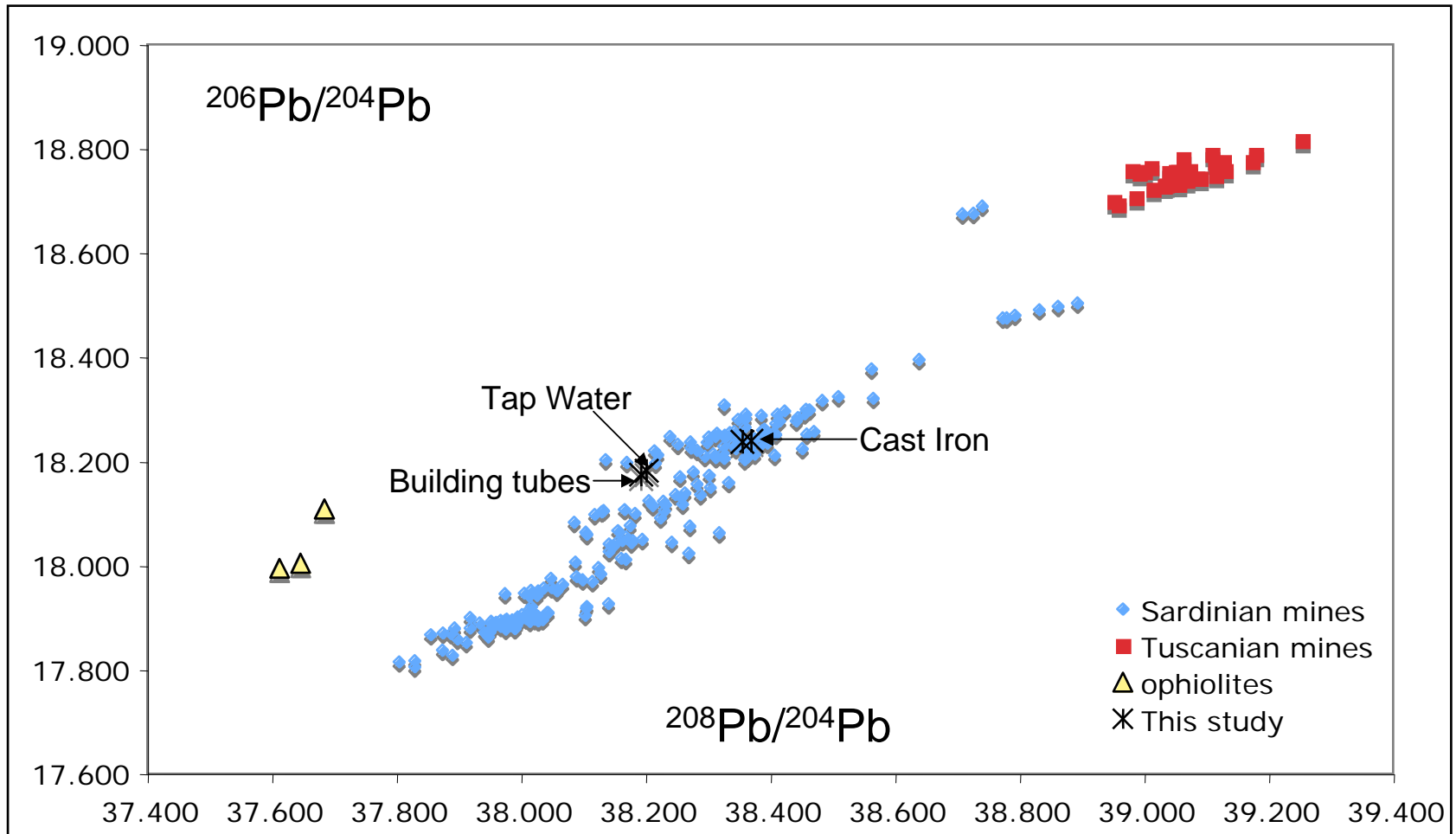
Acqueduct society: “building pipes are low-quality iron pipes with Zn film, which can release Pb”





