



Università
Ca' Foscari
Venezia

Corso di Laurea Magistrale
in Scienze Ambientali
(ordinamento ex D.M. 270/04)

Tesi di Laurea

Determinazione di elementi in traccia in
campioni di neve artica per la valutazione
dei cicli deposizionali e
post-deposizionali a breve termine

Relatore

Ch. Prof. Carlo Barbante

Correlatore

Dott. Andrea Spolaor

Laureando

Federico Lucchetta
Matricola 796541

Anno Accademico

2016 / 2017

INDICE

INTRODUZIONE	4
1. CHIMICA DEGLI ELEMENTI IN AMBIENTI POLARI	8
1.1 LE AREE POLARI	8
1.2 ORIGINE NATURALE ED ANTROPICA DEGLI ELEMENTI CHIMICI IN ATMOSFERA	10
1.3 CICLI E FENOMENI DI TRASPORTO A LUNGO RAGGIO	
1.3 LA FOSCHIA ARTICA (ARTIC HAZE)	17
1.4 MERCURIO IN AMBIENTI POLARI	19
1.5 CHIMICA DEL MERCURIO	21
1.6 REAZIONI IN ATMOSFERA ED AMDE (ATMOSPHERIC MERCURY DEPLETION EVENTS)	24
1.7 CHIMICA DEL MERCURIO NEL MANTO NEVOSO	27
1.8 CARATTERISTICHE DEL MANTO NEVOSO	29
2. CAMPIONAMENTO DI NEVE SUPERFICIALE AD ALTA RISOLUZIONE	32
2.1 LOCAZIONE E DESCRIZIONE DEL SITO DI CAMPIONAMENTO	32
2.2 CONDIZIONI AMBIENTALI E CLIMATICHE DURANTE L'ESPERIMENTO	34
2.3 ACQUISIZIONE DATI METEOROLOGICI	35
2.4 CAMPIONAMENTO E CONSERVAZIONE DEI CAMPIONI	37
2.5 CARATTERIZZAZIONE GEOLOGICA DELL'AREA	38
2.6 VERIFICA DI INFLUENZE ESTERNE TRAMITE FATTORE DI ARRICCHIMENTO	40
3. TECNICA ANALITICA	42
3.1 INTRODUZIONE ALLE TECNICHE ANALITICHE UTILIZZABILI ESISTENTI PER ELEMENTI IN TRACCIA	42
3.2 TECNICA ANALITICA UTILIZZATA (ICP-MS)	44
3.2.1 SISTEMA DI INTRODUZIONE E VAPORIZZAZIONE DEL CAMPIONE	47
3.2.2 FONTE AL PLASMA	48
3.2.2 CONI DI INTERFACCIA E LENTI IONICHE	51
3.2.3 SPETTROMETRO DI MASSA E APPARATO RIVELATORE	52
3.2.4 INTERFERENZE SPETTRALI	53
3.2.5 CELLA DI COLLISIONE-REAZIONE (CRC)	54
3.3 CAUSE D'ERRORE STRUMENTALI	56
3.3.1 EFFETTO MEMORIA	57
3.3.2 EFFETTO MATRICE	57
3.4 LIMITI DI RIVELABILITÀ	58
4. METODOLOGIA	60
4.1 REAGENTI E STANDARD PRIMARI	60
4.2 PREPARAZIONE E PULIZIA DEL MATERIALE PER LE ANALISI	60
4.3 TRATTAMENTO E PREPARAZIONE DEI CAMPIONI	61
4.4 PREPARAZIONE DEGLI STANDARD	62
4.4.1 PROCEDIMENTO DI PREPARAZIONE DEGLI STANDARD DI TARATURA	62
4.4.2 STANDARD DI TARATURA BR, I, NA, K E CA (SERIE NON ACIDIFICATA)	65
4.4.3 STANDARD DI TARATURA MULTIELEMENTO (ME)	
4.4.4 STANDARD DI TARATURA MERCURIO (HG)	67
5. ANALISI STRUMENTALE E TUNING	69
5.1 PARAMETRI OPERATIVI STRUMENTALI ICP-MS	69
5.2 UTILIZZO CRC	69
5.2 INSERIMENTO CAMPIONI E PROGRAMMAZIONE AUTOMAZIONE ANALISI	70
5.3 PARAMETRI STRUMENTALI CON UTILIZZO CRC	71

6. RISULTATI	74
6.1 RETTE DI TARATURA	74
6.1.2 RETTE DI TARATURA BR, I, NA, K E CA (NA)	76
6.1.2 RETTE DI TARATURA MULTIELEMENTO (ME)	75
6.1.2 RETTE DI TARATURA DEL MERCURIO	77
6.2 CALCOLO DELLE CONCENTRAZIONE	77
6.3 RAPPRESENTAZIONE DEI RISULTATI OTTENUTI	79
6.4 LIMITI DI RIVELABILITÀ DEL METODO	83
6.5 RISULTATI DELL'ACQUISIZIONE DEI DATI METEOROLOGICI	85
7. DISCUSSIONE	89
7.1 STABILITÀ ANALITICA DEL MERCURIO	89
7.2 VARIABILITÀ SPAZIALE	90
7.3 STABILITÀ DEL MERCURIO ALLA CONSERVAZIONE	93
7.3 VARIAZIONI DEL MERCURIO ED ELEMENTI IN TRACCIA IN CAMPIONI SUPERFICIALI	95
7.5 EFFETTO DELLA PRECIPITAZIONE NEVOSA SULLE CONCENTRAZIONI SUPERFICIALI DI MERCURIO ED ELEMENTI IN TRACCIA	97
7.6 CONFRONTO CON ALTRI ANALITI	97
7.6.1 IONI MAGGIORI	97
7.6.2 BLACK CARBON	99
7.7 CALCOLO DEI FATTORI DI ARRICCHIMENTO (EF)	101
7.7.1 ARRICCHIMENTO IN BASE A RAPPORTO CROSTALE	101
7.7.2 ARRICCHIMENTO IN BASE AL RAPPORTO MARINO	102
7.7.3 FATTORE DI ARRICCHIMENTO PER L'ELEMENTO MERCURIO	106
7.8 PROSPETTIVE E IDEE PER FUTURE INDAGINI	
CONCLUSIONI	
SITOGRAFIA	111
BIBLIOGRAFIA	112

Abstract: Lo scopo della tesi è la determinazione tramite tecniche di spettrometria di massa (ICP-MS) di elementi in traccia, come Na, Fe, Ni, Mg, Mn, Pb, Cd, Hg, I, Br ecc. , presenti in campioni di neve artica (Isole Svalbard - Norvegia), campionati con risoluzione temporale oraria. Particolare attenzione è stata data alla determinazione del mercurio, considerando attentamente gli aspetti inerenti alla fase preparativa del campione, ed analitici, per la corretta quantificazione di questo elemento. I dati ottenuti dalle analisi per il mercurio e per gli altri elementi in tracce sono stati confrontati con altri parametri ambientali, come le condizioni metereologiche, la radiazione incidente ed un ampio spettro di composti ionici, oltre a prendere in esame le possibili origini degli elementi durante l'esperimento. I risultati ottenuti dal lavoro di tesi hanno permesso di ottimizzare e migliorare l'esperimento per le successive campagne di campionamento, per meglio studiare e comprendere i cicli deposizionali post- deposizionali a breve termine.

Abstract: The purpose of the thesis is the determination through mass spectrometry techniques (ICP-MS) of trace elements, such as Na, Fe, Ni, Mg, Mn, Pb, Cd, Hg, I, Br ecc. , present in arctic snow samples (Svalbard Islands - Norway), sampled with hourly time resolution. Particular attention has been given to the determination of mercury, after carefully considering all the aspects about the preparatory phase of the samples, and others analytical aspects, for the correct quantification of this element. The datasets obtained from the analysis of the mercury and the other trace elements, were compared with other environmental parameters such as weather conditions, incident radiation, and a broad spectrum of ionic compounds, as well examining the possible origin of the elements during the experiment. The results obtained from this thesis work have allowed to optimize and improve the experiment for the following sampling campaigns, to better study and understand the depositional cycles and the short-term post-depositional cycles.

INTRODUZIONE

La continua evoluzione degli scenari climatici, unita alla considerevole immissione di sostanze inquinanti di origine antropica, hanno determinato un crescente interesse del mondo scientifico nei confronti dello studio delle tematiche ambientali che possono essere influenzate dall'impatto delle attività umano .

La comprensione dei meccanismi che regolano i cicli biogeochimici degli elementi ed i fenomeni di trasporto globale degli inquinanti, sono solo alcuni degli aspetti inerenti lo studio dei processi ambientali del globo terrestre.

Risulta quindi necessario un approccio multidisciplinare, che prenda in considerazione la totalità dei possibili fattori ambientali che intervengono nei processi geochimici. Attraverso discipline quali la chimica (atmosferaica, analitica ed ambientale) la meteorologia, la statistica e la biologia si possono studiare processi ad elevata complessità.

Artide ed Antartide dimostrano di essere luoghi ideali per la conduzione di esperimenti scientifici poiché sono zone remote e praticamente disabitate, a notevole distanza dalle maggiori fonti di inquinamento antropogenico e naturale. Tuttavia, benchè le regioni polari siano considerate un laboratorio naturale idoneo allo studio di particolari processi ambientali, non sono immuni dall'inquinamento globale (Landy & Peel, 1981). Le aree polari risultano importanti quindi non solo per lo studio di processi naturali, ma anche per meglio comprendere l'impatto umano a livello globale. Talvolta per alcuni inquinanti possono intervenire fenomeni di trasporto a lungo raggio, in grado di perturbare gli equilibri naturali degli elementi in traccia in corrispondenza dei poli terrestri.

Nelle aree polari sono effettuati numerosi studi di carattere scientifico, che coinvolgono svariati enti di ricerca a livello internazionale; tuttavia la comprensione dei cicli deposizionali di elementi in traccia e di altri elementi di notevole interesse ambientale necessita di ulteriori approfondimenti.

Lo studio della distribuzione di elementi in traccia per la comprensione dei cicli deposizionali, tramite campioni di neve o ghiaccio, è da alcuni decenni oggetto di studio nel mondo della ricerca scientifica. Tuttavia non esistono molti data set ad alta risoluzione temporale utili a comprendere i cicli di deposizione e post deposizione (a breve e medio termine) per specifici composti chimici o elementi in traccia (ad esempio il Hg) nelle zone polari (Ikegawa et al., 1997).

Risulta quindi evidente la necessità di comprendere maggiormente i cicli biogeochimici attraverso la valutazione dei cicli deposizionali e post-deposizionali di elementi o composti, di origine naturale o antropica, talvolta potenzialmente correlati ai fenomeni di precipitazione atmosferica.

L'approccio investigativo di questo esperimento risulta essere innovativo poiché non esistono lavori di ricerca pregressi di questa tipologia; per tale motivo non possono essere sfruttate come base di partenza informazioni di studi pregressi.

L'analita di maggiore interesse per questo lavoro di tesi è l'elemento Mercurio (Hg), che a causa di fenomeni di trasporto a lungo raggio e della distillazione frazionata globale, meglio conosciuta come grasshopper effect (ECC – Canada), rappresenta una delle maggiori insidie nei confronti della salubrità degli ambienti polari. Il mercurio di origine naturale o antropica, è un microinquinante che dimostra notevoli rischi nei casi in cui la sua concentrazione ambientale sia apprezzabile, con le conseguenze che ne derivano per popolazioni esposte. L'elemento mercurio, analogamente ad altri elementi e molecole, tramite opportuni meccanismi, può accumularsi gradualmente nelle zone polari, causando modificazioni degli equilibri naturali e problemi di tossicità alle componenti biotiche presenti. La determinazione del mercurio, risulta interessante sotto il profilo delle reazioni fotochimiche atmosferiche correlate agli AMDE, nelle quali gli alogeni (Bromo in particolare) e l'ozono, giocano un ruolo fondamentale.

Il considerevole progresso delle metodiche e delle tecniche analitiche negli ultimi decenni, ha permesso di raggiungere elevate sensibilità strumentali, migliorando la comprensione di molti dei meccanismi che regolano i cicli deposizionali di elementi in traccia. La fase analitica dell'esperimento prevede la determinazione tramite tecniche di spettrometria di massa ICP-MS (Inductively coupled plasma - mass spectrometry) del mercurio e dei più rilevanti trace elements (TE, Elementi in traccia) presenti nei campioni.



Figura 1 - Strumento ICP-MS utilizzato (IPC-MS 7500 Agilent).

L'utilizzo di uno strumento efficace come l'ICP-MS risulta di strategica importanza, poiché siamo in presenza di concentrazioni analitiche nel range compreso tra i ng g^{-1} (nanogrammi su grammo) ed alcuni pg g^{-1} (picogrammi su grammo), nel caso del mercurio e altri TE. Nella determinazione analitica del mercurio, le quali concentrazioni nei campioni dell'esperimento possono essere al limite della sensibilità strumentale, la tecnica

ICP-MS offre la possibilità di analizzare tale elemento in concentrazioni nell'ordine di alcune ppt (parti per trilione, ovvero pg g^{-1}).

La corretta determinazione dell'elemento mercurio, inoltre, prevede la verifica di numerosi aspetti procedurali e analitici. Le analisi sui campioni dell'esperimento sono state effettuate a seguito di un considerevole tempo di conservazione. Sebbene la conservazione sia avvenuta in condizioni ottimali, risulta necessario verificare la stabilità alla conservazione di tale elemento.

La fase di esperimento/campionamento della neve superficiale ha avuto luogo nei pressi di Ny-Ålesund (Isole Svalbard - Norvegia), all'interno del circolo polare artico, durante il periodo primaverile, con lo scopo di comprendere maggiormente gli aspetti inerenti ai cicli deposizionali e post deposizionali di elementi in traccia, connessi sia con fenomeni di trasporto a medio-lungo raggio e sia legati a eventi localizzati nelle aree polari, quali gli AMDE (Atmospheric mercury depletion events). Per comprendere i cicli deposizionali e post-deposizionali a breve termine (scala giornaliera) è necessario attuare una tipologia di campionamento superficiale che preveda elevata frequenza temporale di prelievo dei campioni. L'esperimento prevede quindi una fase di campionamento di neve superficiale (primi 5 cm), eseguita con risoluzione oraria, attraverso una griglia di campionamento suddivisa in settori attigui.

Lo studio dei processi superficiali, oltre ad essere necessario a migliorare la comprensione dei cicli biogeochimici di specifici elementi, può essere utile per ottenere nuove informazioni riguardanti le variazioni di concentrazioni nelle carote di ghiaccio, che rappresentano ottimi archivi delle condizioni climatiche ed atmosferiche del passato.

I dati ottenuti dalle analisi del mercurio e degli altri elementi in traccia sono stati confrontati con altri parametri meteorologici, ovvero le condizioni la temperatura atmosferica e della neve, la radiazione solare incidente, velocità e direzione del vento e umidità relativa. Sono stati inoltre valutati altri importanti aspetti legati all'origine degli elementi, tramite l'analisi della provenienza delle masse d'aria che possono aver avuto un'influenza diretta durante il periodo dell'esperimento (backward trajectories). Sono state inoltre condotte in parallelo, per i medesimi campioni, le analisi di un ampio spettro di composti ionici tramite cromatografia ionica, e di altri parametri quali il Black Carbon e il carbonio organico tramite opportuna strumentazione.

In aggiunta alla valutazione del ciclo biogeochimico del mercurio su scala giornaliera si è cercato inoltre di comprendere le possibili origini degli elementi in traccia presenti nei campioni. L'uso dei fattori di arricchimento (EF - Enrichment Factor), rapportati ad opportuni elementi riferimento, e basandosi sul rapporto globale marino medio (Turekian,

1968), oppure crostale medio (Wedepohl, 1995), ci permette di mettere in evidenza, per specifici elementi, il possibile impatto antropico (legato ad immissioni locali o trasporto a lungo raggio) o di una particolare sorgente naturale.

L'esperimento si prefigge di valutare la variabilità temporale riguardante i processi deposizionali. Tuttavia sono necessarie ulteriori informazioni per dimostrare che tali variazioni non siano influenzate da aspetti quali la variabilità spaziale superficiale. Quindi, risulta di notevole importanza determinare quanto la variabilità spaziale superficiale possa interferire sul risultato dell'esperimento, ovvero verificare la possibile distribuzione disomogenea degli elementi in traccia negli strati superficiali del manto nevoso.

L'obiettivo principale della tesi è quello di valutare la dinamica del mercurio nella neve superficiale durante un periodo di costante irraggiamento solare, e valutare l'attendibilità e fattibilità di esperimenti riguardanti la variazione temporale a breve termine di elementi in traccia in campioni di neve superficiale, con lo scopo di ottenere informazioni utili al perfezionamento delle future applicazioni. Una migliore comprensione dei cicli deposizionali e post-deposizionali a breve termine risulta un ottimo ausilio nel perfezionamento della comprensione dei fenomeni ambientali del passato e la previsione dei futuri scenari climatici ed ambientali globali. Le nuove conoscenze in ambito dei processi deposizionali e post-deposizionali odierni, offrono interessanti informazioni che possono rappresentare dei mezzi di correzione dei modelli esistenti per specie reattive ed aiutare a meglio interpretare i risultati ottenuti tramite lo studio di carote di ghiaccio (Domine & Shepson, 2002).

I risultati sperimentali ottenuti e l'elaborazione degli stessi, hanno permesso di ottimizzare e migliorare l'esperimento per le successive campagne di campionamento, fornendo importanti informazioni riguardanti gli aspetti operativi del campionamento, l'efficienza alla conservazione, le fasi analitiche e di preparazione del campione. Si auspica che la considerazione degli aspetti operativi permettano di perfezionare questa tipologia di esperimenti, apportando un notevole contributo al settore scientifico che si occupa dello studio delle dinamiche dei processi ambientali.



Figura 2 - Campione di carota di ghiaccio (ice-core) per lo studio dei cicli deposizionali a lungo termine e la ricostruzione delle caratteristiche climatiche ed ambientali del passato
(Fonte: <https://naturalishistoria.files.wordpress.com>).

1. CHIMICA DEGLI ELEMENTI IN AMBIENTI POLARI

1.1 Le aree polari

Le zone polari giocano un ruolo fondamentale nella regolazione dei processi atmosferici e climatici globali e sono al centro dell'attenzione del mondo scientifico soprattutto a causa dei rapidi mutamenti climatici ai quali stiamo assistendo da alcuni decenni. Dagli inizi del 20° secolo, ma in particolar modo a partire dagli anni ottanta, l'Artide ha subito una marcata riduzione del ghiaccio marino che caratterizzava queste zone (Polyak et al., 2010), con un restringimento di oltre il 40% rispetto all'estensione media a lungo termine, e con una diminuzione della superficie di ghiaccio permanente (estivo) da 6,5 a 2,7 milioni di Km²; Allo stesso tempo in Antartide, inaspettatamente, si assiste ad un aumento dell'estensione dei ghiacci. Le terre emerse presenti in Artide inoltre, a causa dei cambiamenti climatici su larga scala, hanno subito una progressiva riduzione della copertura nevosa e dello strato di permafrost (Turner & Overland, 2009).

Si ritiene che le interferenze causate dalle attività antropiche nelle aree polari siano minime, essendo queste ultime distanti dalle maggiori fonti antropogeniche di inquinamento atmosferico; per questo motivo gli elementi chimici presenti nelle nevi polari riflettono il livello di background dell'inquinamento atmosferico globale (Landy & Peel, 1981; Wolff & Peel, 1985).

Tuttavia la principale causa dei cambiamenti climatici in Artide è verosimilmente imputabile alle attività umane sempre più consistenti, il quale impatto probabilmente è stato sottovalutato (Huntington et al., 2007). Mentre la troposfera antartica risulta meno esposta agli inquinanti di origine antropica, la troposfera artica risulta molto più interessata dalla presenza di inquinanti provenienti dai continenti industrializzati, situati nell'emisfero boreale. Viceversa la troposfera Antartica, essendo circondata dall'Oceano antartico, diviene meno esposta a masse d'aria contenenti inquinanti di tipo antropogenico, più caratteristiche delle zone artiche. La troposfera artica, oltre ad essere esposta, analogamente all'Antartide, a masse d'aria contenenti composti di origine naturale, come polveri trasportate dal vento, gas marini e particelle di vario tipo, subisce maggiormente l'influsso delle attività antropiche (Barrie & Delmas, 1994). La troposfera artica ed antartica risultano essere assottigliate rispetto allo spessore troposferico globale (di circa 18 Km all'equatore), raggiungendo un'estensione verticale di circa 8 Km (Barrie & Delmas, 1994). Per tale motivo l'atmosfera polare risulta essere molto più reattiva per la vicinanza con il comparto troposferico e la possibile presenza di ozono da esso derivato.

Registrazioni storiche della composizione atmosferica, reperibili tramite l'analisi di carote di ghiaccio, confrontate con misurazioni delle proprietà ottiche dell'atmosfera e la sua composizione, dimostrano che l'Artide è stato particolarmente inquinato a partire dagli inizi del secolo scorso (Barrie & Delmas, 1994).

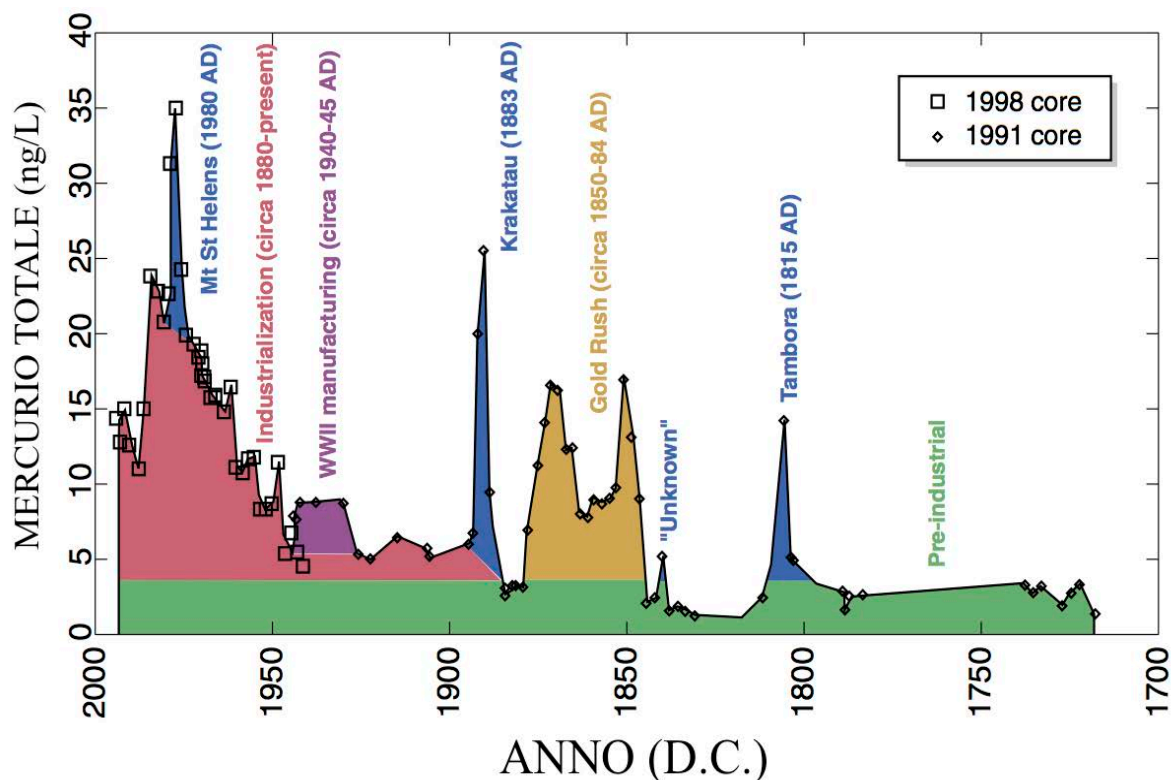


Figura 1.1 - Ricostruzione storica rappresentante l'andamento della deposizione di mercurio ottenuti dall'analisi di una carota di ghiaccio ad alta risoluzione contenente informazioni riguardo alla deposizione del mercurio atmosferico dall'anno 1720 all'anno 1993. Si possono notare dei picchi in corrispondenza di emissioni di fonti di tipo antropogenico o naturale. Sito di campionamento: Ghiacciaio Upper Freemont, Wyoming, U.S.A. (Schuster et al., 2002).

Il fenomeno denominato Arctic Haze, causato da attività antropiche, contribuisce considerevolmente all'aumento di inquinamento nelle zone artiche. L'Arctic Haze di origine antropogenica, contenente nel suo aerosol black carbon (particolato carbonioso) e solfati, risulta influire in modo significativo sull'aumento di temperatura nelle zone artiche, contrariamente a quanto accade nel resto del globo. La presenza di Arctic Haze inoltre può perturbare in modo marcato cicli biogeochimici di molti elementi (Barrie & Delmas, 1994). Lo studio delle caratteristiche della troposfera artica, fortemente relazionate con i processi deposizionali che avvengono a livello del suolo, risulta indispensabile all'ottenimento di un miglior grado di comprensione della chimica dei processi ambientali e dei cambiamenti climatici.

1.2 Origine naturale ed antropica degli elementi chimici in atmosfera

Nell'atmosfera terrestre si trovano sospese molteplici particelle, molecole o ioni, la quale origine può essere imputata a fonti di tipo naturale ed antropogenico.

Esistono molte fonti naturali di emissione di elementi in traccia, che contribuiscono in modo significativo a perturbare in modo intermittente o ininterrottamente le caratteristiche chimiche dell'atmosfera terrestre.

Le maggiori fonti naturali che consentono la dispersione di elementi in traccia in atmosfera sono le seguenti (Lantzy, 1979; Pacyna, 1986):

- Degradazione meteorica di rocce e depositi minerali
- Eruzioni vulcaniche
- Spray marino
- Combustione di foreste
- Emissione di origine biologica

Una delle maggiori fonti naturali di emissione di elementi in traccia in atmosfera è la polvere trasportata dal vento (Windblown dust), proveniente principalmente dalle aree desertiche. Si stima che l'emissione globale di Mn contenuto nelle polveri trasportate dal vento superi più di 24 volte l'emissione dello stesso elemento in traccia da fonti antropogeniche in Europa.

