

**DOTTORATO DI RICERCA IN SCIENZE DELLA TERRA**

*Università degli Studi di Firenze*



**LUCA ROSSATO**

*“L’arsenico in Toscana meridionale:  
la Piana di Scarlino”*

**settore scientifico disciplinare: GEO-09**

**Tutore:** Prof. Giuseppe Tanelli

**Coordinatore:** Prof. Federico Sani

XXIII CICLO

Firenze, 31 Dicembre 2010

## INDICE

1	INTRODUZIONE.....	1
2	INQUADRAMENTO DELL'AREA DI STUDIO: LA PIANA DI SCARLINO.....	5
	2.a Localizzazione geografica.....	5
	2.b Geologia ed idrogeologia.....	7
	2.c Giacimentologia.....	9
	2.d Attività minerarie, metallurgiche ed industriali nella Val di Pecora.....	10
	2.e Sorgenti geogeniche ed antropogeniche di arsenico.....	11
	2.f Dati geochimici pregressi di superficie della Piana di Scarlino e della Val di Pecora....	12
	2.g Dati geochimici pregressi di sottosuolo della Piana di Scarlino: i sondaggi La Botte e Vetricella.....	14
3	APPROFONDIMENTO DEGLI STUDI SUI SONDAGGI VETRICELLA E LA BOTTE	
	3.a Integrazione dati chimici e mineralogici dei sedimenti dei sondaggi Vetricella e La Botte.....	16
	3.a.1 Selezione dei campioni del sondaggio Vetricella .....	16
	3.a.2 Preparazione dei campioni per le analisi chimiche e mineralogiche.....	16
	3.a.3 Tecniche di analisi chimiche dei campioni dei sondaggi Vetricella e La Botte.....	17
	3.a.4 Tecniche di analisi mineralogiche dei campioni del sondaggio Vetricella.....	18
	3.b Risultati delle analisi chimiche e mineralogiche.....	19
	3.c Discussione dati.....	21
	3.d Alcune considerazioni sull'interazione acque/sedimenti nella Piana di Scarlino.....	24
4	DATAZIONI CON CARBONIO 14 SUI SONDAGGI VETRICELLA E LA BOTTE.....	29
	4.a Il metodo di datazione radiometrica con carbonio 14.....	29
	4.a.1 Principi della radiodatazione con $^{14}\text{C}$ .....	29
	4.b Selezione dei campioni dai sondaggi La Botte e Vetricella.....	38
	4.c Preparazione dei campioni per le analisi con lo spettrometro di massa con acceleratore – AMS –.....	40
	4.c.1 Tecniche di pre-trattamento chimico.....	40
	4.c.2 Trasformazione dei campioni in materiale misurabile.....	42
	4.c.3 Combustione del campione.....	43
	4.c.4 Reazione di riduzione dell'anidride carbonica a grafite.....	45
	4.c.5 Strumentazione per la misura del $^{14}\text{C}$ – AMS –.....	47
	4.c.6 Normalizzazione e calibrazione dei dati.....	49
	4.c.7 Accuratezza e precisione delle misure.....	53
	4.d Risultati delle analisi al $^{14}\text{C}$ .....	54

5	DATAZIONI CON LUMINESCENZA OTTICAMENTE STIMOLATA SUL SONDAGGIO LA BOTTE.....	58
	5.a Introduzione.....	58
	5.b Cristalli, difetti di struttura e luminescenza.....	60
	5.b.1 <i>Descrizione qualitativa del fenomeno di luminescenza</i> .....	61
	5.b.2 <i>Descrizione analitica del fenomeno di luminescenza</i> .....	65
	5.b.3 <i>Minerali luminescenti</i> .....	67
	5.c Radioattività naturale, luminescenza e datazione OSL.....	70
	5.c.1 <i>Determinazione della dose equivalente</i> .....	72
	5.c.2 <i>Determinazione della dose annua</i> .....	74
	5.d Contesti sedimentologici adatti alla datazione con luminescenza.....	76
	5.e Intervallo temporale di applicazione del metodo OSL.....	77
	5.f Selezione dei campioni del sondaggio La Botte.....	78
	5.f.1 <i>Tecniche di preparazione dei campioni</i> .....	78
	5.f.2 <i>Strumentazione per l'analisi della dose equivalente</i> .....	80
	5.f.3 <i>Strumentazione per l'analisi della dose annua</i> .....	83
	5.f.4 <i>Determinazione dell'umidità dei campioni per la correzione della dose annua</i> .....	84
	5.g Risultati delle analisi.....	85
	5.h Discussione dati.....	87
6	CONCLUSIONI.....	90
	6.a Modello concettuale sull'origine dell'anomalia di arsenico nella Piana di Scarlino.....	90
	6.b Relazione della piana di Scarlino con altre zone ricche in arsenico.....	95
	BIBLIOGRAFIA.....	97

## 1 - INTRODUZIONE

L'arsenico (As) è un elemento le cui proprietà tossiche sono note fin dall'antichità, tanto da essere state utilizzate innumerevoli volte nel corso della storia per commettere omicidi e suicidi. Notizie storiche sulle sue proprietà nocive ci vengono tra l'altro fornite da Omero che nell'Iliade descrive i sintomi dovuti all'assunzione di questo elemento quando parla di Efesto.

Nonostante quindi le proprietà tossiche dell'As siano conosciute dai tempi remoti, è solo da una trentina di anni che viene prestata particolare attenzione alla sua presenza nell'ambiente (cf. Henke, 2009; Ravenscroft et al., 2009).

Fino agli anni '80 l'As non aveva difatti attratto particolarmente l'attenzione della comunità scientifica, per varie ragioni:

- gli studi condotti facevano emergere le contaminazioni da As come un problema isolato, circoscritto a poche aree e spesso facilmente riconducibile ad attività antropiche;
- le contaminazioni ambientali da arsenico non venivano rilevate in quanto nelle analisi di routine l'elemento non veniva testato e pertanto non se ne conoscevano i reali livelli di concentrazione;
- mentre erano noti gli effetti nocivi sulla salute per esposizione a grandi concentrazioni, vi erano poche conoscenze sull'esposizione cronica a bassi livelli di concentrazione.

Gli anni '80 rappresentano quindi il periodo nel quale l'estensione della contaminazione da As inizia ad essere rilevata: sono questi gli anni nei quali viene riconosciuta nel Bengala quella che da alcuni è stata definita come "la più grande calamità da As nel mondo" (Das et al., 1994).

Sono comunque gli anni '90 quelli durante i quali il "problema As" esce definitivamente dall'oscurità ricevendo l'attenzione di vari riviste internazionali, radio e reti televisive (CNN, BBC). In particolare, alla fine degli anni '90, un forte impulso alle ricerche scientifiche sull'As viene dato dalla pubblicazione degli studi sulla contaminazione delle acque sotterranee del Bengala-Bangladesh, i quali evidenziano come essa sia di origine naturale e non antropica (Ahmed et al., 1998), stimolando quindi le ricerche in altri paesi dell'area asiatica.

Da lì a poco gli studi evidenziano come sia potenzialmente a rischio arsenico la salute umana di oltre cento milioni di persone nell'area asiatica, tanto che per tale motivo è stato definito "il più grande disastro di massa della storia" od "il più grande avvelenamento di massa nella storia umana" (cf. Smith et al., 2000; Ravenscroft et al., 2009). Questo ha fatto sì che dal 2000 si siano moltiplicati nel mondo gli studi sull'As e la contaminazione sia stata rilevata in molti paesi, evidenziando come la contaminazione da As non sia circoscritta ad aree limitate, ma sia un fenomeno globale.

Contestualmente, gli studi epidemiologici hanno evidenziato gli effetti tossici per la salute umana ad esposizione cronica a basse concentrazioni di As. Poiché i sintomi ad esposizione cronica di acque contenenti da decine a qualche centinaio di ppb si evidenziano dopo periodi di 2-10 anni, essi potevano essere rilevati solo con lunghi test epidemiologici. Questo ha portato la World Health Organization (WHO) nel 1993, a ridurre il limite di As nelle acque da 50 a 10 ppb (WHO, 2004).

Accertata la sua nocività a basse concentrazioni, l'uso dei composti arsenicali (come pesticidi ed erbicidi) è stato notevolmente ristretto. In questa ottica, molti governi hanno istituito leggi e regolamenti per lo stoccaggio di rifiuti contenenti As e per l'abbattimento di emissioni arsenicali derivanti dal trattamento di raffinazione di minerali arsenicali o da impianti che usano combustibili fossili a carbone. In aggiunta a questo, molte nazioni hanno istituito programmi speciali per la bonifica di aree contaminate da arsenico.

Ad oggi, le ricerche condotte hanno evidenziato come la contaminazione da As sia un fenomeno globale che è diffuso e che interessa oltre 70 nazioni in tutti i continenti (Ravenscroft et al., 2009), Europa compresa, come si può tra l'altro osservare nella mappa di distribuzione dell'As nei suoli dell'Atlante geochimico dell'Europa ([www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php](http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php); fig. 1). Pure in Italia sono riportati casi di contaminazione da As nelle acque e/o nei sedimenti in varie Regioni, come: Lombardia (Castelli et al., 2005), Emilia-Romagna (Marcaccio et al., 2005; Martinelli et al., 2005), Campania (Cocozziello et al., 2005; Aiuppa et al., 2003), Sardegna (Frau et al., 2003; Ardaù et al., 2005) e la Toscana (Mantelli et al., 2005).

Il notevole e crescente interesse sull'argomento As (il così detto "problema arsenico", cf. Vaughan, 2006) è testimoniato da un gran numero di pubblicazioni scientifiche nei vari ambiti di ricerca, che sono andate progressivamente aumentando nell'ultimo decennio, e da specifiche monografie, come quelle di Ravenscroft et al. (2009) e di Henke (2009).

L'attenzione della comunità scientifica internazionale sulle problematiche ambientali legate all'arsenico è documentata, tra l'altro, anche dalla brochure "Terra e Salute" allegata al progetto "Anno Internazionale del Pianeta Terra - YIPE - 2007-2009" ([www.annodelpianetaterre.it](http://www.annodelpianetaterre.it)), nella quale il semimetallo è citato come uno degli elementi più tossici e sono menzionati i grandi problemi ambientali che determina in molte aree nel mondo.

A causa della tossicità dell'As a basse concentrazioni, la sua presenza, i suoi livelli di concentrazione, la sua distribuzione, la sua origine e la sua mobilità nell'ambiente hanno ricevuto una significativa attenzione nell'ultimo decennio oltre che da parte della comunità scientifica anche da parte dell'opinione pubblica e degli organi preposti al governo del territorio, per i risvolti pratici

che implica per una corretta gestione delle risorse territorio (acque, terreni, ...). Ne sono una testimonianza articoli su quotidiani e servizi alla televisione che citano casi internazionali e locali.

Fenomeni di contaminazione da As di terreni ed acque, rispetto a concentrazioni medie crostali di 1-2 ppm e di 5-6 ppm nei suoli e di 1-2 ppb nelle acque (Smedley & Kinniburgh, 2002), possono verificarsi sia per cause naturali che per cause antropiche.

Le prime sono legate alla presenza in un territorio di mineralizzazioni a solfuri, depositi di combustibili fossili, attività geotermica, dalle quali il semimetallo viene diffuso nell'ambiente in seguito a naturali processi, come quelli di alterazione ed erosione.

Le seconde sono legate ad attività industriali e attività minerario/mineralurgiche, quali la manifattura di composti contenenti arsenico (protettivi per il legno), la concia delle pelli, la coltivazione di corpi minerali contenenti arsenico (carbone, solfuri polimetallici), l'uso di combustibili fossili, lo stoccaggio di rifiuti industriali e minerari/mineralurgici. Anche l'attività agricola può determinare l'introduzione dell'As nell'ambiente tramite l'uso di pesticidi ed erbicidi arsenicali.

In molte aree del pianeta le anomalie in As derivano da una combinazione fra cause naturali e cause antropiche.

Questo è il caso della Toscana, dove si trovano numerosi giacimenti minerali di varia natura che sono stati oggetto di attività mineraria e mineralurgica-metallurgica da epoca etrusca fino ad una ventina di anni fa (Cipriani & Tanelli, 1983; Tanelli, 1983).

A causa di questo, ai naturali processi di dispersione nell'ambiente dovuti ad alterazione ed erosione dei depositi minerali, si è associata una dispersione nell'ambiente legata ai lavori minerali ed ai relativi scarti di lavorazione, che hanno contribuito assieme a generare anomalie geochemiche in vari elementi, tra i quali l'As.

In Toscana, aree anomale in As sono state rilevate sostanzialmente in tutti i distretti minerali, come evidenziato dalla carta geochemiche di Protano et al., (1998) e di Di Lella et al., (2003; fig. 2), oltre che dai vari lavori scientifici condotti su singole aree minerarie (Benvenuti et al., 1999; Mascaro et al., 2001; Mascaro et al., 2004).

Tra i vari distretti minerali, quello delle Colline Metallifere in Toscana meridionale, ospita numerosi depositi a solfuri polimetallici ed a pirite, che sono stati coltivati da epoca etrusca, più o meno con continuità, fino agli anni '90, assieme a vari impianti industriali per il trattamento dei minerali estratti.

A partire dagli inizi del XIX sec., le Colline Metallifere sono divenute sede di un importante distretto per l'estrazione ed il trattamento della pirite, la quale è stata utilizzata a partire dagli anni

'60 per la produzione di acido solforico in un impianto industriale costruito nella Piana di Scarlino, in provincia di Grosseto (fig. 3 e 4).

Il trattamento di pirite ha determinato la produzione, oltre a pellets ferrosi delle ceneri ematitiche, acido solforico ed energia, di grandi quantità di varie tipologie scarti industriali solidi, tutti caratterizzati da alti tenori in As, che sono stati imbarcati a piè di fabbrica.

Dagli anni '90 inoltre, venuta a cessare l'utilizzazione delle ceneri ematitiche quale materia prima-seconda per il ferro, anche questo prodotto dell'arrostimento della pirite è divenuto uno scarto ed imbarcato a piè di stabilimento.

Alla fine degli anni '90, durante le indagini ambientali per la caratterizzazione degli scarti accumulati a piè di fabbrica e per la valutazione degli effetti degli stessi sull'ambiente limitrofo (ARPAT, 2001), viene scoperta una forte anomalia in As in terreni ed acque (tenori ampiamente superiori ai limiti normativi di 20-50 ppm e di 10 ppb rispettivamente) della zona circostante l'impianto industriale per la produzione di acido solforico.

Da allora, la preoccupazione dell'opinione pubblica locale ha portato gli organi di governo del territorio a dar avvio ad una serie di indagini ambientali per stabilire il grado, l'estensione e le cause responsabili dell'anomalia in As (ARPAT-DST/UNIFI, 2003, 2005, 2006, 2008).

Nel corso di dieci anni di studi, sono stati acquisiti una gran mole di dati sia sulle caratteristiche geochimiche di varie matrici ambientali (suoli, acque, scorie industriali,...) che sulle caratteristiche geologiche s.l. della piana e più in generale dell'intera Val di Pecora. Il tutto è servito per stabilire che le cause responsabili dell'anomalia in As nella Piana di Scarlino sono da ricondurre sia a fenomeni naturali sia all'attività industriale.

Dato questo notevole bagaglio di informazioni a disposizione, la Piana di Scarlino è stata prescelta come area di studio e si è deciso di proseguire le ricerche riguardanti lo studio del problema As nella Piana di Scarlino, con il fine ultimo di affinare il modello concettuale sull'origine dell'anomalia da As nella piana.

A tale scopo, lo studio è stato condotto nel seguente modo:

- esame critico dei dati geochimici, mineralogici e geologici a disposizione;
- acquisizione di dati chimici, su campioni mineralogici e sedimentologici di due sondaggi a carotaggio continuo che hanno interessato la sequenza Quaternaria (Complesso Neoautoctono) fino al substrato;
- datazioni radiometriche con  $^{14}\text{C}$  su campioni di sedimenti di due sondaggi a carotaggio continuo;
- datazioni per luminescenza otticamente stimolata su campioni di sedimenti.

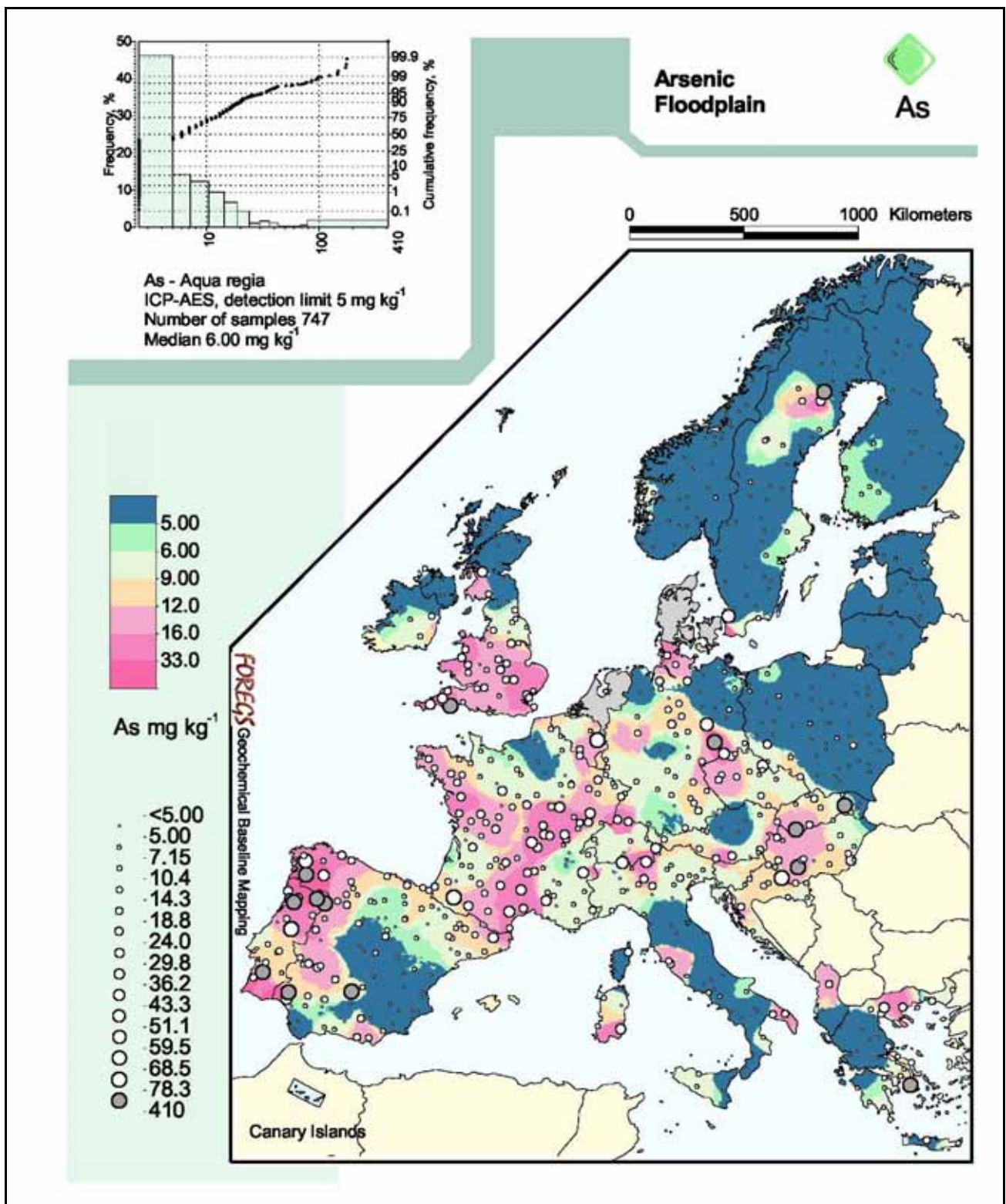


Figura 1 - Mappa geochimica della distribuzione dell'As nei suoli in Europa (da [www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php](http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php)).





Fig. 3 - Carta geografica della Toscana con localizzazione dell'area di studio: Piana di Scarlino (riquadro rosso).



Fig. 4 - Veduta aerea della Val di Pecora (delimitata dalla linea verde). La Piana di Scarlino rappresenta la porzione costiera compresa tra Cura Nuova, Gavorrano, e Follonica.

## **2 - INQUADRAMENTO DELL'AREA DI STUDIO: LA PIANA DI SCARLINO**

### **2.a - Localizzazione geografica**

La Piana di Scarlino costituisce la parte costiera della Val di Pecora (fig. 4). Quest'ultima, che prende il nome dal corso d'acqua principale che l'attraversa, il Fiume Pecora, copre una superficie di circa 235 Km<sup>2</sup> e si estende tra i territori comunali di Follonica, Scarlino, Gavorrano, Massa Marittima (Provincia di Grosseto) e Suvereto (Provincia di Livorno).

Il bacino imbrifero del Fiume Pecora si sviluppa tra Massa M.ma, nell'entroterra, e Follonica, a mare. Il limite del bacino da Massa Marittima passa sul lato settentrionale per Monte Arsentì – Monte Bamboli, per poi discendere in direzione SO verso Montioni, fino a Follonica sul mare; da Massa Marittima sul lato meridionale il limite scende verso S passando per Valpiana, Gavorrano, Scarlino (Monte d'Alma), fino ad immergersi in mare in località Puntone.

I rilievi che delimitano il bacino hanno quote medie comprese tra 200 e 400 m s.l.m., con le cime più alte rappresentate dai Monti Pergolo (che raggiungono i 494 m s.l.m.) e dal Monte Arsentì (536 m s.l.m.) dove sorge il Fiume Pecora. Essi separano la Val di Pecora dalla Val di Cornia e dalla Val di Bruna ubicate rispettivamente più a nord e a sud.

L'area di fondovalle si presenta stretta nella parte medio-alta del bacino, con morfologia da pianeggiante a sub-pianeggiante, mentre diviene decisamente più ampia e pianeggiante nella parte bassa, quella che è nota come Piana di Scarlino. La zona litorale è caratterizzata da una costa bassa e sabbiosa dal Puntone fino a Follonica, mentre si presenta alta e rocciosa dalla foce dell'Alma fino a Portigliani-Puntone.

La Piana di Scarlino presenta una morfologia pianeggiante con lieve degradazione verso il mare, con quote che dall'area più interna (Cura Nuova - Scarlino Scalo) sono intorno ai 10 m s.l.m. arrivano a 0 m s.l.m. in corrispondenza della zona di litorale. Nella zona SE della piana è presente una vasta zona paludosa, che rappresenta ciò che resta dell'antico Padule di Scarlino, bonificato nella prima metà dell'800 ed oggi protetto quale Sito di Interesse Comunitario (S.I.C.; "Oasi faunistica del Padule di Scarlino").

I corsi d'acqua di maggior rilievo presenti nel bacino idrografico del Fiume Pecora sono il Fiume Pecora, ed i torrenti Canale Allacciante e Gora delle Ferriere. Il Fiume Pecora nasce dal Monte Arsentì a circa 400 m s.l.m. e dopo un percorso di circa 25 Km in direzione sud-ovest, sfocia in mare presso il Puntone-Portigliani sull'estremità SE della piana. Il Canale Allacciante, scavato durante le opere di bonifica effettuate nella zona intorno agli anni '30 del XIX secolo, nasce presso Stazione di Gavorrano scorre sul limite S della Piana e raccoglie le acque provenienti dal versante






di Gavorrano - Scarlino e sfocia in mare presso la località il Puntone. La Gora delle Ferriere è formata dalla confluenza del Fosso Venelle e del Fosso Aronna nel settore centro-orientale della valle e sfocia in mare dopo aver attraversato Follonica. In esso però confluiscono diversi torrenti nella zona di Massa Marittima – Cura Nuova.

Lungo il settore settentrionale della fascia costiera si sviluppa la città di Follonica. Essa va ad occupare un esteso areale che dalla linea di costa si estende verso l'entroterra ad ovest del Fiume Pecora. Immediatamente ad est di Follonica si trova il polo industriale del Casone-La Botte che si è sviluppato a partire dagli anni '60. Quest'ultimo occupa un'area di circa un km<sup>2</sup> e si svolgono attività artigianali ed industriali, tra le quali le più significative sono rappresentate dagli stabilimenti per la produzione di acido solforico (della società Nuova Solmine) e per la produzione di biossido di titanio (della società Tiokide; Valandro & Betti, 1997). Il polo industriale si viene così a collocare tra il corso del Fiume Pecora e quello del Canale Allacciante e subito a nord del padule di Scarlino.

Oltre a Follonica, nella Piana si rinvencono i piccoli centri abitati di Cura Nuova, sul limite nord, e di Scarlino Scalo, sul suo limite centro-occidentale. Le restanti aree sono usate a fini agricoli per la coltivazione di seminativi o di oliveti. I rilievi contermini sono occupati invece da boschi ed oliveti. Su settore collinare meridionale sorgono infine i centri abitati di Scarlino e Gavorrano.

# LEGENDA





## SEQUENZA NEOGENICO-QUATERNARIA

-  Sedimenti palustri (Olocene)
-  Sedimenti alluvionali-colluviali (Olocene)
-  Travertini (meteo-genici) (Pleistocene medio-inferiore? / Olocene)
-  Travertini (termo-genici) (Pleistocene Pleistocene medio?-inferiore)
-  Sedimenti fluvio-lacustri e sedimenti marini (Miocene superiore / Pliocene)

## ROCCE MAGMATICHE

-  Graniti (Pliocene inferiore)

## SUBSTRATO PRE-NEOGENICO

-  Unità Liguri (arenarie, calcari e argilliti torbiditiche; Cretaceo superiore / Eocene)
-  Unità Toscana (calcarei e arenarie-calcari torbiditiche; Triassico superiore / Miocene inferiore)
-  Mineralizzazioni (pirite, solfuri polimetallici, alunite)
-  Faglie principali

-  Principali località

..... Limite del bacino idrografico del Fiume Pecora

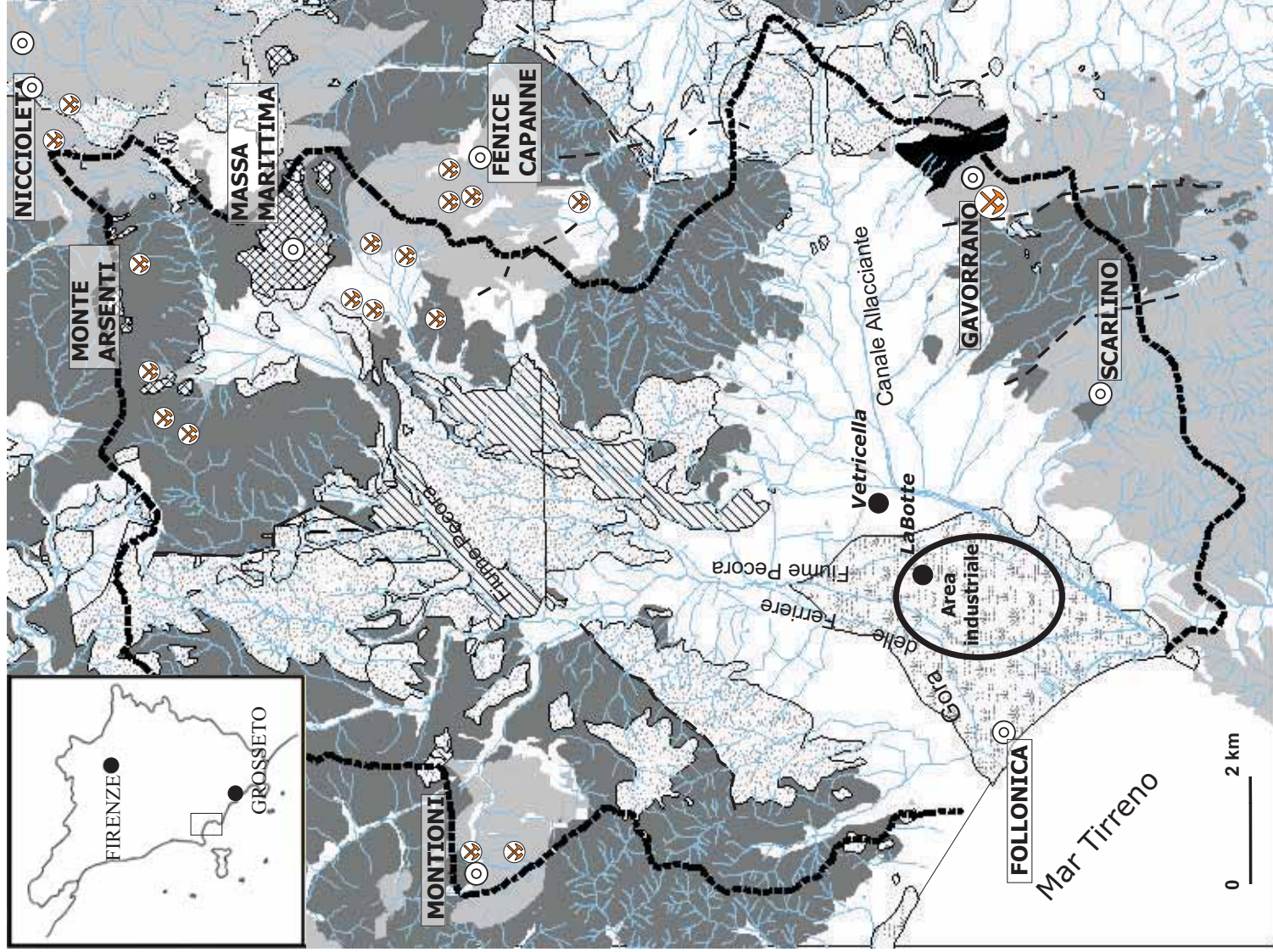


Fig. 5 - Mappa geologica del bacino del Fiume Pecora e della Piana di Scarlino. L'ubicazione dei sondaggi La Botte e Vetricella è indicata da un cerchio nero.

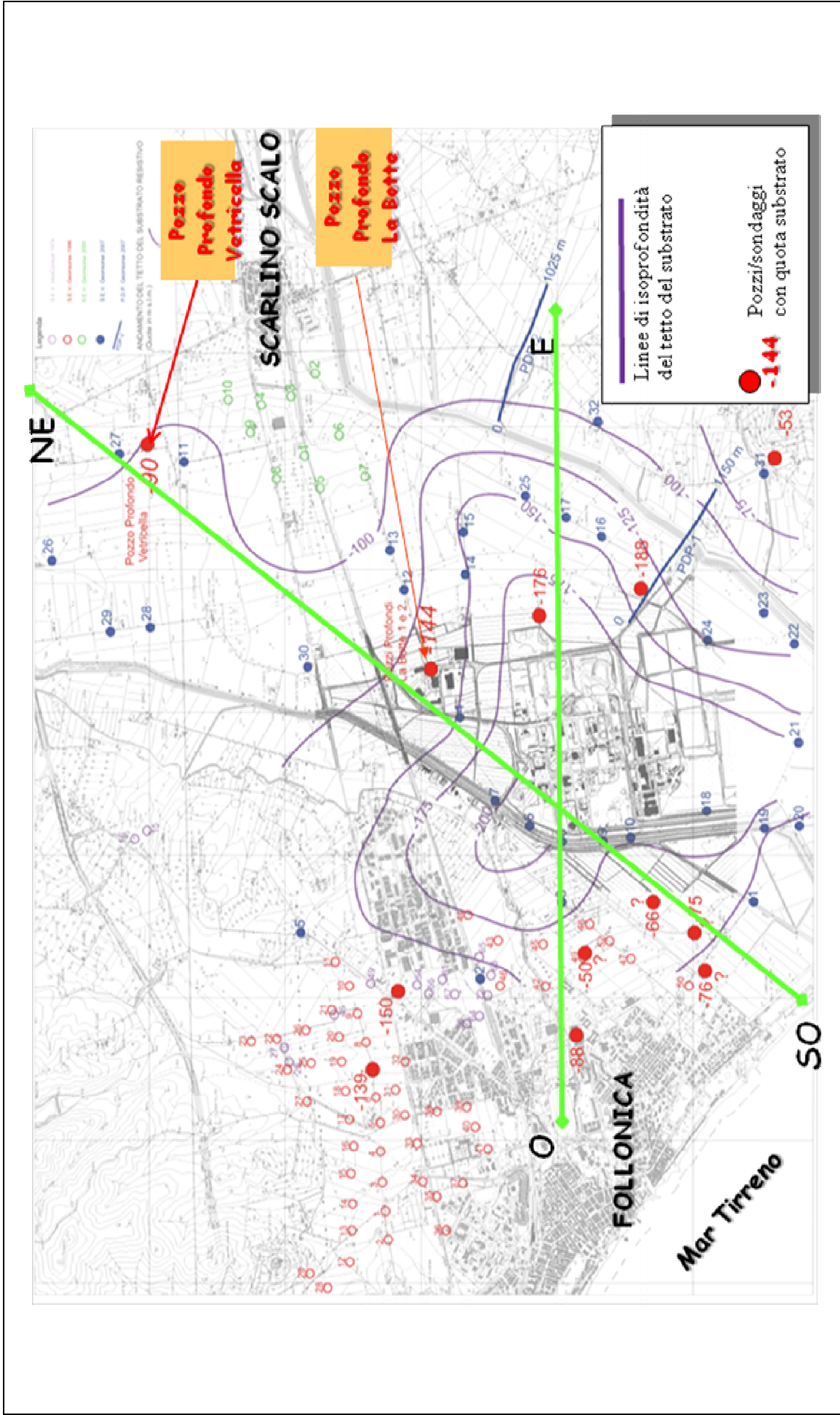


Fig. 6 – Mappa con le linee di isopropondità del substrato desunta da indagini geoelettriche. Sono riportati anche alcune perforazioni che hanno raggiunto il substrato e le tracce delle sezioni di fig. 7 (da ARPAT/DST/UNIFI, 2008, modificata).

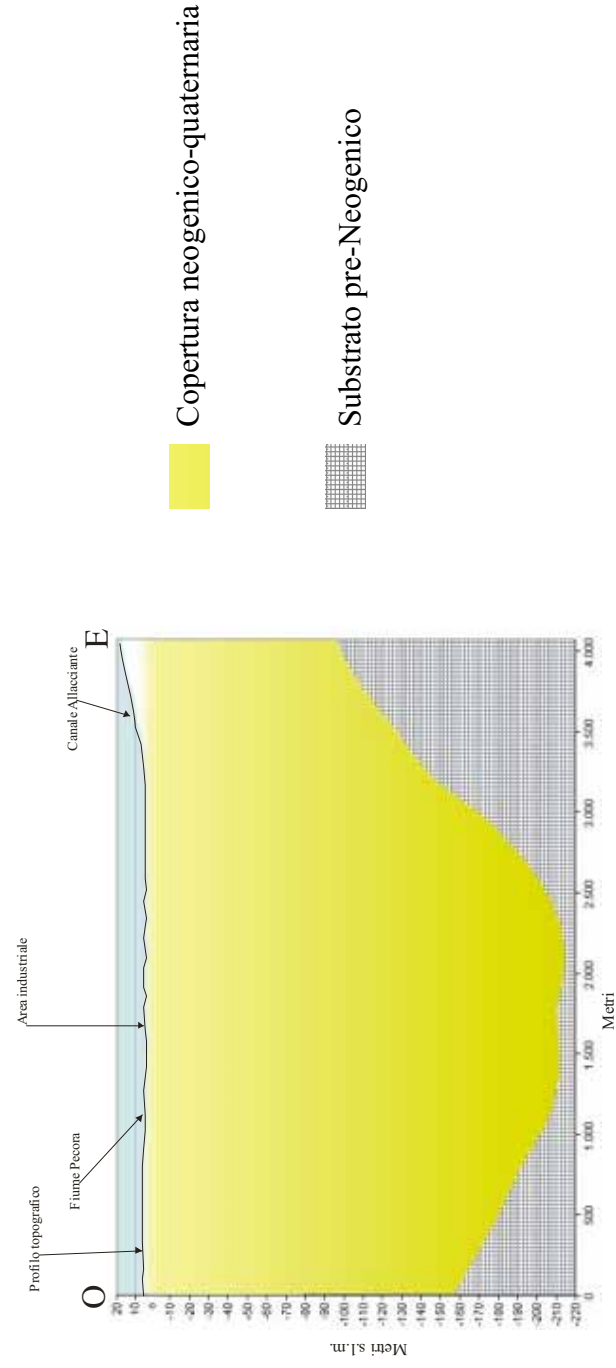
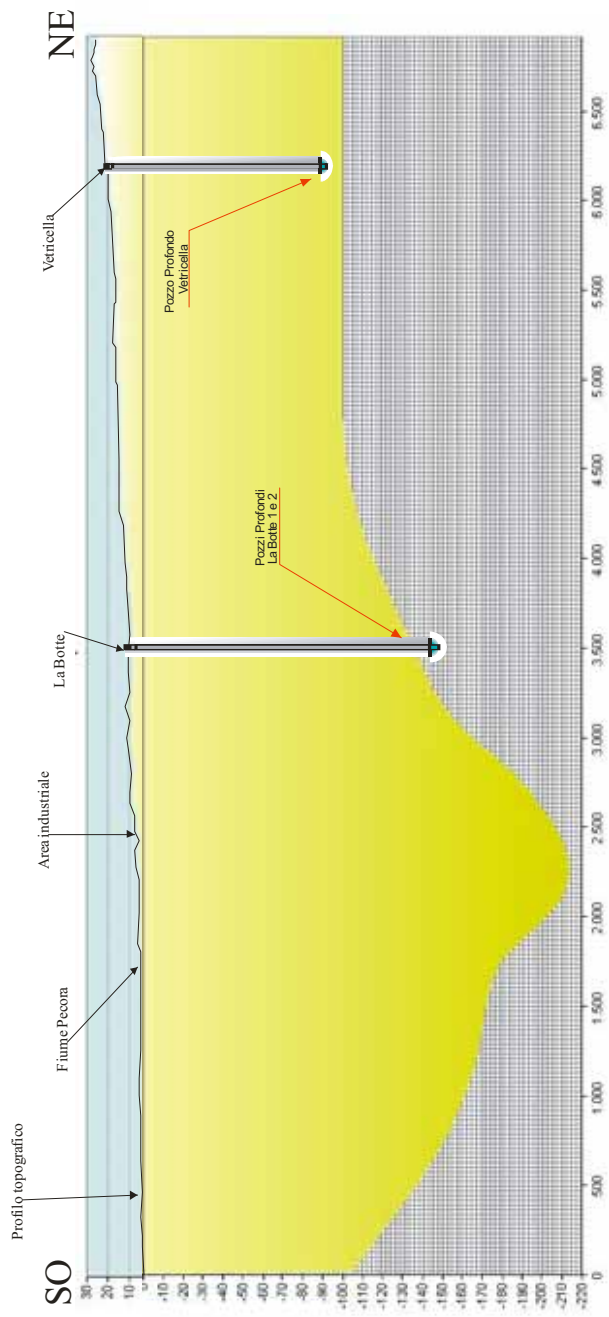


Fig. 7 - Ricostruzione dell'andamento del substrato pre-neogenico nella Piana di Scarlino lungo una sezione NE-SO e lungo una sezione E-O. Le tracce delle sezioni sono riportate in figura 6.

## **2.b - Geologia ed idrogeologia**

Per una visione d'insieme e della geologia della val di Pecora e della Piana di Scarlino si fa riferimento alla carta geologica che è stata realizzata unendo il foglio 119 "Massa Marittima" (Brandi et al., 1968; Brandi et al., 1969) ed il foglio 127 "Piombino" (Jacobacci, 1969; Bertini et al., 1969) della seconda edizione della Carta Geologica d'Italia alla scala 1: 100.000, raccordando i limiti delle formazioni geologiche ed uniformando la loro nomenclatura secondo quanto riportato nella più recente letteratura (Bossio et al., 1993; Benvenuti et al., 2009; Costagliola et al., 2004; Costantini et al., 1993; Gandolfi & Paganelli, 1990; fig. 5).

Non è invece stato possibile realizzare la stessa carta geologica facendo riferimento al più recente progetto CARG in quanto non sono ad oggi disponibili tutti i fogli al 10.000 ed al 50.000 che ricoprono il bacino del Pecora.

Nelle aree collinari che delimitano la Piana di Scarlino affiorano formazioni sedimentarie appartenenti prevalentemente alla Serie Ligure ed in minor misura a quella Toscana. Unicamente nel settore sud-meridionale affiorano rocce magmatiche intrusive, alle quali sono associate rocce metamorfiche.

Le Liguridi sono rappresentate prevalentemente da sequenze torbiditiche costituite da alternanze di calcari marnosi, argilliti ed arenarie, mentre la sequenza magmatica di fondo oceanico è rappresentata da un affioramento di limitata estensione nel settore collinare settentrionale della Piana. La Serie Toscana è rappresentata da rocce calcareo, calcareo-marnose, argillitiche e silicee e da sequenze torbiditico arenaceo-argillitiche. Le rocce intrusive magmatiche sono rappresentate da un corpo granitico di età pliocenica affiorante nell'area di Gavorrano, in prossimità del quale le rocce della Serie Toscana sono state variamente metamorfosate.

Le Piana di Scarlino e le aree di raccordo con i rilievi collinari sono costituite da sedimenti Neogenico-Quaternari. Questi ultimi nella parte costiera sono rappresentati da depositi prevalentemente limoso-argillosi di origine lacustri, lagunari, palustri, torbosi e di colmata, mentre nella parte più interna della piana sono rappresentati da depositi prevalentemente limoso-argillosi di origine alluvionale e colluviale. Un piccolo affioramento di sedimenti di origine marina si rinviene nell'estremità di NE della Piana, nei pressi della località Stazione di Gavorrano. Nell'area di raccordo con i rilievi collinari affiorano invece sedimenti prevalentemente conglomeratici sabbiosi-conglomeratici di origine colluviale.

Dal punto di vista strutturale la val di Pecora è stata modellata principalmente fra l'Oligocene ed il Pliocene dalla tettonica prima compressiva e successivamente distensiva connessa all'evento orogenico appenninico. La tettonica compressiva ha prodotto l'accavallamento delle Unità Liguri su quelle Toscane, come testimoniato dalle faglie inverse e dai sovrascorrimenti rinvenibili tra l'altro nell'area di Gavorrano e Montioni con direzioni prevalente NO-SE (Bossio et al., 1993; Costantini et al., 1993; Gasperi, 1970).

La tettonica distensiva sviluppata secondo linee sia appenniniche che antiappenniniche ha conferito al territorio il suo motivo dominante rappresentato dagli alti strutturali che delimitano la valle e la Piana di Scarlino. La tettonica distensiva è stata responsabile, anche della risalita del corpo intrusivo di Gavorrano, oltre di quelli affioranti nelle aree limitrofe, come Castel di Pietra o quelli individuati nel sottosuolo da sondaggi profondi (Ricceri & Stea, 1992). Le indagini geofisiche, unitamente alle stratigrafie di perforazioni eseguite nella Piana di Scarlino hanno evidenziato come essa sia una depressione colmata da una spessa sequenza di sedimenti neogenico-quadernari non consolidati (ARPAT-DST/UNIFI, 2008; fig. 6 e 7). Questi si sono depositati su di un substrato pre-neogenico che le indagini geofisiche hanno stimato ad una profondità massima di 200 metri dal p.c. e la cui natura sarebbe prevalentemente riferibile a litologie Liguridi ed in minor misura a quelle Toscane (Rossato et al., 2009, 2010a). La sequenza sedimentaria è costituita da spessi livelli a prevalenza limoso-argilloso alternati a sottili livelli a prevalenza sabbioso-ghiaioso.

A livello idrogeologico, la sequenza sedimentaria determina lo sviluppo di un acquifero superficiale di tipo freatico e di uno profondo di tipo multi-falda, come tra l'altro evidenziato da due sondaggi a carotaggio continuo recentemente perforati nell'ambito di convenzioni di ricerca (ARPAT-DST/UNIFI, 2006, 2008), oltre che in lavori pregressi (AQUATER, 1985; Costantini et al., 1993; GEOTECNO, 1997; NUOVA SOLMINE, 1999, 2002; Saragosa, 2000).

Il primo si colloca mediamente a 8-10 m dal p.c. ed ha uno spessore metrico. Il secondo, che è quello di principale interesse ai fini dell'approvvigionamento idrico potabile ed industriale ed agricolo, si colloca a profondità generalmente superiori ai 20 m dal p.c. ed è contenuto in depositi sabbioso-ghiaiosi. Lo spessore variabile della sequenza di sedimenti neogenico-quadernari, determina un numero di acquiferi profondi localmente variabile, che, sulla base delle recenti perforazioni può ritenersi compreso fra i quattro e gli otto. Da un punto di vista geochimico, la zonazione chimica delle acque, ottenuta da pozzi con profondità comprese mediamente fra 50 e 100 metri, mette in evidenza la presenza di acque clorurate lungo il litorale, di acque bicarbonate lungo i rilievi collinari, e di acque solfatiche nella parte più interna della piana (Avio et al., 1995; Bianchi et al., 1997; Saragosa, 2000).

## 2.c - Giacimentologia

Nel bacino del Fiume Pecora sono presenti tre tipologie di mineralizzazioni (Cuteri & Mascaro, 1995; fig. 5):

- mineralizzazioni a solfuri misti
- mineralizzazioni a pirite
- mineralizzazioni ad alunite

Le mineralizzazioni a solfuri misti si rinvengono nell'area a NO di Massa M.ma (Bruscoline –M.te Arsentì) e sono presenti come lenti in corrispondenza del contatto tettonico fra argilliti/calcarei delle Liguridi e il Calcere Cavernoso della Serie Toscana (Burtet Fabris & Omenetto, 1974). La mineralizzazione consiste di calcopirite, galena (argentifera), sfalerite con subordinata pirite (arsenicale) e minori quantità di altri solfuri, solfosali e ossidi (pirrotina, bournite, tetraedrite-tennantite (argentifera), covellina ed antimonite) la ganga è quarzosa e calcitica. In prossimità del contatto tra le due formazioni sono presenti silicizzazione e piritizzazione. Prodotti di alterazione esogena sono rappresentati da masse calcaree e limonitiche sono localmente in associazione con cuprite, malachite, rame nativo, covellina, cerussite e smithsonite.

La mineralizzazione a pirite si rinviene a Gavorrano ed è costituita da corpi a pirite che sono presenti come lenti in associazione con lenti solfato-carbonatiche, sia all'interno delle rocce filladico-quarzose paleozoiche e localmente a skarn sviluppatasi a contatto con rocce granitiche, sia al contatto tra il Calcere Cavernoso e le filladi-quarzose. La mineralizzazione è composta principalmente da pirite accompagnata da minori quantità di ematite e magnetite e piccole quantità di solfuri e solfosali (pirrotina, galena, sfalerite, calcopirite, arsenopirite, tetraedrite, enargite, bournonite, stibina).

La mineralizzazione ad alunite si rinviene nella zona di Montioni ed è composta da lenti e vene di alunite e caolinite ubicate all'interno del Calcere Cavernoso e delle argille a Palombini. La mineralizzazione è accompagnata da silicizzazione. Localmente si rinvengono lenti di ossi-idrossidi di manganese e piccole quantità di cinabro. Nell'area sono inoltre segnalate sorgenti solfuree.

Campagne di prospezione mineraria eseguite nel corso degli anni '80 e '90 (RIMIN, 1990) hanno inoltre evidenziato la presenza di indizi di mineralizzazioni a solfuri misti e solfosali in varie zone del bacino del Pecora. In particolare esse sono state riconosciute a nord ed a sud di Gavorrano.

Sulla base delle caratteristiche mineralogiche l'As in queste mineralizzazioni può essere presente sia in minerali primari (arsenopirite, enargite), sia ospitato come vicariante in solfuri e solfosali

(pirite, tetraedrite-tennantite, stibina, bournonite) che risultare adsorbito su ossi-idrossidi di Fe (Innocenti et al., 1984; Fontani, 2008, Martarelli, 1995; Masotti & Favilli, 1987; Pratellesi, 1984).

La genesi delle mineralizzazioni ospitate nel bacino del Pecora è da ricondurre alla tettagenesi e magmatogenesi appenninica che ha determinato fenomeni di metamorfismo, mobilizzazione e ricristallizzazione dei corpi minerali, i quali, come pre-concentrazioni di natura esalativa sedimentaria, erano già ospitati entro le formazioni triassico-paleozoiche (Lattanzi & Tanelli, 1985; Lattanzi et al., 1994; Tanelli, 1983; Tanelli & Cipriani, 1983; Tanelli & Lattanzi, 1983).

## **2.d - Attività minerarie, metallurgiche ed industriali nella Val di Pecora**

Le tre tipologie di mineralizzazioni presenti nel bacino del Pecora sono state oggetto di coltivazione in varia misura ed in epoche diverse (Badii, 1931; Baiocco et al., 1990, Cucini & Tizzoni, 1992; Guideri, 1992; Cuteri & Mascaro, 1995; Costagliola et al., 2008).

Quelle a solfuri polimetallici dell'area massetana sono state coltivate principalmente in epoca etrusco-romana e medievale per la produzione di rame, piombo e argento, come testimoniato dagli abbondanti cumuli di scorie archeometallurgiche talora associati a minerali di carica. E quindi

La mineralizzazione ad alunite di Montioni è stata oggetto di coltivazione in epoca rinascimentale per l'estrazione dell'allume che veniva impiegato nel campo tessile.

La mineralizzazione a pirite di Gavorrano è stata coltivata dai primi del '900 fino al 1984, anno di chiusura della miniera. Dal 1962, la pirite qui estratta, assieme a quella proveniente dalle miniere di Niccioleta, Boccheggiano e, a partire dagli anni '70, di Campiano, che fino ad allora era trasportata con teleferiche al porto di Portiglioni di Scarlino per essere trasferita all'estero, viene da allora utilizzata per la produzione di acido solforico, pellets di ferro ed energia in uno stabilimento industriale costruito nel polo industriale del Casone-La Botte.

L'acido solforico, ampiamente utilizzato nell'industria chimica, trovava impiego tra l'altro nell'attiguo impianto industriale per la produzione di biossido di titanio.

La produzione di acido solforico con arrostitimento della pirite è avvenuta fino al 1994, anno di chiusura dell'ultima miniera di pirite toscana di Campiano. Da allora la produzione di acido solforico prosegue utilizzando lo zolfo derivato come sottoprodotto della raffinazione del petrolio.

Il processo industriale della pirite ha prodotto grandi quantità di scarti caratterizzati da elevati tenori in As (dalle centinaia ad alcune centinaia di ppm; ARPAT-DST/UNIFI, 2003) ed in altri elementi tossici, che sono stati stoccati a piè di fabbrica, formando cumuli di notevoli dimensioni. Gli scarti sono inquadrabili in tre tipologie: fini di pirite; sterili di pirite e ceneri ematitiche. Queste ultime

sono state utilizzate come materia prima-seconda fino al 1984 presso gli impianti siderurgici di Piombino. I siti dove sono stati stoccati gli scarti industriali sono stati inseriti nel piano regionale di bonifica di siti contaminati e sono stati sottoposti ad operazioni di messa in sicurezza permanente e/o di bonifica.

Da segnalare infine che principalmente l'area costiera della Piana di Scarlino è stata interessata in epoca etrusco-romana e medievale dall'attività metallurgica per il ferro con il minerale ferrifero (ematite) proveniente dall'Isola d'Elba. Le grandi quantità di scorie archeometallurgiche a ferro, spesso frammiste a minerali di carica, sono state poi in gran parte riutilizzate presso gli impianti siderurgici di Piombino durante il primo conflitto mondiale.

## **2.e - Sorgenti geogeniche ed antropogeniche di arsenico**

Sulla base del quadro geo-giacimentologico che caratterizza il bacino del Pecora e delle attività industriali e minerarie/mineralurgiche, recenti ed antiche, che in esso si sono svolte, emerge come le potenziali sorgenti di As possano essere sia di origine naturale che antropica (ARPAT/DST/UNIFI, 2003; Rossato et al., 2010):

- sorgenti naturali: sono rappresentate dalle mineralizzazioni presenti nel bacino contenenti minerali di As;
- sorgenti antropiche recenti: sono rappresentate dagli scarti industriali derivanti dal trattamento di lavorazione della pirite per la produzione di acido solforico caratterizzati da alti tenori di As – mediamente 500 ppm – ;
- sorgenti antropiche antiche: sono rappresentate da scorie archeometallurgiche derivanti dalla metallurgia per metalli di base e per il ferro.

## **2.f - Dati geochimici pregressi di superficie della Piana di Scarlino e della Val di Pecora**

Dalla scoperta alla fine degli anni '90 dell'anomalia in As nella Piana di Scarlino si sono succeduti numerosi studi geologico - ambientali per comprendere le cause all'origine dell'anomalia in As.

A tal fine nell'ambito di convenzioni di ricerca (ARPAT-DST/UNIFI, 2003, 2005), oltre ad essere stati acquisiti ed esaminati i dati geochimici pregressi ed in particolare quelli delle campagne di prospezione mineraria eseguite negli anni '80 e '90 (SAMIN, 1982; RIMIN, 1985; RIMIN, 1990), sono stati prelevati ed analizzati sull'intero bacino del Pecora ulteriori campioni di suolo e di sedimenti fluviali, assieme ad altre matrici ambientali, quali scarti industriali del trattamento della pirite, scorie archeometallurgiche, acque superficiali e sotterranee.

I dati dei sedimenti fluviali raccolti in ARPAT-DST/UNIFI, (2003) – 712 campioni relativi alle campagne di indagine SAMIN, 1982; RIMIN, 1985; ARPAT, 2001; ARPAT-DST/UNIFI, 2003 – sono stati ripresi ed utilizzati per redigere, impiegando il software ARCGIS 9.2, la rispettiva mappa di distribuzione dell'As nella Val di Pecora su base cartografica geologica, riportata in fig. 8. Nella mappa la concentrazione di As è stata articolata in quattro classi (<20; 20-50; 50-100; >100-1500 ppm) tenendo conto dei limiti di legge stabiliti per suoli ad uso pubblico e residenziale (20 ppm) e per quelli ad uso industriale (20-50 ppm; D. Lgs. 152/2006).

Dall'osservazione della mappa di fig. 8 è evidente la presenza di ampie aree caratterizzate da un'intensa anomalia in As distribuite su tutto il bacino del Pecora., con tenori mediamente superiori alle 100 ppm che raggiungono talora valori maggiori delle migliaia di ppm. Esse sono perlopiù localizzate in corrispondenza delle aree mineralizzate, sebbene un'estesa area anomala si sviluppi anche nella porzione centrale della valle, tra i corsi del Pecora e della Gora delle Ferriere e gli abitati di Massa M.ma e Cura Nuova. Da segnalare inoltre che le analisi chimiche effettuate su 21 campioni di sedimenti fluviali da ARPAT-DST/UNIFI (2003) non hanno evidenziato sostanziali differenze fra le concentrazioni di As fra le varie frazioni granulometriche e fra queste ed il talquale. La composizione mineralogica evidenzia la presenza di quarzo e calcite come fasi prevalenti, associati a minori quantità di fillosilicati e talora a ossi-idrossidi di Fe e tracce di altri minerali tra i quali pirite e sfalerite ARPAT-DST/UNIFI (2003).

Con i dati dei suoli delle varie campagne di indagine (AMBIENTE, 1998, 2001; NUOVA SOLMINE, 2001; ARPAT, 2001; ARPAT-DST/UNIFI, 2003; ARPAT-DST/UNIFI, 2005; RIMINI, 1990 – 485 campioni) è stato realizzato un database che è stato utilizzato per redigere la mappa di distribuzione dell'As nei suoli nella Val di Pecora su base cartografica geologica (fig. 9).

Dall'osservazione della mappa di fig. 9, sebbene il campionamento non copra come per i sedimenti fluviali gran parte del settore occidentale del bacino, emerge una situazione analoga a quella mostrata dalla mappa di distribuzione dell'As nei sedimenti fluviali. Ampi areali caratterizzati da un'intensa anomalia in As (con tenori mediamente superiori alle 100 ppm fino ad oltre 1000 ppm) sono distribuiti nell'intero bacino del Pecora. In essa, è sempre ben evidente l'estesa area anomala nella zona della media Val di Pecora (cf. Costagliola et al., 2009). Da segnalare infine come i dati riportati in ARPAT-DST/UNIFI (2003, 2005) evidenzino come non vi siano sostanziali differenze fra le concentrazioni di As nelle varie frazioni granulometriche analizzate e fra i campioni di top-soil rispetto a quelli di sub-soil. Inoltre è stato evidenziato come a livello mineralogico i suoli siano costituiti prevalentemente da quarzo e fillosilicati, ai quali sono variamente associati calcite, ossidrossidi di Fe e tracce di feldspati; rara invece la pirite. L'As è stato rinvenuto associato agli ossidrossidi di Fe ed alla pirite in contenuti fino al 2 %peso (fig. 10-11).

Nel suo complesso, l'analisi dei dati geochimici di superficie evidenzia come l'anomalia in As non sia ristretta alla zona circostante l'impianto acido solforico, ma si estende, seppur in modo marcatamente irregolare, su tutta la Val di Pecora.

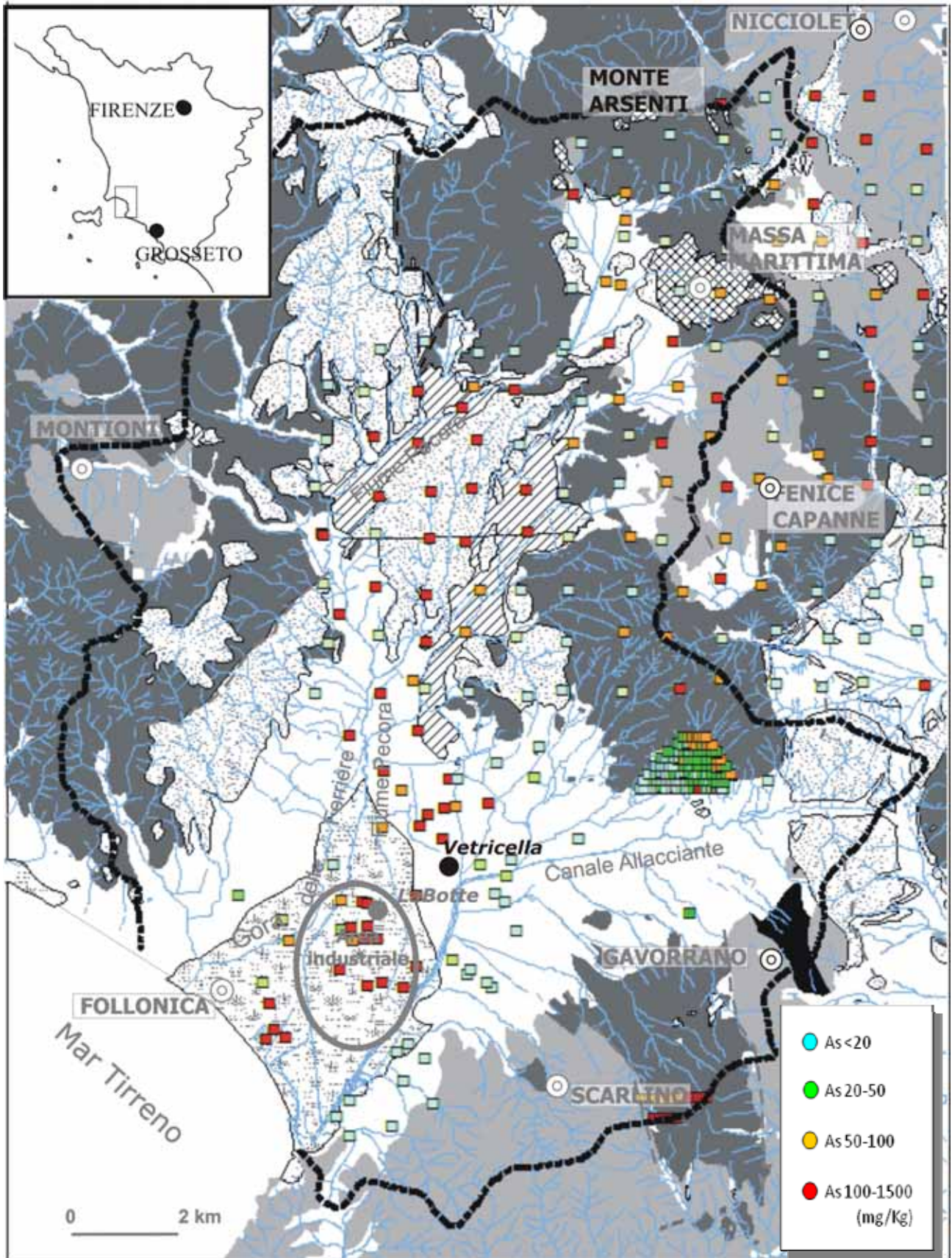


Figura 9 – Mappa di distribuzione dell’As nei suoli della bacino del Fiume Pecora e zone limitrofe.