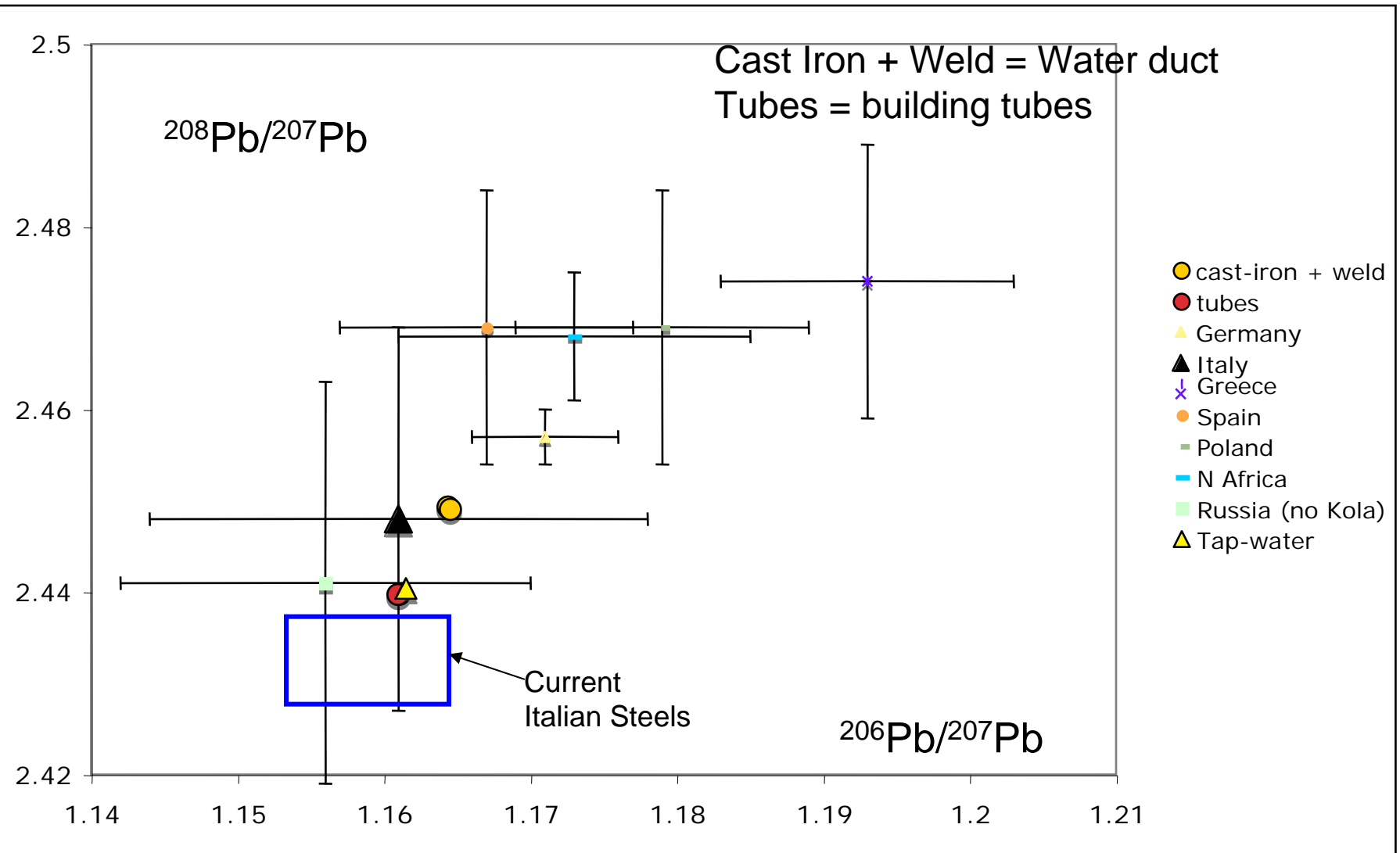
Pb isotopes tubes from building (iron with Zn film, dating back to 1980's) and aqueduct (dating back to 1920's) are distinct.
Pb isotopes of Tap water are very close to those of building tubes.





Lead isotopes of most important Sardinian and Tuscanian mines with respect to tuscan-ligurian ophiolites and sample from this study.





Pb isotopes point out that Pb-welded cast iron tubes (dating back to 1920's) and building tubes (iron with Zn film, dating back to 1980's) were made both with raw materials from Italian mines.



