

Le terre rare come inquinanti emergenti: distribuzione nei suoli urbani e minerari



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI TORINO

Relatrice: Prof.ssa Mery Malandrino

Correlatore: Dott. Elio Padoan

Controrelatrice: Prof.ssa Debora Fabbri

Candidata: Ilaria Torta

LE TERRE RARE

- Lantanidi
- Sc
- Y

- reattività chimica molto simile¹

LREE (Light Rare Earth Elements):

La, Ce, Pr, Nd

MREE (Medium Rare Earth Elements):

Sm, Eu, Gd

HREE (Heavy Rare Earth Elements):

Y, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

Rare Earth Elements

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Te	Te	I	Xe
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Vh	Hs	Mt									
			La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
			Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

1- Laveuf, C.; Cornu, S. A Review on the Potentiality of Rare Earth Elements to Trace Pedogenetic Processes. *Geoderma* **2009**, *154* (1), 1–12.

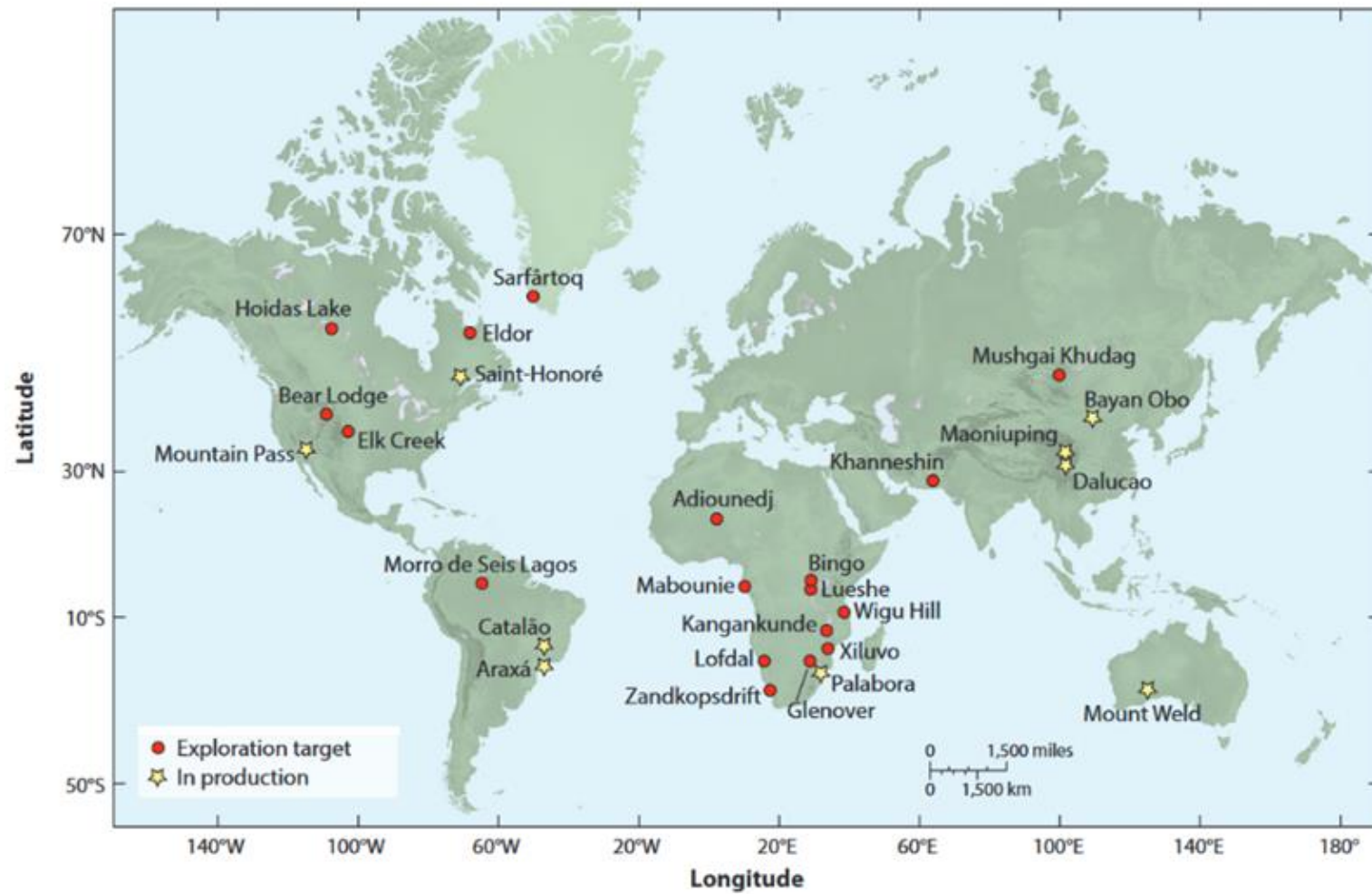
Materie Prime Critiche

```
graph TD; A[Materie Prime Critiche] --> B[Rischio di approvvigionamento]; A --> C[Aumento della richiesta da parte delle attività antropiche];
```