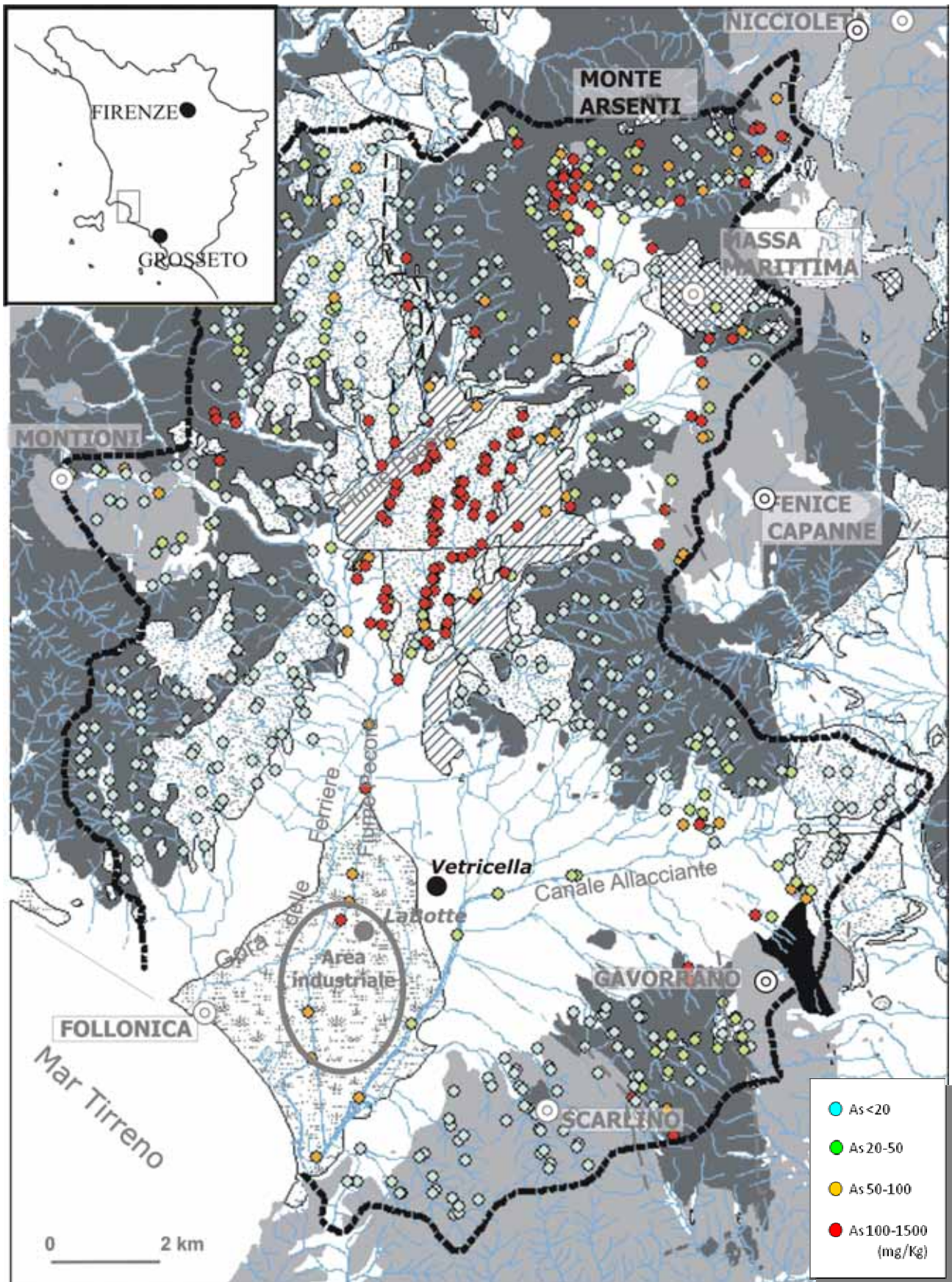


Figura 8 –Mappa di distribuzione dell’As nei sedimenti fluviali del bacino del Fiume Pecora.

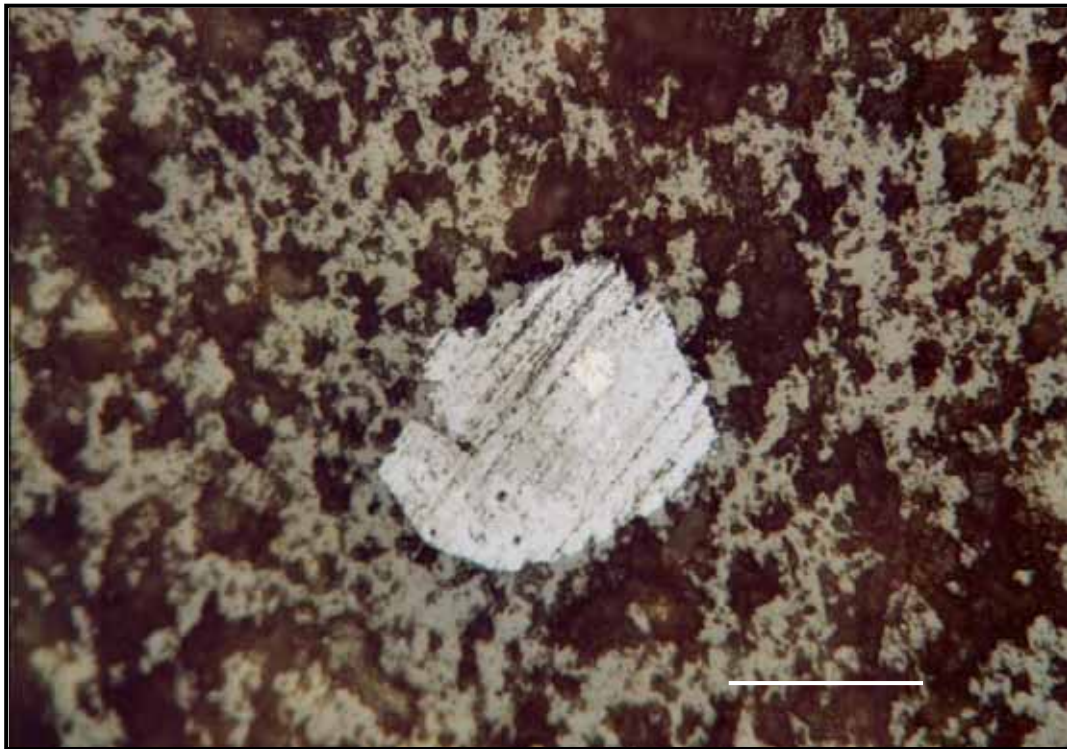
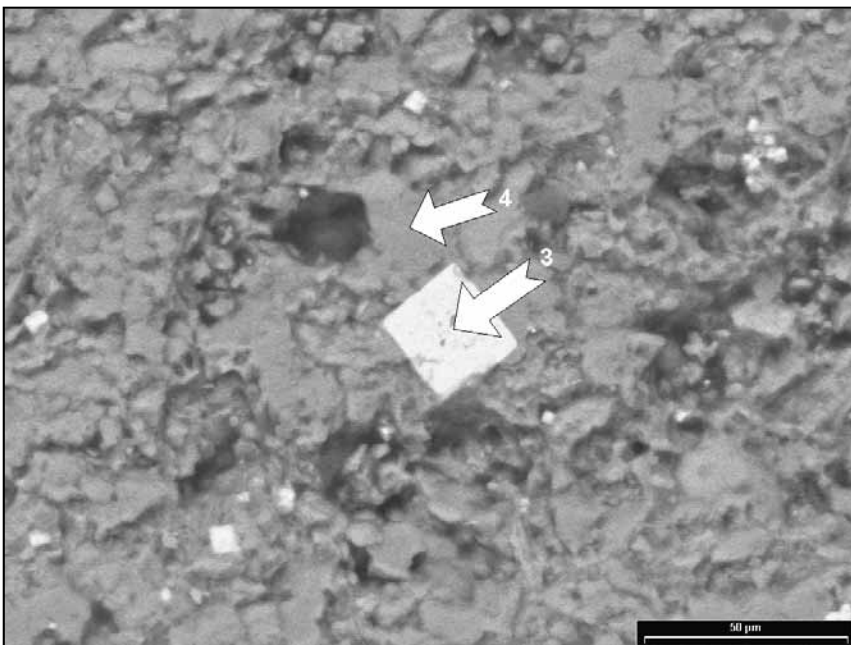


Fig. 10 - Foto in microscopia in luce riflessa di una sezione lucida a nicol // di un campione di suolo – frazione > 2 mm – (campione 26S). Al centro si osserva una fase di colore grigio costituita da idrossidi di ferro che sostituisce un cristallo di pirite subeudrale di cui rimane un relitto (fase gialla) al centro. La barra in basso a sinistra è 100  $\mu\text{m}$  (ARPAT-DST/UNIFI, 2005).



Analisi 3	
Element	Wt %
AlK	1.63
SiK	8.21
MnK	1.09
FeK	87.08
AsK	1.99
Total	100

Analisi 4	
Element	Wt %
SiK	100
Total	100

Fig. 11 - Immagine SEM/EDS di un campione di suolo – frazione > 2 mm – (campione 84S) in elettroni retro-diffusi. Si osserva un idrossido di Fe (bianco e forma cubica) contenente As (1.99 peso%; analisi 3) in ganga prevalentemente quarzosa (analisi 4; colore grigio). Le frecce numerate indicano i punti delle analisi semiquantitative effettuate al SEM/EDS e riportate a destra (ARPAT-DST/UNIFI, 2005).

## **2.g - Dati geochimici pregressi di sottosuolo della Piana di Scarlino: i sondaggi La Botte e Vetricella**

Per comprendere la distribuzione dell'As nel sottosuolo della Piana di Scarlino e quindi acquisire ulteriori dati per meglio definire le cause all'origine dell'anomalia in As nella piana, nell'ambito di convenzioni di ricerca sono stati eseguiti due sondaggi a carotaggio continuo (ARPAT-DST/UNIFI, 2005, 2006, 2008).

Uno di questi (Pozzo La Botte; ARPAT-DST/UNIFI, 2005, 2006) è stato perforato in prossimità dell'impianto industriale per la produzione di acido solforico ed ha raggiunto una profondità di 147 m dal p.c., mentre un altro (Pozzo Vetricella; ARPAT-DST/UNIFI, 2008) è stato scavato in un'area più interna della piana, a circa 3 km dall'area industriale del Casone, potenzialmente lontano da fonti antropiche note di As, ed ha raggiunto una profondità di 92 m dal p.c. (fig. 12; 12bis).

Il sondaggio La Botte ha raggiunto il substrato pre-Neogenico a circa 144 m di profondità dal p.c. dopo aver attraversato una sequenza di sedimenti non consolidati. Il sondaggio Vetricella ha interessato unicamente una sequenza di sedimenti non consolidati; da rilevare che nelle porzioni più profonde delle carote di sondaggio sono stati rinvenuti blocchi (trovanti) di roccia calcareo-argillitica. La presenza di questi, unitamente alla profondità alla quale le indagini geofisiche hanno stimato il substrato pre-Neogenico nell'area Vetricella (ARPAT-DST/UNIFI, 2008), fanno ritenere che tale perforazione sia stata interrotta in prossimità del substrato pre-Neogenico.

La sequenza sedimentaria non consolidata è caratterizzata in entrambi i sondaggi da potenti orizzonti a prevalenza argilloso-limoso ai quali sono intercalati sottili livelli a prevalenza sabbioso-ghiaiosa.

Le carote di sondaggio di entrambi i sondaggi sono state sottoposte ad un dettagliato studio sedimentologico nel corso delle tesi di laurea di Fontani (2008) e Dughetti (2009); fig. 13 e 14. Tali studi hanno confermato che la sequenza sedimentaria è di origine continentale ed hanno chiarito che essa è riferibile ad ambienti di piana alluvionale, canale fluviale, piana sondabile, fino all'ambiente palustre. Non sono stati rinvenuti fossili.

Dai due sondaggi sono stati prelevati campioni di sedimenti e di acque delle falde intercettate. Dalle analisi chimiche eseguite sui sedimenti del sondaggio La Botte (ARPAT-DST/UNIFI, 2005, 2006; Fontani, 2008; Rossato et al., 2010b) e del sondaggio Vetricella (ARPAT-DST/UNIFI, 2008) è stato riscontrato che essi hanno un chimismo a prevalenza alluminoso-silicatica con variabili proporzioni di calcio. L'As mostra in entrambi i sondaggi tenori anomali dalla superficie fino a notevole profondità: contenuti di As di norma superiori al background regionale di 7 ppm e ai livelli

medi crostali di 2 ppm sono stati rinvenuti dalla superficie fino a circa 130 m di profondità nel sondaggio La Botte (ordine delle decine fino ad oltre le migliaia di ppm; 15-1060 ppm) ed a circa 70 m di profondità nel sondaggio Vetricella (ordine di alcune fino ad alcune centinaia di ppm; 6-327 ppm;  $109 \pm 100$  ppm). All'interno di questi intervalli, l'As mostra un andamento con la profondità dell'As alquanto irregolare, caratterizzato da ampie fluttuazioni nelle concentrazioni. I sedimenti degli orizzonti presenti al di sotto di tali profondità in entrambi i sondaggi mostrano un calo verso valori prossimi od inferiori al background regionale di 7 ppm e ai livelli medi crostali di 2 ppm (2-8 ppm per La Botte; 2-19 ppm per Vetricella). Le analisi mineralogiche condotte hanno evidenziato come i sedimenti di entrambi i sondaggi manifestino una composizione dominata da quarzo e fillosilicati, associati a feldspati ed a variabili proporzioni di calcite. Le fasi opache prevalenti sono rappresentate ossi-idrossidi di Fe e di Mn; rara invece la pirite ed assenti fasi proprie di As. L'As è stato rinvenuto associato ad ossi-idrossidi di Fe ed alla rara pirite.

Le analisi chimiche condotte sulle acque delle falde intercettate nei due sondaggi manifestano una composizione che con la profondità passa da solfato-calcica a clorurato-sodica. Grossomodo, tale passaggio avviene al di sotto dei 100 m dal p.c. nel sondaggio La Botte e al di sotto dei 50 m dal p.c. nel sondaggio Vetricella. Nella falda freatica l'As presenta valori estremamente alti nel sondaggio La Botte ( $>1.000$  ppb), mentre sono di pochi ppb nel sondaggio Vetricella. Nelle falde profonde l'As in entrambi i sondaggi presenta tenori da bassi a moderati (da pochi ppb ad alcune decine di ppb) sia nell'aliquota filtrata che in quella non filtrata (1,5-21 ppb per La Botte; 2-45 ppb per Vetricella).

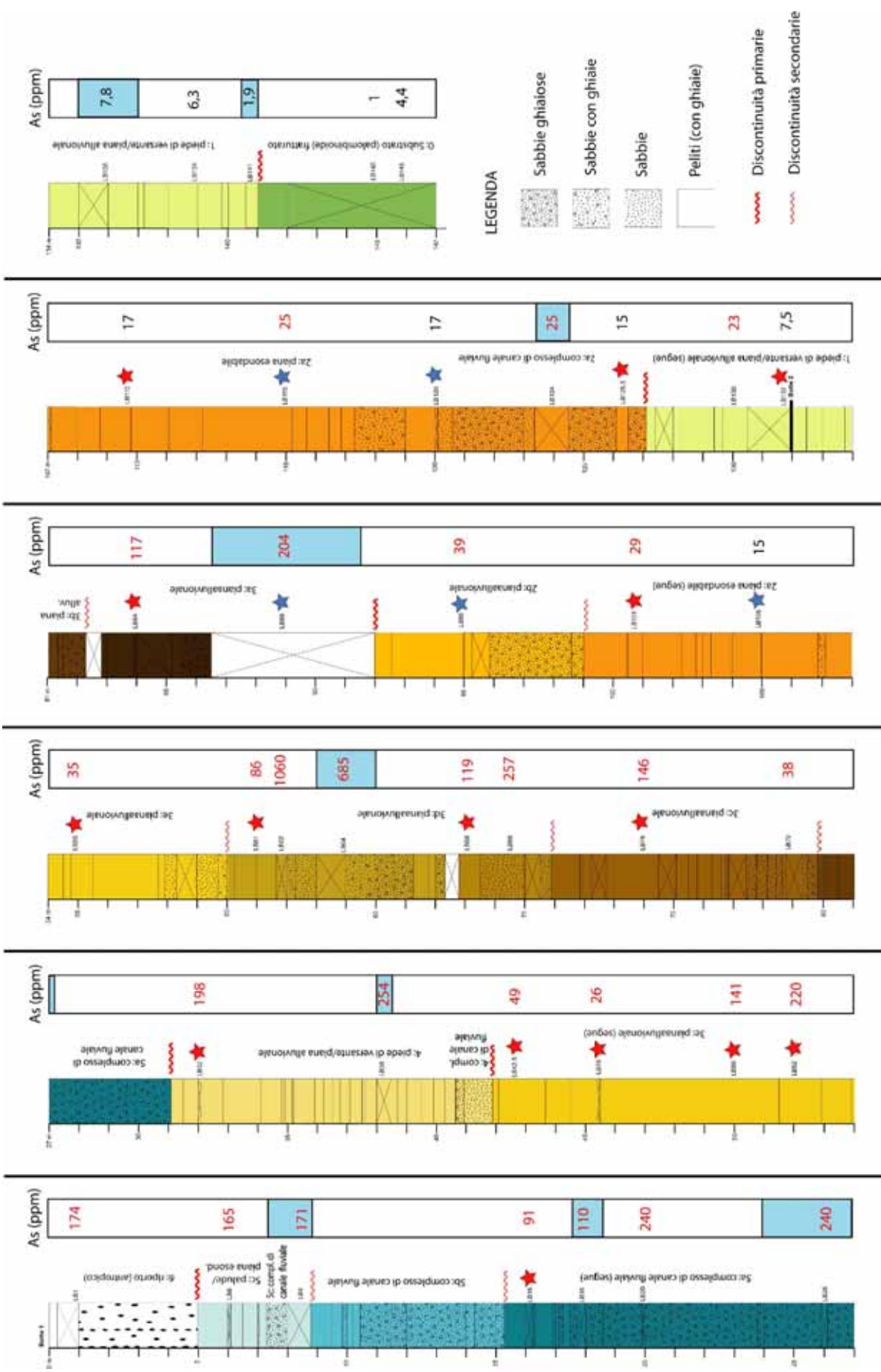
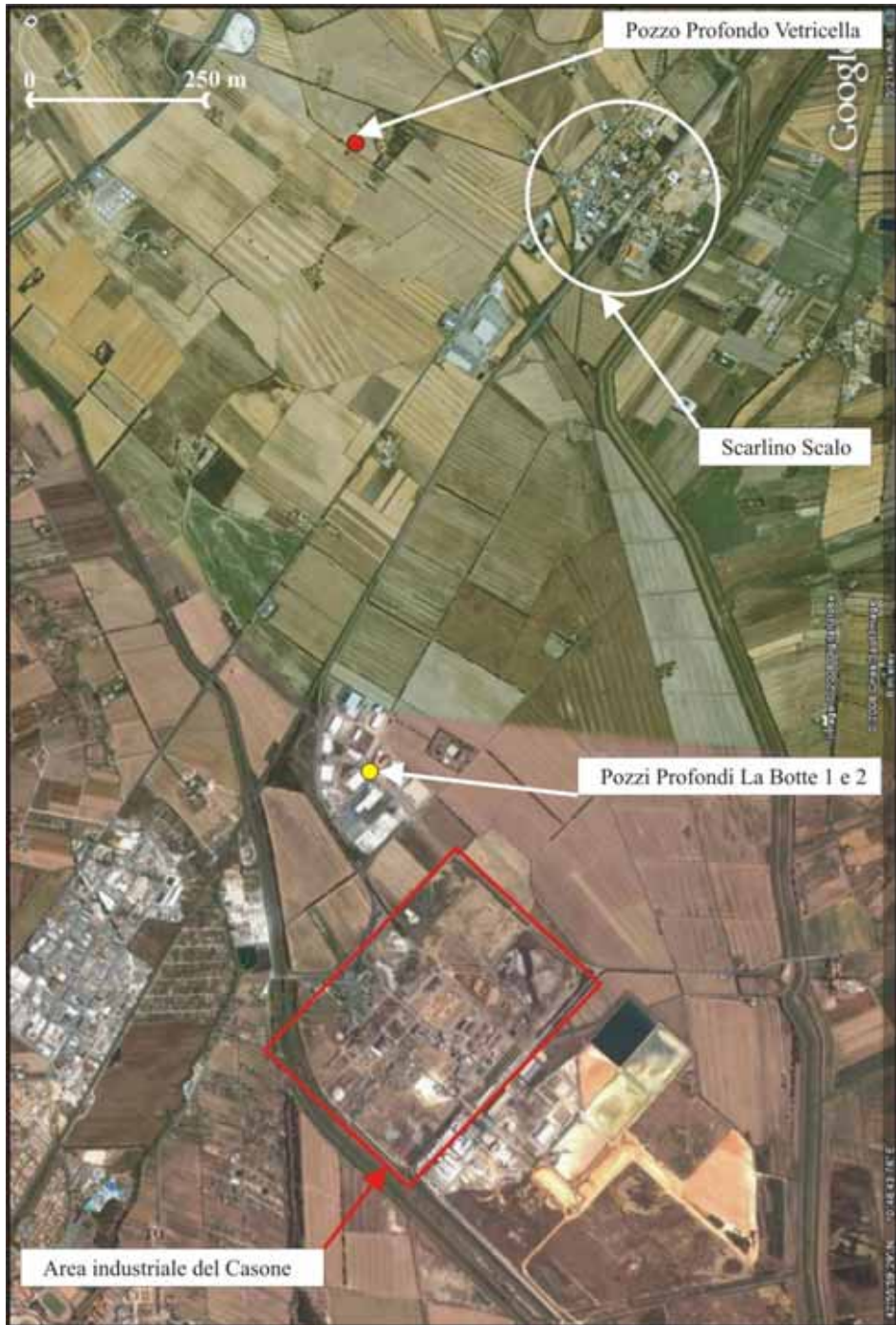


Fig. 13 - Stratigrafia del sondaggio La Botte con a fianco riportate le concentrazioni di As espresse in ppm (da Fontani, 2008).



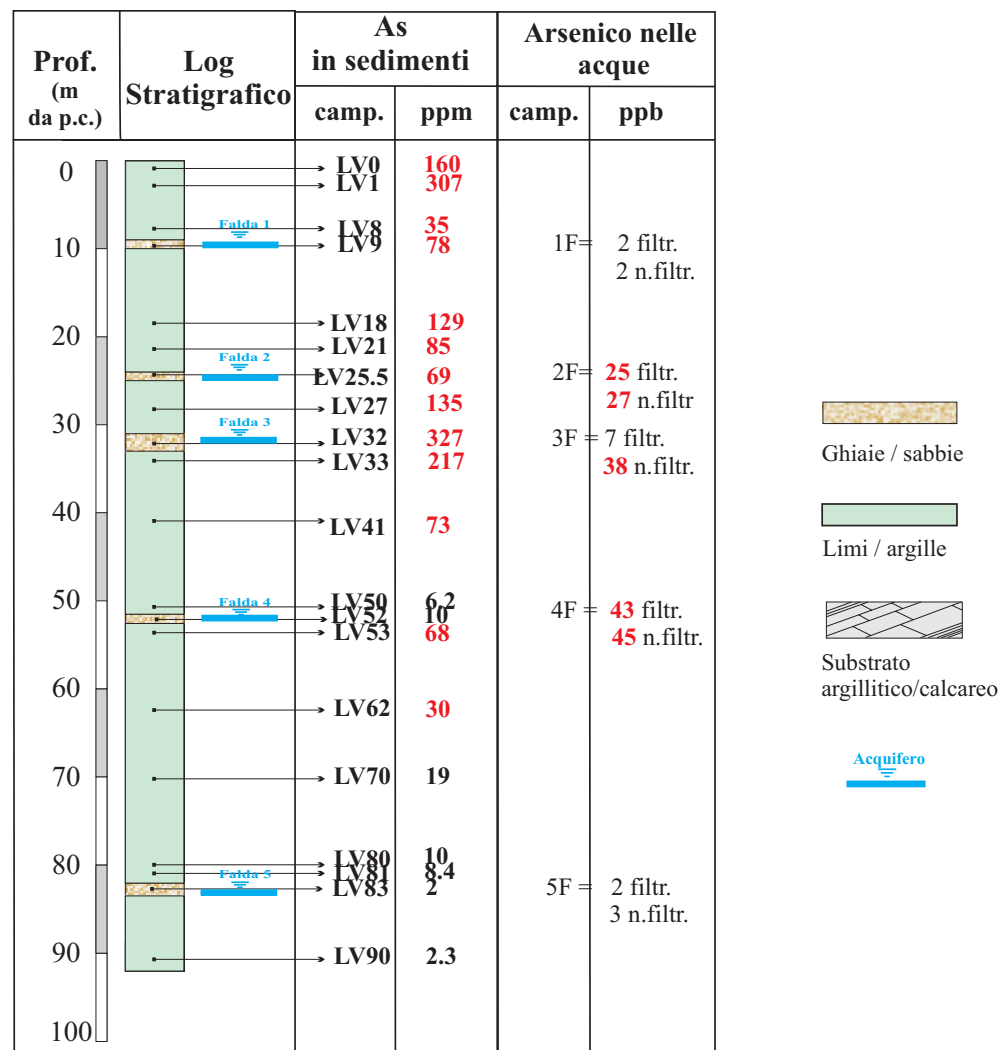
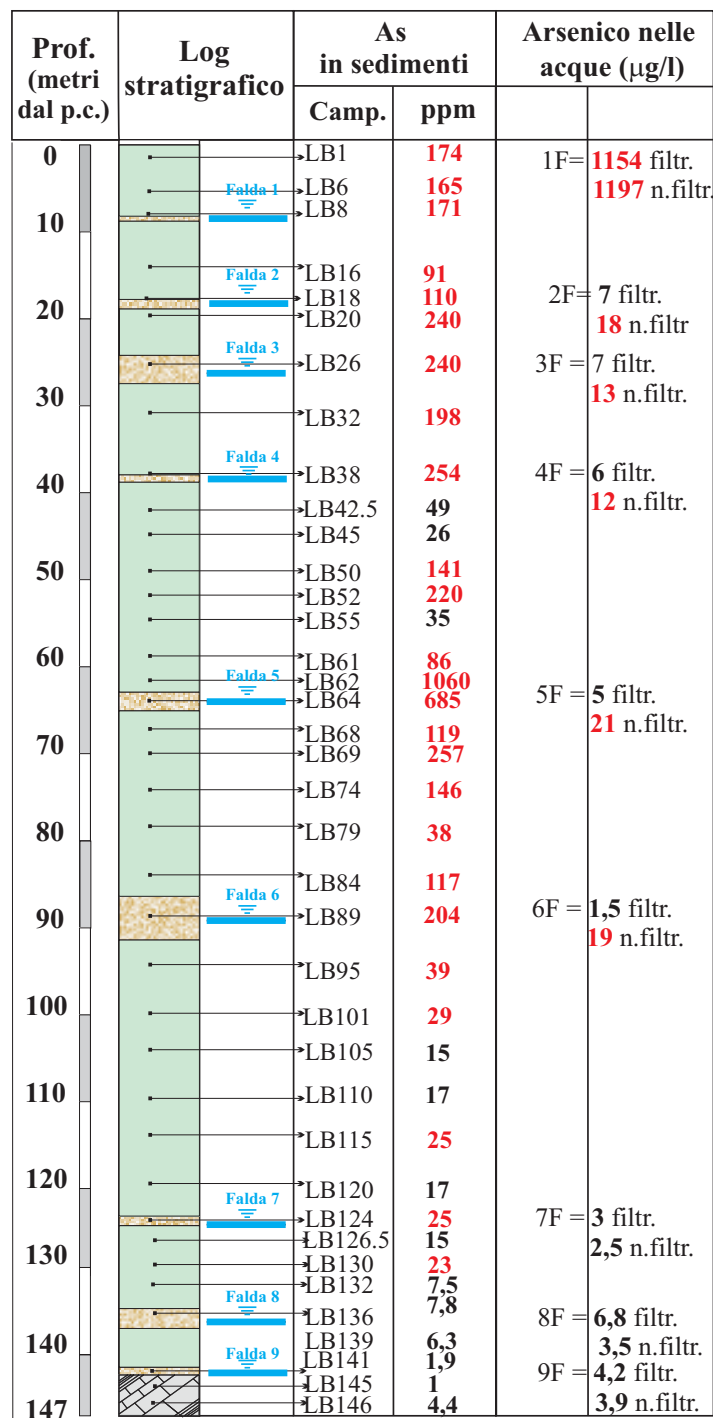


Figura 12bis - Stratigrafia schematica dei sondaggi La Botte e Vetricella con riportate: le concentrazioni di As nei sedimenti e quelle nelle acque non filtrate (n.filtr.) e filtrate (filtr.). In rosso sono riportati i valori che superano il limite normativo di 20 ppm per suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale (D.Lgs 152/2006) e di 10 ppb per le acque destinate al consumo umano (D.Lgs 31/2001).  
 Dati sedimenti La Botte: ARPAT/DST-UNIFI (2006); Dughetti (2007) e Fontani (2008);  
 Dati sedimenti Vetricella: ARPAT/DST-UNIFI (2008);  
 Dati acque La Botte: ARPAT/DST-UNIFI (2006);  
 Dati acque Vetricella: ARPAT/DST-UNIFI (2008).

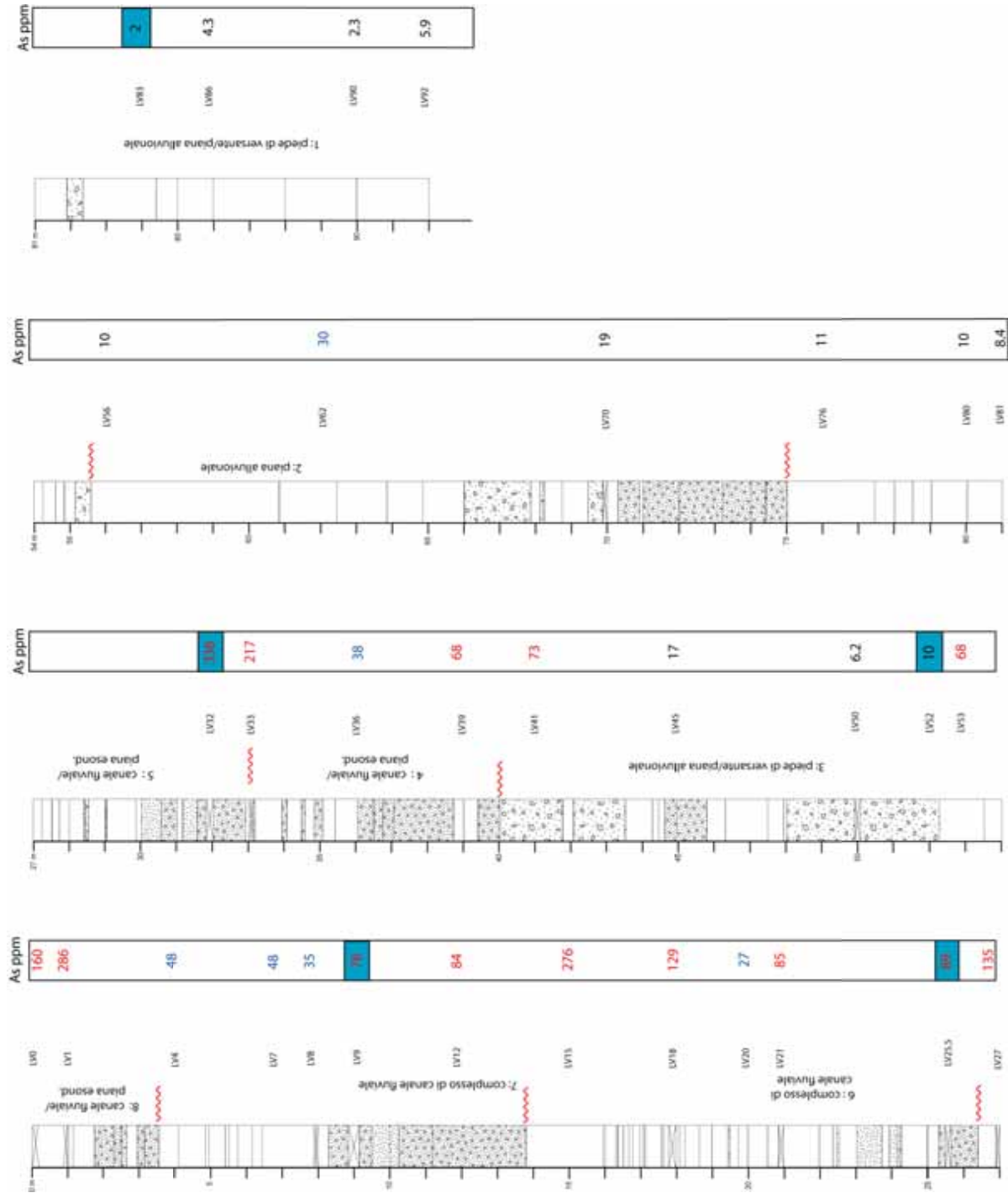


Fig. 14 - Stratigrafia del sondaggio Vetricella con a fianco riportate le concentrazioni di As espresse in ppm (da Dughetti, 2009).

### **3 - APPROFONDIMENTO DEGLI STUDI SUI SONDAGGI VETRICELLA E LA BOTTE**

#### **3.a - Integrazione dati chimici e mineralogici dei sedimenti dei sondaggi Vettricella e La Botte**

Dal sondaggio Vettricella sono stati prelevati ulteriori 10 campioni di sedimenti rispetto ai 20 già indagati da ARPAT-DST/UNIFI (2008) che sono stati caratterizzati chimicamente e mineralogicamente.

In aggiunta a questo, è stato eseguito un approfondimento delle analisi chimiche sui 15 campioni di sedimento del sondaggio La Botte precedentemente indagati da Fontani (2006, 2008) e Dughetti (2007).

##### **3.a.1 - Selezione dei campioni del sondaggio Vettricella**

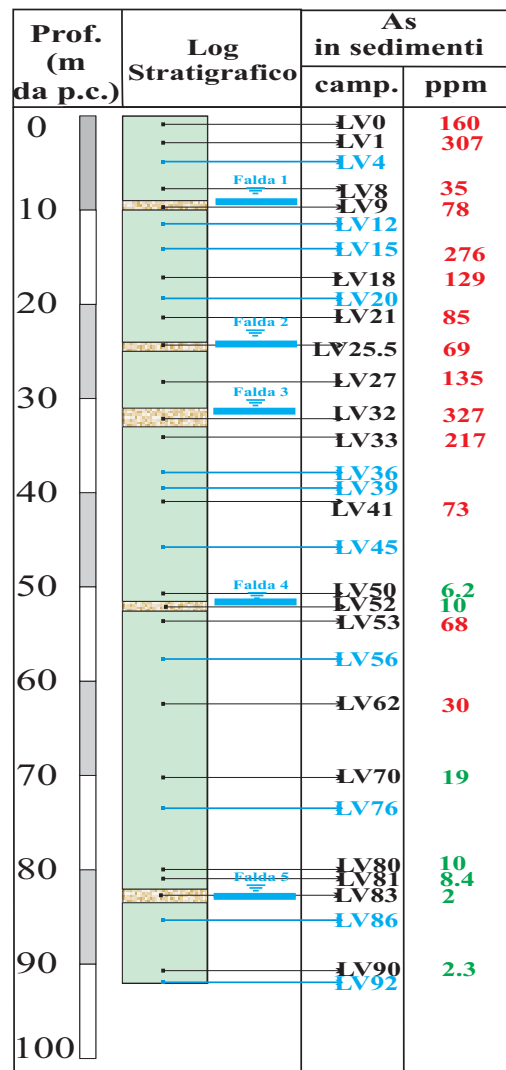
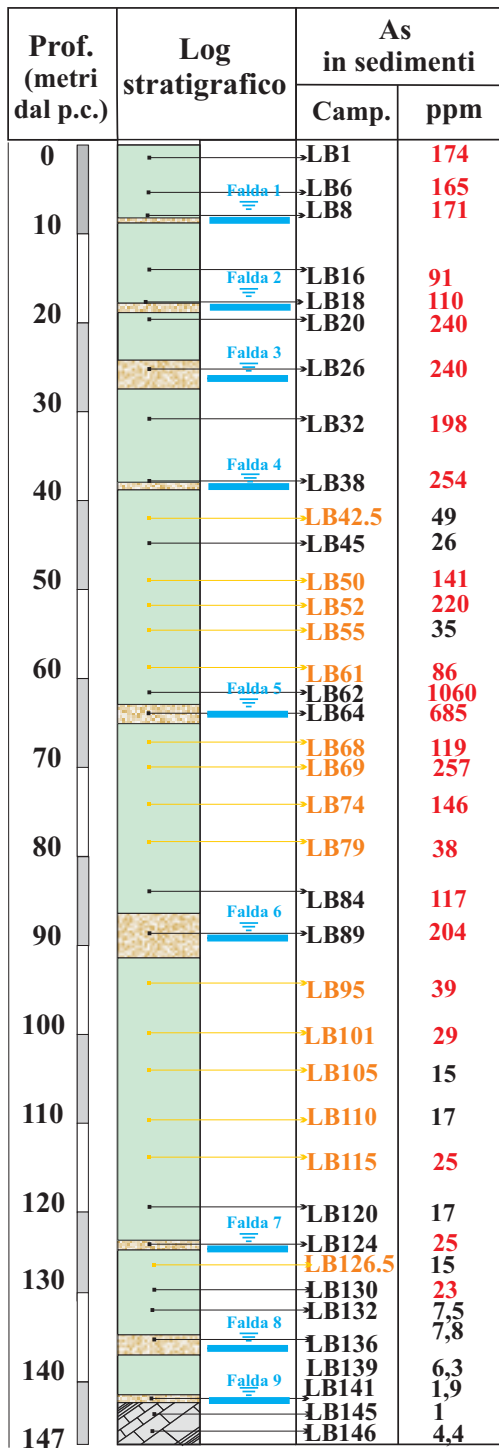
La selezione dei campioni del sondaggio Vettricella è stata effettuata sulla base del log-stratigrafico del sondaggio e della distribuzione chimica dell'As con la profondità riportate in ARPAT-DST/UNIFI (2008). I punti di campionamento sono stati selezionati tenendo conto sia di variazioni litostratigrafiche sia di variazioni del contenuto di As. In particolare il prelievo dei campioni è avvenuto in corrispondenza di quegli intervalli stratigrafici che risultavano caratterizzati da una bassa frequenza di campionamento. I nuovi campioni prelevati, per analogia con la nomenclatura di ARPAT-DST/UNIFI (2008), sono stati denominati LV4, LV12, LV15, LV36, LV39, LV45, LV56, LV76, LV86 e LV92. La loro ubicazione è riportata in figura 14bis.

Il campionamento è consistito nel prelievo di porzioni di carote di sondaggio lunghe circa 10 cm.

La porzione di carota, dopo essere stata caratterizzata sedimentologicamente in modo speditivo, è stata poi suddivisa longitudinalmente in due parti, una delle quali è andata a costituire il campione per le analisi chimiche e mineralogiche, l'altra invece è stata conservata per eventuali analisi di controllo.

##### **3.a.2 - Preparazione dei campioni per le analisi chimiche e mineralogiche**

I campioni di carota del sondaggio Vettricella, dopo essere stati fatti asciugare a temperatura ambiente, sono stati setacciati con un vaglio da 2 mm. Dopo la setacciatura, un'aliquota della frazione < 2 mm è stata passata alla macinazione meccanica effettuata con mortaio e palle di agata, per ottenere una polvere utilizzata per le analisi mineralogiche al diffrattometro (XDR), e chimiche



Ghiaie / sabbie



Limi / argille



Substrato  
argillitico/calcareo

Acquifero



LV92

Nuovi campioni di sedimenti prelevati e caratterizzati in questo studio chimicamente e mineralogicamente

LB115

Campioni di sedimenti (già disponibili) sottoposti ad un approfondimento delle analisi chimiche

Figura 14 bis. - Stratigrafia schematica dei sondaggi La Botte e Vetricella con riportate:

- le concentrazioni di As nei sedimenti, i punti di prelievo dei nuovi campioni (sondaggio Vetricella) e di quelli sottoposti ad integrazione delle analisi chimiche (sondaggio La Botte).

In rosso sono riportati i valori che superano il limite normativo di 20 ppm per suoli ad uso verde pubblico, privato e residenziale (D.Lgs 152/2006).

Dati sedimenti La Botte: ARPAT/DST-UNIFI (2006); Dughetti (2007) e Fontani (2008);

Dati sedimenti Vetricella: ARPAT/DST-UNIFI (2008).

alla fluorescenza a raggi X (XRF), allo spettrofotometro ad assorbimento atomico (AAS) ed allo spettrofotometro a plasma di argon ad accoppiamento induttivo (ICP).

Per il sondaggio La Botte la preparazione dei campioni era già stata eseguita da Fontani (2006, 2008) e Dughetti (2007).

### **3.a.3 - Tecniche di analisi chimiche dei campioni dei sondaggi Vetricella e La Botte**

I campioni del sondaggio Vetricella sono stati analizzati chimicamente sia per gli elementi maggiori che per quelli in tracce. L'analisi degli elementi maggiori è avvenuta su pasticche di acido borico in precedenza realizzate impiegando la frazione < 2 mm, utilizzando come strumento un PHILIPS PW 1480 a dispersione di lunghezza d'onda con tubo ad anticatodo Sc-Mo del Dipartimento di Scienze della Terra. All'analisi strumentale è stato poi applicato un algoritmo di correzione, inserendo i dati della LOI e dello ione ferroso (FeO %) precedentemente misurati.

Gli elementi in tracce sono stati invece analizzati parte (As, Cu, Pb, Zn) mediante AAS, impiegando uno strumento Perkin Elmer Analyst 100 dotato di generatore di idruri FIAS (Flow Injection Analyst System) presso il laboratorio di analisi chimiche del Dipartimento di Scienze della Terra e parte (Sb, Hg, Li, S) presso quello del Polo Scientifico di Sesto F.no (FI) mediante ICP impiegando uno strumento Perkin Elmer Optima 2000 OES DV.

In entrambi i casi, un'aliquota in polvere della frazione < 2 mm è stata sottoposta ad attacco in acqua regia (0.25 gr vs. 15 ml HCl + 5 HNO<sub>3</sub>). L'attacco è avvenuto a caldo (ad una temperatura di circa 40 °C) per circa 2 ore in un forno a sabbia, in modo da evitare perdite di As in fase volatile. Tutte le soluzioni ottenute dagli attacchi sono state filtrate con appositi filtri di carta Whatman 42 da 0.45 µ per eliminare i residui di campione non portati in soluzione e successivamente trasferite in palloni da 100 ml e portate a volume, in modo da ottenere una soluzione diluita 1: 200. Al momento dell'analisi la soluzione madre è stata, nel caso, opportunamente diluita al fine di ottenere una concentrazione idonea ai limiti di rilevabilità strumentale.

Per quanto riguarda il sondaggio La Botte, le aliquote in polvere della frazione < 2 mm dei campioni, sono state inviate per le analisi chimiche al laboratorio di analisi ACME di Vancouver (Canada). Qui i campioni sono stati sottoposti ad attacco in acqua regia (0.25 gr vs. 15 ml HCl + 5 HNO<sub>3</sub>) e la soluzione ottenuta è stata successivamente analizzata mediante ICP-MS per tutti gli elementi in tracce.

Il controllo di qualità dei dati è consistito nell'analisi di campioni in doppio, di standard internazionali, di campioni di bianco ed il confronto dei risultati ottenuti con tecniche diverse.

Precisione ed accuratezza delle analisi sono risultate inferiori al 10%.

### **3.a.4 - Tecniche di analisi mineralogiche dei campioni del sondaggio Vetricella**

La composizione mineralogica dei campioni del sondaggio Vetricella è stata studiata mediante diffrazione a raggi X, microscopia ottica in luce riflessa e microscopia elettronica a scansione. Per l'analisi diffrattometrica, la polvere della frazione < 2 mm di tutti i campioni è stata analizzata con diffrattometro Philips PW 1050/37 con tubo a Cu (condizioni di alimentazione 40kV-20mA), monocromatore secondario a grafite, nell'intervallo angolare 5-70° con una velocità di scansione di 2°/min. L'interpretazione dei diffrattogrammi è stata effettuata con l'ausilio del software Philips X'pert.

Alcuni campioni ritenuti significativi sono stati ulteriormente indagati al microscopio ottico in luce riflessa ed al microscopio ottico a scansione (SEM/EDS). Per queste caratterizzazioni mineralogiche frammenti presenti nel sopravaglio del setaccio a 2 mm, sono stati utilizzati per preparare sezioni lucide. Queste ultime sono state osservate con microscopio in luce riflessa (microscopio ZEISS D7082 munito di macchina fotografica ZEISS MC80) e successivamente sono state esaminate al SEM/EDS con un microscopio SEM/EDS ZEISS MA 15 Scanning Electron Microscope. I dati sono stati ridotti utilizzando il software-hardware Edax Falcon X-ray Energy Dispersion Microanalytical System. Le misure sono state effettuate con un potenziale di accelerazione di 25 kV e in tali condizioni il limite di rilevabilità dei vari elementi è pari a circa l'1% in peso.

### **3.b - Risultati delle analisi chimiche e mineralogiche**

I risultati delle analisi chimiche eseguite sui sedimenti del sondaggio La Botte sono riportati in Tab. 1 e 2, mentre quelli del sondaggio Vetricella sono riportati in Tab. 3 e 4.

I risultati delle analisi mineralogiche sono invece riportati in Tab. 5 e Tab. 6, rispettivamente per il sondaggio La Botte e per quello Vetricella.

I dati chimici e mineralogici acquisiti nel corso della presente ricerca, unitamente a quelli disponibili da studi pregressi, consentono di evidenziare quanto segue.

I sedimenti di entrambi i sondaggi risultano caratterizzati da un chimismo nel quale prevale la componente alluminoso-silicatica, alla quale si associa in variabili proporzioni quella calcitica.

L'As in entrambi i sondaggi presenta concentrazioni che dalle unità di ppm raggiungono contenuti dell'ordine delle centinaia di ppm, con un campione del sondaggio La Botte che arriva a superare le migliaia di ppm.

Rispettivamente si hanno contenuti compresi fra 1 e 1060 ppm ( $140 \pm 204$  ppm) per i campioni del sondaggio La Botte e fra 2 e 336 ppm ( $93 \pm 103$  ppm) per quelli del sondaggio Vetricella.

Gli intervalli composizionali dell'As riscontrati nei sedimenti dei sondaggi sono confrontabili con quelli dei campioni di suolo e sedimenti fluviali prelevati in precedenti studi (vedi fig. 8 e 9). In particolare, i campioni più superficiali di entrambi i sondaggi presentano contenuti in As comparabili con quelli dei campioni di suolo prossimi ai siti di perforazione.

Gli altri elementi in tracce presentano concentrazioni che, come l'As, da valori prossimi od inferiori alle unità di ppm arrivano a qualche centinaio di ppm, con lo S che assume in alcuni casi valori superiori alle migliaia di ppm. Alcuni elementi (Sn, Se, Cd, Mo) mostrano contenuti sempre, o quasi, inferiori al limite di rilevabilità strumentale.

Il confronto fra il contenuto degli elementi in tracce dei sedimenti dei sondaggi con la concentrazione media crostale (CMC) e, ove disponibile, con la concentrazione di background della Regione Toscana (CBT), rivela vari gradi di arricchimento oltre che per l'As anche per B, Hg, Pb, Sb, Zn, Li, S, Cu e Cs.

In fig. 15 e 16 sono riportati i profili di concentrazione con la profondità dell'As e degli elementi in tracce più significativi. In entrambi i sondaggi, si osserva un repentino calo del contenuto in As nei sedimenti più profondi, con passaggio da tenori dell'ordine delle centinaia di ppm a contenuti dell'ordine delle decine od unità di ppm. La linea di demarcazione può essere orientativamente fissata a circa 70-80 m dal p.c. per il sondaggio Vetricella ed a circa 130 m dal p.c. per il sondaggio La Botte. In particolare, dalla superficie fino a questi limiti, l'As non mostra nessun andamento

specifico con la profondità l'As e manifesta invece ampie oscillazioni nelle concentrazioni, con bruschi passaggi da tenori prossimi alle decine di ppm fino a tenori delle centinaia di ppm.

In entrambi i sondaggi si nota inoltre come un andamento con la profondità simile a quello dell'As, con passaggio da valori anomali a valori normali attorno ai 70-80 ed ai 130 m di profondità dal p.c. rispettivamente per il sondaggio Vetricella e La Botte, sia mostrato da Pb e Zn, in minor misura dal Hg, e più limitatamente dall'Sb e dallo S. I dati disponibili per Li e Cs (anche se in quest'ultimo caso solo parziali) del sondaggio Vetricella rivelano un andamento simile a quello dell'As anche per questi elementi.

Sulla base del profilo di concentrazione con la profondità manifestato dall'As e dagli altri elementi nei due sondaggi, la sequenza quaternaria della Piana di Scarlino può essere suddivisa in due intervalli:

- intervallo con sedimenti geochemicamente anomali per As (e Pb, Zn  $\pm$  Hg, Sb, S, Li, Cs): questo si sviluppa dal livello di campagna fino a profondità di circa 130 nel sondaggio La Botte ed a circa 70-80 m nel sondaggio Vetricella;
- intervallo con sedimenti geochemicamente "normali" per As (e Pb, Zn  $\pm$  Hg, Sb, S, Li, Cs): questo si estende da queste profondità fino al substrato pre-neogenico. Anche quest'ultimo, appare caratterizzato da tenori geochemicamente normali.

Per quanto riguarda la mineralogia (fig. 17-21), i sedimenti di entrambi i sondaggi hanno evidenziato all'analisi diffrattometrica come la frazione < 2 mm sia caratterizzata dalla prevalenza di quarzo e fillosilicati (miche e minerali argillosi), ai quali si associano in proporzioni variabili calcite e feldspati ed in minor misura ossi-idrossidi di Fe. La frazione > 2 mm, analizzata al microscopio ottico e al SEM, conferma la composizione mineralogica individuata sulla frazione fine, indicando che i clasti che costituiscono la frazione grossolana dei sedimenti sono di natura quarzoso-silicatica e calcarea. All'interno della matrice quarzoso-silicatica e calcarea sono stati rinvenuti ossi-idrossidi di Fe ed in minor misura di Mn. Gli ossi-idrossidi di Fe si presentano in aggregati a morfologia cubica o come ricoprimenti di grani. La pirite è stata rinvenuta solo in rari casi sia come cristalli singoli che come relitti all'interno degli ossi-idrossidi di Fe. Varie sono state le fasi accessorie riconosciute (zirconio, rutilo, apatite, monazite, ilmenite). Assenti invece le fasi proprie di As.

L'As al SEM/EDS è stato rilevato negli ossi-idrossidi di Fe (fino al 1,38 %peso) e in rari casi nella pirite.

Sigla campione	Tipo di campione	Prof. (m da p.c.)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
LB1	Sedimento quaternario	1	50,35	0,72	1,93	10,23	0,21	1,01	13,95	5,87	0,44	2	0,13	13,17
LB6	Sedimento quaternario	6	54,45	0,84	2,46	3,37	0,09	1,7	21,22	4,68	0,4	3,36	0,06	7,38
LB8	Sedimento quaternario	8	52,33	0,44	1,61	14,24	0,15	2,39	10,73	5,2	0,28	1,46	0,06	11,12
LB16	Sedimento quaternario	16	58,86	0,87	2,28	2,58	0,06	2,4	18,96	4,43	0,38	2,99	0,07	6,13
LB18	Sedimento quaternario	18	70,62	0,39	1,88	0,52	0,11	2,16	10,6	8,41	0,3	1,3	0,09	3,63
LB20	Sedimento quaternario	20	58,29	0,39	1,85	0,47	0,54	0	15,61	8,21	0,26	2,04	0,05	12,28
LB26	Sedimento quaternario	26	61,58	0,46	2,2	1,53	0,83	0	16,66	9,25	0,18	2,33	0,07	4,92
LB32	Sedimento quaternario	32	53,46	0,88	2,2	0,6	0,2	0,23	18,13	7,11	0,17	3,3	0,04	13,67
LB38	Sedimento quaternario	38	47,82	0,42	1,69	18,71	0,19	0,72	10,03	5,31	0,21	1,4	0,04	13,45
LB42,5	Sedimento quaternario	42,5	55,12	0,87	2,12	1,73	0,41	0,26	20,19	8,15	0,21	3,25	0,07	7,6
LB45	Sedimento quaternario	45	49,91	0,82	2,06	10,74	0,2	1,16	16,11	6,2	0,2	2,77	0,05	9,77
LB50	Sedimento quaternario	50	52,06	0,76	2,28	8,06	0,07	0,82	19,54	5,81	0,22	4,12	0,04	6,22
LB52	Sedimento quaternario	52	64	0,7	2,72	0,41	0,11	0,55	20,05	4,56	0,73	3,22	0,09	2,86
LB55	Sedimento quaternario	55	55,63	0,95	1,93	3,96	0,06	1,57	17,06	4,78	0,19	2,92	0,04	10,91
LB61	Sedimento quaternario	61	58,05	0,89	2,27	0,5	0,03	0,66	21,03	4,56	0,3	3,43	0,07	8,22
LB62	Sedimento quaternario	62	57,99	0,75	2,07	0,58	0,3	1,34	17,86	10,83	0,3	2,76	0,12	5,1
LB64	Sedimento quaternario	64	70,84	0,46	2,31	0,77	0,25	0,06	11,23	8,93	0,32	1,4	0,07	3,37
LB68	Sedimento quaternario	68	53,29	0,98	2,19	1,1	0,05	0,95	20,12	6,12	0,24	3,53	0,05	11,37
LB69	Sedimento quaternario	69	68,23	0,56	2,63	0,5	0,07	0,7	16,37	4,14	1	2,76	0,09	2,95
LB74	Sedimento quaternario	74	56,73	0,84	2,66	3,89	0,04	0,54	19,55	5,61	0,67	2,87	0,1	6,5
LB79	Sedimento quaternario	79	62,19	0,76	2,25	0,59	0,41	0,1	20,03	6,24	0,69	3,29	0,11	3,33
LB84	Sedimento quaternario	84	57,81	0,82	2,52	0,51	0,14	0,43	18,18	6,89	0,54	2,88	0,13	9,16
LB89	Sedimento quaternario	89	71,88	0,49	1,86	0,67	0,11	0,36	13,82	4,85	0,7	2,27	0,09	2,9
LB95	Sedimento quaternario	95	59,26	0,79	2,24	0,48	0,11	0	19,47	7,4	0,5	2,89	0,14	6,4
LB101	Sedimento quaternario	101	57,69	0,8	2,44	0,48	0,12	0,16	21,7	6,94	0,47	3,56	0,14	5,51
LB105	Sedimento quaternario	105	62,87	0,74	1,97	0,37	0,13	0,2	20,53	5,49	0,68	2,72	0,1	4,2
LB110	Sedimento quaternario	110	61,68	0,75	2,3	0,3	0,04	0,31	20,54	6,07	0,55	3,27	0,07	4,12
LB115	Sedimento quaternario	115	56,16	0,83	2,97	0,42	0,12	0,7	22,48	6,74	0,44	3,51	0,12	5,5
LB120	Sedimento quaternario	120	57,74	0,76	2	0,48	0,12	0,3	18,12	5,97	0,79	2,35	0,16	11,21
LB124	Sedimento quaternario	124	64,41	0,66	2,26	0,68	0,14	0,93	17,4	6,2	0,68	2,4	0,13	4,09
LB126,5	Sedimento quaternario	126,5	58,66	0,7	2,24	0,45	0,2	0,75	19,28	7,01	0,63	2,51	0,14	7,43
LB130	Sedimento quaternario	130	56,7	0,75	2,15	0,86	0,21	0,33	17,84	6,68	0,71	2,42	0,13	11,21
LB132	Sedimento quaternario	132	59,15	0,74	2,64	0,58	0,17	1,9	19,32	6,61	0,49	2,82	0,08	5,5
LB136	Sedimento quaternario	136	61,61	0,68	2,34	0,96	0,17	1,2	18,43	6,23	0,42	2,95	0,09	4,9
LB139	Sedimento quaternario	139	52,88	0,91	2,73	1,05	0,13	2	22,27	7,15	0,38	3,81	0,09	6,6
LB141	Sedimento quaternario	141	45,35	0,67	2,24	10,02	0,14	1,8	18,34	4,27	0,42	3,08	0,06	13,6
LB145	Substrato pre-Neogenico	145	35,64	0,08	1,23	30,2	0,41	1,02	2,76	4,45	0,07	0,11	0,06	23,97
LB146	Substrato pre-Neogenico	146	52,74	0,87	2,39	2,47	0,06	1,4	22,63	4,77	0,45	4,45	0,07	7,7

Tab. 1 – Composizione degli elementi maggiori (in %peso) dei 38 campioni del sondaggio La Botte. I risultati si riferiscono alla frazione < 2 mm con l'eccezione dei campioni di substrato LB145 (calcare siliceo) e LB146 (argillite) i quali si riferiscono alla "bulk analysis". Le linee grigie identificano gli acquiferi. LOI : loss on ignition. I dati sono tratti da Fontani (2008) e Dughetti (2007).

Sigla campione	Tipo di campione	Prof. (m da p.c.)	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Li	Cs	Sb	Se	Sn	Mo	V	Zn	S
LB1	Sedimento quaternario	1	174	57	196	<0,2	15	88	48	0,61	87	30	/	/	8	<5	<1	<1	74	165	1049
LB6	Sedimento quaternario	6	165	116	284	<0,2	12	118	73	0,67	62	14	/	/	11	<5	<1	<1	111	170	8835
LB8	Sedimento quaternario	8	171	39	136	0,5	14	60	30	0,64	47	10	/	/	6	<5	<1	<1	46	124	1735
LB16	Sedimento quaternario	16	91	69	224	0,42	13	56	57	0,44	56	13	/	/	8	<5	<1	<1	87	143	638
LB18	Sedimento quaternario	18	110	39	97	0,8	17	71	48	0,5	63	13	/	/	9,5	<5	<1	<1	53	127	170
LB20	Sedimento quaternario	20	240	68	350	0,8	14	98	59	0,25	57	66	/	/	15	<5	<1	<1	82	158	222
LB26	Sedimento quaternario	26	240	55	307	0,8	13	76	59	0,2	60	29	/	/	16	<5	<1	<1	72	183	347
LB32	Sedimento quaternario	32	198	103	350	0,9	19	116	59	0,6	61	71	/	/	3,1	<5	<1	<1	112	260	356
LB38	Sedimento quaternario	38	254	36	109	0,24	19	52	42	1,1	41	24	/	/	4	<5	<1	<1	41	109	271
LB42,5*	Sedimento quaternario	42,5	49	/	532	0,20	24	175	25	0,55	6	32	/	/	0,3	<0,2	/	1,3	145	148	<500
LB45	Sedimento quaternario	45	26	83	243	0,63	15	97	43	1,2	58	25	/	/	1,3	<5	<1	<1	84	125	501
LB50*	Sedimento quaternario	50	141	/	427	1,1	11	166	26	0,34	47	26	/	/	0,4	<0,2	/	0,2	150	147	1000
LB52*	Sedimento quaternario	52	220	/	415	<0,1	18	187	55	0,54	82	25	/	/	3	<0,2	/	0,5	94	286	<500
LB55*	Sedimento quaternario	55	35	/	353	0,1	16	146	47	1,62	74	47	/	/	0,7	<0,2	/	0,5	124	254	<500
LB61*	Sedimento quaternario	61	86	/	424	<0,1	31	186	40	1,76	5	65	/	/	1,6/	<0,2	/	0,2	159	243	<500
LB62	Sedimento quaternario	62	1060	72	281	1,1	17	103	67	3,6	63	44	/	/	19	<5	<1	<1	94	262	1372
LB64	Sedimento quaternario	64	685	33	207	0,5	17	82	47	2	55	33	/	/	11	<5	<1	<1	54	208	380
LB68*	Sedimento quaternario	68	119	/	431	0,1	19	166	35	0,14	39	146	/	/	1,8	0,2	/	0,6	155	311	<500
LB69*	Sedimento quaternario	69	257	/	371	<0,1	9	193	17	2,11	80	26	/	/	3,7	<0,2	/	0,5	84	65	600
LB74*	Sedimento quaternario	74	146	/	420	0,2	18	225	20	0,51	71	23	/	/	1,1	<0,2	/	0,4	133	81	700
LB79*	Sedimento quaternario	79	38	/	578	0,3	30	200	26	0,56	10	35	/	/	2,4	<0,2	/	1	124	80	<500
LB84	Sedimento quaternario	84	117	68	327	0,5	17	126	52	0,99	83	12	/	/	9,5	<5	/	0,4	97	106	139
LB89	Sedimento quaternario	89	204	31	226	<0,2	9	87	25	1,2	45	7	/	/	7,7	<5	<1	<1	53	74	301
LB95*	Sedimento quaternario	95	39	/	1143	0,3	42	257	56	0,93	24	25	/	/	2,3	<0,2	/	1,4	161	121	<500
LB101*	Sedimento quaternario	101	29	/	585	0,1	29	248	33	1,10	25	34	/	/	1,6	<0,2	/	0,4	151	97	<500
LB105*	Sedimento quaternario	105	15	/	486	<0,1	16	190	25	1,14	40	7	/	/	0,8	<0,2	/	0,6	130	72	<500
LB110*	Sedimento quaternario	110	17	/	427	<0,1	23	223	21	3,31	28	23	/	/	1,2	<0,2	/	0,8	123	93	<500
LB115*	Sedimento quaternario	115	25	/	516	0,1	24	295	34	0,63	20	9	/	/	1,8	<0,2	/	1,1	165	85	<500
LB120	Sedimento quaternario	120	17	69	260	<0,2	13	128	37	0,82	55	6	/	/	2,7	<5	<1	<1	105	96	112
LB124	Sedimento quaternario	124	25	58	334	0,72	12	112	36	1,7	59	8	/	/	3,7	<5	<1	<1	96	96	151
LB126,5*	Sedimento quaternario	126,5	15	/	480	0,1	23	189	8	0,39	68	24	/	/	0,3	0,3	/	1,1	146	119	<500
LB130	Sedimento quaternario	130	23	72	331	0,67	14	129	45	1,1	58	100	/	/	2,2	5	<1	<1	105	104	47
LB132	Sedimento quaternario	132	8	78	298	0,9	17	106	42	<0,1	73	17	/	/	1,3	<5	<1	<1	97	116	93
LB136	Sedimento quaternario	136	8	89	308	0,7	12	105	42	<0,1	54	13	/	/	1,1	<5	<1	<1	98	106	68
LB139	Sedimento quaternario	139	6	105	298	0,9	16	112	41	<0,1	60	17	/	/	1,9	<5	<1	<1	115	126	70
LB141	Sedimento quaternario	141	2	31	98	<0,2	5,6	31	15	<0,1	29	6,5	/	/	1,2	<5	<1	<1	36	77	80
LB145	Substrato pre-Neogenico	145	1	10	51	<0,2	4,5	12	6	<0,1	18	3	/	/	<1	<5	<1	<1	15,5	47	100
LB146	Substrato pre-Neogenico	146	4	125	401	0,5	13,6	130	49	<0,1	49	13	/	/	<1	<5	<1	<1	122	109	54
<b>Contenuto medio crostale -CMC - *1</b>			1,8	10	425	0,2	25	100	55	0,08	75	12,5	20	7	0,2	0,05	2	1,5	135	70	260
<b>Contenuto di background della Toscana -CBT- *2*3</b>			7*2	/	/	0,3	/	17	/	0,15	/	15*2 20*3	/	/	0,4	/	/	/	95*3	/	/
<b>A – (uso privato e pubblico – D.Lgs.152/06)</b>			20	/	/	2	20	150	120	1	120	100	/	/	10	3	/	/	90	150	/
<b>B – (uso commercae ed industriale – D.Lgs.152/06)</b>			50	/	/	15	250	800	600	5	500	1000	/	/	30	15	/	/	250	1500	/

Tab. 2 – Concentrazioni di As e degli altri elementi in tracce (mg/kg) dei 38 campioni del sondaggio La Botte. I risultati si riferiscono alla frazione < 2 mm con l'eccezione dei campioni di substrato LB145 (calcare siliceo) e LB146 (argillite) i quali si riferiscono alla "bulk analysis". Le linee grigie identificano gli acquiferi: /: non misurato, <: al di sotto del detection limit. A-B= Limiti di concentrazione nei suoli stabiliti dal D. Lgs. 152/06.  
\*1: Vaughan ET al., 2001; \*2= Benvegnù et al., 1993; \*3= Di Lella et al., 2003. I dati sono tratti da ARPAT (2006) con l'eccezione di quelli dei campioni con apice \* (es. LB42,5\*), caratterizzati nel presente studio.