A yellow excavator bucket is shown in the process of digging into a riverbank. The bucket is partially submerged in the water, which is dark blue. The riverbank is covered with green grass and some dry, yellowish vegetation. In the background, there is a dirt road and a car. The excavator's arm is visible, with yellow hydraulic cylinders and a red bucket. The text is overlaid on the image in a bold, blue, sans-serif font.

IDROCARBURI “BIOGENICI” E “PETROGENICI”: ORIGINE E TRACCIAMENTO IN SEDIMENTI FLUVIALI

SCOPI DEL LAVORO

1. Caratterizzare il grado di contaminazione dei sedimenti superficiali di canali di bonifica
2. Determinare le dinamiche di detta contaminazione
3. Metodologia analitica e di campionamento per gli idrocarburi pesanti $C>12$
4. Differenziare tra idrocarburi di origine petrolifera e idrocarburi di origine “naturale”.
5. Introdurre biomarker e speciazione di idrocarburi saturi.
6. Proposta di una tabella normativa

ANALISI

ACQUE

- IONI MAGGIORI
- NH_4 , NO_2 , NO_3 , COD
- METALLI PESANTI
- IPA
- SOLVENTI CLORURATI
- SOLVENTI AROMATICI
- SAGGIO DI TOSSICITÀ ACUTA

SEDIMENTI SUPERFICIALI -CAROTE

- MAGGIORI E TRACCE (XRF)
- METALLI
- IDR. ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI E NON
- COMPOSTI ORGANICI AROMATICI
- IDROCARBURI ($\text{C}<12$ E $\text{C}>12$)
- BTEX
- CONTENUTO DI ACQUA
- GRANULOMETRIA
- TEST DI CESSIONE
- CARBONIO ORGANICO E INORGANICO
- $\delta^{13}\text{C}$ MATERIA ORGANICA
- n-ALCANI
- BIOMARKER: OPANO, FITANO, COLESTANO