L'origine naturale di elementi in traccia in atmosfera come Bi, Cd ed As è da attribuire ai vulcani (Pacyna et al., 1984).

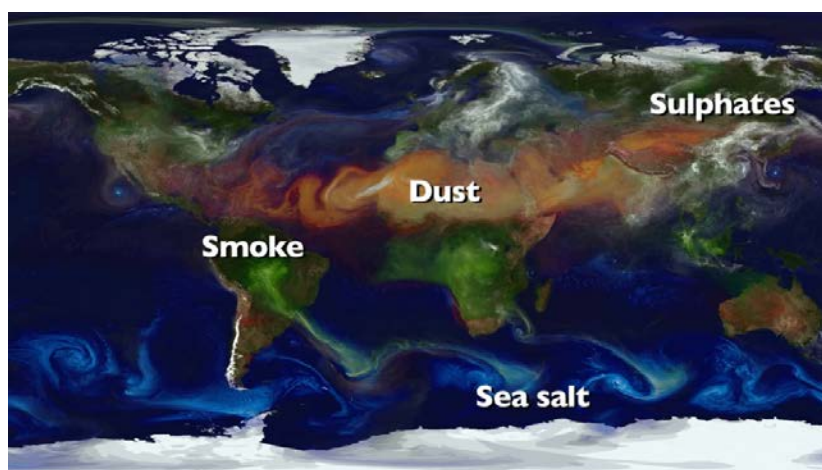


Figura 1.2 - Emissione globale di aerosol atmosferico (modello GEOS-5 a 10 km di risoluzione). Le polveri di origine superficiale (Windblown dust) sono rappresentate in color rosso, , il sale marino in azzurro, il fumo prodotto da combustione di biomasse in color verde, mentre le emissioni di solfati e altri composti derivati dalle emissioni vulcaniche o dalla combustione di carburanti di origine fossile (Fonte: *William Putman, NASA – Goddard*).

Si stima che le fonti biogeniche rappresentino circa il 30-50 % delle emissioni globali di elementi in traccia. Per molti elementi in traccia (Trace elements - TE) classificabili come metalli tossici (come ad esempio il mercurio), i flussi naturali sono inferiori rispetto all'influenza delle attività umane (Nriagu, 1989). Una delle maggiori fonti naturali di emissione di elementi in traccia sono le aree desertiche del globo, nelle quali le polveri possono essere efficacemente disperse tramite il trasporto eolico (Windblown dust, ovvero la polvere trasportata dal vento). Inoltre, la quantità di emissioni derivate da fonti naturali di questa tipologia, possono incrementare con l'aumento del tasso di desertificazione (Franklin, 2006).

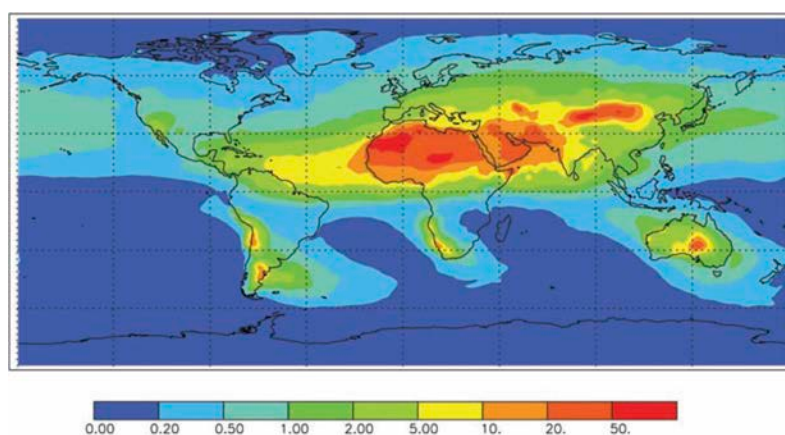


Figura 1.3 - Distribuzione globale della deposizione media annuale di polveri (g m^{-1}) (Jickells & Z.S., 2005).

Si stima inoltre che l'emissione globale di Mn contenuto nelle polveri trasportate dal vento può superare di 24 volte l'emissione dello stesso elemento in traccia da fonti antropogeniche in Europa. Mentre l'origine naturale di elementi in traccia in atmosfera, quali Cd e As, è da attribuire per lo più alle eruzioni vulcaniche (Pacyna et al., 1984).

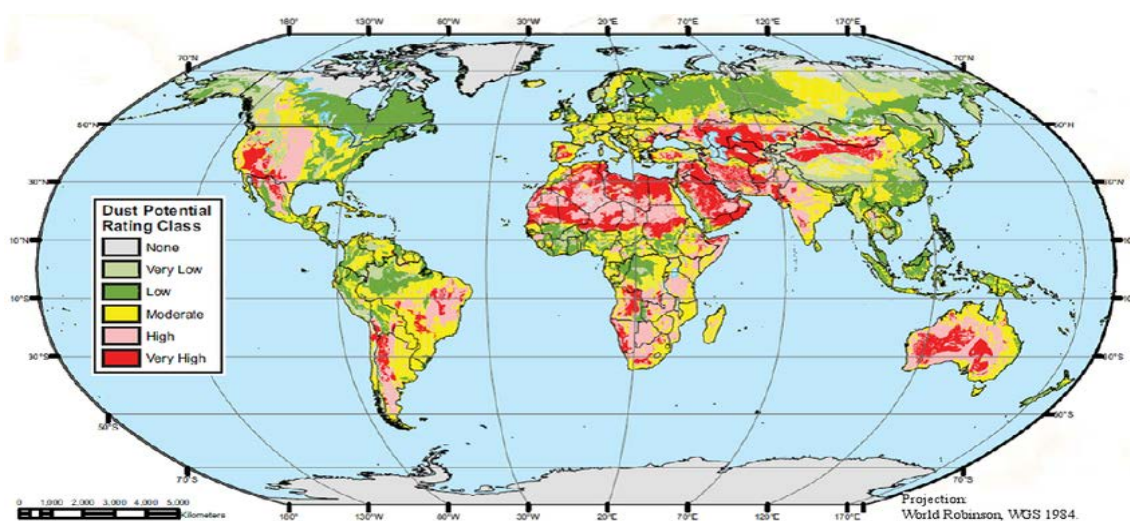


Figura 1.4 - Potenziale globale di immissione naturale di polveri in atmosfera (DTF, 2013)

Le molteplici attività umane localizzate nell'emisfero boreale possono avere forte impatto sugli ecosistemi artici e sui cicli biogeochimici degli elementi. Le emissioni causate dalle attività antropiche, maggiormente localizzate alle medie latitudini, possono subire un trasporto a lungo raggio fino a raggiungere ed impattare le zone polari.

Tra le fonti antropogeniche di elementi in traccia nell'atmosfera possono essere comprese le seguenti attività:

- attività industriali (es. raffinerie e industria chimica),
- attività minerarie, processi di estrazione di metalli e fonderie,
- utilizzo di fertilizzanti e pesticidi,
- vernici e solventi,
- produzione e smaltimento di rifiuti
- impianti di depurazione,
- emissione dei mezzi di trasporto e motori a combustibili fossili,
- la combustione di carbone e i relativi residui,
- di rifiuti e di combustibili di origine fossile.

Nell'ambiente terrestre gli elementi in traccia possono essere sottoposti all'azione di molteplici processi di tipo chimico-fisico, i quali possono regolare i fenomeni di trasporto atmosferico e deposizionali.

La presenza a livello atmosferico di metalli in traccia, risulta essere un fattore di grande interesse, soprattutto per le caratteristiche tossicologiche di alcuni di essi (in particolar modo il mercurio, il piombo e il cadmio). Metalli definiti pesanti, con peso atomico e densità almeno 5 volte superiore a quella dell'acqua, possono venire dispersi in grandi quantità a seguito di attività umane di varia tipologia. L'attività di estrazione mineraria, unita alla presenza di fonderie e di altre attività correlate alla lavorazione dei metalli, rappresentano una delle maggiori fonti di dispersione di tali elementi in atmosfera (Tchounwou et al., 2012).

Esistono molti aspetti che interessano la dispersione in atmosfera dei metalli in traccia, i quali possono subire processi che ne agevolano la mobilità; uno schema semplificato di alcuni fenomeni che avvengono negli ambienti acquatici e che regolano gli scambi con l'atmosfera sovrastante è presente in figura 1.5.

Alcuni dei processi che possono interferire con la mobilità del metallo sono:

- Aspetti Chimico-fisici
- Aspetti biologici (attività microbiologica, fungina, vegetale ed animale)
- Aspetti geologici (mineralogia, struttura e litologia)
- Aspetti idrologici (erosione fluviale o marina)

- Trasporto gassoso (parametri di flusso e permeabilità dell'aria)
- Condizioni meteorologiche e clima (agenti atmosferici che contribuiscono a fenomeni di erosione eolica, pluviale e altri aspetti legati all'irraggiamento solare).

Mentre i processi geochimici che regolano il trasporto e di metalli in tracce, eventualmente catalizzati da attività batterica, possono essere:

- Degradazione chimica di rocce e minerali
- Reazioni biologiche
- Reazioni di ossidoriduzione
- Reazioni acido-base
- Formazione di complessi metallici
- Precipitazione di minerali
- Assorbimento, complessazione e chelazione dei metalli nel particolato organico e minerale
- Decadimento radioattivo
- Partizione dei metalli tra acqua e liquidi immiscibili.

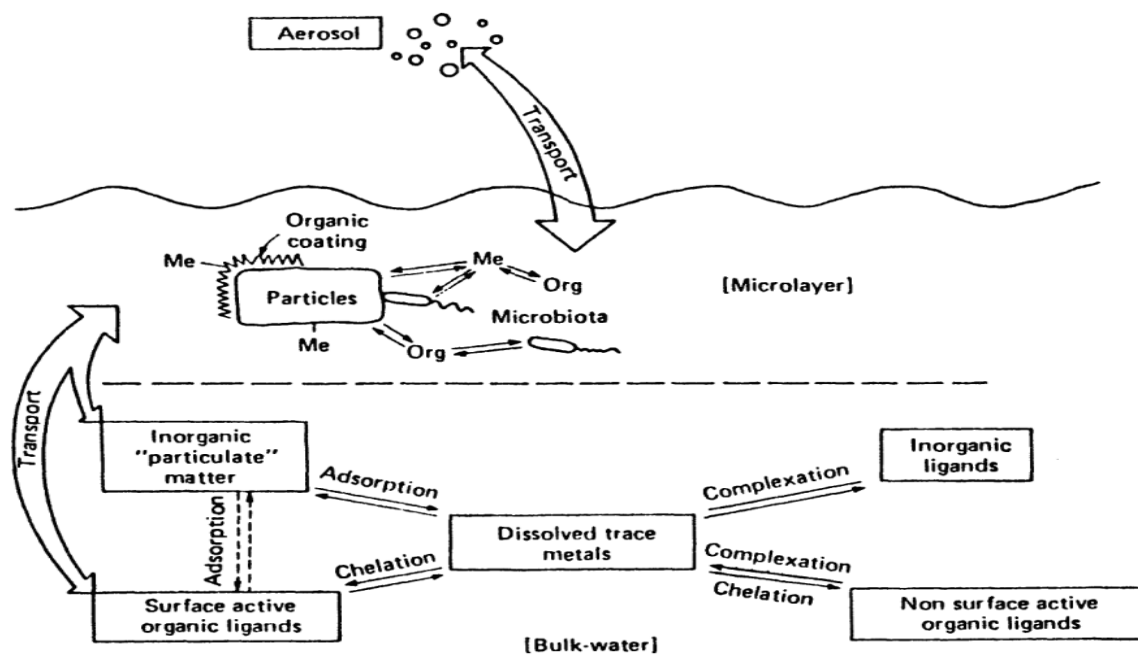


Figura 1.5 - Rappresentazione schematica del destino dei metalli in traccia, che competono tra di loro e con i cationi marini maggiori per occupare siti di adsorbimento, o subire in effetto di chelazione e complessazione attraverso agenti di natura organica ed inorganica presenti all'interfaccia aria/acqua. Tramite l'aerosol marino tali elementi possono essere dispersi in atmosfera (Lion et al., 1981b).

La combustione incontrollata di combustibili di origine fossile rappresenta uno dei maggiori fattori di mobilitazione di elementi in traccia, i quali sono dispersi nell'atmosfera (Edwards & Muela, 1980). Sebbene qualunque tipo di combustibile fossile possa essere fonte di una vasta gamma di elementi in traccia, la combustione di carbone

può emettere elementi caratteristici quali Be, Co, Mo, Sb e Se, mentre la combustione di oli minerali produce maggiormente il rilascio di Ni e V.

Una enorme quantità di elementi definiti metalli, come mercurio, alluminio, rame, piombo, ferro e molti altri sono immessi nell'atmosfera a seguito di attività umane.

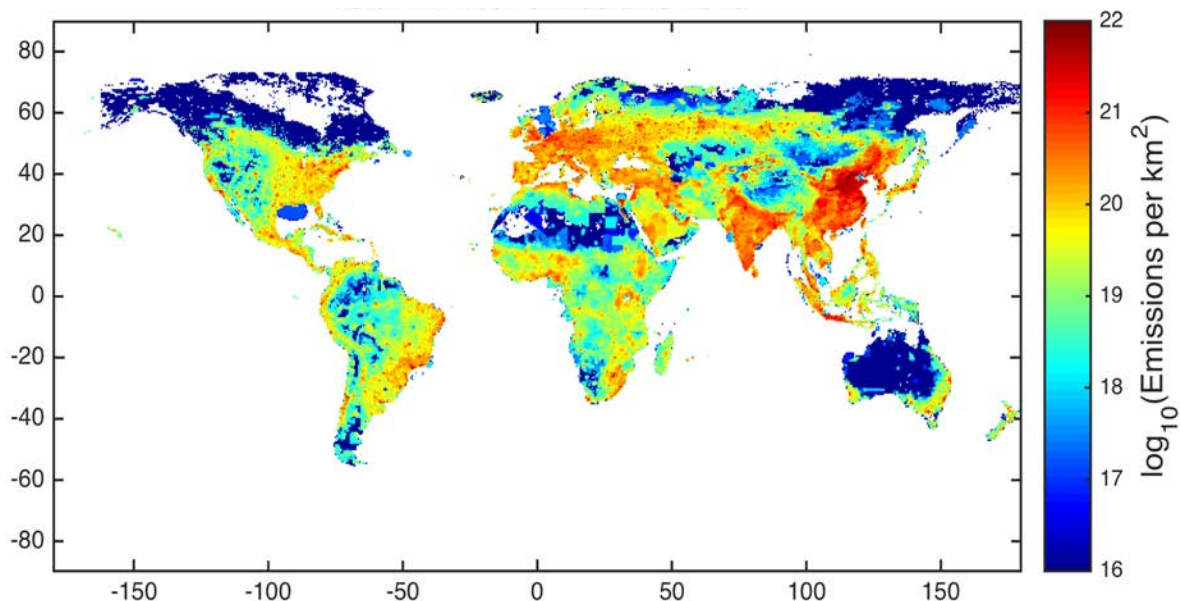


Figura 1.6 - Distribuzione globale delle fonti di emissione antropogenica in atmosfera, rappresentata tramite il numero di particelle emesse (unità annuali per Km²), nell'anno 2010 (Paasonen et al., 2016).

Molti studi dimostrano che, nel caso del mercurio, le emissioni di da fonti di tipo antropogenico sono almeno pari alla quantità emessa da fonti naturali (Steffen et al., 2008).

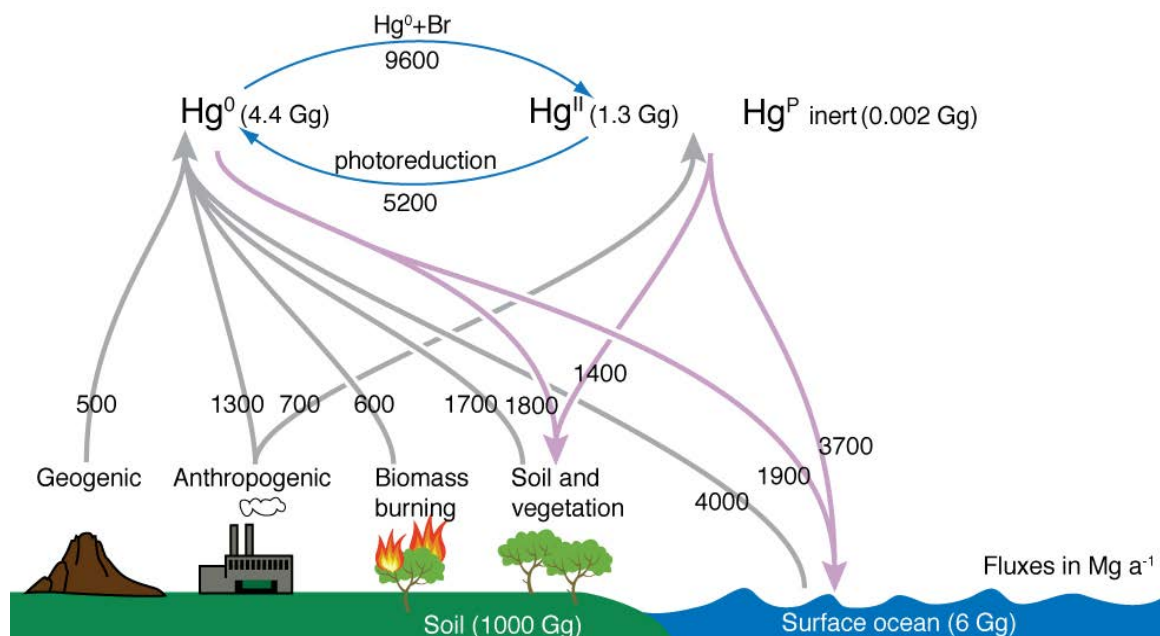


Figura 1.7 - Bilanci atmosferico globale del mercurio derivato dal modello GEOS-Chem (Holmes et al., 2010).

Il fattore di emissione di mercurio derivato dalla combustione di biomasse varia da 30 a 1500 µg Kg⁻¹ di combustibile, valori molto variabili in base alla tipologia di combustibile

e le caratteristiche intrinseche alla combustione. Si può stimare che il quantitativo di mercurio emesso a livello globale sia 675 ± 240 tonnellate annue (Friedli et al., 2009). Esistono svariate fonti antropogeniche di mercurio, il quale contributo relativo all'ammontare totale delle emissioni viene stimato in circa il 30% annuo. Tra le principali possiamo annoverare le emissioni causate dalla combustione di carbon fossile, miniere e processi di post estrazione, la raffinazione del petrolio, la produzione di cemento. L'utilizzo di mercurio per creare un amalgama in grado di separare l'oro risulta essere una delle maggiori minacce alla presenza di questo elemento in atmosfera (UNEP, 2013). Molti studi dimostrano che le emissioni di mercurio da fonti di tipo antropogenico sono almeno pari alla quantità emessa da fonti naturali (Steffen et al., 2008). Si suppone inoltre che le emissioni da fonti di tipo antropogenico possano condurre a un incremento del mercurio atmosferico su scala locale, regionale o globale, con fenomeni deposizioni negli ecosistemi terrestri e acquatici. Si stima che l'incremento deposizione globale di mercurio rispetto ai tempi precedenti alla era industriale corrisponda ad un fattore di 3 ± 1 (Lindberg et al., 2007).

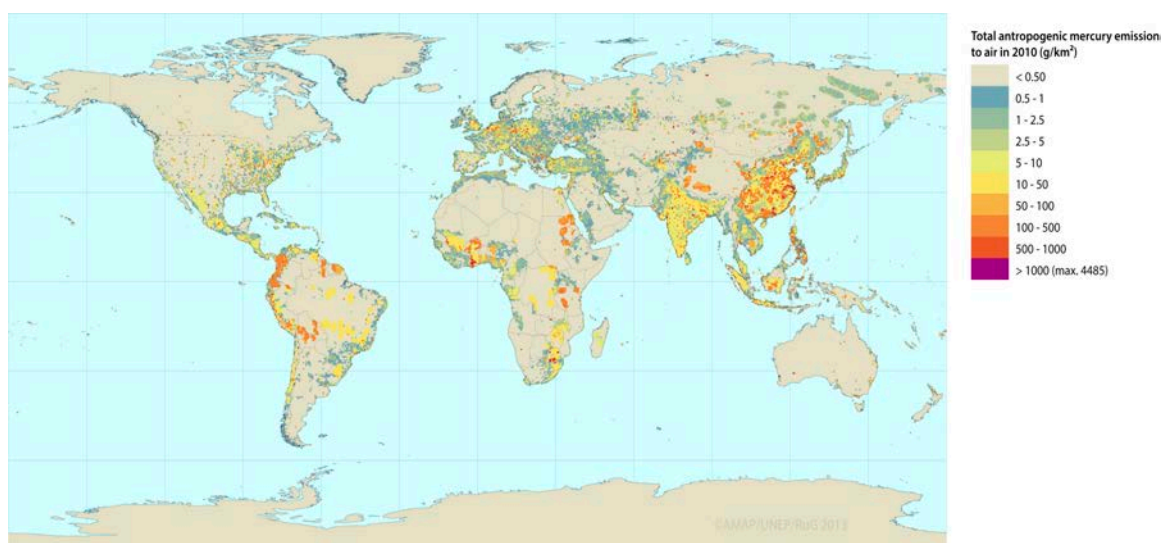


Figura 1.8 - Distribuzione geospaziale globale delle fonti di emissione di mercurio in aria (g Km⁻²), per l'anno 2010. (fonte www.amap.no/mercury-emissions)

Recenti modelli ambientali stimano che l'emissione annuale di mercurio, la quale si stima varia dalle 5500 alle 8900 tonnellate di mercurio (UNEP, 2013), abbia un contributo naturale minoritario, corrispondente a circa il 10% delle emissioni totali. Alcuni studi inoltre suggeriscono che la sorgente primaria di mercurio in atmosfera sia di origine antropogenica, ed in particolar modo il contributo maggiore è imputabile alla

combustione di carbone e combustibili fossili (Tian et al., 2012). Tuttavia non sono da escludere effetti localizzati\regionali legati all'estrazione mineraria.

1.3 Cicli e fenomeni di trasporto a lungo raggio

Sebbene le aree polari rappresentino luoghi incontaminati e remoti da fonti antropiche di inquinamento, possono essere comunque interessati da un'abbondante presenza di elementi e molecole di origine non locale. I fenomeni di trasporto a lungo raggio, ampiamente dimostrati dalla letteratura scientifica, possono intervenire nel trasporto degli elementi in traccia su scala globale. La Circolazione atmosferica globale è un sistema in grado di trasportare masse d'aria a lunghe distanze, e con esse molti elementi in traccia e molecole di vario tipo.

Il rapido ed efficiente trasporto atmosferico su larga scala di inquinanti provenienti dalle zone antropizzate verso le elevate latitudini, può dare luogo al fenomeno denominato Arctic Haze, tipico delle zone artiche nell'emisfero boreale; questo fenomeno avviene tipicamente durante la fine del periodo invernale e l'inizio di quello primaverile (Shaw & Khalil, 1989).

Le aree Artiche, come asserito da Barrie & Delmas (1994), sono esposte a fenomeni di accumulo di sostanze potenzialmente tossiche per l'uomo e per gli ecosistemi polari.

Il mercurio, elemento di maggior interesse per questo lavoro di tesi, è esposto, analogamente ad altri elementi o molecole, a fenomeni di trasporto a lungo raggio, che disperdono a livello globale tale inquinante.

Un importante fenomeno che può intervenire nel trasporto di mercurio verso i poli terrestri, in modo analogo al destino di alcuni inquinanti organici persistenti (Persistent organic pollutants, POP's) è la distillazione frazionata globale, denominata effetto "Grasshopper" (cavalletta). Questo modello di trasporto idealizzato prevede che gli inquinanti subiscano una successione di volatilizzazioni e deposizioni con progressivo accumulo di inquinanti nelle regioni più fredde del pianeta; a causa delle basse temperature in tali regioni, inquinanti come il mercurio, non hanno sufficiente energia termica per essere riemessi nella circolazione atmosferica globale (ECC – Canada). Questo fenomeno interessa in particolar modo sostanze di elevata tossicità appartenenti alla classe degli inquinanti organici persistenti, come i PCB (policlorobifenili), contaminanti di origine industriale che possono essere volatilizzati tramite la combustione di biomasse (Eckhardt et al., 2007), e il DDT (para-diclorodifeniltricloroetano), un noto insetticida.

La distillazione frazionata globale quindi permette il trasporto di composti semivolatili verso latitudini via via maggiori, attraverso una serie di cicli di trasporto atmosferico,

interrotti da cicli deposizionali e di successiva revolatilizzazione, oltre che da variazioni stagionali correlate con la temperatura (Wania & MacKay, 1996). È stato ipotizzato inoltre che la modalità di accumulazione in ambienti polari (tramite condensazione a freddo) ed il frazionamento su larga scala delle sostanze inquinanti, sia controllato dalla pressione di vapore delle stesse (Wania & Mackay, 1993). Il tempo medio di residenza atmosferica (residence time) del mercurio, definito come il tempo di permanenza medio nel comparto atmosferico, corrisponde all'incirca ad un anno, consentendo il trasporto su scala globale di questo elemento (Dommergue et al., 2010; Loewen et al., 2007).

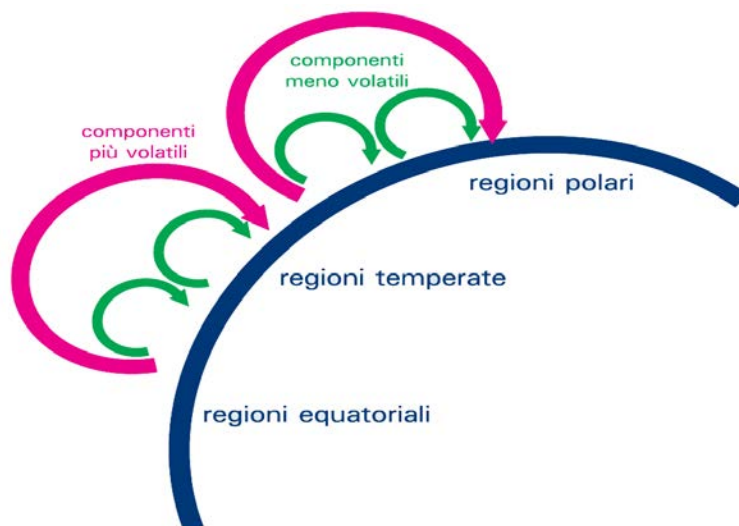


Figura 1.9 - Meccanismo di funzionamento dei fenomeni di distillazione frazionata globale (Grasshopper effect), che possono influenzare il trasporto di elementi in traccia, in particolar modo del mercurio (Fonte: <http://artico.itd.cnr.it>).