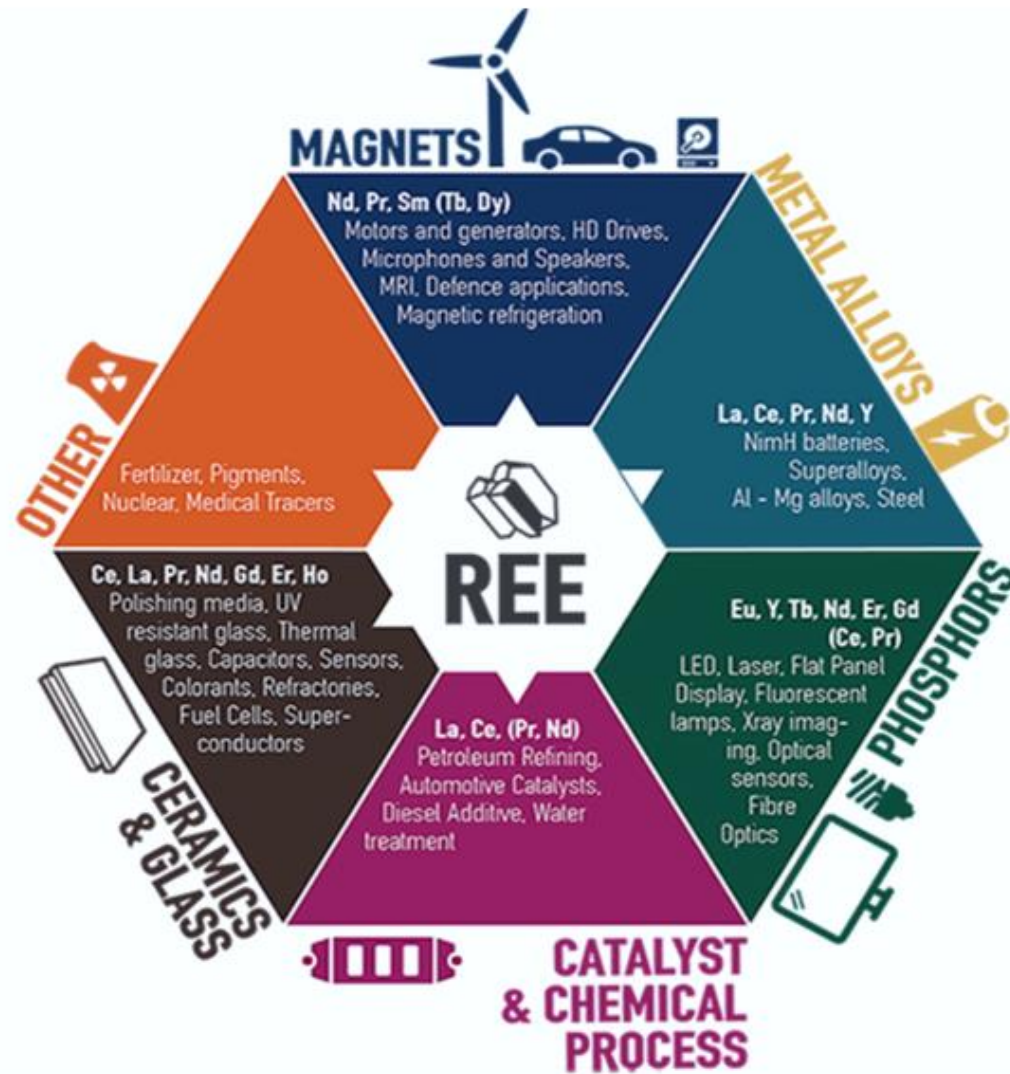
Rischio di
approvvigionamento

Aumento della richiesta
da parte delle attività
antropiche

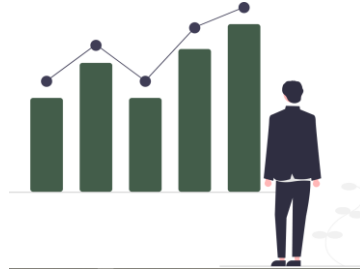
Materie Prime Critiche



Materie Prime Critiche



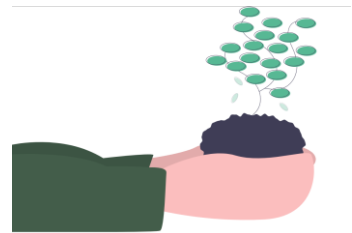
LE TERRE RARE



Aumento della richiesta da parte delle attività antropiche

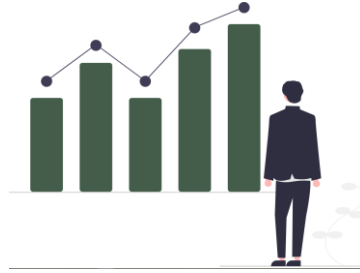


Maggiore estrazione e mobilizzazione



Possibile contaminazione dei comparti ambientali

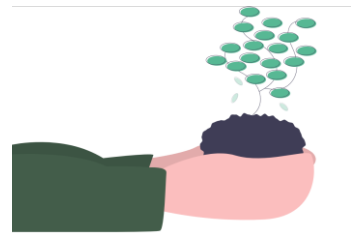
LE TERRE RARE



Aumento della richiesta da parte delle attività antropiche



Maggiore estrazione e mobilizzazione



Possibile contaminazione dei comparti ambientali

Contaminanti emergenti

CONTAMINANTI EMERGENTI

- le loro concentrazioni nell'ambiente non sono ancora regolamentate
- non sono monitorati nei programmi ambientali e di salute pubblica
- possono essere analizzati con apparecchiature analitiche con limiti di rivelabilità molto bassi
- i loro meccanismi di tossicità ambientale e umana sono poco conosciuti

CONTAMINANTI EMERGENTI

È importante conoscere

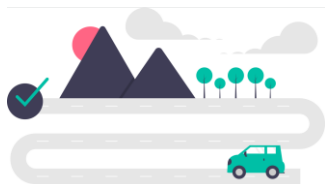
- Le sorgenti
- Comportamento nell'ambiente



effetti sulla salute
dell'uomo e degli
animali

Obiettivi del lavoro di tesi

- analizzare la concentrazione di REE in suoli urbani
valutare come le attività antropiche possono aver contribuito alla diffusione di REE nei suoli
- confrontare tali risultati con quelli ottenuti dall'analisi di campioni prelevati nell'ecocentro di Alpignano e nel sito di Monte Bracco, suolo minerario



CAMPIONAMENTI: TORINO



- Parchi
- Siti industriali
- Aree verdi urbane

20
campioni

CAMPIONAMENTI: ALPIGNANO



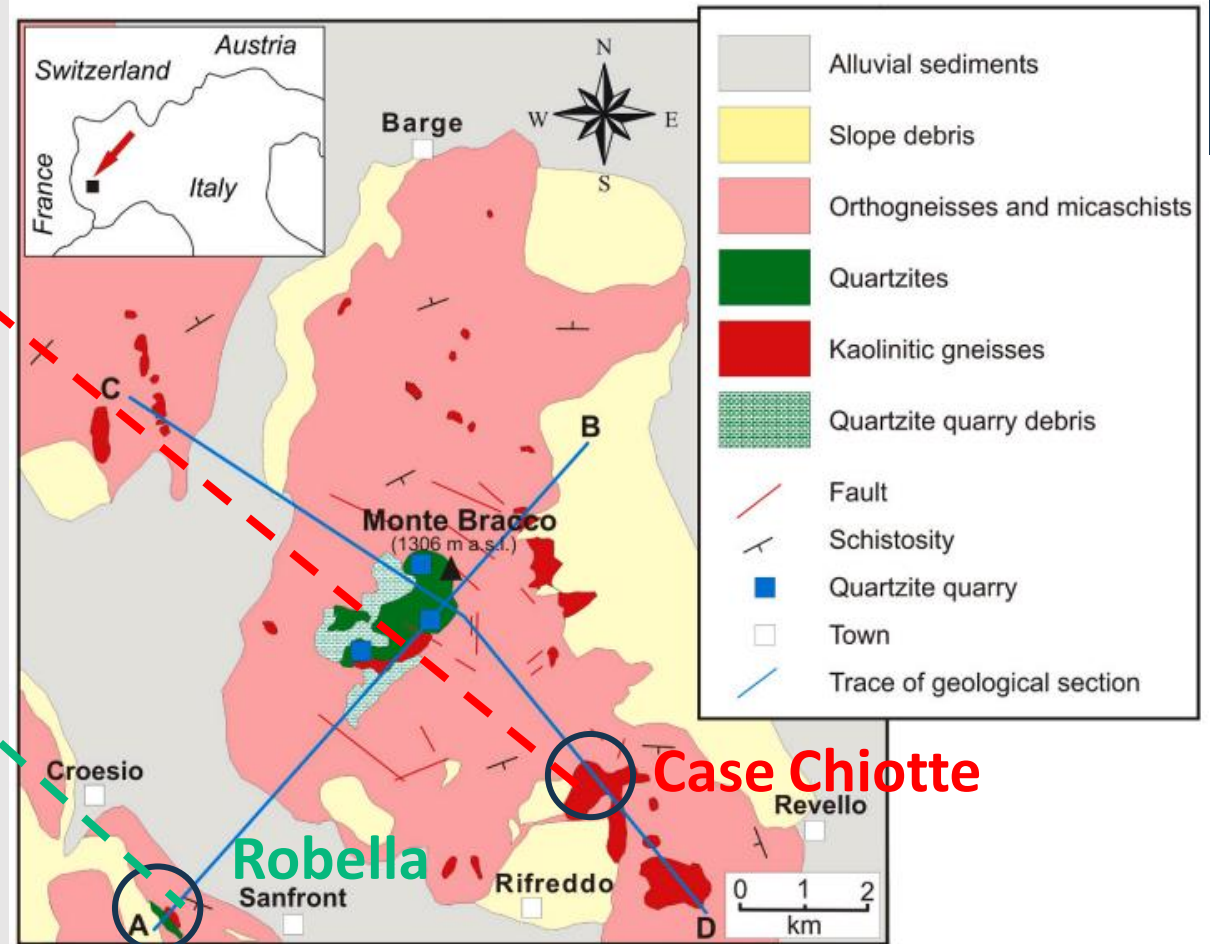
CAMPIONAMENTI: MONTE BRACCO (CN)