DEFINIZIONI

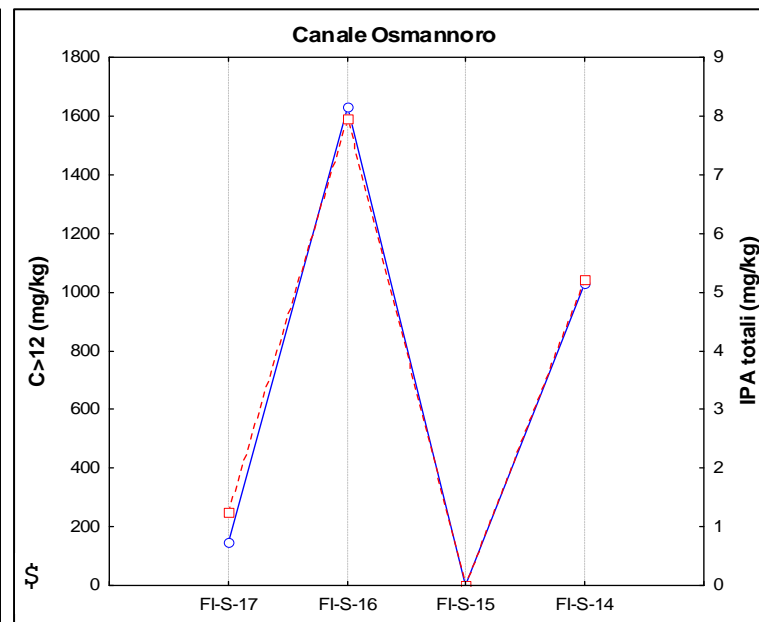
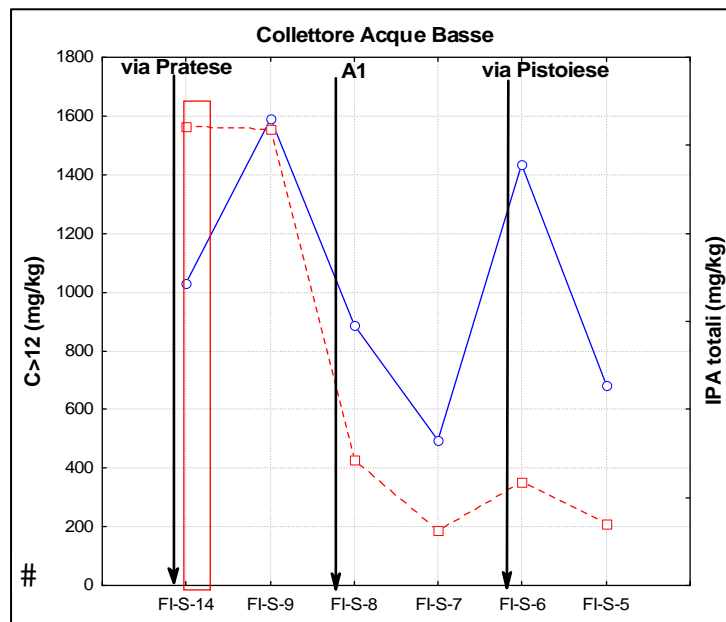
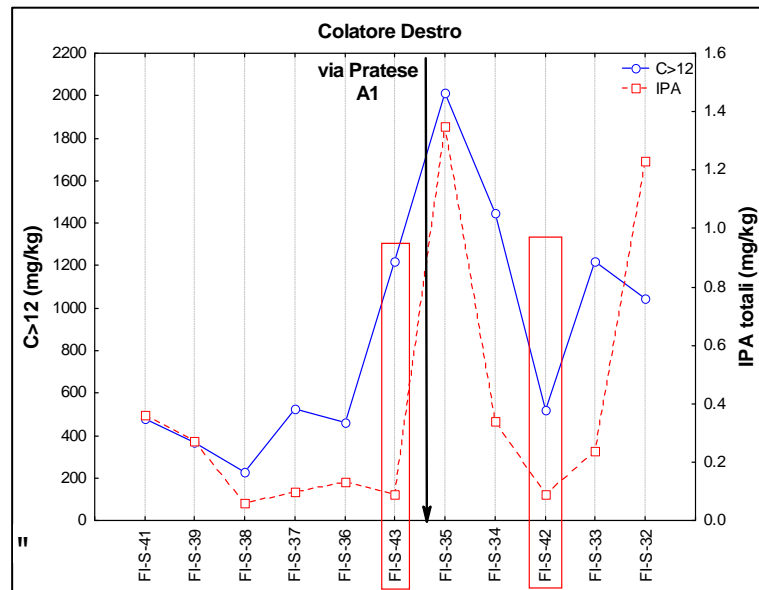
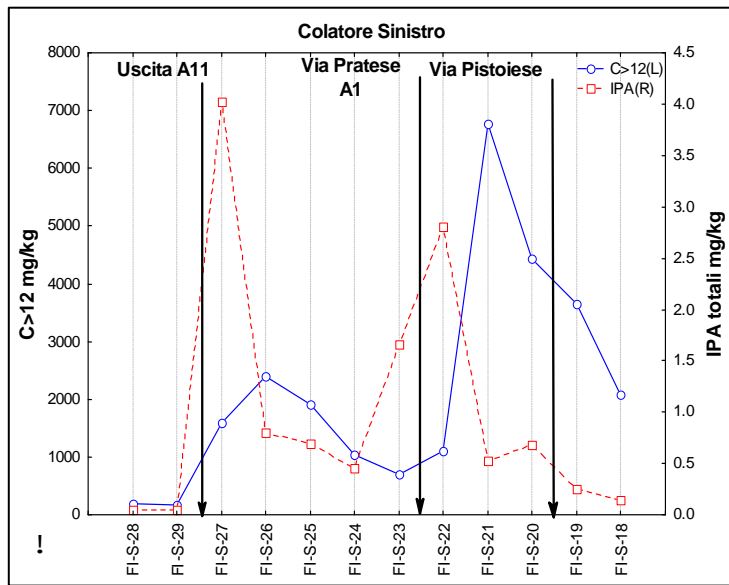
Idrocarburi Policiclici Aromatici: composti organici con uno o più anelli aromatici

Idrocarburi: composti organici formati solo da atomi di C e H e possono esistere allo stato solido, liquido e gassoso. Vengono spesso identificati in base al numero di atomi di carbonio (C_n). Comprende sostanzialmente “tutti gli idrocarburi esistenti in natura, indipendentemente dal numero di atomi di carbonio, della tossicità e pericolosità degli stessi”. Gli idrocarburi totali rappresentano quei prodotti determinati secondo una particolare metodica analitica. Pertanto la loro concentrazione può variare molto in base al metodo utilizzato. Nella normativa italiana non si fa menzione degli “idrocarburi totali”, ma di idrocarburi $C < 12$ e con $C > 12$ la cui somma dà la quantità di “idrocarburi totali”.