Sigla campione	Tipo di campione	Prof. (m da p.c.)	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO	CaO	MnO	FeO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	LOI
LV 0	Sedimento quaternario	0	67,13	0,77	1,51	0,63	0,16	0,56	14,64	6,16	0,43	2,04	0,11	5,87
LV 1	Sedimento quaternario	1	58,47	0,86	1,90	0,70	0,07	0,56	18,93	9,16	0,32	2,76	0,04	6,24
LV 4	Sedimento quaternario	4	54,90	0,95	2,26	1,74	0,23	0,72	20,38	7,94	0,32	3,49	0,06	7,01
LV 8	Sedimento quaternario	8	59,60	0,84	2,19	0,53	0,06	0,92	19,57	6,97	0,34	3,36	0,10	5,53
LV 9	Sedimento quaternario	9	64,26	0,52	2,17	0,47	0,70	0,00	14,74	9,86	0,29	2,35	0,08	4,56
LV 12	Sedimento quaternario	12	56,90	0,55	2,18	5,90	0,46	0,39	15,26	8,98	0,29	2,20	0,08	6,82
LV 15	Sedimento quaternario	15	50,80	0,94	2,30	6,38	0,13	0,84	17,85	6,87	0,18	3,49	0,07	10,14
LV 18	Sedimento quaternario	18	44,07	0,62	0,77	16,66	0,19	1,68	13,52	4,59	0,23	2,29	2,14	13,25
LV 21	Sedimento quaternario	21	56,84	0,98	1,90	1,41	0,05	1,32	20,26	6,74	0,19	3,50	0,05	6,76
LV 25.5	Sedimento quaternario	25,5	54,80	0,67	2,20	3,54	0,10	2,79	18,24	5,17	0,18	3,18	0,06	9,09
LV 27	Sedimento quaternario	27	53,71	0,70	2,16	4,79	0,11	1,73	19,49	5,06	0,20	3,33	0,05	8,68
LV 32	Sedimento quaternario	32	60,58	0,45	1,85	6,76	0,17	0,84	11,06	7,67	0,15	1,98	0,06	8,43
LV 33	Sedimento quaternario	33	55,10	0,87	2,30	5,24	0,09	1,12	15,08	8,37	0,17	3,40	0,05	8,20
LV 36	Sedimento quaternario	36	52,00	0,77	2,18	6,63	0,42	0,24	17,14	7,08	0,22	3,28	0,06	9,99
LV 39	Sedimento quaternario	29	39,33	0,71	1,93	16,37	0,19	0,50	14,79	6,30	0,20	2,73	0,03	16,91
LV 41	Sedimento quaternario	41	53,39	0,54	2,12	7,27	0,15	0,87	15,86	6,58	0,24	2,60	0,05	10,32
LV 45	Sedimento quaternario	45	54,19	0,72	2,35	4,95	0,13	3,85	16,54	4,59	0,44	2,72	0,06	9,47
LV 50	Sedimento quaternario	50	50,28	0,52	2,26	12,00	0,27	3,61	13,35	2,83	0,45	1,80	0,05	12,59
LV 52	Sedimento quaternario	52	47,88	0,48	1,97	16,37	0,28	2,48	10,39	2,00	0,43	1,26	0,04	15,41
LV 53	Sedimento quaternario	53	47,06	0,80	2,00	9,92	0,14	1,30	16,04	7,00	0,43	2,97	0,06	12,28
LV 56	Sedimento quaternario	56	52,83	0,94	2,37	3,48	0,21	4,42	19,06	3,52	0,50	3,11	0,07	9,49
LV 62	Sedimento quaternario	62	45,03	0,83	3,95	9,70	0,18	1,40	14,94	6,33	0,44	2,88	0,09	14,23
LV 70	Sedimento quaternario	70	54,66	0,79	2,41	5,08	0,16	4,20	18,37	1,47	0,58	2,75	0,05	9,48
LV 76	Sedimento quaternario	76	38,02	0,61	1,84	17,26	0,36	1,62	13,27	5,05	0,42	2,04	0,05	19,46
LV 80	Sedimento quaternario	80	54,16	0,75	1,93	4,19	0,31	2,80	17,69	5,52	0,41	2,79	0,06	9,39
LV 81	Sedimento quaternario	81	37,25	0,50	1,34	19,24	0,16	1,96	12,81	3,54	0,35	2,00	0,03	20,81
LV 83	Sedimento quaternario	83	41,93	0,41	2,04	17,27	0,46	3,52	12,19	2,31	0,34	1,67	0,06	17,79
LV 86	Sedimento quaternario	86	45,75	0,85	2,50	5,63	0,23	2,71	21,64	4,61	0,68	4,04	0,06	11,31
LV 90	Sedimento quaternario	90	54,79	0,79	2,54	2,38	0,21	4,09	20,86	3,09	0,78	3,50	0,06	6,92
LV 92	Sedimento quaternario	92	47,86	0,74	2,35	7,02	0,19	2,79	19,07	4,41	0,67	3,22	0,06	11,63

Tab. 3 – Composizione degli elementi maggiori (in %peso) dei 30 campioni del sondaggio Vetricella. I risultati si riferiscono alla frazione < 2 mm. Le linee grigie identificano gli acquiferi. LOI : loss on ignition. I dati sono tratti da ARPAT-DST/UNIFI, (2008).

Sigla campione	Tipo di campione	Prof. (m da p.c.)	As	B	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Li	Cs	Sb	Se	Sn	Mo	V	Zn	S
LV 0	Sedimento quaternario	0	160	40	150	0,52	24	72	150	0,47	47	42	76	126	10	<5	<2,5	1,9	66	130	511
LV 1	Sedimento quaternario	1	286	69	257	<0,5	29	98	57	0,50	61	52	129	283	16	<5	<2,5	2,1	101	167	211
LV 4*	Sedimento quaternario	4	48	/	/	/	/	/	37	0,10	/	110	78	/	<1	/	/	/	/	195	65
LV 8	Sedimento quaternario	8	35	65	182	<0,5	26	86	66	0,60	54	65	88	96	6	<5	<2,5	<0,2	84	237	218
LV 9	Sedimento quaternario	9	76	55	543	0,8	32	71	74	0,60	68	91	98	91	8,3	<5	<2,5	5,1	73	245	235
LV 12*	Sedimento quaternario	12	84	/	/	/	/	/	43	0,13	/	47	96	/	8	/	/	/	/	186	763
LV 15*	Sedimento quaternario	15	276	/	/	/	/	/	59	0,18	/	85	84	/	2	/	/	/	/	256	386
LV 18	Sedimento quaternario	18	129	73	222	0,6	22	74	68	0,40	49	75	79	133	6,5	<5	<2,5	0,6	84	232	1561
LV 21	Sedimento quaternario	21	85	118	245	<0,5	26	99	68	0,20	58	92	172	207	3,4	<5	<2,5	<0,2	111	279	1192
LV 25,5	Sedimento quaternario	25,5	89	90	291	0,52	24	72	68	0,48	50	74	102	283	4,5	<5	<2,5	<0,2	80	313	1390
LV 27	Sedimento quaternario	27	135	91	201	<0,5	24	84	70	0,94	56	72	109	258	5,3	<5	<2,5	<0,2	88	299	1145
LV 32	Sedimento quaternario	32	336	52	113	0,58	20	50	62	1,40	40	73	78	420	4,2	<5	<2,5	<0,2	55	272	580
LV 33	Sedimento quaternario	33	217	88	161	0,5	24	71	68	1,70	53	92	81	389	4,5	<5	<2,5	<0,2	76	332	854
LV 36*	Sedimento quaternario	36	38	/	/	/	/	/	61	0,17	/	67	99	/	5	/	/	/	/	204	152
LV 39*	Sedimento quaternario	29	68	/	/	/	/	/	44	0,18	/	92	95	/	4	/	/	/	/	137	180
LV 41	Sedimento quaternario	41	73	71	200	0,5	22	68	58	0,12	52	49	87	228	3,1	<5	<2,5	<0,2	78	239	697
LV 45*	Sedimento quaternario	45	17	/	/	/	/	/	48	0,22	/	50	106	/	3	/	/	/	/	125	218
LV 50	Sedimento quaternario	50	6,2	63	1313	<0,5	21	99	77	0,29	62	12	87	93	2	<5	<2,5	<0,2	78	120	609
LV 52	Sedimento quaternario	52	10	43	131	<0,5	17	67	47	0,25	52	8,8	80	131	1,5	<5	<2,5	0,4	58	86	2363
LV 53	Sedimento quaternario	53	68	88	227	<0,5	20	96	43	<0,1	63	14	102	113	4,2	<5	<2,5	0,4	87	90	1333
LV 56*	Sedimento quaternario	56	10	/	/	/	/	/	53	0,24	/	37	59	/	4	/	/	/	/	92	277
LV 62	Sedimento quaternario	62	30	90	232	<0,5	18	98	49	0,12	57	15	112	39	3,6	<5	<2,5	<0,2	85	81	256
LV 70	Sedimento quaternario	70	19	80	259	<0,5	24	109	63	0,18	75	14	73	21	1,6	<5	<2,5	<0,2	91	111	1167
LV 76*	Sedimento quaternario	76	11	/	/	/	/	/	55	0,20	/	35	55	/	3	/	/	/	/	73	285
LV 80	Sedimento quaternario	80	10	90	225	0,5	29	80	63	0,14	83	13	81	8	<1	<5	<2,5	<0,2	83	131	339
LV 81	Sedimento quaternario	81	8,4	76	166	<0,5	21	63	48	<0,1	57	9	52	6	<1	<5	<2,5	<0,2	65	86	402
LV 83	Sedimento quaternario	83	2	42	125	<0,5	19	38	62	<0,1	54	8,7	67	3	<1	<5	<2,5	<0,2	41	106	161
LV 86*	Sedimento quaternario	86	4,3	/	/	/	/	/	53	0,21	/	31	115	/	2	/	/	/	/	119	223
LV 90	Sedimento quaternario	90	2,3	65	161	<0,5	26	74	59	0,1	67	12	52	6	<1	<5	<2,5	<0,2	69	116	335
LV 92*	Sedimento quaternario	92	5,9	/	/	/	/	/	49	0,22	/	15	63	/	2	/	/	/	/	106	129
<b>Contenuto medio crostale - CMC - *1</b>																					
			1,8	10	425	0,2	25	100	55	0,08	75	12,5	20	7	0,2	0,05	2	1,5	135	70	260
<b>Contenuto di background della Toscana - CBT- *2*3</b>																					
			7*2	/	/	0,3	/	17	/	0,15	/	15*2	/	/	0,4	/	/	/	/	95*3	/
<b>A - (uso privato e pubblico - D.Lgs.152/06)</b>																					
			20			2	20	150	120	1	120	100			10	3			90	150	/
<b>B - (uso commercie ed industriale - D.Lgs.152/06)</b>																					
			50			15	250	800	600	5	500	1000			30	15			250	1500	/

Tab. 4 – Concentrazioni di As e degli altri elementi in tracce (mg/kg) dei 30 campioni del sondaggio Vetricella. I risultati si riferiscono alla frazione < 2 mm. Le linee grigie identificano gli acquiferi. / : non misurato. < : al di sotto del detection limit. A-B= Limiti di concentrazione nei suoli stabiliti dal D. Lgs. 152/06. \*1 : Vaughan et al., 2001; \*2= Benvegnù et al., 1993. \*3= Di Lella et al., 2003.  
I dati sono tratti da ARPAT (2008) con l'eccezione di quelli dei campioni con apice \* (es. LV4\*) ottenuti per As, Cu, Pb, Zn, Sb, S, Hg, Li nel presente studio.

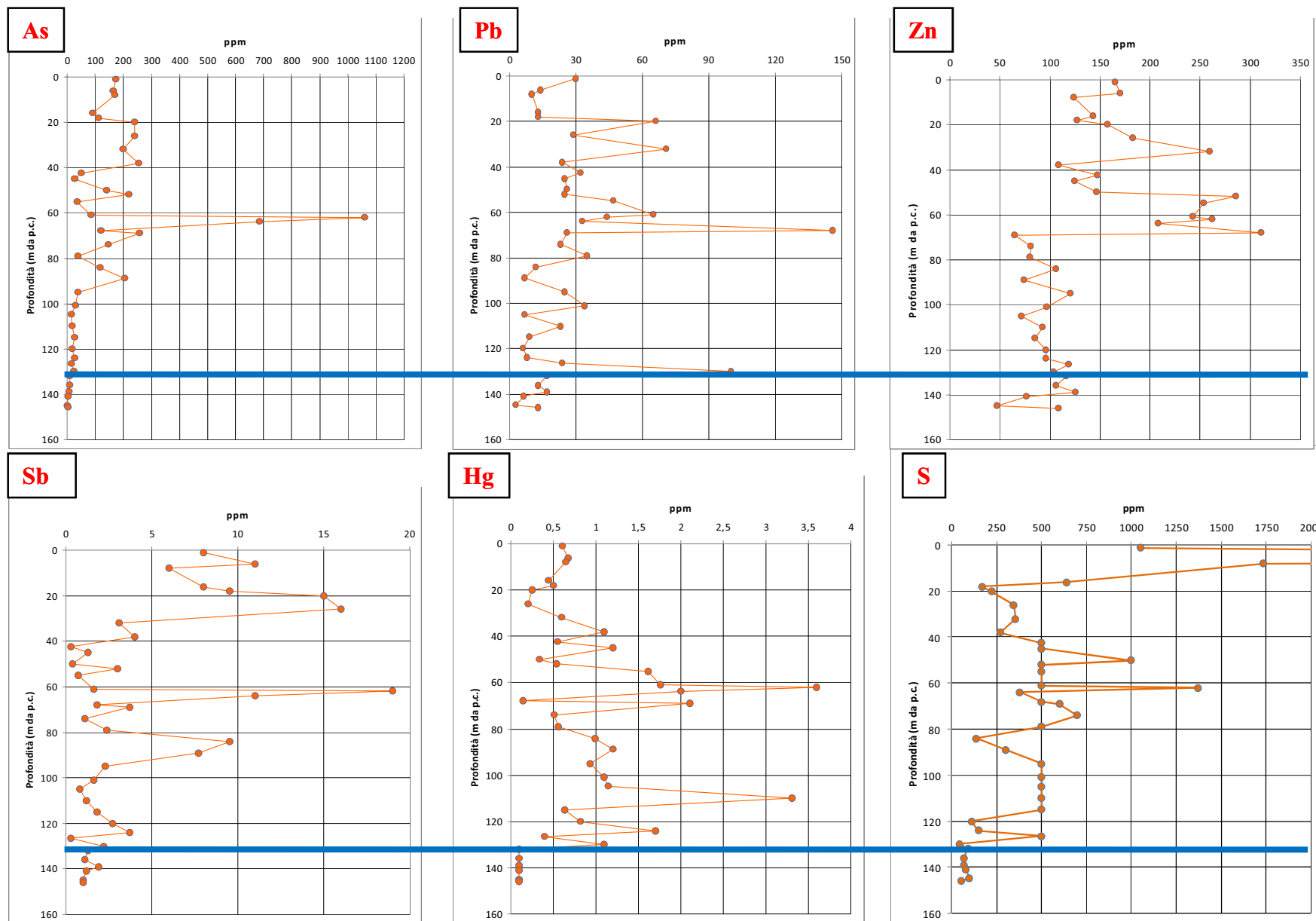


Figura 15 - Distribuzione con la profondità delle concentrazioni in As, Pb, Zn, Sb, Hg e S nei sedimenti del sondaggio La Botte. Le linee blu identificano il livello al quale si ha il passaggio da sedimenti geochimicamente anomali a sedimenti normali.

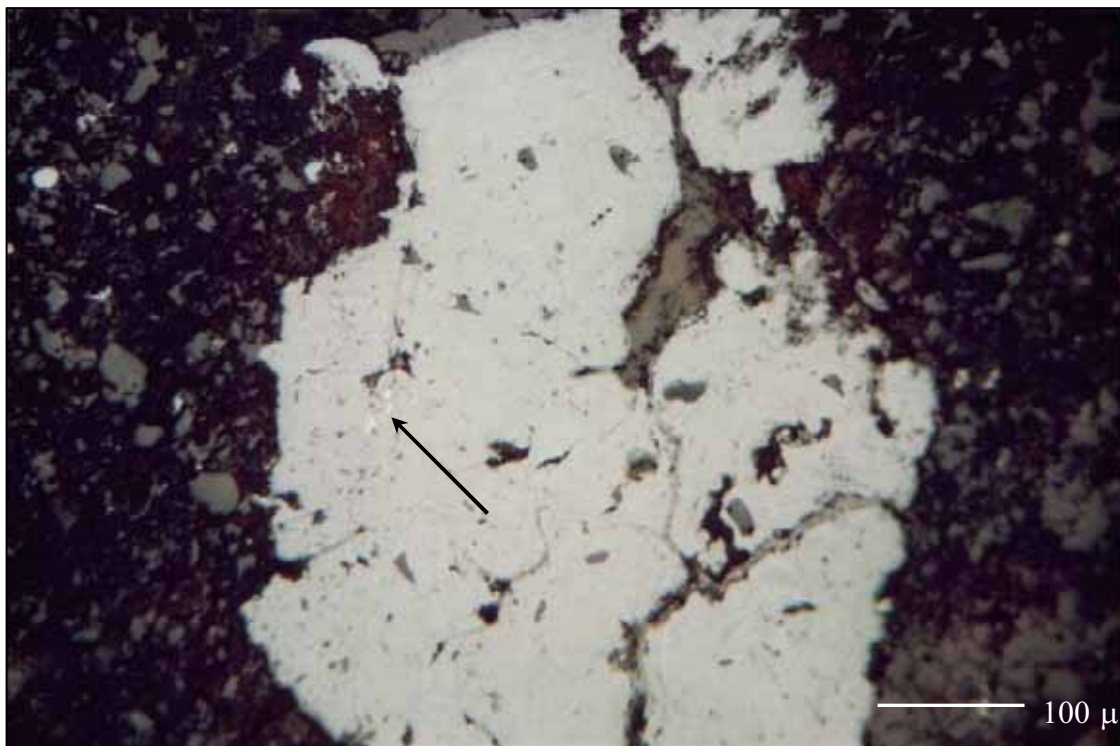
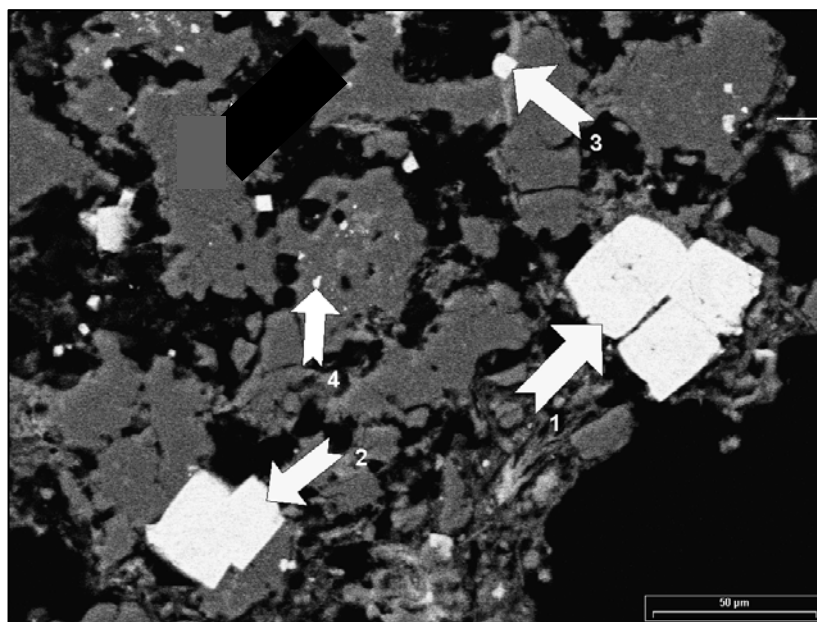


Figura 17 - Microfotografia in luce riflessa nicols // di un campione di sedimento del sondaggio La Botte – frazione > 2mm (LB18). La porzione centrale della foto è occupata da una fase di colore grigio chiaro costituita da ossi-idrossidi di Fe immersi in una matrice silicatica (grigio scuro-nero). La fase di colore giallo chiaro inclusa nell'aggregato di ossi-idrossidi di Fe, indicata dalla freccia, è pirite (ARPAT-DST/UNIFI, 2006).



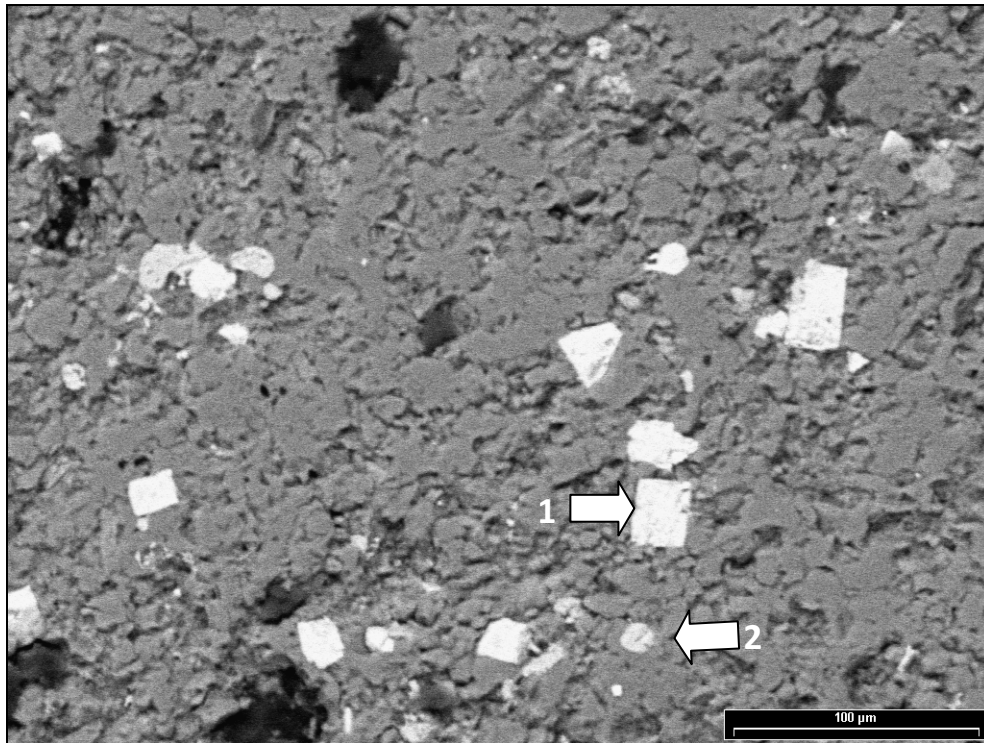
Analisi 1	
Element	Wt %
Si	3,52
Ca	0,55
Fe	94,20
As	1,72
Totale	100

Analisi 2	
Element	Wt %
Si	3,15
Ca	0,51
Fe	95,21
As	1,13
Totale	100

Analisi 3	
Element	Wt %
Al	2,06
Si	6,34
Ca	0,66
Fe	90,93
Totale	100

Analisi 4	
Element	Wt %
Si	31,07
S	38,44
Ca	2,38
Fe	28,10
Totale	100

Figura 18 – Immagine al SEM/EDS in elettroni retrodiffusi di un campione di sedimento del sondaggio La Botte – frazione > 2mm (campione LB64). Si osservano aggregati di ossi-idrossidi di Fe (colore bianco e forma sub-cubica) e pirite (fase bianca al centro indicata dalla freccia 4) in matrice quarzosa (di colore grigio scuro). Sono riportati i risultati delle analisi semiquantitative di ossi-idrossidi di Fe (punti 1, 2 e 3) e pirite (punto 4) (ARPAT-DST/UNIFI, 2006).



<i>Analisi1</i>	
Element	Wt %
<b>Si</b>	91.11
<b>S</b>	0.23
<b>Fe</b>	7.72
<b>As</b>	<b>0.98</b>
<b>Cu</b>	0.87
Totale	100

<i>Analisi2</i>	
Element	Wt %
<b>S</b>	49.56
<b>Fe</b>	49.09
<b>As</b>	<b>1.35</b>
Totale	100

Figura 19 - Immagine al SEM/EDS in elettroni retrodiffusi di un campione di sedimento del sondaggio Vetricella – frazione > 2 mm (campione LV39) – caratterizzato nel presente studio. Si osservano aggregati di ossi-idrossidi di Fe (colore bianco e forma sub-cubica) e pirite (indicata dalla freccia 4) in matrice quarzosa (di colore grigio scuro). Sono riportati i risultati delle analisi semiquantitative di ossi-idrossidi di Fe (punti 1) e pirite (punto 2).

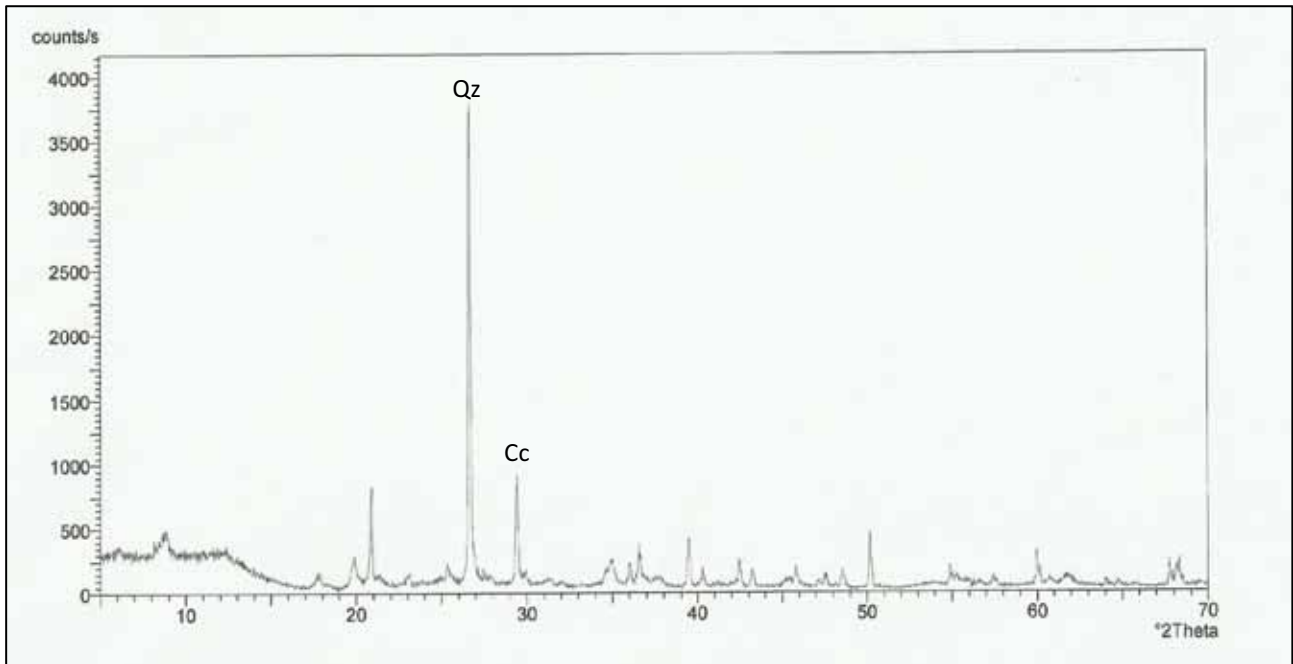


Figura 20 – Diffratogramma di un campione di sedimento del sondaggio Vetricella (LV15; frazione < 2 mm) caratterizzato nel presente studio. Sono indicati i picchi di quarzo (Qz) e calcite (Cc).

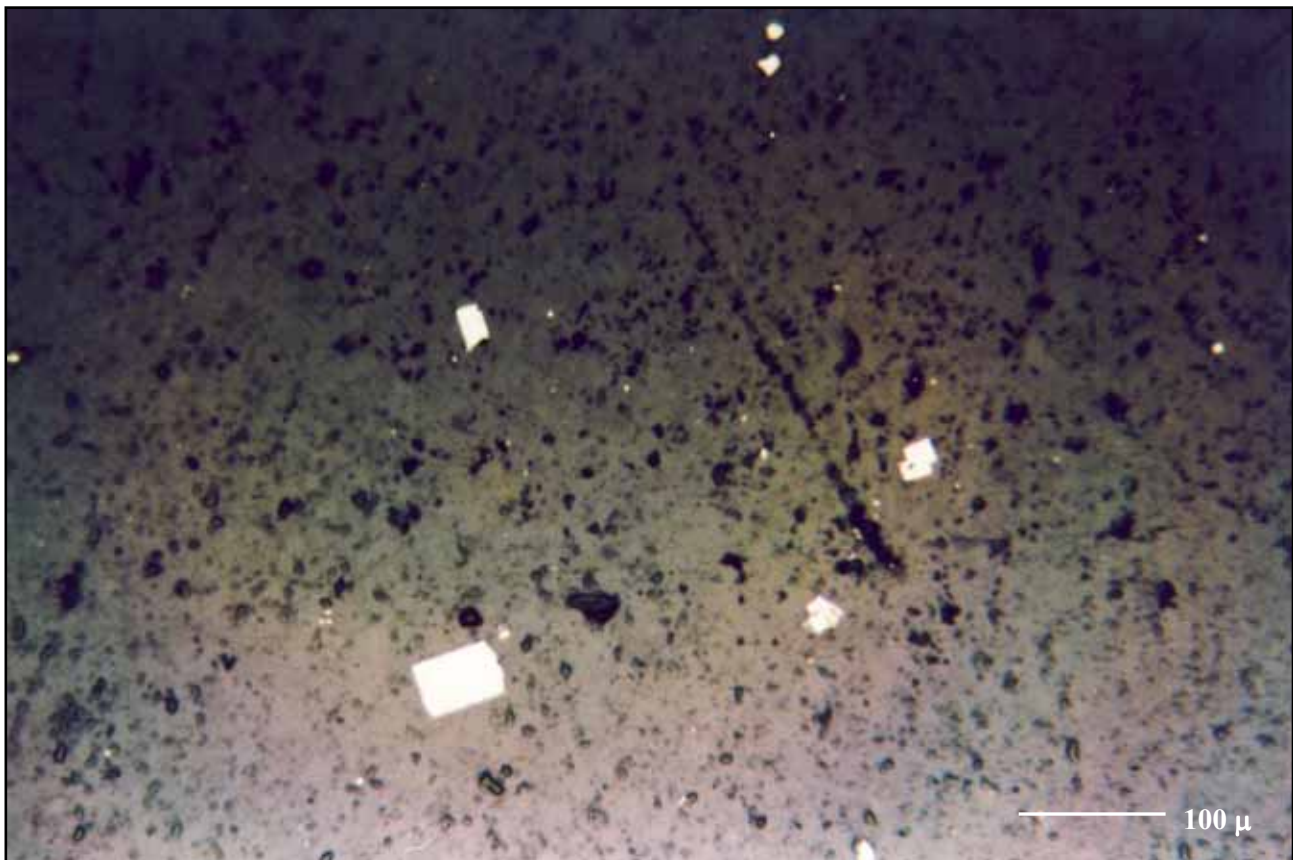


Figura 21 – Foto al microscopio ottico in luce riflessa di un campione di sedimento del sondaggio Vetricella (frazione > 2 mm) caratterizzato nel presente studio (LV33). Sono evidenti ossi-idrossidi di Fe con forma sub-cubica in matrice silicatica.

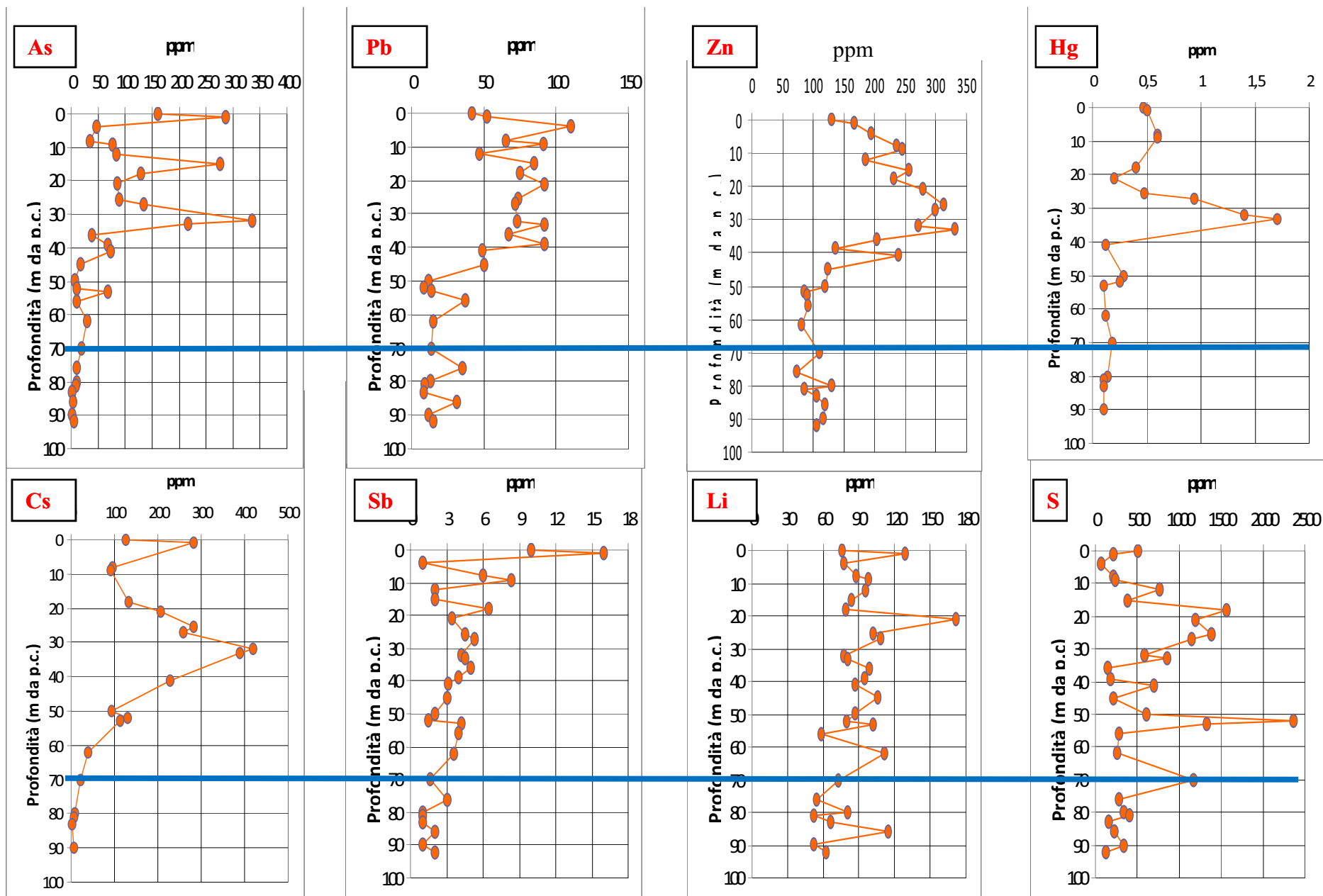


Figura 16 - Distribuzione con la profondità delle concentrazioni in As, Pb, Zn, Hg, Cs, Sb, Li e S nei sedimenti del sondaggio Vettricella. Le linee blu identificano il livello al quale si ha il passaggio da sedimenti geochimicamente anomali a sedimenti normali.

### 3.c - Discussione dati

Un andamento simile con la profondità fra As ed altri elementi (Pb, Zn, Sb, Hg  $\pm$  Li, Cs, S) indica che questi devono essere stati soggetti ad un simile processo deposizionale e denota quindi una loro dispersione da una comune sorgente, come valutato tra l'altro in altre aree (cf. O'Shea, 2007).

La presenza di elementi tipici di mineralizzazioni, come As, Pb, Zn, Sb, e Hg costituisce una prova che indica come la sorgente comune dalla quale si sono diffusi è rappresentata dai corpi minerari.

Tenuto conto che nel bacino del Pecora sono presenti mineralizzazioni contenenti tali elementi e che esse sono drenate dal Fiume Pecora e dai suoi affluenti, è ragionevole identificare la comune sorgente dalla quale si sono dispersi, nei corpi mineralizzati a solfuri misti, pirite ed alunite ospitati nel bacino del Pecora. Da questi ultimi i naturali processi erosivi hanno operato la dispersione nell'ambiente circostante dell'As e gli altri elementi (Pb, Zn, Sb, Hg  $\pm$  Li, Cs, S).

Da segnalare che l'associazione di As con questi elementi (in particolare con Sb, Cs, Pb e Li) è stata identificata anche in altre aree di studio (cf. O'Shea, 2007; [www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php](http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php)).

Pertanto, l'integrazione dei dati chimici sui sedimenti dei due sondaggi e l'analisi critica dei dati chimici direttamente acquisiti nel corso della presente ricerca e di quelli pregressi, ampliata dall'As ad altri elementi chimici, portano un ulteriore contributo a sostegno dell'ipotesi della primaria origine geogenica dell'anomalia di As nella Piana di Scarlino per disfacimento delle mineralizzazioni già stabilita in precedenza.

Un ulteriore elemento a supporto dell'origine dei sedimenti per disfacimento di corpi minerari e rocce mineralizzate viene dalle analisi mineralogiche condotte nel presente studio ed in quelli pregressi (ARPAT-DST/UNIFI, 2005, 2006, Fontani, 2006, 2008 e Dughetti, 2007).

Le caratterizzazioni mineralogiche hanno evidenziato che i sedimenti di entrambi i sondaggi sono riferibili a materiali provenienti dal disfacimento dei principali litotipi affioranti nel bacino del Pecora. In particolare, le analisi al SEM/EDS hanno rilevato come nei sedimenti di sondaggio, similmente a quanto riscontrato nei suoli e nei sedimenti fluviali, l'As sia associato ad ossi-idrossidi di Fe, sovente caratterizzati da forma cubica e sub-cubica, oltre che come ricoprimenti su grani (con concentrazioni mediamente tra l'1 ed il 2 %peso). In altri casi, il semimetallo è stato identificato nella rara pirite, in tenori fino ad oltre il 5 %peso; quest'ultima oltre che nella propria forma cubica, è stata rinvenuta come relitti all'interno di ossi-idrossidi di Fe. Tali caratteristiche tessiturali indicano come gli ossi-idrossidi di Fe si siano originati per pseudomorfosi su pirite.

Burtet e Fabris (1974) e Pratesi (1984), hanno descritto come nelle rocce prossime ai corpi mineralizzati nell'area delle Bruscoline siano evidenti segni di piritizzazione. Il sopralluogo personalmente eseguito nell'area delle Bruscoline nel corso della tesi di Fontani (2008) ha

evidenziato come già con campioni di calcare a mano tali effetti siano evidenti (fig. 22). Gli stessi sono ancor più evidenti al microscopio ottico, come descritto da Fontani (2008).

L'analogia delle caratteristiche mineralogico-tessiturali rilevate nelle rocce mineralizzate (area sorgente) con quelle individuate nella frazione più grossolana dei sedimenti dei sondaggi, evidenzia quindi come questi ultimi si siano originati per naturale disfacimento delle prime.

È ragionevole ritenere che i minerali primari (prevalentemente pirite) contenuti nelle rocce mineralizzate una volta esposti agli agenti esogeni si siano alterati, con conseguente formazione di ossi-idrossidi di Fe. Su questi ultimi si è adsorbito l'As rilasciato dalle fase primarie. Questo spiegherebbe perché nei sedimenti di sondaggio, come tra l'altro rilevato nei sedimenti fluviali e nei suoli (cf. ARPAT-DST/UNIFI (2003, 2005), la pirite si rinventa raramente ed esclusivamente nella frazione più grossolana.

Relativamente all'As, un altro aspetto che merita di essere analizzato è quello riguardante le fluttuazioni con la profondità delle sue concentrazioni riscontrate nei sedimenti dei due sondaggi.

Esse possono essere spiegate come il risultato del disfacimento di rocce diversamente arricchite in As. L'analisi dei dati dell'As di un sondaggio a carotaggio continuo eseguito interamente su materiale litoide nell'area mineraria delle Bruscoline a NO di Massa Marittima nel corso di prospezioni geochimiche negli anni '90, ci fornisce un aiuto per comprendere come i fenomeni erosivi di rocce diversamente arricchite in As possano aver generato un tale profilo con la profondità nei sedimenti due sondaggi. Nel profilo di sondaggio (fig. 23), l'As mostra livelli di concentrazione alquanto variabili compresi fra valori inferiori a 20 ppm ed oltre 1400 ppm. È pertanto chiaro che l'erosione di livelli rocciosi diversamente arricchiti in As generi sedimenti diversamente arricchiti in As. Altri fattori che possano comunque avere agito in modo concomitante nel generare tali fluttuazioni nelle concentrazioni di As con la profondità possono essere: variazioni paleogeografiche, variazione nel tasso di erosione legate a variazioni climatiche (fasi glaciali ed interglaciali, con relative variazioni del livello del mare), o ad eventi tettonici (sollevamento di certe aree con ringiovanimento del rilievo rispetto ad altre).

Un'ultima considerazione riguarda il marcato passaggio da concentrazioni anomale a concentrazioni "normali" in As (ed in altri elementi in tracce) riscontrata nel sondaggio La Botte a circa 130 m dal p.c. e nel sondaggio Vetricella a circa 70-80 m dal p.c.. Tenuto conto che al di sopra di tale fascia si ha un arricchimento nei tenori di As e di altri elementi (Sb, Pb, Zn, Hg) tipici delle mineralizzazioni ospitate nel bacino del Pecora, tale fascia segna l'inizio di deposizione nella piana di Scarlino di sedimenti derivati dall'erosione dei corpi minerari o rocce mineralizzate.

L'epoca alla quale ha avuto inizio il trasporto di sedimenti geochimicamente anomali è stata stabilita eseguendo datazioni per luminescenza otticamente stimolata sui sedimenti del sondaggio La Botte.



Figura 22- Campione di calcare mineralizzato prelevato nella zona mineraria delle Bruscoline (NO di Massa Marittima).

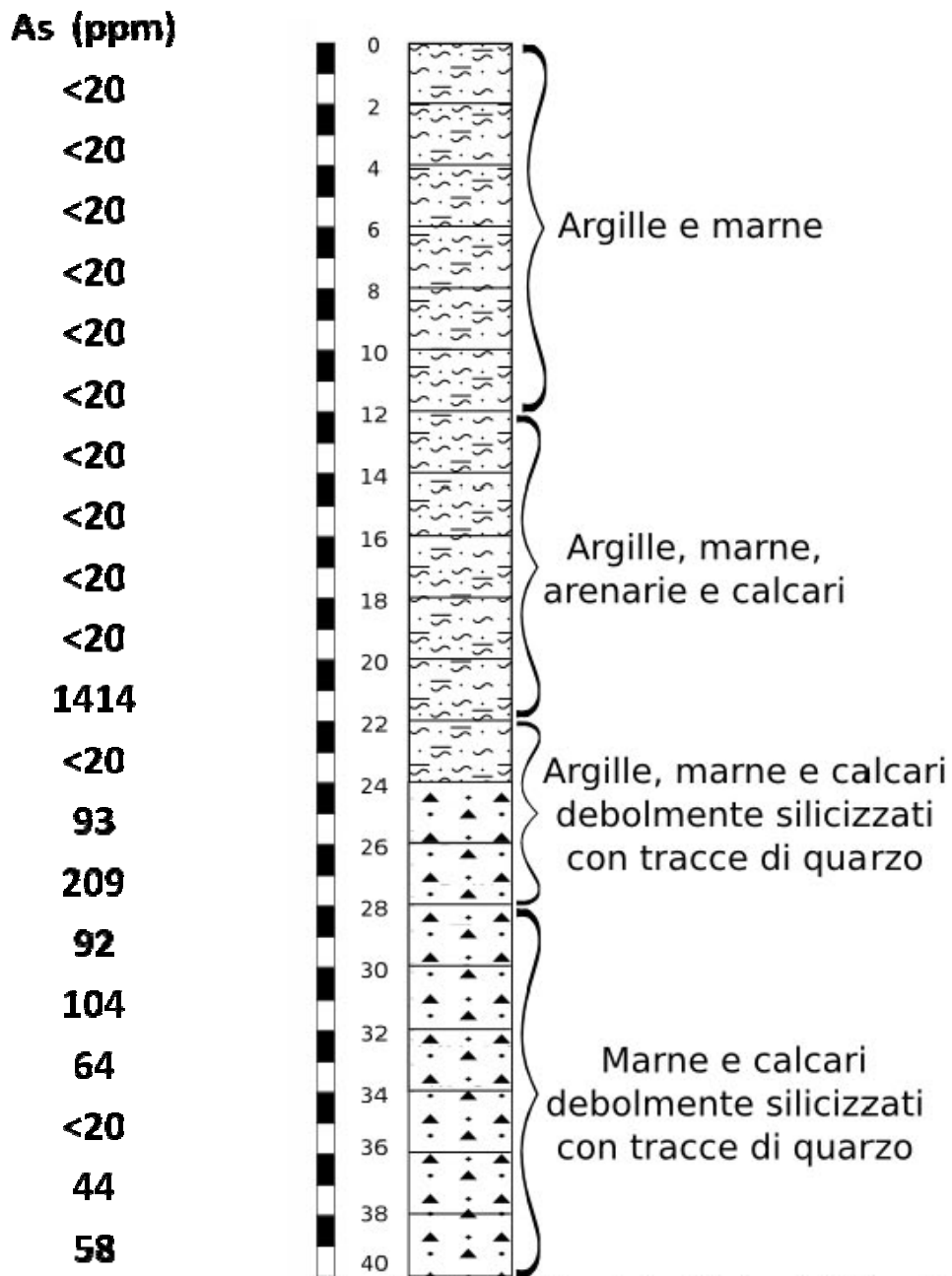


Figura 23 - Distribuzione dell'As (ppm) vs. profondità in un sondaggio eseguito nell'area delle Bruscoline (NO di Massa Marittima) (dati tratti da RIMIN, 1990).

### **3.d - Alcune considerazioni sull'interazione sedimenti/acque nella Piana di Scarlino**

I suoli ed i sedimenti contaminati possono agire come sorgente di As, in quanto da essi l'elemento può essere ulteriormente disperso nell'ambiente, contaminare acque superficiali e sotterranee, essere trasferito a piante ed animali, fino ad arrivare all'uomo, influenzando così l'intera catena alimentare (Voigt et al., 1996; Duker et al., 2005).

Oltre che conoscere i tenori assoluti dell'As nelle fasi solide, è importante conoscere quanto di esso è in grado di trasferirsi alla fase liquida, e da questa fare il suo ingresso nella catena alimentare. In sostanza, la disponibilità di As è più importante della sua quantità totale (Ravenscroft et al., 2009).

Una valutazione generale della biodisponibilità dell'As nella Piana di Scarlino può essere eseguita analizzando i dati di sedimenti e le acque sotterranee del sondaggio La Botte e definendo il grado di interazione fra fasi solide e fase acquosa.

Come evidenziato in precedenza, i sedimenti del sondaggio La Botte hanno elevate concentrazioni di As fino a grande profondità.

Al cospetto di questo, le acque ospitate negli acquiferi intercettati durante il sondaggio, hanno contenuti bassi o relativamente bassi di As (prossimi ai 10 ppb fino ad un massimo di 20 ppb). Unica eccezione è rappresentata dal primo acquifero che è invece caratterizzato da concentrazioni superiori alle 1000 ppb. Le elevate concentrazioni di As riscontrate nei piezometri di monitoraggio installati all'intorno dell'impianto industriale (fino ad oltre i 2000 ppb) evidenziano come nell'intera area del Casone-La Botte il primo acquifero sia caratterizzato da una forte contaminazione.

I sedimenti che ospitano gli acquiferi, soprattutto considerando quelli fino a 130 m di profondità, sono caratterizzati da contenuti in As ampiamente in grado di generare nelle acque concentrazioni superiori alle 1000 ppb.

Il seguente calcolo di massima dell'As rilasciato da un sedimento tipo può render meglio conto di questo. Per esempio, considerando un sedimento contenente 100 ppm di As – tenore tipico di gran parte dei sedimenti di sondaggio – , un rilascio di 0,1 % di As dalle fasi solide, determinerebbe nella fase acquosa una concentrazione di As di 0,1 ppm, ossia di 100 ppb. Questo spiega perché in molte aree sedimenti con concentrazioni di “soli” 5-10 ppm sono in grado di generare nelle acque tenori superiori a 100 ppb (cf. Plant et al., 2009).

Quindi, i tenori di As delle acque sotterranee decisamente inferiori a tale valore, escludendo il caso del primo acquifero del quale si spiegheranno poi i motivi, indicano quindi un rilascio di As dai

sedimenti alla fase acquosa estremamente contenuto, denotando quindi che esso è fortemente ritenuto nelle fasi solide.

Più in generale, una situazione di contenimento delle concentrazioni di As nelle acque entro valori inferiori o di poco superiori alle 10 ppb, al cospetto di elevate concentrazioni di As nei suoli/sedimenti, è stata riscontrata anche nelle acque superficiali e sotterranee dell'intero bacino del Pecora (ARPAT-DST/UNIFI, 2005).

In conclusione, l'analisi del grado di interazione sedimenti-acque sotterranee nella Piana di Scarlino indica nel complesso una bassa biodisponibilità dell'elemento.

Una bassa biodisponibilità in As è confermata tra l'altro dagli studi sul trasferimento del semimetallo dai suoli alle piante riportati in ARPAT (2005) e da Rossato et al. (2010). Negli studi è stato verificato come le piante, sia infestanti che da coltivazione, prelevate nel bacino del Pecora siano caratterizzate da basse concentrazioni di As, ad indicare che, nonostante i suoli sui quali crescono sono caratterizzati da elevati tenori in As (dalle centinaia alle migliaia di ppm), vi sia un limitato trasferimento dell'elemento alla vegetazione.

In sintesi, il tutto evidenzia come ad oggi le possibilità di ingresso dell'elemento nella catena alimentare siano relativamente basse, come tra l'altro evidenziato negli studi condotti da ARPAT (2003).

Rimane da spiegare come mai i tenori di As nella falda freatica superficiale siano estremamente alti, mentre negli acquiferi sottostanti siano relativamente bassi, nonostante i tenori di As dei sedimenti che ospitano gli acquiferi siano sostanzialmente simili.

Per spiegare questo si può far ricorso al modello di "arsenico cinetico" ("Kinetic As") proposto da McArthur et al. (2004).

Come noto, il meccanismo più comune tramite il quale si ha il rilascio di As nelle acque è quello della dissoluzione riduttiva di ossi-idrossidi di Fe (cf. Henke, 2009; Lloyd & Oremland, 2006; McArthur et al. 2004; Ravenscroft et al., 2009). Tenuto conto di questo, apparirebbe logico aspettarsi una relazione diretta tra As e Fe nella fase acquosa. Tuttavia, molti studi (cf. Horneman et al., 2004, Islam et al., 2004) hanno evidenziato come raramente questa relazione si osservi. Oltre a questo è stato evidenziato come in genere all'interno dello stesso sistema idrogeologico si passi da acquiferi con tenori di As relativamente bassi (da pochi ppb a qualche decina di ppb) ad acquiferi con contenuti oltre il centinaio di ppb (cf. McArthur et al. 2004; Ravenscroft et al., 2009).

Questa scarsa correlazione fra As e Fe nelle acque ed ancor più fra As nella fase liquida e quello nella fase solida, è stata spiegata da McArthur et al. (2004), i quali hanno sviluppato un'idea di

Welch et al. (2000), attraverso il rilascio e riadsorbimento di quello che è stato definito come “arsenico cinetico” (cf. Ravenscroft et al., 2009).

Come già spiegato, gli ossi-idrossidi di Fe presenti nei sedimenti svolgono una grande capacità “tamponante” nei confronti dell’As. Se in un acquifero si sviluppano condizioni riducenti, essi inizieranno a dissolversi (dissoluzione riduttiva).

Secondo il modello di “As cinetico”, quando solo una parte della massa complessiva degli ossi-idrossidi di Fe è stata ridotta, l’As su di essi adsorbito verrà rilasciato in soluzione per poi essere in gran parte “immediatamente” ri-adsorbito sugli ossi-idrossidi di Fe residui.

A questo corrisponderà un incremento delle concentrazioni in Fe, accompagnato da bassi livelli di As, e quindi non si evidenzierà una correlazione Fe-As.

In altre parole, l’As rilasciato in soluzione dal desorbimento o dalla dissoluzione degli ossi-idrossidi di Fe rimarrà in soluzione solo temporaneamente (da qui il termine “As cinetico”) fintanto che non verrà ri-adsorbito sugli ossi-idrossidi di Fe residui.

Il termine As cinetico si riferisce quindi all’As rilasciato dalla parziale riduzione degli ossi-idrossidi di Fe e che non è immediatamente ri-adsorbito.

In tal modo, il processo di rilascio/riadsorbimento a cui è soggetto l’As permette di mantenere le concentrazioni di As nell’acquifero basse o relativamente basse.

Quando però l’intera massa complessiva degli ossi-idrossidi di Fe è stata ridotta, od i siti di adsorbimento degli ossi-idrossidi di Fe residui sono saturi, allora nell’acquifero si sviluppano elevate concentrazioni di As. Quindi, secondo tale modello, le concentrazioni di As nelle acque riflettono i relativi tassi di riduzione e adsorbimento.

Il modello di As cinetico permette quindi di spiegare perché si passa da acquiferi con contenuti bassi di As ad acquiferi con contenuti alti a parità di condizioni fisico-chimiche e perché raramente vi sia una correlazione As-Fe.

In definitiva, le concentrazioni di As nelle acque riflettono il grado di riduzione ed adsorbimento del sistema e rappresentano il bilancio tra i tassi di riduzione di ossi-idrossidi di Fe e quello di adsorbimento di As:

- basse concentrazioni di As nelle acque indicano invece che solo una parte degli ossi-idrossidi di Fe è stata consumata e che i siti di adsorbimento degli ossi-idrossidi di Fe residui non sono saturi; quindi l’As rimane in soluzione solo temporaneamente in quanto ha sorbenti sui quali aderire;
- alte concentrazioni di As nelle acque rappresentano uno stato del sistema dove gran parte o tutti gli ossi-idrossidi di Fe sono stati consumati od i siti di adsorbimento degli ossi-

idrossidi di Fe residui sono saturi; quindi l'As rimane in soluzione in quanto non ha sorbenti sui quali aderire.

Il modello di As cinetico può essere ragionevolmente applicato per spiegare le grandi differenze di concentrazione che contraddistinguono il primo acquifero da quelli profondi della zona de La Botte-Casone (fig. 24).

La falda freatica ed i primi quattro acquiferi sottostanti sono ospitati in sedimenti caratterizzati da tenori in As sostanzialmente simili e da un chimismo e mineralogia analoghi. In tali sedimenti l'As è stato rinvenuto associato a ossi-idrossidi di Fe ed in rari casi a pirite.

Le estrazioni sequenziali eseguite da Fontani (2008) sui sedimenti ospitanti gli acquiferi confermano che l'As è associato principalmente agli ossi-idrossidi di Fe ed in minor misura ai solfuri ed in particolare segnalano che l'aliquota di As legato alla frazione scambiabile sia estremamente bassa ed in tutti i campioni esaminati inferiore allo 0,5 %.

Le acque del primo acquifero hanno un carattere chimico-fisico sostanzialmente analogo a quello dei primi quattro acquiferi immediatamente sottostanti: una composizione solfato calcica, pH neutro-alcalini, ed Eh da debolmente ossidanti a decisamente riducenti. Inoltre alti tenori in Fe, Mn ( $\text{NH}^{4+}$ ) caratterizzano tutti gli acquiferi, ad indicare che un certo grado di riduzione interessa i sedimenti che li ospitano a spese di ossi-idrossidi di Fe e di Mn.

Tenuto conto delle simili caratteristiche chimico-mineralogiche dei sedimenti e delle simili condizioni chimico-fisiche delle acque ci si dovrebbe aspettare un tenore simile di As nella falda freatica e nelle altre, cosa che in realtà non si ha.

Per spiegare tale differenza bisogna innanzitutto tenero conto che nell'area del Casone il primo acquifero si trova a diretto contatto con la base degli scarti industriali (fini di pirite e ceneri ematitiche; ARPAT-DST/UNIFI, 2005), i quali sono stati esposti agli agenti atmosferici per svariati anni, fino alle operazioni di bonifica di alcuni anni fa.

La prolungata esposizione dei cumuli di pirite agli agenti atmosferici ha determinato il prolungato e continuo rilascio di As nella falda freatica superficiale, a seguito dell'instaurarsi di processi tipo AMD.

Per i cumuli di ceneri ematitiche è plausibile invece ritenere che l'As sia stato rilasciato in falda freatica a causa dell'interazione diretta fra la falda freatica riducente con la base dei cumuli stessi (desorbimento dagli ossi-idrossidi di Fe).

Una volta entrato nella falda freatica, l'As esso si è diffuso nell'area immediatamente circostante. E' plausibile immaginare che l'As, durante la sua migrazione, sia stato inizialmente adsorbito sugli

ossi-idrossidi di Fe presenti nei sedimenti od in quelli che eventualmente precipitavano dalla soluzione. L'adsorbimento di As sugli ossi-idrossidi di Fe è proseguito fintanto che i loro siti di adsorbimento non sono divenuti tutti saturi, o quando la gran parte degli ossi-idrossidi di Fe non hanno iniziato ad essere dissolti. A quel punto l'As, non avendo più sorbenti sui quali essere adsorbito, è rimasto in soluzione instaurando le alte concentrazioni di As che sono state rilevate nel sondaggio la Botte e nei piezometri di monitoraggio installati all'intorno della zona industriale.

In definitiva, le alte concentrazioni di As nella falda freatica stanno ad indicare una situazione nella quale gran parte degli ossi-idrossidi di Fe hanno saturati i loro siti di adsorbimento.

Per gli acquiferi più profondi, le basse concentrazioni di As possono essere spiegate invece con il fatto che l'As rilasciato nelle acque per desorbimento dagli ossi-idrossidi di Fe o per parziale riduzione di questi, è poi riadsorbito sugli ossi-idrossidi di Fe residui aventi ancora siti di adsorbimento disponibili.

In definitiva, le basse concentrazioni degli acquiferi profondi indicano che la riduzione degli ossi-idrossidi di Fe è solo parziale e che essi hanno ancora siti di adsorbimento disponibili. L'As che viene vi si ritrova è quindi un As cinetico.