- **Case Chiotte** (gneiss caolinizzato)

↓
Arricchimento REE

- **Robella** (quarzite)

Campionamento lungo
il profilo verticale
(orizzonti A, B, C)



CAMPIONAMENTI: MONTE BRACCO (CN)

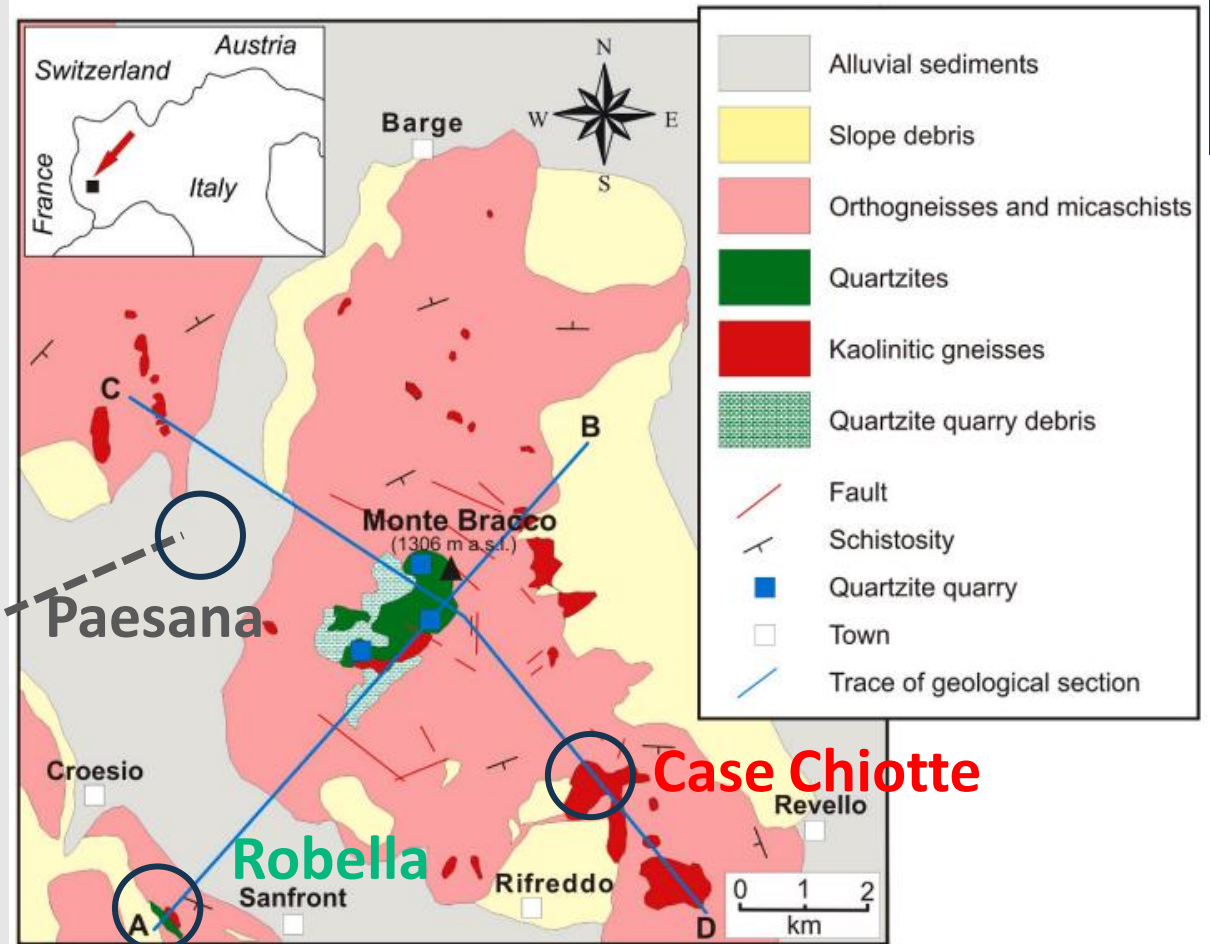
- **Case Chiotte** (gneiss caolinizzato)

↓
Arricchimento REE

- **Robella** (quarzite)

Campionamento lungo
il profilo verticale
(orizzonti A, B, C)

- **Paesana**
bianco campione





OTTIMIZZAZIONE DEL METODO DI DIGESTIONE

OTTIMIZZAZIONE DEL METODO

- Digestione acida
coadiuvata da
microonde
- ICP-MS

Campioni di riferimento
certificati:

- NIST 2709 San Joaquin Soil
- ERM CC690 Calcareus Soil

Elementi:

- Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy,
Ho, Yb

(A) HNO_3 e HCl

9 ml HNO_3 + 1 ml HCl

(B) ACQUA REGIA

5 ml di acqua regia

(C) REGIA INVERSA

12 ml di acqua regia inversa

(D) ACQUA REGIA e H_2O_2

8 ml di acqua regia + 2 ml di H_2O_2

OTTIMIZZAZIONE DEL METODO

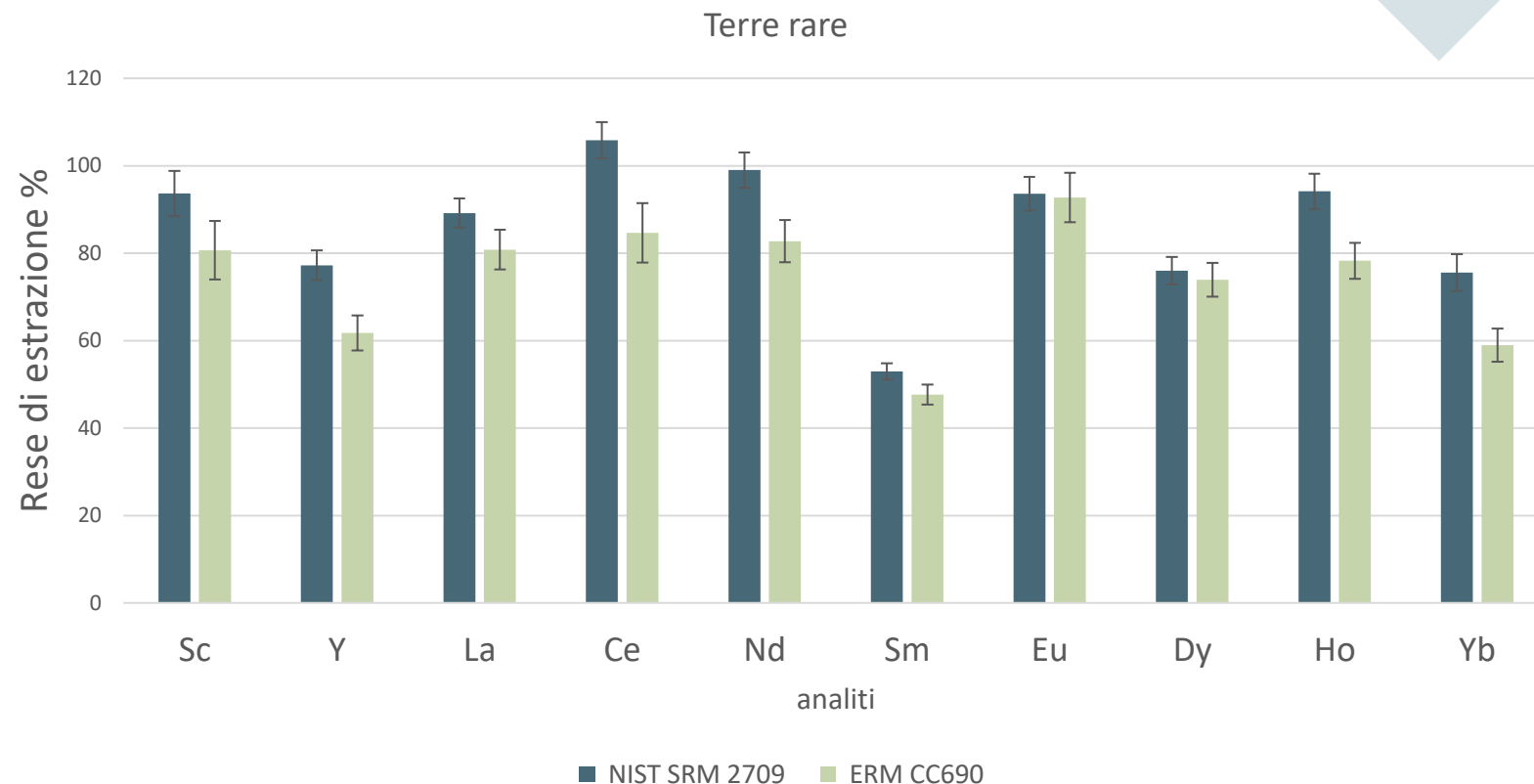
- Digestione acida coadiuvata da microonde
- ICP-MS