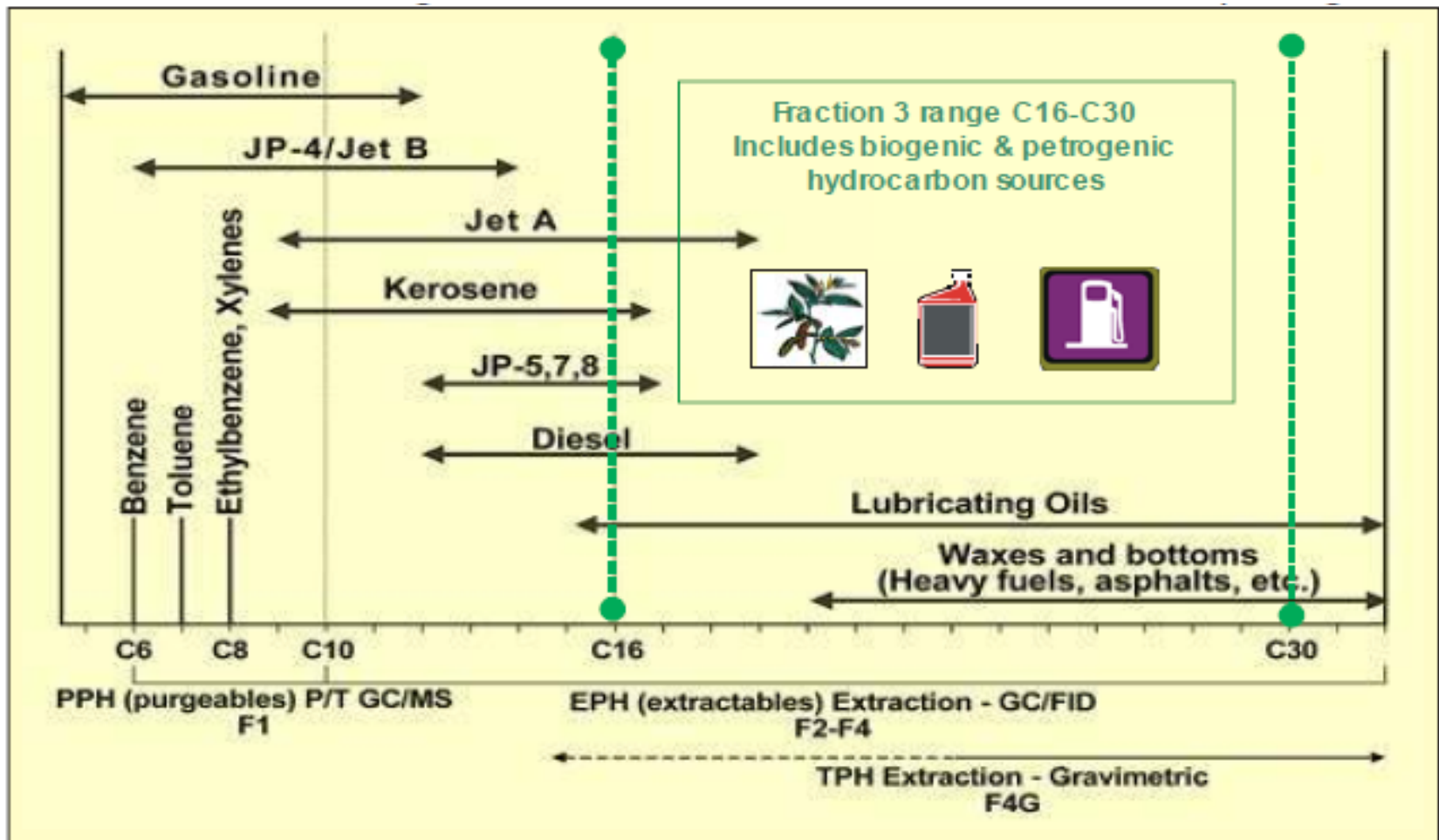
RISULTATI

I composti clorurati cancerogeni e non cancerogeni, i composti organici aromatici e i C<12, sono risultati in tutti i campioni minori del limite di rilevabilità. La sommatoria degli IPA è minore del limite per suoli ad uso ricreativo (<10 mg/kg), tutti i congeneri sono minori del limite per uso industriale.