1.3 La foschia artica (Artic Haze)

Sebbene l'atmosfera polare sia un luogo distante da fonti di inquinamento di tipo antropogenico o naturale, e tradizionalmente sia stato considerato come un “fondo” analitico pulito (clean background) rispetto ad altre aree continentali, negli ultimi decenni si è assistito ad un graduale peggioramento della situazione, con presenza di foschia e ridotta visibilità (Øystein et al., 2007). L'Artic Haze, ovvero la foschia artica, è un fenomeno che interessa in modo sempre più marcato le zone interne al Circolo Polare Artico, durante il periodo invernale e primaverile. Le attività antropiche, tramite il rilascio di grandi quantitativi di elementi e sostanze chimiche in atmosfera, costituiscono uno dei maggiori fattori che contribuiscono alla produzione di questo fenomeno atmosferico. L'Artic Haze è costituito principalmente da aerosol atmosferico contenente particelle di Black Carbon (BC), Carbonio Organico (OC) e una vasta serie di inquinanti organici ed inorganici. Inoltre esso può contenere apprezzabili concentrazioni di solfati (provenienti in maggioranza dalla combustione di idrocarburi e biomasse, oltre che dal pulviscolo atmosferico originatosi dal suolo), oltre che da sale marino, e nitrati, (Holloway et al.,

2003). Si stima che una particella, campionata ad una qualsiasi distanza dal punto di emissione, possa essere stata a contatto fino a tre volte con formazioni nuvolose in atmosfera prima di subire processi deposizionali. I sistemi nuvolosi che entrano in contatto con l'aerosol atmosferico, oltre che rappresentare un serbatoio utile al trasporto a lungo raggio, modificano le proprietà chimico fisiche dello stesso (Pruppacher & Jaenicke, 1995). Nell'aerosol atmosferico hanno luogo una serie di processi fisici quali collisione e coalescenza, e processi chimici di vario tipo, che modificano le caratteristiche chimico-fisiche delle molecole e degli elementi chimici presenti (Hoose et al., 2008). L'Artic Haze inoltre può intervenire negli equilibri climatici, attraverso processi di assorbimento e scattering della radiazione solare, riducendo l'albedo delle zone artiche, oltre che costituire una fonte di nuclei di condensazione (CNN, Cloud condensation nuclei), in grado di formare nuovi sistemi nuvolosi. Le aree polari sono caratterizzate da un basso regime pluviometrico; in assenza di un efficace sistema di lavaggio e di rimozione delle particelle costituenti l'aerosol, la loro permanenza nell'atmosfera è maggiore di quella riscontrabile a latitudini inferiori (Hov et al., 2007). Allo scopo di valutare i processi deposizionali e post-deposizionali, risulta fondamentale prendere in considerazione le caratteristiche chimico-fisiche dell'atmosfera, ovvero la possibile presenza di fenomeni causati dal trasporto a lungo raggio di inquinanti, assimilabili all'Artic Haze.

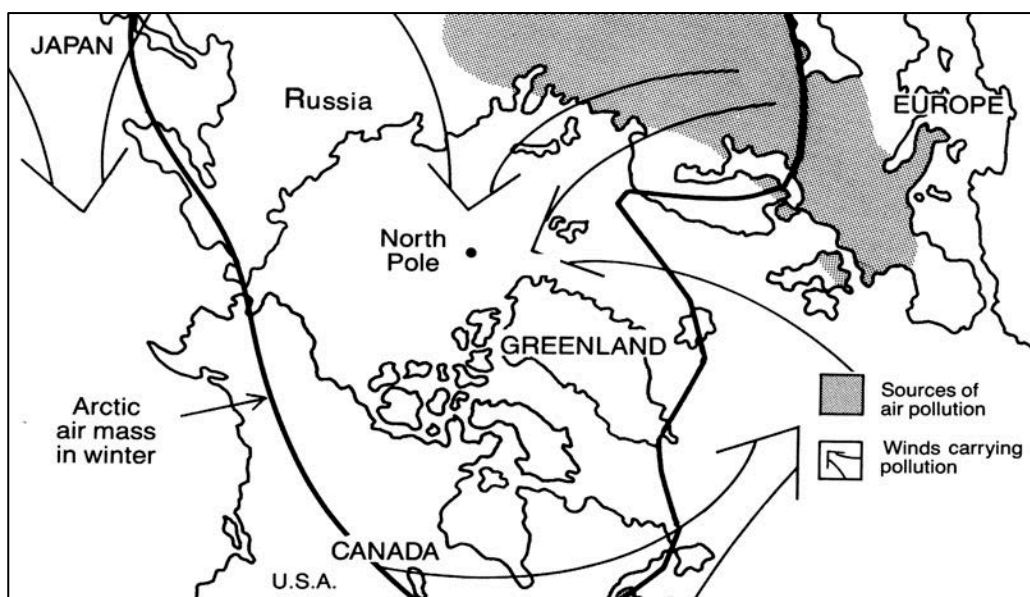


Figura 1.10 - I fenomeni di Artic Haze, che si verificano principalmente nei periodi invernali e primaverili, interessano l'atmosfera artica. Le correnti atmosferiche sono in grado di trasportare e disperdere nell'atmosfera artica l'inquinamento atmosferico (causa del fenomeno Artic haze), principalmente originatosi in Europa, Russia, e in modo minore da Canada, U.S.A., Cina e Giappone (Canada, 1989).

1.4 Mercurio in ambienti polari

La valutazione del destino a lungo termine del mercurio negli ecosistemi polari necessita di un approccio investigativo multidisciplinare, che comprenda oltre ai fattori prettamente geochimici, anche i fattori microbiologici che intervengono nel suolo e nel ghiaccio, la chimica atmosferica e la oceanografia, in concomitanza con idonei esperimenti in laboratorio. Le relazioni tra livelli trofici, oltre a quelle riguardanti il mercurio, si possono ottenere dalla valutazione delle fonti e del destino di altri tipi di contaminanti quali i POP e metalli in traccia (Steffen et al., 2008).

Esistono notevoli prove scientifiche del fatto che apprezzabili quantità di mercurio di origine antropica possano subire fenomeni di trasporto a lungo raggio e contribuire in modo significativo all'aumento del mercurio atmosferico di origine naturale in aree remote dalle fonti di emissione (Fitzgerald et al., 1998). Nell'Artico non esistono fonti di emissione consistenti di mercurio antropogenico, e la sua presenza in questi ambienti deriva sostanzialmente da emissioni naturali locali o da trasporto a lungo raggio dall'Europa, Asia, Nord-America e Russia; questo tipo di trasporto interessa maggiormente la zona troposferica dell'atmosfera (Durnford et al., 2010). Moderne analisi strumentali confrontate con record storici ottenuti da sedimenti di lago o di torba, prelevati in ambienti polari, suggeriscono che la concentrazione atmosferica di mercurio può essere fino a tre volte maggiore rispetto all'epoca preindustriale (Fitzgerald et al., 1998; Lamborg et al., 2002), sebbene si stia assistendo ad un graduale declino (Amos et al., 2015; Engstrom & Swain, 1997).

Come già visto in precedenza, gli ambienti polari sono esposti all'accumulazione di mercurio di origine naturale o antropica. Le zone artiche, rispetto alle zone antartiche, possono rivelare più alte concentrazioni di Hg° ; ciò è dovuto al fatto che nell'emisfero boreale si assiste ad una maggiore presenza di fonti di emissione di origine antropica (Dommergue et al., 2007). Il mercurio nella forma gassosa elementare (Hg°) dimostra un elevato tempo di residenza atmosferica, e qualsiasi processo che potenzialmente riduce la sua permanenza in atmosfera, può favorire fenomeni di bioaccumulo nelle aree ove si deposita (Lindberg et al., 2002), influenzando negativamente gli ecosistemi presenti. Molti studi dimostrano che negli ambienti polari, i fenomeni di accumulo portano ad un'elevata presenza di mercurio, talvolta nella sua forma metilata MeHg (metilmercurio, ovvero il catione organometallico $[CH_3Hg]^+$), che dimostra un maggiore tossicità rispetto ad altre forme chimiche dello stesso. Il MeHg può essere facilmente assimilato e bioaccumulato da organismi marini e terrestri, i quali sono esposti ad un notevole grado di tossicità.

1.5 Chimica del mercurio

Lo studio dei processi che regolano il ciclo del mercurio nelle regioni polari, rendono necessaria la verifica e la presa in considerazione dei fenomeni di migrazione del mercurio attraverso le varie matrici ambientali. Ciò può essere attuato attraverso la determinazione del mercurio in fase gassosa, acquatica e sulla superficie di neve e ghiaccio (quantificazione del mercurio contenuto in campioni di neve e ghiaccio), includendo fenomeni di deposizione secca su neve e ghiaccio, la deposizione in fase acquosa e i fenomeni precipitativi uniti a quelli di sequestro tramite i cristalli di ghiaccio contenuti nelle nuvole (Steffen et al., 2008).

Il mercurio disperso nell'ambiente può portare alla formazione di svariati composti, che talvolta dimostrano proprietà chimico-fisiche differenti, che si riflettono sulle diverse affinità per i vari comparti ambientali. Il mercurio totale (HgT) presente a livello ambientale, è frazionato in alcune specie chimiche (Prestbo, 2017), ovvero:

- GEM (Gaseous elemental mercury) ovvero Hg^0 :
Mercurio elementare gassoso, poco solubile in acqua e trasportabile a lunghe distanze dal punto di emissione. Il GEM in atmosfera risulta essere debolmente reattivo, tuttavia in particolari condizioni atmosferiche, può subire una rapida ossidazione e relativa deposizione (Ferrari et al., 2005).
- GOM (Gaseous oxidized mercury) ovvero Hg(II) : Mercurio ossidato gassoso, molto solubile in acqua, può essere facilmente depositato al suolo. Un esempio può essere cloruro di mercurio (HgCl_2).
- PBM (Particulate-bound mercury) o PHg: Mercurio legato al particolato atmosferico, subisce rapidamente fenomeni di deposizione secca e umida. Risulta essere poco reattivo a causa dell'interazione con i materiali solidi sospesi in atmosfera e costituenti l'aerosol. In questo tipo di speciazione il mercurio viene denominato $\text{Hg}_{p(2.5)}$ o $\text{PBM}_{2.5}$.
- RGM (Reactive gaseous mercury): Mercurio nella forma reattiva divalente, che rappresenta un tasso di deposizione secca o umida molto più rapida del mercurio nella forma elementare gassosa Hg^0 . Si suppone che più del 50% del mercurio disperso in atmosfera tramite combustione si trovi in questa forma (Sigler et al., 2009).

Solitamente nei mesi primaverili si assiste ad un marcato aumento della frazione di PBM, causata dalla presenza di Arctic Haze e sale marino in atmosfera, caratteristici di questi periodi. Viceversa, nei mesi estivi, si verifica una marcata tendenza all'aumento di RGM, a discapito delle altre specie chimiche del mercurio (Steffen et al., 2014). Le condizioni

atmosferiche influenzano in modo diretto la deposizione massiva di mercurio atmosferico nel manto nevoso durante i periodi primaverili nelle zone artiche, con picchi di concentrazione di HgT nel mese di maggio (Steffen et al., 2014). Si ipotizza che il mercurio gassoso reattivo presente in atmosfera, possa essere assorbito in modo efficace dai cristalli di neve e ghiaccio, e prontamente depositato durante i fenomeni precipitativi, in concentrazioni talvolta elevate (Douglas et al., 2005).

Molti recenti studi riguardanti le reazioni di trasformazione del mercurio a livello globale, hanno incluso tra le possibili reazioni in fase gassosa l'ossidazione di Hg^0 attuata dall'ozono (O_3), oppure dal radicale idrossile OH° , e la riduzione dell' $\text{Hg}(0)$ in presenza di SO_2 (Seigneur et al., 2006). Il radicale idrossile rappresenta uno dei maggiori implicati nell'ossidazione di Hg^0 , e nella conseguente rimozione dall'atmosfera nella forma Hg(II) (Bergan & Rodhe, 2001).

Uno degli ulteriori possibili meccanismi che può spiegare l'elevata concentrazione di mercurio totale (HgT) in campioni di neve polare, è la presenza di alogeni in atmosfera, in particolar modo il bromo, che interviene nella deposizione del Hg secondo le seguenti reazioni (Goodsite et al., 2004):

- Reazione 1: $\text{Hg}^\circ + \text{Br}^\circ \rightarrow \text{HgBr}^\circ$
- Reazione 2: $\text{HgBr}^\circ + \text{Br}^\circ \rightarrow \text{HgBr}_2$

Nell'acqua contenuta a livello atmosferico, il bromo esiste nelle specie HOBr , HBr e OBr^- , con la tendenza ad essere convertito in Br_2 e BrCl durante la notte, e subendo una fotolisi in presenza di radiazione solare. Fonti di bromo possono essere l'aerosol marino, l'acidificazione del manto nevoso e l'infrangere delle onde oceaniche (Wang & Pehkonen, 2004).

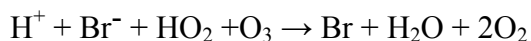
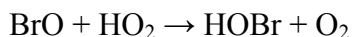
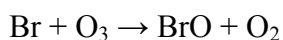
La variabilità stagionale nei cicli deposizionali di Cl^- e Br^- rende molto instabile il grado di arricchimento di questi alogeni; solitamente il bromo, a differenza dello ione cloruro, dimostra un aumento della concentrazione legato all'irraggiamento solare, tramite fenomeni che culminano solitamente nei mesi primaverili (Toom-Sauntry & Barrie, 2002). Molti studi rivelano un aumento delle concentrazioni di specie del Bromo nell'atmosfera nei pressi di Ny-Ålesund durante il periodo primaverile, con valori fino a 10 volte superiori rispetto agli altri periodi.

Il bromo necessario a favorire la formazione di composti con il mercurio in grado di depositarsi, può essere emesso in grandi quantità durante un processo chimico-fisico denominato Bromine explosion. Questo fenomeno di natura fotochimica, tipico della primavera artica, porta alla liberazione di Br e BrO nell'atmosfera, secondo la seguente

sequenza di reazioni (Hov et al., 2007):



Processo fotolitico multifase:



Come detto in precedenza, l'ozono può intervenire nei fenomeni ossidativi e nei conseguenti processi deposizionali del mercurio presente in atmosfera. La distruzione chimica dell'ozono, determinata dagli ODE (Ozone Depletion Events), avviene nelle regioni polari principalmente nel periodo primaverile. Si è dimostrato che il fenomeno della deplezione dell'ozono in ambienti artici può avvenire a temperature più miti rispetto a quelli antartici. Condizioni di bassa temperatura nella bassa stratosfera favoriscono la persistenza di forme inorganiche di cloro, comprese tra le cause della lisi della molecola di O_3 (Manney et al., 2011). Tra gli effetti provocati dagli eventi di deplezione dell'ozono, caratterizzati da una moderata riduzione dell'ozono atmosferico, si ottiene incremento della radiazione solare incidente a livello della superficie terrestre (Barrie & Delmas, 1994), che può perturbare gli equilibri chimico-fisici a livello atmosferico e nello strato superficiale della neve. Il tasso di ossidazione del mercurio, iniziata tramite ozono, come confermano alcuni esperimenti di laboratorio, può essere incrementato in presenza di anidride carbonica (CO_2), mentre il tasso di reazione risulta costante negli esperimenti nei quali è stata introdotta umidità (Snider et al., 2008). Risulta quindi evidente che processi di ossidazione del mercurio possono essere tra i maggiori responsabili dei processi deposizionali di tale elemento.

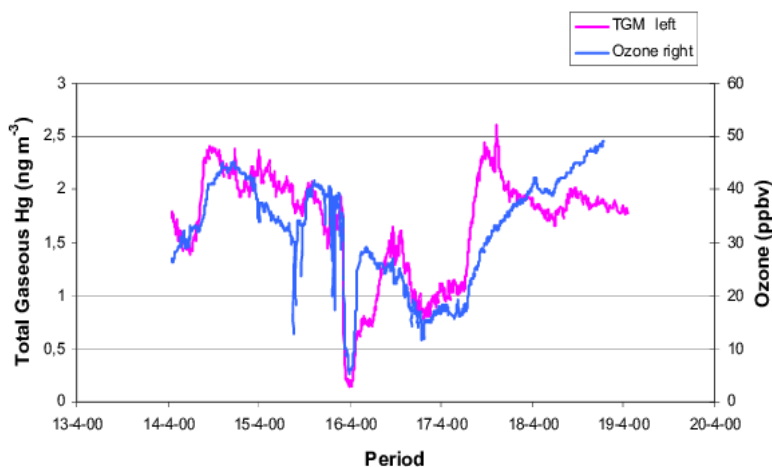


Figura 1.12 - Variazione temporale nelle concentrazioni del mercurio gassoso totale e dell'ozono atmosferico, che dimostrano alcune affinità nella loro progressione (Poissant et.al., 2002).

Esistono inoltre svariate reazioni di tipo redox in grado di modificare la forma chimica del mercurio; questo tipo di reazioni che possono avvenire nell'interfaccia aria-neve, nelle nubi, nella foschia, nei bioaerosol e nella neve in fase di scioglimento (Steffen et al., 2008). Questa è un'ulteriore dimostrazione del fatto che la considerevole varietà delle reazioni che possono avvenire negli ambienti polari, raggiungono un elevatissimo grado di complessità. Lo studio della chimica atmosferica del mercurio risulta essere intrinsecamente correlato alla valutazione dei cicli deposizionali di tale elemento, per questo nel lavoro di tesi sono stati considerati, per lo stesso periodo dell'esperimento, anche le concentrazioni di mercurio atmosferico e di alcuni altri parametri.

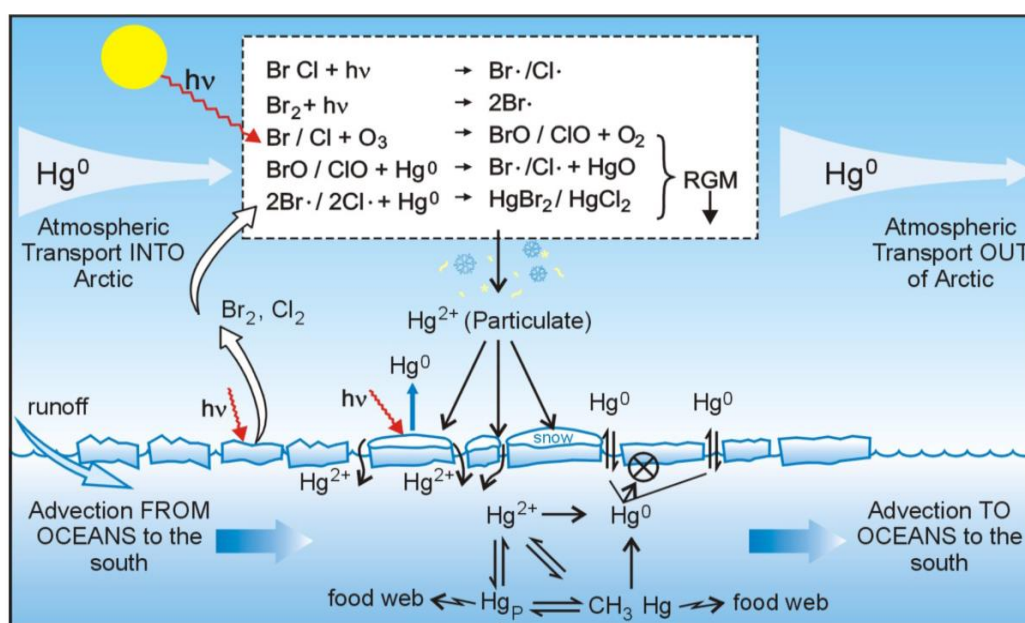


Figura 1.13 - Ciclo del mercurio in ambienti Artici e le reazioni chimiche che intervengono nei vari comparti ambientali. Nella rappresentazione non si considera la componente terrestre (Steffen et al., 2008).

1.6 Reazioni in atmosfera ed AMDE (atmospheric mercury depletion events)

L'atmosfera terrestre può essere definita come un'enorme pool di riserva (serbatoio) dell'elemento mercurio, all'interno del quale avvengono svariate processi di trasformazione di tale elemento, che influenzano in modo diretto le caratteristiche legate al trasporto atmosferico e al tasso di deposizione (Lin & Pehkonen, 1999).

Tra i fenomeni di maggiore interesse per ciò che concerne lo studio dei processi deposizionali del mercurio, si possono includere gli eventi di deplezione atmosferica del mercurio (AMDE - Atmospheric Mercury Depletion Events).

Durante gli AMDE si possono riscontrare concentrazioni molto elevate di mercurio nel suolo, anche lontano da fonti di emissione. In alcuni casi le concentrazioni di mercurio nella neve e nel ghiaccio artici possono superare i 820 ng/L (Douglas et al., 2005).

Viceversa l'atmosfera artica, a seguito di tali eventi, può risultare impoverita di mercurio (Steffen et al., 2014).

Questo tipo di eventi dimostrano l'esistenza di meccanismi di rimozione molto rapidi nei confronti del mercurio presente in atmosfera (Steffen et al., 2008).

Gli AMDE solitamente interessano uno strato di atmosfera solitamente inferiore ad 1 Km, dalla superficie terrestre o marina fino alla boundary layer, ovvero strato d'aria nelle immediate vicinanze della superficie terrestre che subisce l'attrito della crosta terrestre (Banic et al., 2003). Le condizioni necessarie affinché questo fenomeno abbia luogo sono la presenza di elevate concentrazioni di Hg in atmosfera, basse temperature, stabilità nello strato di inversione termica atmosferica, luce solare e alogeni reattivi (Steffen et al., 2015).

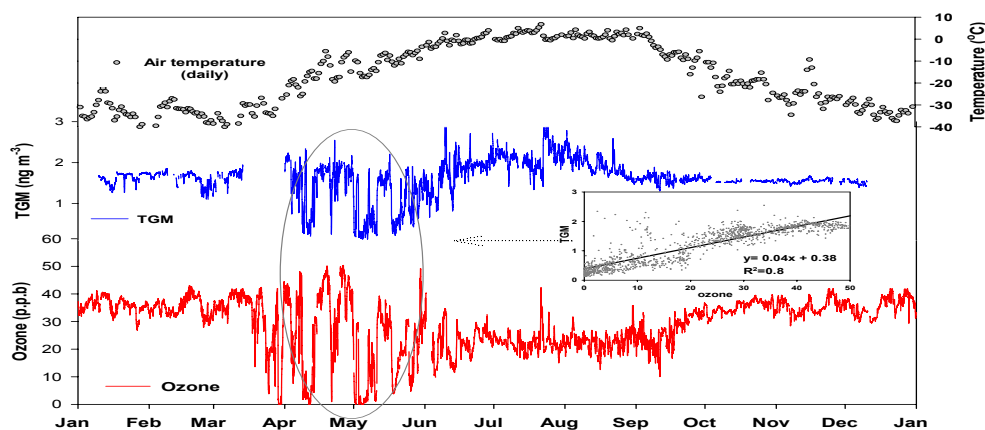


Figura 1.14 - Andamento annuale delle concentrazioni di Hg gassoso totale, concentrazione di Ozono e temperatura dell'aria. Si può notare una correlazione lineare tra Hg gassoso totale e la concentrazione di ozono atmosferico durante gli eventi AMDE, che si verificano maggiormente durante la primavera artica (Steffen et al., 2008).

Si ritengono maggiori responsabili dei fenomeni di AMDE una serie di reazioni fotochimiche in presenza di alogeni (Douglas et al., 2005), che possono portare alla formazione di molecole quali HgCl_2 , HgBr_2 , HgO , HgBr e HgOBr , con conseguente deposizione sulla superficie del manto nevoso.

Alcuni esperimenti asseriscono che la radiazione solare, unita alla presenza di alogeni reattivi (maggiormente Br e Cl), possono intervenire nell'ossidazione fotochimica a livello della boundary layer e la successiva rapida deposizione di specie ossidate del mercurio, derivate dal mercurio presente nella troposfera artica, nella forma Hg^0 , a concentrazioni superiori a 900 pg/m^3 (Lindberg et al., 2002).

Le isole Svalbard, essendo interamente circondate da acque marine, e caratterizzate quindi da una maggiore presenza di alogeni (in particolare Br, I e Cl), rappresentano quindi un luogo ideale per la conduzione di esperimenti volti a verificare la presenza di ADME (Douglas et al., 2005; Lindberg et al., 2002; Nghiem et al., 2013).

I Fenomeni denominati bromine explosion, ovvero la dispersione in atmosfera di bromo nella forma radicalica, possono modificare i livelli di ozono troposferico (considerato un inquinante nella troposfera) e rendendo possibili i fenomeni di deposizione superficiale del mercurio (Nghiem et al., 2013).

Solitamente gli eventi AMDE si verificano nel periodo primaverile e culminano annualmente nel mese di maggio, quando le condizioni atmosferiche favoriscono alti livelli di mercurio reattivo gassoso (RGM - Reactive gaseous mercury) (Steffen et al., 2014). Gli eventi AMDE nelle isole Svalbard, avvengono solitamente in un periodo di tempo di circa 3-4 giorni, durante i quali, in presenza di opportune condizioni ambientali, il mercurio può essere depositato in modo massivo, per poi subire una successiva volatilizzazione in atmosfera nei giorni successivi all'evento (fino all'80% del mercurio depositatosi). Se durante gli AMDE ha luogo una nevicata, la concentrazione di mercurio riscontrata nella neve superficiale può aumentare più del doppio (Ferrari et al., 2008). Durante la primavera artica la frazione Reattiva (HgR) del mercurio totale contenuto nello strato superficiale di neve può subire una apprezzabile diminuzione; si suppone che avvenga una trasformazione del mercurio nella forma reattiva ad una forma più stabile (Ferrari et al., 2008). Tuttavia a seguito della deposizione il mercurio può essere nuovamente riemesso nell'atmosfera in tempi molto brevi; si stima che il 50-80% del mercurio depositato possa essere riemesso (Gamberg, 2015; Sonke, 2013). Nelle zone artiche possono depositarsi annualmente da 100 a 300 tonnellate annue di mercurio (Steffen et al., 2008).