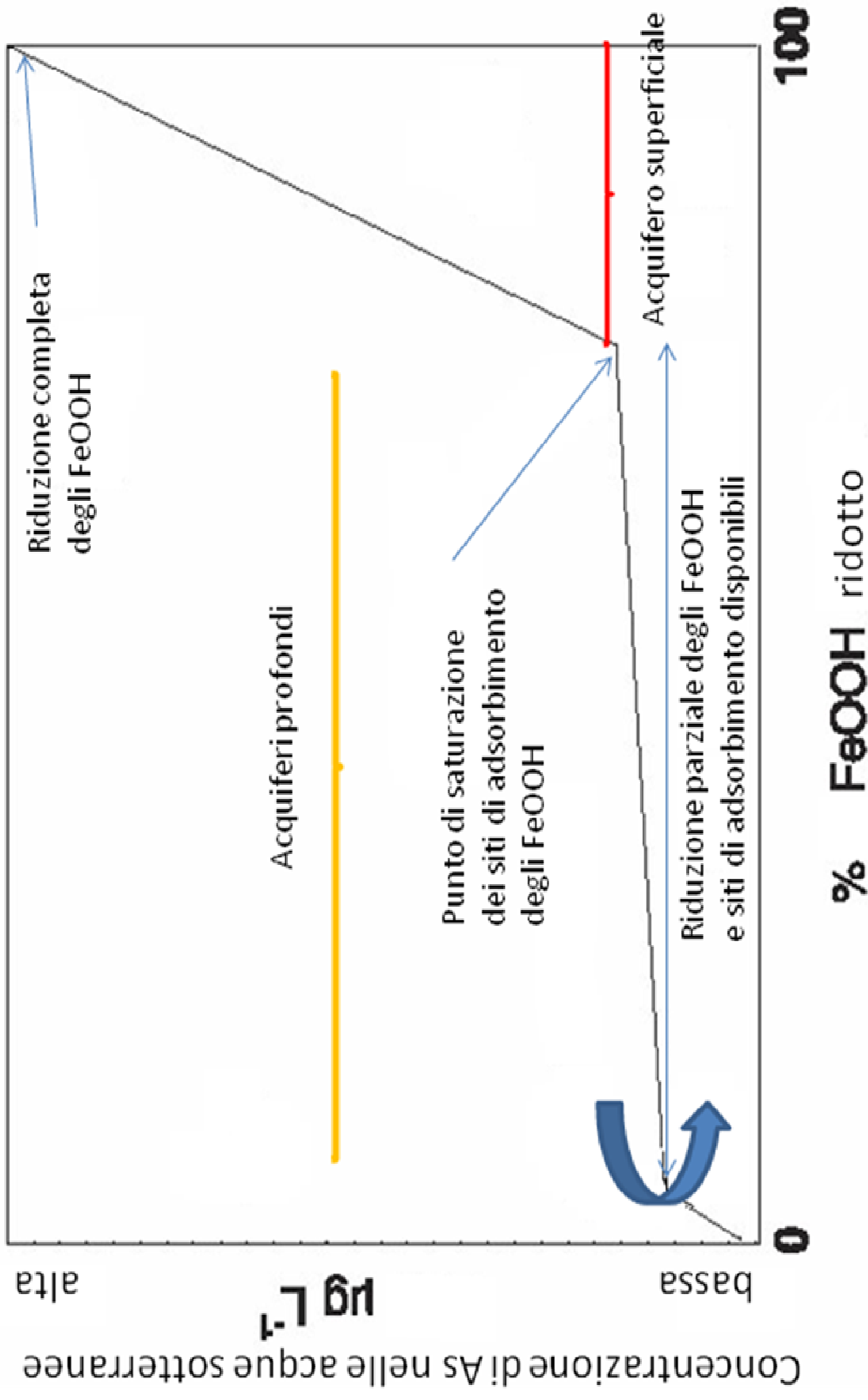


Figura 24 - Modello As cinetico (da McArthur et al., 2004 modificato; cf. Ravenscroft et al., 2009). Schema delle concentrazioni di As nelle acque di falda del Pozzo La Botte, come funzione della % di FeOOH ridotti e dei siti di adsorbimento su essi disponibili. L'As cinetico è quello rilasciato dalla parziale riduzione degli FeOOH, ma non immediatamente ri-adsorbito su quelli residui. Le stanghe arancio e rossa mostrano la sequenza di riduzione che caratterizzano le acque sotterranee rispettivamente degli acquiferi profondi e della falda superficiale del Pozzo La Botte.

## 4 - DATAZIONI CON CARBONIO 14 SUI SONDAGGI VETRICELLA E LA BOTTE

### 4.a - Il metodo di datazione radiometrica con carbonio 14

Il metodo di datazione con il radiocarbonio (Banino, 2006; Cartocci, 2003; Stuvier & Polach, 1977), il  $^{14}\text{C}$ , è stato proposto nel 1945 dal chimico W. F. Libby che, per tale scoperta, ha ricevuto nel 1960 il premio Nobel per la chimica.

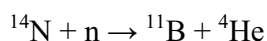
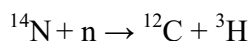
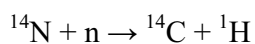
Con il  $^{14}\text{C}$  si possono datare reperti in un intervallo tra i 200 e i 60.000 anni. In campioni con età superiore a questo limite, diventa molto difficile trovare degli atomi di carbonio radioattivo non ancora decaduti, rendendo sostanzialmente impossibile la datazione.

In linea di principio, possono essere datati tutti i resti provenienti da organismi viventi che abbiano cessato di scambiare radiocarbonio con l'ambiente circostante per il sopraggiungere della loro morte: ossa, legno, pellame, capelli, inclusi organici nella ceramica (semi, paglia...), sedimenti organici, carta e papiri, resina etc. Possono essere inoltre datati materiali anche di natura inorganica che siano stati però generati da organismi viventi: gusci di conchiglia, gusci d'uovo, etc..

#### 4.a.1 - Principi della radiodatazione con $^{14}\text{C}$

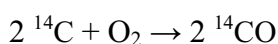
Il  $^{14}\text{C}$  è un isotopo radioattivo che decade nell'isotopo stabile  $^{14}\text{N}$  ed è caratterizzato da un tempo di dimezzamento ( $t_{1/2}$ ) di  $\sim 5.730$  anni, cui corrisponde una costante di decadimento  $\lambda$  di  $1,2096 \pm 0,0085) \cdot 10^{-4} \text{ [y]}^{-1}$ .

Il  $^{14}\text{C}$  è creato da neutroni, prodotti dall'interazione della radiazione cosmica con gli atomi di  $^{14}\text{N}$  dell'atmosfera. I neutroni, urtano contro i nuclei di  $^{14}\text{N}$ , che compone il 99.6% del complesso isotopico dell'azoto atmosferico, producendo piccole quantità di  $^{14}\text{C}$ , oltre a  $^{12}\text{C}$  e  $^{11}\text{B}$ , secondo le seguenti reazioni:

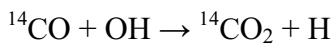


Il  $^{14}\text{C}$  formato invece da altre reazioni può essere trascurato ( $^{16}\text{O} + \text{n} \rightarrow ^{14}\text{C} + ^3\text{He}$ ;  $^{17}\text{O} + \text{n} \rightarrow ^{14}\text{C} + ^4\text{He}$ ;  $^{13}\text{C} + \text{n} \rightarrow ^{14}\text{C} + \gamma$ ;  $^{15}\text{N} + \text{n} \rightarrow ^{14}\text{C} + ^2\text{H}$ ).

Gli atomi di  $^{14}\text{C}$  così prodotti si ossidano combinandosi con le molecole di ossigeno atmosferico formando monossido di carbonio attraverso la reazione:



Successivamente l'ossido di carbonio si trasforma in anidride carbonica:



L'anidride carbonica radioattiva ( $^{14}\text{CO}_2$ ) si mescola uniformemente con la normale anidride carbonica dell'atmosfera, mantenendo lo stesso rapporto di concentrazione esistente tra il  $^{14}\text{C}$  ed il  $^{12}\text{C}$  ed entrando così a far parte, per diffusione, del ciclo di scambio degli esseri viventi.

Con il trascorrere del tempo la  $\text{CO}_2$  si diffonde nei mari, nella biosfera e nel suolo.

Il processo di assimilazione di  $\text{CO}_2$  da parte degli organismi viventi può avvenire per via:

- diretta: per le piante verdi le quali attraverso la fotosintesi clorofilliana assimilano  $\text{CO}_2$  normale e accanto ad essa  $^{14}\text{CO}_2$  radioattiva;
- indiretta: per tutti gli altri organismi che si nutrono delle piante, quali gli animali erbivori che mangiano piante contenenti  $^{14}\text{C}$  e gli uomini che mangiano sia gli animali che le piante che contengono  $^{14}\text{C}$ ; inoltre parte della  $\text{CO}_2$  atmosferica passa direttamente in soluzione nelle acque e quindi può essere assorbita dagli esseri viventi anche tramite quest'ultima.

L'atmosfera non è comunque la riserva primaria di anidride carbonica; l'aria contiene solo lo 0,03% in volume di anidride carbonica, ma poiché questo gas è solubile, il  $^{14}\text{C}$  è costantemente assorbito e rilasciato da tutte le acque superficiali, anche attraverso reazioni di scambio con i carbonati disciolti. Sono proprio le profondità oceaniche a rappresentare la maggior riserva di carbonio, con il 93% del totale.

Il rapido scambio del carbonio tra atmosfera e biosfera permette di mantenere l'attività del  $^{14}\text{C}$  all'interno dell'organismo, sostanzialmente uguale a quella dell'atmosfera. Fino a quando l'organismo rimane in vita, la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  che si trova nei suoi tessuti è praticamente coincidente a quella dell'atmosfera, perché vi è una situazione di equilibrio tra il decadimento radioattivo e il rifornimento di  $^{14}\text{C}$  da parte dell'atmosfera stessa. Con la morte dell'organismo, il  $^{14}\text{C}$  in esso contenuto, non essendo più rinnovato, diminuisce nel corso degli anni, decadendo con un tempo di dimezzamento di 5730 anni.

La concentrazione di  $^{14}\text{C}$  rispetto al carbonio totale, dopo la morte dell'organismo ( $t = 0$ ) segue quindi l'andamento temporale:

$$[^{14}\text{C}]_t = [^{14}\text{C}]_0 e^{-t/\tau}$$

Dove:

$[^{14}\text{C}]_t$  è la concentrazione attuale di  $^{14}\text{C}$  presente nel "reperto";

$[^{14}\text{C}]_0$  è il contenuto di  $^{14}\text{C}$  al momento della morte dell'organismo ( $1,176 \cdot 10^{-12}$ );

$\tau$  è la vita media del  $^{14}\text{C}$  (8.033);

$t$  è il tempo trascorso dalla morte dell'organismo.

Dall'equazione precedente, si ricava che il tempo trascorso  $t_{rC}$  dalla morte di un organismo, ossia l'età convenzionale al radiocarbonio ("radiocarbon age",  $t_{rC}$ ), è dato dal prodotto tra la vita media del  $^{14}C$  ed il logaritmo del rapporto tra la concentrazione di  $^{14}C$  presente al momento della morte dell'organismo ( $^{14}C_0$ ) e quella presente ottenuta dalla misurazione in laboratorio ( $^{14}C_t$ ):

$$t_{rC} = \tau \ln ([^{14}C]_0/[^{14}C]_t)$$

Essendo la vita media  $\tau$  e la concentrazione  $[^{14}C]_0$  valori noti e pari rispettivamente a 8.033 ed a  $1,176 \cdot 10^{-12}$ , l'equazione dell'età convenzionale al radiocarbonio diviene:

$$t_{rC} = 8.033 \ln (1,176 \cdot 10^{-12}/[^{14}C]_t)$$

Quindi per stabilire l'età convenzionale al radiocarbonio di un campione è "sufficiente" determinare la concentrazione di  $^{14}C$  in esso presente.

L'età convenzionale al radiocarbonio  $t_{rC}$ , si esprime in "anni da oggi" ("years before present"; yBP), dove oggi si riferisce al 1950 che rappresenta in sostanza l'anno zero (relativo allo standard anno delle prime misure radiometriche con  $^{14}C$ ).

L'età al radiocarbonio  $t_{rC}$  ottenuta risolvendo l'equazione di cui sopra, non coincide però con la migliore stima del tempo ad oggi passato dalla morte dell'organismo al quale apparteneva il reperto datato.

L'età convenzionale al radiocarbonio viene determinata facendo l'assunzione che il rapporto tra le quantità di  $^{14}C$  e di  $^{12}C$  nell'atmosfera è rimasto costante nel tempo e che negli organismi viventi il rapporto tra le quantità di  $^{14}C$  e di  $^{12}C$  sia analogo a quello presente nell'atmosfera.

Tuttavia, tali assunzioni non sono estremamente corrette ed in conseguenza ciò all'età convenzionale al radiocarbonio *radiocarbon age* ( $t_{rc}$ ), devono essere applicate delle correzioni, per passare dalla alla migliore stima effettiva della età del campione (*calibrate age*). Quest'ultima viene espressa come vera e propria data (es. 4000 BC [*before Christ*], o 800 AD [*anno Domini*]).

Nel fare una datazione al radiocarbonio, si prendono in considerazione delle assunzioni schematiche:

1. la concentrazione di  $^{14}C$  è costante al variare del luogo, cioè in qualsiasi luogo la distribuzione del  $^{14}C$  è la medesima; infatti anche se la produzione di  $^{14}C$  indotta dai raggi cosmici varia con la latitudine (effetto del campo magnetico terrestre) fra poli ed equatore (maggiore ai poli), queste variazioni vengono rapidamente compensate dai flussi atmosferici che rimescolano completamente

l'aria intorno alla Terra in tempi brevi, dell'ordine di qualche anno al massimo, rispetto al tempo di decadimento del  $^{14}\text{C}$ . Quindi da questo punto di vista l'assunzione di costanza della concentrazione iniziale di concentrazione  $^{14}\text{C}$  rispetto al luogo di origine del reperto si può considerare completamente corretta.

2. ogni organismo nella biosfera, terrestre e acquatica, a causa degli scambi metabolici nell'ambito dei cicli vitali (fotosintesi clorofilliana, respirazione, cicli alimentari), presenta oggi ed abbia presentato nel passato, una concentrazione atomica di  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  in equilibrio con quella dell'atmosfera. Questa concentrazione è uguale ad un valore standard, pari a  $1,2 \cdot 10^{-12}$ . Questo valore di riferimento è il rapporto  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  rilevato in una pianta cresciuta nel 1950 in condizioni controllate. Tuttavia, ciò è vero solo in prima approssimazione perché esiste il frazionamento isotopico e perché la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  in atmosfera non è rimasta costante nel tempo.

Al riguardo del frazionamento isotopico, va ricordato che poiché le reazioni chimiche e biologiche frazionano gli isotopi secondo la loro massa, il rapporto  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  nella  $\text{CO}_2$  atmosferica è differente da quello del carbonio organico fissato dall'atmosfera con la fotosintesi. Il carbonio fotosintetico è meno ricco di  $^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}$  della  $\text{CO}_2$  atmosferica. Quando la  $\text{CO}_2$  è fissata ed entra nei cicli biologici, il suo contenuto in isotopi diminuisce; questo processo è chiamato frazionamento isotopico. La grandezza che ci fornisce una stima di questa diminuzione di  $^{13}\text{C}$  è indicata con  $\delta^{13}\text{C}$  e vale 0.011237, che non è altro che la variazione in percentuale della concentrazione rispetto ad uno standard. Questo inconveniente è facilmente superato misurando il grado con cui tale frazionamento influenza il contenuto isotopico del  $^{13}\text{C}$  di un campione e assumendo che il frazionamento del  $^{14}\text{C}$  sia più o meno il doppio di quello del  $^{13}\text{C}$  (Craig, 1954);

La concentrazione di radiocarbonio nell'atmosfera non è stata sempre la stessa nel corso dei secoli (fig. 25), ma è stata influenzata da fenomeni naturali (come grandi eruzioni vulcaniche che hanno liberato ingenti quantità di  $\text{CO}_2$ ) o da attività antropiche (come l'uso di combustibili fossili ed esperimenti nucleari). Riguardo ai fenomeni antropici, a partire dalla seconda metà del XIX secolo, l'uso di combustibili fossili (sostanza organica di età talmente elevata da non contenere alcuna traccia di  $^{14}\text{C}$ , ormai completamente decaduto), ha immesso nell'atmosfera grandi quantità di  $\text{CO}_2$  non radioattiva ed aumentato la concentrazione di  $^{12}\text{C}$ . Questo effetto, detto usualmente "effetto Suess", ha causato un consistente abbassamento della concentrazione di  $^{14}\text{C}$  in atmosfera e in tutti gli organismi in equilibrio con essa. Attualmente è presente nell'atmosfera il 20% in più di  $^{14}\text{C}$  rispetto allo standard del 1950. Questo ha fatto sì che i materiali datati apparissero all'analisi più vecchi di qualche centinaio di anni, perché impoveriti all'origine di  $^{14}\text{C}$ . Anche gli esperimenti nucleari effettuati nel decennio tra il 1954 e il 1963 hanno liberato una grande quantità di neutroni,

che hanno determinato una sovrapproduzione di  $^{14}\text{C}$  in atmosfera (“Bomb Spike”) (Cartocci, 2003; Banino, 2006). Gli organismi che hanno vissuto in quegli anni avevano una concentrazione di  $^{14}\text{C}$  al momento della morte molto più grande di quella che ci si poteva aspettare, ovvero la curva del decadimento non partiva da  $1.02 \times 10^{-12}$ , ma da un valore maggiore. Successivamente al 1963 il tasso di  $^{14}\text{C}$  in atmosfera è nuovamente diminuito per avvicinarsi ai valori presenti, che sono prossimi a quelli che si misuravano prima delle esplosioni nucleari.

Questi esempi testimoniano come l’assunzione che nel passato la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  sia sempre rimasta costante ed uguale a quello “convenzionale” attuale di  $1.176 \cdot 10^{-12}$  è molto restrittiva.

Variazioni nella concentrazione di  $^{14}\text{C}$  in atmosfera sono apportate anche da fenomeni naturali sia nel breve che nel lungo periodo. Il contenuto di  $^{14}\text{C}$  nell’atmosfera non è costante nel tempo, ma varia sia a causa di cambiamenti nel tasso di produzione di  $^{14}\text{C}$  (ad es. variazioni nel flusso di raggi cosmici), sia per cambiamenti della distribuzione del carbonio tra oceani, biosfera e serbatoi atmosferici (Stuiver e Polach, 1977). Queste variazioni sono minori del 10% per gli ultimi 7.000 anni, ma arrivano al 30% per campioni più vecchi di 13.000 anni. La radiazione cosmica che determina la formazione di  $^{14}\text{C}$  non è costante nel tempo; infatti l’attività solare è soggetta a dei cicli (modificazioni del campo magnetico terrestre - con un periodo di 8.000 anni -, a cambiamenti dell’attività solare intensa - con periodo di  $\sim 200$  anni - e dell’attività solare meno intensa - con periodo 11 anni -) che a loro volta modulano il flusso di raggi cosmici che investono la Terra, variando così il ritmo di produzione del  $^{14}\text{C}$ . La tabella 7 riporta una stima della correzione da apportare alle misure di datazione, che tiene conto di tutti questi effetti.

**3.** La datazione con il  $^{14}\text{C}$  è ulteriormente complicata nel caso che il carbonio non abbia seguito la via più diretta per arrivare all’organismo. Ai campioni che hanno assorbito il loro carbonio da una sorgente differente dall’atmosfera, può essere attribuita un’età così detta “apparente”. Il rapporto tra le abbondanze di  $^{14}\text{C}$  e di  $^{12}\text{C}$  nella “riserva” è diverso da quello atmosferico.

Gli organismi che vivono oggi in un lago circondato da un bacino di calcare se, esaminati con la tecnica di datazione al  $^{14}\text{C}$ , risulterebbero più vecchi del reale. La ragione di questo sta nel fatto che il calcare privo di  $^{14}\text{C}$  è, per effetto dell’erosione, disciolto nel lago diminuendo la concentrazione di  $^{14}\text{C}$ . Il lago, in questo caso, ha una diversa “riserva” di  $^{14}\text{C}$  e, quindi, eventuali datazioni con il radiocarbonio devono essere opportunamente corrette tenendo conto di questo.

Uno dei più comuni casi di ambiente con differente concentrazione di  $^{14}\text{C}$  è l’oceano. Tra un reperto vissuto sulla superficie terrestre ed uno sotto il livello del mare c’è una differenza di circa 400 anni e sul fondo marino una differenza di circa 1.800 anni nelle loro datazioni. Questa età apparente dell’acqua dell’oceano è dovuta sia al ritardo introdotto dal processo di scambio tra la  $\text{CO}_2$

dell'atmosfera e il bicarbonato dell'oceano, sia all'effetto di diluizione tra l'acqua di superficie e quella proveniente dal fondale.

Bisogna anche tenere presente che a causa della lentezza degli scambi tra acque superficiali e acque profonde, nel mare e nella biosfera associata, la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  è minore rispetto a quella dell'atmosfera: occorre tenerne conto di questo fenomeno (cosiddetto effetto serbatoio), altrimenti si "invecchiano" le date misurate. Le acque fluviali e di bacini lacustri calcarei, presentano anidride carbonica in soluzione minore a causa della dissoluzione del carbonato di calcio. Lo stesso vale per gli organismi che vivono in questi ambienti. Anche in questo caso le età misurate risultano meno recenti delle "età reali" e l'effetto è variabile in base alla provenienza.

4. dall'istante della morte di un organismo, la materia di cui è composto non "scambia" più con la biosfera e non esistono altri meccanismi di formazione, assunzione, o cessione di  $^{14}\text{C}$ : quindi dal punto di vista del bilancio di  $^{14}\text{C}$ , al momento della morte di un organismo il sistema diviene chiuso. Tuttavia, ciò non è detto che sia vero, poiché un campione può andare soggetto a contaminazione da parte di carbonio estraneo (fig. 26). Essa può essere di due tipi: contaminazione "in situ" dipendente dalla storia chimico-fisica e dallo stato di conservazione del campione, oppure "ex-situ" quando deriva da carbonio moderno nel corso dei trattamenti chimici a cui il campione è sottoposto.

Quest'ultimo viene valutato misurando il rapporto tra  $^{14}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  in campioni standard preparati con gli stessi procedimenti chimici, ottenuti da grafite priva di  $^{14}\text{C}$ . La quantità spuria di  $^{14}\text{C}$  dipende solo dal tipo di trattamento del campione ed è indipendente dalla sua massa. L'errore sarà tanto più rilevante quanto più piccolo è il campione da datare.

Per quanto riguarda la contaminazione "in situ", la contaminazione da carbonio fossile, privo di  $^{14}\text{C}$ , fa apparire il campione più giovane. Gli effetti della contaminazione da carbonio antico sono più difficili da stimare. L'inquinamento può essere causato da carbonati provenienti dalle acque freatiche, da funghi e batteri, oppure da composti organici del suolo e può essere parzialmente ridotto mediante una pulitura con un pre-trattamento chimico che assicura la rimozione delle contaminazioni superficiali. L'efficacia di tale trattamento è verificata eseguendo datazioni, oltre che del campione pulito, anche del materiale asportato e di campioni non ripuliti.

La presenza di carbonio fossile nel campione invecchia apparentemente il campione. La più comune fonte di contaminazione di carbonio antico in sedimenti lacustri è la presenza di particelle di carbone o lignite. Nel caso di sedimenti con scarso contenuto di carbonio, il carbone e la lignite possono arrivare a costituire una parte significativa del campione stesso ed essere fonte di problemi nel corso della datazione (Olsson, 1979). Una contaminazione dell'1% può invecchiare una data di 80 anni (Mook and Waterbolk, 1985). Un'ulteriore fonte di carbonio antico può provenire dall'erosione di materiale organico che viene poi ridepositato in laghi o fiumi, mentre la lignite ed il

carbone di età pre-Quaternaria non contengono più  $^{14}\text{C}$ , perché è già tutto decaduto, e dunque non determinano più una contaminazione.

In generale per legno, pigne e carbone non ci sono problemi per l'eliminazione di contaminazioni, mentre per le ossa il rischio si fa più elevato a causa della loro struttura porosa (Banino, 2006).

L'effetto della contaminazione da carbonio moderno, che può essere dovuto a rilascio di CO e CO<sub>2</sub> da pareti e recipienti in cui viene raccolto il materiale da analizzare, varia con l'età del campione. In effetti, come si osserva dalla tab. 8, a parità di carbonio che contamina il "reperto", l'errore sarà tanto più alto quanto più il campione è antico.

Ad esempio, una contaminazione dello 0,1% su un campione di 48.000 anni dà un errore di 2.700 anni (pari a circa il 5%) quindi è molto importante che i campioni siano maneggiati e trattati con estrema cura.

Per quanto riguarda in particolare le datazioni di sedimenti, non è da sottovalutare l'azione batterica sul campione, comune sia sulla sua superficie che all'interno del sedimento conservato a temperatura ambiente per lungo tempo. I batteri possono infatti fissare nel loro organismo importanti quantità di CO<sub>2</sub> dall'atmosfera circostante durante la loro vita, e quindi in seguito tale carbonio può essere incorporato nel sedimento. È meglio dunque sigillare il più possibile i campioni da datare.

Inoltre, la composizione dell'acqua è uno dei maggiori fattori limitanti l'accuratezza di una data  $^{14}\text{C}$  in sedimenti lacustri (specialmente nel caso si dati un sedimento in toto).

Un altro fattore importante è la contaminazione di carbonio moderno attraverso la penetrazione nel terreno di radici, la percolazione di acidi umici attuali o la bioturbazione.

Un'ulteriore fonte d'errore può essere data dall'apporto di materiale rimaneggiato proveniente dalla zona circostante lo specchio d'acqua che può, in un secondo tempo, ridepositarsi sul fondo del lago.

Uno studio approfondito di Björck e Håkansson (1982) dimostra che l'errore nella datazione di argilla tardo glaciale è strettamente correlata alla percentuale di granuli pollinici rimaneggiati presenti e inversamente proporzionale alla percentuale di carbonio organico ritrovato.

Successivamente Björck et al. (1998) hanno mostrato che periodi caratterizzati da cambiamenti climatici, malgrado l'aumento di materiale organico, sono poco utili ai fini di una datazione corretta, poiché corrispondono ai livelli di massima differenza tra le date ottenute da sedimento in toto e da macroresti vegetali del medesimo campione (600 anni circa).

Questo fatto è da attribuirsi all'aumento dell'erosione del suolo e di conseguenza a un aumento dell'apporto di materiale rimaneggiato nel sedimento oggetto di studio.

In sedimenti con scarso contenuto di materiale organico, è quindi frequente la datazione della frazione NaOH-solubile, rappresentata perlopiù da humus, per evitare di datare carbonio antico insolubile rimasto nel sedimento (Olsson, 1986).

Queste variazioni dell'abbondanza del  $^{14}\text{C}$  forniscono errori sistematici nelle datazioni con il radiocarbonio. Ciò non invalida il metodo in generale, ma richiede che i suoi risultati siano corretti ricorrendo a datazioni ottenute in altro modo.

A partire dagli anni '60 si sono sviluppate svariate procedure di calibrazione che utilizzano la dendrocronologia, lo studio dei coralli fossili con il metodo dell'uranio-torio e la datazione delle varve. Le curve di calibrazione ottenute con i tre metodi sono generalmente in accordo fra loro e consentono oggi di calibrare le età convenzionali al radiocarbonio fino ad oltre 50.000 anni.

Occorre perciò effettuare una ricalibrazione dall'età radiocarbonica all'età vera, applicando delle correzioni che permettano di arrivare alla determinazione finale dell'età effettiva che sarà espressa come una vera e propria data e non più come anni trascorsi dall'oggi.

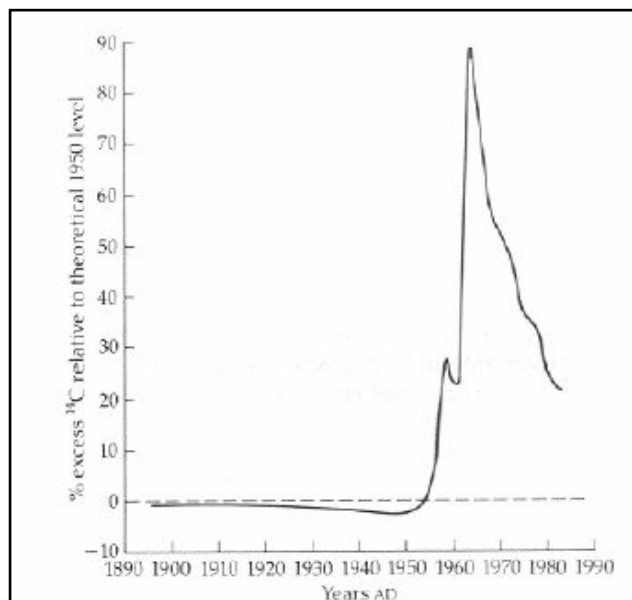


Figura 25 - Variazione della percentuale di <sup>14</sup>C negli anni tra il 1890 e il 1990. Lo zero è dato dallo standard 1950. Prima del 1950 la percentuale dei <sup>14</sup>C è più bassa dello standard per effetto dell'uso crescente di combustibili fossili. Dopo il 1950 la percentuale è invece più alta per effetto degli esperimenti nucleari (Cartocci, 2003).

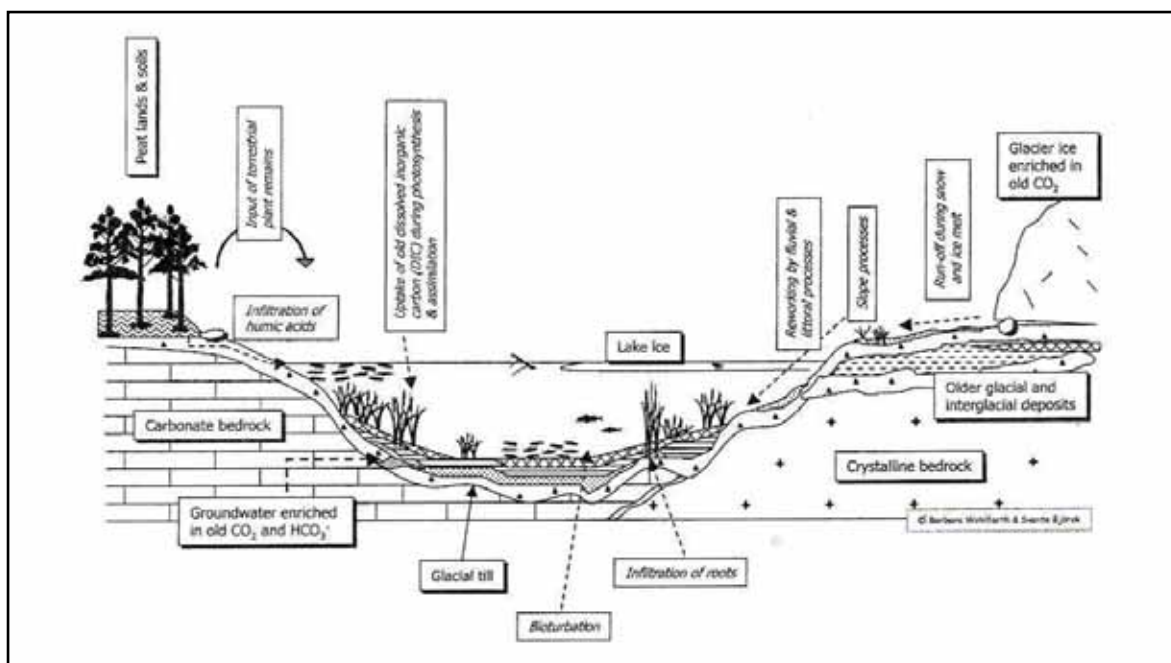


Figura 26 – Schema con le possibili fonti di errore per le datazioni radiocarboniche di sedimento in toto proveniente in particolare da depositi lacustri (Björck & Wohlfarth, 2001).

Età	Correzione
0 ÷ 2.000 d.c.	0
1.000 a.c.	100 anni
2.000 a.c.	300 anni
3.000 a.c.	600 anni
4.000 a.c.	800 anni

Tabella 7 - Correzioni da apportare alle misure di datazione, che tengono conto della variazione del contenuto in  $^{14}\text{C}$  nell'atmosfera nel corso del tempo (da Vernocchi, 2003).

Età del campione	Carbonio moderno	Errore (anni)	Errore (%)
1500	1%	15	1%
3000	1%	35	1.20%
6000	1%	90	1.50%
12000	1%	270	2.25%
24000	1%	1400	5.80%
48000	1%	12000	25%

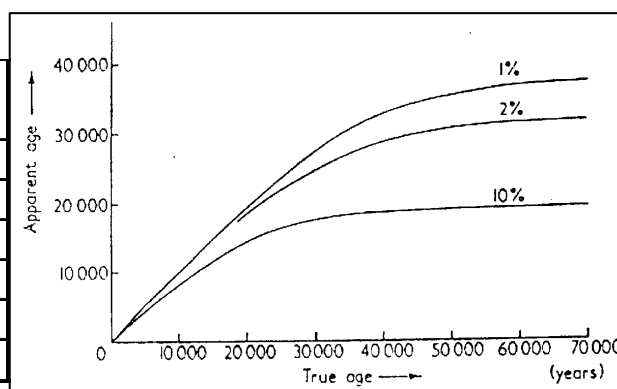


Tabella 8 – Effetti della contaminazione nelle età radiocarboniche di differenti periodi di tempo (anni BP) da parte di una quantità di carbonio moderno pari all'1%. L'errore è il numero di anni di cui la data risultante è più giovane (Mook and Waterbolk, 1985; modificata).

## 4.b - Selezione e prelievo di campioni dai sondaggi La Botte e Vettricella

Per la datazione con radiocarbonio sono stati prelevati campioni dal sondaggio La Botte e dal sondaggio Vettricella (fig. 27).

Nei due sondaggi, sono stati primariamente ricercati campioni macroscopici di materiale organico, quali carbone o resti vegetali che, come indicato in letteratura (Kaland et al., 1984; Haas et al., 1986; MacDonald et al., 1991; Björck et al., 1998; Xu & Zheng, 2003; Watanabe et al., 2007), risultano essere la migliore tipologia di “reperto” sulla quale eseguire datazioni al radiocarbonio. Secondariamente, si è passati alla selezione di campioni di sedimenti suscettibili di contenere sostanza organica da sottoporre ad analisi in toto (“bulk analysis”).

I campioni di sedimento sui quali eseguire l’analisi in toto sono stati selezionati seguendo i seguenti criteri:

- elevato della LOI: la LOI è un parametro che è ritenuto essere indicativo del contenuto di sostanza organica presente nel sedimento; Biserni & van Geel (2005) indicano che un contenuto di LOI inferiore al 4% limita le possibilità di datazione con radiocarbonio. In questi casi l’effetto di assimilazione di materiale carbonioso più recente o antico può infatti fornire età estremamente errate (Mook & Streurman, 1983).
- colore del sedimento grigio-nerastro: il colore grigio-nero è indicativo di un ambiente riducente, nel quale è più probabile sia conservata materia organica;
- granulometria fine (limo-argillosa): la frazione fine ha una maggiore probabilità di contenere sostanza organica (cf. Kaland et al., 1984; Martin & Johnson, 1995).

Le fasi di prelievo e trattamento chimico-fisico dei campioni da datare sono state effettuate applicando protocolli opportuni descritti in letteratura (cf. Kaland et al., 1986; Xu et al., 2002) e da vari laboratori internazionali di analisi al radiocarbonio (laboratorio BetaAnalytic - [www.radiocarbon.com](http://www.radiocarbon.com) – laboratorio Rafter Radiocarbon - [www.RafterRadiocarbon.com](http://www.RafterRadiocarbon.com) –); fig. 28. I protocolli hanno lo scopo di garantire la minimizzazione della contaminazione da parte di carbonio estraneo al campione, utilizzando ad esempio materiale in vetro ed evitando lo stanziamento dei “reperti” in ambienti soggetti a probabile contaminazione.

Unicamente nel sondaggio Pozzo Profondo La Botte è stato rilevato un livello contenente sostanza organica macroscopicamente rilevabile a 5,5 m di profondità dal p.c., dal quale sono stati prelevati due campioni, assimilabili uno a del carbone e l’altro a resti vegetali di canne di palude, denominati LB5.5CAR e LB5.5PIA.

I campioni prelevati sono riferibili ad un ambiente palustre in accordo con quanto descritto da Fontani (2007). Secondo la stratigrafia definita da quest'ultimo, i campioni sono stati prelevati all'interno della Unità 5 (compresa tra 31 e 5 m dal p.c.), che è descritta come costituita da un'alternanza di ghiaie sabbiose e peliti caratterizzate dalla presenza comune di resti carboniosi di vegetali e sostanza organica diffusa. Essa è stata interpretata come dovuta al sistema di palude, che presumibilmente interessava la Piana di Scarlino prima delle opere di bonifica di inizio '800.

Per quanto riguarda la datazione di sedimenti in toto (bulk analysis), sono stati prelevati nove campioni.

Per la procedura di campionamento di sedimenti in toto, si è fatto riferimento al lavoro di Kaland et al. (1984), secondo i quali, al fine di minimizzare l'errore alla datazione finale che si potrebbe apportare in tale fase, è necessario prelevare dalla carota una porzione spessa non più di 50 mm.

In questo modo, è molto probabile che il campione si riferisca allo stesso processo deposizionale.

Dalla porzione di campione prelevata, sono stati tolti circa 5 mm di sedimento più superficiali, al fine di rimuovere possibili contaminazioni avvenute durante il campionamento.

Con tale tecnica, sono stati prelevati quattro campioni di sedimento dal sondaggio La Botte, rispettivamente alle profondità di circa 10, 16, 20 e 45 m dal p.c. (denominati LB10, LB16, LB20 e LB45) e cinque campioni dal sondaggio Vetricella rispettivamente alle profondità di 4, 7.5, 17.5 e 20 m dal p.c. (denominati LV4, LV7.5, LV17.5, LV20 e LV23).

Tutti i campioni del sondaggio La Botte appartengono all'Unità 5 individuata da Fontani (2007), che è stata descritta come un'unità costituita da ciottolami sub-arrotondati, clasto-sostenuti con matrice interstiziale sabbioso-limosa, riferibili ad un complesso di canale fluviale, con l'eccezione del campione LB45 prelevato nell'unità 3, in prossimità del passaggio con l'unità 4, descritta come un'alternanza di strati ciottolosi-sabbiosi, sabbie e peliti, riferibili ad un ambiente di piana alluvionale.

I campioni del sondaggio Vetricella LV4 e LV7.5 sono stati prelevati all'interno dell'Unità 7 definita da Dughetti (2009) e caratterizzata da un'alternanza di ghiaie, sabbie, sabbie limose, limi sabbiosi ed argille riferibili ad un complesso di canale fluviale, mentre i campioni LV17.5 LV20 e LV23 che sono stati prelevati in corrispondenza dell'unità 6 individuata da Dughetti (2009) e costituita da straterelli pelitici alternati a ghiaie e sabbie limose e riferibile anch'essa ad un complesso di canale fluviale.

In entrambi i sondaggi, oltre tali profondità non sono stati effettuati campionamenti in quanto si è ritenuto che i sedimenti più profondi non fossero all'interno dell'intervallo databile dal  $^{14}\text{C}$ .

I nove campioni prelevati sono stati sottoposti ad una procedura di pre-trattamento chimico-fisico per estrarre la sostanza organica eventualmente contenuta in essi.

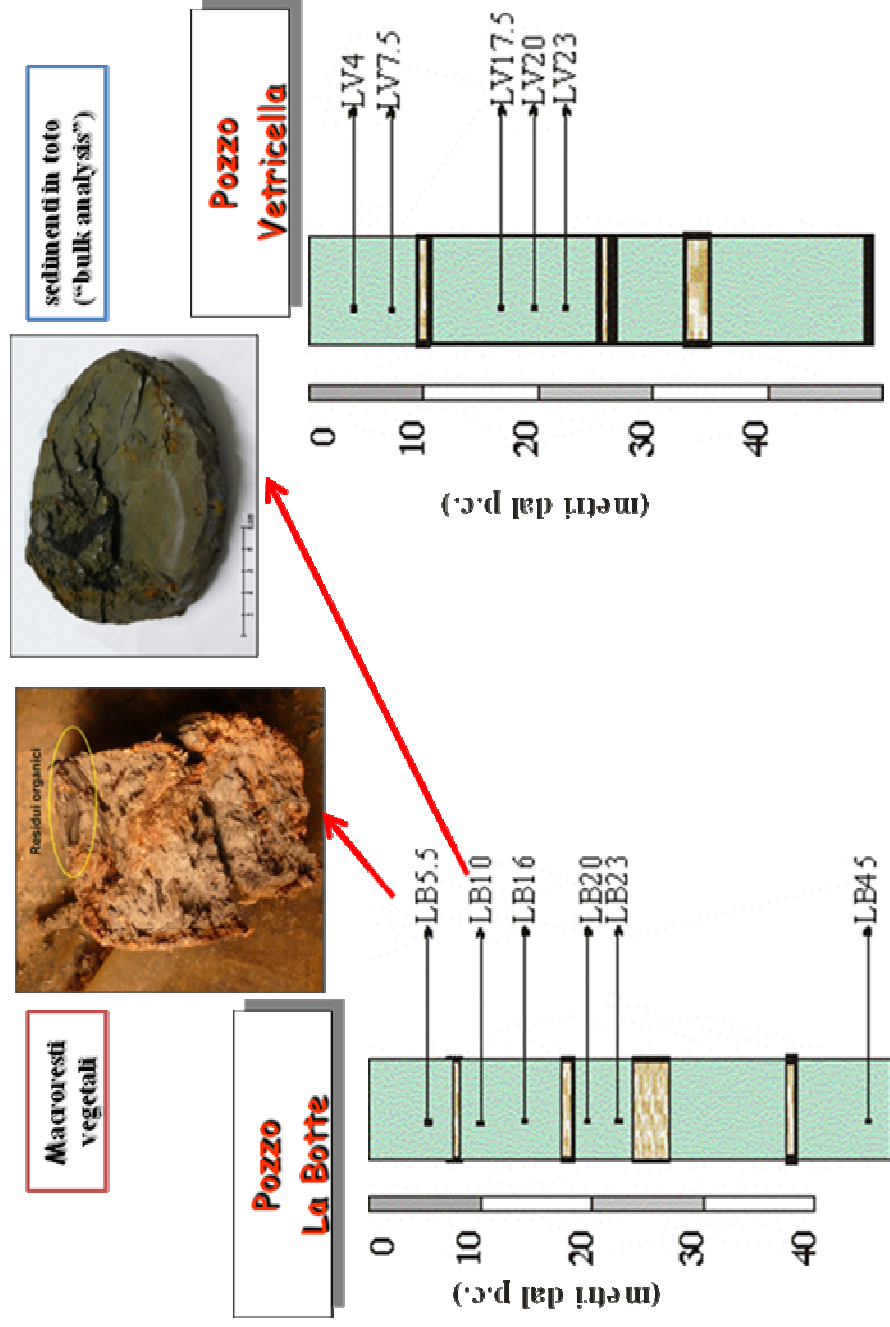


Fig. 27 - Punti di prelievo dei campioni per datazioni con  $^{14}\text{C}$  nel sondaggio La Botte e nel sondaggio Vetricella.

## **4.c - Preparazione dei campioni per le analisi con lo spettrometro di massa con acceleratore – AMS –**

### **4.c. 1 - Tecniche di pre-trattamento chimico**

I sedimenti da sottoporre a datazione radiocarbonica sul materiale in toto sono stati sottoposti prima a setacciatura con vaglio da 2 mm e poi la frazione sottovaglio è stata passata alla macinazione. I macroresti vegetali dopo una ripulitura macroscopica sono stati anch'essi frantumati.

Dopo questo pre-trattamento fisico, sia i campioni di materiale organico che quelli di sedimento in toto sono stati sottoposti ad una procedura di trattamento chimico che ha lo scopo di isolare la frazione di carbonio presente nel campione da datare e di rimuovere le sostanze contaminanti eventualmente presenti.

Questi metodi di pre-trattamento consistono sostanzialmente in una serie di bagni in soluzioni acide e basiche, il cosiddetto metodo AAA (Acid/Alkali/Acid) o ABA (Acid/Base/Acid) (Bjorck & Wohlfath, 2001; Cartocci, 2003; Kaland et al., 1984; Nakamura et al., 2003); fig.28.

La quantità di materiale da sottoporre a pre-trattamento chimico dipende dal tipo di campione: per campioni rappresentati da macroresti vegetali (es. carbone) viene considerata sufficiente una quantità di carbone di circa 10 mg (Cartocci, 2003), mentre per campioni di sedimento in toto la quantità varia a seconda del contenuto in sostanza organica in essi presenti, da un minimo di 1 gr. fino a 10 gr, quando è in quantità inferiore allo 0,1 %.

Anche la procedura di pre-trattamento chimico varia in funzione del tipo di campione.

Il pre-trattamento chimico sui campioni di macroresti vegetali (LB5.5CAR e LB5.5PIA), è stato effettuato presso il LABEC - Laboratorio di Tecniche Nucleari per i Beni Culturali - della sezione INFN di Firenze (convenzionata con il Dipartimento di Fisica dell'Università di Firenze) utilizzando il metodo AAA. La procedura utilizzata è stata la seguente:

- a. pulizia macroscopica del campione;
- b. frantumazione per aumentare la superficie di reazione;
- c. bagno in acqua deionizzata in bagno ad ultrasuoni;
- d. asciugatura in forno sotto vuoto,
- e. bagno in soluzione acida di HCl 1M su piastra a circa 80 °C per 1 h per sciogliere i carbonati eventualmente presenti nel campione;
- f. neutralizzazione con acqua distillata;
- g. bagno in soluzione basica di NaOH al 0.1M a temperatura ambiente per circa 30 minuti per rimuovere gli acidi umici e fulvici;
- h. neutralizzazione con acqua distillata;

- i. nuovo bagno in soluzione acida di HCl al 3% a circa 80 °C per 1 h: la procedura di pretrattamento deve terminare con un attacco acido, in quanto durante il bagno con la soda (NaOH), quest'ultima può assorbire CO<sub>2</sub> dall'atmosfera e potrebbe quindi contaminare il campione con carbonio "moderno";
- j. neutralizzazione con acqua distillata.
- k. asciugatura in forno a circa 100°C.

Al termine della procedura, il campione di sostanza organica è pronto per essere passato alla linea di combustione e grafitizzazione.

Il pre-trattamento chimico per i nove campioni di sedimento in toto è stato eseguito presso il laboratorio di Mineralogia Ambientale e Archeometallurgia del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze, utilizzando il metodo AAA riportato nel protocollo in uso nell'Università di Napoli (Petrazzuolo, 1994) ed in altri laboratori internazionali di datazione (Laboratorio Beta Analytic, Laboratorio RafterCrabon), indicazioni ricavate in bibliografia (cf. Xu & Zheng, 2003) e comunicazioni personali del Dott. Calderoni, docente di metodologie scientifiche per i Beni Culturali presso l'Università La Sapienza di Roma.

I campioni di sedimento, dopo essere stati asciugati in una stufa a 110 °C, sono stati vagliati con un setaccio a luce netta di 2 mm, prelevando poi un'aliquota (da 1 a 3 gr.) della frazione sottovaglio, quest'ultima è stata sottoposta alla fase di estrazione della sostanza organica (acidi humici) seguendo il seguente schema operativo:

- a. attacco acido con HCl al 3.7% per 20 minuti all'ebollizione in un beker di vetro secondo un rapporto di 70 ml di acido ogni grammo di campione; in questa fase si ha la rimozione dei carbonati; o fino a quando la reazione di dissoluzione dei carbonati non sembra cessata;
- b. trasferimento della soluzione in una o più provette in vetro (da 100 ml nel caso si attacchino 3 gr. di campione) avendo cura di recuperare con acqua distillata l'eventuale solido che rimane sul fondo del beker;
- c. neutralizzazione con 3 cicli di lavaggio con acqua deionizzata e centrifugazione; centrifugazione delle provette in modo da separare la fase solida da quella liquida a circa 3500 giri/min per 10 minuti. Al termine del ciclo di centrifugazione, viene gettata la parte liquida ed il solido sul fondo viene neutralizzato immettendo acqua distillata (circa 50 ml); si procede ad altre due fasi di centrifugazione a circa 3500 giri/min per 10 minuti, al termine della seconda fase si getta la soluzione e si aggiunge altra acqua distillata;
- d. attacco basico con NaOH al 3.2% a caldo per circa 1 h secondo un rapporto di 25 ml di NaOH ogni grammo di campione attaccato, evitando di portare la soluzione ad ebollizione.

- In questa fase avviene la solubilizzazione degli acidi umici e dei composti idrolizzabili ad essi legati, che si manifesta, se presenti, con un annerimento della soluzione; il trattamento con soda produce due frazioni, una solubile e l'altra insolubile; operativamente, si aggiunge la soda nelle provette e si rimuove dal fondo il solido accumulato con una bacchetta in vetro; il tutto si trasferisce in un beker e si dispone su piastra scaldante;
- e. separazione della soluzione humica scura dal residuo insolubile tramite centrifugazione; la soluzione viene trasferita in una o più provette in vetro, che vengono poi passate alla centrifugazione a 3500 giri/min per 10 minuti;
  - f. precipitazione degli acidi umici mediante l'aggiunta goccia a goccia di HCl concentrato fino al raggiungimento di un pH di circa 2-3; in questa fase, se sono presenti, si verifica la precipitazione degli acidi umici;
  - g. separazione degli acidi umici (precipitato nerastro) dalla soluzione mediante centrifugazione e neutralizzazione mediante 3 cicli di lavaggio con acqua deionizzata. Al termine di ogni fase di centrifugazione si getta la soluzione e si aggiunge acqua distillata.

Al termine della procedura, sul fondo delle provette rimane la sostanza organica estratta (acidi umici) dal campione, pronta per essere passata alla linea di combustione e grafitizzazione.

Dal pre-trattamento chimico effettuato su nove campioni di sedimento, sono stati ottenuti precipitati humici solo su 4 campioni. La mancanza di acidi umici in certi campioni è da ritenersi dovuta alla scarsa presenza di sostanza organica nel campione.

La procedura di pre-trattamento chimico è stata inizialmente seguita su un gr. di campione. Per i campioni per i quali (LB45, LV4 e LV23) con un gr. era stata estratta sostanza organica, ma in quantità insufficiente per realizzare pastiglie di grafite, la procedura di pre-trattamento chimico è stata ripetuta sugli stessi campioni aumentando le quantità di campione da attaccare da 1 a 2 gr. ed infine 3 gr.

Tuttavia, non è stato riscontrato un proporzionale aumento della sostanza organica estratta, e pertanto non è stato possibile realizzare per questi campioni pastiglie di grafite. Questo conferma le problematiche di eseguire le datazioni al radiocarbonio su sedimenti in toto (cf. Xu & Zheng, 2003).

#### **4.c.2 - Trasformazione dei campioni in materiale misurabile**

Dopo la fase di pre-trattamento chimico, gli estratti di sostanza organica ottenuti dai sedimenti in toto ed i campioni di macroresti vegetali per poter essere analizzati con lo spettrometro di massa con acceleratore (AMS) devono essere trasformati in pastiglie di grafite.

La trasformazione del campione di sostanza organica in un bersaglio di grafite analizzabile all'AMS comporta una serie di passaggi che nelle sue linee essenziali comportano la combustione del campione che viene trasformato in CO<sub>2</sub>, la quale viene raccolta e convertita, tramite un processo riduttivo, in grafite che viene pressata all'interno di un apposito supporto in alluminio.

Di seguito vengono descritte in modo dettagliato le varie fasi che portano alla formazione del bersaglio di grafite.

#### **4.c.3 - Combustione del campione**

Dopo la fase di pre-trattamento chimico, gli estratti di sostanza organica ottenuti dai sedimenti in toto ed i campioni di macroresti vegetali per poter essere analizzati con AMS devono essere trasformati in pasticche di grafite.

A tal fine, nel laboratorio di datazione <sup>14</sup>C LABEC di Firenze per la combustione viene utilizzato un analizzatore elementare. Questo strumento consente di separare e misurare per gascromatografia le quantità di carbonio, azoto, acqua (ecc.) che si trovano in campioni di natura organica.

L'analizzatore elementare è costituito da tre parti (fig.29):

- una colonna di combustione;
- una colonna gascromatografica;
- un rivelatore a conduttività termica (TCD).

Nella colonna di combustione, in cui in condizioni di stand-by viene mantenuta una temperatura di 900 °C, avviene una rapida combustione ("flash combustion") legata al fatto che, non appena si inietta ossigeno, per qualche frazione di secondo si ha un aumento improvviso e veloce della temperatura fino a 1100 °C, grazie alla quale si hanno reazioni di ossido-riduzione che convertono il campione in CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, acqua e altri prodotti di reazione.

La colonna gascromatografica serve per separare i gas prodotti dalla combustione: è costituita da un particolare materiale adsorbente in cui il gas proveniente dalla combustione viene iniettato insieme ad elio, che funziona da gas di trasporto.

L'elio viene scelto in quanto è un gas inerte e non reagisce quindi con i gas prodotti dalla combustione. Questi ultimi interagiscono con il materiale di cui è composta la colonna gascromatografia (Porapak, un polimero ad alta porosità), subendo prima un adsorbimento e successivamente un desorbimento. In questo processo di adsorbimento-desorbimento ogni tipo di gas interagisce in modo diverso. In particolare, i tempi di attraversamento della colonna saranno diversi da gas a gas. Pertanto i vari gas prodotti dalla combustione escono dalla colonna

gascromatografica “separati”, in quanto arrivano in istanti diversi. Questa colonna permette quindi l’identificazione qualitativa delle diverse componenti del gas.

La quantità di ogni tipo di gas è poi misurata da un rivelatore a conduttività termica TCD. Il suo funzionamento si basa sulla variazione di temperatura delle resistenze di un ponte di Wheatstone, provocata dal passaggio dei gas prodotti dalla combustione. In particolare, un TCD (fig. 30), è costituito da due coppie di filamenti di tungsteno, di uguale resistenza elettrica, disposti a formare un ponte di Wheatstone alimentato da una tensione costante (5V). Il rivelatore è riscaldato ad una temperatura costante (circa 70 °C).

La prima coppia di filamenti (“Reference”) è immersa in un flusso di elio puro, mentre la seconda coppia (“Sample”) è immersa in un flusso di elio misciato al gas proveniente dalla colonna gascromatografica. Se non viene bruciato alcun campione, in tutti i rami del ponte di Wheatstone fluisce elio e il ponte è in equilibrio.

Quando nel secondo ramo del ponte, insieme all’elio di riferimento, scorre un gas proveniente dalla colonna gascromatografica prodotto dalla combustione, il ponte non è più in equilibrio: gas diversi hanno infatti diversa conducibilità termica e quindi i filamenti su cui scorre una mistura di gas prodotto dalla combustione e di elio, si raffreddano in modo diverso da quelli su cui viene fatto fluire soltanto l’elio. Al variare della temperatura, i filamenti cambiano la loro resistenza, provocando uno squilibrio nel ponte.

Dato che la conducibilità termica dipende anche dalla concentrazione del gas che sta fluendo (Littlewood, 1970), la risposta del ponte varia al variare della quantità del gas diverso dall’elio di riferimento che lo sta attraversando; maggiore è la quantità di gas, più alto è lo squilibrio nel ponte.

In questo modo l’analizzatore elementare riesce ad effettuare un’analisi quantitativa dei gas prodotti dalla combustione del campione. Per ogni campione bruciato sul calcolatore viene visualizzato un “cromatogramma” nel quale sono mostrate le variazioni della differenza di potenziale ( $\Delta V$ ) in funzione del tempo, un esempio è mostrato in fig. 31, in cui è riportata la risposta del rivelatore in funzione del tempo.

Nel cromatogramma il passaggio dei diversi gas è evidenziato da una variazione della risposta del rivelatore in termini di differenza di potenziale e quindi si osserva un picco per ogni tipo di gas. Il calcolatore identifica ogni picco e lo associa al gas che lo ha provocato sulla base del tempo impiegato dal gas ad attraversare la colonna gascromatografica. L’area sottesa da ogni picco fornisce l’informazione sulla quantità di gas prodotta nella combustione.

In realtà, l’uso dell’analizzatore che viene fatto nel laboratorio non è tanto quello di misurare le quantità dei diversi gas, ma soltanto di separarne temporalmente l’uscita dallo strumento, in modo da poter raccogliere soltanto la componente di interesse, che nel caso di datazioni con  $^{14}\text{C}$  è la  $\text{CO}_2$ .

L'intero processo di combustione del campione e raccolta della CO<sub>2</sub> prodotta avviene in circa 5 minuti.

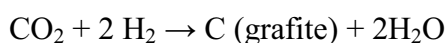
La raccolta della CO<sub>2</sub> prodotta dalla combustione del campione avviene convogliando l'anidride carbonica entro la linea di grafitizzazione. Per capire l'istante in cui la CO<sub>2</sub> esce dall'uscita dell'analizzatore, e deve quindi essere raccolta, si osserva il cromatogramma costruito dal calcolatore a seguito della combustione del campione. L'anidride carbonica raccolta è libera di espandersi nella parte finale della linea, dove un misuratore di pressione, misura la pressione finale del gas, fornendo così indicazioni sulla quantità di CO<sub>2</sub> raccolta.

Tipicamente dalla combustione di qualche mg di campione, si ottengono pressioni residue dell'ordine del centinaio di mbar; questo non vale per i campioni di sedimenti, dai quali si ricavano pressioni inferiori al centinaio di mbar a causa degli elevati contenuti di altri elementi all'interno degli acidi humici. La grafitizzazione di campioni di sedimenti produce campioni di massa ridotta, portando ad una maggiore incertezza sulla datazione dato il minor numero di conteggi possibili.

La combustione dei campioni tramite un analizzatore elementare può presentare dei problemi legati al fatto che la colonna gascromatografica, può riportare effetti di memoria che possono alterare le analisi seguenti. Per ridurre la contaminazione che un campione può determinare sui successivi, dopo ogni combustione vengono "risciacquati" la colonna di combustione, la colonna gascromatografia, e il rivelatore TCD, facendo fluire l'elio che funge da gas di trasporto.

#### **4.c.4 - Reazione di riduzione dell'anidride carbonica a grafite**

La reazione di grafitizzazione che si esegue per ridurre a carbonio (sottoforma di grafite) la CO<sub>2</sub> ottenuta dalla combustione è la reazione di *Bosch*:



La reazione avviene in presenza di ferro in polvere, che agisce da catalizzatore, ad una temperatura di circa 600 °C.

Sulla superficie del catalizzatore la CO<sub>2</sub> forma il carburo di ferro che produce grafite in forma filamentosa che aderisce alla superficie del ferro.

La linea di grafitizzazione è costituita da una camera di reazione composta da due provette di quarzo disposte ad esse capovolta.

Prima di far espandere la CO<sub>2</sub>, contenuta nell'aliquota proveniente dalla linea di combustione all'interno della linea di grafitizzazione, vengono effettuate alcune operazioni che servono a preparare la successiva conversione della CO<sub>2</sub> in grafite. In queste operazioni, il "protagonista" è il ferro in polvere che funge da catalizzatore su cui si deposita la grafite. La polvere di ferro (della

Alfa Aerar, 10 micron size media) viene introdotta in una delle due provette di quarzo, a sua volta inserita in un fornello, fissato alla temperatura di 700 °C.

Il ferro viene inizialmente riscaldato per 30 minuti a circa 600 °C, con camera di reazione tenuta sotto vuoto dinamico, al fine di far desorbire eventuali impurezze che ha assorbito il ferro stesso. Poi la camera viene riempita con circa 700 mbar di idrogeno (H<sub>2</sub>) e riscaldata per altri 30 minuti a circa 350 °C, per ridurre gli eventuali ossidi di ferro.

In effetti è stato osservato che la reazione di grafitizzazione avviene anche senza pre-trattamento del ferro, ma questa fase di ripulitura, porta ad eliminare ulteriori possibili contaminazioni.

In seguito ad ulteriori accorgimenti tecnici, viene avviata la reazione di grafitizzazione, con tempi di durata di circa 3 ore. In tutte le fasi, il processo è controllato da un PC di acquisizione e controllo.

Infine la grafite mista al catalizzatore ferro, viene pressata in supporti fatti di alluminio caratterizzati da un alloggiamento del diametro di 2 mm.

Questo cilindro verrà poi inserito nella sorgente dell'acceleratore Tandem per procedere alla misura vera e propria del tenore di <sup>14</sup>C.

# From sediment core to radiocarbon date: a cook book for beginners

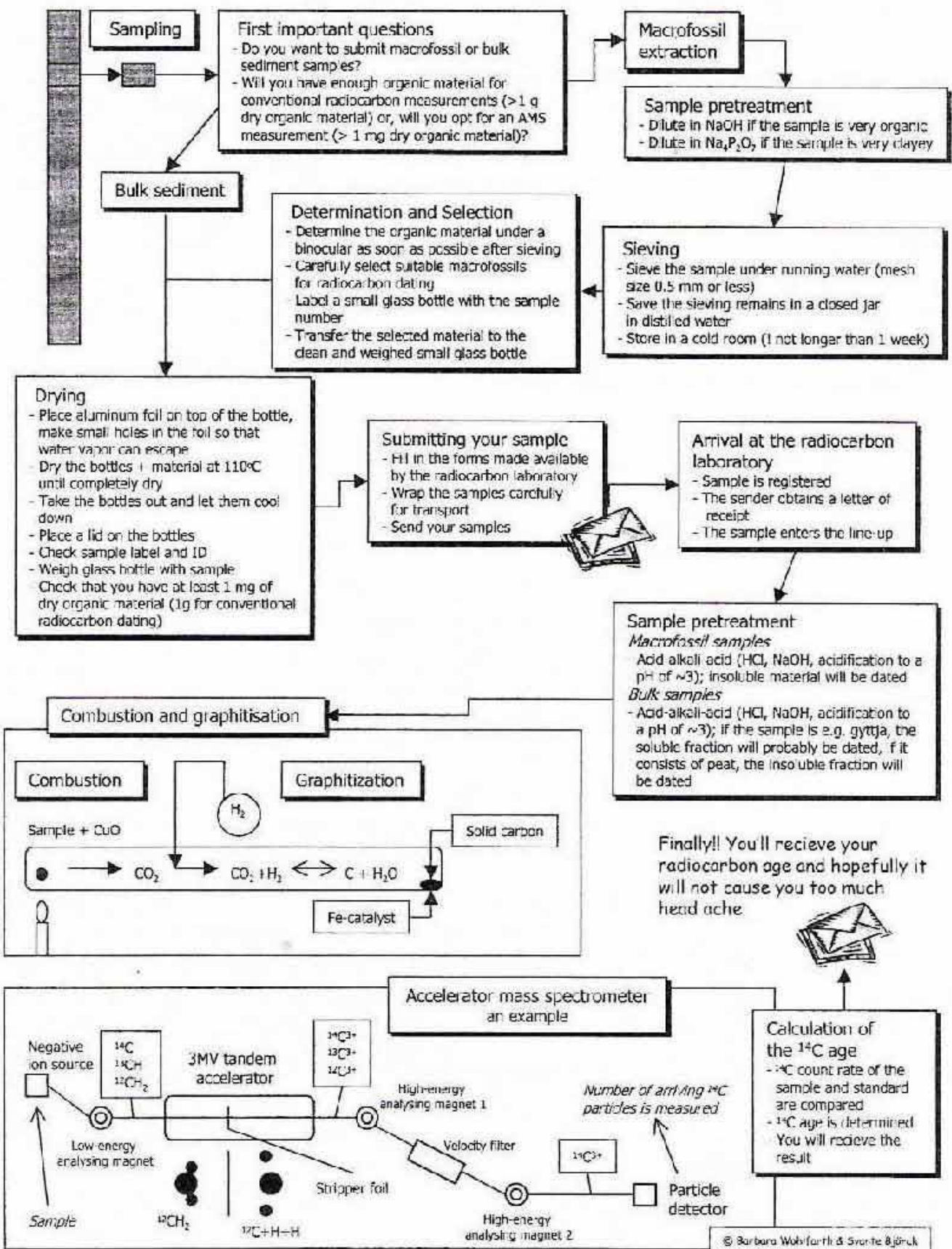


Fig. 28 - Schema del percorso che segue un campione per essere datato (Björck & Wohlfarth, 2001).