Campioni di riferimento certificati:

- NIST 2709 San Joaquin Soil
- ERM CC690 Calcareus Soil

Elementi:

- Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Yb



(D) ACQUA REGIA e H_2O_2

8 ml di acqua regia + 2 ml di H_2O_2



ANALISI DEI CAMPIONI

INQUINANTI INORGANICI

Cr, Cu, Ni, Pb, Cd, Co,
Zn

TERRE RARE

Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb,
Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu

CARATTERIZZAZIONE AGRONOMICA

pH, OC %, carbonati , C/N,
tessitura

INQUINANTI INORGANICI

- Suoli urbani:
 - Cu, Zn, Pb sono superiori al limite di legge (inquinamento urbano diffuso)
 - concentrazioni di Cd e Co sono inferiori al limite di legge per aree verdi pubbliche, private e residenziali
- Alpignano: concentrazioni di Cr e Ni sono superiori al limite di legge per aree verdi pubbliche, private e residenziali
- Monte Bracco: le concentrazioni di tutti i metalli pesanti sono mediamente più basse rispetto ai suoli urbani e inferiore ai limiti di legge.



TRATTAMENTO DEI DATI

PATTERN DELLE TERRE RARE

Normalizzazione rispetto al
campione di riferimento
(Post-Archean Australian Shale,
PAAS)

Frazionamento
(distinzione tra il comportamento delle
terre rare leggere e pesanti)

FATTORI DI ARRICCHIMENTO

$$EF = \frac{X_{sample} / Fe_{sample}}{X_{bck} / Fe_{bck}}$$

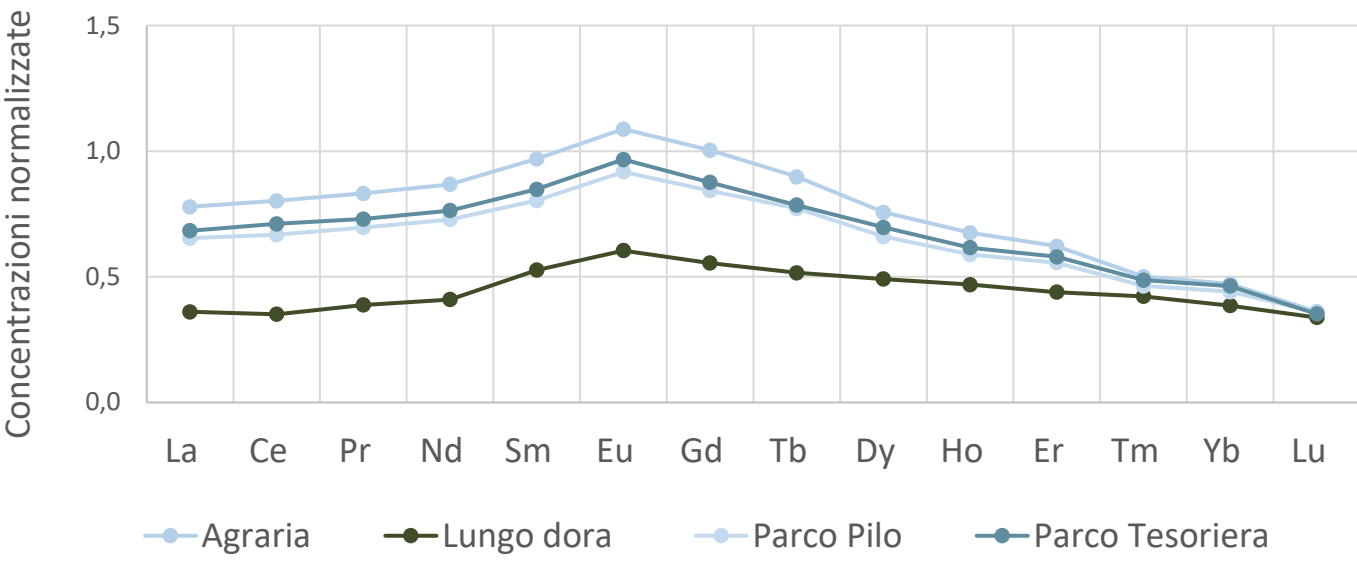
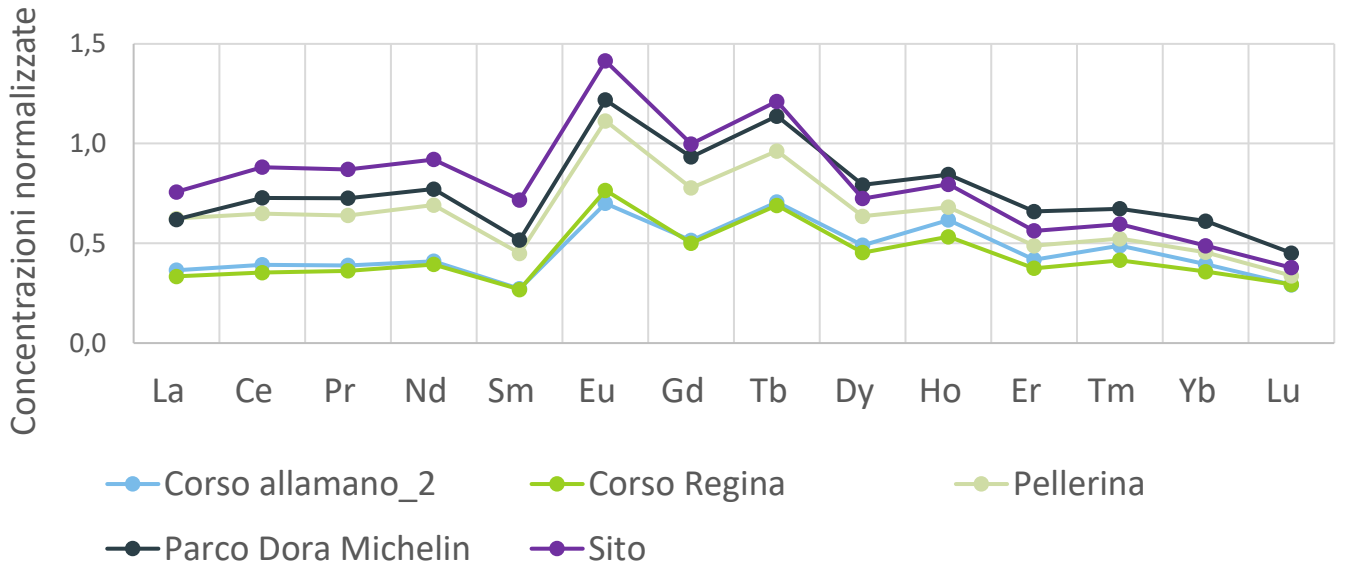
TRATTAMENTO CHEMIOMETRICO