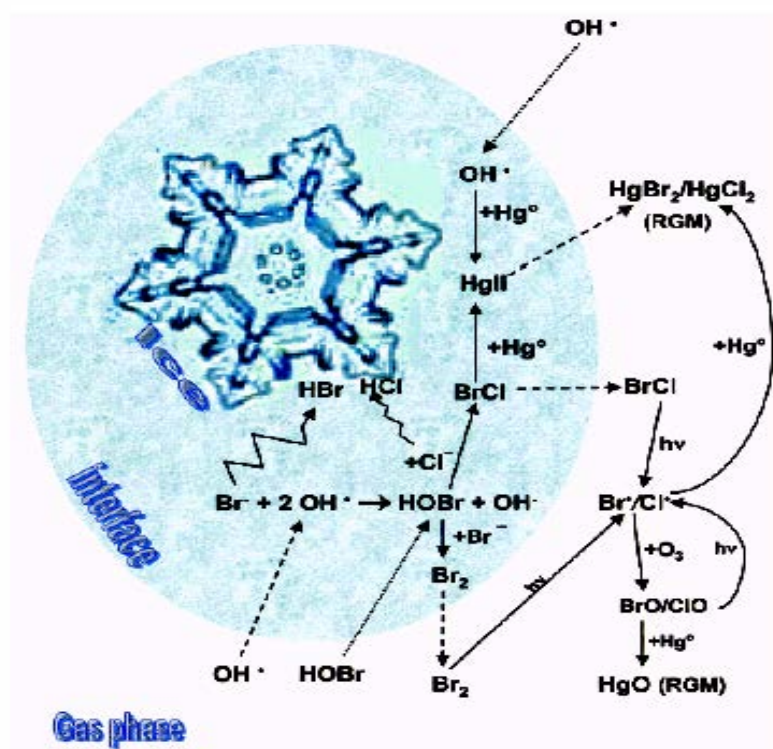


Figura 1.15 - Possibili meccanismi chimici implicati negli MDE in ambienti polari (Lindberg et al., 2002).

1.7 Chimica del mercurio nel manto nevoso

Oltre alle proprietà chimico-fisiche dell'atmosfera polare, nello studio degli equilibri che regolano i processi post-deposizionali degli elementi in traccia, può risultare di estrema importanza l'analisi delle proprietà del manto nevoso, nel quale si focalizza l'esperimento. La formazione dei cristalli e la precipitazione dei cristalli di neve, può sottrarre in modo efficiente sostanze allo stato gassoso e l'elevato numero di sostanze contenute nel particolato atmosferico.

Le caratteristiche chimico-fisiche del manto nevoso possono interferire con l'elemento di maggiore interesse per questo lavoro di tesi, ovvero il mercurio, analogamente ad altri elementi in traccia.

Alcuni risultati dimostrano che con l'aumento della temperatura dello strato superficiale di neve, il mercurio in equilibrio di adsorbimento con i cristalli di neve, può essere riemesso nell'atmosfera in fase gassosa nella sua forma elementare (Hg^0). Il grado di adsorbimento del mercurio nella superficie del manto nevoso è molto debole e si stima che i primi 10 cm dello stesso siano in equilibrio con l'atmosfera sovrastante (Dommergue et al., 2012). Il manto nevoso talvolta può offrire una ampia superficie ed una buona porosità, caratteristiche che ben si prestano agli scambi di mercurio tra la zona più bassa dell'atmosfera (Domine & Shepson, 2002).

La densità della superficie del manto nevoso può variare dai $0,01 \text{ g cm}^{-1}$ per la neve fresca ai $0,5$ per la neve che ha subito processi fisici come l'impaccamento dovuto all'azione del vento (Toom-Sauntry & Barrie, 2002).

Sebbene solitamente sostanze acide e sale marino si depositino in egual rapporto durante le neviccate, nei mesi primaverili si assiste ad un aumento di acidità, che culmina nel mese di maggio, con valori di circa $16 \mu\text{eq L}^{-1}$. Le sostanze acide che contribuiscono all'aumento dell'acidità del manto nevoso sono principalmente gli ioni organici metilsulfonato, acetato e propionato e l'acido metansolfonico (MSA) (Toom-Sauntry & Barrie, 2002).

L'esplosione algale che avviene nel periodo primaverile ed estivo nelle zone artiche, porta alla produzione di un apprezzabile quantitativo di DMS (dimetilsolfuro), che viene rapidamente ossidato a MSA e SO_2 . Nel mese di maggio possono essere riscontrate concentrazioni fino a 100 ng m^{-3} di MSA nell'atmosfera (Lehrer et al., 1997), e ciò comporta la mera possibilità che tale molecola possa subire processi deposizionali, con conseguente alterazione delle proprietà chimico-fisiche del manto nevoso superficiale.

L'aumento di acidità della neve può avere ripercussioni sugli equilibri che si instaurano tra superficie del manto nevoso e l'atmosfera, coadiuvando in tal modo i fenomeni post-deposizionali e la relativa volatilizzazione delle specie chimiche presenti.

La concentrazione di mercurio nella neve può raggiungere valori considerevoli di quasi 100 ppt (parti per trilione, corrispondenti a ng L^{-1}) (Lindberg et al., 2002), rispetto alle concentrazioni di background che tipicamente non superano gli 8 ppt (Lu et al., 2001). Le reazioni di ossidoriduzione che avvengono nello snowpack (manto nevoso) possono favorire la formazione di Hg^0 , in modo analogo ad alcuni processi biologici e fotochimici, rendendo possibile la revolatilizzazione di tale composto. I processi riduttivi innescati dall'irradiazione dello strato superficiale del manto nevoso, risultano un fattore importante di perdita netta del mercurio nella forma ridotta (Poulain et al., 2004).

Esperimenti di laboratorio inoltre asseriscono che l'irraggiamento del manto nevoso attraverso bande UV-B, crea le condizioni favorevoli alla riduzione fotochimica del mercurio dalla forma Hg^{II} alla forma Hg^0 (Dommergue et al., 2007). Alcuni studi suggeriscono che la massima produzione fotochimica di Hg^0 nel manto nevoso, avviene nel periodo diurno corrispondente alla massima irraggiamento solare. Ciò comporta la presenza di cicli deposizionali e post-deposizionali giornalieri, che prevedono una marcata deposizione del mercurio sulla superficie del manto nevoso durante le ore diurne, come si osserva in figura 1.16 .

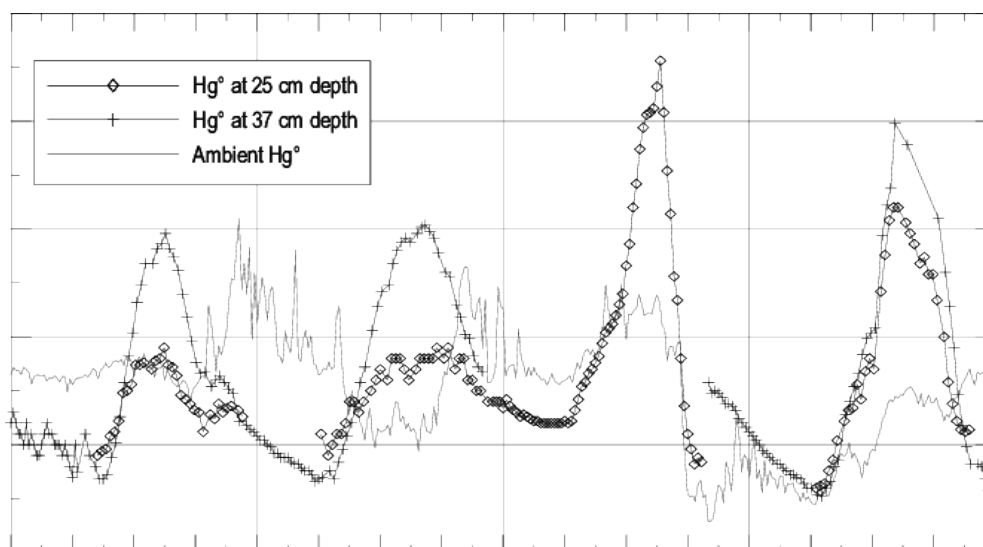


Figura 1.16 - Ciclo diurno del mercurio elementare gassoso (Hg^0) nello snow-pack di Kuujjuarapik, Québec, Canada in April 2002. Le concentrazioni di mercurio sono state misurate ad una profondità di 25 e 37 cm. Nel grafico si può osservare l'andamento dell' Hg^0 atmosferico, che subisce un decremento durante le ore diurne, viceversa si nota un'amento della sua concentrazione nello snow-pack (Poissant et al., 2002).

1.8 Caratteristiche del manto nevoso

L'analisi delle caratteristiche chimico-fisiche del manto nevoso e dei relativi eventi di precipitazione atmosferica, risultano altrettanto importanti rispetto agli altri aspetti considerati, e permettono di effettuare ulteriori considerazioni riguardo ai cicli deposizionali e post-deposizionali in aree polari. La presenza della neve può perturbare la composizione dell'aria polare nelle prossimità della superficie; la considerevole presenza di radicali idrossido ($\text{OH}\cdot$) formati nel manto nevoso, risulta aumentare la capacità ossidativa della bassa atmosfera. Inoltre i radicali idrossido che si formano nel manto nevoso possono ossidare la materia organica presente e le forme ioniche degli alogeni presenti, rilasciando composti carbonilici e radicali alogenati. Questi possono essere riemessi in atmosfera o incorporati nei cristalli di neve, modificando la composizione della neve, dell'aria interstiziale e dello strato atmosferico prossimo al suolo. La fotolisi dello ione nitrato contenuto nello strato superficiale di neve, risulta essere uno dei maggiori responsabili di questa tipologia di perturbazioni (Domine & Shepson, 2002). La presenza di NOM (naturally-occurring organic matter), in presenza di raggi UV, può condurre alla formazione fotocatalizzata del radicale idroperossile ($\text{HOO}\cdot$) ed eventuali perossidi organici quali forti ossidanti. Questi prodotti successivamente possono reagire con altre impurità presenti nella neve polare (come la materia organica), con una conseguente alterazione di importanti specie chimiche quali H_2O_2 , H_2CO_3 e CO_2 , con conseguente interferenza nei confronti di possibili risultati ottenibili (Dubowski & Hoffmann, 2000). I risultati di molti studi riportano che esiste una moderata produzione fotochimica di NO_x e HCHC nella superficie del manto nevoso accumulatosi durante le neviccate; Si suppone che una serie di reazioni fotochimiche di lisi del nitrato, seguita dalla produzione del radicale idrossile, possano avere come conseguenza la produzione di H_2O_2 e HCHC e altri prodotti organici nella neve polare durante il periodo primaverile ed estivo (Dubowski & Hoffmann, 2000). Sebbene l'attività microbiologica nel manto nevoso risulti notevolmente ridotta dalla presenza di basse temperature ambientali ed uno scarso livello di nutrienti, gli ambienti polari sono comunque colonizzati da batteri. Nelle Isole Svalbard possono essere presenti più di dodici phyla di batteri, tra i quali troviamo più sovente *Actinobacteria*, *Proteobacteria*, *Firmicutes*, *Cyanobacteria*, che possono potenzialmente intervenire nella modificazione delle specie chimiche presenti (Cuthbertson et al., 2017). Esistono molte analogie tra le comunità presenti nella neve e quelle presenti in sospensione nell'aria, tuttavia esistono prove che affermano che il contributo alla presenza batterica sia apportato maggiormente dalle fonti locali, anche se esistono fenomeni di trasporto a lungo raggio. Nell'atmosfera artica i batteri sono esposti a temperature rigide, forti venti, cicli di

congelamento e scongelamento ed un livello estremamente basso di nutrienti; per questo motivo i batteri sono essenzialmente estremofili, dimostrando la capacità di creare spore in attesa di condizioni ambientali più favorevoli (Cuthbertson et al., 2017).

Oltre agli aspetti prettamente chimici e biologici, possiamo includere tra i fattori che perturbano i processi deposizionali e post-deposizionali, le caratteristiche fisiche dei cristalli di neve e del manto nevoso. Una attenta valutazione delle caratteristiche della neve può dare informazioni anche riguardo alla presenza di aria interstiziale che può perturbare gli equilibri degli scambi gassosi con l'atmosfera. L'eventuale presenza di depositi superficiali e croste (crosta da pioggia, da sole e da vento, crosta da fusione e rigelo e galaverna), possono alterare i risultati di questa tipologia di esperimento. La Densità della neve, definita come il rapporto tra massa e volume varia in base alla tipologia di grani presenti nel manto nevoso (Valt & Salvatori, 2015); essa può oscillare tra i 30 Kg/m³ della neve fresca molto leggera, ai 917 Kg/m³ del ghiaccio. La classificazione IACS 2009 è utile a definire le caratteristiche fisiche e morfologiche dei cristalli di ghiaccio, tramite opportune classi e sottoclassi.

Tipologia di neve	Sigla Classificazione IACS (2009)	Densità (Kg/m ³)
Neve fresca molto leggera	PP	circa 30
Neve fresca	MM	circa 100
particelle di precipitazione frammentate e decomposte	DF	150 a 300
Grani arrotondati	RG	250 a 450
Cristalli sfaccettati	FC	250 a 400
Brina di profondità	DH	150 a 350
Brina di superficie	SH	-
Forme fuse (Neve bagnata)	MF	300 a 500
Nevato a firn (anno precedente)	-	500 a 830
Ghiaccio di ghiacciaio	IF	circa 900
Ghiaccio puro	IF	917

Tabella 1.1 - Classificazione IACS (2009) dei cristalli di neve, rapportata alla ipotetica densità

(Elaborata da Fonte: European Avalanche Warning Services).

La classe delle particelle di precipitazione (PP), di maggior interesse per il nostro esperimento è suddivisa in ben 9 sottoclassi: Colonne, aghi, piastre, dendriti stellari, cristalli irregolari, neve pallottolare, grandine, sferette di ghiaccio e galaverna. Risulta evidente che le caratteristiche morfologiche della neve durante gli eventi di precipitazione atmosferica, possono influire sulle caratteristiche chimiche dello strato depositato.

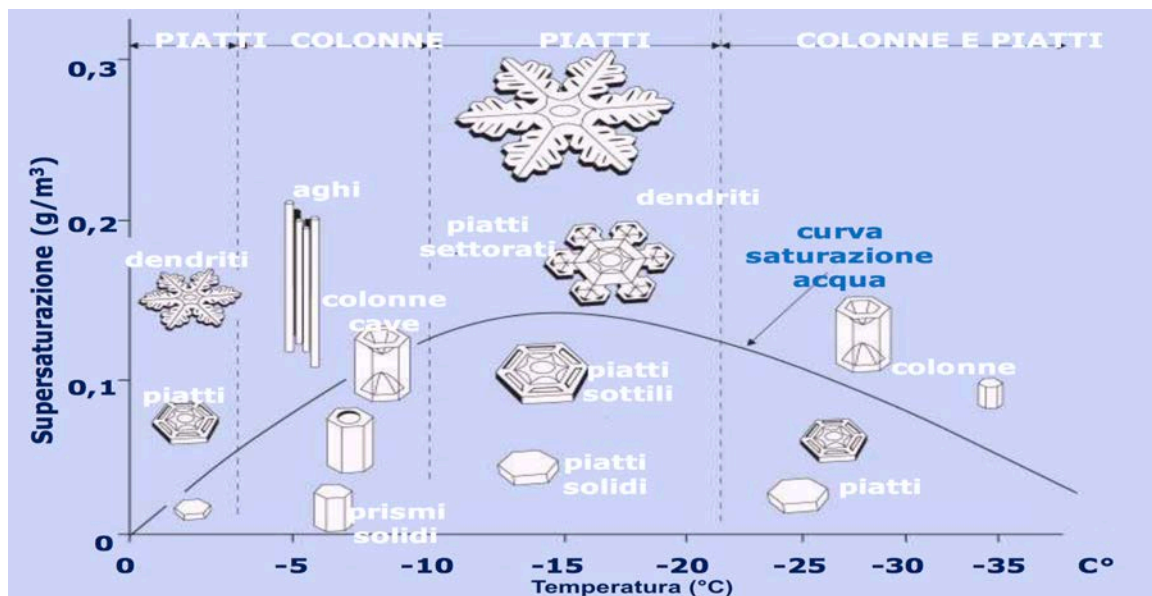


Figura 1.17 - Tipologie di cristalli di neve in relazione alla saturazione del vapore acqueo in atmosfera e la temperatura ambientale. (Fonte: <http://www.chimicare.org>).

2. CAMPIONAMENTO DI NEVE SUPERFICIALE AD ALTA RISOLUZIONE

2.1 Locazione e descrizione del sito di campionamento

La fase di campionamento prevista dall'esperimento è stata effettuata nelle vicinanze di Ny-Ålesund (Isole Svalbard – Norvegia). Questo piccolo avamposto è sede di numerosi centri scientifici e di ricerca internazionali, tra cui l'Italia è presente con la stazione Dirigibile Italia (gestita dal CNR: Consiglio nazionale delle ricerche). Ny-Ålesund è situata nell'isola di Spitsbergen, ed in particolare nella penisola di Brøggerhalvøya, situata a nord-ovest dell'arcipelago (figura 2.2).

Essendo situato oltre il 78° parallelo, il sito di campionamento risulta all'interno del circolo polare artico (situato per convenzione a 66°33'). Le isole Svalbard sono caratterizzate da una bassa densità di popolazione, quindi sono poco interessate da alterazioni ambientali legate ad attività antropiche locali. Nell'anno 2015 la popolazione residente nelle isole Svalbard è costituita da circa 2185 abitanti (Statistics-Norway, 2015).



Figura 2.1 - Locazione geografica delle isole Svalbard; In colore giallo si evidenzia il limite del circolo polare artico (Fonte: Google Earth).

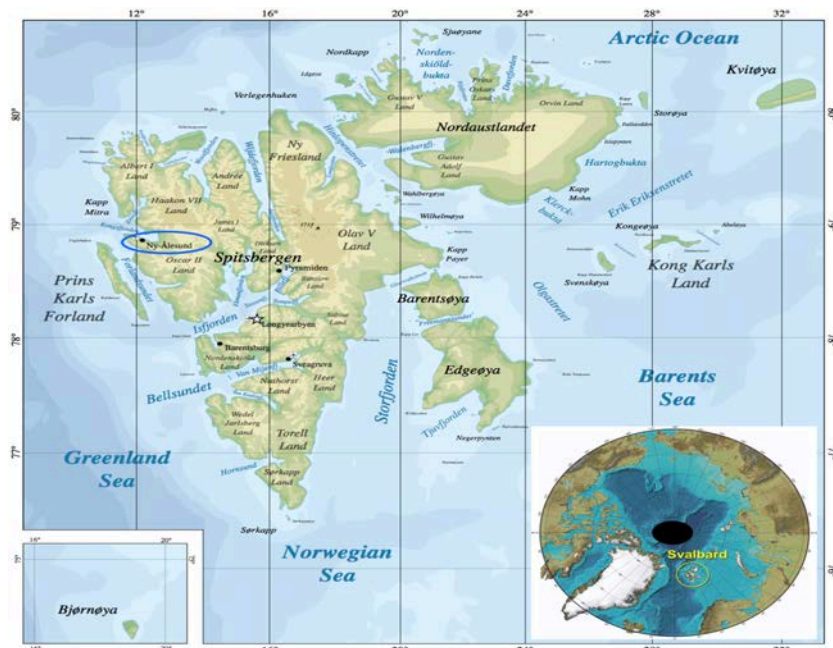


Figura 2.2 - Elaborazione grafica della locazione geografica del sito di campionamento (modificato da fonti: <http://europlanet.dlr.de> - <https://upload.wikimedia.org>)

Coordinate Geografiche Ny-Ålesund:

Latitudine: 78°55'30''N Longitudine: 11°53'20''E

Coordinate esatte dell'area di campionamento:

Latitudine: 78°55'00''N

Longitudine: 11°53'20''E

Altitudine: ~70m AGL

Neve accumulata: 40-50 cm

Inizio campionamento: 28/04/2015 ore 9:00 (local time)

Fine campionamento: 1/05/2015 ore 6:00 (local time)



Figura 2.3 - Foto aerea della zona di campionamento nei pressi di Ny-Ålesund (Elaborazione da Fonte: <http://www.isac.cnr.it>).

2.2 Condizioni ambientali e climatiche durante l'esperimento

L'estate polare, durante la quale il sole non tramonta, ha inizio il 15 aprile (ore 2.27) e termina il 27 agosto 8 (ore 00:48), e dura all'incirca 4 mesi e mezzo. L'acquisizione dei campioni è avvenuta durante questo periodo (dal 28 aprile al 1 maggio), caratterizzato da una costante presenza della radiazione solare.

Le precipitazioni annuali di Ny-Ålesund variano dai 150 ai 300 mm (Hov et al., 2007), includendo sia precipitazioni solide\nevose della fase invernale che liquide durante il periodo estivo. La densità media della neve stagionale nei pressi di Ny-Ålesund, valutata al termine della stagione di accumulo, risulta essere $311 \pm 86 \text{ kg m}^{-3}$, mentre per la neve pluriennale la densità risulta essere $385 \pm 60 \text{ kg m}^{-3}$. La copertura nevosa lungo la costa permane approssimativamente per 7-10 mesi, con uno spessore massimo inferiore a 100 cm (Valt & Salvatori, 2015).

La neve delle isole Svalbard, in base all'analisi delle caratteristiche dei profili del manto nevoso, risulta appartenere alla classificazione climatica High Arctic maritime snow (Eckerstorfer & Christiansen, 2011). Questa categoria climatica, analogamente a quanto definito per la categoria tundra, è caratterizzata da un manto nevoso non molto spesso (circa 10-75 cm) che permane a temperature molto basse, ed una significativa presenza di strati di ghiaccio (IF) e di brina profonda (DH) (figura 2.4). La presenza di ghiaccio è causata da fenomeni temporanei di riscaldamento, piogge invernali e fenomeni di compattamento della neve (Valt & Salvatori, 2015).

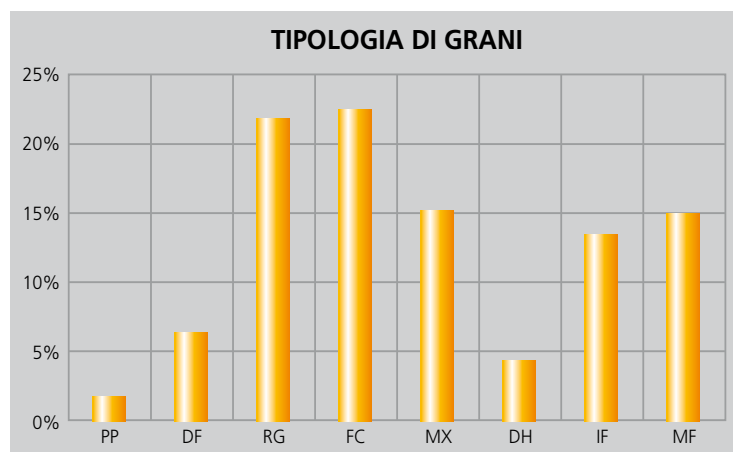


Figura 2.4 - Rappresentazione grafica della tipologia e relativa percentuale di grani presenti in campioni di manto nevoso presenti in 100 profili nelle Isole Svalbard. Definizioni: PP (neve da precipitazione), DF (particelle di precipitazione decomposte e frammentate), RG (grani arrotondati), FC (grani sfaccettati), MX (mix RG e FC) e MF (forme fuse) (Valt & Salvatori, 2015).

2.3 Acquisizione dati meteorologici

È risultato utile prendere in considerazione informazioni riguardanti le condizioni meteorologiche durante l'esperimento, con il fine di poter confrontare i dati ottenuti con le analisi dei campioni. L'acquisizione di dati meteorologici è stata effettuata con scadenza oraria, come nel caso della sequenza campionaria. I dati meteorologici utili a caratterizzare l'esperimento comprendono la temperatura dell'aria ($T^{\circ}\text{C}$), la temperatura del manto nevoso ($T^{\circ}\text{C}$), l'umidità relativa percentuale (RH %), la radiazione solare incidente (ISR – incoming solar radiation), la velocità del vento (m/s) e la sua direzione (espressa in gradi azimuth, ovvero l'angolo formato tra l'asse in direzione Nord geografico e la direzione di provenienza del vento, con valori compresi tra 0° e 360°).

Oltre i dati relativi al vento al suolo, per questo tipo di esperimento risulta di fondamentale importanza comprendere la provenienza delle masse d'aria che hanno raggiunto il sito di campionamento; a tale scopo si possono utilizzare modelli atmosferici di trasporto e dispersione. A questo scopo risulta indispensabile l'utilizzo di un sistema di calcolo e modellizzazione per l'ottenimento delle backward trajectories. Il modello di calcolo più efficiente delle backward trajectories, largamente utilizzato in ambito scientifico, risulta essere HYSPLIT (Rolph et al., 2017; Stein et al., 2015), il quale consente di computare le traiettorie semplici o modalità di trasporto di tipo complesso e di dare molte informazioni riguardo ai fenomeni di dispersione e ai processi deposizionali e di trasformazione chimica degli inquinanti immessi in atmosfera. Questo approccio consente quindi di monitorare la provenienza oppure il destino (forward trajectories), degli inquinanti derivanti da fonti di origine antropica oppure indipendenti dalle attività umane. Essendo il paesaggio nei pressi del sito di campionamento privo di vegetazione, ma con un'orografia molto complessa, la neve viene ridistribuita nel suolo, accumulandosi in zone meno esposte al vento (Jaedicke & Gauer, 2005).

Il clima delle isole Svalbard, secondo una recente classificazione globale (Kottek et al., 2006) caratterizzato principalmente da un clima polare categoria ET, più precisamente corrispondente alla tundra polare, in base alla classificazione Köppen (classificazione molto utilizzata in ambito scientifico, proposta nel 1918), con temperature massime annue comprese tra 0° e 10°C . Il clima è principalmente influenzato dall'interazione tra l'anticiclone della Groenlandia (caratterizzato da alte pressioni atmosferiche) e la depressione d'Islanda (Hanssen-Bauer et al., 1990). Si verifica in tal modo l'alternanza di masse d'aria fredde di origine anticiclonica a masse d'aria più calde e umide che seguono il percorso del ciclone nord-atlantico, oscillazioni riconducibili al fenomeno dell'oscillazione nord-atlantica (Dickson et al., 2000).