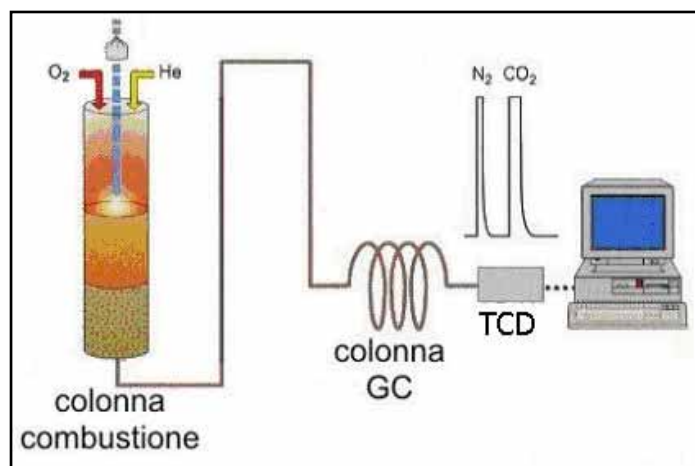


Figura 29 - Schema dei componenti di un analizzatore elementare (da Cartocci, 2003).

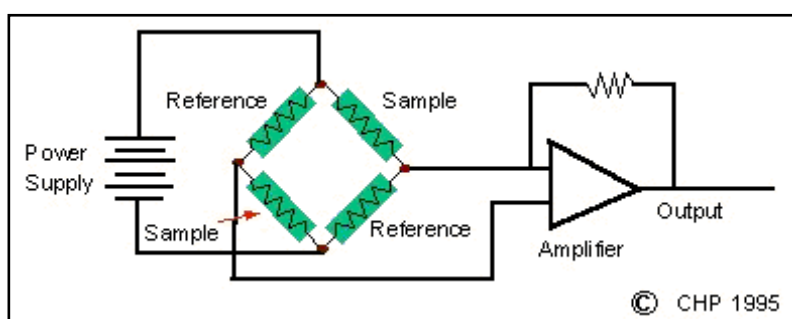


Figura 30 - Schema di un rivelatore a conduttività termica (TCD) (da Cartocci, 2003).

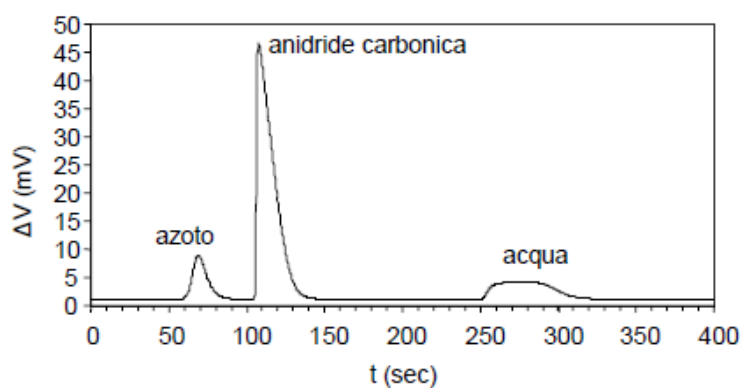


Figura 31 - Esempio di cromatogramma ottenuto dalla combustione di un campione di 1.99 mg di nicotinammide (da Cartocci, 2003).

#### 4.c.5 - Strumentazione per la misura del $^{14}\text{C}$ - Spettrometro di massa con acceleratore – AMS

Lo spettrometro di massa è uno strumento che permette di discriminare atomi e/o molecole diverse in base alla loro massa, inoltre l'abbinamento con un acceleratore fornisce una risoluzione di massa, ossia una capacità di discriminare particelle di massa poco diversa le une dalle altre, molto superiore a quella del solo spettrometro.

Poiché ovviamente non tutti gli atomi di  $^{14}\text{C}$  originariamente presenti nel campione possono essere conteggiati, vengono misurati anche gli ioni di  $^{12}\text{C}$  e  $^{13}\text{C}$  al fine di stimare l'efficienza di rivelazione; per ogni campione sono quindi ricavati i rapporti  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  e confrontati con le misure effettuate su campioni di taratura (con rapporti noti in modo indipendente).

Il maggior vantaggio del metodo AMS è l'alta sensibilità della misura. Con l'AMS gli atomi di radiocarbonio sono contati direttamente senza dover attendere che decadano. Questo permette di avere campioni su cui operare, tipicamente 1000 volte più piccoli e tempi di misura 100 volte più ridotti rispetto a quelli richiesti dalla tecnica radiometrica tradizionale. Altri vantaggi della tecnica AMS sono la possibilità di procedere a pretrattamenti molto più rigorosi, la capacità di selezionare frazioni poco contaminate in campioni disomogenei e la possibilità di prendere sottocampioni e ripetere le misure.

Tale tecnica presenta però attualmente anche alcuni svantaggi rispetto al conteggio del decadimento, quali:

- la piccola quantità di campione richiesta rende il metodo vulnerabile anche a bassi livelli di contaminazione sia dovuta al campione stesso o, peggio, al pretrattamento;
- il pericolo di selezionare parti non rappresentative di campioni disomogenei.

L'acceleratore in uso presso il Laboratorio LABEC a Firenze, è un acceleratore Tandem (un Tandetron da 3MV prodotto dalla ditta High Voltage Engineering Europa) che viene usato per misure IBA (Ion Beam Analysis) e AMS. Lo schema di questo acceleratore è mostrato in fig. 32.

L'intero sistema della sorgente si trova isolato e sotto vuoto, a un potenziale di circa -35 kV rispetto a terra. Per produrre gli ioni negativi si focalizza un fascio di ioni positivi di cesio sul campione da analizzare. Gli ioni di cesio vengono prodotti per effetto termoionico riscaldando oltre i 600 °C una superficie metallica (ionizzatore) su cui si depositano vapori di cesio ottenuti scaldando a circa 70 °C un'ampolla contenente tale metallo. Il campione è pressato sotto forma di grafite in un portacampioni metallico che serve da catodo, come già detto precedentemente. Il fascio di ioni di cesio incide sul campione di grafite e, tramite il processo di sputtering vi estrae ioni negativi. Gli ioni prodotti per sputtering vengono respinti dalla superficie del bersaglio e accelerati dal campo elettrico fino al potenziale di terra, acquistando un'energia ( $E_{\text{iniezione}}$ ) pari a circa 35 keV.

Nella sorgente montata a Firenze i portacampioni sono alloggiati in una ruota contenente 59 posizioni; girando la ruota, si può far incidere il fascio di Cs<sup>+</sup> in sequenza su ciascuno di essi.

Il fascio di ioni proveniente dal campione non è però esattamente monoenergetico, a causa dei processi spuri di sputtering o alla rottura di molecole durante l'accelerazione dalla sorgente (coda di bassa energia), ed è quindi necessario, prima quindi del magnete di pre-analisi, un analizzatore elettrostatico (ESA), che seleziona gli ioni del fascio con il corretto valore dell'energia di iniezione.

Il fascio proveniente dalla sorgente è formato da tutti gli ioni estratti dal campione durante il processo di sputtering. Per effettuare una misura dei rapporti isotopici del carbonio in un campione, è pertanto essenziale disporre di un dispositivo che permetta di selezionare tra tutti gli ioni del fascio, gli ioni <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>C e <sup>14</sup>C.

Le tecniche di misura AMS utilizzano due possibili modalità di iniezione nel tubo dell'acceleratore di questi isotopi provenienti dal campione, iniezione simultanea o iniezione sequenziale. Quest'ultima modalità di iniezione, che permette di estendere la possibilità di analisi ad alta precisione ad una vasta gamma di isotopi – non soltanto quindi a quelli del carbonio – è la modalità usata nel Laboratorio LABEC di Firenze. Il suo funzionamento è basato sul passaggio degli ioni attraverso un magnete deflettore.

Il fascio di C<sup>-</sup> è naturalmente costituito da particelle di massa 12, 13, 14; per poterle trasmettere con la stessa direzione finale a parità di campo magnetico  $B$ , è necessario modificare la loro rigidità magnetica. Questo viene realizzato rapidamente in sequenza modificando la loro energia prima dell'ingresso nella camera isolata del magnete (*bouncing*), in modo da consentirne la trasmissione. Il campo magnetico  $B$  è impostato in modo da far passare gli ioni <sup>13</sup>C. Per trasmettere gli ioni di massa 12 e 14, si applica alla camera del magnete una differenza di potenziale opportuna (nei due casi  $V_{\text{boun},12} \approx 2.9$  kV,  $V_{\text{boun},14} \approx -2.5$  kV), aumentando e diminuendo rispettivamente l'energia degli ioni durante il percorso nel campo magnetico (Martelli, 2007).

I tre diversi isotopi del carbonio vengono così iniettati in sequenza nell'acceleratore, percorrendo la stessa traiettoria, ma in diversi istanti di tempo. La sequenzialità ottenuta col sistema del *bouncing* elettrostatico è di gran lunga preferibile a una variazione sequenziale del campo magnetico a causa dei problemi di isteresi (che ovviamente non esistono nel caso di applicazioni di step di tensione alla camera del magnete).

All'uscita della seconda fase di accelerazione nel Tandem, la prima e sostanziale parte dell'analisi viene effettuata da un magnete a 115°. Nelle misure di radiocarbonio, il magnete viene mantenuto su un valore di campo tale da far proseguire verso il sistema di rivelazione finale gli ioni di <sup>14</sup>C con stato di carica +3. Nelle fasi del processo di *bouncing* (al magnete di pre-analisi a bassa energia) in cui è stato invece trasmesso all'acceleratore il <sup>13</sup>C o il <sup>12</sup>C, questi due isotopi vengono raccolti,

all'uscita del magnete a 115°, in due Coppe di Faraday (*Faraday cup*) su traiettorie più interne. La misura della carica raccolta in ciascuna *Faraday cup* consente la determinazione del rapporto  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  e dei rapporti al  $^{14}\text{C}$  per la datazione.

Il solo magnete selettore non è però sufficiente a selezionare esclusivamente gli ioni di  $^{14}\text{C}$ , in quanto trasmette anche una certa frazione di ioni di massa diversa ma con le “giuste” combinazioni di stato di carica ed energia. Per eliminare questa componente del fascio che interferirebbe con la misura del numero di ioni di  $^{14}\text{C}$  presenti nel campione, nell'installazione di Firenze è inserito un analizzatore elettrostatico.

Infine, la misura del  $^{14}\text{C}$  viene effettuata sfruttando un rivelatore a gas, senza neppure ricorrere (sebbene sia possibile farlo, date le caratteristiche del rivelatore) alla misura sia di un  $\Delta E$  che di un  $E_{\text{finale}}$ . Il rivelatore con l'elettronica standard associata, costruisce uno spettro di energia degli ioni  $^{14}\text{C}$  ottenuti rappresentato da un solo picco. L'integrale del picco che si ottiene, consente di determinare la quantità di radiocarbonio presente nel campione (rapportata a quella di  $^{12}\text{C}$  che si ottiene dall'integrazione della corrente nella *Faraday cup* a valle del magnete a 115°).

Dalle misure di  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  nelle gabbie di Faraday e di  $^{14}\text{C}$  dal rivelatore si ricavano i relativi rapporti  $^{14}\text{C}/^{13}\text{C}$  e  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$ .

#### 4.c.6 - Normalizzazione e calibrazione dei dati

Il primo passo per la corretta interpretazione delle concentrazioni di  $^{14}\text{C}$ ,  $^{13}\text{C}$  e  $^{12}\text{C}$  ottenute dall'AMS è la loro normalizzazione.

Per ogni campione vengono effettuati un numero variabile di *batch* (i conteggi fissi sul singolo campione non sono ottimali, in quanto in un'unica fase di misura è possibile che si verifichino variazioni nelle condizioni strumentali) generalmente compreso tra 10 e 15.

Per ogni *batch* viene effettuata una normalizzazione con la media degli standard, viene calcolata la media di ogni campione e la relativa deviazione standard.

Successivamente, la conversione del rapporto  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  misurato in un'età, richiede una procedura convenzionale accettata e seguita da tutti i laboratori, in modo che i valori trovati possano essere confrontabili. Ciò che si ottiene seguendo questa procedura standard (Stuiver & Polach, 1977), è quella che viene definita età convenzionale di radiocarbonio  $t_{\text{rc}}$ .

Per ottenere la vera età del campione, l'età convenzionale di radiocarbonio deve essere calibrata secondo quanto di seguito descritto.

L'unità di misura più utilizzata per esprimere le concentrazioni di  $^{14}\text{C}$  in pMC ossia in percentuale di carbonio moderno (“percent of Modern Carbon”), definendo la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  di un campione in pMC nel seguente modo:

$$\text{pMC} = \frac{[^{14}\text{C}]_t}{95\% [^{14}\text{C}]_t^{\text{Oxide}}} \times 100$$

Dove:

- $[^{14}\text{C}]_t$  è la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  del campione misurata all'istante  $t$ ;
- $95\%[^{14}\text{C}]_t$  è il 95% della concentrazione di  $^{14}\text{C}$  che si misurerebbe allo stesso istante  $t$  per il campione standard di riferimento di acido ossalico (Ox1 NIST).

Per trovare l'età convenzionale di un campione  $t_{rc}$ , dato che il valore  $[^{14}\text{C}]_t^*$  viene espresso in pMC, è evidente che anche la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  del campione che vi compare deve essere espressa in pMC;

$$t_{rc}(\text{years BP}) = 8033y \cdot \ln \frac{[^{14}\text{C}]_0^*}{[^{14}\text{C}]_t}$$

Ciò viene fatto riferendo questa misura alla concentrazione di  $^{14}\text{C}$  di un qualunque standard misurato contemporaneamente al campione e di cui è nota la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  espressa in pMC.

A questo standard è necessario anche normalizzare la concentrazione di  $^{13}\text{C}$  misurata per il campione. Le concentrazioni di  $^{14}\text{C}$  misurate, prima di essere sfruttate per trovare l'età convenzionale di radiocarbonio  $t_{rc}$ , devono essere anche corrette per il frazionamento isotopico, e ciò si effettua utilizzando la misura del  $^{13}\text{C}$ .

Inoltre, i valori ottenuti dalla misura della concentrazione di radiocarbonio del campione e dello standard devono essere ulteriormente corretti, prima di effettuare l'operazione di normalizzazione allo standard misurato, sottraendo il valore della concentrazione di radiocarbonio ottenuta dalla misura del campione *blank*. In questo modo si correggono le eventuali contaminazioni di radiocarbonio "moderno" introdotte in fase di preparazione dei campioni e di misura.

Dopo aver effettuato questa correzione per il blank, si può quindi procedere alla correzione per il frazionamento isotopico. La procedura si basa sulla seguente relazione, dimostrata da Craig (1954) e riportata da Mook & van der Plicht (1999):

$$\frac{[^{14}\text{C}]_t^{\text{corretta}}}{[^{14}\text{C}]_t} = \left( \frac{[^{13}\text{C}]_{\text{wood}}}{[^{13}\text{C}]_{t,\text{norm}}} \right)^2$$

Dove:

- $[^{14}\text{C}]_t$  è la concentrazione di  $^{14}\text{C}$  misurata nel campione;
- $[^{14}\text{C}]_t^{\text{corretta}}$  è la concentrazione  $^{14}\text{C}$  nel campione corretta per gli effetti di frazionamento isotopico;
- $[^{13}\text{C}]_{\text{wood}}$  è la concentrazione di  $^{13}\text{C}$  nello standard "legno medio" - -25‰ - ;
- $[^{13}\text{C}]_{t,\text{norm}}$  è la concentrazione di  $^{13}\text{C}$  presente nel campione, normalizzata allo standard misurato.

La stessa relazione viene applicata per la correzione della concentrazione di  $^{14}\text{C}$  nello standard.

Il valore di  $[^{13}\text{C}]_{\text{wood}}$  è ricavato a partire dalla convenzione per cui, per il legno medio, vale  $(\delta^{13}\text{C})_{\text{wood}} = -25\text{‰}$ .

Infine, i valori della concentrazione di  $^{14}\text{C}$  nello standard e nel campione corretti per il frazionamento isotopico vengono espressi in pMC, rapportandoli al valore dello standard noto misurato in contemporanea e corretto come spiegato sopra.

La concentrazione di radiocarbonio del campione  $[^{14}\text{C}]_{t,\text{pMC}}$ , corretta per il frazionamento isotopico e per il valore del blank, riportata in pMC ed espressa in funzione dei valori esplicitamente misurati e dei valori noti dello standard misurato simultaneamente, è in definitiva data dalla seguente espressione:

$$[^{14}\text{C}]_{t,\text{pMC}} = [^{14}\text{C}]_{\text{std},\text{pMC}} \frac{([^{14}\text{C}]_t - [^{14}\text{C}]_{\text{blank}}) \cdot ([^{13}\text{C}]_{\text{std}})^2}{([^{14}\text{C}]_{\text{std}} - [^{14}\text{C}]_{\text{blank}}) \cdot ([^{13}\text{C}]_t)^2}$$

Dove:

- $[^{14}\text{C}]_{\text{std},\text{pMC}}$  è il valore nominale dello standard espresso in pMC;
- $[^{13}\text{C}]_{\text{std}}$  è il valore nominale della concentrazione di  $^{13}\text{C}$  dello standard;
- $[^{13}\text{C}]_t$  è il valore della concentrazione di  $^{13}\text{C}$  del campione, misurata con l'AMS.

A questo punto determinata  $[^{14}\text{C}]_{t,\text{pMC}}$  si può risolvere l'equazione dell'età convenzionale  $t_{\text{rC}}$

$$t_{\text{rC}} = 8.033 \ln (1.176 \cdot 10^{-12} / [^{14}\text{C}]_t)$$

Una volta ottenuta l'età convenzionale  $t_{\text{rC}}$ , si può risalire all'età "vera" del campione in esame, attraverso un processo di calibrazione basato sull'utilizzo di una curva di calibrazione come quella riportata in fig. 33.

La curva di calibrazione è ottenuta riportando l'attuale contenuto di radiocarbonio degli anelli di accrescimento degli alberi (corretto per il decadimento radioattivo avvenuto dall'anno della loro formazione), in funzione del tempo.

Questa curva fornisce l'andamento della concentrazione di radiocarbonio in atmosfera nelle epoche passate.

Per maggior comodità e immediatezza, per determinare l'"età vera" si utilizza però direttamente la curva (facilmente ricavabile da quella di fig. 33) che riporta in ascissa la data effettiva (in Anno Domini, AD o Before Christ, BC), e in ordinata l'età convenzionale di radiocarbonio, espressa in anni BP (Before Present). Un tratto di questa curva è riportato in fig.33.

Entrambe queste curve sono determinate a meno di un margine di incertezza, che dipende dall'errore di misura della concentrazione di radiocarbonio nei campioni provenienti dagli anelli degli alberi o dagli altri organismi di riferimento. Generalmente l'errore sui singoli punti della curva di calibrazione si aggira intorno ai  $\pm 15$  anni (Bowman, 1990).

Il passaggio dall'età convenzionale di radiocarbonio all'età calibrata del campione si può fare, o semplicemente in maniera grafica tracciando una retta dal valore dell'età convenzionale ottenuta (sulle ordinate) fino alla curva di calibrazione e riportare il valore corrispondente sull'asse delle ascisse, o più rigorosamente propagando il valore misurato dell'età convenzionale  $t_{rC}$ , col suo errore, sull'età calibrata. In entrambi i casi, l'errore della curva di calibrazione viene per prima cosa "riportato" su  $t_{rC}$  sommandolo in quadratura all'errore proprio di quest'ultimo.

Si assume che  $t_{rC}$  sia una variabile casuale a distribuzione gaussiana, evitando così che tutte le date nell'intervallo trovato per l'età calibrata sembrino equiprobabili.

Il procedimento di calibrazione non fornisce un solo valore per l'età "vera" del campione, ma un intervallo di valori possibili, più o meno ampio in base alla pendenza della curva di calibrazione.

A causa dell'andamento oscillante della curva di calibrazione, caratterizzato dalla presenza delle rapide oscillazioni ("wiggles"), ad una stessa età di convenzionale al  $^{14}C$  possono corrispondere più intervalli di età calibrata. Questi sono tutti accettabili, ma hanno associata una diversa probabilità, dipendente dalla larghezza della distribuzione dell'età convenzionale e dalla forma "locale" della curva di calibrazione. E' importante riferire tutti questi intervalli, citando il livello di confidenza corrispondente.

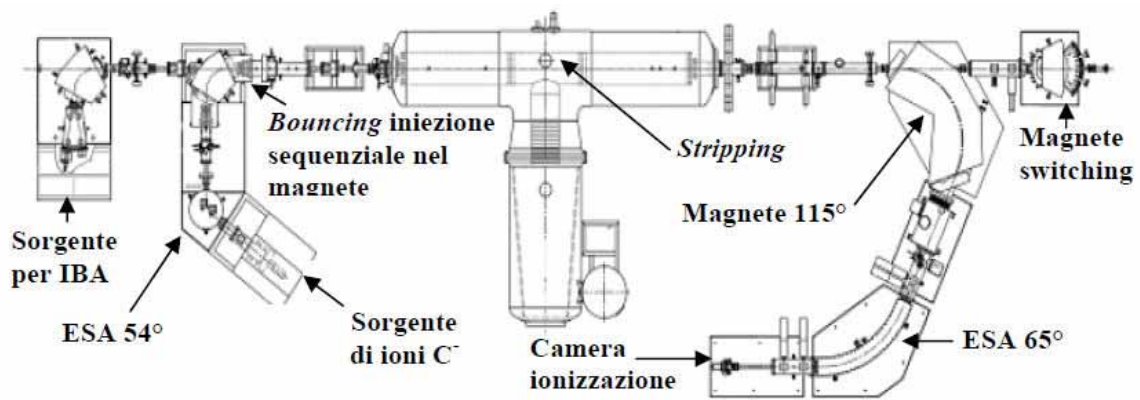


Figura 32 - Schema dell'acceleratore Tandatron di Firenze (Martelli, 2007).

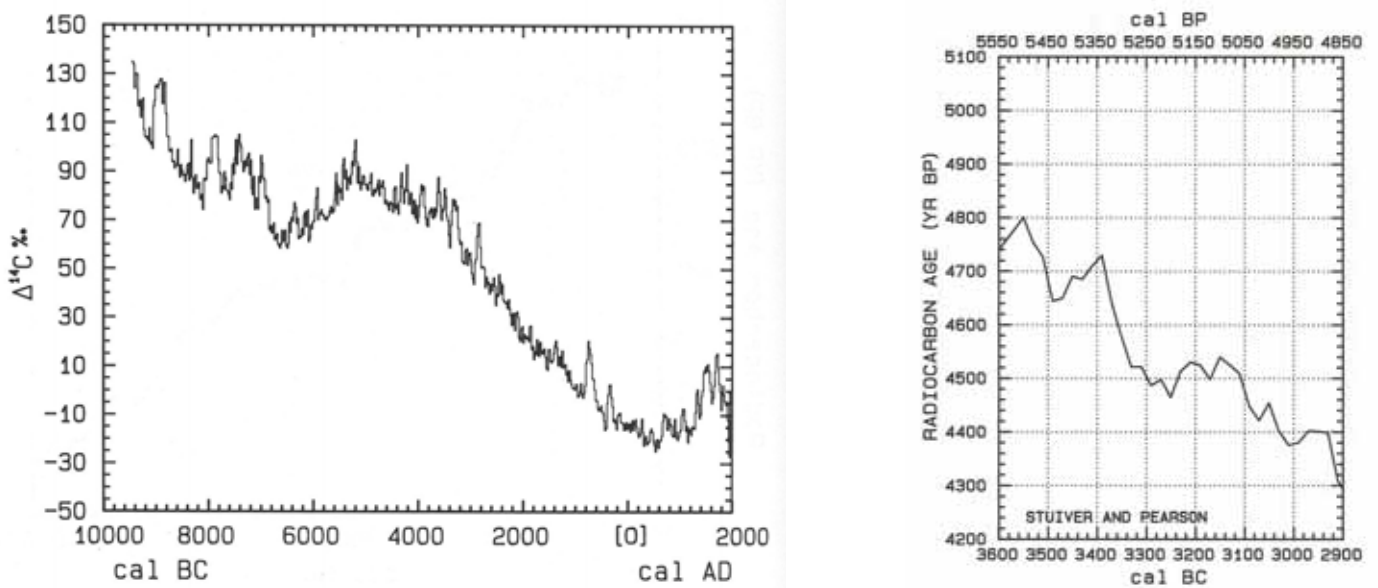


Fig. 33 – A sinistra, Andamento del  $\Delta^{14}\text{C}$  nell'atmosfera negli ultimi 12000 anni, dedotto principalmente da misure su anelli di alberi datati per dendrocronologia. (Cartocci 2003). A destra, un esempio di curva di calibrazione, che riporta in ascisse la data effettiva in anni BC (Before Christ) e in ordinate l'età convenzionale di radiocarbonio in anni BP (Before Present) (Cartocci, 2003).

#### **4.c.7 - Accuratezza e precisione delle misure**

Il controllo di qualità dei dati, nel LBEC, è stato eseguito analizzando durante ogni turno di misura almeno sei campioni standard (con concentrazione di  $^{14}\text{C}$  certificata) per misurare l'accuratezza, assieme ad un pari numero di campioni blank (con concentrazione di  $^{14}\text{C}$  nominalmente nulla) per correggere i rapporti isotopici misurati per il fondo.

Come standard sono stati utilizzati, uno standard primario di acido ossalico creato dal NIST (National Institute of Standard and Technology), chiamato 4990c, e diversi standard secondari del IAEA (International Atomic Energy Agency).

Inoltre, quando possibile, al fine di evidenziare eventuali errori sistematici in fase di combustione e grafitizzazione, per ogni campione da analizzare sono state preparate due pasticche di grafite.

Su ogni campione le misure sono state ottenute effettuando circa 40'000 conteggi, valore al quale, come stabilito dalla statistica di Poisson, derivando corrisponde un errore dello 0.5%.

Per gli standard tale errore risulta ulteriormente ridotto, in quanto la misura è stata effettuata su più di essi: dalle misure eseguite sugli standard, è stato valutato quanto i valori medi dei loro rapporti isotopici fluttuavano fra loro, ovvero è stata calcolata la deviazione standard della media. Se il numero ottenuto risultava confrontabile con l'errore statistico associato al numero totale di conteggi acquisiti per gli standard, vuol dire che non ci sono state deviazioni sistematiche nel corso della misura e che tutto va secondo la statistica. È quindi possibile considerare alla fine quasi un unico standard equivalente dato dalla somma di tutti gli standard analizzati, ottenendo quindi un errore dello 0.19%.

#### 4.d - Risultati delle analisi al $^{14}\text{C}$

I risultati delle analisi al  $^{14}\text{C}$  eseguite sui campioni del Pozzo La Botte e del Pozzo Vetricella sono riportati in Tab. 9. ed in fig.39.

Per quanto riguarda le analisi effettuate sui campioni di sostanza organica in forma macroscopica, in fig. 34 sono riportati i cromatogrammi ottenuti dalla combustione dei due campioni del Pozzo La Botte (LB5.5CAR e LB5.5PIA), assieme al cromatogramma ottenuto alla combustione di un campione di carbone standard (CARBstd).

In quest'ultimo si può osservare come il picco relativo all'azoto non sia significativo, diversamente da quanto mostrato dai campione LB5.5CAR e LB5.5PIA. Questo potrebbe indicare che il campione è costituito, analogamente al campione LB-PIA, da resti vegetali, piuttosto che da carbone puro come invece era stato considerato dalla sua osservazione alla scala macroscopica.

La combustione dei due campioni (LB5.5PIA e LB5.5CAR) ha prodotto una quantità tale di  $\text{CO}_2$  che ha permesso di realizzare per entrambi i campioni due pasticche di grafite consentendo quindi di effettuare le misure in doppio.

Per i due campioni le migliori stime della concentrazione in  $^{14}\text{C}$  sono risultate pari rispettivamente a 63,53 pMC ed a 55,98 pMC per il campione LB5.5PIA e per il campione LB5.5CAR.

Dalle concentrazioni di  $^{14}\text{C}$  determinate è stata poi ricavata l'età convenzionale trC dei due campioni, risultata di  $4.660 \pm 60$  anni BP per il campione LB5.5CAR e di  $3.645 \pm 45$  anni BP per il campione LB5.5-PIA.

Da queste sono state determinate le relative età vere (calibrate) utilizzando le curve di calibrazione riportate in fig. 35 e 36.

Per la calibrazione è stato utilizzato il programma OxCal v.4.0, sviluppato al Research Laboratory for Archaeology and the History of Art dell'Università di Oxford.

Nelle fig. 35 e 36, l'età convenzionale di  $^{14}\text{C}$  del campione è riportata sull'asse delle ordinate come una variabile a distribuzione gaussiana, in cui la larghezza della gaussiana corrisponde all'errore sull'età convenzionale al radiocarbonio trC ( $\pm 60$  anni per LB5.5-CAR e  $\pm 45$  anni per LB5.5PIA).

Nelle figure in alto a destra sono riportati gli intervalli di età vera ottenuti considerando rispettivamente una (68,2%) o due deviazioni standard (95,4%) dal valore dell'età convenzionale ottenuto. A fianco dell'età vera è indicata tra parentesi la probabilità (in %) che il valore dell'età vera (calibrata) cada entro questi intervalli.

Per un livello di confidenza del dato di 2 sigma (95.4%), si ha che il campione LB5.5CAR presenta un'età di 3.640-3.340 anni a.C. (BC), mentre il campione LB5.5PIA di 2.140-1.900 anni a.C. (BC).

Pertanto, i due campioni prelevati alla stessa profondità (circa 5.5 m dal p.c.) restituiscono età che differiscono tra loro di oltre 1000 anni, con il frammento di “carbone” (LB5.5CAR) più vecchio del resto vegetale (LB5.5PIA).

Una differenza di età così elevata per campioni prelevati alla stessa profondità, può essere dovuta al fatto che il campione di “carbone” analizzato (LB5.5CAR) sia del materiale organico alloctono più vecchio trasportato nello stesso livello deposizionale del campione di resto vegetale (LB5.5PIA). Alla luce anche che l’ambiente deposizionale nel quale sono stati è stato prelevato è rappresentato da un ambiente palustre, è ragionevole ritenere che il materiale autoctono sia rappresentato dal macroresto vegetale (resti di canne palustri) e che quindi il dato più veritiero sia il suo.

Per quanto riguarda le analisi effettuate sui campioni di sedimento in toto, dei cinque campioni del sondaggio La Botte e dei cinque campioni del sondaggio Vetricella sottoposti a pretrattamento chimico per l’estrazione della sostanza organica (LB10, LB16, LB20, LB45), solo da un campione del Pozzo La Botte (LB10) e da quattro del Pozzo Vetricella, LV4, LV7.5, LV20 e LV23) è stata estratta una sufficiente quantità di soluzione humica da trattare mediante il processo di combustione. Di questi cinque campioni, solo tre (LB10, LV7.5 e LV20) hanno prodotto una quantità di CO<sub>2</sub> sufficiente per realizzare una pasticca di grafite (tab. 9).

I campioni di sedimento in toto, a differenza di quelli di sostanza organica in forma macroscopica (LB5.5PIA e LB5.5CAR), hanno prodotto in fase di combustione una esigua quantità di CO<sub>2</sub> che ha consentito di realizzare solo una pasticca di grafite.

Al riguardo si è rilevato che in fase di combustione la resa in CO<sub>2</sub> è stata estremamente bassa per tutti i campioni bruciati (tab. 9). Ad esempio per il campione LB10, a fronte di una massa di campione bruciata di circa 2 mg, sono stati raccolti solo 64 mbar di CO<sub>2</sub>, quando per i campioni LB5.5Car e LB5.5Pia di massa analoga hanno prodotto 260-300 mbar di CO<sub>2</sub>. Questo è ancora più evidente per i campioni LV7.5 e LV20 dove la combustione di masse di circa 9 e 7 mg ha prodotto rispettivamente 18 e 25 mbar di CO<sub>2</sub>.

Quindi, anche la resa in CO<sub>2</sub> è stata assolutamente non riproducibile da campione a campione. In fig. 37 sono riportati i cromatogrammi relativi alla combustione dei tre campioni di sedimento in toto nei quali l’area sottesa da ogni picco è proporzionale alla relativa concentrazione delle sostanze nel campione. Per confronto è riportato anche un cromatogramma ottenuto bruciando un campione di acidi umici standard (ACIDI UMICI VIRI\_U).

Le tensioni di corrente misurate ai capi del rilevatore per le diverse specie nei 3 campioni analizzati, presentano valori assoluti decisamente più bassi soprattutto per quanto riguarda la CO<sub>2</sub>. Quest’ultima fornisce una tensione nel campione standard circa doppia dei campioni analizzati (30.000 vs. 12.000-16.000 uV). Si rileva inoltre un’assenza di correlazione fra massa di campione

bruciata e CO<sub>2</sub> prodotta: una massa di grafite di oltre 9 mg del campione LV7.5 ha prodotto sostanzialmente la stessa CO<sub>2</sub> prodotta dai 2 mg del campione LV23.

È possibile che la bassa quantità di CO<sub>2</sub> prodotta ed in quantità non relazionata alla massa bruciata, sia dovuta al fatto che il campione bruciato non sia totalmente costituito da carbonio organico e che la sua composizione non sia costante, altrimenti si dovrebbe trovare una relazione di proporzionalità tra massa bruciata e CO<sub>2</sub> prodotta.

In alternativa, la bassa produzione di CO<sub>2</sub> può essere dovuta alle pastiglie di grafite estremamente piccole analizzate all'acceleratore, dove si può verificare che il campione si sbricioli o si consumi molto rapidamente, rendendo difficile o impossibile la misura della corrente prodotta.

I campioni LB10, LV7.5 e LV20 hanno fornito una concentrazione di <sup>14</sup>C rispettivamente di 35,25, di 3,60 e di 17,40 pMc, alla quale corrisponde un'età convenzionale tRc di  $8.155 \pm 185$ ,  $26.700 \pm 700$  e  $14.000 \pm 510$  anni rispettivamente (BP).

Dai grafici di calibrazione riportati in fig. 38 sono state determinate le relative età vere (calibrate) che sono risultate di 7.520-6.700 anni BC per il campione LB10, di 16.550-13.530 anni BC per il campione LV20 e di 31.090-28.250 anni BC per il campione LV7.5.

Al riguardo di quest'ultimo dato si sottolinea che la calibrazione è stata eseguita con la curva di calibrazione accettata a livello internazionale che si estende fino a 50.000 anni ([www.radiocarbon.org/IntCal09.htm](http://www.radiocarbon.org/IntCal09.htm)).

Da segnalare che il campione LV7.5 del sondaggio Vetricella prelevato più in superficie rispetto al campione LV20 sia risultato più vecchio di questo ultimo. Tenuto conto che il contesto geologico in esame non rende possibile pensare ad inversioni stratigrafiche, e che il campione LB10 prelevato nel sondaggio La Botte grossomodo alla stessa profondità dal p.c. del campione LV7.5 abbia un'età di 7.520-6.700 anni BC, è da ritenere che livello in cui è stato prelevato il campione LV7.5 sia stato contaminato da carbonio antico.

Tuttavia nel comparare i dati dei due sondaggi va comunque tenuto conto che grandi differenze di età in campioni prelevati alla stessa profondità possono essere dovute ad una diversa ubicazione paleo ambientale, come rilevato in altre zone dove campioni provenienti da sondaggi localizzati più in prossimità del corso del fiume (area con un tasso di sedimentazione più alto) forniscono età più elevati dei campioni prelevati alla stessa profondità in sondaggi eseguiti più lontano dal corso del fiume (cf. Biserni & van Geel, 2005).

Nel suo complesso, l'applicazione della datazione con <sup>14</sup>C a sedimenti in toto, concettualmente semplice, è risultata estremamente complicata nella sua realizzazione pratica, ed in particolare le difficoltà emerse hanno riguardato:

- la selezione macroscopica di campioni di sedimento suscettibili di contenere “sostanza organica” da estrarre;
- la lunga procedura di estrazione della “sostanza organica” (che spesso si risolve con l’ottenere campioni sterili);
- nel qual caso dalla procedura di pre-trattamento venga estratta della sostanza organica, non è detto che essa sia in quantità sufficiente per realizzare pasticche di grafite;
- una scarsa riproducibilità della procedura di pre-trattamento: la procedura di pre-trattamento ripetuta per i campioni per i quali con un grammo si era estratta una quantità di sostanza organica che poi aveva prodotto una quantità di CO<sub>2</sub> di poco insufficiente per realizzare pasticche di grafite, utilizzando più grammi di campione di sedimento ha dato esiti negativi.

Infine, nell’analisi dei dati ottenuti va tenuto conto che le unità stratigrafiche dalle quali provengono i macroresti vegetali od i sedimenti in toto non sempre possono essere considerate un sistema chiuso e quindi si possono presentare effetti di contaminazione per la presenza di carbonio estraneo, dovuti per esempio a rimaneggiamento di sostanza organica antica od alla circolazione di acque carbonatiche, che possono essere causa di erronee datazioni al radiocarbonio.

I dati al <sup>14</sup>C ottenuti, come è noto, non sono in sostanza “auto sostenuti”, e quindi la loro validità va stabilita alla luce del contesto geologico-ambientale locale, delle ricostruzioni geologiche, archeologiche e storiche disponibili e dal confronto con informazioni ricavate da altre caratterizzazioni (es. micro-paleontologiche, luminescenza).

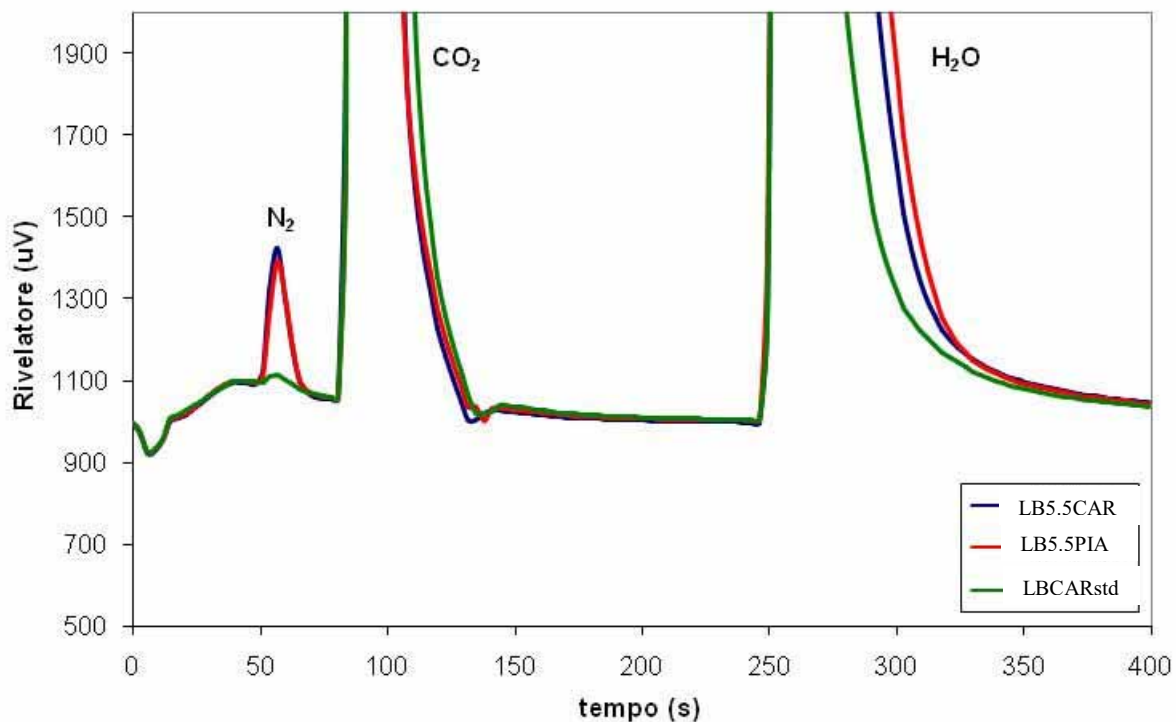


Figura 34 – Cromatogrammi ottenuti dalla combustione dei due campioni di materiale organico LB5.5CAR ( carbone) e LB5.5PIA (sostanza vegetale) del sondaggio La Botte e di un campione di carbone standard (CARBstd).

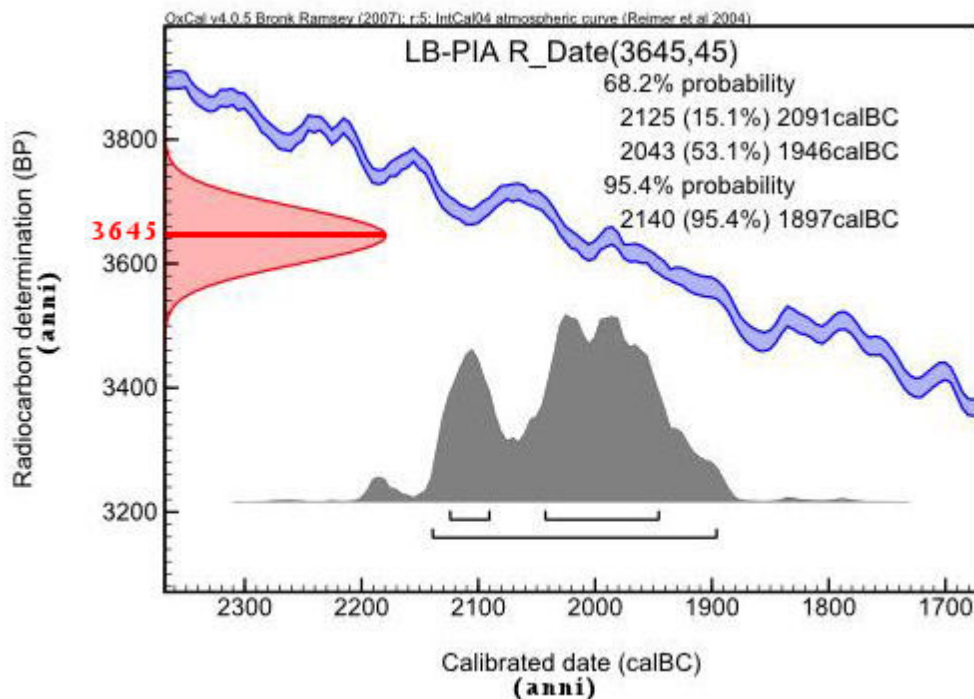


Figura 35 - Grafico di calibrazione del campione LB-PIA. La curva in azzurro rappresenta la curva di calibrazione. L'età convenzionale TRc (anni BP) misurata è riportata sull'asse delle ordinate come una variabile di distribuzione gaussiana, mentre sull'asse delle ascisse si trova il corrispondente valore di età calibrata espressa in anni BC (Before Christ) ottenuto per interpolazione sulla curva di calibrazione.

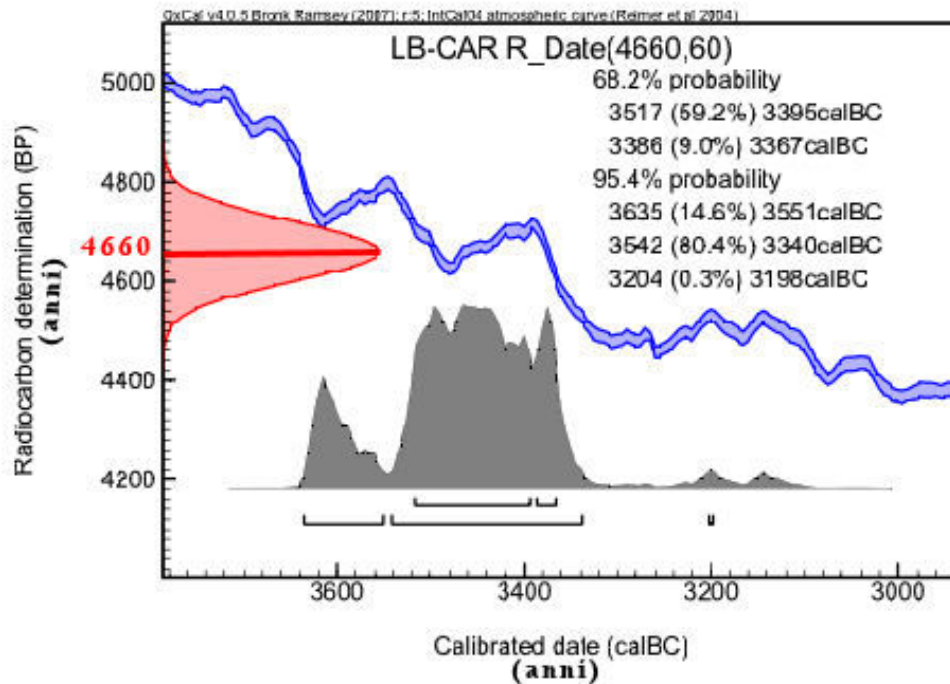


Figura 36 - Grafici di calibrazione del campione LB-CAR. La curva in azzurro rappresenta la curva di calibrazione. L'età convenzionale TRc (anni BP) misurata è riportata sull'asse delle ordinate come una variabile di distribuzione gaussiana, mentre sull'asse delle ascisse si trova il corrispondente valore di età calibrata espressa in anni BC (Before Christ) ottenuto per interpolazione sulla curva di calibrazione.

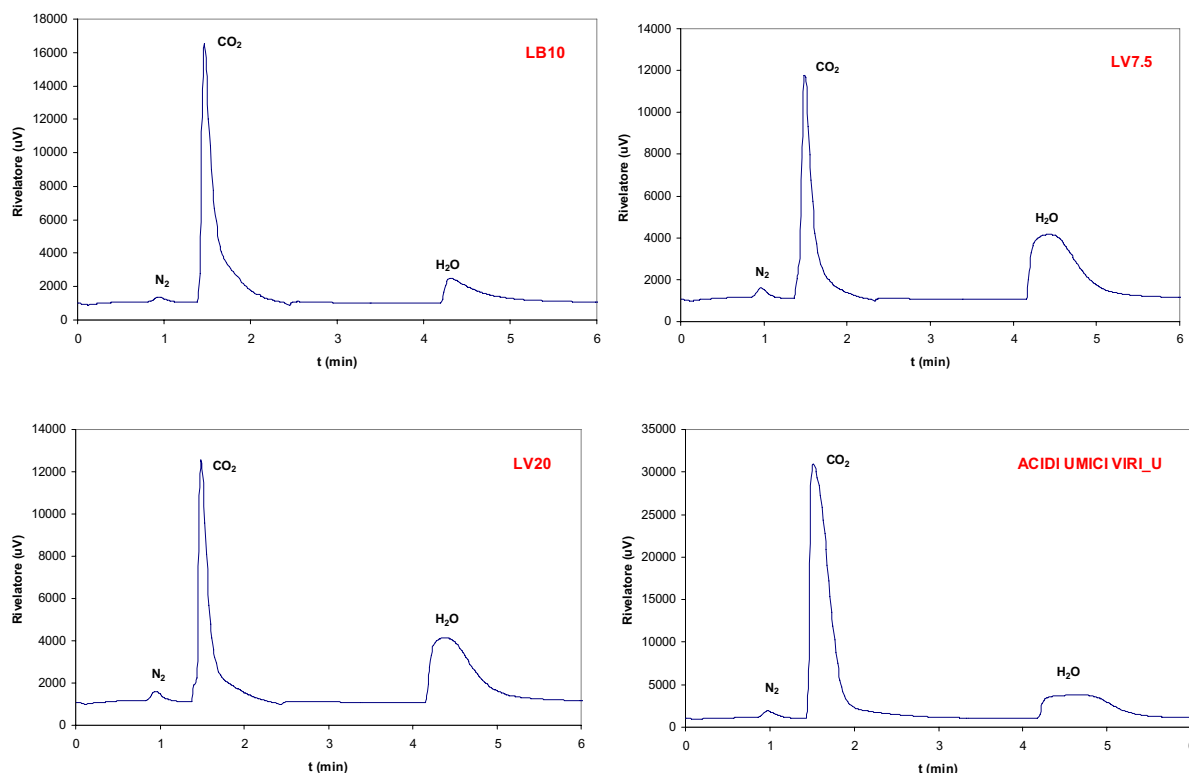


Figura 37 – Cromatogrammi ottenuti dalla combustione della sostanza organica estratta dai campioni di sedimento in toto LB10, LV7.5 e LV20, e dalla combustione di un campione standard (ACIDI UMICI VIRI\_U).

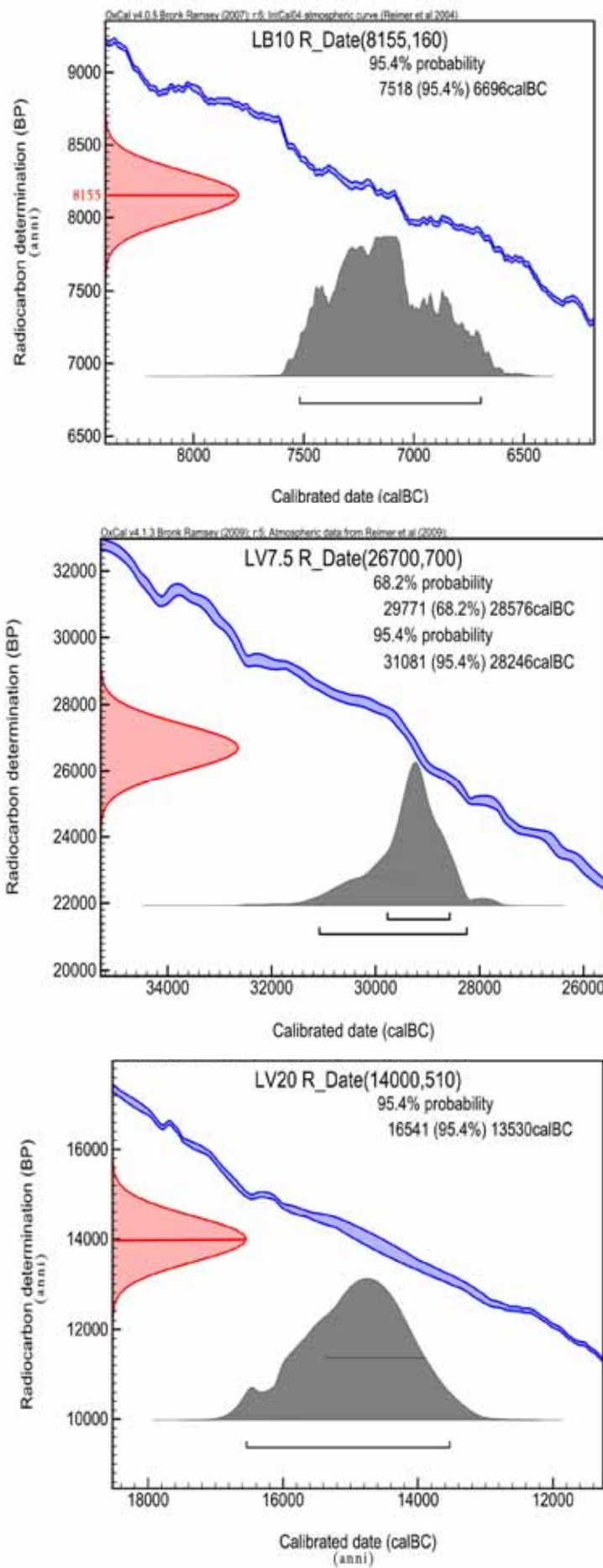
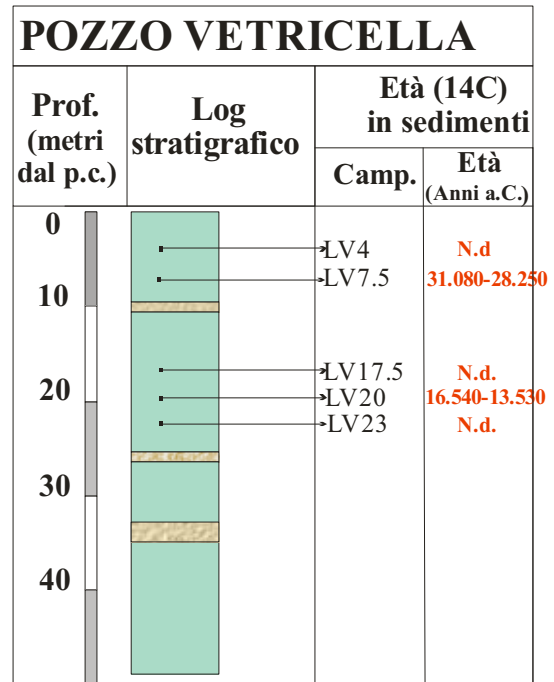
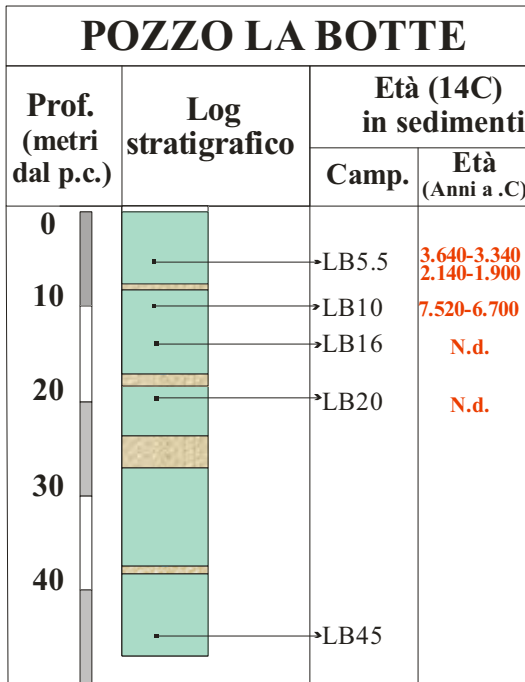



Fig. 38 - Grafici di calibrazione dei campioni di sedimento in toto LB10, LV 7.5 e LV20. La curva in azzurro rappresenta la curva di calibrazione. L'età convenzionale TRc (anni BP) misurata è riportata sull'asse delle ordinate come una variabile di distribuzione gaussiana, mentre sull'asse delle ascisse si trova il corrispondente valore di età calibrata espressa in anni BC (Before Christ) ottenuto per interpolazione sulla curva di calibrazione.

Sigla campione	Provenienza	Prof. dal p.c. (m)	Tipologia	Quantità di campione trattato (gr)	Massa di grafite bruciata (mg)	CO <sub>2</sub> prodotta (mbar)	Concentrazione di <sup>14</sup> C (pMC)	Err pMC	età convenzionale tRC (anni BP)	Err tRC (anni)	Età calibrata (anni a.C.)
<b>LB-CAR</b>	Pozzo La Botte	5,5	carbone	1,84/1,90	1,84/1,90	270/286	55,98	0,40	4.660	60	3.640-3.340
<b>LB-PIA</b>	Pozzo La Botte	5,5	macroresti vegetali	1,92/1,82	1,92/1,82	260/300	63,53	0,33	3.645	45	2.140-1.900
<b>LB10</b>	Pozzo La Botte	10	sedimento in toto	1	2,02	64	35,25	0,81	8.375	185	7.520-6.700
<b>LB16</b>	Pozzo La Botte	16	sedimento in toto	1-2	<1	/	/	/	/	/	/
<b>LB20</b>	Pozzo La Botte	20	sedimento in toto	1	<1	/	/	/	/	/	/
<b>LB45</b>	Pozzo La Botte	45	sedimento in toto	1-2-3	<1	/	/	/	/	/	/
<b>LV4</b>	Pozzo Vetricella	4	sedimento in toto	1-2	1,83	<1	/	/	/	/	/
<b>LV7.5</b>	Pozzo Vetricella	7,5	sedimento in toto	1	9,37	18	3,60	0,3	26.700	700	28.250-31.080
<b>LV17.5</b>	Pozzo Vetricella	17,5	sedimento in toto	1-2	<1	/	/	/	/	/	/
<b>LV20</b>	Pozzo Vetricella	20	sedimento in toto	1	7,44	25	17,40	1,1	14.000	510	16.540-13.530
<b>LV23</b>	Pozzo Vetricella	23	sedimento in toto	1-2-3	2,57	13	/	/	/	/	/

Tabella 9 – Tabella riassuntiva dei risultati ottenuti dalla analisi per <sup>14</sup>C sui campioni del sondaggio La Botte e del sondaggio Vetricella. Sono riportate: la concentrazioni di <sup>14</sup>C espresse in pMC ed il relativo errore (Err pMC); le età convenzionali tRC espresse in anni Before Present ed il relativo errore; l'età calibrata (espressa in anni BC) – determinata con un livello di confidenza del 2 sigma. / = nessuna determinazione.



  
Ghiaie / sabbie


  
Limi / argille

Figura 39 – Punti di prelievo dei campioni per datazione con  $^{14}\text{C}$  nei sondaggi La Botte e Vetricella con a fianco riportate, ove determinate, le relative età ottenute.

## 5 - DATAZIONI CON LUMINESCENZA OTTICAMENTE STIMOLATA SUL SONDAGGIO LA BOTTE

### 5.a - Introduzione

Con il termine di *luminescenza* si intende il fenomeno di emissione di luce da parte di una sostanza quando relativamente fredda, in risposta ad uno stimolo esterno. Il fenomeno di emissione di luce da parte di un corpo riscaldato prende invece il nome di incandescenza (Banino, 2006; Klein, 2004; [www.sdasr.unict.it/materiale/dispense\\_TL\\_OSL.pdf](http://www.sdasr.unict.it/materiale/dispense_TL_OSL.pdf)).

L'emissione di luce rappresenta il rilascio di energia immagazzinata in precedenza dalla sostanza sottoforma di radiazioni elettromagnetiche in seguito ad una eccitazione del suo sistema elettronico. L'emissione di luminescenza è un fenomeno che si verifica quando una sostanza soggetta ad irraggiamento assorbe parte dell'energia che incide su di esso per poi riemetterla sotto forma di radiazione con lunghezza d'onda, caratteristica della sostanza e in generale maggiore di quella incidente, in accordo con la legge di Stokes.

La luminescenza non è quindi un processo spontaneo, come il decadimento radioattivo, ma la risposta ad una eccitazione esterna. Quest'ultima fornisce l'energia necessaria agli elettroni per portarsi in uno stato eccitato, dal quale successivamente decadono emettendo luce.

Il fenomeno di emissione di energia assorbita può avvenire in seguito a vari stimoli esterni quali: il calore, la pressione, una reazione chimica, una radiazione elettromagnetica od una radiazione ionizzante.

Il fenomeno della luminescenza è suddiviso in funzione del tipo di eccitazione che la produce (fig. 40):

- Termoluminescenza: luminescenza generata dal riscaldamento a temperature relativamente basse (tali da non portare il corpo ad incandescenza);
- Fotoluminescenza: luminescenza generata da raggi X, raggi catodici, luce ultravioletta, luce visibile ed invisibile (raggi UV ed IR). Quando la stimolazione avviene con luce visibile si parla di *luminescenza otticamente stimolata*, o usando la dizione inglese *Optical Stimulated Luminescence* (OSL), mentre se è prodotta da luce infrarossa si parla di *luminescenza stimolata dagli infrarossi* (IRSL).
- Elettroluminescenza: luminescenza generata da campi elettrici; tra le forme che essa assume vi è la catodoluminescenza (luminescenza generata da fasci di elettroni);
- Triboluminescenza: luminescenza generata da azioni meccaniche quali una lieve pressione, uno sfregamento;

- Radioluminescenza: luminescenza generata da radiazioni nucleari (raggi  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ );
- Chemoluminescenza: luminescenza generata da reazioni chimiche;
- Bioluminescenza: luminescenza generata da reazioni bio-chimiche;
- Piezoluminescenza: luminescenza generata da elevate pressioni.

I fenomeni di luminescenza possono essere inoltre classificati in base al tempo che intercorre tra l'assorbimento della radiazione e l'emissione di luce (fig.40). Quindi, a seconda del tempo di durata del fenomeno di luminescenza.

L'intervallo di tempo che viene preso a riferimento per classificare i fenomeni di luminescenza è di  $10^{-8}$  sec. Quest'ultimo, denominato tempo caratteristico  $\tau_c$ , viene scelto come riferimento, in quanto esso è dell'ordine di grandezza della vita media di uno stato atomico per una transizione permessa di dipolo elettrico nella regione visibile dello spettro delle onde elettromagnetiche.

Se il tempo  $\tau_c$  trascorso dal momento dell'assorbimento all'emissione di luminescenza è inferiore a  $10^{-8}$  secondi si parla di *fluorescenza*, ossia si ha emissione di luce finché continua l'eccitazione, mentre se esso è superiore a  $10^{-8}$  si parla di *fosforescenza*, ossia si ha emissione di luce anche dopo aver rimosso l'eccitazione.

La *fosforescenza* può essere ulteriormente suddivisa in due tipologie in funzione del tempo di durata del fenomeno di luminescenza: fosforescenza a breve durata o corto periodo ( $\tau_c < 10^{-4}$  sec ) e a lunga durata o lungo periodo ( $\tau_c > 10^{-4}$  sec ). La *termoluminescenza* (TL) e la *luminescenza otticamente stimolata* (OSL) sono esempi di *fosforescenza* a lungo periodo.