Analisi delle Componenti
Principali

Correlazioni tra variabili e
similarità tra i campioni

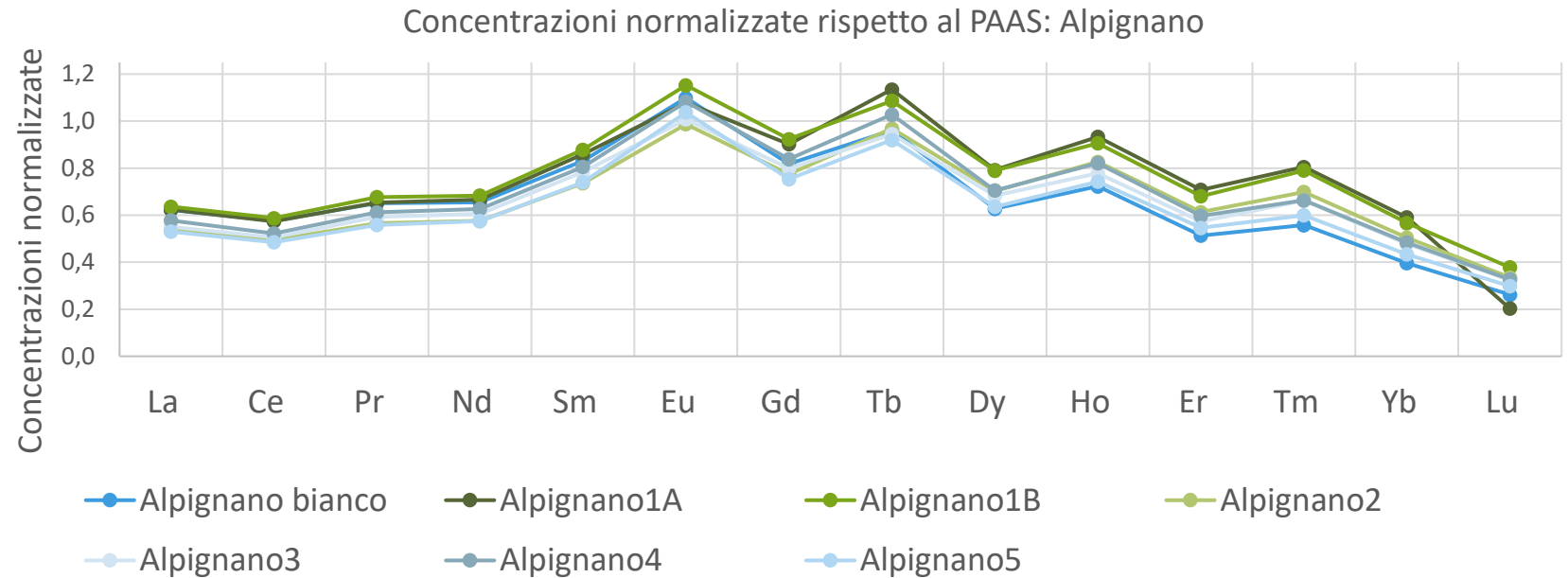
NORMALIZZAZIONE
RISPETTO AL
CAMPIONE DI
RIFERIMENTO (PAAS)

SUOLI
URBANI



NORMALIZZAZIONE RISPETTO AL CAMPIONE DI RIFERIMENTO (PAAS)

ALPIGNANO



Concentrazioni
Case Chiotte

>

Concentrazioni
Robella

Arricchimento
HREE

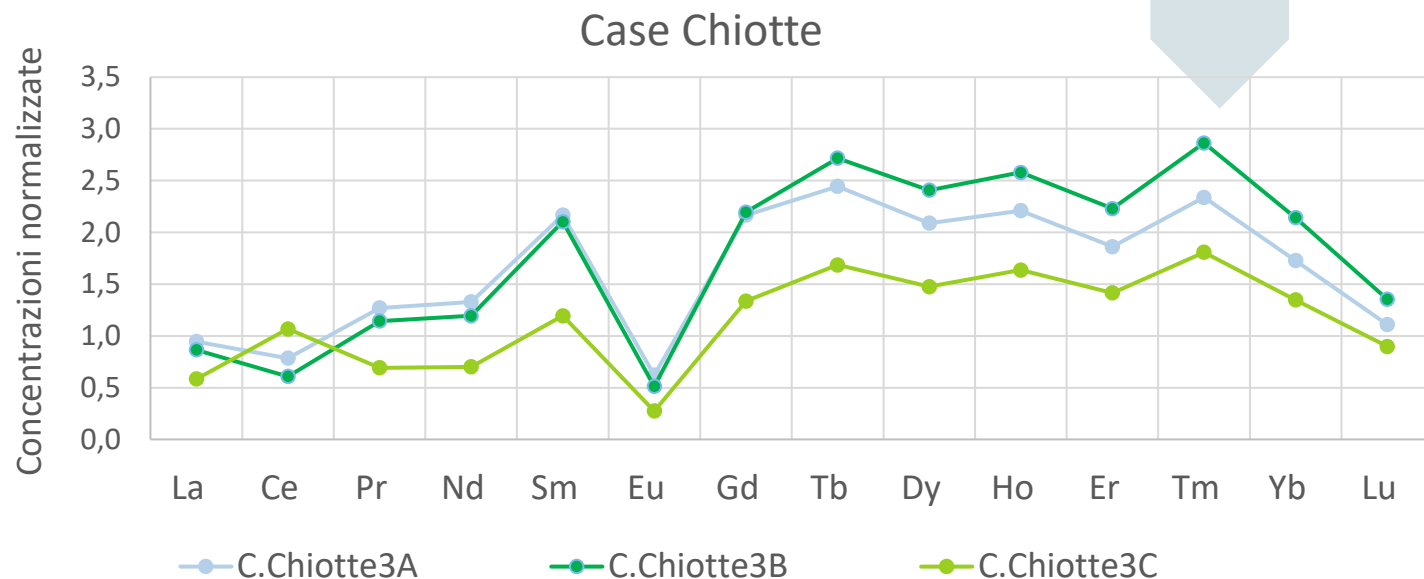
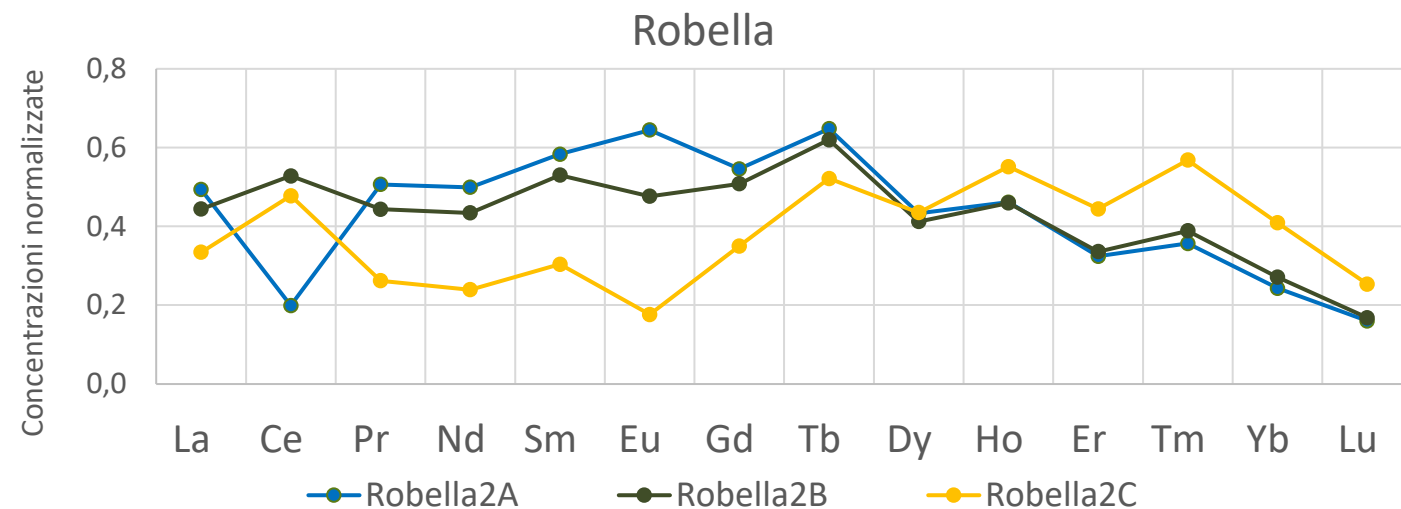
Orizzonte A e B:
arricchimento
LREE