	Viaccia	
	n° superamenti (su 46 siti)	
	Uso domestico	Uso industriale
Antimonio	5	1
Arsenico	1	0
Berillio	1	0
Cadmio	0	0
Cobalto	0	0
Cromo totale	0	0
Cromo esavalente	0 (< lim.ril)	0
Mercurio	0	0
Nichel	12	1
Piombo	11	1
Rame	33	1
Selenio	2	2
Stagno	tutti	1
Tallio	0 (< lim.ril)	0
Vanadio	12	1
Zinco	40	2
ALIFATICI CLORURATI CANCEROGENI	0 (< lim.ril)	0 (< lim.ril)
ALIFATICI CLORURATI NON CANCEROGENI	0 (< lim.ril)	0 (< lim.ril)
COMPOSTI ORGANICI AROMATICI	0 (< lim.ril)	0 (< lim.ril)
C<12	0	0
C>12	42	23
BTEX	0 (< lim.ril)	0 (< lim.ril)
IPA	0	0



BIOGENICO o PETROLIFERO?



Kelly-Hooper, 2005

INDICI

CPI (Carbon Preference Index)

$$CPI = \frac{\text{n-alcane con numero dispari di atomi di carbonio}}{\text{n-alcane con numero pari di atomi di carbonio}}$$

CPI è circa **1** per idrocarburi petroliferi

Una predominanza di n-alcane dispari nell'intervallo **C24-C32** indica apporto di piante terrestri superiori. Le cere delle foglie contribuiscono a C27, C29 e C31

Indici e biomarker

- n-C17/Pristano e n-C18/Fitano

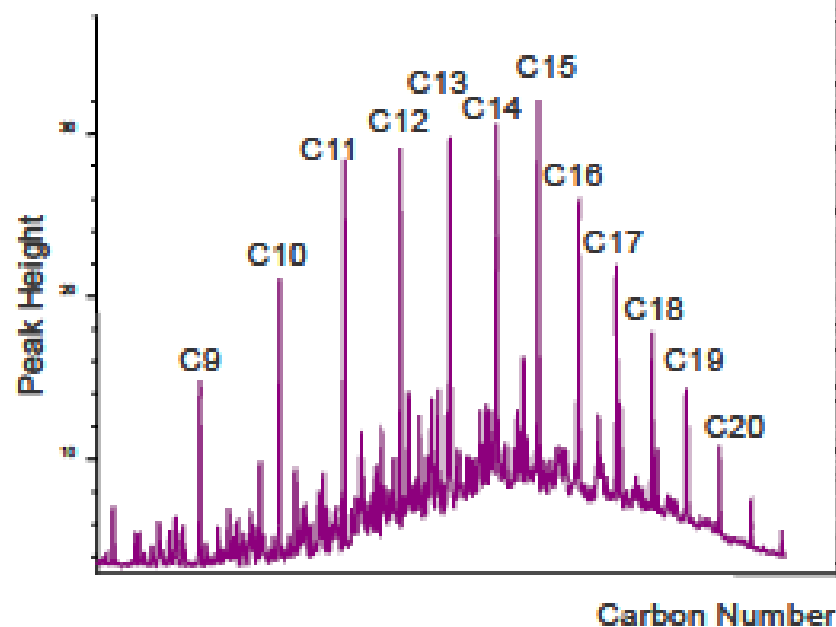
Rapporti utilizzati per valutare la presenza di petrolio e la biodegradazione dei n-alcani. Bassi valori in genere suggeriscono la presenza di petrolio biodegradato.

- Pristano/Fitano.

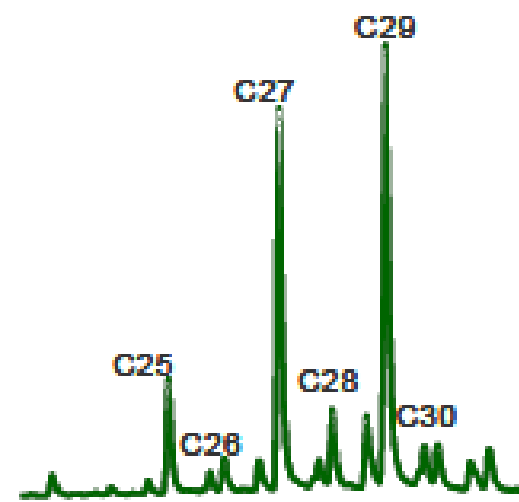
Alti valori del rapporto o la dominanza del pristano suggeriscono origine biogenica