*Fluorescenza* e *fosforescenza* si distinguono inoltre per il diverso comportamento che manifestano i due fenomeni rispetto alla temperatura. Mentre infatti l'intensità della radiazione emessa per fosforescenza aumenta con l'aumentare della temperatura, la fluorescenza non è sensibile a variazioni di temperatura.

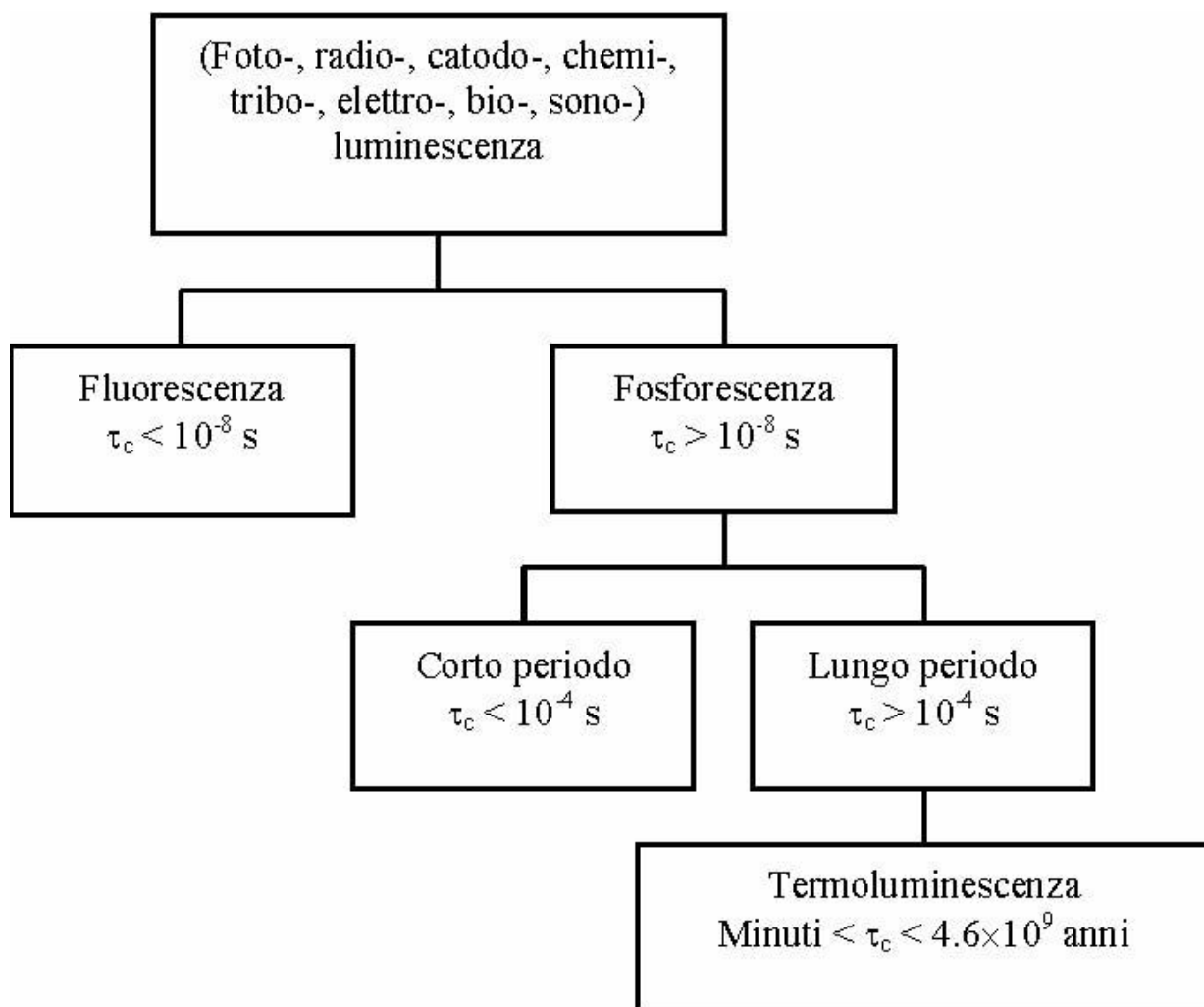


Figura 40 - Classificazione dei fenomeni di luminescenza.

## 5.b - Cristalli, difetti di struttura e luminescenza

Un cristallo reale possiede delle imperfezioni, dei difetti, che provocano la rottura della periodicità della struttura reticolare (Klein, 2004). Tali difetti vengono generalmente classificate sulla base della loro geometria in tre tipi:

- puntuali;
- lineari (interrompono la regolarità di una struttura lungo tutta una linea);
- planari (la regolarità della struttura si interrompe secondo una superficie, che può essere la superficie stessa dei cristalli e dei granuli, oppure una interfaccia, il piano che separa due granuli della stessa specie o di specie diverse).

Di particolare interesse per la luminescenza sono i difetti puntuali (Banino, 2006); fig.41.

I *difetti puntuali* si verificano in singoli punti della ripetizione omogeneo-periodico-discontinua e quindi disturbano essenzialmente l'ordine a corto raggio. Essi comportano o la presenza di atomi in posizione interstiziale o la loro assenza in alcune posizioni e possono essere intrinseci od estrinseci alla composizione del cristallo. I primi sono rappresentati da vacanze reticolari e difetti interstiziali, mentre i secondi da impurezze e centri di colori.

Una *vacanza reticolare* (V) è un difetto intrinseco che si verifica in un cristallo allorché una posizione che sarebbe prevista dalla sua ripetizione omogeneo-periodica risulta non occupata.

Un *difetto interstiziale* ( $M_i$ ) si verifica quando un atomo va ad occupare una posizione non prevista, intermedia tra altri atomi siti in posizione corretta.

Sia la vacanza reticolare che il difetto interstiziale provocano uno squilibrio locale di carica elettrostatica: nel caso di una vacanza si avrà uno squilibrio positivo se l'atomo mancante è un anione, negativo se è un catione, dato che i primi atomi vicini (che hanno carica opposta) non sono compensati). Nel caso di un difetto interstiziale si avrà squilibrio positivo se la particella aggiunta è un catione ed uno squilibrio negativo se è un anione.

Il mantenimento della neutralità elettrostatica d'insieme, che è necessario alla struttura per restare stabile, viene raggiunto con la presenza simultanea di due difetti di carica opposta.

Se si tratta di due vacanze reticolari (una positiva ed una negativa) si parla di *difetti di Schottky*; in un tale difetto alcuni cationi (o anioni) sono assenti dai siti che normalmente occupano nella struttura cristallina. Se si tratta invece di un difetto interstiziale ed una vacanza reticolare si parla di *difetti di Frenkel*. Questo consiste nell'assenza di un catione (o anione) dal suo sito strutturale e un posizionamento improprio dello stesso catione (o anione) in un sito interstiziale. Questo si verifica più frequentemente per i cationi che per gli anioni poiché gli anioni tendono ad essere più grossi.

Un altro tipo di difetto puntuale è chiamato difetto per *impurezza*. Questo è il risultato dell'ingresso di uno ione estraneo alla sua composizione o in una posizione interstiziale della struttura cristallina, o in sostituzione di uno degli ioni normalmente presenti. Spesso si tratta di uno ione con carica diversa che quindi induce uno sbilancio elettrostatico. I difetti per impurezza cambieranno la composizione chimica dell'originario cristallo "perfetto", ma la quantità di ioni estranei è generalmente così piccola (ppm o ppb) che talvolta non è nemmeno rivelabile chimicamente. Anche il centro di colore è un difetto puntuale che consiste nell'assenza di un anione compensata dalla sola presenza di un elettrone libero.

I difetti reticolari sono potenziali siti di cattura di elettroni; poiché la struttura deve rimanere complessivamente neutrale, si ha che gli elettroni vanno ad occupare le lacune.

Questi elettroni non sono mantenuti legati da un atomo centrale, ma dal campo elettrico degli ioni circostanti. Entro questo campo elettrico essi possono occupare uno stato di energia minima e vari stati eccitati. Il movimento di un elettrone fra questi stati può produrre colori e luminescenza.

In definitiva, i difetti reticolari sono fonte di segnale di luminescenza.

La luminescenza si verifica quando uno stimolo esterno disloca gli elettroni dalle trappole. L'energia prodotta dal dislocamento degli elettroni si esplica o come calore (vibrazioni del reticolo cristallino) o come luminescenza (emissione di fotoni).

Il segnale di luminescenza può essere liberato per esempio attraverso l'esposizione alla luce (luminescenza otticamente stimolata) od il riscaldamento (termoluminescenza).

### **5.b.1 - Descrizione qualitativa del fenomeno di luminescenza**

Il processo di luminescenza viene spiegato ricorrendo alla teoria della bande di energia.

Un semplice modello che descrive in modo soddisfacente lo spostamento di carica all'interno di un solido e permette di spiegare il fenomeno della luminescenza è il Modello a Bande di Energia.

Le proprietà dei solidi cristallini dipendono essenzialmente dal comportamento degli elettroni periferici degli atomi che li costituiscono.

Lo spettro di energia degli elettroni in isolanti e semiconduttori, a differenza di quello dei conduttori, è caratterizzato dalla esistenza di bande di energia permesse separate da regioni di energia proibite ("gap"); fig. 42.

I livelli energetici permessi, allo zero assoluto (nei conduttori), tutti i livelli energetici al di sotto del livello di Fermi ( $E_f$ ) saranno completamente occupati, mentre i livelli al di sopra del livello di Fermi ( $E_f$ ) saranno completamente vuoti. La zona corrispondente ai livelli occupati viene definita *banda*

di valenza (BV), mentre quella corrispondente ai livelli vuoti viene denominata *banda di conduzione* (BC).

Le due bande così definite sono separate, nei semiconduttori e negli isolanti, da una banda in cui non esistono livelli energetici possibili, definita *banda proibita* (BP).

Se agli elettroni che occupano la banda di valenza (BV) viene fornita energia sufficiente per superare la banda proibita BP (il gap), essi potranno partecipare alla conduzione (BC). Tanto maggiore è la banda proibita BP, tanto meno un cristallo risulterà conduttivo. da qui il fatto che i solidi cristallini possono essere descritti in base alle proprietà elettriche in isolanti, semiconduttori e conduttori.

La presenza di anomalie strutturali e di impurezze in un cristallo (isolante o semiconduttore) può provocare la rottura della periodicità della struttura reticolare e portare alla creazione di livelli energetici possibili (metastabili) all'interno della banda proibita BP ("gap"), che altrimenti sarebbero proibiti in un cristallo ideale.

Come già detto, alla presenza di tali difetti reticolari è legato il fenomeno della luminescenza. Di interesse per la luminescenza sono i difetti di tipo puntiforme (difetti puntuali).

La presenza di difetti puntuali in un materiale solido cristallino porta alla rottura del potenziale periodico del cristallo nell'intorno del difetto stesso, il che provoca la creazione di stati elettronici all'interno della banda proibita BP ("gap") (fig. 43). I siti dei difetti sono concentrati sopra i difetti stessi e sono così denominati livelli localizzati di energia.

A causa della presenza di difetti reticolari è probabile che un elettrone, in seguito all'esposizione a radiazioni nucleari ambientali, lasci la banda di valenza BV e venga intrappolato in un livello localizzato. Quindi il sistema viene perturbato da uno stato di equilibrio termodinamico e portato ad uno stato metastabile. Una successiva stimolazione esterna (con luce o calore per esempio) fa ritornare il sistema nelle sue condizioni di equilibrio termodinamico, liberando l'elettrone dalla trappola e riportandolo nella banda di valenza BV.

La posizione del livello localizzato di energia all'interno della banda proibita BP è determinata dall'energia necessaria a intrappolare una carica. Le vacanze cationiche generano livelli energetici al di sotto del livello di Fermi ( $E_f$ ) e sono detti livelli accettori di elettroni in quanto ricevono elettroni, mentre alle vacanze anioniche sono associati livelli di energia al di sopra del livello di Fermi ( $E_f$ ) che prendono il nome di livelli donatori. Quindi, i livelli accettori si troveranno vicino alla banda di valenza BV, mentre i livelli donatori vicino alla banda di conduzione BC.

In sostanza, un elettrone può trovare energia per passare da una banda permessa ad un'altra superando quella proibita, o per passare da una banda permessa ad un livello localizzato.

Pertanto, le transizioni di carica vengono divise in dirette se coinvolgono cariche delle bande delocalizzate (transizioni banda-banda) e transizioni indirette nel caso in cui vengano coinvolte cariche intrappolate nei livelli localizzati di energia all'interno della banda proibita (banda-centro; centro-centro).

È facile comprendere che è assai più probabile che un elettrone trovi l'energia necessaria per passare da una banda permessa ad un livello localizzato, piuttosto che superare la banda proibita (gap) e passare da una banda permessa ad un'altra.

Un elettrone su un livello di trappola è in uno stato metastabile. La transizione da questo livello allo stato fondamentale è infatti proibita dalle regole di selezione e i tempi di rilassamento possono essere molto lunghi (a temperatura ambiente anche dell'ordine di miliardi di anni).

Questo è il vero fattore discriminante tra *fluorescenza* e *fosforescenza*, cioè l'assenza o la presenza di livelli di trappola.

Gli stati localizzati di energia, sono definiti *livelli di trappola* se ricevono e cedono elettroni in banda di conduzione BC, o *centri di ricombinazione* se ricevono elettroni dalla banda di conduzione BC e li cedono in banda di valenza o ricevono una lacuna dalla banda di valenza BV.

La funzione di accettori di cariche positive o negative da parte dei difetti di punto è legata alla probabilità loro associata di intrappolare elettroni liberi e alla posizione all'interno della banda proibita BP "gap" (comunemente definita profondità di trappola).

Nella fig. 44, la transizione a) è l'eccitazione di un elettrone di valenza dell'atomo dalla BV nella BC in cui ha abbastanza energia per muoversi liberamente attraverso il reticolo. Questa transizione corrisponde al processo di *ionizzazione* ed è il risultato di un assorbimento di energia da una sorgente esterna (ad es. una radiazione). Per ogni elettrone libero in BC si ha una lacuna libera in BV. Così il processo di ionizzazione crea delle coppie elettrone-lacuna libere che possono muoversi attraverso il cristallo fino a quando non arrivano vicino ad un difetto localizzato.

Si ha allora l'intrappolamento di elettroni (transizione b) e/o di lacune (transizione e). Gli elettroni e le lacune intrappolati, e quindi localizzati, possono lasciare le trappole tramite eccitazione termica o ottica (transizioni c ed f), dopodiché tornano nuovamente a muoversi liberamente attraverso il cristallo. Gli elettroni e le lacune libere possono anche ricombinarsi con una carica di segno opposto sia direttamente (transizione h) che indirettamente ricombinandosi con una carica precedentemente intrappolata (transizioni d e g).

Se alcune di queste ricombinazioni sono accompagnate da emissione di luce, emissione di fotoni, (sono cioè, radiative) si ha la *luminescenza*.

Nel caso della *fluorescenza* l'energia della radiazione incidente viene trasferita agli elettroni del

solido che vengono eccitati da uno stato fondamentale  $f$  ad uno eccitato  $e$  (transizione [1] in fig. 45 a). L'emissione di un fotone luminescente si ha quando un elettrone eccitato ritorna nel suo stato fondamentale (transizione [2] in fig. 45 a).

Nel caso della *fosforescenza* il diagramma dei livelli energetici viene modificato dalla presenza di un livello metastabile  $m$  (transizione 1) nella banda proibita tra  $e$  ed  $f$  (in fig. 45 b). Un elettrone eccitato dallo stato fondamentale  $f$  a quello eccitato  $e$  può ora essere intrappolato nel livello metastabile  $m$  (transizione 2) dove può rimanere fino a quando non riceve un'energia  $E$  sufficiente per farlo tornare in quello eccitato  $e$  (transizione 3 in fig. 45 b); da qui può avvenire una transizione (transizione 4) verso lo stato fondamentale  $f$  con emissione di luce.

Sintetizzando, è possibile descrivere in modo qualitativo il processo che dà luogo alla fosforescenza in un cristallo isolante dividendolo in due fasi (fig.45, 46 e 47):

- 1 – fase di irraggiamento ed intrappolamento;
- 2 – fase di stimolazione ed emissione.

*1 – fase di irraggiamento ed intrappolamento:*

Un cristallo si trova costantemente sottoposto ad irraggiamento da parte della radiazione ionizzante ambientale costituita principalmente da raggi  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  emessi dai radionuclidi presenti nel terreno e dai raggi cosmici. (U, Th, K). L'energia delle radiazioni  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  viene ceduta agli elettroni del cristallo, che vengono promossi, ossia si spostano, dalla banda di valenza BV a quella di conduzione BC. Fig.

In tal modo gli elettroni sono liberi di muoversi all'interno del cristallo e di venire catturati dai livelli trappola. La natura metastabile di questi ultimi impedisce agli elettroni di effettuare una transizione in banda di valenza BV od in quella di conduzione BC. Fig.

*2 – fase di stimolazione ed emissione*

Le cariche catturate e confinate nelle trappole (stati metastabili) possono essere liberate se viene fornita al sistema una sufficiente energia di attivazione. Se questa ultima è fornita tramite una stimolazione di tipo termico si parla di termoluminescenza (TL), mentre se è fornita tramite una stimolazione di tipo ottico si parla luminescenza otticamente stimolata (OSL).

In entrambi i casi, l'elettrone acquista energia sufficiente per tornare in banda di conduzione BC e da qui decadere in modo radiativo su un centro di ricombinazione, con conseguente emissione di luce.

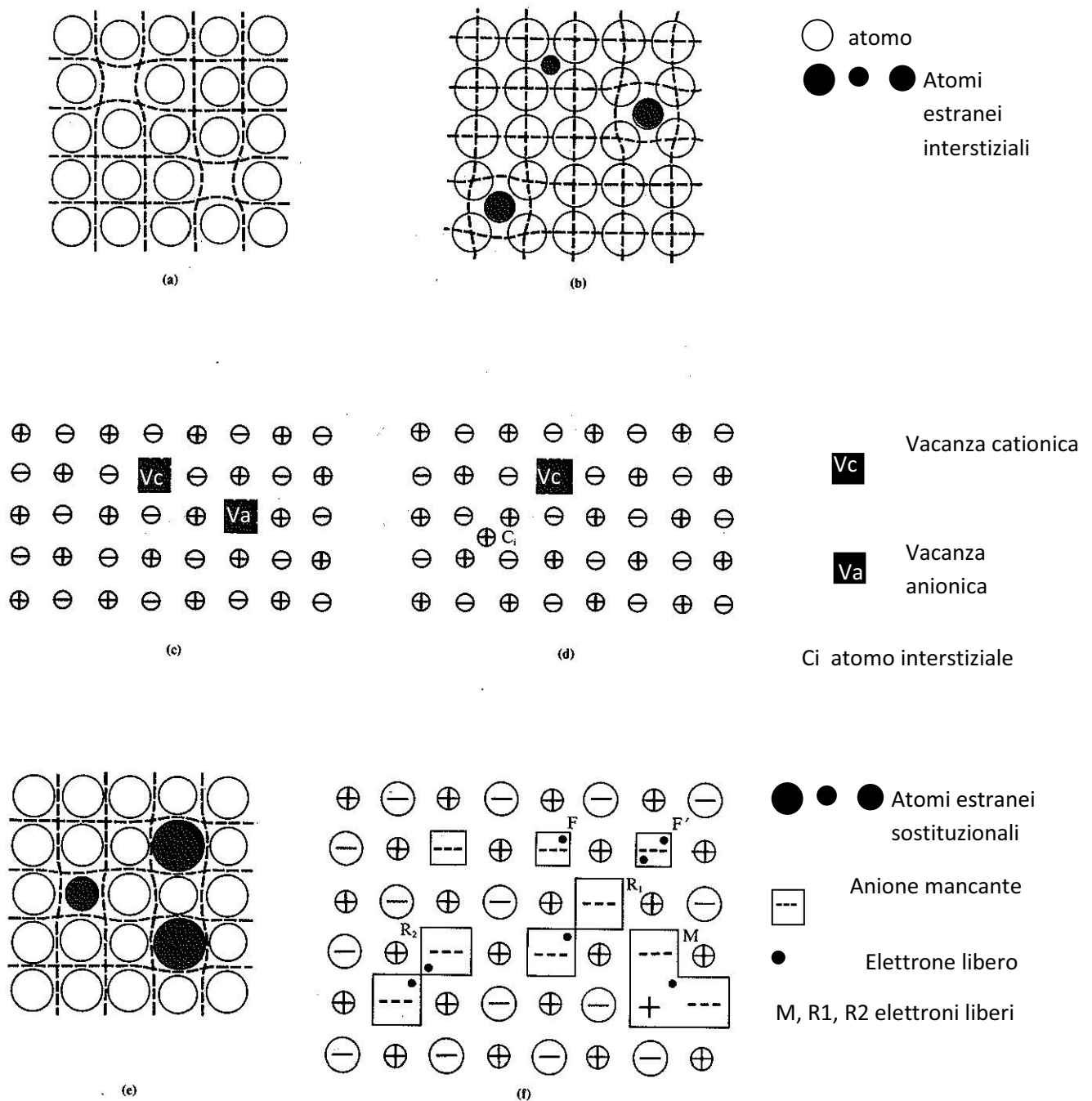


Figura 41 – I principali difetti puntuali nei cristalli: a) la *vacanza*, cioè la mancanza di un atomo nella posizione che dovrebbe avere se fosse perfettamente rispettata la ripetizione per traslazione; l'assenza dell'atomo crea una distorsione locale anche nella posizione dei suoi primi vicini, che viene però rapidamente riassorbita a mano a mano che ci si allontana dalla vacanza stessa. b) il *difetto interstiziale*: un atomo prende una posizione non prevista dalla ripetizione periodico-omogenea e provoca una distorsione di questa che è tanto maggiore quanto meno le dimensioni dell'atomo si confanno alla posizione assunta. c) un *difetto di Schottky*: è la combinazione di due vacanze, una anionica ( $V_A$ ), carica positivamente, ed una cationica ( $V_C$ ), carica negativamente; nell'insieme i due scompensi locali di carica si annullano ed il cristallo mantiene la sua neutralità elettronica. d) Un *difetto di Frenkel*: è la combinazione di una vacanza ( $V_C$ ) con un atomo interstiziale ( $C_i$ ): il mantenimento della neutralità elettrostatica avviene solo se l'atomo perduto e quello acquistato sono di ugual carica. e) una *impurezza sostituzionale*, non cambia la regolare ripetizione periodica, ma cambia la composizione perché cambia il tipo di atomi; si formano così delle distorsioni locali che sono tanto maggiori quanto maggiore è la differenza di dimensioni tra gli atomi sostituiti e quelli originari. f) un *centro di colore* è una combinazione di effetti: nel caso più semplice (F) la posizione di un anione mancante è presa da un elettrone libero, o anche da più elettroni (F'); esistono però centri di colore complessi costituiti da più vacanze anioniche compensate in modi diversi dall'inserimento di elettroni liberi (M, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>). (da Klein, 2004; modificato).

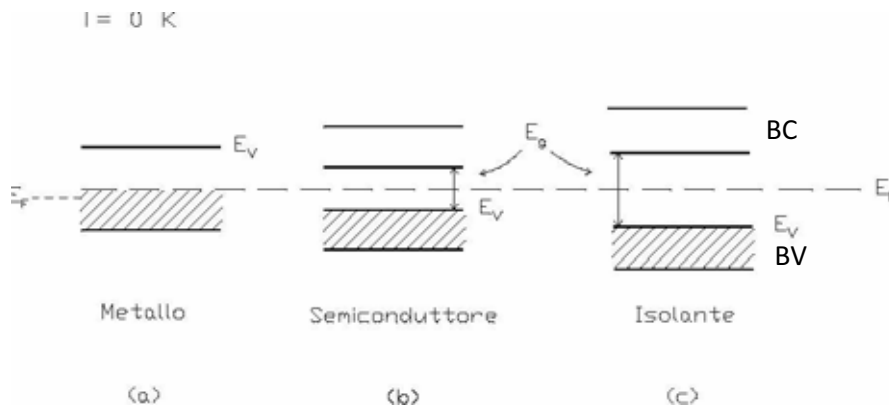


Figura 42 – (a) Banda di valenza BV parzialmente riempita per un metallo allo zero assoluto. La zona tratteggiata rappresenta gli stati totalmente occupati. Questa situazione viene confrontata con le bande di valenza totalmente occupate in un semiconduttore (b) e in un isolante (c). Queste bande piene sono separate dalla successiva banda vuota (di conduzione) BC dalla cosiddetta “banda proibita” o “gap”,  $E_g$ .  $E_f$  indica la posizione del livello di Fermi ed  $E_v$  la cima della banda di valenza.

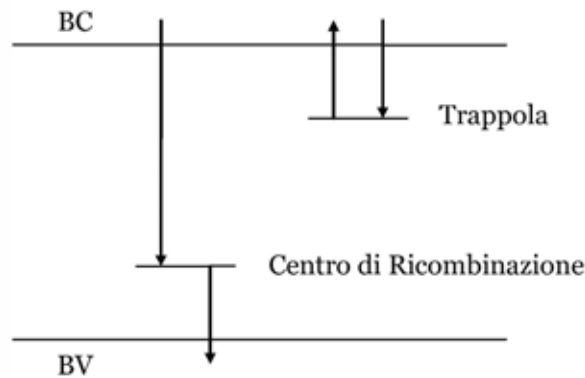


Figura 43 – Schema semplificato di un isolante (vedi fig. 42c); (da modificato).

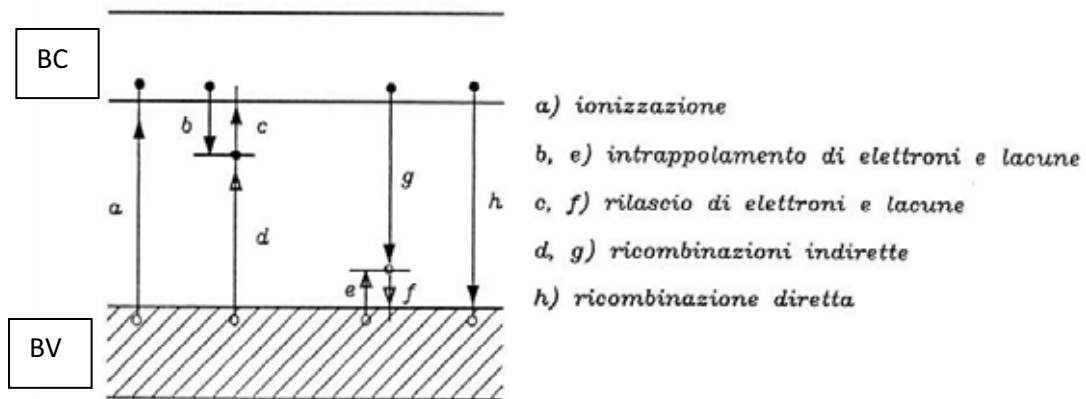


Figura 44 – Transizioni delle cariche tra stati localizzati e non localizzati.

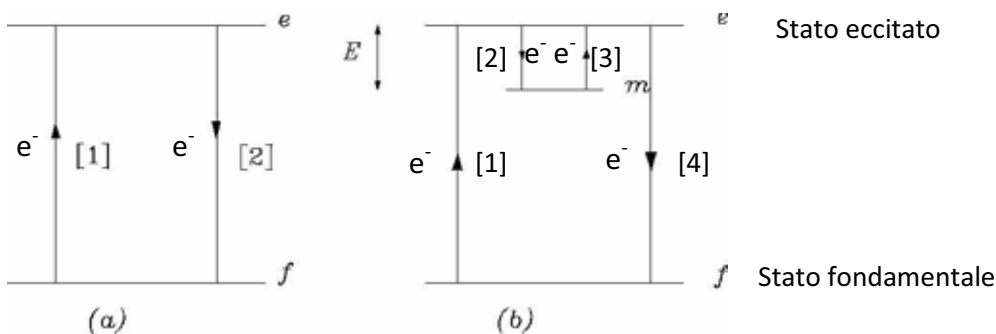


Figura 45 – Transizioni energetiche coinvolte nella produzione della (a) fluorescenza e della (b) fosforescenza.

### 5.b.2 Descrizione analitica del fenomeno di luminescenza

Di seguito verrà descritto in modo formale l'andamento dell'intensità di emissione di luminescenza in funzione del tempo.

Nel sistema più semplice che possiamo ipotizzare, cioè con un solo livello trappola, si ha che l'intensità (I) della radiazione emessa nel tempo (t) alla temperatura fissata (T) è legata alla variazione di concentrazione degli elettroni nelle trappole.

La relazione che regola il fenomeno è la seguente:

$$I(t) = -C \frac{dn}{dt} = CnP$$

dove:

n = numero di elettroni intrappolati;

C= costante di proporzionalità;

P=  $1/\tau$  probabilità nell'unità di tempo che un elettrone venga liberato da una trappola e promosso in banda di conduzione BC ( $\tau$  è la vita media degli elettroni nelle trappole; a sua volta  $1/\tau = s e^{-E/KT}$ , dove E è la profondità di trappola, s= fattore di frequenza).

Come già detto, una radiazione elettromagnetica di appropriata lunghezza d'onda può indurre il passaggio di elettroni dalle trappole otticamente sensibili alla banda di conduzione. In questo caso, la velocità di svuotamento delle trappole è legata al tasso di fotoni incidenti sul cristallo  $\phi$  (ovvero alla densità di potenza di illuminazione) ed alla sezione d'urto di cattura fotonica degli elettroni intrappolati  $\sigma$  ed il processo di emissione consiste in una singola interazione fotone-elettrone.

La probabilità P nell'unità di tempo di emissione degli elettroni assume la forma:

$$P = \phi \sigma$$

$\phi$  = illuminazione (flusso di fotoni incidenti sul campione)

$\sigma$  = sezione d'urto di fotoionizzazione delle trappole

Integrando tale relazione si ottiene l'andamento dell'intensità I emessa in funzione del tempo t, per un campione sottoposto a stimolazione costante:

$$I(t) = I_0 e^{-t/\tau}$$

dove:

$I_0$  = intensità iniziale

Da tale relazione si rileva che, per un modello semplificato, l'andamento della fosforescenza è un esponenziale semplice. L'intensità del segnale OSL è quindi costituita da una curva di decadimento dell'intensità emessa, che avrà un andamento esponenziale (fig. 45bis).

Il segnale OSL che si ottiene segue una legge di decadimento, ovvero decresce all'aumentare del tempo di eccitazione, indicando che, col passare del tempo, le trappole vengono man mano tutte svuotate.

L'area sottesa alla curva è proporzionale alla dose di radiazione ionizzante assorbita dal materiale dal momento dell'azzeramento fino alla campionatura  $I_0$ . Tanto più l'area è grande, tanto più grande è la dose di radiazione assorbita dal materiale e quindi il tempo al quale è stato sottoposto a radiazione ionizzante. Tuttavia, questo tipo di modello è semplificato e non descrive il fenomeno in maniera esaustiva.

In realtà, il sistema è molto più complesso in quanto in un cristallo reale possono coesistere livelli multipli di trappole, livelli multipli di centri di ricombinazione o può verificarsi il re intrappolamento, trappole competitive e centri di ricombinazione non radiativi.

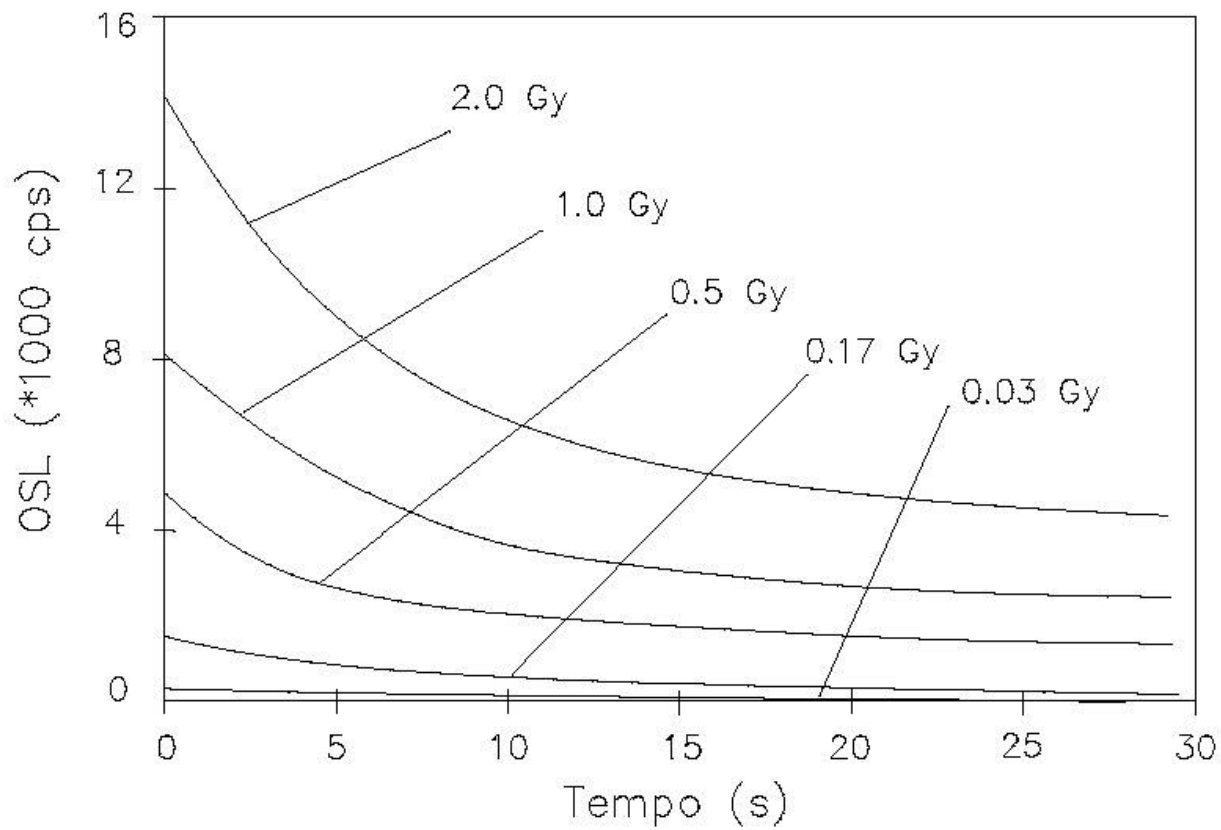


Figura 45bis - Curve caratteristiche del segnale di luminescenza OLS in funzione del tempo.

### 5.b.3 - Minerali luminescenti

La luminescenza si osserva in particolare in sostanze artificiali con difetti di struttura oppure drogate con particolari attivatori detti fosfori ed in composti organici, ma è relativamente comune anche tra i minerali (Klein, 2004).

I minerali fluorescenti appartengono alla categoria dei cosiddetti minerali luminescenti che, sottoposti a sollecitazioni di diverso tipo, presentano un colore diverso da quello mostrato in luce naturale. In particolare, i minerali fluorescenti, quando irraggiati con luce ultravioletta UV, raggi X o raggi infrarossi IR, sono capaci di emettere temporaneamente radiazioni luminose diverse da quelle che emettono alla luce naturale. Il termine fluorescenza prende il nome dal minerale fluorite, il primo in cui questo fenomeno fu osservato.

Il fatto che un minerale sia luminescente, in determinate circostanze, non significa che anche tutti minerali dello stesso tipo debbano esserlo e soprattutto non in egual misura.

La fluorescenza è una proprietà imprevedibile: si verifica per alcuni esemplari di una certa specie mineralogica, mentre altri, apparentemente simili, anche provenienti dalla stessa località, non la mostrano. Per esempio, non tutti in tutti i campioni di fluorite ( $\text{CaF}_2$ ), il minerale che dà il nome al fenomeno, sarà possibile osservare l'abituale fluorescenza blu.

Inoltre, i colori di fluorescenza non sono relazionati al colore naturale del minerale e possono variare anche nell'ambito di una singola specie mineralogica.

Ad esempio, la scheelite, bianca alla luce naturale, mostra una fluorescenza azzurra, ma quando lo stesso minerale contiene molibdeno, la sua fluorescenza diviene gialla.

Alcuni minerali risultano sempre fluorescenti, altri lo diventano solo se presentano difetti reticolari o particolari impurezze chimiche, dette attivatori.

Inoltre, alcuni minerali (come la calcite) sono fluorescenti solo per una determinata lunghezza d'onda della luce, altri (come l'autunite e la willemite) sono fluorescenti per lunghezze d'onda differenti, mostrando lo stesso colore o cambiandolo. Sodalite mostra una fluorescenza arancione.

Si parla, invece, di fosforescenza se l'emissione della luce persiste anche quando cessa l'irraggiamento. Se il fenomeno della luminescenza continua anche dopo la cessazione delle radiazioni eccitanti si dice che il minerale è fosforescente.

Questo fenomeno può essere indotto in molti modi e si osserva generalmente in minerali che contengono ioni estranei, chiamati attivatori.

La causa della luminescenza è simile a quella dei colori, e gli ioni dei metalli di transizione sono attivatori efficaci.

Gli elettroni eccitati dalla radiazione invisibile a minore lunghezza d'onda, vengono spostati a livelli di energia più elevati. Quando ricadono nel loro stato (livello) iniziale, emettono luce visibile della stessa lunghezza d'onda. Comunque questi elettroni eccitati possono ricadere in un livello energetico intermedio fra il loro stato eccitato ed il livello di base. Essi emettono quindi un fotone di luce di energia inferiore (lunghezza d'onda maggiore) di quella fornita inizialmente dalla radiazione eccitante. Se la eccitazione originale è indotta da luce ultravioletta (UV) la fluorescenza si manifesta in genere nella lunghezze d'onda del visibile.

Nei minerali fosforescenti vi è un lasso di tempo che intercorre fra l'eccitazione degli elettroni ad un più alto livello energetico ed il loro ritorno al livello di base.

I minerali hanno variabile efficacia nell'assorbire la radiazione UV di una certa lunghezza d'onda. Perciò alcuni danno fluorescenza solo nell'ultravioletto lontano, mentre altri danno fluorescenza nell'UV vicino. Il colore della luce emessa varia considerevolmente col variare della lunghezza d'onda o della sorgente di radiazione UV.

Altri minerali che danno frequentemente, fluorescenza, sono la scheelite, la willemite ( $ZnSiO_4$ ), la calcite, la eucryptite, la scapolite, il diamante, la hyalite e l'autinite.

Il colore di fluorescenza blu pallido di molte scheeliti viene attribuito al molibdeno che sostituisce il tungsteno.

Le proprietà di fluorescenza dei minerali vengono sfruttate a fini pratici nella prospezione mineraria. L'applicazione geologica della luminescenza si ha con la prospezione con la lampada di Wood, che emette radiazioni UV (luce nera) di due diverse lunghezze d'onda. Si sfrutta cioè un effetto di luminescenza otticamente stimolata o fotoluminescenza. La prospezione con lampada di Wood viene utilizzata oltre che per i minerali radioattivi, che danno costantemente un effetto ben evidente, anche per altri minerali contenenti metalli pesanti di interesse giacimentologico.

I più importanti sono la willemite  $ZnSiO_4$  che diventa luminescente sul giallo-verdastro quando è attivata da impurezze di Mn e la scheelite  $CaWO_4$  che è fluorescente sul giallo quando è pura, ma lo diventa sull'azzurro quando è attivata da impurezze di molibdeno (var. powellite).

Con l'ausilio di una lampada ad UV portatile si può rilevare di notte la scheelite direttamente su di un affioramento od in galleria sottoterra su una superficie esposta a fresco con esplosivi. In altri casi lampada di Wood viene usata per verificare la quantità di scheelite ancora presente negli scarti.

La eucryptite è un minerale di litio che si ritrova in rocce pegmatitiche. È indistinguibile dal quarzo in luce ordinaria, ma esposta a radiazione UV è fluorescente con un colore rosa salmone e può essere facilmente separata.

Con la scoperta dei fosfori sintetici, la fluorescenza è diventata un fenomeno che si osserva facilmente nelle lampade a fluorescenza, nelle vernici, nei tessuti e nei nastri.

Tra le molte specie cristalline naturali che presentano proprietà luminescenti ricoprono un ruolo di particolare rilievo per le datazioni per OSL il quarzo ed il feldspato (Berger, 1988; Aitken, 1998).

Quarzo e feldspati sono i minerali più ampiamente usati per eseguire le datazioni ottiche in quanto entrambi emettono segnale luminescente che può essere usato per le datazioni.

La scelta di un minerale piuttosto di un altro dipende dalla concentrazione all'interno del campione e dall'età presunte del sedimento da datare. Il quarzo si satura a dosi più basse dei feldspati, e così i feldspati possono essere usati per datare sedimenti più antichi. Vi è comunque da dire che i feldspati a differenza del quarzo sono soggetti al fenomeno di "fading". Questo è dovuto al fatto che, contenendo K, e quindi  $^{40}\text{K}$ , le radiazioni emesse possono svuotare le trappole.

Inoltre il quarzo emette un segnale luminescente quando stimolato con luce blu (470 nm), mentre i feldspati all'infrarosso (830 nm).

Alcuni autori hanno verificato che anche lo zirconio e l'apatite sono in grado di emettere segnale luminescente. Tuttavia l'applicabilità ai fini delle datazioni OSL necessita di essere sviluppata. Vi è da aggiungere che, in ogni caso, questi minerali in confronto a quarzo e feldspati sono generalmente presenti nei sedimenti in concentrazioni molto minori, e questo quindi limita il loro uso.

Il ruolo di protagonisti del quarzo e dei feldspati nel campo delle datazioni per luminescenza è molto semplice: la crosta terrestre è composta quasi completamente da silicati e silice, che costituiscono la maggior parte delle rocce, suoli e sedimenti. Inoltre, tutti i materiali da costruzione, dai graniti ai prodotti artificiali come i mattoni, i cementi, le ceramiche e i vetri, sono composti da silicati. Per la datazione dei sedimenti in questa ricerca è stato utilizzato il quarzo. Quest'ultimo è caratterizzato da difetti puntuali intrinseci ed estrinseci.

I difetti estrinseci del quarzo si possono raggruppare in due classi:

- Ioni sostituzionali del Si, come ioni di Fe, Ge, Cr e soprattutto Al;
- Ioni interstiziali.

I difetti intrinseci sono invece dovuti principalmente a vacanze di O, e vengono solitamente divisi in due classi:

- Difetti paramagnetici: contenenti un elettrone spaiato. Nel quarzo cristallino si formano quando i legami Si-O si rompono a causa della deformazione prodotta da una vacanza di ossigeno vicina. L'elettrone spaiato è sull'orbitale ibrido  $sp^3$  del silicio.
- Difetti diamagnetici: senza elettroni spaiati.

<i>Colore</i>	<i>Causa</i>	<i>Minerale</i>	<i>Condizioni di eccitazione</i>
Rosso	Tracce di Cr <sup>3+</sup>	Cianite Corindone (rubino) Crisoberillo Smeraldo Spinello	Luce ultravioletta o luce verde
Arancio	Tracce di Ti <sup>4+</sup>	Corindone (zaffiro)	Luce ultravioletta o luce verde
Giallo verdastro	Ioni [UO <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	Autunite Torbernite Uranofane	Luce ultravioletta o azzurra
Giallo chiaro Azzurro chiaro	? Tracce di Mo <sup>4+</sup>	Scheelite Scheelite (powellite)	Ultravioletto $\lambda > 300$ nm
Rosso porpora Verde	Tracce di Mn <sup>2+</sup> Tracce di Mn <sup>2+</sup>	Spodumene Willemite	Ultravioletto $\lambda < 300$ nm
Verde, rosso, azzurro	Terre rare (Sm, Dy, Gd, ecc.)	Fluorite Calcite Diamante Zircone	Ultravioletto

Tabella 9bis – Esempi di luminescenza in minerali (da Klein, 2004).

### 5.c - Radioattività naturale, luminescenza e datazioni OSL

Ogni materiale riceve una dose continua di radiazioni  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , emesse dagli elementi radioattivi presenti nel terreno ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ , i figli dei precedenti e il  $^{40}\text{K}$ ; solitamente in concentrazioni medie di qualche ppm), e dai raggi cosmici (seppur con un contributo che è circa un ordine di grandezza in meno rispetto a quello degli isotopi radioattivi); fig. 46 e 47. Nel corso degli anni, le radiazioni  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  ed i raggi cosmici lentamente caricano le trappole dei minerali.

La velocità con cui gli elettroni si accumulano nelle trappole è proporzionale all'attività dei radioisotopi presenti nel campione e nell'ambiente in cui si trova.

La determinazione dell'intensità di luminescenza accumulata nel tempo dal reperto (*paleodose*, *dose assorbita* o *dose equivalente*) e della velocità con cui i radioisotopi la forniscono (*dose annua*), permette di determinare l'età del campione in esame (sedimento o reperto archeologico) utilizzando la seguente formula:

$$\text{età OSL} = \frac{\text{dose assorbita (o paleodose) o dose equivalente}}{\text{dose annua}} = \frac{\text{dose totale assorbita dall'istante zero}}{\text{dose assorbita in un anno}}$$

La datazione di un campione, sia naturale (terreno) che artificiale (ceramica) inizia.

È da questo istante che parte il suo orologio naturale.

Per un campione di sedimento, quello che si determina è il tempo trascorso dalla sua ultima esposizione alla luce: dal momento in cui il campione è esposto alla luce, inizia lo svuotamento delle sue trappole (*bleaching*), ossia viene azzerato il suo cronometro (tratto A in fig. 47); dal momento del suo seppellimento le trappole iniziano a riempirsi nuovamente (tratto B in fig. 47).

In definitiva, per stabilire l'età di un campione, o meglio il tempo trascorso dall'ultimo evento di azzeramento (esposizione alla luce) devono essere determinate separatamente la dose equivalente e la dose annua.

Tuttavia, affinché sia possibile applicare metodologie di datazione tramite OSL o TL, devono essere verificate alcune ipotesi fondamentali:

- il sedimento, od il reperto archeologico, sia stato sottoposto a *bleaching* ottico (OSL) e che tale *bleaching* abbia svuotato completamente le trappole elettroniche nelle inclusioni cristalline, portando a zero la luminescenza legata alla dose accumulata sin dalla formazione geologica del cristallo. Questo momento rappresenta l'istante zero per il cronometro luminescente;
- il campione in esame, nel suo "ambiente di vita", ha un accumulo di radiazioni con una

velocità di crescita annua che è caratteristica del campione (radioattività presente nel campione stesso) e dell'ambiente in cui è posto (radioattività dei materiali vicini, radioattività cosmica, condizioni climatiche). Inoltre si assume che tale dose annua assorbita dal campione sia stata costante durante la sua "vita".

- il campione in esame non abbia subito ulteriori *bleaching* e si sia mantenuto per tutto il periodo di permanenza nel suo "ambiente di vita" ad una temperatura media corrispondente alla temperatura ambiente.

Al fine della validità del dato è necessario capire quanto siano stati efficienti i processi di azzeramento del segnale. A tal fine vengono eseguiti dei test per verificare quanto è il *bleaching* subito dal campione.

È stato dimostrato che l'esposizione alla luce solare per qualche secondo può ridurre il segnale OSL del quarzo approssimativamente del 50% (Godfrey-Smith et al., 1988). Comunque, il materiale potrebbe contenere una luminescenza residua antecedente all'evento azzerante o l'esposizione alla luce potrebbe essere stata troppo breve, o nello spettro ristretta (Berger & Luternauer, 1987) per azzerare completamente il segnale luminescente in tutti i grani prima della sepoltura.

In termini di datazione, l'azzeramento incompleto potrebbe portare ad una sovrastima dell'età del campione, infatti tramite le misure di luminescenza non si riesce a distinguere fra il segnale indotto prima e dopo la sepoltura. Anche se il segnale OSL può essere azzerato velocemente ciò non implica necessariamente che tutti i grani siano azzerati completamente al momento della sepoltura, infatti il *bleaching* nell'ambiente naturale potrebbe avvenire in maniera eterogenea con variazioni di azzeramento fra grano a grano dovuti ai tempi diversi di esposizioni e a parziali ricoprimenti che potrebbero avere.

Inoltre, bisogna in ogni caso tener conto che la determinazione dell'umidità del campione, da utilizzare per la correzione della dose annua, è solo una stima di massima che potrebbe non tener conto di una variazione di porosità subita dal sedimento dopo il seppellimento.

Inoltre, in certi casi la dose annua può non tener conto di disequilibri del decadimento dell'uranio, che si verifica solitamente durante la deposizione in mare profondo o per speleotemi, e che produce come risultato un eccesso di isotopi figli. Infine alterazione post-deposizionali, l'accumulo di minerali secondari, movimenti di acqua nel terreno, possono alterare la quantità ed il tipo di elementi radioattivi presenti nel campione.

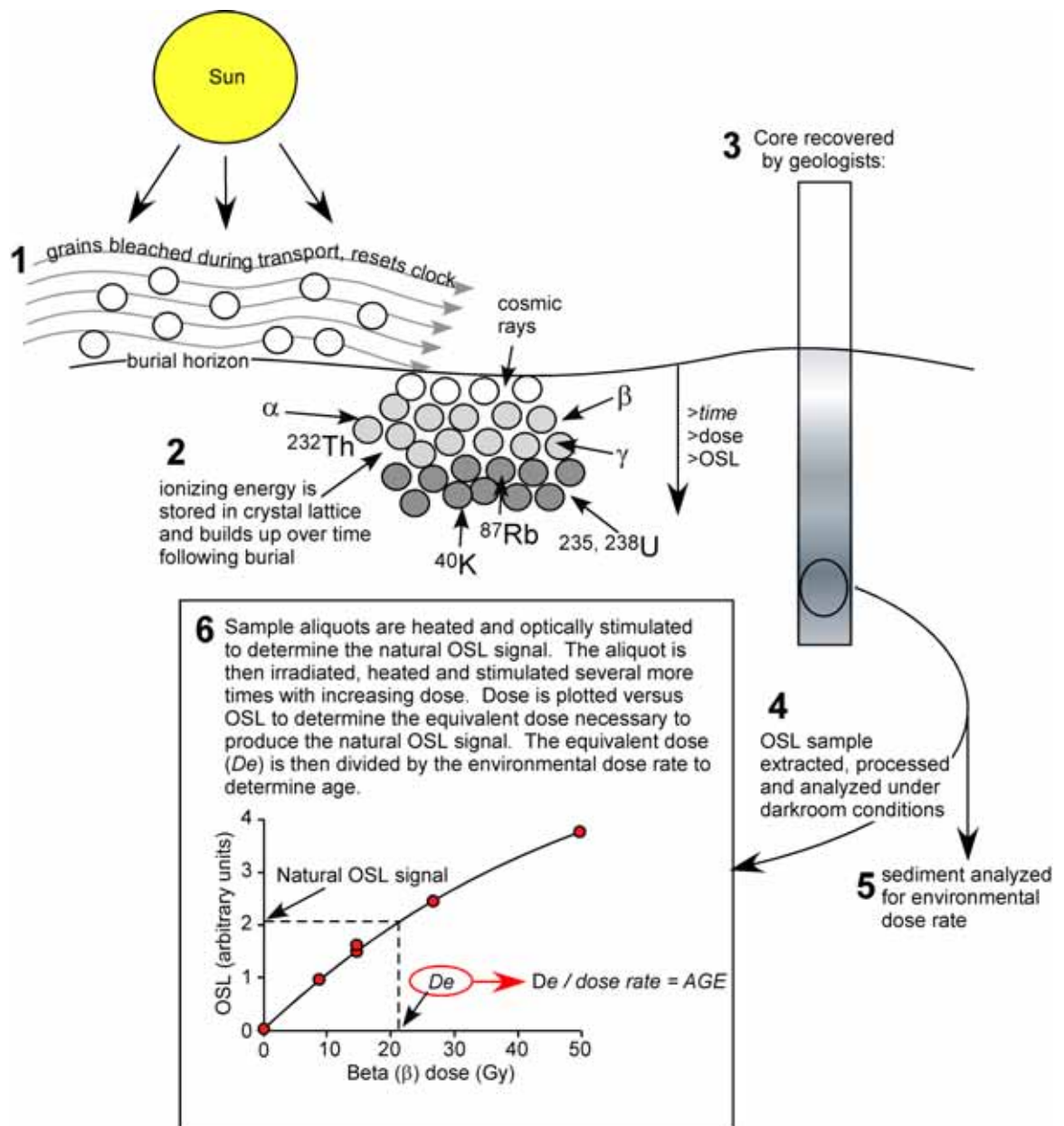


Figura 46 – Schema concettuale di come un sedimento acquista il suo segnale di luminescenza e di come esso viene determinato per essere impiegato per stabilire la sua età (da <http://core.edu/geology/mallinsond/OSL.htm>).

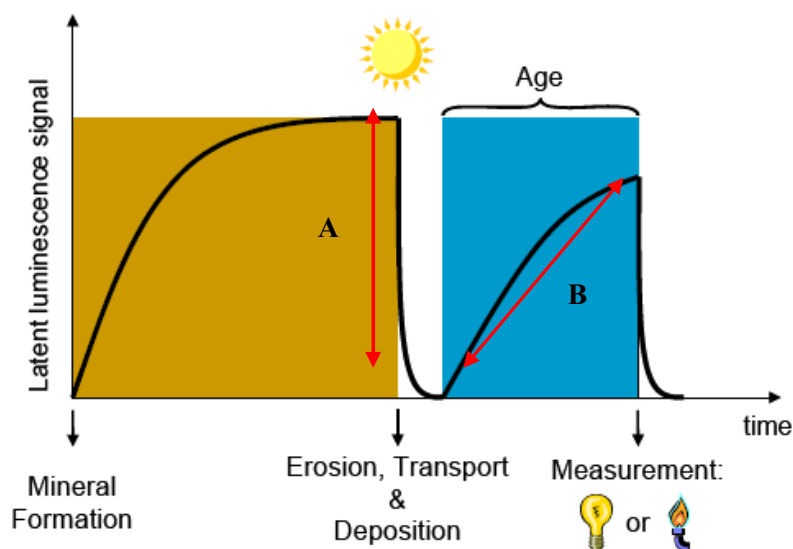


Figure 47 – Rappresentazione schematica dell'evento che viene datato con la tecnica OLS nei sedimenti.

### 5.c.1 - Determinazione della dose equivalente

Tutte le date ottenute da misure luminescenti dipendono dalla *dose equivalente* o *paleodose* misurata in laboratorio, che stima la quantità di dose che il campione ha accumulato dal suo ultimo “bleaching” termico od ottico (per riscaldamento o per esposizione alla luce), risultato dell’esposizione al campo di radiazione ambientale.

La determinazione della *dose equivalente* o *paleodose* si effettua in laboratorio misurando il segnale di luminescenza che è proporzionale alla dose accumulata dall’ultimo azzeramento.

La valutazione della *paleodose* si basa su una relazione di proporzionalità che intercorre tra la luminescenza otticamente stimolata emessa dai cristalli e la dose di radiazione da essi assorbita.

Infatti, il numero di elettroni intrappolati dai cristalli è proporzionale all’energia ad essi ceduta dalle radiazioni  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  provenienti dai radioisotopi contenuti nel campione stesso in esame e dall’ambiente circostante, alle quali nel corso della loro vita sono stati soggetti i cristalli.

In definitiva, la misura della *paleodose* ha lo scopo di quantificare il numero di elettroni intrappolati nel cristallo che sono proporzionali alle radiazioni che un reperto ha subito durante la sua vita.

La determinazione della *paleodose* avviene in laboratorio utilizzando una sorgente di radiazione calibrata, misurando il modo in cui i granuli minerali rispondono ad un aumento della dose di radiazioni. A partire da queste misure viene stimata la dose che il campione ha assorbito in natura dal momento in cui è stato seppellito, detta *paleodose*. In laboratorio, la sorgente di radiazione calibrata espone il campione solo a radiazione  $\beta$  e  $\gamma$ , al contrario di quanto avviene in natura, dove il campione è esposto anche alle radiazioni  $\alpha$  ed ai raggi cosmici. Per tale ragione la *paleodose* stimata è chiamata *dose equivalente*. Quest’ultima quindi è quella dose di radiazioni  $\beta$  e  $\gamma$  che induce nel campione una luminescenza pari (equivalente) a quella indotta dalle radiazioni naturali ( $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  e raggi cosmici) assorbite nel periodo di vita del campione. Per determinare la dose equivalente di un campione si opera come segue (fig.47bis e 47ter):

1. si misura l’intensità del segnale naturale per ogni singola aliquota del campione (*paleodose* o *dose assorbita*), sottoponendolo a radiazione di opportuna lunghezza d’onda (per il quarzo 470 nm); punto Nat in fig.47bis;
2. si ricostruisce una curva di emissione in funzione della dose assorbita, attraverso irraggiamenti artificiali; ossia si misura l’intensità del segnale sottoponendo il campione a dosi artificiali crescenti ad ogni dose artificiale fornita dalla sorgente calibrata (D1, D2, D3...) corrisponde una intensità di luminescenza (I1, I2, I3, ...), (fig.47bis).
3. si determina infine la dose equivalente  $D_e$  interpolando l’intensità del segnale naturale N determinato al punto 1 sulla curva di emissione costruita.

La valutazione della *dose equivalente* può essere fatta o utilizzando il *protocollo di multiple-aliquot* (Wintle, 1997) o i protocolli *single-aliquot additive-dose* protocol e *single-aliquot regenerative* (SAR) protocol (Murray & Roberts, 1998; Murray & Wintle, 2000; Wintle & Murray, 2005). Il protocollo *di multiple-aliquot*, originariamente sviluppato per la TL, si basa sull'acquisizione, su porzioni diverse dello stesso campione della dose equivalente, mentre per gli altri protocolli la stima della dose equivalente avviene su una singola aliquota.

Nel protocollo SAR, utilizzato in questa ricerca, ed in particolare impiegato per quarzo estratto da sedimenti, viene innanzitutto misurata per ogni singola aliquota l'intensità del segnale OSL naturale e poi quello che si misura sottoponendolo a dosi artificiali crescenti successivamente date, come già descritto in precedenza (fig. 47bis).

La stima della dose equivalente però è complicata dal fatto che il campione necessita di un pre-riscaldamento prima di essere stimolato otticamente.

Godfry-Smith (1994) ha osservato che il segnale OSL ottenuto irraggiando il quarzo in laboratorio decade sostanzialmente dopo un periodo di circa 68 giorni in laboratorio a temperatura ambiente, concludendo che l'OSL è generato sia da trappole stabili che da quelle instabili.

Così per poter comparare il segnale naturale OSL con quello rigenerato da irraggiamenti artificiali occorre eliminare la parte instabile. Per far ciò, un metodo è quello di sottoporre il campione ad un pre-riscaldamento tramite una rampa lineare di temperatura crescente raggiungendo una temperatura massima tra i 160 e i 300 °C e quindi mantenendo il campione a questa temperatura per 10 secondi. L'intensità del segnale naturale  $I_i$  sarà data dal rapporto fra letture eseguite ( $L_i / T_i$ ); tab. 9ter.

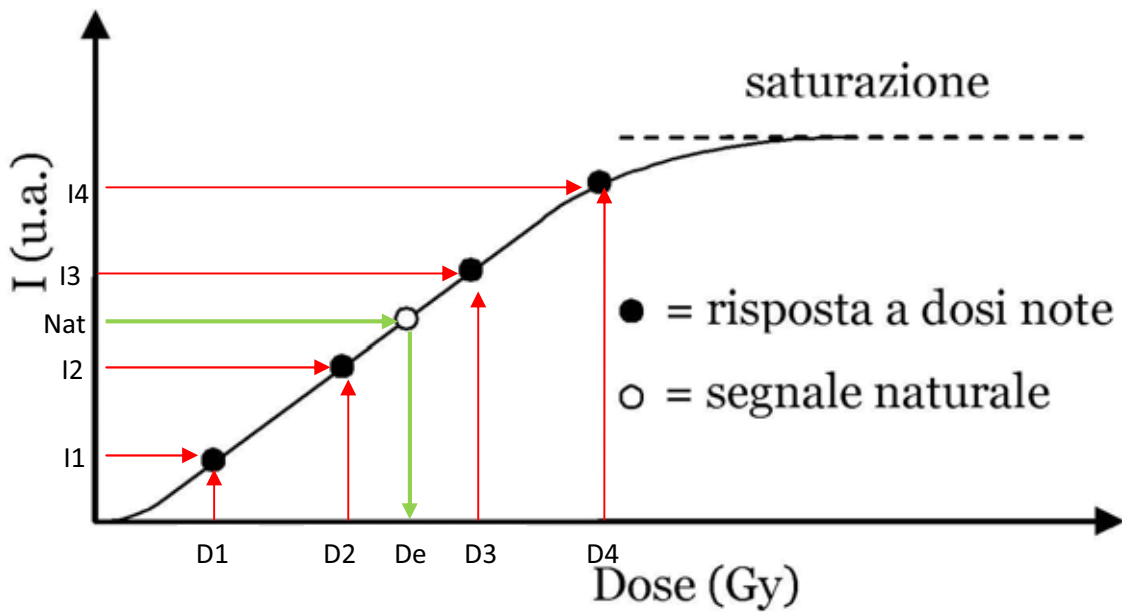


Figura 47bis – Curva di crescita del segnale di luminescenza in funzione della dose assorbita per la determinazione della dose equivalente. La curva si costruisce fornendo al campione irraggiamenti artificiali (dosi artificiali) e misurando l'intensità del segnale di luminescenza. Una volta costruita la curva di crescita si posiziona su di essa il segnale naturale (punto bianco) e se ne estrapola la dose equivalente.