Anomalia
negativa dell'Eu

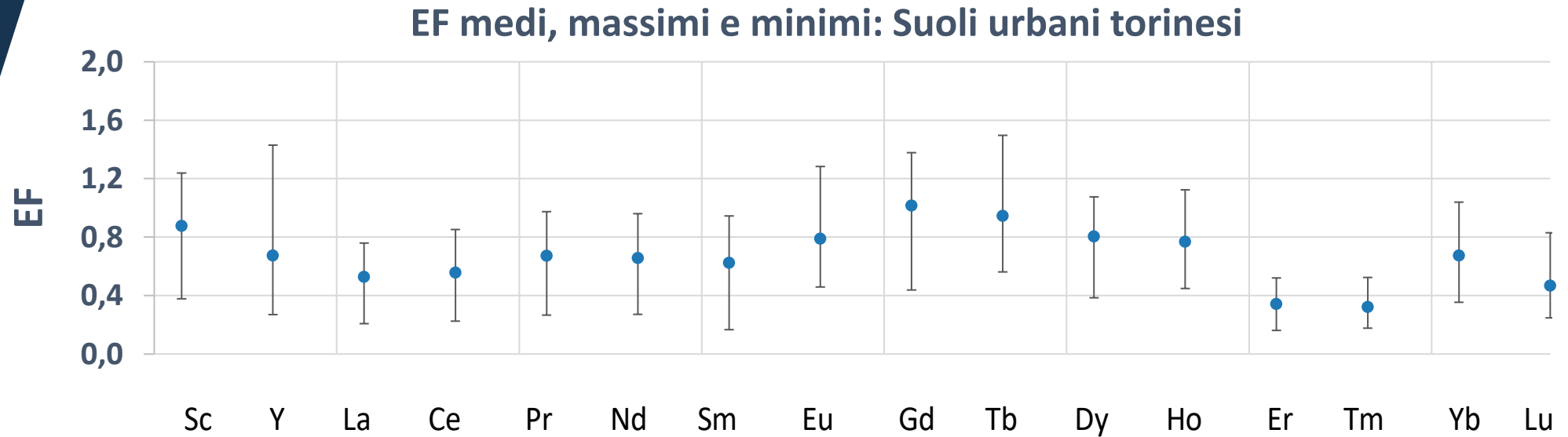
Orizzonte A:
anomalia
negativa Ce

Andamento
analogo in tutti e
tre gli orizzonti

Orizzonte C:
• arricchimento
HREE
• anomalia
negativa
dell'Eu



FATTORI DI ARRICCHIMENTO



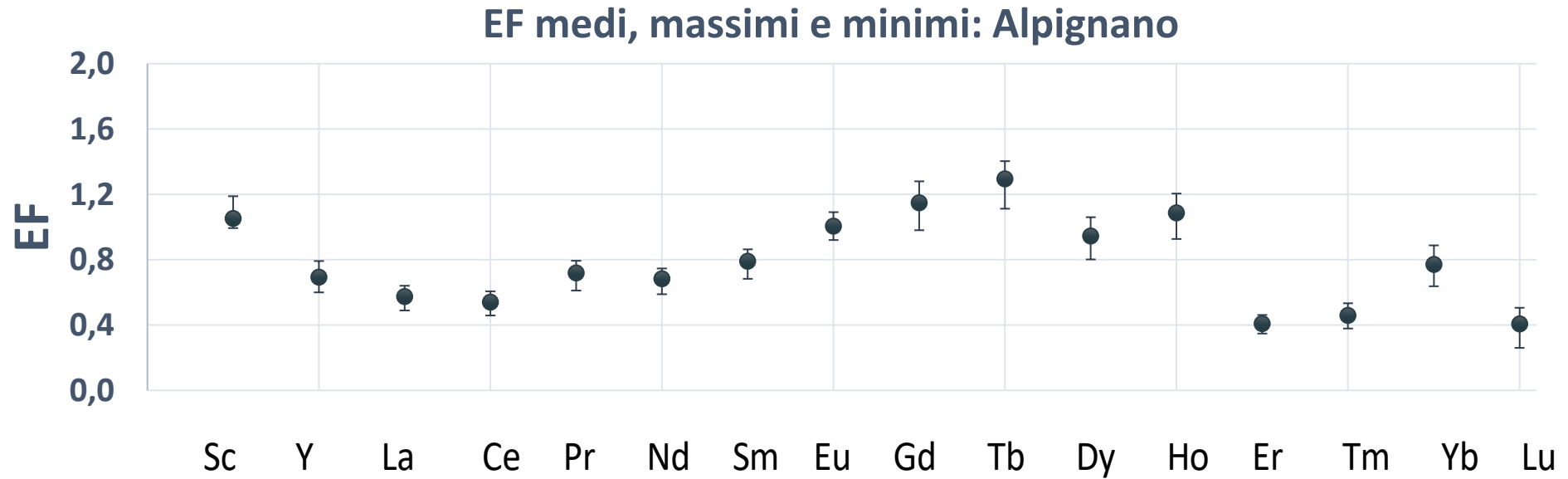
$$EF = \frac{X_{sample} / Fe_{sample}}{X_{bck} / Fe_{bck}}$$