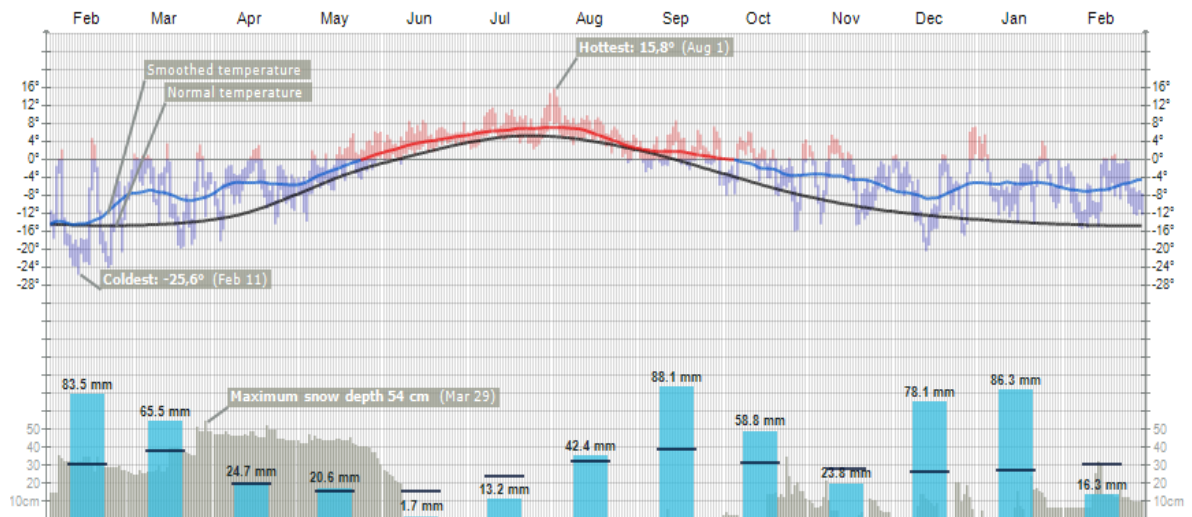


Figura 2.5 - Dati riguardanti la temperatura ambientale, il regime di precipitazione atmosferica, l'altezza raggiunta dallo strato di neve per l'anno 2015 (Fonte: <http://www.yr.no/place/Norway/Svalbard/Ny-Ålesund/statistics.html>)

Il suolo sottostante il manto nevoso del sito di campionamento, inoltre, risulta essere caratterizzato da un perenne stato di congelamento, e viene denominato permafrost. Con il termine permafrost, o permagelo, si definisce qualsiasi tipologia di terreno la quale temperatura permane inferiore ai 0°C per almeno 2 anni consecutivi; Lo strato superficiale denominato strato attivo, strettamente relazionati alla presenza di manto nevoso, può subire eventuali scongelamenti annuali (Brown & Kupsch., 1974).

La zona di Ny-Ålesund è caratterizzata da una temperatura media annuale di -5,2°C, con una piovosità media annuale di 375 mm (fonte dati: it.climate-data.org).

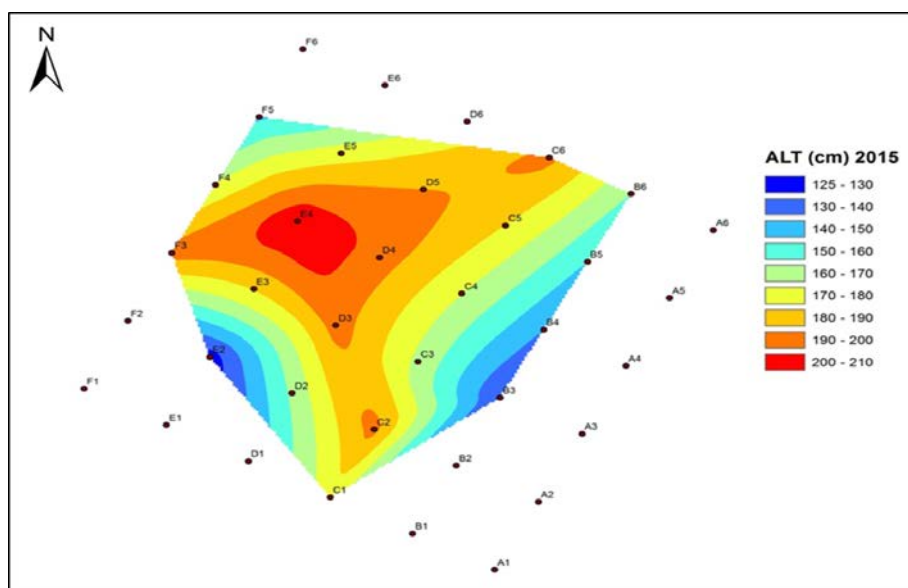


Figura 2.6 - Esempio di griglia di campionamento 50x50 m per la valutazione della profondità che può raggiungere lo strato attivo del permafrost nei pressi di Ny-Ålesund. Lo strato attivo termina ad una profondità variabile tra i 125 e i 210 cm. CNR - Consiglio Nazionale delle Ricerche (IT). (Fonte: <http://artico.itd.cnr.it/index.php/permafrost-vegetazione>)

2.4 Campionamento e conservazione dei campioni

La fase di campionamento è iniziata a partire dalle ore del 9.00 del 28 aprile 2015, per terminare alle 6.00 del 1 maggio, per un totale di 70 campioni superficiali in successione prelevati con risoluzione oraria. Sono inoltre stati ottenuti 4 campioni di controllo, riguardanti la variabilità spaziale, prelevati simultaneamente.

L'area di campionamento (di forma rettangolare), è stata delimitata con l'ubicazione di 4 pali di colore rosso (figura X); all'interno di essa è stata ottenuta una griglia di campionamento. Il campionamento prescelto è quindi di tipo sistematico, attuato attraverso campionamenti in successione su unità di campionamento attigue ed allineate il più possibile, con una schematica che permetta una ottimale copertura della superficie in esame. Un approccio di tipo sistematico può offrire alcuni vantaggi rispetto ai metodi casuali, e risulta più appropriato alle successive elaborazioni del dato.

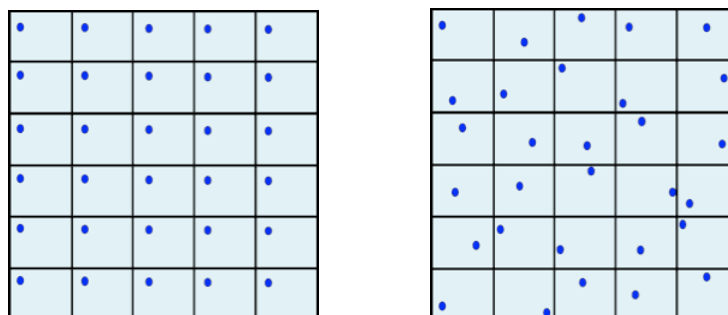


Figura 2.7 - Tipiche griglie di campionamento sistematico di tipologia a piazze allineate (a sinistra) e random (a destra) (Fonte: <https://www.itrcweb.org>).

I campioni prelevati, sono stati conservati, dal momento del prelievo al momento dell'analisi, durante il trasporto e lo stoccaggio, a basse temperature (fino a -25°C), in ambiente privo di luce.



Figura 2.8 - Dettaglio del sito di campionamento durante fase operativa di prelievo dei campioni. Nell'immagine in basso si può osservare la modalità di prelievo attraverso la griglia di campionamento. Lo strumento è un termometro digitale, necessario a monitorare la temperatura della neve durante l'esperimento.

2.5 Caratterizzazione geologica dell'area

La penisola di Brøggerhalvøya è caratterizzata da una geologia di formazione risalente all'era paleozoica, nei periodi del carbonifero e del permiano. L'intera penisola risulta un'ottima zona di controllo, sebbene nell'area di Ny-Ålesund siano presenti scarti di carbone (Bréchnac, 2005), giustificata da una intensa attività di estrazione mineraria nel passato. Già a partire dai primi anni del 1900 avviarono l'attività di estrazione di carbone in vari siti nelle Isole Svalbard (Dowdall et al., 2004). Le attività minerarie, in particolar modo l'estrazione di carbone, contribuiscono in modo significativo all'emissione locale di gas in atmosfera (principalmente CO₂, SO₂ e metano). Per gas di scarto prodotti come il metano, l'emissione può raggiungere le 3400 tonnellate annue, causata quasi totalmente dalla produzione di carbone. Inoltre tra le sostanze che possono essere immesse in atmosfera, come prodotti di scarto derivati da queste attività, troviamo alcuni di radionuclidi come quelli dell'uranio, del torio e il potassio ⁴⁰K, che contribuiscono ad innalzare il livello di radioattività rispetto ai livelli radioattivi naturali (Dowdall et al., 2004).

Risulta indispensabile quindi verificare se esistono possibili fonti di contaminazione locale per gli elementi che sono stati considerati nell'esperimento. Nel caso del mercurio, sebbene i suoli hanno un evidente accumulo di questo elemento negli strati superficiali del suolo (variabile tra 0,054 e 0,18 µg /g), i risultati di alcuni studi fanno supporre che si tratti di mercurio derivato dalla deposizione atmosferica. Nel suolo minerale delle isole Svalbard si sono riscontrate concentrazioni comprese tra 0,054 e 0,180 µg/g per ciò che riguarda lo strato superficiale (Halbach, 2016). Solitamente la frazione organica (SOM, soil organic matter), tipicamente presente negli strati superficiali del suolo, risulta molto più efficiente della frazione minerale nell'immagazzinare il mercurio precipitato dall'atmosfera (St. Pierre et al., 2015), a differenza della frazione minerale nella quale si possono riscontrare concentrazioni inferiori (Halbach, 2016). Per definire in modo opportuno le eventuali fonti di contaminazione derivate da componenti di tipo terrestre è stato utile affidarsi a informazioni di tipo geologico già esistenti.

Elemento	Media suolo Superficiale ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Media suolo minerale ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Al	$18.4 \cdot 10^3 \pm 7.1 \cdot 10^3$	$32.1 \cdot 10^3 \pm 10.8 \cdot 10^3$
As	5.20 ± 2.55	8.40 ± 3.91
Cd	0.414 ± 0.205	0.0692 ± 0.0289
Cr	25.3 ± 8.6	45.9 ± 14.1
Cu	11.3 ± 3.0	14.1 ± 5.5
Fe	$14.1 \cdot 10^3 \pm 4.8 \cdot 10^3$	$25.1 \cdot 10^3 \pm 8.9 \cdot 10^3$
Hg	0.110 ± 0.035	0.0279 ± 0.0073
Mn	201 ± 68	264 ± 104
Ni	15.7 ± 5.3	20.6 ± 8.0
Pb	9.45 ± 1.90	10.3 ± 2.9
S	$1.36 \cdot 10^3 \pm 0.24 \cdot 10^3$	652 ± 292
Zn	64.5 ± 10.9	51.0 ± 14.7

Tabella 2.1 riassuntiva di analisi eseguite nelle isole Svalbard nei pressi del sito di campionamento (Halbach, 2016).

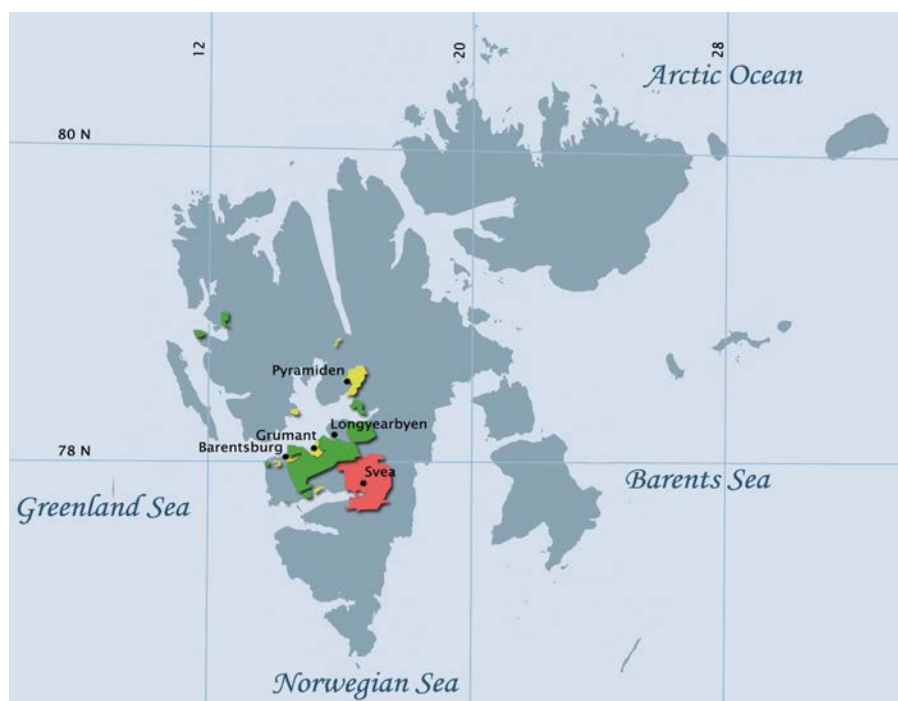


Figura 2.9 - Distribuzione delle attività di estrazione mineraria odierne o del passato, condotte da alcune aziende operanti nel settore, presso alcune zone nelle isole Svalbard (Fonte: <https://arcticecon.wordpress.com>).

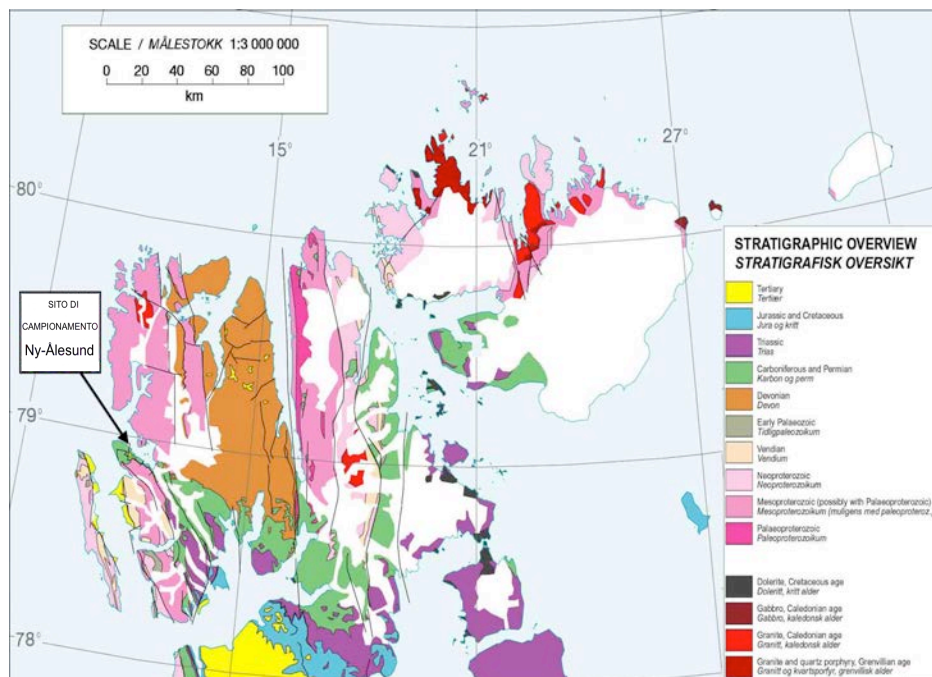


Figura 2.10 - Mappa delle stratigrafie geologiche classificate in base al periodo di formazione. La zona di Ny-Ålesund è caratterizzata principalmente da formazioni risalenti al periodo del carbonifero e del permiano (Elaborato da Fonte: <http://www.geo.uni-bremen.de>).

2.6 Verifica di influenze esterne tramite fattore di arricchimento

Un utile approccio all'analisi dei dati di tipo chimico ottenuti da questo esperimento, è rappresentato dalla valutazione delle influenze esterne tramite il calcolo del fattore di arricchimento, (EF, dall'inglese Enrichment factor). Esso può essere utilizzato come strumento di differenziazione per gli elementi chimici in tracce presenti nei campioni. Tramite questo strumento è possibile ipotizzare la possibile origine degli elementi, discriminando in questo modo gli elementi derivati da processi naturali rispetto a eventuali fonti di arricchimento antropogenico. L'elemento chimico prescelto deve un comportamento di tipo conservativo, poco perturbabile da influenze esterne.

Il calcolo del fattore di arricchimento prevede l'utilizzo della formula originariamente introdotta da Buat-Menard and Chesselet (P. Buat-Menard, 1979):

$$EF = \left[\frac{\left(\frac{X_1}{Rif_1} \right)}{\left(\frac{X_2}{Rif_2} \right)} \right]$$

Dove X_1 è la concentrazione dell'elemento chimico nel campione, mentre Rif_1 è la concentrazione dell'elemento chimico di riferimento, mentre X_2 corrisponde alla concentrazione media dell'elemento chimico ricavata da una prescelta tabella delle concentrazioni relative e Rif_2 la concentrazione dell'elemento.

In altre parole il fattore di arricchimento, essendo un rapporto tra normalizzazioni rispetto ad un elemento di riferimento, può dare molte informazioni su come variano i rapporti tra

elementi all'interno di un campione o in una media campionaria, rispetto ad un rapporto noto preso come riferimento (marino, crostale ecc.)

Attraverso il fattore di arricchimento è possibile inoltre differenziare e discriminare l'origine di un elemento chimico rispetto ad un rapporto tra elementi di tipo naturale. Valori di Fattore di arricchimento che si approssimano a 1 suppongono l'origine degli analiti possa derivare probabilmente dal tipo di rapporto di riferimento preso come riferimento, al contrario valori superiori a 10 possono far dedurre una potenziale origine non crostale per l'elemento prescelto.

Possono inoltre essere applicate distinte categorie di EF in base al livello di arricchimento come previsto in altri studi (Loska & Wiechula, 2003; Sutherland, 2000):

$EF < 2$: da deficienza ad arricchimento minimo

$2 < EF < 5$: arricchimento moderato

$5 < EF < 20$: arricchimento significativo

$20 < EF < 40$: arricchimento molto alto

$EF > 40$: arricchimento estremamente alto

La letteratura prevede l'utilizzo di molteplici elementi di riferimenti, suddivisi in base al rapporto considerato (crostale o marino). Tuttavia in questa esperienza gli elementi di riferimento sono scelti in base alle caratteristiche che possano soddisfare i requisiti di stabilità nell'ambiente studiato. A prova della stabilità del metodo di indagine sono stati messi a confronto i risultati ottenuti a partire da più elementi di riferimento per uno stesso tipo di rapporto (marino o crostale).

Alcuni studi prevedono l'utilizzo di elementi di riferimento come Fe, Al, Me, Mn, Sc, e Ti (Ghermandi et al., 1993) per ciò che concerne il calcolo del fattore di arricchimento rispetto alla composizione media crostale, mentre è possibile utilizzare come riferimento Na, e Ca per considerazioni rispetto alla composizione media dell'acqua marina.

3.TECNICA ANALITICA

3.1 Introduzione alle tecniche analitiche utilizzabili esistenti per elementi in traccia

La chimica analitica strumentale odierna offre molte tecniche analitiche in grado di determinare di svariati elementi chimici e composti in campioni di varia origine. Le analisi possono essere di tipo quantitativo, per determinare la concentrazione di uno specifico analita, oppure di tipo qualitativo, per la determinazione della tipologia di molecola, atomo o isotopo. Esistono quattro categorie principali di tecniche analitiche: cromatografiche, volumetriche, elettrochimiche e spettroscopiche. La determinazione del mercurio, elemento di maggior rilievo in questo lavoro di tesi, può trovare alcune alternative analitiche all'interno di tali categorie (Sánchez et al., 2011).

Le tecniche spettroscopiche si basano sulla rivelazione di radiazioni elettromagnetiche emesse, assorbite oppure diffratte dagli atomi o molecole oggetto dell'analisi. Alcune tecniche analitiche spettrometriche richiedono l'atomizzazione e una successiva eccitazione degli ioni creati. A tale scopo si possono utilizzare vari apparati di atomizzazione, i quali offrono prestazioni differenti in termini di efficienza nell'atomizzare gli elementi presenti; alcune tecniche prevedono l'utilizzo sorgenti di atomizzazione a fiamma, atomizzazione elettrochimica oppure ad arco elettrico; tuttavia la sorgente di atomizzazione più efficiente, in grado di raggiungere temperature operative maggiori rispetto agli altri sistemi risulta essere l'utilizzo di sorgenti al plasma.

L'utilizzo di strumenti di spettrometria di massa, in particolar modo la tecnica accoppiata ICP-MS (inductively coupled plasma mass Spectrometry), hanno permesso raggiungere prestazioni analitiche mai ottenute in precedenza. Questo tipo di strumenti dimostrano un ottimo grado di sensibilità e precisione analitica, e permettono la determinazione simultanea o sequenziale di basse concentrazioni di analita, senza la necessità di variare le condizioni operative strumentali. L'introduzione del sistema ICP (inductively coupled plasma), offre la possibilità di creare una tipologia di plasma, in presenza di un gas rarefatto come l'argon, tramite la somministrazione di corrente elettrica attraverso induzione elettromagnetica (Kmiecik et al., 2016).

Un'altra categoria di strumenti, gli HR-ICP-MS (Hight Resolution ICP-MS), sono strumenti estremamente efficienti grazie ad un potere risolutivo molto elevato rispetto all'utilizzo di un analizzatore di massa a quadrupolo tradizionale, e risultano in genere più onerosi in termini economici. Tuttavia questo tipo di strumento introdotto commercialmente a partire dalla fine degli anni 80, ha migliorato le caratteristiche analitiche del metodo ICP-MS, ampliando la gamma di elementi determinabili (Asheroft et al., 2004).

Una interessante alternativa all'utilizzo della tecnica ICP-MS per l'analisi del mercurio è la tecnica CVAAS (Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry), che prevede l'utilizzo di uno strumento spettroscopico di Assorbimento atomico, in presenza di un apparato denominato GLS (gas -liquid separator) in presenza di un agente acidificante (acido fosforico, solforico, nitrico, acido cloridrico o sodio tetraidrocarbonato), permette la determinazione dei vapori di mercurio in campioni a concentrazioni molto basse. Generalmente la tecnica viene utilizzata per la determinazione del mercurio totale, che viene estratto dal campione nella forma Hg⁰ e trasportato all'apparato analitico tramite un flusso di gas trasportatore (carrier) inerte, come azoto e argon (Kopysc et al., 2000). Anche in questo caso, analogamente alla tecnica ICP-MS si raggiungono dei limiti di determinazione (LOD - Limit of detection) nell'ordine delle parti per trilione (p.p.t., ovvero ngL⁻¹), consentendo l'analisi di svariate tipologie di matrici grazie alle varie metodiche ideate (Shrader & Hobbins, 2010).

Un'altra tecnica denominata Cold vapour atomic fluorescence spectroscopy (CVAFS), a differenza della CVAAS, utilizza uno spettrofotometro a fluorescenza come apparato analitico in accoppiamento al sistema Cool vapor precedentemente descritto, con limiti di segnale assoluto inferiore a 0,1 picogrammi.

La anodic stripping voltammetry (ASV), ovvero la voltammetria di ridissoluzione anodica, risulta essere una tra le migliori tecniche elettroanalitiche per la determinazione del mercurio. Essa prevede l'utilizzo di un elettrodo, che a seguito della somministrazione di un potenziale elettrico, è in grado di immobilizzare sulla sua superficie le specie analitiche ridotte. Successivamente si applica nuovamente un potenziale ossidante in grado ossidarle nuovamente; il potenziale di ossidazione caratteristico che si va a creare e la relativa corrente catodica generata sono proporzionali alla quantità di analita inizialmente depositatosi sull'elettrodo. Nell'analisi del mercurio attraverso questa tecnica l'elettrodo più efficiente sembra essere quello composto da oro, per la notevole affinità chimica con questo analita, permettendo la determinazione di questo elemento con limiti di determinazione per molti elementi compresi tra 6 e 2 ppb ($\mu\text{g L}^{-1}$) (Bonfil et al., 2000).

La tecnica ICP-OES (Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry), precedentemente conosciuta come ICP-AES (Inductively Coupled Plasma - atomic Emission spectroscopy) rappresenta una tecnica di plasma ad accoppiamento induttivo il quale apparato rivelatore è in grado di captare le radiazioni elettromagnetiche emesse dagli ioni e atomi prodotti dal plasma, le quali lunghezze d'onda sono caratteristiche per ciascun elemento (Kmiecik et al., 2016).

Per ciò che riguarda un'altra tecnica accoppiata denominata ICP-OES, per l'elemento mercurio si possono raggiungere LOQ di 70 ppb, dimostrando prestazioni analitiche inferiori a quelle ottenibili con la tecnica CVAAS (LOQ di 0.63 ppb) (Lech, 2014).

La tecnica ICP-MS, analogamente alla ICP-OES, determina la concentrazione degli ioni in base al loro rapporto massa su carica (m/z) (Kmiecik et al., 2016).

Tra le tecniche analitiche strumenti di tipo ICP-MS risultano particolarmente adatti alla determinazione di elementi in traccia, permettendo il raggiungimento di limiti di rilevabilità molto bassi.

L'analisi di specie chimiche risulta di notevole interesse per questo tipo di esperimento, tuttavia lo strumento ICP-MS non consente di indentificare le specie ioniche presenti nei campioni.