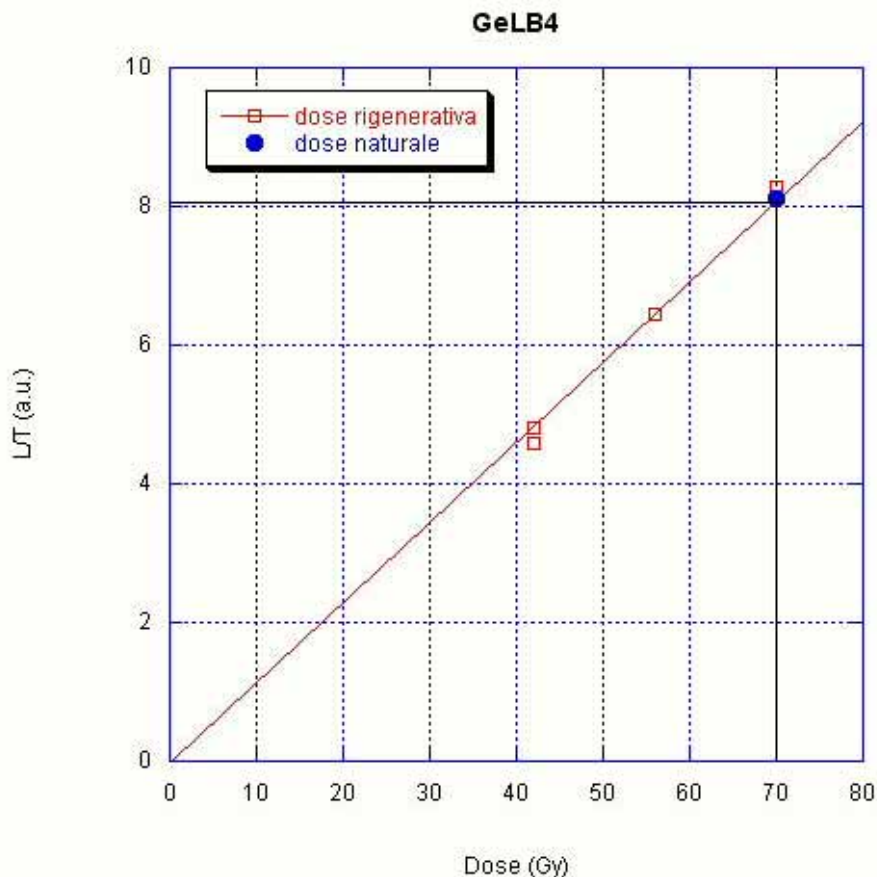


Figura 47ter – Esempio di curva di crescita del segnale di luminescenza in funzione della dose assorbita ottenuta su un'aliquota di un campione del sondaggio La Botte analizzata in questo studio.

<b>Step</b>	<b>Trattamento</b>	<b>Dato</b>
1	Give dose, $D_i$	
2	pre-riscaldamento a 260 °C per 10 secondi	
3	Lettura OSL per 40 secondi a 125 °C	$L_i$
4	Give test dose, $D_t$	
5	Riscaldamento a 220 °C	
6	Lettura OSL per 40 secondi a 125 °C	$T_i$
7	Cut-Head per 40 secondi a 280 °C	
8	Ritorno allo step 1	

Tabella 9 ter – Protocollo SAR per la misura della luminescenza naturale (dose equivalente).

### 5.c.2 - Determinazione della dose annua

La determinazione della *dose annua*, *dosimetria*, o *dose rate* assorbita dal campione, cioè l'energia per unità di massa assorbita dal campione in un anno, viene effettuata attraverso un'analisi della concentrazione di isotopi radioattivi presenti nel campione, dell'umidità del sito e della sua esposizione ai raggi cosmici.

La determinazione della *dose annua* è basata sulla misura della dose di radiazione ricevuta dai cristalli che apporta il segnale di luminescenza ai minerali, proveniente dagli emettitori delle catene radioattive naturali dell'uranio e del torio ( $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$  e  $^{232}\text{Th}$ ), ai quali si aggiunge il contributo dovuto all'isotopo radioattivo del potassio ( $^{40}\text{K}$ ) (che rappresenta lo 0.012% del potassio naturale). Un contributo minimo proviene anche dalla radiazione cosmica (fig. 48).

Per la maggior parte dei sedimenti, quasi tutta la radioattività naturale è dovuta a  $^{40}\text{K}$ ,  $^{232}\text{Th}$  e  $^{235}\text{U}$ ,  $^{238}\text{U}$ . La piccola percentuale rimanente è da attribuirsi a  $^{87}\text{Rb}$  ed ai raggi cosmici. Il contributo del  $^{87}\text{Rb}$  viene in genere trascurato introducendo un errore inferiore allo 0,05%.

Quando i nuclei di  $^{40}\text{K}$  decadono vengono emesse particelle  $\beta$  e raggi  $\gamma$ , il decadimento di U e Th rilascia particelle  $\alpha$  e  $\beta$  ed una piccola quantità di raggi  $\gamma$ . mentre il  $^{87}\text{Rb}$  emette solo particelle  $\beta$ .

Le particelle  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  hanno diverse profondità di penetrazione nella materia. Le particelle  $\alpha$  hanno distanze medie di penetrazione nel sedimento di 10-20  $\mu\text{m}$ , quelle  $\beta$  di 2 mm e quelle  $\gamma$  di 30 cm.

Quindi, nei granuli di quarzo con dimensioni superiori ai 20  $\mu\text{m}$ , vi è un guscio esterno che viene penetrato dalle particelle  $\alpha$  ed una parte centrale in cui le particelle  $\alpha$  non possono penetrare.

In altri termini, i granuli minerali con dimensioni inferiori a 10  $\mu\text{m}$  risultano esposti a tutte le radiazioni, mentre la porzione centrale dei granuli con dimensioni superiori a 20  $\mu\text{m}$  non ricevono le particelle  $\alpha$ .

Le radiazioni  $\alpha$  e  $\beta$  sono cosiddette "a corto range", perché il loro percorso medio nella materia prima di essere assorbite è molto piccolo. Per questo motivo si suppone che il relativo contributo provenga solo dalla matrice e non dall'ambiente. Le radiazioni  $\gamma$ , proprio per un' analoga considerazione (percorso medio nella materia 0-3 m), vengono considerate provenienti essenzialmente dall'esterno (terra di sepoltura o ambiente in generale), a meno che non ci si trovi in condizioni particolari, come per esempio prelievo di campione all'interno di grosse costruzioni murarie.

Il contributo alla dose annua dovuto ai raggi cosmici ad una profondità di circa 50 cm può essere considerato costante e valutato intorno a 0.15 mGy/anno (cf. Aitken, 1988). Bisogna comunque tenere presente che la componente molle dei raggi cosmici, che viene assorbita dai primi strati

della superficie del terreno, subisce la modulazione del campo magnetico terrestre e del campo magnetico solare, perciò mostra una certa distribuzione in funzione della latitudine.

Separando i contributi provenienti dai vari emettitori in termini di particelle  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$ , la *dose annua*  $D$  risulta essere uguale alla somma:

$$D = d_{\alpha} + d_{\beta} + d_{\gamma} + d_c$$

$d_{\alpha}$  componente di dose annua dovuta alle particelle  $\alpha$ ,

$d_{\beta}$  componente di dose annua dovuta alle particelle  $\beta$

$d_{\gamma}$  componente di dose annua dovuta alle particelle  $\gamma$

$d_c$  componente di dose annua dovuta alla radiazione cosmica

A sua volta considerando che ogni componente di dose annua è data dalla somma delle radiazioni emesse dal campione, dall'ambiente che lo circonda, e da quelle emesse direttamente dal cristallo, la formula può essere espressa come:

$$D = D_{\alpha\text{camp}} + D_{\beta\text{camp}} + D_{\gamma\text{camp}} + D_{\alpha\text{amb}} + D_{\beta\text{amb}} + D_{\gamma\text{amb}} + D_{\alpha\text{crist}} + D_{\beta\text{crist}} + D_{\gamma\text{crist}} + D_{\text{cosm}}$$

Tenuto conto della diversa profondità di penetrazione delle particelle nella materia, per la determinazione della dose annua assume grande importanza la granulometria del campione da esaminare e la tecnica di preparazione fisico-chimica del campione stesso.

Se si considera che una particella  $\alpha$  "cammina" nella materia per circa 10-20  $\mu\text{m}$ , il contributo delle particelle  $\alpha$  si riduce alla sola parte più esterna nel caso dei granuli di maggior diametro. Questo non si verifica invece per gli altri contributi.

Nella tecnica di preparazione dei campioni "coarse-grain" impiegata in questo studio (vedi par. 5.f.1) si selezionano granuli sufficientemente grandi (90-250  $\mu\text{m}$ ) per avere assorbimento completo delle particelle  $\alpha$  nella parte più esterna, ma non avere attenuazione delle  $\beta$ . Successivamente, per eliminare il contributo dovuto alle particelle  $\alpha$  e semplificare così il calcolo di determinazione della dose annua, dai granuli viene rimossa la parte esterna (approssimativamente i 30  $\mu\text{m}$  più superficiali) mediante attacco con HF.

Nel caso di campioni preparati con la tecnica "coarse grain" la formula della dose annua si riduce a:  
L'equazione complessiva relativa alla *dose annua*  $D_{\text{CG}}$  per campioni datati con la tecnica del *coarse grain*, considerando le correzioni di umidità, si può esprimere:

$$D_{\text{CG}} = fD_{\beta\text{camp}} + D_{\gamma\text{amb}} + D_{\text{Cosm}}$$

dove  $f$  è il fattore di attenuazione delle particelle  $\beta$ .

La determinazione del fattore di attenuazione  $f$  viene fatta utilizzando appositi grafici nei quali esso è relazionato alla dimensione dei grani esaminati.

## **5.d - Contesti sedimentologici adatti alla datazione con luminescenza**

I materiali utili per la datazione con la luminescenza sono rappresentati principalmente da sedimenti contenenti quarzo e feldspati (Banino, 2006; [www.sdasr.unict.it/materiale/dispense\\_TL\\_OSL.pdf](http://www.sdasr.unict.it/materiale/dispense_TL_OSL.pdf)).

In generale i sedimenti più adatti alla datazione per luminescenza sono quelli che:

- hanno subito una prolungata esposizione alla luce del sole prima della deposizione (di almeno otto ore);
- si sono accumulati come unità stratigrafica relativamente omogenea (con spessore maggiore di 50 cm);
- non hanno subito significative variazioni nel contenuto di acqua o processi diagenetici durante il seppellimento.

In base a questi criteri, i depositi eolici, come il loess, od i paleosuoli e le dune sabbiose sono ideali per la loro lunga esposizione alla luce prima della deposizione (seppellimento).

I depositi fluviali o lacustri spesso sono scarsamente esposti alla luce durante la deposizione, poiché l'acqua costituisce un filtro per la luce. Per queste tipologie di sedimenti (alluvionali, colluviali, glaciali, lacustri e marini) la rapida deposizione determina una scarsa o nulla esposizione alla luce che limita lo svuotamento (bleaching).

Tuttavia, il metodo OSL permette di distinguere tra luminescenza ereditata e quella acquisita dopo il seppellimento per quei sedimenti caratterizzati da deposizione rapida o sedimenti deposti sott'acqua, che non sono stati soggetti ad un bleaching completo.

## **5.e - Intervallo di applicazione del metodo OSL**

La datazione OSL è generalmente applicabile agli ultimi 500.000 anni, anche se in certi casi si è arrivati a datare campioni fino ad un milione di anni (cf. Banino, 2006).

Il limite massimo di età determinabile in un campione dipende sostanzialmente da quanto segnale può incamerare, ossia quale è il suo livello di saturazione. Questo si determina costruendo la curva di crescita del segnale OSL.

In ogni caso non si può stabilire a priori quanto sarà il limite di datazione per un dato campione, in quanto ogni campione esso dipende dal suo valore di saturazione.

Ogni cristallo ha il suo valore di saturazione che può corrispondere a 100.000 come a 2.000.000 di anni. Il valore di saturazione di un cristallo dipende fondamentalmente da due fattori: dimensioni delle trappole nel quarzo e dalla dosimetria annua. Tanto più grandi sono le trappole e tanto più bassa è la dosimetria annua, tanto più alto sarà il valore di saturazione e quindi l'intervallo di età determinabile.

Tanto più bassa è la radiazione ambientale, tanto più lentamente sarà acquisito il segnale di luminescenza – riempite le trappole – e quindi tanto più esteso sarà l'intervallo temporale di applicabilità del metodo. Alcuni studi hanno dimostrato come una bassa radiazione ambientale (dose annua) permette di estendere il metodo di luminescenza indietro nel tempo. Una bassa radiazione permette di acquisire lentamente il segnale OSL, estendendo il metodo oltre il milione di anni. Viceversa una alta radiazione ambientale, fa sì che il segnale OSL venga acquisito velocemente e quindi il campione si satura velocemente e pertanto il campione risulti saturo già dopo poche 100.000 anni. In base a questo, se per i cristalli che stiamo datando la dose naturale è minore del valore di saturazione, allora potremo ottenere una data/età. Se invece la dose naturale è pari al valore di saturazione del cristallo, allora potremo fornire solo una data di riferimento minima (il campione ha almeno 100.000 anni, volendo dire che ne potrebbe avere anche 1.000.000).

## **5.f - Selezione dei campioni del sondaggio La Botte**

Le datazioni OSL sono state eseguite unicamente su campioni prelevati sul sondaggio La Botte.

I campioni di sondaggio da sottoporre a datazione per OSL sono stati selezionati sulla base della stratigrafia di dettaglio disponibile per il sondaggio e tenendo conto dei risultati delle datazioni al  $^{14}\text{C}$ . In tal modo, sono stati quindi prelevati quattro campioni (fig. 49):

- un campione (sigla GELB4) è stato prelevato a circa 15 m dal p.c. immediatamente al di sotto del campione prelevato a 10 m dal p.c. (LB10) e datato con  $^{14}\text{C}$  così da avere un parametro di confronto; il campione è stato prelevato in un livello di sabbie-ghiaiose appartenente all'unità 5b definita da Fontani (2008) interpretata un complesso di canale;
- un campione (sigla GELB3) è stato prelevato a 60 m dal p.c. in un livello di sabbie appartenente all'unità 3e definita da Fontani (2008) come un complesso di piana alluvionale, in prossimità dell'intervallo più arricchito in As;
- un campione (sigla GELB1) è stato prelevato a 98 m dal p.c. in un livello di sabbie-ghiaiose appartenente all'unità 2b definita da Fontani (2008) come un complesso di piana alluvionale;
- un campione (sigla GELB2) è stato prelevato a 124 m dal p.c. in un livello di sabbie-ghiaiose appartenente all'unità 2a definita da Fontani (2008) come un complesso di piana alluvionale, in prossimità del livello al quale si verifica il passaggio da sedimenti normali in As a sedimenti anomali.

Il prelievo dei campioni è consistito nel tagliare porzioni di carota di sondaggio lunghe una trentina di cm, le quali sono state immediatamente sigillate con buste in PVC scure, così da evitare l'esposizione alla luce (fig. 49). Tenuto conto che la porzione granulometrica da sottoporre a datazione veniva effettuata su granuli di quarzo della frazione fra 90 e 250  $\mu\text{m}$  (tecnica "coarse grain"), sono state prescelte porzioni di carote a granulometria medio-grossolana (sabbiosa), scartando quelle a granulometria fine (limo-argillosa).

Dall'orizzonte prescelto per il campionamento, si deve rimuovere lo strato più superficiale il quale è stato esposto alla luce.

### **5.f.1 - Tecnica di preparazione dei campioni per la misura della dose equivalente e della dose annua**

In laboratorio, operando in condizioni di camera oscura, dal campione è stato rimosso lo strato più superficiale ed è stato prelevato il suo nucleo interno.

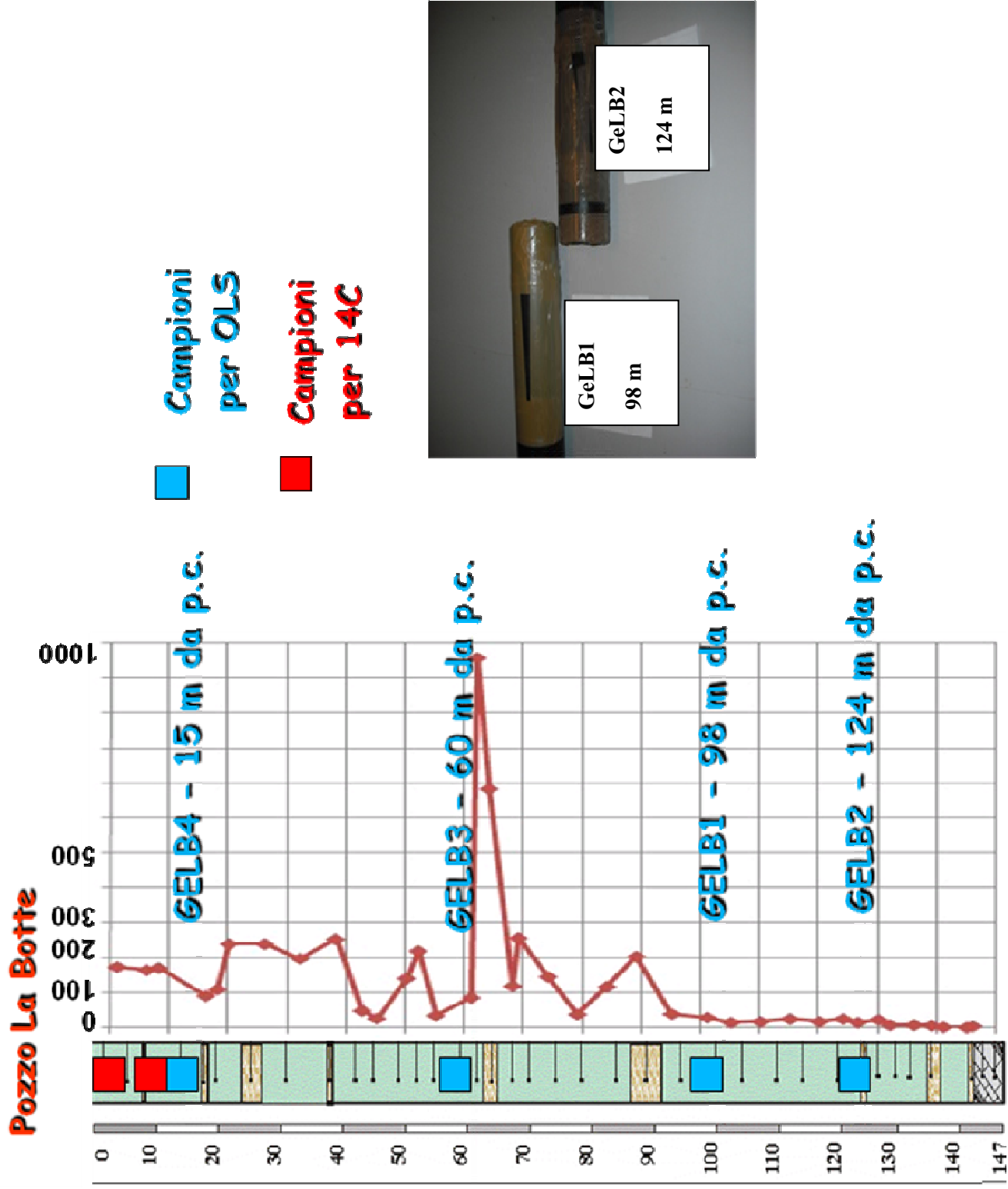


Figura 49 - Punti di prelievo dei campioni per datazioni con luminescenza (in blu) nel sondaggio La Botte. In rosso i campioni datati con <sup>14</sup>C. In alto a destra una immagine dei campioni sigillati dopo il prelievo. È riportato il profilo di distribuzione dell'As (ppm) con la profondità.

Dal campione sono state prelevate due aliquote, una delle quali è stata utilizzata tal quale per determinare la dose annua mediante la misura della sua radioattività naturale e della sua umidità, ed un'altra è stata invece sottoposta ad un trattamento fisico-chimico per ottenere un concentrato di granuli di quarzo sul quale determinare la dose equivalente.

Le principali tecniche utilizzate per la preparazione fisico-chimica di campioni di sedimento, al fine della loro datazione per luminescenza sono due, chiamate rispettivamente *fine grain* e *coarse grain*. Una rappresentazione schematica delle tecniche è data in fig.50. Le differenze tra di esse riguardano essenzialmente:

- la granulometria: per la tecnica *fine grain* il campione è setacciato fino ad ottenere una frazione con granulometria di 4-8  $\mu\text{m}$ , mentre per il *coarse grain* è setacciato per ottenere una frazione con granulometria di 90-250  $\mu\text{m}$ ;
- la composizione mineralogica: per la tecnica *fine grain* la fase è poliminerale, mentre per la tecnica *coarse grain* è monominerale a quarzo o feldspati; quindi ovviamente ciò comporta delle valutazioni diverse nella determinazione della paleodose e soprattutto della dose annua a partire dei principi fisici di interazione radiazione-materia che vi stanno alla base.

Nello specifico, è stata utilizzata la tecnica “coarse-grain” e la procedura di trattamento fisico-chimico è avvenuta nel seguente modo:

- disgregazione del campione;
- attacco chimico per rimuovere il carbonato di calcio con HCl per alcuni giorni eventualmente presenti;
- attacco chimico per rimuovere la sostanza organica eventualmente presenti con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> per alcuni giorni;
- separazione del quarzo dai feldspati e dagli altri minerali presenti con liquidi pesanti. Si utilizza un liquido con densità di 2.63  $\text{gr}/\text{cm}^3$  che separa il quarzo (più pesante) dagli altri minerali più leggeri. Nel caso siano presenti minerali pesanti la separazione con liquidi pesanti può richiedere un ulteriore passaggio.
- attacco chimico per eliminare i feldspati residui con HF al 4% per circa 40-50 minuti;
- verifica della purezza in quarzo del campione con il test all'infrarosso (“infra red luminescence test”), con il quale si evidenzia la presenza di feldspati, i quali all'infrarosso emettono radiazioni, a differenza del quarzo. Se i feldspati superano il 2%, l'attacco con HF va ripetuto.
- setacciatura con vagli da 90-250  $\mu\text{m}$ , scartando la frazione con granulometria superiore ai 250 e quella con granulometria inferiore ai 90  $\mu\text{m}$ . Processi di attacco chimico con HF al

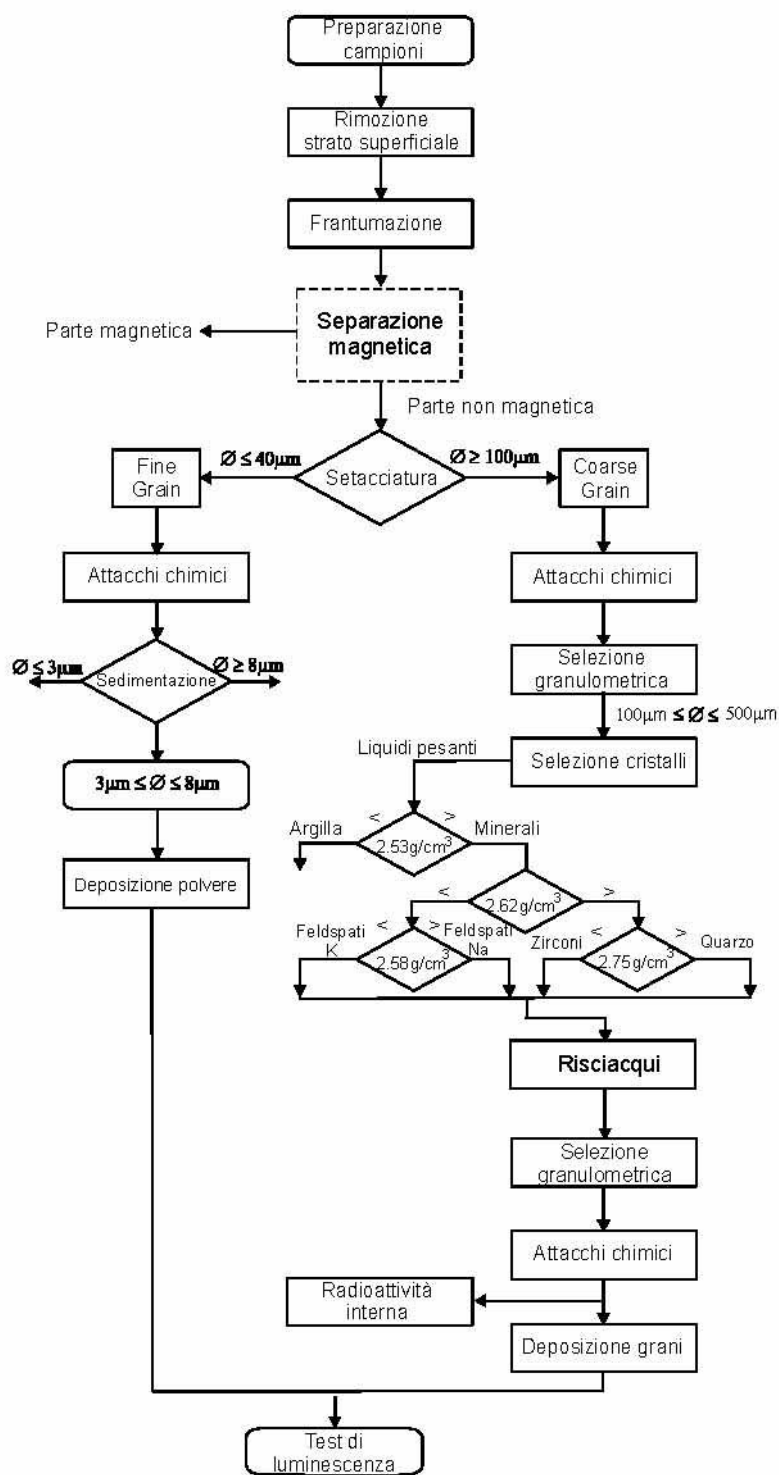


Figura 50 – Schema delle procedure di preparazione chimico-fisica dei campioni da sottoporre a datazione per OLS secondo le tecniche “fine grain” e “coarse grain” (da [www.sdasr.unict.it/materiale/dispense\\_TL\\_OSL.pdf](http://www.sdasr.unict.it/materiale/dispense_TL_OSL.pdf)).

40% per 50 minuti sui grani cristallini al fine di eliminare lo strato esterno del cristallo coinvolto nelle interazioni con le particelle  $\alpha$  provenienti dal campione, che, riferendosi ai dati di letteratura, dovrebbe essere intorno ai 10-20  $\mu\text{m}$ , in maniera da “semplificare” i contributi alla dose annua. In queste condizioni, la TL o OSL rilevata, è dovuta al contributo delle sole  $\beta$  e  $\gamma$  provenienti rispettivamente dal campione e dall’ambiente.

Al termine del trattamento chimico-fisico, quello che si ottiene del campione iniziale è un concentrato di granuli di quarzo con dimensioni tra 90 e 250  $\mu\text{m}$ . Da questo concentrato, solitamente almeno 5-10 gr., si ricavano 10-20 aliquote da circa 0.5 gr. ognuna (corrispondenti a circa 250 granuli di quarzo), le quali vengono disposte su dei dischetti in alluminio od acciaio, per la misura della dose equivalente mediante l’utilizzo dello strumento Riso.

In sostanza, il valore della dose equivalente di un aliquota è una media delle dose equivalenti dei singoli granuli, ed a sua volta il valore della dose equivalente di un campione è la media della dose equivalente ottenuta su 10/20 aliquote di campione.

Nel caso in esame sono state ottenute ed analizzate dalle 40 alle 90 aliquote.

### **5.f.2 - Strumentazione per l’analisi della dose equivalente**

La strumentazione utilizzata per la determinazione della dose equivalente è il sistema RisØ TL/OSL reader (fig. 49bis).

In tale sistema possono trovare alloggiamento 24 campioni, i quali possono essere tutti singolarmente:

- riscaldati con temperatura fino a 700 °C;
- irraggiati con una sorgente beta ( $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ );
- otticamente stimolati con varie sorgenti di luce.

L’emissione luminescente viene misurata attraverso un fotomoltiplicatore a cui è accoppiato l’opportuno filtro.

La strumentazione è composta da:

- Camera porta campioni: all’interno della quale si trova un disco con ventiquattro alloggiamenti sui quali vengono posti i campioni da irraggiare.
- Sistema per l’irraggiamento calibrato: costituito da una sorgente  $\beta$  ( $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{Y}$ ) che presenta un tasso di decadimento e che periodicamente viene calibrata mediante misure su campioni standard.
- Sistema da vuoto: (non mostrato in figura), costituito da una pompa.

- Sistema di riscaldamento: che permette innalzamenti di temperatura con un tasso di crescita regolabile dall'operatore e dotato di ascensore per l'innalzamento del campione verso il fotomoltiplicatore.
- Sistema di rivelazione della luce: costituito da un fotomoltiplicatore all'ingresso del quale si trova una flangia di adattamento sulla quale possono essere montati dei filtri per una selezione in lunghezza d'onda del segnale TL.
- Sistema di acquisizione dati: (non mostrato in figura), collegato al fotomoltiplicatore e costituito da un PC con sistema operativo DOS. Tramite esso, si regola e si controlla l'apparato e si registrano e acquisiscono i dati.

### Sistema di rivelazione della luce

I componenti essenziali per la rivelazione della luce sono:

1. Tubo fotomoltiplicatore (PMT);
2. Filtri accoppiati al tubo-fotomoltiplicatore PMT.

I filtri servono sia a schermare il PMT dalla luce di stimolazione "scatterata" che a definire la finestra di rivelazione.

#### 1. Tubo Fotomoltiplicatore

La componente sensibile alla luce nel PMT è il catodo, il quale è rivestito con una sostanza foto-emissiva; comunemente sono usati CsSb e altri componenti bialcalini.

#### 2. Filtri

L'intensità di stimolazione della luce è dell'ordine di  $10^{18}$  di magnitudine più grande della luminescenza emessa. Per eliminare eventuali scattering della luce di stimolazione e separare la finestra di rivelazione dallo spettro di stimolazione, appropriati filtri vengono montati prima del PMT. Il quarzo ha una emissione centrata attorno ai 365 nm (vicino UV) e molti tipi di feldspato attorno ai 410 nm (violetto). Il filtro utilizzato per le misure è Hoya U-340 (figura 4.4a), che ha un picco di trasmissione intorno ai 340 nm (FWHM = 80 nm).

### Stimolazione termica e ottica

#### *Riscaldamento*

La termocoppia e il meccanismo di salita sono localizzati direttamente sotto il tubo fotomoltiplicatore. La superficie della termocoppia è fatta di Kanthal (una lega ad alta resistenza), che è plasmata in maniera tale da favorire un'ottima trasmissione del calore al campione e alta riproducibilità nella posizione di misura.

IL sistema di riscaldamento raggiunge una temperatura massima di 700 °C con tasso di crescita lineare che va da 0,1 a 30 K/sec. Il sistema può essere raffreddato con azoto, che serve anche a proteggere il sistema da ossidazioni ad alte temperature.

#### *Stimolazione ottica*

In OSL, la probabilità di fuga dell'elettrone dipende dal tasso di arrivo dei fotoni, dalla lunghezza d'onda del raggio incidente e dalla sezione d'urto di fotoionizzazione della particolare trappola. L'intensità della luce emessa dal campione è molto più bassa della luce di stimolazione, così è opportuno impedire che quest'ultima arrivi al PMT attraverso l'utilizzo di filtri.

Nel sistema Riso TL/OSL sono applicabili tre tipi di stimolazione ottica: blu (blue led's), (verde) green lamp, infrarosso infrared light emitting diodes (LEDs). È possibile effettuare misure sia nella modalità CW-mode che LM-mode.

L'IR LED infrarosso usato emette ad una lunghezza d'onda intorno agli 875 nm, in risonanza con la lunghezza d'onda di 870 nm caratteristica dei feldspati (Botter-Jensen et al., 2003).

Il blue LED ha un picco di emissione a 470 nm per il quarzo (FWHM = 20 nm), mentre il green lamp a 365 nm.

#### Irraggiamento beta

Il sistema di irraggiamento consiste in una sorgente di  $^{90}\text{Sr}/\text{Y}^{90}$ , che emette particelle  $\beta$  con un massimo di energia di 2,27 MeV.(fig. 5.7). La sorgente calibrata da una dose rate nel quarzo in posizione di irraggiamento approssimativamente di  $2,04 \pm 0,19$  Gy/100 sec.

#### Irraggiamento alfa

Il sistema utilizzato per l'irraggiamento  $\alpha$  è un ALPHA IRRADIATION UNIT TYPE 721 che presenta un sistema di alloggiamento per sei dischetti con un diametro di 1 cm. I sei dischetti possono essere irraggiati simultaneamente per un tempo massimo di 60 ore. La sorgente consiste in un sistema di sei lamine di alluminio rivestite con Americio-241 che emette particelle  $\alpha$  di circa 5,5 MeV. Per evitare attenuazioni in aria si lavora con un sistema a vuoto. In tale sistema si può lavorare in due modalità che stanno ad indicare la distanza campione sorgente: *short pillars* (distanza sorgente-campione: 15 mm) e *tall pillars* (distanza sorgente-campione: 10mm). Nel primo caso abbiamo un rate di dose 1,11 Gy/min e nel secondo, utilizzato in questo lavoro, un rate di dose di 2,10 Gy/min.

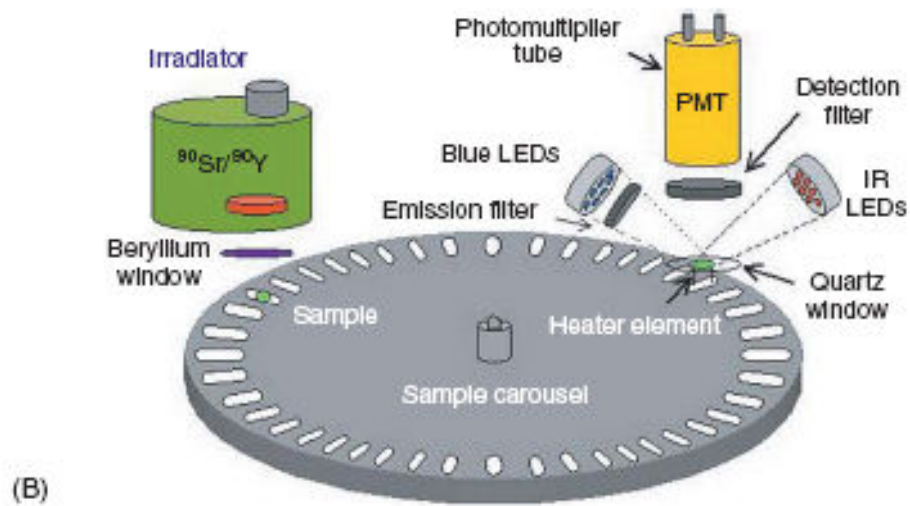
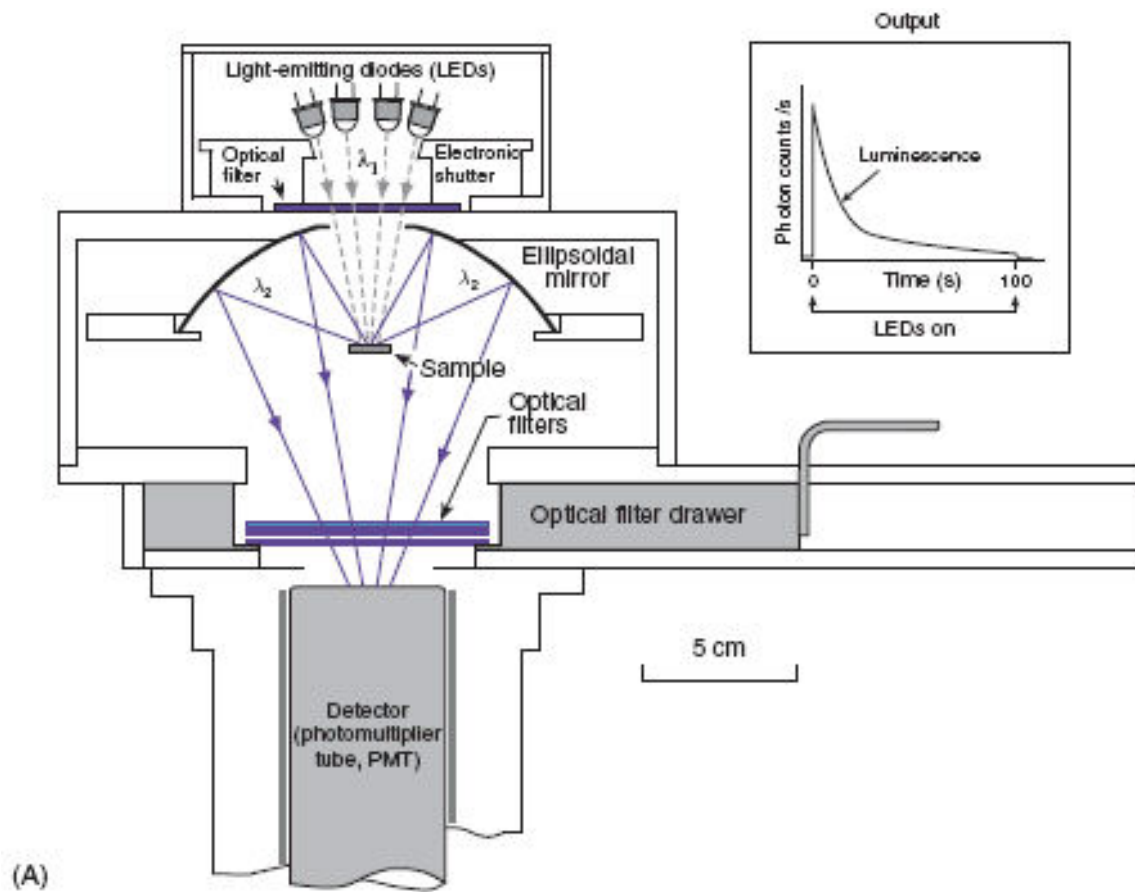


Figura 49bis - Schema della strumentazione impiegata per la misura della Dose Equivalente: sistema RisØ TL/OSL reader (da Lian, 2007).

### 5.f.3 - Strumentazione per l'analisi della dose annua

Le metodologie che permettono la determinazione delle dosi  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  assorbite da un sedimento o da un reperto ceramico per effetto delle radiazioni ionizzanti provenienti da radioisotopi naturali si dividono in misure dosimetriche (dirette) o di attività (indirette).

Le prime danno un valore di dose, mentre le seconde danno informazioni circa le concentrazioni di radioisotopi naturali nel campione in esame (sedimento o reperto ceramico) dalle quali, tramite opportuni fattori di conversione, si può risalire alla dose annua.

La scelta della tecnica da utilizzare dipende da vari fattori quali ad esempio la quantità di campione a disposizione, la precisione delle misure o il tipo di strumentazione a disposizione.

Le tecniche più usate per misure di attività sono la *spettrometria gamma*, *l'attivazione neutronica* e le *misure di conteggio integrale alfa*.

Nello specifico è stata usata la misura di conteggio  $\alpha$  e la spettrometria alla fiamma per  $^{40}\text{K}$ .

#### Misura della concentrazione di $^{40}\text{U}$ , $^{40}\text{Th}$

Da un conteggio dell'attività  $\alpha$  totale del campione è possibile risalire alla concentrazione degli emettitori  $\alpha$ , senza però distinguerli. Nell'ipotesi di equilibrio secolare, questo comunque non risulta essere un problema: infatti il rapporto tra gli isotopi dell'uranio è noto e si suppone che il rapporto in peso Th/U sia pari a 3.16, valore medio nei materiali naturali.

Se anche questo rapporto fosse diverso, è stato calcolato che l'errore introdotto non costituisce un incremento significativo nell'errore associato all'età del reperto. La determinazione dei conteggi  $\alpha$  permette di risalire, con opportuni fattori di conversione, alle dosi  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  dovute alle catene radioattive dell'uranio e del torio.

La strumentazione utilizzata per la misura della dose  $\alpha$ , consiste in un contatore  $\alpha$  a scintillazione in cui il materiale scintillante è costituito da un dischetto di ZnS attivato con Ag che viene posizionato su un fotomoltiplicatore. Viene utilizzato il solfuro di zinco in quanto dotato di grande sensibilità alle radiazioni  $\alpha$  e dall'elevato rapporto segnale-rumore, il che permette di misurare anche attività molto basse (le attività tipiche dei minerali sono dell'ordine di 0.5-1 conteggi/min).

Inoltre, selezionando opportunamente la soglia del discriminatore, è possibile eliminare il pur già piccolo contributo al segnale dovuto alle radiazioni  $\beta$  e  $\gamma$ .

### **Misura della concentrazione di $^{40}\text{K}$**

Il  $^{40}\text{K}$ , come già osservato, non è un emettitore  $\alpha$ , le misure eseguite con il contatore  $\alpha$  non possono fornire nessuna informazione sul contributo di questo isotopo alla dose annua totale.

La sua concentrazione viene determinata eseguendo analisi chimiche su un campione di sedimento. Quest'ultimo viene attaccato con HF per essere solubilizzato. La soluzione ottenuta viene analizzata con uno fotometro alla fiamma.

Il fotometro è costituito da un sistema che nebulizza la soluzione del campione sulla fiamma dello strumento e da un sistema ottico in grado di filtrare solo la banda di lunghezze d'onda selezionate, corrispondenti al potassio. La combustione della soluzione nebulizzata produce una variazione di colore della fiamma dipendente dal soluto e la cui intensità dà, attraverso un sistema di conversione del segnale luminoso in segnale elettrico, una risposta proporzionale proprio alla quantità di soluto (in questo caso il potassio) nella soluzione. Determinata la concentrazione totale di potassio si risale alla quantità di  $^{40}\text{K}$  presente nel campione.

### **5.f.4 - Determinazione dell'umidità dei campioni per la correzione della dose annua**

L'acqua eventualmente contenuta nella ceramica e nel terreno assorbe una parte della radiazione che altrimenti raggiungerebbe i cristalli. La dose annua su materiale umido è inferiore a quella stimata su materiale secco.

Nella valutazione dei vari contributi alla *dose annua*, è necessario considerare che i campioni di sedimento come quelli ceramici, per la loro natura assorbono umidità e ciò provoca un'attenuazione della radiazione assorbita dai cristalli. Il valore della dose annua calcolato deve essere corretto a causa dell'assorbimento delle radiazioni  $\alpha$ ,  $\beta$  e  $\gamma$  causato dall'acqua eventualmente presente nel sedimento (l'acqua assorbe più radiazioni del sedimento per unità di peso).

Infatti, è stato calcolato sperimentalmente che il coefficiente di assorbimento per unità di massa dell'acqua è maggiore di quello dei minerali costituenti il sedimento e la ceramica rispettivamente del 50% per le particelle  $\alpha$ , del 25 % per le particelle  $\beta$  e del 14% per le radiazioni  $\gamma$  (Zimmerman, 1971). Quindi, tenuto conto che le misure di dose vengono effettuate sul campione asciutto, si rende necessario stimare il contenuto medio di acqua nei campioni al momento del prelievo in sito e definire dei coefficienti correttivi per le dosi annue assorbite.

I parametri utilizzati per la determinazione dell'umidità sono la *porosità* (W) e la *frazione di saturazione* (F). Essi si calcolano per ogni campione, prima di effettuare qualsiasi misura, determinando il peso di una porzione di campione (un piccolo frammento staccato dal reperto) nelle

sue condizioni all'estrazione e nelle diverse condizioni di umidità: totalmente asciutto (dopo averlo tenuto in forno a 40 °C per 48 ore) e in saturazione (dopo averlo lasciato in acqua per 24 ore).

La porosità  $W$  indica quanta acqua può essere contenuta nei pori del campione (peso della quantità massima di acqua contenibile rispetto al peso del campione) e si calcola secondo la seguente formula:

$$W = (\text{peso in saturazione} - \text{peso a secco}) / \text{peso a secco}$$

La frazione di saturazione  $F$  indica la percentuale di acqua contenuta nel campione al momento dell'estrazione rispetto alla quantità massima di acqua contenibile ed è data dalla seguente relazione:

$$F = \text{peso all'estrazione} - \text{peso a secco} / (\text{peso in saturazione} - \text{peso a secco})$$

La porosità e la frazione di saturazione dipendono dalla struttura argillosa del reperto e dell'ambiente e assumono valori compresi tra 0 e 1, rispettivamente nelle condizioni di campione totalmente asciutto (secco) aridità e totalmente saturo.

La correzione per umidità implica la modifica dei valori delle dosi secondo i seguenti termini:

$$D_{\alpha}' = D_{\alpha} (\text{a secco}) / 1 + H_{\alpha} 1.5 WF$$

$$D_{\beta}' = D_{\beta} (\text{a secco}) / 1 + H_{\beta} 1.25 WF$$

$$D_{\gamma}' = D_{\gamma} (\text{a secco}) / 1 + H_{\gamma} 1.14 WF$$

dove  $H_{\alpha}$ ,  $H_{\beta}$  e  $H_{\gamma}$  sono costanti di proporzionalità (1.5, 1.25 e 1.14) calcolate da Zimmerman (1971).

## 5.g - Risultati delle analisi

I risultati delle analisi OSL eseguite sui quattro campioni di sedimenti del sondaggio la Botte sono di seguito descritti e riassunti nelle Tab.10.

Data l'alta riproducibilità dei valori di Dose Equivalente (De) misurata per i quattro campioni (fig.51), le risultanti età OSL sono ritenute indicative dell'età di seppellimento. Si rileva però che i valori della De ottenuti non sono decrescenti dalla base al tetto della successione come sarebbe lecito aspettarsi andando da campioni più antichi (e quindi sottoposti ad un tempo di ricarica delle trappole maggiore) a campioni più recenti (e quindi sottoposti ad un tempo di ricarica delle trappole minore), ma mostrano un andamento irregolare. In particolare il campione GLB1, campionato ad una profondità dal piano campagna di circa 98 metri, mostra il valore di De (60 Gy) più basso di tutta la successione studiata.

In tab.10 sono riportate le concentrazioni degli isotopi radioattivi K, U e Th presenti nei quattro campioni dalla quali è stata poi determinata la rispettiva Dose Annuale (Dr).

Le misure della Dose Annuale Dr hanno restituito valori compresi tra 1.18 e 2.72 Gy/Ka, che sono valori comuni per la tipologia di sedimenti analizzati (cf. Andreucci et al., 2010, Brinat & Bateman 2009). Tuttavia, tenuto conto delle simili caratteristiche chimico e mineralogiche dei campioni analizzati e l'analogo ambiente deposizionale (piana alluvionale), era prevedibile aspettarsi valori simili tra loro, mentre si nota come i due campioni più superficiali (GeLB4, GeLB3) presentano una Dr più che doppia, o quasi, dei due campioni prelevati in profondità (GeLB1, GeLB2).

Si è provveduto ad aggiungere il contributo dei raggi cosmici (Prescott & Hutton, 1994) ai valori di concentrazione degli isotopi radioattivi presenti nel terreno per il calcolo della Dose annua. Si è cercato di valutare la "storia idrogeologica" della successione sedimentaria al fine di valutare le fasi di saturazione dei terreni studiati e la loro durata nel tempo. Il valore del contenuto d'acqua per ogni campione dal momento della deposizione è considerato compreso tra il valore ottenuto al momento del campionamento e quello di saturazione misurato. I valori ottenuti e considerati rappresentativi della storia idrogeologica di ogni campione sono riportati in tab. 10.

Dalle determinazioni della Dose equivalente De e della Dose annua Dr si sono ottenute per i quattro campioni analizzati età che da 62.000 anni per quello più profondo (GeLB2 a -122 m da p.c.) arrivano a 33.000 anni per quello più superficiale ( GeLB4 a -15 m da p.c.), con errori di qualche migliaio di anni.

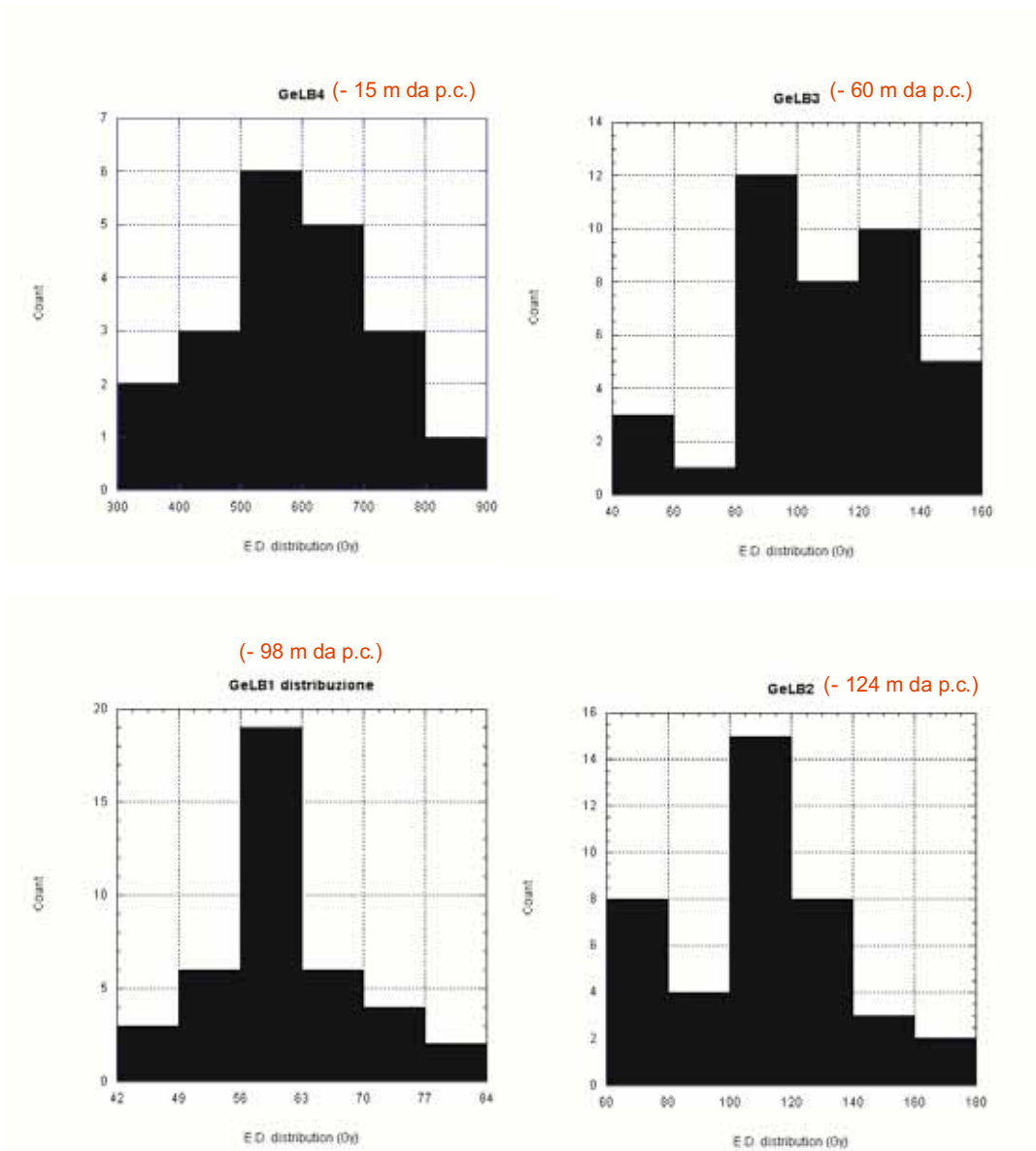


Figura 51- Istogrammi di frequenza della Dose Equivalente per i quattro campioni di sedimenti del sondaggio La Botte prelevati a -15, -60, -98 e - 124 metri dal p.c..

Campione	Profondità (m da p.c.)	Contenuto acqua (%)	Dose equivalente	Dose annua			Età (ka)	
				Contenuto isotopi radioattivi				Dr (Gy ka <sup>-1</sup> )
			D <sub>e</sub> (Gy)	<sup>238</sup> U (ppm)	<sup>232</sup> Th (ppm)	<sup>40</sup> K (ppm)		
<b>GeLB4</b>	15	24	84 ± 6	1,37	4,41	1,81	2.54 ± 0.01	<b>33 ± 3</b>
<b>GeLB3</b>	60	16.8	108 ± 9	1,98	5,94	2,68	2.72 ± 0.01	<b>40 ± 4</b>
<b>GeLB1</b>	98	19.5	60 ± 5	1,01	3,05	0,68	1.18 ± 0.03	<b>51 ± 5</b>
<b>GeLB2</b>	124	23.2	108 ± 8	1,37	4,41	1,56	1.74 ± 0.02	<b>62 ± 6</b>

Tabella 10 - Tabella riassuntiva della dose equivalente, della dose annua (e concentrazioni in isotopi radioattivi e contenuto in acqua utilizzati per definirla) e delle età OLS dei quattro campioni del sondaggio La Botte.

## 5.h - Discussione dati

Le datazioni ottenute con OSL e  $^{14}\text{C}$  permettono di determinare il tasso medio di sedimentazione per il Pozzo La Botte. Quest'ultimo è pari a circa 2 mm/anno considerando l'intero intervallo stratigrafico datato con OSL di 124 metri, mentre, considerando i singoli intervalli stratigrafici datati, il tasso medio di sedimentazione è pari a 2,18 mm/anno nel tratto 124-100 m, a 3,45 mm/anno nel tratto 98-60 e 60-15 m ed a 0,45 mm/anno nel tratto 15-0 m da p.c..

Con le età determinate con  $^{14}\text{C}$  si ottiene un tasso di sedimentazione medio di circa 1,11-1,29 mm/anno per il Pozzo Vetricella nel tratto 20-0 metri e di 1,05-1,15 mm/anno nel tratto 10-0 metri del Pozzo la Botte. Per questo ultimo le età a 10 e 5 metri permettono di stabilire anche il tasso di sedimentazione per i singoli intervalli di 10-5 metri e di 5-0 metri che risultano rispettivamente di 1,16-1,07 mm/anno e di 1,4-0,97 mm/anno.

I valori del tasso di sedimentazione determinati con  $^{14}\text{C}$  nei due sondaggi La Botte e Vetricella risultano confrontabili fra loro e con quelli determinati con OSL. Inoltre, essi sono da ritenersi congruente con la tipologia di ambiente deposizionale in questione di piana alluvionale-piana costiera (cf. Andreucci et al., 2009; Biserni et al. (2005).

I dati dei tassi di sedimentazione calcolati sono dello stesso ordine di grandezza di quelli determinati per altre aree caratterizzate da un simile contesto geologico (cf. Cohen, 2003).

In particolare, i tassi di sedimentazione calcolati da Biserni et al. (2005) sulla base di datazioni al  $^{14}\text{C}$  eseguite nella piana dell'Ombrone, ubicata immediatamente a sud di quella di Scarlino, forniscono valori di circa 0,76-1 mm/anno per campioni prelevati in superficie (tra -6 e -2 m dal p.c.).

Complessivamente, si rileva quindi incremento del tasso medio di sedimentazione nell'orizzonte più superficiale di 10 metri. Questo può essere spiegato, come ipotizzato anche per la piana dell'Ombrone da Biserni et al. (2005), come dovuto ad un effetto legato all'attività umana. Quest'ultima legata a deforestazione, coltivazioni ed alle opere di bonifica dell'area palustre può aver determinato un'accelerazione dei fenomeni erosivi ed un corrispondente incremento del trasporto di sedimenti.

Infine, una valutazione deve essere fatta confrontando l'età di 33.000 anni ottenuta con OSL per un campione a -15 m dal p.c. e quella di 10.000 anni ottenuta con  $^{14}\text{C}$  sul campione a -10 m dal p.c..

Tra i due campioni prelevati a 5 m l'uno dall'altro vi è quindi una differenza di età di circa 23.000 anni.

Prendendo come buone entrambe le date, ossia escludendo errori nella loro determinazione, una deposizione di 5 metri di sedimenti in 23.000 anni corrisponde ad un tasso di sedimentazione di 0,25 mm/anno, che, seppure relativamente basso, non è irrealistico.

Quindi, alla luce di questo, le date ottenute per  $^{14}\text{C}$  e per OSL diventano fra loro congruenti.

La validità delle informazioni cronologiche ottenute è stata verificata alla luce delle informazioni stratigrafiche disponibili per i due sondaggi e delle notizie paleo-ambientali disponibili:

- le stratigrafie dei due sondaggi La Botte e Vetricella sono state interpretate come delle sequenze sedimentarie di ambiente continentale (Fontani, 2007; Dughetti, 2009). È quindi logico che esse si siano formate in un momento di “mare basso”;
- le datazioni ottenute con OSL e  $^{14}\text{C}$  nel sondaggio La Botte indicano che la sequenza sedimentaria si è formata dal Pleistocene superiore (a partire da circa 63.000 anni fa) fino all'attuale;
- le datazioni ottenute con  $^{14}\text{C}$  nel sondaggio La Botte segnalano che i sedimenti a 10 m di profondità hanno circa 10.000 anni. Quindi è possibile fissare all'intorno dei 10 metri il livello che segna il passaggio all'Olocene.

Le ricostruzioni del livello del mare (cf. Pirazzoli, 1996; Lambeck et al., 2004) ci indicano che 62.000 anni fa il livello del mare era più basso dell'attuale di circa 60-80 metri e che esso ha subito un progressivo abbassamento raggiungendo il livello minimo di -120/-100 m dall'attuale circa 20.000 anni fa (fig. 52), quando i ghiacciai raggiunsero la loro massima espansione.

Da questo periodo in poi si è invece assistito ad una risalita del livello del mare verso i livelli attuali (fig. Lambeck et al., 2004), a causa del passaggio da una fase glaciale ad una post-glaciale.

In particolare, circa 6.000 e circa 3.500 anni fa il livello del mare era più basso dell'attuale rispettivamente di circa 8 e 2 metri (Mazzanti, 2008).

Per la zona in esame, che il mare in epoca etrusco-romana era più basso di alcuni metri rispetto ad oggi, ci è segnalato anche dai cumuli di scorie archeometallurgiche della lavorazione del ferro che si rivengono adesso sulla spiaggia di Follonica (zona di Torre Mozza). La linea di costa doveva pertanto in tale epoca essere più arretrata di un centinaio di metri per consentire la lavorazione metallurgica.

Le ricostruzioni storico-archeologiche ci indicano inoltre che almeno da epoca etrusca (quindi almeno da 3.000 anni fa) la piana di Scarlino era occupata da un'ampia laguna (Ghelardoni, 1977; Federici & Mazzanti, 1995; fig. 53).

In altri termini, tutta la sequenza di sedimenti che va dal substrato fino a circa 10-15 m dal p.c. si è sviluppata in un momento di mare basso, quindi quando la linea di costa era più avanzata dell'attuale ed ubicata ad una quota minore; analogamente anche la foce del Pecora (paleo-Pecora) si trovava più avanzata ed ubicata ad una quota minore. Quindi in questo periodo la piana di Scarlino sottostava unicamente alla deposizione di sedimenti continentali.

L'orizzonte di sedimenti da 10-15 m fino al livello di campagna rappresenta invece una fase di deposizione post-glaciale in cui il livello del mare risale avvicinandosi alla zona valliva e consentendo una deposizione di sedimenti continentali più omogenea a formare una piana sondabile.

Pertanto, sulla base di quanto riportato, le informazioni cronologiche acquisite sono congruenti con quelle stratigrafiche e con quelle paleo-ambientali.

Che la piana sia stata colmata unicamente da sedimenti di tipo continentale ci è confermato anche dalla ricostruzione paleogeografica eseguita da Mazzanti (2008), nella quale viene riportato come la Piana di Scarlino è stata sempre una zona emersa a partire dal Pliocene (fig. 54).

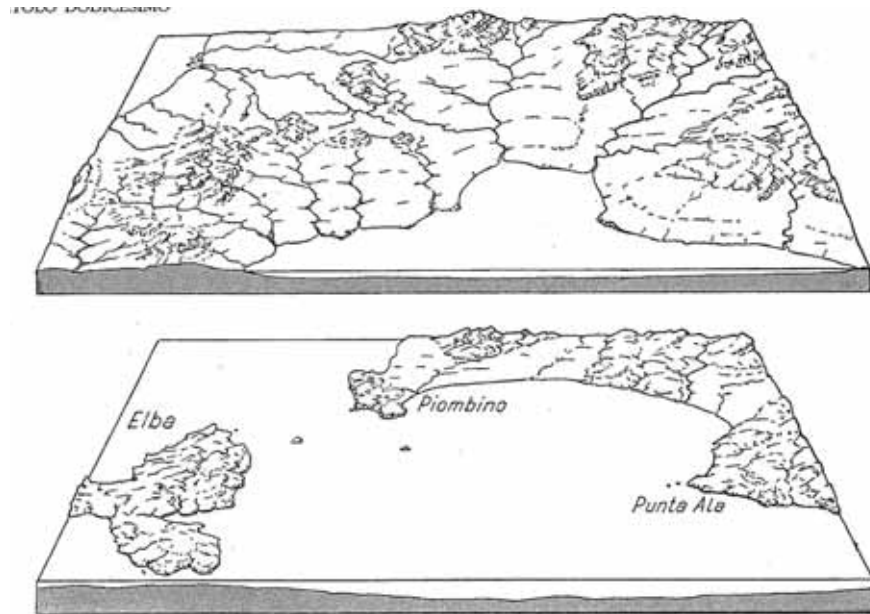


Figura 52 - In alto la zona di Follonica-Scarlino nel corso dell'ultima glaciazione (Wurm, 20.000 anni fa); in basso la situazione odierna (da ARPAT-DST/UNIFI, 2003).