$EF < 2 \rightarrow$ non arricchito

$2 < EF < 5 \rightarrow$ moderatamente arricchito

$5 < EF < 20 \rightarrow$ significativamente arricchito

FATTORI DI ARRICCHIMENTO



$$EF = \frac{X_{sample} / Fe_{sample}}{X_{bck} / Fe_{bck}}$$

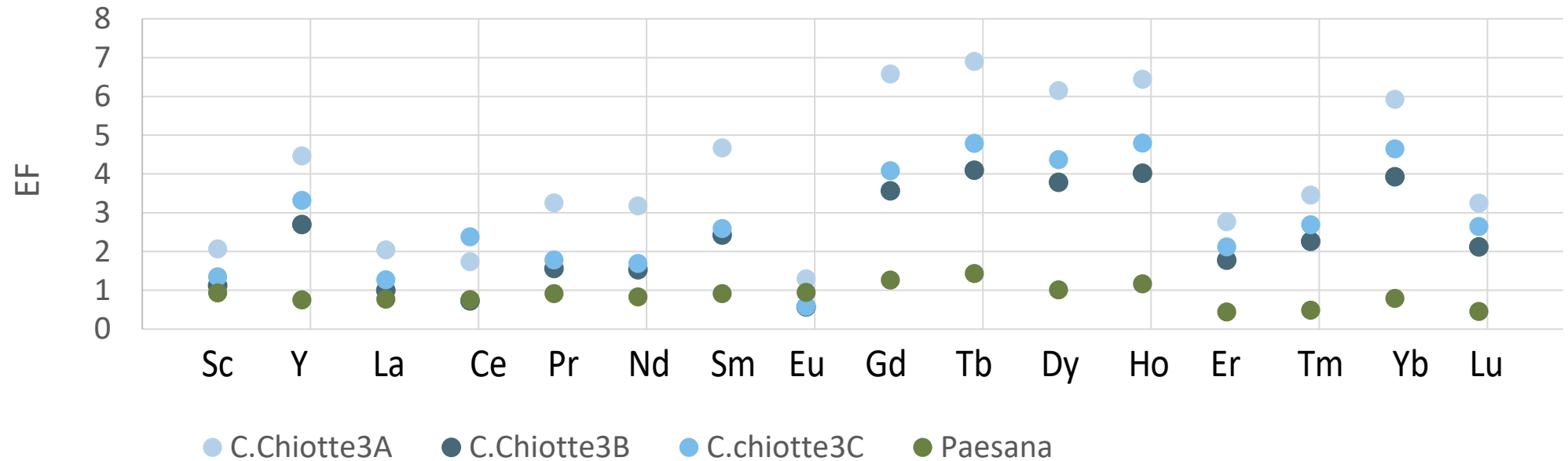
$EF < 2 \rightarrow$ non arricchito

$2 < EF < 5 \rightarrow$ moderatamente arricchito

$5 < EF < 20 \rightarrow$ significativamente arricchito

FATTORI DI ARRICCHIMENTO

Case Chiotte e Paesana



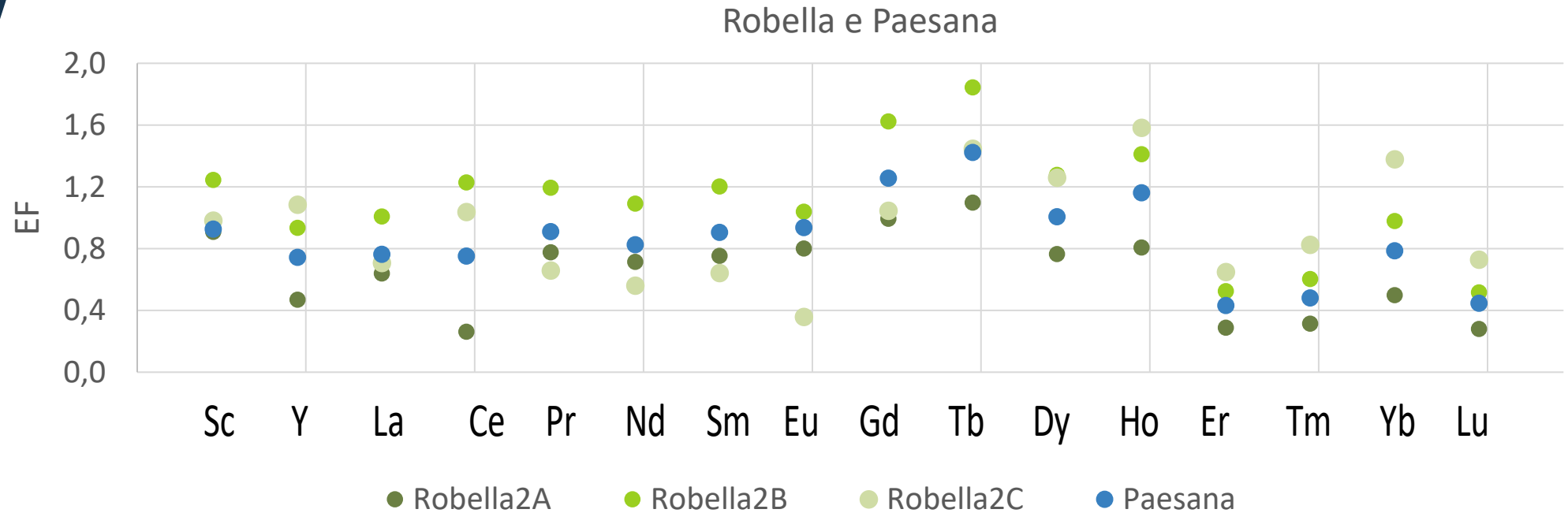
$$EF = \frac{X_{sample} / Fe_{sample}}{X_{bck} / Fe_{bck}}$$