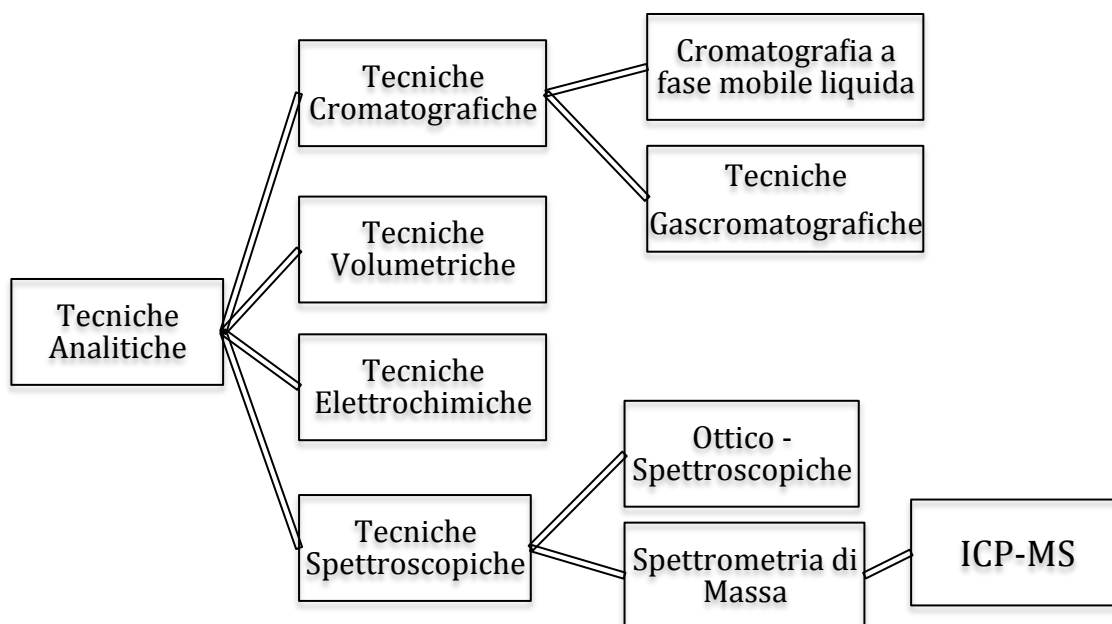


Figura 3.1 - Schema generale delle tecniche principali analitiche esistenti con la collocazione della tecnica ICP-MS utilizzata nell'esperimento.

3.2 Tecnica Analitica Utilizzata (ICP-MS)

L'esperimento ha previsto l'utilizzo di uno spettrometro di massa induttivamente accoppiato (ICP-MS), che risulta essere una scelta analitica ottimale per la determinazione simultanea di un elevato numero di elementi in traccia.

La tecnica analitica ICP-MS risulta essere la più idonea alla determinazione della maggioranza degli elementi chimici esistenti, talvolta concentrazioni molto basse, in matrici ambientali di varia tipologia. Le caratteristiche di questo strumento lo rendono adatto a svariate applicazioni nel settore chimico, farmaceutico, alimentare, clinico, geologico e forense. Questa tecnica è adatta all'analisi di matrici liquide, soprattutto di tipo

acquoso, possibilmente in assenza di solidi disciolti totali (TDS), dimostrando un basso grado di interferenze poliatomiche, consentendo quindi l'analisi multi elementare con un buon grado di sensibilità e rapidità. I limiti di determinazione bassi ed il fatto che si possano determinare simultaneamente molti elementi (tramite l'analisi multi-elementare), rendono l'apparato ICP-MS appropriato all'esperimento effettuato.

Questo tipo di strumentazione offre la possibilità di effettuare la scansione analitica multi-elementare di più di 80 elementi chimici, in concentrazioni che possono raggiungere alcune ppt (parte per trilione). Questa tecnica strumentale rappresenta un sistema di massa accoppiata di relativamente recente ideazione, perfezionato a partire dagli anni 1960, la quale creazione sembra non appartenere ad un preciso ideatore (Montaser, 1999).

L'insieme delle tecniche di spettrometria di massa prevedono solitamente una tipica sequenza di apparati analitici che le accomuna:

1. Apparato di introduzione e di vaporizzazione del campione.
2. Apparato di ionizzazione e frammentazione
3. Separazione degli ioni ottenuti attraverso un campo magnetico
4. Apparato di Rivelazione ottenimento segnale elettrico (detector)
5. Apparato di conversione del segnale.

Gli ioni eccitati tramite una torcia ICP possono essere separati e differenziati in base al loro rapporto massa su carica (m/z), attraverso un quadrupolo elettromagnetico, per poi essere rilevati attraverso un moltiplicatore ionico.

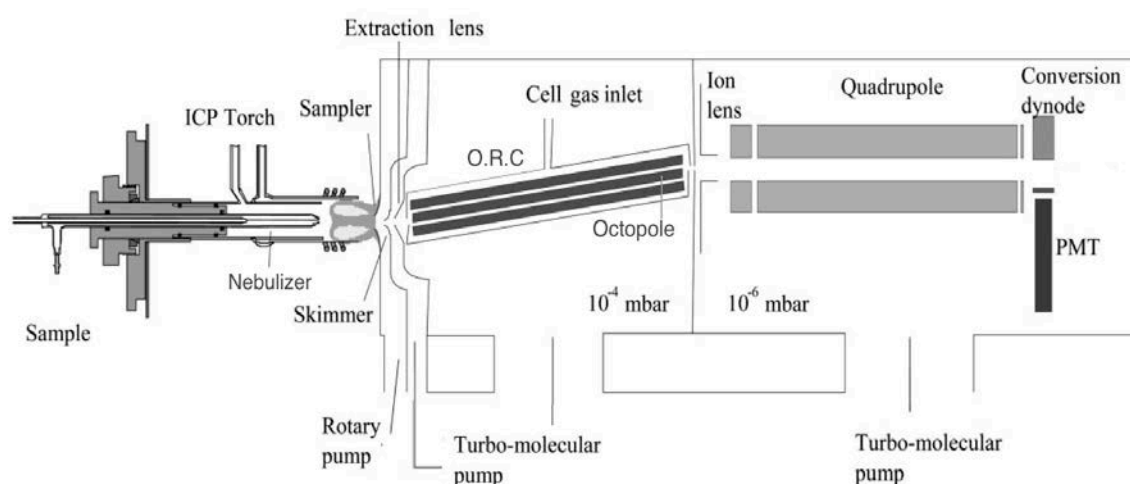


Figura 3.2 - Diagramma generale di un apparato analitico ICP-MS. La dicitura PMT si riferisce all'apparato fotomoltiplicatore, che funge da apparato rivelatore (Fonte: Modificato da E. O'Brien et al. (2003)).

L'argon è solitamente il gas di trasporto (gas carrier) più comunemente utilizzato data la sua scarsa reattività. Tuttavia l'uso di Argon può creare dei problemi per alcune masse dato che si possono formare delle molecole poliatomiche con masse simili, e per cui interferenti, con altri elementi (Pröfrock & Prange, 2012). Inoltre per preservare il detector dello strumento particolari masse vengono automaticamente bloccate. Per esempio risultano bloccate le masse 40 (Argon) e 32 (Ossigeno) dato che l'abbondanza sarebbe tale da rovinare il detector.

Analogamente alla spettrometria di massa (MS), l'ICP-MS è un metodo distruttivo, ovvero prevede l'atomizzazione e la successiva ionizzazione delle specie chimiche contenute nel campione, attraverso distinti settori dello strumento.

Lo spettrometro ICP-MS tramite l'utilizzo della fonte al plasma, è in grado di atomizzare in modo efficiente il campione analitico, permettendo l'esecuzione di analisi caratterizzate da un altro grado di precisione e accuratezza.

Lo strumento utilizzato per la determinazione degli elementi in traccia è l'ICP-MS 7500 Agilent, dotato di un apposito software (Chemstation - Agilent), tramite il quale è possibile monitorare tutti i parametri strumentali e registrare i dati convertiti in segnale elettrico, e successivamente, in un valore numerico espresso in CPS (Count per second), utile per la successiva elaborazione del dato.

Di seguito si rappresentano gli apparati strumentali dello strumento utilizzato (figura 3.3).

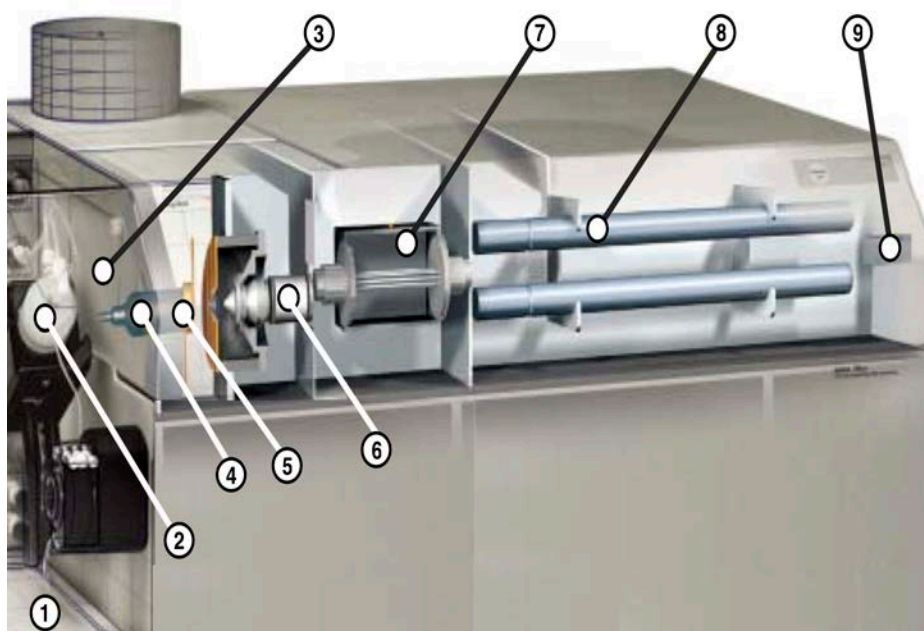


Figura 3.3 - Schema dello strumento utilizzato durante la fase analitica (ICP-MS 7500 Agilent)

(Fonte: www.agilent.com/chem/icpms)

Le componenti dello strumento ICP-MS utilizzato, enumerate in figura 3.3, sono le seguenti:

1. Area di introduzione del campione attraverso un sistema a pompa peristaltica
2. Spray chamber con controllo della temperatura
3. Fonte al plasma tramite un generatore a radio frequenze
4. Torcia per il controllo dell'energia atomica, utilizzata in modalità discriminazione di energia aumenta la sensibilità e la riduce le interferenze ottenute tramite collisione (collision mode).
5. Interfaccia e lente ionica composta da lenti di estrazione (coni sampler e skimmer) e lente ionica fuori asse che assicurano la trasmissione di ioni attraverso l'intero range delle masse atomiche.
6. Sistema attivo di controllo del flusso dei gas utilizzati (parametro di fondamentale importanza), attraverso sofisticati sensori di pressione.
7. Cella di collisione/reazione CRC (collision reaction cell) a ottupolo (ORS - octopole reaction system), per la rimozione delle interferenze poliatomiche.
8. Sistema rivelatore costituito da filtro di massa a quadrupolo
9. Detector analogico a colpi (Pulse)

Risulta inoltre indispensabile l'utilizzo di un apposita unità esterna di raffreddamento , denominata chiller, in grado di mitigare le alte temperature raggiunte nei pressi della sorgente al plasma; onde evitare seri problemi di surriscaldamento, esso deve necessariamente essere inserito prima dell'avvio dello strumento ICP-MS.

3.2.1 Sistema di introduzione e vaporizzazione del campione

L'aspirazione dei campioni avviene attraverso un apposito sistema costituito da un carrello autocampionatore programmabile attraverso il software che controlla lo strumento. La prevalenza necessaria all'avanzamento del fluido verso lo strumento è garantita da un sistema a pompa peristaltica. La pompa peristaltica, solitamente utilizzata per consentire il trasporto di fluidi, è costituita da un rotore provvisto di rulli, che consentono l'avanzamento del liquido contenuto nel tubo flessibile, solitamente formato da PTFE (politetrafluoroetilene), rinforzati nei punti critici con una membrana esterna composta di tygon, uno specifico polimero tecnico con buone doti di flessibilità e resistenza. I rulli rotanti provocano dei restringimenti nel tubo contenente il campione, in grado di far avanzare il liquido all'interno delle componenti dello strumento utilizzato.

La fase di nebulizzazione ha luogo a seguito dell'aspirazione del campione tramite pompa peristaltica, e prevede una prima fase di nebulizzazione, attraverso un apposito apparato denominato nebulizer (solitamente di quarzo), che permette la formazione di un aerosol primario che viene introdotto nella spray chamber. Quest'ultima è costituita da un'apposita camera cilindrica, è necessaria a rendere più omogenea la nebulizzazione, smorzando le pulsazioni della pompa peristaltica, rimuovendo grazie alla sua conformazione le micro-gocce di diametro superiore a 10 μm , che possono compromettere l'ottimale funzionamento della torcia al plasma e compromettere il risultato dell'analisi. La parete esterna della spray chamber è tipicamente refrigerata a 2-5 °C, ottenendo dei benefici soprattutto nella riduzione delle specie ossidate che si possono formare (Thomas, 2004).

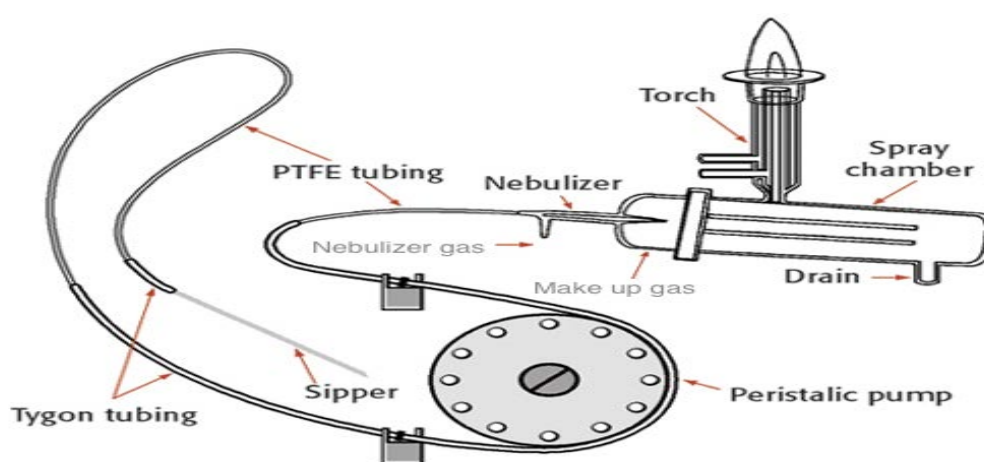


Figura 3.4 Sistema di introduzione e nebulizzazione di campioni liquidi (Fonte: www.spectroscopyonline.com)

3.2.2 Fonte al Plasma

Il plasma, definito anche come il quarto stato organizzativo della materia, ovvero uno stato fisico che può assumere la materia in presenza particolari condizioni. Un esempio di fenomeni naturali caratterizzati da creazione di plasma sono i fulmini e le aurore boreali, oltre che a costituire la stragrande maggioranza della materia conosciuta nell'universo. Il plasma è caratterizzato da temperature nettamente maggiori a quelle raggiungibili da qualsiasi tipo di fiamma o forno, con temperature che possono superare i 7000°K. L'energia fornita per raggiungere lo stato di plasma è fornita da correnti elettriche prodotte per induzione elettromagnetica tramite la variazione dei campi elettromagnetici. Solitamente si utilizzano gas nobili come l'Argon (Ar) che tramite l'apposito apparato vengono portati allo stato di plasma, con il fine di rendere più efficiente la vaporizzazione, la dissociazione, l'atomizzazione, l'eccitazione e la ionizzazione dei costituenti analitici,

La torcia al plasma costituente il sistema ICP (plasma accoppiato induttivamente) è costituita da tre tubi concentrici, i quali consentono l'ingresso differenziale del gas utilizzato per la generazione del plasma (solitamente gas nobili inerti come l'argon (Ar) o elio (He)), e del campione precedentemente vaporizzato.

L'induzione del plasma tramite radiofrequenze viene attuata tramite un'apposita bobina di eccitazione (solitamente di rame) che circonda la parte finale del tubo di quarzo costituente la torcia ICP, operante alla frequenza di 27,12 Mhz. L'oscillazione delle radiofrequenze causa un intenso campo elettromagnetico creato dalla somministrazione di potenze tipicamente comprese tra 750 e 1500 Watt, che culmina all'apice della torcia. Il flusso di Ar attraverso la torcia ICP risulta essenziale alla formazione del plasma; il campo elettromagnetico è in grado di provocare la collisione degli atomi di Ar, e conseguente ionizzazione, con liberazione di elettroni sottratti dagli atomi di argon. La ionizzazione crea un processo a catena che mantiene attivo lo stato di plasma, caratterizzato dalla presenza di atomi di argon, ioni di argon, elettroni e gli analiti in forma ionizzata come risultato del processo. L'ammontare di energia richiesta per il processo di ionizzazione dell'Ar è di circa 15,8 eV (elettronvolt, energia di prima ionizzazione), che risulta sufficientemente elevata per ionizzare la maggioranza degli elementi chimici (Thomas, 2004).

La torcia al plasma, come conseguenza dell'effetto joule (fenomeno che prevede la produzione di calore a seguito passaggio di corrente elettrica attraverso un conduttore) può raggiungere temperature prossime ai 10.000 °C, consentendo la completa decomposizione, atomizzazione e successiva ionizzazione degli analiti presenti nel campione.

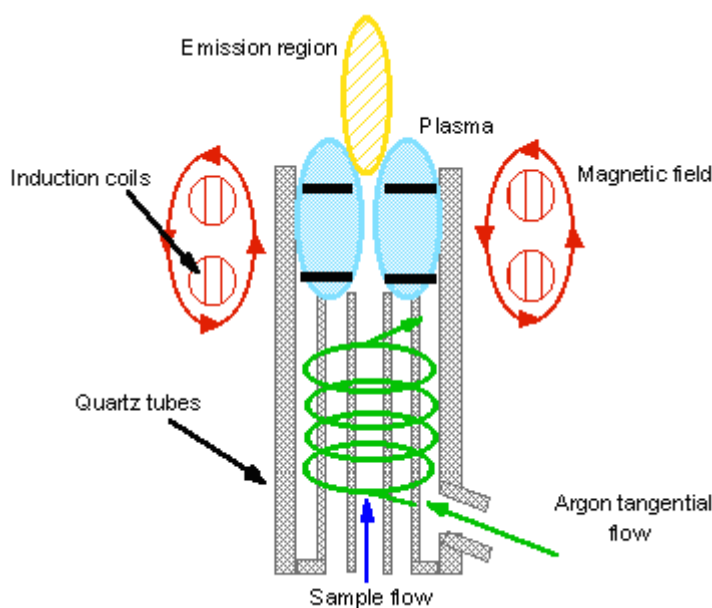


Figura 3.7 - Schema di un sistema ICP (plasma accoppiato induttivamente) (Fonte: <https://web.nmsu.edu>)

3.2.2 Coni di interfaccia e lenti ioniche

La regione di interfaccia dello strumento ICP-MS, situata a valle della torcia ICP, risulta di estrema importanza nel trasporto efficiente degli ioni creati dal plasma e nel mantenimento dell'integrità elettrica del fascio di ioni creato dal plasma. Essa è composta da due coni metallici, solitamente costituiti di nichel, o in platino per i materiali più corrosivi, denominati cono sampler (campionatore) e skimmer (cono di scrematura).

Il cono sampler riceve il flusso di ioni prodotto dal plasma, che convogliato attraverso l'orifizio in posizione centrale (nello strumento utilizzato il diametro è 1mm), può procedere all'ingresso nel cono skimmer generalmente più appuntito e dalle dimensioni più contenute (con un orifizio di diametro 0,5 mm), procedendo attraverso un ambiente depressurizzato tramite pompe a vuoto (circa 10^{-7} mbar), necessario a ridurre la perdita di energia durante le collisioni. All'uscita del cono skimmer il fascio di ioni viene introdotto nel comparto ottico contenente le lenti ioniche, necessarie a mantenere il fascio ionico compatto e a indirizzarlo verso lo spettrometro di massa e il detector. Questo apparato è mantenuto a vuoto spinto grazie ad una pompa turbomolecolare (10^{-4} mbar), assicurando un buon grado di esclusione del materiale neutro residuo e di fotoni presenti nel fascio ionico. Le lenti ioniche dello strumento utilizzato sono a disposizione fuori asse; ciò permette una trasmissione più elevata del flusso ionico, per un range più ampio di masse atomiche rispetto a configurazioni alternative.

Gli orifizi dei coni sampler e skimmer hanno un diametro abbastanza ridotto, quindi l'eventuale presenza di elevate quantità di solidi disciolti totali (TDS) o di altre particelle (es. black carbon) possono produrre delle occlusioni.

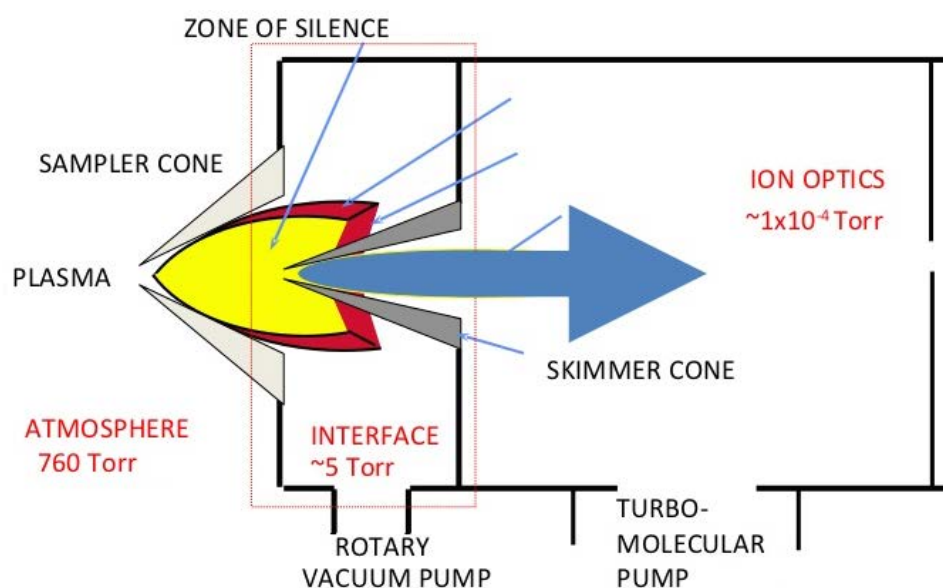


Figura 3.8 - Fase di estrazione degli ioni generati dalla fonte al plasma, attraverso i coni sampler e skimmer, e di focalizzazione attraverso le lenti ioniche (Fonte: <https://www.slideshare.net/moshfekus/icp-ms>).

3.2.3 Spettrometro di massa e apparato rivelatore

L'analizzatore di massa in dotazione allo strumento ICP-MS è un filtro di massa a quadrupolo (figura 3.9), caratterizzato da tempi di scansione particolarmente molto brevi, che permettono un'efficiente determinazione analitica multielementare simultanea, scannerizzando l'intero range delle masse atomiche in circa 100 millisecondi. Questo apparato può essere definito filtro di massa, in quanto è in grado di rimuovere selettivamente gli ioni che lo attraversano. Lo spettrometro di massa presente nello strumento utilizzato opera alla frequenza di 3 MHz, al quale vengono applicate radiofrequenze (RF) e corrente continua (DC). La camera che lo ospita è posta a vuoto spinto tramite un'apposita pompa di tipologia turbomolecolare (circa 10^{-6} mbar).



Figura 3.9 - Tipico spettrometro di massa a quadrupolo (Fonte: <http://wiki.manchester.ac.uk>)

Questo apparato è in grado di differenziare il percorso degli ioni dotati di diverso rapporto massa/carica, attraverso traiettorie stabili (ioni risonanti che raggiungeranno il detector) o instabili (ioni non risonanti, che sono espulsi dal dispositivo), evidenziate nella figura 3.10. Il detector analogico a colpi (conversione in CPS), è dotato di sistema di calibrazione automatica utilizzabile con nove ordini di range dinamici e concentrazioni misurabili superiori a 1000 ppm (tramite l'utilizzo del ORC).

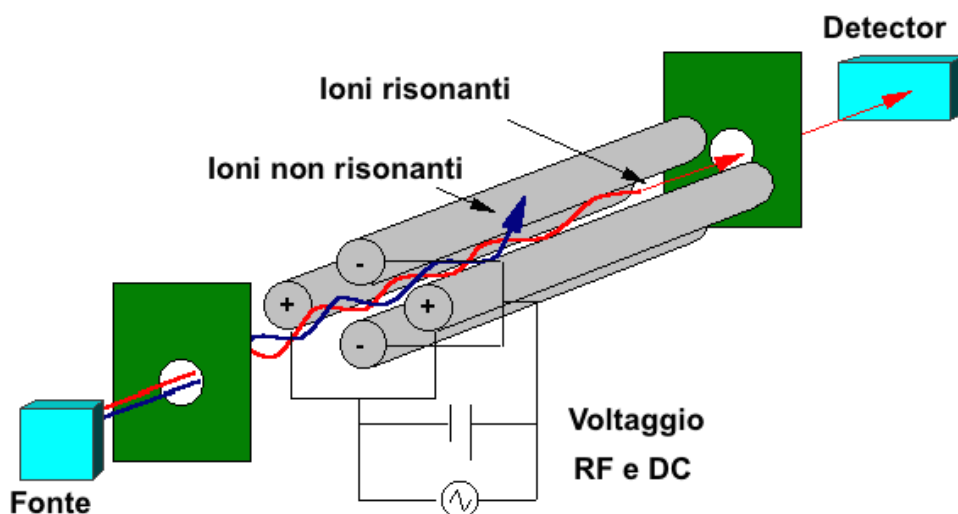


Figura 3.10 - Schema di funzionamento dell'analizzatore di massa (MS) (Fonte: <http://elchem.kaist.ac.kr>).

3.2.4 Interferenze spettrali

Le interferenze spettrali, che causano un errore nella misura di un prescelto isotopo, sono determinate dalla presenza o formazione di atomi, ioni o molecole che risultano avere il medesimo rapporto m/z (ovvero massa/carica).

Possono avvenire sovrapposizioni spettrali dette isobariche nel caso ci sia la copresenza di ^{204}Hg e ^{204}Pb , per questo. Tuttavia tramite l'utilizzo di una sorgente ICP si riesce ad ottenere una ottima riduzione delle interferenze, maggiore a qualsiasi altra sorgente di atomizzazione utilizzata in spettrochimica (Jarvis K. E. et al., 1992).

La scelta degli opportuni isotopi da considerare durante la fase analitica (figura 5.1) va effettuata in considerazione del fatto che essi devono rappresentare un compromesso tra il minor numero di interferenze spettrali originate e possedere la maggiore abbondanza isotopica (A.I., tab. 3.2), congiuntamente ad un corposo segnale in uscita dallo strumento (CPS).