Equal carbon preference



Odd carbon preference

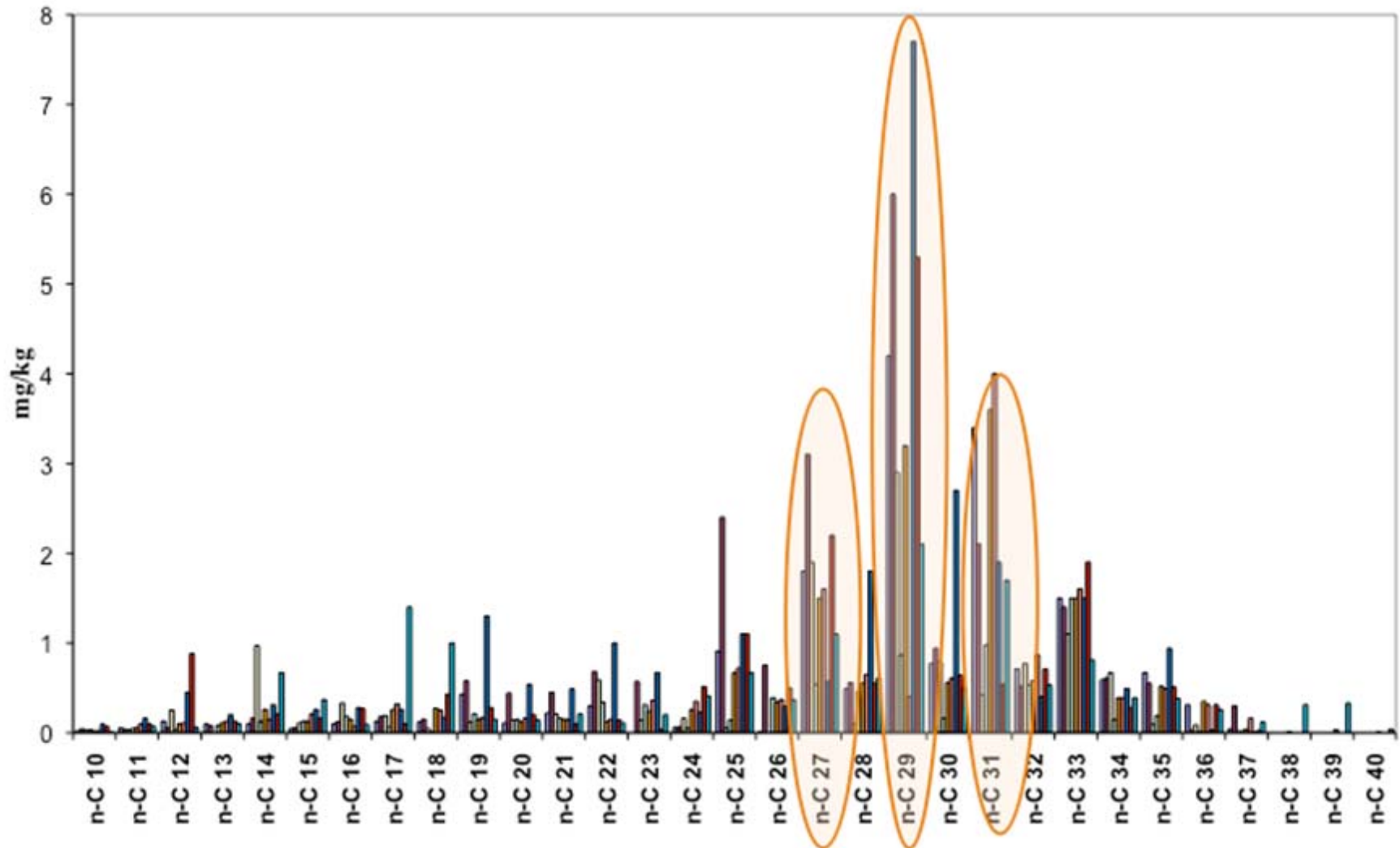


Diesel



Plant tissue

Distribuzione dei n-alcani



CPI e C>12