$EF < 2 \rightarrow$ non arricchito

$2 < EF < 5 \rightarrow$ moderatamente arricchito

$5 < EF < 20 \rightarrow$ significativamente arricchito

FATTORI DI ARRICCHIMENTO



$$EF = \frac{X_{sample} / Fe_{sample}}{X_{bck} / Fe_{bck}}$$

EF < 2 → non arricchito

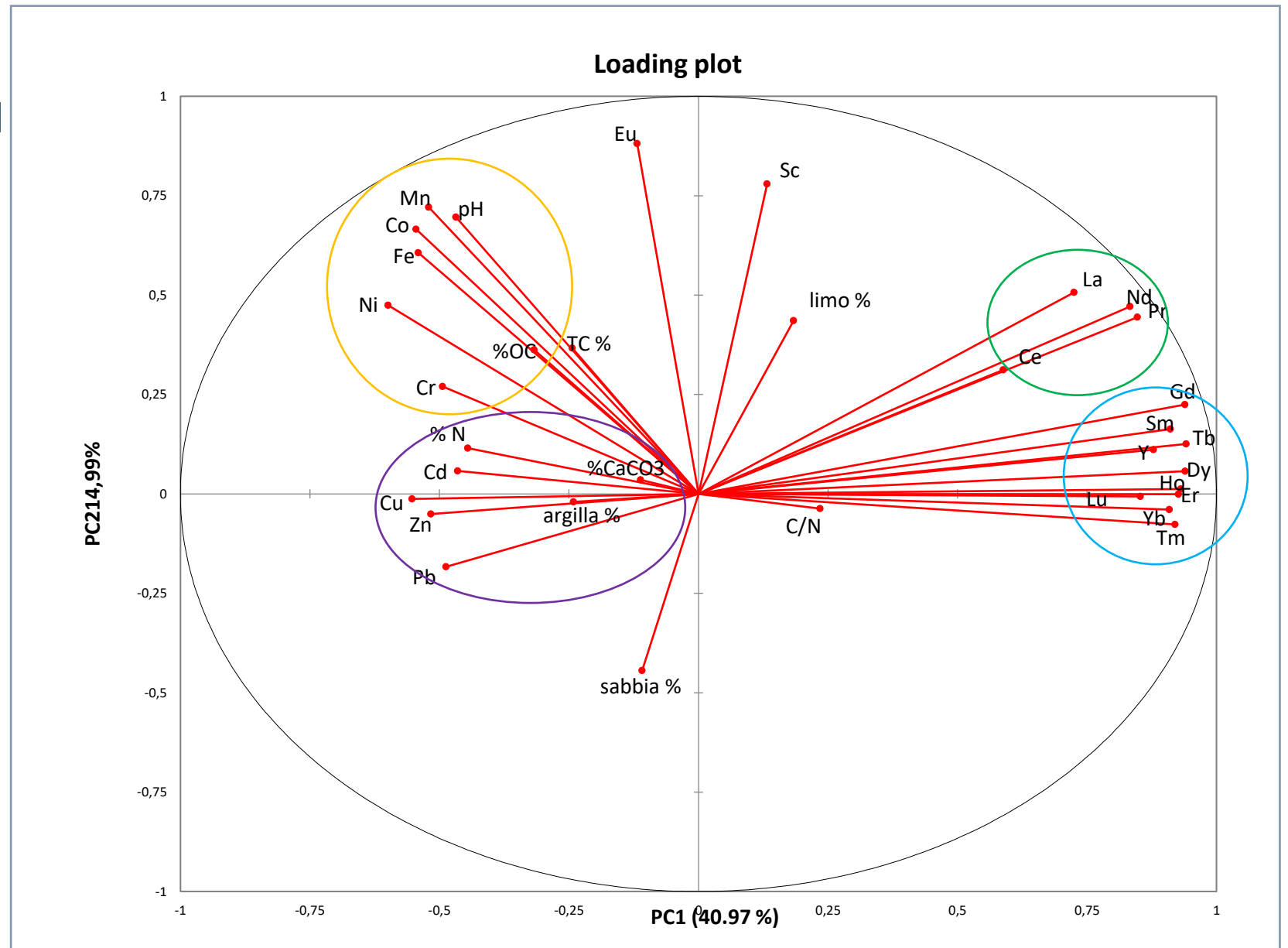
2 < EF < 5 → moderatamente arricchito

5 < EF < 20 → significativamente arricchito

ANALISI DELLE COMPONENTI PRINCIPALI

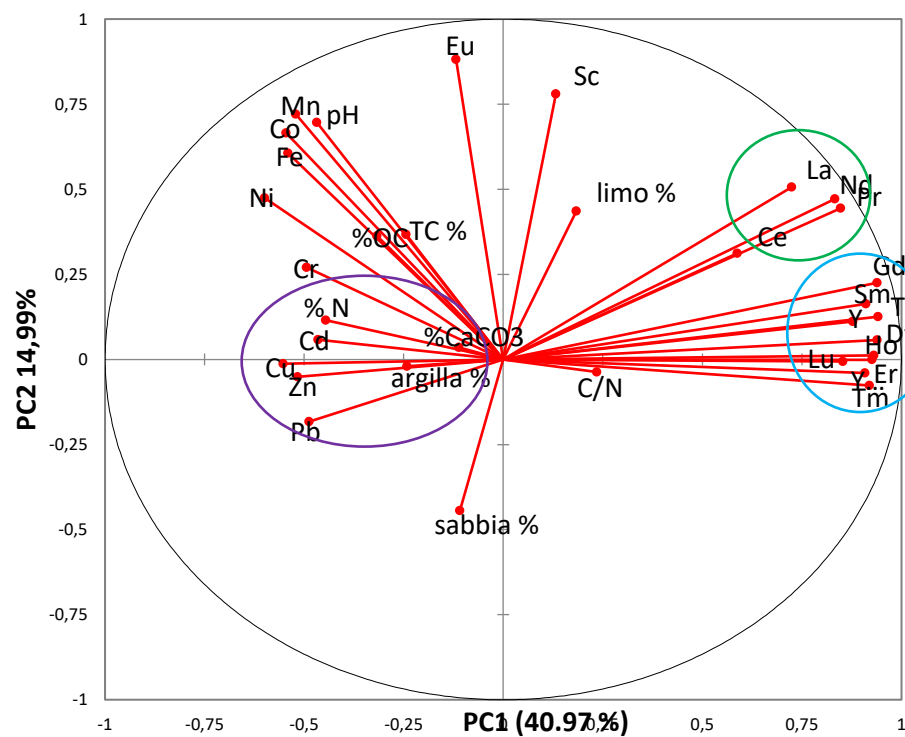
Separazione delle variabili:

- Terre rare
- Metalli di origine antropica
- Metalli di origine geogenica

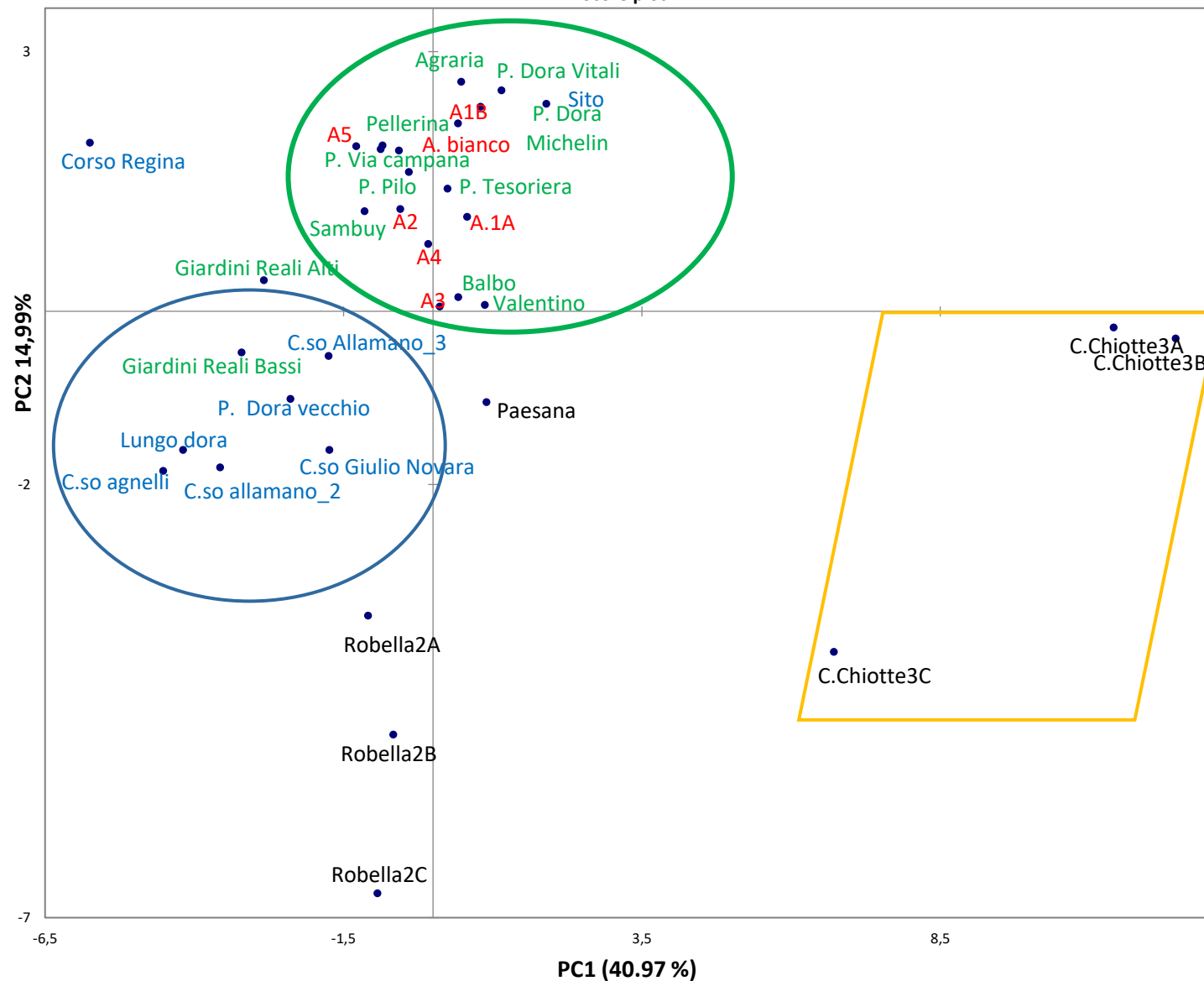


ANALISI DELLE COMPONENTI PRINCIPALI

Loading plot



Score plot



CONCLUSIONI

- ❖ Non si osserva una contaminazione da REE nelle aree urbane, ma di altri metalli pesanti
- ❖ Alcune zone industriali presentano un arricchimento di alcune REE
- ❖ Sono presenti alte concentrazioni di REE, soprattutto pesanti, nel sito di Case Chiotte
- ❖ Case Chiotte è un'area potenzialmente sfruttabile per l'estrazione di terre rare



Grazie per l'attenzione!