Il ^{40}Ca , sebbene sia l'isotopo più abbondante interferisce con l'argon $^{40}\text{Ar}^+$ (Reed et al., 1994), per questo motivo solitamente per l'analisi si sceglie l'isotopo ^{44}Ca , il secondo in ordine di abbondanza. Interferenze dal background, dovute alla presenza di ioni molecolari di fondo che si formano nella sorgente al plasma in presenza di Argon, aria ed acqua, soprattutto in presenza di acidi quali H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl ed HClO_4 . Queste interferenze possono essere causate dalla formazione di $^{35}\text{Cl}^{40}\text{Ar}$ per la determinazione del ^{75}As e $^{36}\text{Cl}^{16}\text{O}$, che interferisce con ^{51}V . L'acido nitrico (HNO_3) risulta essere il migliore mezzo di acidificazione poiché tramite il suo utilizzo non si inseriscono ulteriori specie molecolari nel background della soluzione da analizzare. Tuttavia per l'analisi del mercurio (e degli altri elementi chimici), in questo lavoro di tesi è stato previsto l'utilizzo di HCl sia come acidificante, che permette una migliore stabilizzazione dell'elemento stesso. Le caratteristiche operative strumentali della tecnica ICP-MS rendono più adatte all'analisi le soluzioni acide, che consentono di ottenere un rapporto strumentale segnale/rumore migliore grazie al miglior grado di ionizzazione che si ottiene con soluzione acidificate (lo ione H^+ aiuta nella ionizzazione e nella stabilizzazione del plasma).

Un'ulteriore riduzione delle interferenze di tipo isobarico è ottenibile dall'utilizzo della CRC. Le principali interferenze poliatomiche per gli elementi di nostro interesse sono riportate nella seguente tabella (3.1).

Isotopo	A.I. %	Principali interferenze poliatomiche
²⁴ Mg	78,7	¹² C ₂ ⁺
²⁷ Al	100	¹² C ₂ ¹⁵ N ⁺ , ¹³ C ¹⁴ N ⁺ , ¹ H ¹² C ¹⁴ N ⁺
³⁹ K	93,08	³⁸ Ar ¹ H ⁺
⁴⁴ Ca	2,06	¹² C ¹⁶ O ₂ , ¹⁴ N ₂ ¹⁶ O ⁺ , ²⁸ Si ¹⁶ O ⁺
⁵¹ V	99,76	⁴ S ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹³ C ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁵ N ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁴ N ¹ H ⁺ , ³⁷ Cl ¹⁴ N ⁺ , ³⁶ S ¹⁵ N ⁺ , ³³ S ¹⁸ O ⁺ , ³⁴ S ¹⁷ O ⁺
⁵² Cr	83,76	³⁵ Cl ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹² C ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺ , ³⁷ Ar ¹⁵ N ⁺ , ³⁴ S ¹⁸ O ⁺ ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁴ N ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁵ N ¹ H ⁺ , ³⁵ Cl ¹⁷ O ⁺
⁵⁷ Fe	2,19	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁷ O ⁺ , ³⁸ Ar ¹⁸ O ¹ H ⁺ ,
⁵⁹ Co	100	⁴³ Ca ¹⁶ O ⁺ , ⁴² Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ²⁴ Mg ³⁵ Cl ⁺ , ³⁶ Ar ²³ Na ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁸ O ¹ H ⁺ , ⁴⁰ Ar ¹⁹ F
⁶⁰ Ni	26,16	⁴⁴ Ca ¹⁶ O ⁺ , ²³ Na ³⁷ Cl ⁺ , ⁴³ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺
⁶³ Cu	69,1	³¹ P ¹⁶ O ₂ ⁺ , ⁴⁰ P ²³ Na ⁺ , ⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺ , ²³ Na ⁴⁰ Ca ⁺ , ⁴⁶ Ca ¹⁶ O ¹ H ⁺ ³⁶ Ar ¹² C ¹⁴ N ¹ H ⁺ , ¹⁴ N ¹² C ³⁷ Cl ⁺ , ¹⁶ O ¹² C ³⁵ Cl ⁺
⁶⁶ Zn	27,81	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺ , ³⁴ S ¹⁶ O ₂ ⁺ , ³³ S ¹⁶ O ₂ ¹ H ⁺ , ³² S ¹⁶ O ¹⁸ O ⁺ , ³² S ¹⁷ O ₂ ⁺ , ³³ S ¹⁶ O ¹⁷ O ⁺ , ³² S ³⁴ S ⁺ , ³³ S ₂ ⁺
⁷⁵ As	100	⁴⁰ Ar ³⁵ Cl ⁺ , ⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺ , ³⁶ Ar ³⁸ Ar ¹ H ⁺ , ³⁸ Ar ³⁷ Cl ⁺ , ³⁶ Ar ³⁹ K, ⁴³ Ca ¹⁶ O ₂ , ²³ Na ¹² C ⁴⁰ Ar, ¹² C ³¹ P ¹⁶ O ₂ ⁺
⁷⁸ Se	23,52	⁴⁰ Ar ³⁸ Ar ⁺ , ³⁸ Ar ⁴⁰ Ca ⁺
⁷⁹ Br	50,54	⁴⁰ Ar ³⁹ K ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ₃ ⁺ , ⁴⁰ Ar ⁴⁰ Ar ¹ H ⁺
¹¹¹ Cd	12,8	⁹⁵ Mo ¹⁶ O ⁺ , ⁹⁴ Zr ¹⁶ O ¹ H ⁺ , ³⁹ K ¹⁶ O ¹ H ⁺
¹³³ Cs	100	¹⁰¹ Ru ¹⁶ O ₂ ⁺
²⁰⁸ Pb	52,4	¹⁹² Pt ¹⁶ O ⁺
²⁰² Hg	29,86	¹⁸⁶ W ¹⁶ O
²⁰⁹ Bi	100	⁸¹ Ta ¹⁶ O ⁺

Tabella 3.1 - Principali interferenze spettrali poliatomiche per gli isotopi considerati nella fase analitica dell'esperimento e le relative abbondanze isotopiche percentuali (A.I. %) (May & Wiedmeyer, 1998).

3.2.5 Cella di collisione-reazione (CRC)

L'utilizzo della cella di collisione-reazione CRC (Collision-reaction cell) in abbinamento ad un filtro a quadrupolo è diventato indispensabile in molti laboratori chimici. Risulta inoltre di estrema importanza nell'aumentare la sensibilità strumentale (attraverso l'aumentata energia di collisione) e di migliorare la precisione attraverso l'omogeneizzazione temporale segnale, delle alte frequenze, che subiscono oscillazioni derivate dalla fonte al plasma (Tanner et al., 2002).

L'utilizzo della cella di reazione/collisione in accoppiamento all'apparato analitico ICP-MS, permette la rimozione di interferenze di tipo isobarico; la traslazione dell'analita ad una massa che dia meno interferenze risulta estremamente utile nella discriminazione dei vari elementi.

La CRC può operare in due modalità distinte: modalità reazione e modalità collisione.

In modalità reazione si utilizza l'idrogeno (H₂) come gas di reazione introdotto nella cella di collisione-reazione, mentre l'elio (He) essendo un gas nobile (non reattivo), viene usato in modalità collisione. In linea di principio, l'idrogeno aggiunge un'unità di massa

all'elemento interferito, rendendo possibile la determinazione (utile nel caso della determinazione analitica di Se ed As). La modalità collisione invece è in grado di frammentare le molecole poliatomiche formatesi nel plasma, in grado di interferire con specifici isotopi analizzati. La modalità collisione fa affidamento ad un processo di discriminazione di energia cinetica (KED, kinetic energy discrimination), in grado di attenuare in modo selettivo le interferenze poliatomiche, basandosi sul rapporto massa/dimensioni degli ioni poliatomici (causa dell'interferenza), le quali dimensioni sono maggiori degli ioni analitici a parità di massa. La modalità KED è particolarmente efficiente nel rimuovere le specie poliatomiche formatesi con l'argon (ArX^+).

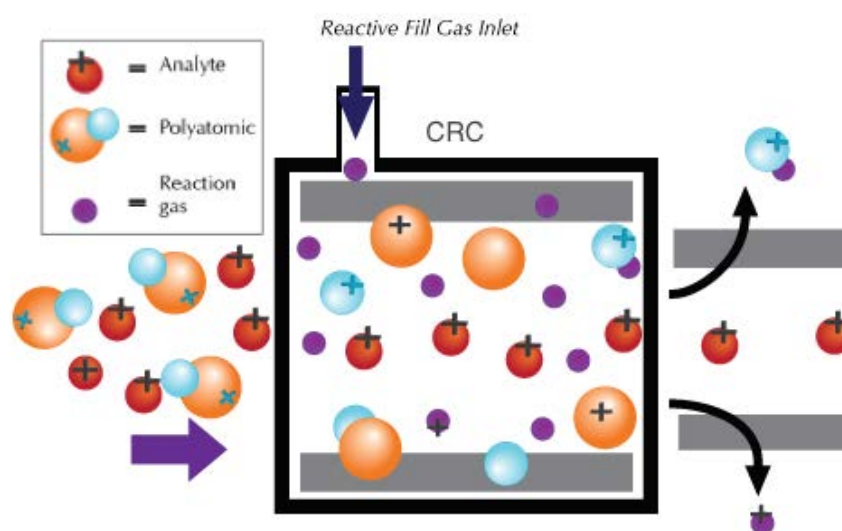


Figura 3.11 - Rappresentazione schematica del funzionamento della cella di collisione-reazione (CRC) per la rimozione delle interferenze di tipo isobarico (Modificato da fonte: <http://brooksapplied.com>)

La cella di collisione/reazione dello strumento ICP-MS utilizzato è di tipologia ORS (octopole reaction system), ovvero dotata di ottupolo, in grado di garantire un'efficiente rimozione delle interferenze poliatomiche derivanti dalla fonte al plasma e la matrice del campione. L'ottupolo offre il vantaggio di trasmettere ioni corrispondenti all'intera gamma delle masse elementari, in modo simultaneo, rendendo le condizioni analitiche dello strumento ICP-MS molto più uniformi e adatte all'analisi multielementare.

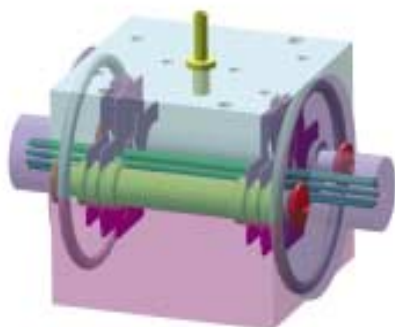


Figura 3.12 - Rappresentazione grafica dell'ORS in dotazione allo strumento utilizzato (ICP-MS 7500 Agilent) (Fonte: Agilent 2010).

L'ottupolo è in grado di dare origine ad una compatta regione di stabilità, attraverso la quale avviene il passaggio degli ioni ottenuti dalla torcia al plasma. La guida ionica ottenuta dall'utilizzo dell'ottupolo è in grado di minimizzare la dispersione, soprattutto in presenza di un'adeguata depressurizzazione; il minor diametro del fascio di ioni ottenibile con il sistema ORS rispetto a quelle ottenibili con sistemi CRC a quadrupolo o esapolo, consentono di contenere le dimensioni della cella stessa (Agilent, 2010).

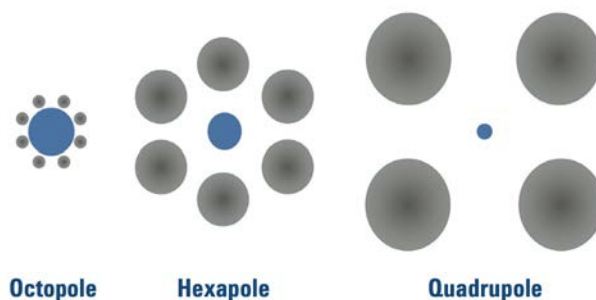


Figura 3.13 - Confronto tra diverse configurazioni di CRC (i diametri riferiti a ottupolo, esapolo e quadrupolo) con le dimensioni relative in confronto al diametro del fascio ionico (Agilent, 2010).

3.3 Cause d'errore strumentali

Qualsiasi tecnica di analisi di tipo quantitativo in chimica analitica prevede la presenza di un errore nella determinazione generato da molteplici aspetti strumentali ed operativi. I tipi di errore possono essere quindi di tipo casuale o sistematico. Gli errori casuali, la quale origine è indeterminabile e sfugge al controllo dell'operatore, determinano una dispersione del segnale attorno al risultato medio ottenuto. Ripetendo più misure del medesimo campione attraverso una precisa metodica e calcolando la media dei risultati, è possibile ridurre l'effetto di questo tipo di errori. Gli errori di tipo sistematico hanno una determinata causa, e danno luogo ad uno scostamento dal valore analitico medio, considerato attendibile. Essi sono imputabili all'efficienza del metodo, al tipo di strumentazione, vetreria e reagenti utilizzati e dalle capacità dell'operatore. Altri tipi di errore definiti grossolani, sono meno consueti, e possono causare una variazione estrema di un risultato analitico, che verrà definito outlier (valore anomalo), e quindi rimosso da una serie di misure. Nella tecnica ICP-MS sebbene le cause d'errore derivate dalla fase analitica siano minimizzate, si può assistere talvolta a perturbazioni nel segnale in uscita, le quali cause sono prese in considerazione nei seguenti paragrafi.

La stabilità strumentale è inoltre si valuta in base al tempo di riscaldamento delle varie componenti e delle prestazioni a lungo termine (Montaser, 1999).

La fluttuazione del segnale in uscita dallo strumento viene espressa dalla RSD (Residual standard deviation) analitica, ovvero la deviazione standard relativa, ottenuta da una serie di ripetizioni della medesima misura (nel caso del nostro esperimento il numero di misure

adottato è stato 3). La fluttuazione del segnale può essere causata anche da oscillazioni nelle caratteristiche del plasma, variazioni di temperatura all'interno dello strumento, perturbazioni causate dal sistema di introduzione e nebulizzazione del campione e dalla presenza di particelle solide di aerosol (talvolta derivate da contaminazione del campione nel sito di analisi). La ripetibilità dell'esperimento, ovvero la concordanza tra una serie di misure per il medesimo campione o standard di taratura può essere espressa tramite la stima del parametro RSD%. La verifica del grado di riproducibilità dei risultati ottenuti si ottiene sostituendo le condizioni operative (operatore, strumento, metodica e luogo), ed è periodicamente attuata tramite procedure di controllo attraverso altri laboratori certificati.

3.3.1 Effetto memoria

Effetto creato tipicamente alla formazione e all'accumulo di precipitati nelle parti sensibili del cono sampler e il cono skimmer (in particolar modo gli orifizi, che possono talvolta ostruirsi), i quali possono compromettere l'analisi di campioni in successione, aumentando il segnale ottenuto per i singoli isotopi considerati. Inoltre può verificarsi deposito di materiale sull'ottica ionica causando ulteriori anomalie nel segnale in uscita dallo strumento.

Può essere mitigato con l'introduzione di campioni di acqua ultrapura alternati ai campioni oggetto di analisi. Nell'eventualità che si sospetti la presenza di un effetto memoria che possa compromettere il risultato analitico è necessario effettuare un lungo ciclo di lavaggio con acqua ultrapura, o talvolta estraendo le componenti strumentali per una più accurata pulizia (ISS – Istituto superiore della sanità). Effetti di ionizzazione causati da elevate concentrazioni di Elementi appartenenti al primo e secondo gruppo della tavola periodica, ovvero i metalli alcalini e alcalino-terrosi. I campioni di questo esperimento derivano da un'ambiente fortemente influenzato dalla vicinanza di acqua marina, la quale può dare luogo al trasporto di elementi quali Na, Mg, K e Ca.

3.3.2 Effetto matrice

Un altro aspetto che può compromettere la determinazione di un isotopo è l'effetto matrice, il quale è causato dalla presenza di altre specie chimiche nel campione, oltre all'analita prescelto. Durante l'analisi i costituenti della matrice analitica portano alla formazione di ioni molecolari che interferiscono con alcuni isotopi, o che interferiscono con la ionizzazione dell'elemento prescelto in analisi. Si tratta di un effetto a breve termine in grado di sopprimere il segnale di alcuni analiti. Ciò può avvenire in presenza di matrici contenenti elevate concentrazioni di metalli alcalini facilmente ionizzabili (K, Ca ed Na).

In questo caso si può avere un effetto di soppressione a spese del mercurio che acquistando un elettrone dal K, può perdere la carica positiva necessaria a condurre correttamente la

determinazione. La presenza di H_2SO_4 , H_3PO_4 , HCl ed HClO_4 e derivati può portare alla formazione di molti ioni molecolari in grado di interferire con precisi isotopi. Anche in presenza di HNO_3 quindi si possono creare interferenze; d'esempio può essere l'interferenza nella massa 54 per Fe e Cr a causa di $^{40}\text{ArN}^+$ e nella massa 55 per il Mn ad opera di $^{40}\text{ArNH}^+$. L'effetto matrice inoltre risulta interessare maggiormente gli ioni con minor grado di ionizzazione e massa, in presenza di costituenti della matrice con elevato grado di ionizzazione e massa.

3.4 Limiti di rivelabilità

Con il fine di assegnare un parametro in grado di definire il livello di confidenza, sono stati determinati i parametri LOD e LOQ, di estrema importanza nel controllo di qualità e nella validazione di risultati analitici, specialmente quando si effettua la determinazione di elementi in traccia, ovvero in presenza di esigue quantità di analita. Se il risultato analitico di un campione è inferiore al limite di determinazione, non significa che l'analita non sia presente nella soluzione analizzata, ma bensì le prestazioni dello strumento utilizzato e del metodo analitico non sono sufficientemente adeguate.

Il parametro LOD (limit of determination), denominato anche limit of decision, è un livello critico di concentrazione, oltre il quale la misura strumentale non è da ritenersi accettabile. Il LOQ (limit of quantification), ovvero il limite di quantificazione, viene definito come la più bassa concentrazione analitica che può essere determinata con un'accettabile livello di ripetibilità e precisione, attraverso le prestazioni del metodo analitico per un utilizzo specifico.

I parametri LOD ed LOQ si calcolano a partire da una serie di misure del bianco del metodo, sulle quali calcola la deviazione standard, indicata con SD_0 .

Sebbene esistano diversi approcci al calcolo di LOD ed LOQ, in questo lavoro di tesi si utilizzerà la seguente modalità (Miller & Miller, 1993):

$$\text{LOD} = 3,3 \cdot \text{SD}_0$$

$$\text{LOQ} = 10 \cdot \text{SD}_0$$

In altre parole si tratta della concentrazione minima determinabile tramite la metodica utilizzata, che produca un segnale analitico almeno 10 volte superiore alla deviazione standard delle misure effettuate sul bianco del metodo.

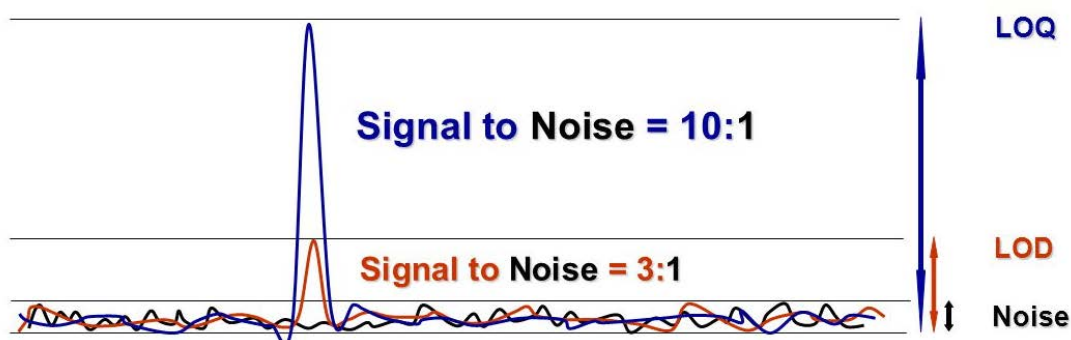


Figura 3.14 - Rappresentazione di LOD e LOQ in base al loro rapporto segnale su rumore di fondo (SNR - signal to noise ratio), rappresentato dal bianco del metodo (WHO/FIP, 2008).

Il concetto di LOQ fu inizialmente introdotto da Currie (1968), ma successivamente adottato e migliorato. Sebbene esistano numerosi approcci al calcolo del LOQ, il fattore 10, inizialmente attribuito da Currie, risulta essere tutt'ora adeguato agli scopi analitici e corretto sotto il profilo statistico. Risultati analitici inferiori al LOD si definiscono non rilevabili, mentre superato questo limite i risultati sono da ritenersi apprezzabili fino al raggiungimento del LOL (limit of linearity, rappresenta il limite di linearità strumentale del metodo, oltre il quale la quantificazione non risulta attendibile). Nel caso in cui la concentrazione analitica sia compresa tra LOD ed LOQ, siamo sicuri della presenza dell'analita nel campione analizzato, tuttavia non è corretto affermare che si tratti di una precisa determinazione quantitativa (Iammarino, 2016).

4. METODOLOGIA

4.1 Reagenti e standard primari

- Acido nitrico (HNO_3) Ultrapuro (Romil, Uk)
- Acido cloridrico (HCl) ultrapuro (Romil, Uk)
- Standard primario di taratura Multielemento (SPT ME):
 - Denominazione: ICP-MS calibration standard IMS-102 (ULTRA Scientific, USA)
 - Concentrazione del singolo analita: 10 $\mu\text{g/mL}$
 - Analiti presenti: Alluminio, Arsenico, Bario, Berillio, Bismuto, Cadmio, Calcio, Cesio, Cromo (III), Cobalto, Rame, Gallio, Indio, Ferro, Piombo, Litio, Magnesio, Manganese, Nickel, Potassio, Rubidio, Selenio, Argento, Sodio, Stronzio, Tallio, Uranio, Vanadio e Zinco.
 - Dettagli della Matrice: Acqua e Acido nitrico
- Standard di taratura Na, Br, I, K e Ca (non acidificati - NA):
 - Standard Primario Bromo (SPT Br) 1000 $\mu\text{g/mL}$
 - Standard Primario Iodio (SPT I) 1000 $\mu\text{g/mL}$
 - Standard Primario Sodio (SPT Na) 1000 $\mu\text{g/mL}$
 - Standard Primario Potassio (SPT K) 1000 $\mu\text{g/mL}$
 - Standard Primario Calcio (SPT Ca) 10000 $\mu\text{g/mL}$
- Standard di taratura Mercurio (Hg):
 - Standard primario Mercurio (SPT Hg) 1000 $\mu\text{g/mL}$ (ULTRA Scientific) ICP-080

Inoltre, per tutte le procedure di pulizia del materiale per le analisi e di preparazione degli standard di taratura è stata utilizzata acqua deionizzata di alto grado di purezza (circa 18 $\text{M}\Omega \text{ cm}^{-1}$), ottenuta tramite un apparato di purificazione ELGA (ELGA Labwater - Lane End Industrial Park – UK).

4.2 Preparazione e pulizia del materiale per le analisi

Le provette utilizzate durante l'esperimento, sia quelle utilizzate per sono state preventivamente sottoposte ad una procedura di lavaggio effettuata in camera bianca tramite l'utilizzo di HNO_3 concentrato e acqua deionizzata ultrapura. L'operazione di pulizia è stata effettuata per prevenire eventuali contaminazione del campione e degli

standard di taratura da parte delle provette di materiale plastico, che sebbene siano costituite di materiale certificato, possono potenzialmente contenere un grado minimo di impurità. L'esperimento condotto prevede la determinazione di elementi in concentrazioni molto basse, quindi il rischio di contaminazione durante la fase analitica richiede un'estrema attenzione nei confronti della pulizia del materiale utilizzato, con opportune soluzioni acide attenzione (HNO_3).

Si deve prestare attenzione nella contaminazione dei campioni e degli standard durante la fase di preparazione degli standard di taratura ed aliquota (e relativa acidificazione) dei campioni.

Le provette quindi sono state lavate con acqua ultrapura e riempite con una soluzione di acqua ultrapura e acido nitrico concentrato in rapporto 1:20 (2,5 ml ogni 50 cc di soluzione). Le provette riempite con questa soluzione acida sono state conservate in ambiente idoneo, al riparo da fonti luminose e di calore, per un opportuno tempo di conservazione (all'incirca 15 giorni). Dopo un le provette vengono nuovamente introdotte nella camera bianca per le fasi di lavaggio con acqua deionizzata ultrapura e per la fase di asciugatura delle stesse. Al termine di queste fasi le provette sono pronte per la fase di preparazione degli standard e di aliquota dei campioni.

4.3 Trattamento e preparazione dei campioni

I campioni sono stati analizzati senza operare alcun tipo di filtraggio del particolato. Tutte le operazioni di preparazione del campione ed eventuale acidificazione sono state effettuate in camera bianca (clean room), un ambiente confinato e pressurizzato all'interno del quale si ottiene una significativa riduzione della presenza di particolato. L'utilizzo di questa specifica area di lavoro risulta indispensabile al fine di preservare i campioni dalla contaminazione da parte del particolato, potenzialmente presente nei laboratori e nelle convenzionali cappe aspiranti, che potrebbe interferire con le analisi di elementi in traccia tramite ICP-MS. La camera bianca utilizzata per l'esperimento appartiene alla classe ISO 5 (caratterizzata da un contenuto massimo di 100.000 particelle con dimensioni $\geq 0,1 \mu\text{m}$ per m^3 ; normativa serie UNI EN ISO 14644) sufficiente per raggiungere gli obiettivi sperimentali prefissati. Le fasi di preparazione dei campioni sono state realizzate sotto cappa a flusso laminare, posta all'interno della camera bianca. Gli operatori addetti alla fase preparativa del campione all'interno della camera bianca, sono tenuti ad indossare degli appositi indumenti e calzari, con lo scopo di minimizzare la contaminazione da agenti provenienti dall'ambiente esterno. I campioni per le analisi di mercurio ed i TE

considerati in questo lavoro di tesi sono stati acidificati al 2% con acido cloridrico ultrapuro (Romil, UK).