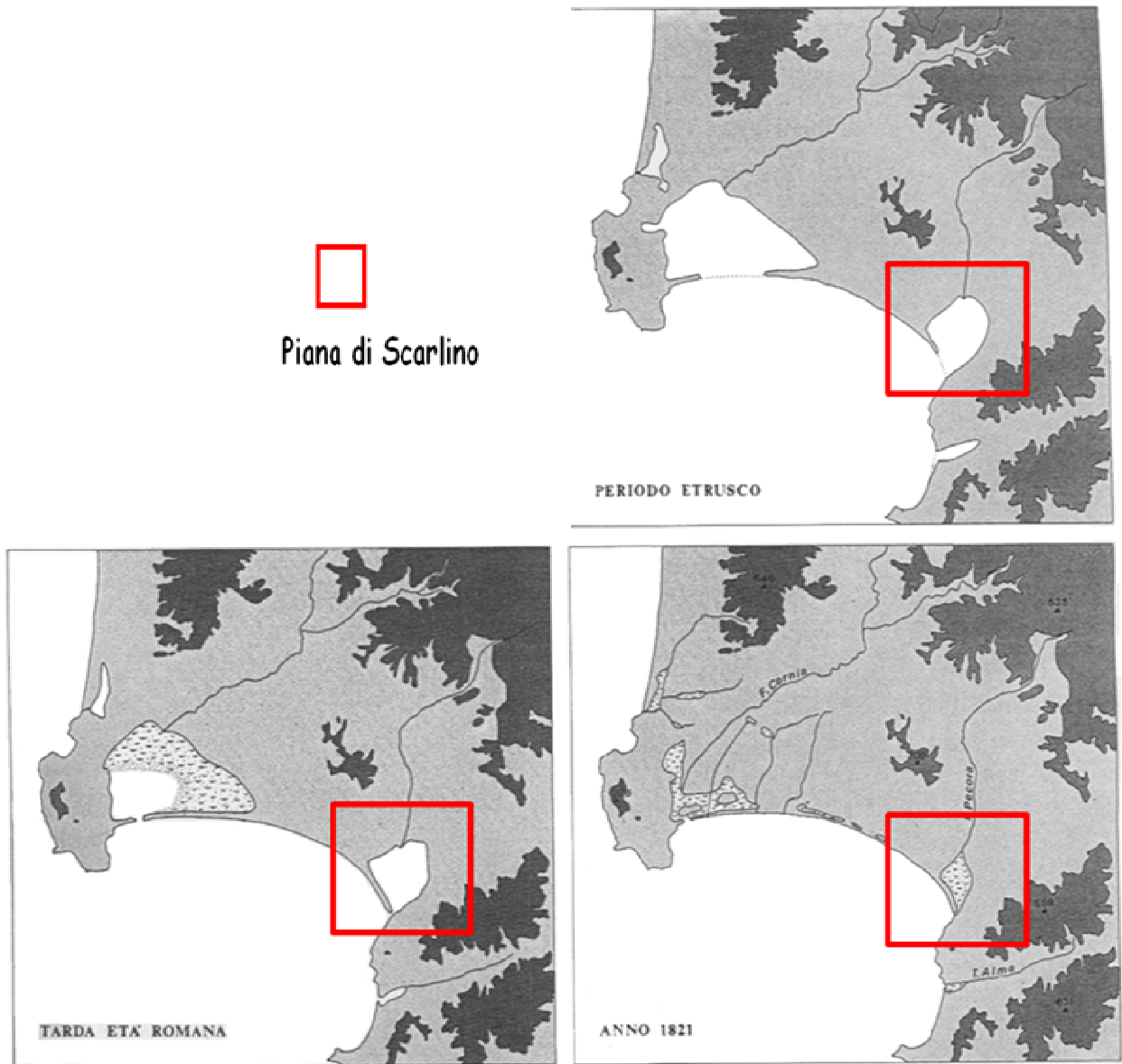


Figura 53 - Evoluzione paleogeografica della Piana di Scarlino in tempi storici (da Ghelardoni, 1977).

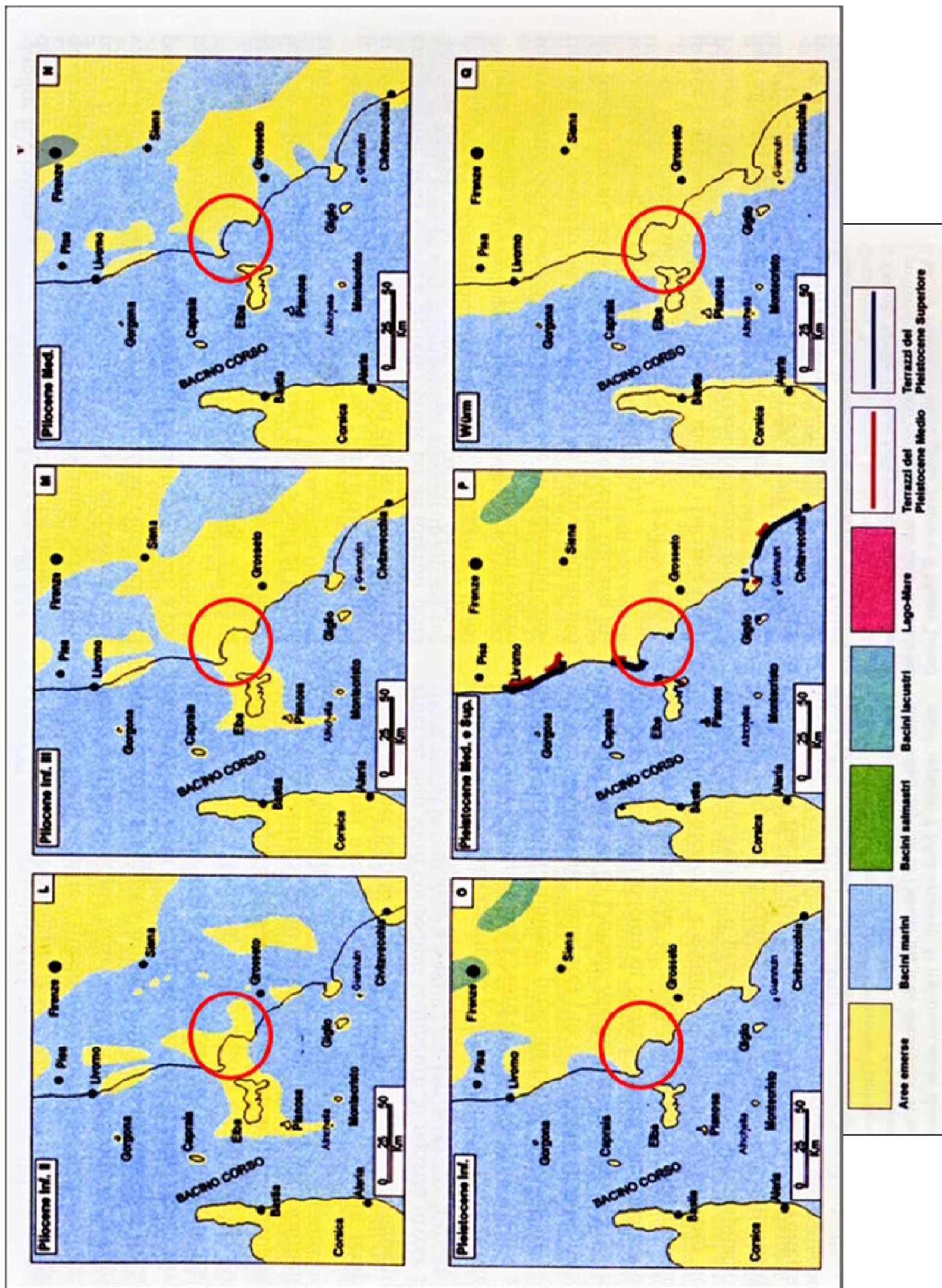


Figura 54 - Ricostruzione dell'evoluzione paleogeografica della Toscana (da Mazzanti, 2008). Il cerchio rosso identifica l'area di studio (Piana di Scarlino).

## 6 - CONCLUSIONI

### 6.a - Modello concettuale sull'origine dell'anomalia di arsenico nella Piana di Scarlino

Il riesame dei dati geochimici pregressi, l'integrazione dei dati geochimici dei sondaggi profondi La Botte e Vetricella, assieme ai risultati delle datazioni con  $^{14}\text{C}$  e per luminescenza OLS ed unitamente alle conoscenze geologiche e paleogeografiche dell'area di studio permette di rivedere il modello concettuale sull'origine dell'anomalia in As nella Piana di Scarlino proposto da Rossato et al. (2010b); fig.55:

1. Pre-Pliocene inferiore: in questo periodo il bacino del Pecora non era interessato da anomalie in As, in quanto i giacimenti minerari a solfuri misti, pirite ed alunite non si erano ancora formati. In questa fase quindi, poiché affioravano unicamente rocce delle Serie Liguri e Toscana con contenuti "normali" di As, dai processi erosivi si originavano, venivano trasportati e depositati solo sedimenti con tenori "normali" di As (confrontabili con il background regionale di 7 ppm e con il contenuto medio crostale di 2 ppm). A livello paleogeografico questo periodo è caratterizzato dalla massima trasgressione del livello del mare manifestatasi in Toscana. Tuttavia, questa non deve aver interessato la piana di Scarlino, che doveva essere all'epoca un'area emersa (Bossio et al., 2003; Mazzanti, 2008). Questo è indicato dall'assenza di sedimenti marini di quel periodo in affioramento ed in sottosuolo. Gli stessi non sono stati rinvenuti nei due sondaggi La Botte e Vetricella. D'altra parte in questo periodo la zona di Scarlino doveva essere emersa per consentire il passaggio di corsi d'acqua provenienti dall'area elbana che trasportavano grandi quantità di ciottoli di "eurite" dal complesso magmatico elbano fino nel bacino di Volterra (Bossio et al., 1993; Pandeli et al., 2009).
2. Pliocene inferiore - Pleistocene superiore: in questo periodo il bacino del Pecora viene interessato dalla genesi di giacimenti minerari. Quest'ultima è legata all'attività magmatica che si manifesta con la risalita e messa in posto a debole profondità di plutoni granitici circa 4-5 milioni di anni fa, come quelli che affiorano a Gavorrano ed a Castel di Pietra. Indagini geofisiche e perforazioni profonde indicano inoltre la presenza plutoni sepolti al di sotto di Massa M.ma (Ricceri e Stea, 1992). L'attività magmatica determina l'attivazione di un sistema di circolazione idrotermale che rimobilizza i "metalli", i quali almeno come pre-concentrazioni erano già presenti, e li concentra nei corpi minerari a solfuri misti, pirite ed

alunite (Tanelli, 1983; Lattanzi e Tanelli, 1994). Chimicamente si sono così originate anomalie geochemiche in metalli di base (Cu, Pb, Zn), ad in altri metalli e semimetalli (Ag, As, Sb, Hg...). In tal modo si comprende che la sorgente primaria di As è rappresentata dalle mineralizzazioni a solfuri misti, pirite e ad alunite, contenenti minerali arsenicali (pirite, tetraedrite, arsenopirite). Finché non vengono messi a giorno i giacimenti (ciò si verifica nel Pleistocene superiore; vedi punto successivo), continuano ad essere erose rocce con tenori “normali” di As e quindi ad essere trasportati e depositati sedimenti con tenori “normali” in As. La piana di Scarlino continua anche in questa fase ad essere una terra emersa. Mazzanti (1980) ritiene che la piana di Scarlino sia “sprofondata” nel Pleistocene inferiore, per analogia con l’età degli sprofondamenti documentata nel bacino di Castiglioncello – S. Vincenzo, che viene considerato come il prolungamento verso nord di quello in esame. Si origina quindi a partire dal Pleistocene inferiore una fossa tettonica che raggiunge profondità massime di 200 metri, come segnalato dalle indagini geofisiche.

3. Pleistocene superiore – I millennio a.C.: una volta che le mineralizzazioni vengono messe a giorno, vengono generati, trasportati e depositati dai fenomeni erosivi sedimenti anomali in As, oltre che in altri elementi contenuti nei corpi minerari (Pb, Zn, Sb, Hg...). Questa fase di naturale arricchimento in As è documentata dai sedimenti di sondaggio al di sopra di 130 m per La Botte e di 70-80 m per Vetricella caratterizzati da valori anomali in As (tenori dell’ordine delle centinaia fino alle migliaia di ppm) ed in altri elementi come Pb, Zn, Sb e Hg. Invece, i sedimenti con tenori normali di As (prossimi ai valori di background regionale di 7 ppm od ai valori medi crostali di 2 ppm) degli orizzonti più profondi dei sondaggi documentano la fase di smantellamento di rocce con contenuti normali in As in tempi antecedenti alla metallogenesi od alla messa a giorno delle mineralizzazioni. L’inizio di deposizione di sedimenti arricchiti in As nella Piana di Scarlino è riferibile al Pleistocene superiore (circa 63.000 anni fa), com’è indicato dalle datazioni per luminescenza OLS. Le analisi mineralogiche indicano inoltre come l’originaria sorgente di As nei sedimenti è rappresentata da solfuri e solfosali arsenicali (pirite in primis e tetraedrite). Queste fasi esposte agli agenti esogeni sono state generalmente alterate; conseguentemente si sono formati ossi-idrossidi di Fe e l’As, rilasciato dalle fasi primarie, è stato adsorbito su di essi. In tal modo, l’As è stato trasportato attraverso il bacino del Pecora fin nella Piana di Scarlino principalmente adsorbito sugli ossi-idrossidi di Fe e solo in rari casi come pirite, la quale permane solo nella frazione di sedimento più grossolana. Questo stadio di naturale trasporto di sedimenti arricchiti in As è iniziato circa 63.000 anni fa e continua ancora oggi,

come testimoniato dai sedimenti fluviali ricchi in As prelevati lungo il corso del Fiume Pecora e di altri tributati (cf. ARPAT-DST/UNIFI, 2005). Le datazioni con  $^{14}\text{C}$  e luminescenza OLS restituiscono età per i sedimenti degli orizzonti più superficiali comprese fra i 3.500 (a 5 metri dal p.c.; 7.500 a 10 metri dal p.c.) ed i 30.000 anni fa (a 15 metri dal p.c.). Ciò porta quindi a ritenere che i sedimenti dei sondaggi fino ad una profondità di circa 5 dal p.c. possano rappresentare un “record” sedimentario precedente ai primi insediamenti etruschi e quindi precedente a qualsiasi attività mineraria. Sulla base delle datazioni con  $^{14}\text{C}$  ottenute, si può inoltre ritenere che indicativamente i sedimenti al di sotto dei 10-15 metri di profondità corrispondano ad un’epoca pre-olocenica (il sedimento a 20 metri di profondità dalla p.c. ha restituito un’età di circa 13.500-16.500 anni). Anche in questa fase, la piana di Scarlino continua ad essere una terra emersa, come è testimoniato dalle stratigrafie dei due sondaggi La Botte e Vetricella interpretate come riferibili ad un ambiente continentale. I dati cronologici e stratigrafici sono in accordo con le ricostruzioni del livello del mare che segnalano come esso in questa fase era più basso dell’attuale.

4. I millennio a.C. – XX sec.: in epoca Etrusca iniziano nella Val di Pecora attività estrattive e metallurgiche per metalli di base ed attività metallurgiche per il ferro, come testimoniato da pozzi e pozzetti e da grandi quantità di scorie archeometallurgiche (spesso associate a minerali di carica) rinvenute nel bacino del Pecora. Le stesse attività proseguono nel periodo Etrusco—Romano e medievale. Nonostante, è da escludersi che le attività metallurgiche possano avere avuto un ruolo primario nel generare l’arricchimento di As alla scala di bacino, dato che generalmente hanno tenori di As medio-bassi (ordine delle decine di ppm; ARPAT-DST/UNIFI, 2003, 2005; Costagliola et al., 2008), si ritiene invece plausibile che esse possano avere contribuito localmente (in prossimità dei siti di lavorazione dei minerali di carica) all’arricchimento dei tenori di As nei livelli di terreno più superficiale. In epoca Etrusco-Romana la piana di Scarlino doveva presentarsi come una laguna, come è indicato dalle ricostruzioni storico-archeologiche (ubicazione scorie archeometalurgiche; strada romana,...). In particolare, fra il IV ed il II sec. a.C. il livello del mare lungo il litorale di Follonica doveva essere più basso di alcuni metri rispetto all’attuale come indicato dalla giacitura di scorie della lavorazione del ferro. Lo stato di laguna deve essersi protratto almeno fino al X sec. d.C.; nei secoli a venire si è assistito ad un lento passaggio dallo stato di laguna a quello di palude (Federici & Mazzanti, 1995). Quest’ultimo (Palude di Scarlino) che arrivava a coprire un’area di circa  $9 \text{ km}^2$  e raggiungeva una profondità di oltre 10 metri, fu in gran parte bonificato a partire dagli anni '30 del XIX sec., utilizzando i sedimenti

trasportati dal Fiume Pecora e dal Canale Allaciante (oltre ad altri corsi d'acqua minori). Con le opere di bonifica si è quindi avuta la deposizione di sedimenti sopra il fondo del palude di circa dieci metri in un tempo geologicamente ristretto (Federici & Mazzanti, 1995). In quest'epoca il palude di Scarlino comunicava con il mare per mezzo di una foce larga 150 metri. A causa di queste opere di bonifica il reticolo idrografico della piana di Scarlino è stato profondamente modificato (Baiocco et al., 1990; Francovich, 1985): per esempio, spostamento verso ovest del corso del Fiume Pecora, tramite il suo inalveamento, rispetto alla sua posizione originaria; costruzione del canale Allaciante, facendo confluire vari corsi d'acqua del settore meridionale; distaccamento della Gora delle Ferriere dal Fiume Pecora, tramite costruzione di un ponte-canale. In questa fase, i naturali fenomeni di erosione delle mineralizzazioni e trasporto e deposizione di sedimenti anomali in As, vengono incrementati dalle attività estrattive;

5. XX – Oggi: nel XX sec. iniziano e si sviluppano le attività estrattive moderne per la pirite sia nel bacino del Pecora (Gavorrano) che nelle aree limitrofe (Niccioleta, Campiano, Boccheggiano); in particolare, negli anni '60 del XX sec. nella Piana di Scarlino – polo industriale Casone-La Botte – viene costruito un impianto per la produzione di acido solforico tramite il trattamento di pirite. La sua produzione con arrostitimento di pirite è avvenuta fino agli anni '90 ed ha comportato la produzione di grandi quantità di scarti di lavorazione caratterizzati da elevati tenori in As (ordine delle centinaia di ppm). Questi sono stati stoccati nel tempo a piè di fabbrica formando accumuli di notevoli dimensioni rappresentando una sorgente di contaminazione per l'ambiente circostante. La diffusione di As nelle aree limitrofe ai siti di stoccaggio dei rifiuti industriali è avvenuta nell'ambiente superficiale attraverso la dispersione fisica di particolato solido operata dal vento, il quale poteva facilmente disperdere le particelle fini dalla superficie secca dei cumuli di rifiuti. Nel sottosuolo invece la diffusione di As è avvenuta ad opera delle acque meteoriche e delle acque sotterranee del primo acquifero che interagivano direttamente con i cumuli. In tal modo l'As veniva lisciviato dai corpi di discarica e trasferito nelle acque sotterranee; da queste l'As in parte veniva riassorbito sugli ossi-idrossidi di Fe presenti nei sedimenti. In conseguenza di questi processi è plausibile ritenere che queste sorgenti antropiche abbiano contribuito all'arricchimento in As di almeno la prima decina di metri di sedimenti, com'è in parte ed indirettamente evidenziato dagli alti tenori in As rinvenuti nelle acque dei piezometri che monitorano il primo acquifero all'intorno della zona industriale. Con i dati a disposizione non è possibile discriminare nei sedimenti l'aliquota di As apportato dalle

attività industriali rispetto a quello originariamente presente nei sedimenti. Non è altrettanto possibile definire con precisione quanto sia ampio l'areale influenzato da tale attività antropica. Ragionevolmente si può ipotizzare che l'alone di dispersione geochimica attorno all'area industriale, considerando un cerchio con raggio di un km centrato sullo stabilimento industriale, si estenda tra il corso del Fiume Pecora, quello del Canale Allacciante, verso sud, fino al limite nord del Padule di Scarlino, e verso nord a livello della zona de La Botte compresa. La zona di Vetricella non appare essere stata interessata direttamente dall'attività industriale, come mostrato dai bassi tenori di As riscontrati sulle acque del primo acquifero. In questa fase, ai naturali processi di disfacimento delle mineralizzazioni e di trasporto ed deposizione di sedimenti anomali in As, si associano e si sovrappongono quelli legati alle attività industriali della lavorazione della pirite.

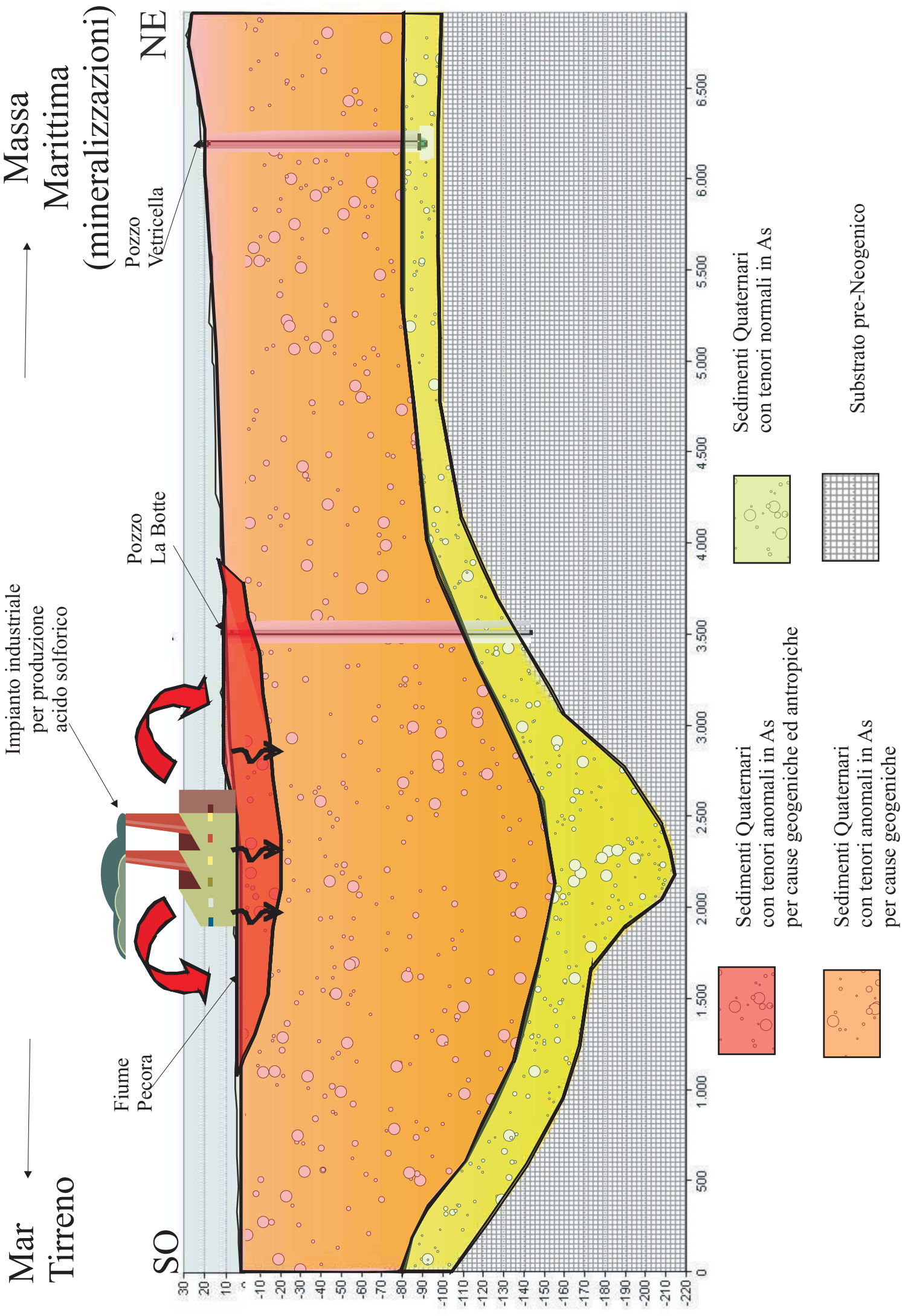


Figura 55 - Ricostruzione del sottosuolo della Piana di Scarlino lungo una sezione NE-SO (vedi fig...) nel quale sono rappresentati gli intervalli sedimentologici con tenori normali di As e quelli con tenori anomali in As formatisi a causa dei fenomeni geogenici e antropici descritti nel modello concettuale.

## **6.b - Relazione della Piana di Scarlino con altre zone ricche in arsenico**

Come proposto da Rossato et al. (2010b), se il modello concettuale definito per spiegare l'origine dell'anomalia di As nella piana di Scarlino è valido, in riferimento alla sua origine geogenica, allora è plausibile che una situazione analoga possa essere riscontrata in qualsiasi altro bacino costiero od interno dove il reticolo idrografico drena aree minerarie (cf. O'Shea et al., 2007; Pfeifer et al. 2004; Romero et al., 2003). Al riguardo quindi, bacini costieri simili alla Piana di Scarlino, colmati da sedimenti non consolidati e con aree mineralizzate, sono quelli del Bruna e del Cornia e tra quelli interni quello del Paglia.

I sedimenti della Piana del Cornia sono stati recentemente studiati da Pennini et al. (2009), i quali hanno analizzato i sedimenti di due sondaggi che hanno raggiunto profondità rispettivamente di 79 e 56.5 m. dal p.c. I dati chimici evidenziano alte concentrazioni di As (da 72 fino a 1096 ppm) per tutto l'intervallo di profondità, con tenori massimi analoghi a quelli rilevati nei sedimenti della piana di Scarlino.

Questi risultati oltre ad essere una prima conferma di quanto ipotizzato, indicano come ogni bacino colmato da sedimenti provenienti da aree mineralizzate dovrebbe essere studiato sia per l'As che per altri elementi potenzialmente tossici (cf. O'Shea, 2007).

Dei dati dei sedimenti del sondaggio del Cornia è interessante notare come i valori massimi di concentrazione siano stati rinvenuti alla stessa profondità (circa 60 m dal p.c.) alla quale sono stati rilevati nella Piana di Scarlino.

Vi è quindi da chiedersi se tale corrispondenza sia dovuta solo ad una coincidenza o se invece sia indicativa di una fase di erosione, trasporto e sedimentazione di sedimenti particolarmente arricchiti in As avvenuta su scala regionale e nel caso associata ad uno specifico evento paleogeografico (periodo glaciale).

Questo elemento rappresenta un interessante motivo in più per proseguire le ricerche nella Piana del Cornia ed estenderle alle altre pianure costiere toscane.

Passando a confrontare la Piana di Scarlino con altre aree del mondo ricche in As, sono rilevabili alcune similitudini.

È noto come le aree con suoli ed acque più contaminate in As siano associate a tre contesti geologici: aree mineralizzate (o con attività mineraria), aree con attività geotermica e bacini sedimentari colmati da sedimenti recenti (olocenici od al più pleistocenici). Tra questi ultimi si ricordano quelli del Mekong, del Gange-Meghna-Brahmaputra e del Fiume Rosso (cf. Charlet & Polya, 2006; Smedley & Kinniburgh, 2002; Smedley et al., 2003; Vaughan, 2006).

Tenuto conto che la Piana di Scarlino è un bacino costiero colmato da sedimenti recenti (pleistocenici ed olocenici come documentato dalle datazioni per luminescenza), essa può essere inserita in quest'ultima categoria di province ricche in As, nonostante naturalmente la scala del bacino imbrifero sia decisamente più ridotta rispetto agli altri bacini costieri.

Tuttavia, diversamente dalle piane del Mekong, del Gange-Meghna-Brahmaputra e del Fiume Rosso nelle quali sono le acque sotterranee ad essere particolarmente arricchite in As, mentre i sedimenti sono caratterizzati da tenori di As moderati, la Piana di Scarlino è caratterizzata da acque sotterranee con tenori generalmente bassi, nonostante i sedimenti raggiungano tenori in As estremamente alti.

Questo rappresenta quindi un ulteriore elemento che evidenzia come la Piana di Scarlino rappresenti un'area chiave per studiare varie problematiche geochemiche legate all'As, quali interazioni acque/sedimenti, fasi portatrici di As, meccanismi di rilascio, legate a sorgenti naturali e antropiche.

## BIBLIOGRAFIA

Ahmed K.M., Imam M.N., Akhter S.H. (1998) – Mechanism of arsenic release to groundwater: geochemical and mineralogical evidence. International Conference on Arsenic Pollution on groundwater in Bangladesh: causes, effects and remedies. Dhaka Community Hospital, 8-12 february.

Aitken M.J. (1998) – An introduction to optical dating. Oxford science Publications. Oxford, UK. 267 pp.

Aiuppa A., D'Alessandro W., Federico C., Palumbo B., Valenza M. (2003) – The aquatic geochemistry of arsenic in volcanic groundwaters from southern Italy. In Arsenic geochemistry: selected papers from the 10<sup>th</sup> Water-rock Interaction Symposium, Villasimius, Italy, 10-15 June 2001. Applied Geochemistry. Ed. Cidu R., Fanfani L., Lattanzi P.. 1283-1296.

Ardu C., Dadea C., Fanfani L., Frau F., Rundeddu L. (2005) – Studio dei processi di mobilizzazione dell'arsenico nell'area mineraria abbandonata di Baccu Locci (Sardegna sud-orientale). In: presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane. I quaderni di Arpa. 209-214.

AQUATER (1985) – Area industriale del Casone di Scarlino – Discarica controllata di residui industriali – Studio di impatto ambientale.

AMBIENTE, (1998) – Campagna di sondaggi nella Piana di Scarlino.

AMBIENTE (2001) – Bonifica nell'area di Salciaia in comune di Scarlino (GR). Progetto preliminare di bonifica. Bozza.

Andreucci, S., Clemmensen, LB., Murray, A. and Pascucci, V. (2010) - Middle to late Pleistocene coastal deposits of Alghero, northwest Sardinia (Italy): chronology and evolution. Quaternary International, 222: 3-16.

ARPAT (2001) – Contributo del dipartimento ARPAT di Grosseto allo studio delle anomalie da metalli, con particolare riferimento all'arsenico, nei terreni agricoli del Comune di Scarlino - Primi risultati del monitoraggio dei suoli agricoli del Comune di Scarlino, Maggio 2000- Maggio 2001.

ARPAT-DST/UNIFI (2003) – Convenzione di ricerca su: "Studio della dispersione dell'arsenico nella piana di Scarlino (GR)". 144 pp.

ARPAT-DST/UNIFI (2005) – Convenzione di ricerca su: "Approfondimento dello studio inerente la diffusione dell'arsenico nel bacino del Fiume Pecora e zone limitrofe".

ARPAT-DST/UNIFI (2006) – Approfondimento dello studio inerente la diffusione dell'arsenico nel bacino del Fiume Pecora e zona limitrofe. Addendum: I Pozzi Profondi LA BOTTE 1 e 2 -

Convenzione tra l'agenzia regionale per la protezione dell'ambiente della Toscana (ARPAT) e il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze.

ARPAT-DST/UNIFI (2008) – Caratterizzazione geoambientale degli acquiferi e dei sedimenti neogenici nella Piana di Scarlino – Convenzione tra l'agenzia regionale per la protezione dell'ambiente della Toscana (ARPAT) e il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Firenze.

Avio M.G., Bianchi S., Marchetti M. (1995) – Prima valutazione del chimismo delle acque della Pianura di Follonica, Scarlino e dei rilievi contermini. *Geologia tecnica e ambientale*, 3, 45-56.

Badii, G., 1931. Le antiche miniere del Massetano. *Studi Etruschi* 5, 455-473.

Baiocco, G., Bucci, F., Ferretti, L., Geri, N., Magagnino, R., Verdini, L., 1990. *Metallurgia antica e Medievale nel golfo di Follonica*. Comitato pro ex-Ilva (Ed.), Follonica.

Banino R. (2006) - La datazione col radiocarbonio: potenzialità, limiti e problematiche- Seminario del 1° anno di Dottorato di Ricerca presso Università degli Studi di Milano – Bicocca, Dipartimento di Scienze Geologiche e Geotecnologie. 24 pp..

Banino R. (2006) – I metodi di datazione basati sulla luminescenza. Seminario del 1° anno di Dottorato di Ricerca presso Università degli Studi di Milano – Bicocca, Dipartimento di Scienze Geologiche e Geotecnologie. 19 pp..

Benvegnù E., Brondi A., Colica A., Conti P., Guasparri G., Polizzano C., Sabatini G., Tassoni E. (1993) – Studies of migration factors in clay in real situation; study of fractures in clays of the neogenic basin of Siena – Nuclear Sc. and Tech., Commission of European Communities Report. pp.1-53.

Benvenuti M., Mascaro., Corsini F., Costagliola P., Parrini P., Lattanzi P., Tanelli G. (1999): Environmental problems related to sulfide mining in Tuscany. *Chron. Rech. Min.*, 534, 29-45.

Benvenuti M.G., Benvenuti M., Costagliola P., Tanelli G. (2009) - Quaternary evolution of the Pecora river (Southern Tuscany, Italy): paleohydrography and sediments provenance. *Boll. Soc. Geol. It.*, 128, 61-72.

Berger G.W. (1988) – Dating quaternary events by luminescence. *Geol. Soc. Amer. Special Paper* 227, 13-50.

Berger G.W. & Luternauer J.J. (1987) - Preliminary fieldwork for Thermoluminescence dating: Studies at the Fraser river delta, British Columbia. *Geol. Surv. Canada*, 87, 901-904.

Bertini M., Centamore E., Jacobacci A., Nappi G. (1969) - Note illustrative della carta geologica d'Italia alla scala 1:100.000. Foglio 127, Piombino. Ministero dell'industria, del commercio e dell'artigianato. Direzione generale delle miniere – Servizio Geologico d'Italia.

- Bianchi S., Fanciulletti F., Masotti A. (1997) – Prima valutazione del chimismo delle acque delle Colline Metallifere. Comuni di Follonica, Massa M.ma, Scarlino, Gavorrano, Monterotondo M.mo, Montieri (provincia di Grosseto). *Geologia tecnica e ambientale*, 2, 45-62.
- Biserni G., van Geel B. (2005) – Reconstruction of Holocene palaeoenvironment and sedimentation history of the Ombrone alluvial plain (South Tuscany, Italy) – Review of Palaeobotany and Palynology, vol. 136, 16-28.
- Bjorck S., Hakansson S. (1982) - Radiocarbon dates from Late Weichselian lake sediments in South Sweden as a basis for chronostratigraphic subdivisions - *Boreas*, v.11, 141-150.
- Bjorck S., Bennike O., Possnert G., Wohlfarth B., Digerfeldt G. (1998) - A high-resolution  $^{14}\text{C}$  dated sediment sequence from southwest Sweden: age comparisons between different components of the sediment. *J. Quat. Sci.*, v.13, p. 85-89.
- Bjorck S. & Wohlfarth B. (2001) -  $^{14}\text{C}$  chronostratigraphic techniques in paleolimnology . In: Last, W.M., Smol, J.P. (Eds.), *Tracking Environmental Change Using Lake Sediments, Basin Analysis, Coring and Chronological Techniques*, vol. 1. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. 205–245.
- Bossio A., Costantini A., Lazzarotto A., Lotta D., Mazzanti R., Mazzei , Salvatorini G., Sandrelli F. (1993) – Rassegna delle conoscenze sulla stratigrafia del neoautoctono toscano. *Mem. Soc. geol. It.*, 49. Scritti in onore di Livio Trevisan.
- Bowman S. (1990) - Radiocarbon dating. Londra: British Museum Publication.
- Brandi G.P., Dallas L., Panzarotto A., Mazzanti R., Squarci P., Taffi L., Trevisan L. (1968) – Note illustrative della Carta Geologica d'Italia, Foglio 119 “Massa Marittima”.
- Brandi G.P., Giannini E., Lazzarotto A., Mazzanti R., Squarci P., Taffi L., Tongiorgi M. (1969) – Carta Geologica d'Italia alla scala 1:100000, Foglio 119 (Massa Marittima) – II Ed. Serv. Geol. It., Roma.
- Briant R. & Bateman M.D. (2009) - Luminescence dating indicates radiocarbon age underestimation in late Pleistocene fluvial deposits from eastern England. *Jou. Quat. Sci.* 916-927. DOI: 10.1002/jqs.1258.
- Burtet Fabris B. & Omenetto P. (1974) – Zonalità nei depositi a solfuri misti della zona di Massa Marittima (Toscana). *L'Industria mineraria*, 15-25.
- Castelli A., Chiesa S., Deriu G., Vescovi P.E., Zanotti M., Zonca B. (2005) – Note sulla presenza e diffusione di arsenico nel sottosuolo e nelle acque sotterranee della Lombardia. In: *Presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane. I quaderni di Arpa.* 39-50.

- Charlet L. & Polya D.A. (2006) : Arsenic in shallow, reducing groundwaters in Southern Asia : an environmental health disaster. – In: *Elements, an international magazine of mineralogy, geochemistry and petrology*. Arsenic, vol.2 (2).
- Chen M., Harris Ma. Lq.Wg. (2002): Arsenic concentrations in Florida surface soils: influence of soil type and properties. - *Soil Science Society Of America Journal* 66: 632-640.
- Cipriani C. & Tanelli G. (1983) - Risorse minerarie ed industria estrattiva in Toscana. Note storiche ed economiche. - In: *Atti e mem. Acc. Tos. Sc. Let. La Colombaria* 48, 241-283.
- Cocoziello B., di Donna A., Di Meo T., Imperatrice M.L., Mainolfi P., Onorati G., Romano V. (2005) – L’arsenico nelle acque sotterranee della Campania. In: *Presenza e diffusione dell’arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane*. I quaderni di Arpa. 107-126.
- Cohen K.M. (2003) – Differential subsidence within a coastal prism. Ph thesis. Utrech University. The Netherlands.
- Costagliola, P., Benvenuti, M., Benvenuti, M.G., Innocenti, A., Mascaro, I., Paolieri, M., Rossato, L., Tanelli, G. (2004) - Arsenic distribution in the Quaternary sediments of the median valley of the Pecora stream (Grosseto, Italy). In: Donati, A., Rossi, C., Brebbia, C.A. (Eds.), *Brownfields II*, WIT Press, Southampton, 201-209.
- Costagliola P., Benvenuti M., Chiarantini L., Bianchi S., Di Benedetto F., Paolieri M., Rossato L. (2008) - Impact of ancient metal smelting on arsenic pollution in the Pecora river valley, Southern Tuscany, Italy. *Applied Geochemistry*, 23, 1241-1259.
- Costagliola P., Benvenuti M., Benvenuti, M.G., Di Benedetto F., Lattanzi P. (2009) - Quaternary sediment geochemistry as a clue for tracing the source of toxic elements: a case study of arsenic in the Pecora Valley (southern Tuscany, Italy). *Chem Geol.*, doi:10.1016/j.chemgeo.2009.11.007., 10 pp.
- Costantini A., Lazzarotto A., Maccantelli M., mazzanti R., Sandrelli F., Tavantelli E., Elter F.M. (1993) – *Geologia della Provincia di Livorno a sud del Fiume Cecina*. *Quad. Mus. Stor. Nat. Livorno*. Vol 13, suppl.2.
- Craig H. (1954) - Carbon-13 in plants and the relationship between carbon-13 and carbon-14 variations in nature. *Jour. of Geol.*, 62, pp.115 e seg.
- Craig J.R., Vaughan D.J., Skinner B.J. (2001) - *Resources of the earth – origin, use an environmental impact*. – Third edition by Prentice Hall.
- Cucini Tizzoni, C., Tizzoni, M., (1992) - *Le antiche scorie del golfo di Follonica (Toscana). Una proposta tipologica*. *Rassegna di studi del Civico Museo Archeologico e del Civico Gabinetto Numismatico di Milano*, supplemento 9, Et Press, Milan.

- Cuteri, F., Mascaro, I., 1995. *Colline Metallifere inventario del patrimonio minerario e mineralogico – Aspetti naturalistici e storico-archeologici*. Regione Toscana, Dip. Ambiente, Regione Toscana Press, Florence.
- Das D., Chatterjee A., Samanta G. (1994) – Arsenic in groundwater in six districts of West Bengal, India: the biggest arsenic calamity in the world. *Analyst*, 119, 168-170.
- Decreto legislativo 152/2006 – Norme in materia ambientale.
- Di Lella L.A., Protabno G., Riccobono F., Sabatini G. (2003) – The Grosseto sheet of the geochemical map of Italy: explanatory notes. In: *Geochemical baselines of Italy*. Ed. Ottonello G. & Selva L., Pacini Editore, Pisa, 67 mappe + CDRom, 294 pp.
- Duker A.A., Carranza E.J.M., Hale M. (2005) - Arsenic geochemistry and health. *Environ. Int.* 31: 631-641.
- Dughetti F. (2007) – Approfondimento sullo studio mineralogico e geochimico del Pozzo Profondo La Botte a Scarlino (GR). Università degli studi di Firenze. 90 pp.
- Dughetti F. (2009) – Distribuzione dell'arsenico e metalli pesanti nella successione Neogenico-Quaternaria della piana di Scarlino (GR). Università degli studi di Firenze. 214 pp.
- Federici P.R. & Mazzanti R. (1995) – Note sulle pianure costiere della Toscana. In: *Assetto fisico e problemi ambientali delle pianure italiane*. Atti delle giornate di studio della Soc. Geogr. Ital. 165-270.
- Fontani F. (2006) – Mineralogia e geochimica del “Pozzo Profondo La Botte” a Scarlino. Tesi di Laurea. Università degli Studi di Firenze. Pp. 84.
- Fontani F. (2008) - Approfondimento dello studio del Complesso Neoautoctono della Piana di Scarlino (GR). Università degli studi di Firenze. Pp. 172.
- Francovich R. (1985) – Scarlino I: Storia e territorio. *Ricerche di archeologia altomedioevale e medievale*, 9/10.
- Frau F. & Ardau C. (2003) – Geochemical controls on arsenic distribution in the Baccu Locci stream catchment (Sardinia, Italy) affected by past mining. In *Arsenic geochemistry: selected papers from the 10<sup>th</sup> Water-rock Interaction Symposium, Villasimius, Italy, 10-15 June 2001*. Applied Geochemistry. Ed. Cidu R., Fanfani L., Lattanzi P.. 1373-1386.
- Gandolfi G. & Paganelli L. (1990) – Studio petrografico delle “terre rosse” pleistoceniche di Punta Ala (Grosseto) ed implicazioni paleogeografiche e geodinamiche. *Boll. Soc. Geol. It.*, 109, 537-546.
- Gasperi G. (1970) – Lineamenti tettonici dei rilievi di Castiglione della Pescaia e Scarlino (Provincia di Grosseto). *Mem. Soc. Geol. It.*, 9, 91-105.

- GEOTECNO (1977) – Risorse idriche del territorio provinciale di Grosseto. Proposte per un piano di approvvigionamento idropotabile della Maremma – Amministrazione provinciale di Grosseto.
- Ghelardoni P. (1977) – Piombino: profilo di storia urbana. Ed. Pacini. Pisa.
- Godfrey-Smith D.I., Huntley D.J., Chen W.H. (1988) - Optical dating studies of quartz and feldspar sediment extracts. *Quat. Scie. Rev.*, 7, 373-380.
- Grassi S. & Netti R. (2000) – Sea water intrusion and mercury pollution of some coastal aquifers in the province of Grosseto (Southern Tuscany – Italy). *Journal of Hydrology*, 237, 198-211.
- Guideri, S., 1996. Il contributo dell'archeometallurgia per lo studio di un territorio a vocazione mineraria: le colline metallifere nella Toscana Medievale. Unpublished Ph.D Thesis, Università degli Studi di Siena, Siena.
- Hass H., Holliday V., Stuckenrath R. (1986) - Dating of holocene stratigraphy with soluble and insoluble organic fractions at the Lubbock lake archaeological site, Texas: an ideal case study. *Radiocarbon*, 28 (2A), 473-485.
- Henke (2009) – Arsenic. Environmental chemistry, health threats and water treatment. Wiley. 569 pp.
- Horneman A., van Geen A., Kent D.V. (2004) – Decoupling of As and Fe release to Bangladesh groundwater under reducing conditions. Part I: evidence from sediment profiles. *Geoch. Cosm. Acta*, 68, 3459-3473.
- Huntley D.J. & Lian O.B. (2006) – Determining when a sediment was last exposed to sunlight by optical dating. *Geol. Surv. Can. Bull.*, 23 pp.
- Innocenti M., Lattanzi P., Tanelli G. (1984) – Mineralogy and environment of formation of the Cu, Pb, Zn (Ag, Sb, As) mineralizations in the Niccioleta deposits. *Rend. Soc. It. Min. e Petr.* 39
- Islam F.S., Gault A.G., Boothman C. (2004) – Role of metal-reducing bacteria in arsenic release from Bengal delta sediments. *Nature*, 430, 68-71.
- Jacobacci A. (1969) – Carta Geologica d'Italia alla scala 1: 100.000, Foglio 127 “Piombino”, sec. ed.. Serv. Geol. d'Italia. Roma.
- Kaland P.E., Krzywinski K., Stabell B. (1984) – Radiocarbon-dating of transitions between marine and lacustrine sediments and their relation to the development of lakes. *Boreas*, 13 (2), pp. 243-258.
- Klein, C. (2004) – Mineralogia. 632 pp. Zanichelli.
- Lambeck K., Antonili F., Purcell A., Silenzi S. (2004) – Sea-level change along the Italian coast for the past 10.000 yr. *Quat. Sci. Rev.*, 23, 1567-1598.
- Lattanzi P.F. & Tanelli G. (1985) - Le mineralizzazioni a pirite, ossidi di Fe e Pb-Zn (Ag) della zona di Niccioleta (Grosseto) - *Rend. Soc. It. Miner. Petrol.*, 40, 385-408.

- Lattanzi P.F., Benvenuti M., Costagliola P. & Tanelli G. (1994) - An overview on recent research on the metallogeny of Tuscany, with special reference to the Apuane Alps. *Mem. Soc. Geol. It.*, 48, 613-625.
- Lian O.B. (2007) – Luminescence dating. In : *Encyclopedia of Quaternary Science*. Elsevier. 3576 pp.
- Llyod J.R. & Oremland (2006) – Microbial transformations of arsenic in the environment: from soda lakes to aquifers. In : *Elements, an international magazine of mineralogy, geochemistry and petrology. Arsenic*, vol.2 (2). 85-90.
- MacDonald M., Beukens R.P., Kieser W.E. (1991) - Radiocarbon dating of limnic sediments: a comparative analysis and discussion. *Ecology*, 72 (3), 1150-1155.
- Mantelli F., Cavalieri S., Palmieri R. (2005) – L'arsenico nelle acque in Toscana. In: presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane. *I quaderni di Arpa*. 79-96.
- Marcaccio M., Martinelli G. Messori R., Vicari L. (2005) – Processi di rilascio dell'arsenico nelle acque sotterranee dell'Emilia-Romagna. In: presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane. *I quaderni di Arpa*. 199-208.
- Martarelli L., Ferrini V., Masi U. (1995) – Trace-element evidence for the genesis of the pyrite vein deposit of Campiano (southern Tuscany, Italy). *Per. Mineral.*, 64, 349-366.
- Martelli V. (2007) – Calibrazione del rivelatore di ioni della linea AMS del laboratorio LABEC – Tesi di Laurea in Fisica. Università degli Studi di Firenze. 22 pagine.
- Martin C.W. & Johnson W.C. (1995) – Variation in Radiocarbon Ages of Soil Organic Matter Fractions from Late Quaternary Buried Soils. *Quat. Resea.*, 43, 232-237.
- Martinelli G. Marcaccio M., Farina M., Canepa P., Cantagalli L., Billi L. (2005) – L'arsenico nei sedimenti profondi della pianura emiliano-romagnola: prime evidenze. In: presenza e diffusione dell'arsenico nel sottosuolo e nelle risorse idriche italiane. *I quaderni di Arpa*. 215-224.
- Masotti A. & Favilli G. (1987) – Il giacimento di Campiano. *L'Industria mineraria*, 4.
- Mascaro I., Benvenuti M., Corsini F., Costagliola P., Lattanzi P., Parrini P., Tanelli G. (2001): Mine wastes at the polymetallic deposit of Fenice Capanne (Southern Tuscany, Italy). *Mineralogy, geochemistry and environmental impact. Environmental Geology*, 41, 417-429.
- Mascaro I., Benvenuti M., Corsini F., Costagliola P., Parrini P., Tanelli G., Lattanzi P. (2004): Heavy metal contents related to mine dumps of Tuscany. –*Geol. Tecn. & Amb.*, 3, 5-14.
- Mazzanti R. (2008) – Elementi per la storia del clima in Toscana dal Miocene all'Olocene: da 20 milioni di anni fa ad oggi. Felici Ed., pp. 140.

- McArthur J.M., Banerjee D.M., Hudson-Edwards K.A. (2004) – Natural organic matter in sedimentary basins and its relation to arsenic in anoxic groundwater: the example of West Bengal and its worldwide implications. *Applied geochemistry*, 19, 1255-1293.
- Mook W.G. & Streurman H.J. (1983) – Physical and chemical aspects of radiocarbon dating – In: Mook W.G., Waterbolk H.T. (Eds.), *Proceedings of the First International Symposium <sup>14</sup>C and Archaeology*, Groningen, PACT, vol.8, pp. 31-55.
- Mook W.G. & Waterbolk H.T. (1985) - *Handbooks for Archaeologists: N°3 Radiocarbon Dating* - European Science Foundation, Strasbourg, p. 65.
- Murray A.S. & Roberts R.G. (1998) – Measurement of the equivalent dose in quartz using a regenerative-dose single aliquot protocol. *Radiat. Measure.*, 29, 503-515.
- Murray A.S. & Wintle, A.G. (2000) – Luminescence dating of quartz using an improved single-aliquot regenerative–dose protocol. *Radiat. Measure.*, 32, 57-73.
- Nakamura T., Oda T., Tanaka A., Horiuchi K. (2003) – High Precision <sup>14</sup>C estimation of bottom sediments of Lake Baikal and Lake Hovsgol by AMS. *Gekkan Chikyu*, 42, 20-31.
- NUOVA SOLMINE (1999) – Inquadramento geologico, idrogeologico e geotecnica dell'area industriale di Scarlino – Problematiche ambientali dell'area e progetti di bonifica.
- NUOVA SOLMINE (2002) – Piano della caratterizzazione – Progetto di bonifica delle aree inquinate denominate: GR57 (Scarlino scalo), GR72 (San Martino e ex frantumazione) – Documento redatto ai sensi del D.M. 471/99.
- Olsson I. (1979) - A warning against radiocarbon dating of samples containing little carbon. *Boreas*, 8, 203-207.
- O'Shea B., Jankowski J., Sammut J. (2007) – The source of naturally occurring arsenic in a coastal sand aquifer of eastern Australia. *Science of the Total Environment*, 379, 151-166.
- Pandeli E., Bartolini C., Antolini (2009) – New data on the paleogeography of Southern Tuscany (Italy) since Late Miocene time. *Int., Jour. Ear. Scie.*, 10.1007/s00531-009-0463-z.
- Pennisi M., Bianchini G., Kloppmann W., Muti A. (2009) – Chemical and isotopic (B, Sr) composition of alluvial sediments as archive of a past hydrothermal out flow. *Chemical Geology*, 266, 114-125.
- Petrazzuolo F. (1994) – Nozioni sul pretrattamento dei paleosuoli ai fini della datazione con il metodo del <sup>14</sup>C – Relazione interna dell'Università di Napoli.
- Pirazzoli, P.A. (1996) - *Sea-level changes: the last 20000 years*. Chichester, John Wiley & Sons. 211 pp.

- Plant J.A., Knnimburch D.G., Smedley P.L., Fordyce F.M.,Klinck B.A. (2009) – Arsenic and selenium. In: Environmental Geochemistry. Sherwood Lollar B.. Elsevier. 17- 66.
- Pratellesi G. (1984) – Studio giacimentologico delle mineralizzazioni argentifere della zona di Massa Marittima - Montieri. Tesi di laurea. pp. 90.
- Prescott, JR. and Hutton, JT. (1994) - Cosmic ray contributions to dose rates for luminescence and ESR dating: large depths and long-term variations. *Radia. Measur.*, 23, 497-500.
- Protano G., Riccobono F., Sabatini G. (1998) – La cartografia geochemica della Toscana Meridionale. Criteri di realizzazione e rilevanza ambientale attraverso gli esempi di Hg, As, Sb, Pb e Cd. *Mem. Descr. Carta Geol. d'It.*, 55, 109-140.
- Ravenscroft P., Brammer H., Richards K. (2009) – Arsenic Pollution. RGS-IBG Book Series, Ed. Wiley-Blackwell. pp. 588.
- Ricceri F. & STEA B. (1992) – Geophysical presence of a deep seated “granitic” stock in the Massa Marittima mining district (Grosseto, Southern Tuscany): metallogenic implications. “Contribution to the geology of Italy”. *IGPC n° 276, Newsletter*, 5, 391-400.
- RIMIN (1985) – Campagna Toscana – Toscana 2 bis; dati relativi alla carta di campionamento App.4 Tav. 1c/119 –Convenzione con il Ministero dell'Industria, del Commercio e dell'Artigianato-Direzione Generale Miniere.
- RIMIN (1990) – Campagna Toscana Meridionale 3: Convenzione con il Ministero dell'Industria, DEL COMMERCIO E DELL'ARTIGIANATO – DIREZIONE GENERALE MINIERE.
- Romero L., Alonsoa H., Campanoa P., Fanfani L., Cidu R., Dadea C., Keegan T., Thorntonc I., Farago M. (2003) - Arsenic enrichment in waters and sediments of the Rio Loa (Second Region, Chile). In *Arsenic geochemistry: selected papers from the 10<sup>th</sup> Water-rock Interaction Symposium*, Villasimius, Italy, 10-15 June 2001. *Applied Geochemistry*. Ed. Cidu R., Fanfani L., Lattanzi P.. 1399-1416.
- Rossato L., Gabbani G., Tanelli G. (2009) - Geoelectrical survey in the Scarlino plain (Southern Tuscany). – 10.1474/epitome.03.1738. *Geoitalia*, VII FIST, Rimini, 9-11 settembre 2009.
- Rossato L., Gabbani G., Tanelli G. (2010a) – Problemi ambientali legati ad attività industriale nell’area costiera Follonica-scarlino: il loro studio e metodi di rimedio. *Atti 3° Simposio “Il monitoraggio costiero mediterraneo: problematiche e tecniche di misura*. In stampa.
- Rossato L., Dughetti F., Fontani F., Paolieri M., Tanelli G. (2010b) - Arsenic and polymetallic anomaly in Neogene-Quaternary sequence of La Botte borehole in Scarlino plain (Grosseto) – southern Tuscany – Italy. *N. Jb. Miner. Abh.*, 188/1, 12 pp.
- SAMIM (1982) – Ricerca di base nell'area massetana: relazione conclusiva – Gruppo Rimin

- Saragosa C. (2000) – Scarlino e i suoi luoghi: il piano strutturale, descrizioni ed interpretazioni dei sistemi territoriali locali. Follonica. Editrice Leopoldo.
- Smedley P.L. & Kinniburgh D.G. (2002) – A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied Geochemistry*, 17, 517-568.
- Smedley P.L., Zhang M., Zhang G., Luo Z. (2003) - Mobilisation of arsenic and other trace elements in fluviolacustrine aquifers of the Huhhot basin, inner Mongolia. *Journal of the International Association of Geochemistry and Cosmochemistry* 18 (9), 1453-1477.
- Smith A.H., Lingas E.O., Rahman M. (2000) – Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bull. World health Org.*, 78, 1093-1103.
- Stuvier M., Polach H. (1977) - Reporting of <sup>14</sup>C data. *Radiocarbon*, 19, 355-363.
- Tanelli G. (1983) – Mineralizzazioni metallifere e minerogenesi della Toscana . *Mem. Soc. Geol. It.*, 25, 91-109.
- Tanelli G. & Lattanzi P.F. (1983) – Pyritic ores of Southern Tuscany, Italy. *Spec. Publ. Geol. S. Afr.*, vol. 7, pp. 315-323.
- Welch A.H., Westjohn D.B., Helsel D.R., Wanty R.B. (2000) – Arsenic in groundwater of the United States. *Groundwater*, 26, 33-347.
- Wintle A.G. & Murray A.S. (2005) – A review of quartz optically stimulated luminescence characteristics and their relevance in single-aliquot regeneration dating protocols. *Radiat. Measure.*, 41, 369-391.
- [www.annodelpianetatterra.it](http://www.annodelpianetatterra.it)
- [www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php](http://www.gtk.fi/publ/foregsatlas/index.php)
- [www.radiocarbon.com](http://www.radiocarbon.com)
- [www.RafterRadiocarbon.com](http://www.RafterRadiocarbon.com)
- Valandro V. & Betti R. (1997) – Environmental restoration of a TiO<sub>2</sub> plant. *Jour. Envir. Path., Toxi. and Onco.* 16, 163-169.
- Vaughan D.J. (2006) – Arsenic – *Elements*, 2, 71-75.
- Vernocchi F. (2003) - Tecniche di datazione con il Carbonio 14. Tesi di Laurea, Università di Genova. pp. 36.
- Voigt D.E., Brantley S.L., Hennet R.J.C. (1996) - Chemical fixation of arsenic in contaminated soils. *Applied Geochem.*, 11, 633-643.
- Watanabe T.A., Nakamura T.A., Kawai T.B. (2007) - Radiocarbon dating of sediments from large continental lakes (Lakes Baikal, Hovsgol and Erhel). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 259, 565–570.

World Health Organization (2004) - Recommendations, third Ed. In. Guidelines for drinking-water quality, vol.1. World health organization, Geneva.

[www.core.edu/geology/mallinsond/OSL.htm](http://www.core.edu/geology/mallinsond/OSL.htm)

[www.radiocarbon.org/IntCal09.htm](http://www.radiocarbon.org/IntCal09.htm)

[www.sdasr.unict.it/materiale/dispense\\_TL\\_OSL.pdf](http://www.sdasr.unict.it/materiale/dispense_TL_OSL.pdf) - Dispense TL/OLS. pp. 82.

Xu S. & Zheng G. (2003) - Variations in radiocarbon ages of various organic fractions in core sediments from Erhai Lake, SW China – *Geoch. Journal.*, 37, 135-144.

*OBSCURA DE RE LUCIDA PANGO*

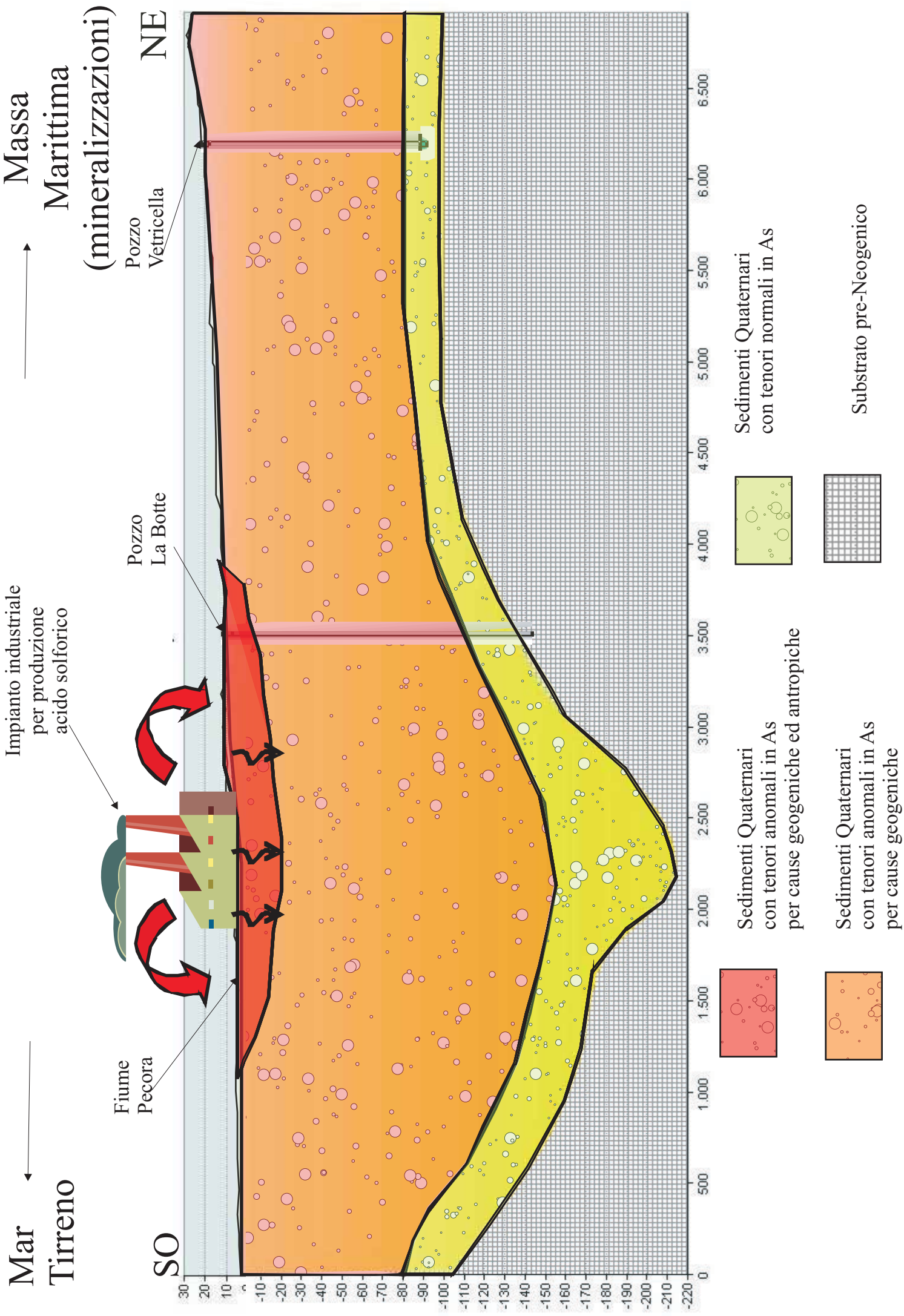


Figura 55 - Ricostruzione del sottosuolo della Piana di Scarlino lungo una sezione NE-SO (vedi fig...) nel quale sono rappresentati gli intervalli sedimentologici con tenori normali di As e quelli con tenori anomali in As formati a causa dei fenomeni geogenici e antropici descritti nel modello concettuale.