4.4 Preparazione degli standard

La diluizione per l'ottenimento degli standard di taratura strumentale è stata effettuata a partire da uno standard certificato a concentrazione nota. Gli standard per le rette di calibrazione sono stati preparati tramite diluizioni successive, pesando la quantità prelevata ed il volume finale. Viste le basse concentrazioni degli standard tutte le operazioni si sono svolte sotto cappa a flusso laminare. Le micropipette utilizzate sono di tipologia monocanale a spostamento d'aria ed hanno un notevole grado di precisione. Sebbene le pipette risultino essere molto precise, le pesate delle aliquote da diluire consentono un livello più elevato di affidabilità del metodo nelle fasi successive di creazione delle rette di taratura. Risulta inoltre indispensabile l'utilizzo di puntali monouso costituiti di materiale plastico. Ottenendo concentrazioni in ordine decrescente, è necessario utilizzare i puntali di prelievo della micropipetta una sola volta, e possibilmente allontanare il materiale dalla cappa a flusso laminare, onde evitare la contaminazione degli standard di taratura successivi.

4.4.1 Procedimento di preparazione degli Standard di Taratura

Il procedimento analitico adottato prevede l'utilizzo di standard di taratura esterni, che saranno indispensabili alla creazione delle rette di taratura strumentali.

La preparazione degli standard necessari alla taratura strumentale attraverso le rette di taratura per ogni singolo elemento, è avvenuta a partire da Soluzioni Standard primarie certificate a concentrazione nota. Le serie di standard di taratura necessarie alla fase analitica dell'esperimento sono le seguenti:

- Standard di taratura Br,I,Na,K,Ca (serie Non acidificata - NA)
- Standard di taratura Multielemento (ME)
- Standard di taratura Mercurio (Hg)

Le opportune diluizioni per l'ottenimento degli standard di taratura sono state eseguite a partire da soluzioni madre mono-elementari per il gruppo di elementi Br, I, Na, K e Ca, e per il mercurio, mentre per gli standard di taratura di tutti gli ulteriori elementi oggetto d'indagine è stata utilizzata una soluzione madre multi-elementare.

Al fine di ottenere standard di opportune concentrazioni, tali da appartenere al range di concentrazione degli analiti nei campioni, sono stati eseguiti i seguenti passaggi di

diluizioni in serie per l'ottenimento di soluzioni madri intermedie, dalle quali saranno preparati gli standard per diluizioni successive. Il risultato finale è l'ottenimento di una serie di standard contenenti concentrazioni decrescenti degli analiti di nostro interesse, con lo scopo di ottenere rette di taratura i quali limiti di linearità siano superiori alle concentrazioni attese (secondo ciò che riporta la letteratura per studi pregressi)

Si sono dovute adottare come detto in precedenza, due strategie metodologiche differenti per la determinazione di elementi chimici le quali caratteristiche richiedono un diverso trattamento del campione a seguito del metodo analitico adottato (ICP-MS).

In altre parole è stato necessario creare delle rette di taratura con standard non acidificati per gli elementi Na, Br, I, K e Ca, mentre è stato previsto l'utilizzo di HNO₃ per l'acidificazione degli standard contenenti tutti gli altri analiti previsti dall'indagine. È di basilare importanza l'utilizzo di reagenti e soluzioni standard certificate e di opportuno grado di purezza.

Inoltre le provette utilizzate per il contenimento degli standard, devono essere opportunamente pretrattate con una soluzione di acido nitrico al 5%, che durante un periodo di almeno 24 ore rimuove la maggioranza delle impurità e dei probabili contaminanti presenti al loro primo utilizzo.

Trattandosi di analisi di tipo inorganico è previsto l'utilizzo di materiale e vetreria di materiale plastico, per minimizzare l'interferenza che può arrecare l'utilizzo di ausili di vetro (che invece ben si prestano alle metodiche riguardanti analiti di tipo organico).

Le concentrazioni degli analiti negli standard verranno espresse come ppb (parti per bilione, ovvero ng g⁻¹) e ppt (parti per trilione, ovvero pg g⁻¹).

Non tutti gli analiti presenti nella soluzione standard di calibrazione sono stati presi in considerazione durante la fase di taratura ed analisi. Sono quindi stati trascurati per la loro scarsa importanza i seguenti elementi: Berillio, Gallio, Indio, Rubidio, Argento e Tallio. La loro presenza non suppone interferenze strumentali.

Nei prossimi tre paragrafi si rappresentano schematicamente le serie di diluizioni adottate per l'ottenimento degli standard di taratura.

4.4.2 Standard di taratura Multielemento (ME)

La preparazione degli standard di taratura multielemento ME (capitolo 4.1) prevede la realizzazione delle soluzioni madre intermedie ME (M1, M3 ed M3), necessarie alla preparazione dei 5 standard di taratura ME, le quali pesate delle diluizioni sono riportate nella tabella 4.2, mentre lo schema relativo alle diluizioni necessarie all'ottenimento delle soluzioni intermedie è riportato.

Sol. Madre Intermedie ME	Concentrazione teorica (ppb)	Madre prelievo	Fattore di diluizione	Volume prelievo	Volume totale	Concentrazione Ottenuta (ppb)
M1 (ME)	10000	SMP ME	1:100	0,1	10,07	9930,4865
M2 (ME)	100	M1	1:100	0,094	10,024	93,1230
M3 (ME)	1	M2	1:100	0,1	10,041	0,9274

Tabella 4.3 - Resoconto delle diluizioni effettuate per l'ottenimento delle soluzioni madre intermedie M (ME), necessarie all'ottenimento degli standard di taratura acidificati multielementari (ME), a partire dallo standard certificato a 10000 ppb del singolo analita.

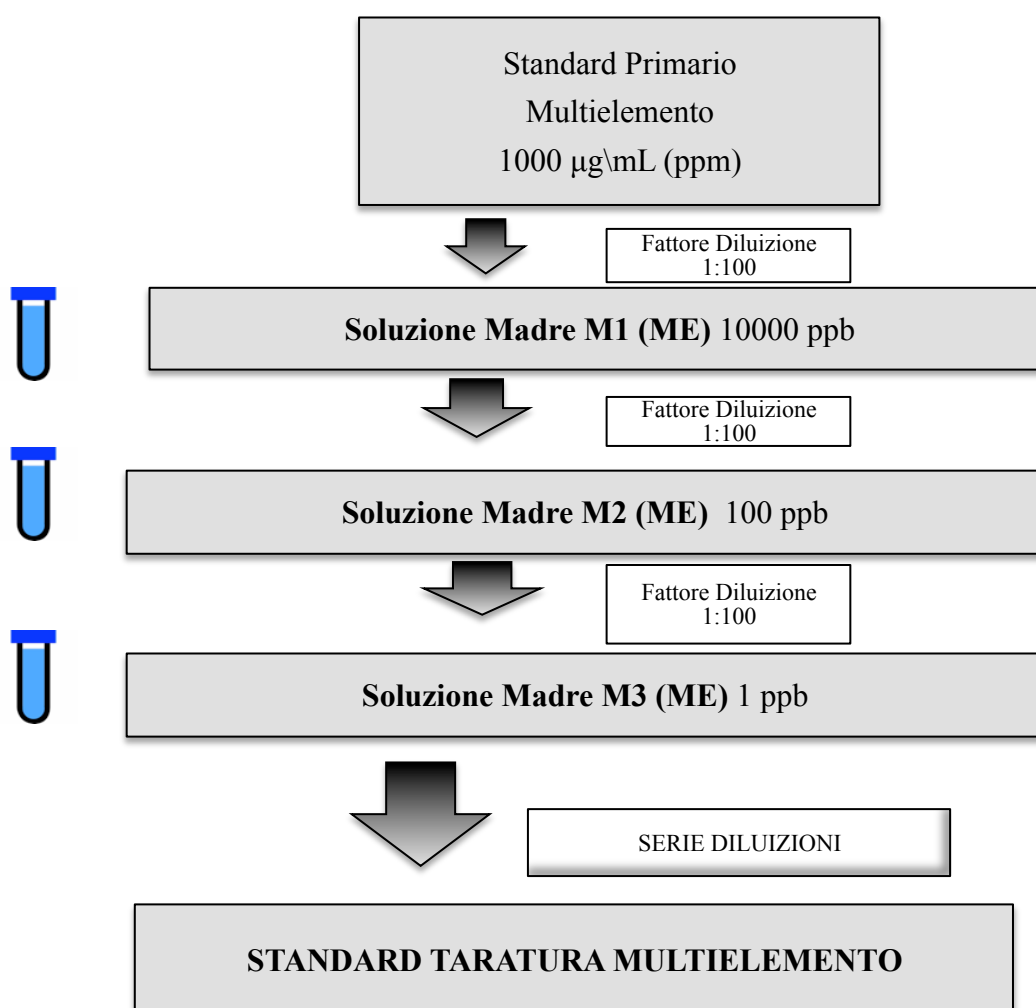


Figura 4.3 - Schema delle diluizioni seriali per l'ottenimento delle soluzioni madre necessarie alla preparazione degli standard di taratura multielemento (ME)

Standard di taratura ME	Concentrazione teorica (ppb)	Madre prelievo	Fattore di diluizione	Volume prelievo (ml)	Volume totale (ml)	Concentrazione Ottenuta (ppb)
STD 1 (ME)	0,001	STD 2 (ME)	1:10	1,005	10,066	0,0009576
STD 2 (ME)	0,01	STD 3 (ME)	1:10	1,01	10,127	0,0095914
STD 3 (ME)	0,1	M3 (ME)	1:10	1,005	10,251	0,0961711
STD 4 (ME)	1	M3 (ME)	1:1	1,011	10,488	0,9809453

STD 5 (ME)	10	M2 (ME)	1:10	1,014	10,209	10,176216
------------	----	---------	------	-------	--------	-----------

Tabella 4.4 - Resoconto delle diluizioni effettuate per l'ottenimento degli standard di taratura per l'elemento mercurio, a partire dalle soluzioni madre diluite M2 ed M3 (ME).

4.4.3 Standard di taratura Br, I, Na, K e Ca (serie non acidificata)

Per l'allestimento degli standard di taratura non acidificati (NA), necessari alla corretta determinazione analitica degli elementi Br, I, Na, K, Ca sono state create due serie di soluzioni madre (M) intermedie distinte:

- Serie soluzioni madre M (Br, I)
- Serie soluzioni madre M (Na, K, Ca)

Il procedimento di diluizioni in serie per l'ottenimento delle soluzioni madre M (Br, I) ed M (Na, K, Ca) è schematicamente riportato rispettivamente in figura 4.1 e 4.2.

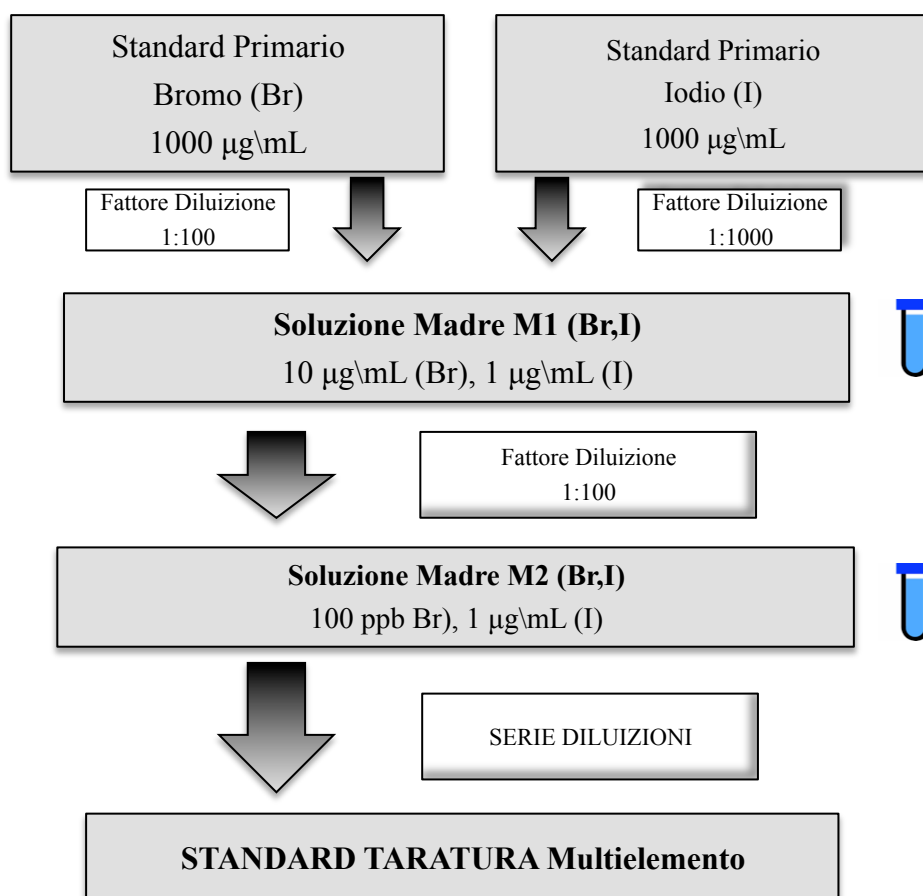


Figura 4.1 - Schema delle diluizioni seriali per l'ottenimento delle soluzioni madre necessarie alla preparazione degli standard di taratura di sodio bromo e iodio (Br,I).

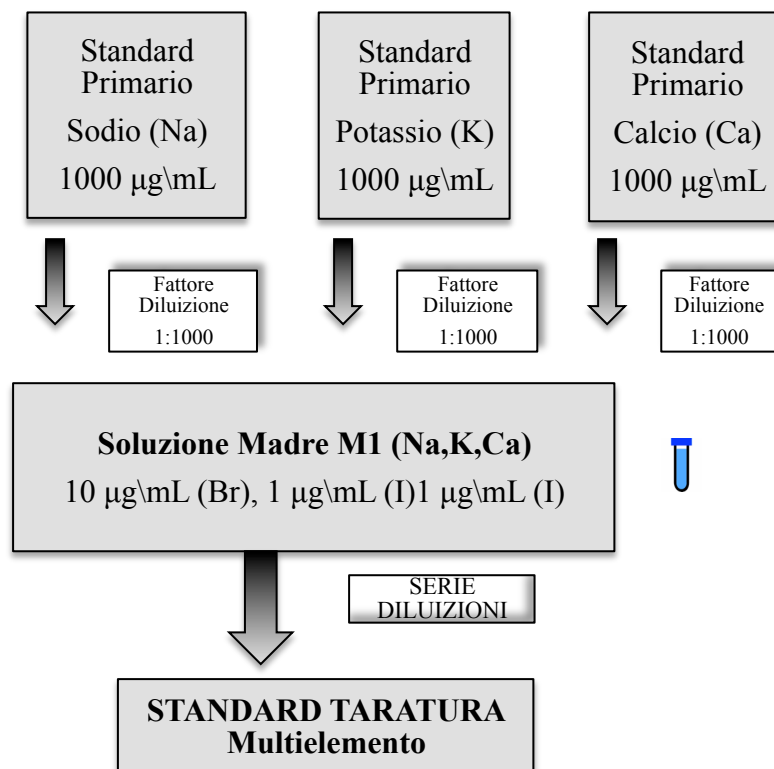


Figura 4.2 - Schema delle diluizioni seriali per l'ottenimento delle soluzioni madre necessarie alla preparazione degli standard di taratura di sodio potassio e calcio (Na,K,Ca).

Di seguito sono rappresentate in due tabelle distinte (tab. 4.1 e 4.2) le modalità di diluizione attraverso pesate, per l'ottenimento dei medesimi 5 standard NA, contenenti gli elementi Br, I Na, K e Ca.

Standard di taratura (Br, I Na, K, Ca)	Volume prelievo (Br,I)	Madre prelievo	[Br] ppb	[I] ppb	Volume Finale Standard
STD1 (NA)	0,495	M2	1,000	0,096	49,377
STD2 (NA)	1,239	M2	2,501	0,241	49,448
STD3 (NA)	0,023	M1	4,606	0,444	50,273
STD4 (NA)	0,049	M1	9,754	0,940	50,570
STD5 (NA)	0,121	M1	24,701	2,381	49,313

Tabella 4.1 - Resoconto delle diluizioni effettuate per l'ottenimento degli standard di taratura per gli elementi Br, I, Na, K, Ca, ovvero gli standard non acidificati (NA), a partire dalle soluzioni madre diluite M1 ed M2 (Br, I).

Standard di taratura (Br, I Na, K, Ca)	Volume Prelievo (Na,K,Ca)	Madre prelievo	[Na] ppb	[K] ppb	[Ca] ppb	Volume Finale Standard
STD1 (NA)	0,042	M1	8,556	8,556	7,367	49,377
STD2 (NA)	0,239	M1	48,616	48,616	41,861	49,448
STD3 (NA)	0,483	M1	96,637	96,637	83,210	50,273
STD4 (NA)	2,450	M1	487,309	487,309	419,601	50,570
STD5 (NA)	4,973	M1	1014,352	1014,352	873,414	49,313

Tabella 4.2 - Resoconto delle diluizioni effettuate per l'ottenimento degli standard di taratura per gli elementi Br, I, Na, K, Ca, ovvero gli standard non acidificati (NA), a partire dalle soluzioni madre M1 (Na, K, Ca).

4.4.4 Standard di taratura Mercurio (Hg)

Per l'allestimento degli standard di taratura strumentali del mercurio, ottenuti a partire dalla soluzione madre certificata di mercurio alla concentrazione di 1000 ppm (ug/mL) (cap. 4.1), è necessario preparare delle soluzioni madre intermedie M (Hg), secondo lo schema di diluizioni mostrato in figura 4.4; mentre in tabella 4.5 sono riassunte le pesate necessarie al procedimento di diluizione.

Sol. Madre Intermedie Hg	Concentrazione teorica (ppb)	Madre prelievo	Fattore di diluizione	Volume prelevato	Volume totale	Concentrazione Ottenuta (ppb)
M1 (Hg)	10000	M (Hg)	1:100	0,1	10,07	9930,4865
M2 (Hg)	100	M1	1:100	0,094	10,024	93,1230
M3 (Hg)	1	M2	1:100	0,1	10,041	0,9274

Tabella 4.5 - Resoconto delle diluizioni effettuate per l'ottenimento delle soluzioni madre di partenza per il successivo ottenimento degli standard di taratura per l'elemento mercurio. Gli standard di taratura si otterranno a partire da successive diluizioni delle soluzioni M2 ed M3 (Hg).

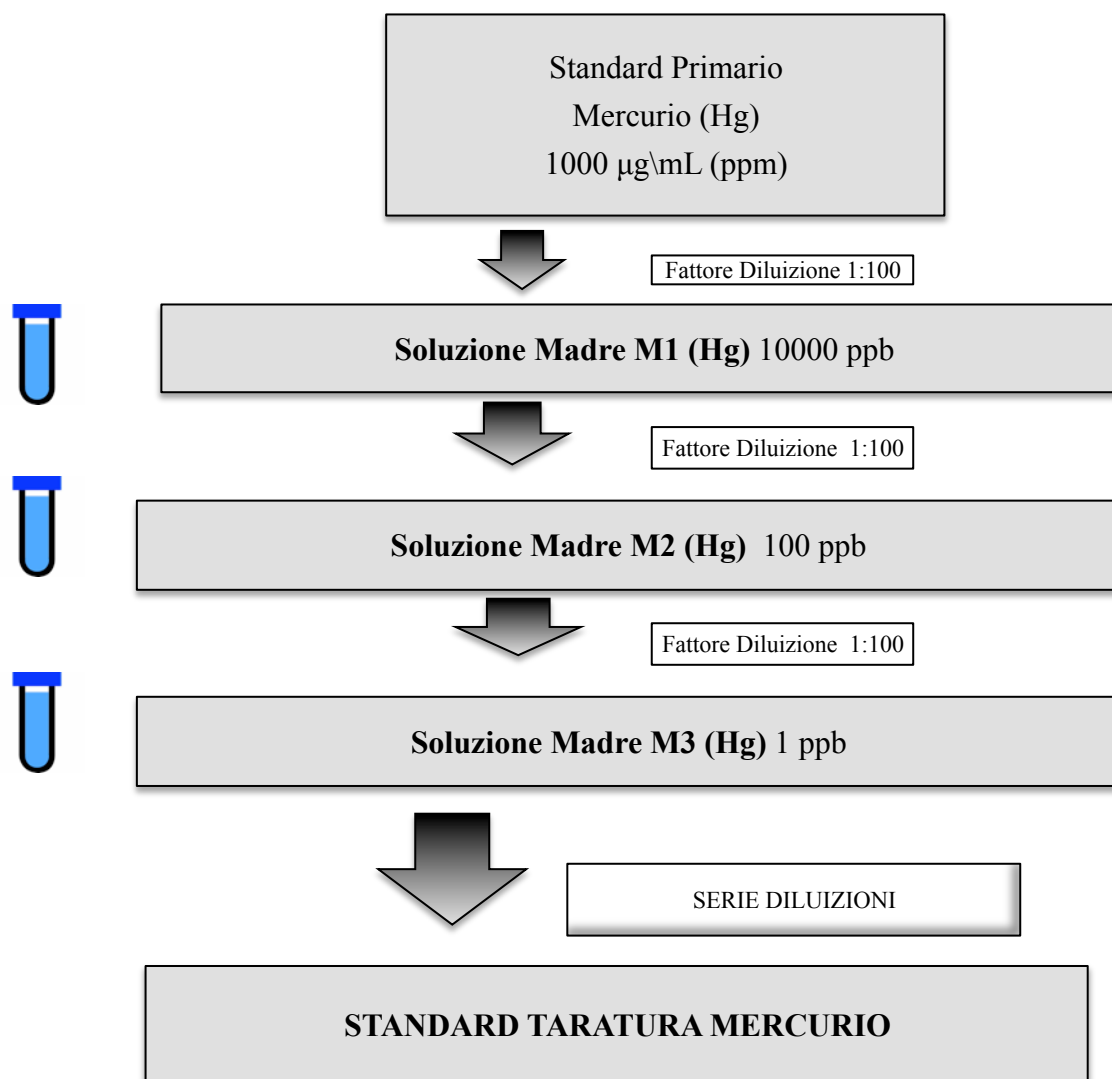


Figura 4.4 - Schema delle diluizioni seriali per l'ottenimento delle soluzioni madre necessarie alla preparazione degli standard di taratura (Hg).

Dopo aver ottenuto le soluzioni madre intermedie è stato possibile procedere alla creazione dei 5 standard STD (Hg) necessari alla fase di taratura dello strumento, secondo il processo di diluizione tramite pesate riassunto in tabella 4.6.

Standard di taratura	Concentrazione teorica (ppt)	Madre prelievo	Fattore di diluizione	Volume prelievo	Volume totale	Concentrazione Ottenuta (ppt)
STD 1 (Hg)	1	M3 (Hg)	1:1000	0,05	49,423	0,938
STD 2 (Hg)	5	M3 (Hg)	1:200	0,251	50,246	4,633
STD 3 (Hg)	10	M3 (Hg)	1:100	0,503	49,863	9,356
STD 4 (Hg)	50	M3 (Hg)	1:20	2,531	50,3	46,666
STD 5 (Hg)	100	M2 (Hg)	1:1000	0,051	50,322	94,378

Tabella 4.6 - Resoconto delle diluizioni effettuate per l'ottenimento degli standard di taratura per l'elemento mercurio, a partire dalle soluzioni madre diluite M2 ed M3 (Hg).

5. ANALISI STRUMENTALE E TUNING

5.1 Parametri operativi strumentali ICP-MS

Tutti i settaggi strumentali effettuati sono utili a migliorare il rapporto segnale su rumore. Nella tabella sottostante (tab. 5.1) vengono riportati i parametri per l'utilizzo dello strumento senza l'utilizzo della cella CRC.

PARAMETRO	Valore
PARAMETRI GENERALI	
Integration Time:	0.1000 sec
Sampling Period:	0.6200 - sec n:59
Utilizzo del gas opzionale:	No
Make Up Gas :	No
PARAMETRI OPERATIVI PLASMA (Plasma Condition)	
RF Power :	1450 W
RF Matching :	1.74 V
Smpl Depth :	8.0 mm
Torch-H :	0.5 mm
Torch-V :	-0.1 mm
Carrier Gas :	1.17 L/min
Nebulizer Pump :	0.10 rps
S/C Temp :	2 degC
PARAMETRI DEL QUADRUPOLO (Q-Pole Parameters)	
AMUGain:	118
AMU Offset :	128
Axis Gain :	0.9989
Axis Offset :	-0.02
QPBias :	-6 v
LENTI IONICHE (Ion Lenses)	
Extract 1 :	0V
Extract 2 :	-138.5 V
Omega Bias-ce :	-26 V
Omega Lens-ce :	0,4 V

Tabella 5.1 - Parametri strumentali adottati in fase analitica per lo strumento ICP-MS utilizzato.

5.2 Utilizzo CRC

Il metodo ha previsto l'utilizzo della cella di collisione-reazione per la determinazione degli elementi V e Se. Questa scelta operativa nasce dall'esigenza di annullare interferenze di tipo isotopico che si possono verificare durante la determinazione di questi elementi. L'isotopo prescelto per l'elemento vanadio è il ^{51}V , la quale determinazione in assenza di CRC può essere compromessa dall'interferenza isobarica con $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}$.

bianchi di controllo periodici. Lo strumento provvede autonomamente ad effettuare un lavaggio con una soluzione di acqua ultrapura e 2% di HNO₃ (Romil, UK) a seguito di una serie di misure effettuate per il medesimo campione.

5.3 Parametri strumentali con utilizzo CRC

Il metodo ha previsto l'utilizzo della cella di collisione-reazione per la determinazione degli elementi V e Se. Questa scelta operativa nasce dall'esigenza di annullare interferenze di tipo isotopico che si possono verificare durante la determinazione di questi elementi. L'isotopo prescelto per l'elemento vanadio è il ⁵¹V, la quale determinazione in assenza di CRC può essere compromessa dall'interferenza isobarica con ³⁵Cl¹⁶O.

Nel caso dell'analisi dell'elemento selenio Se si richiede l'utilizzo della cella CRC in presenza di un flusso di elio (He). Tramite la fase di tuning si ottengono le massime prestazioni strumentali per la corretta quantificazione degli analiti. Calibrare il flusso del gas di reazione (H₂ o He) permette di minimizzare il segnale di background in modo da raggiungere il livello di sensibilità strumentale necessario. Si ricorda che quanto maggiore è il flusso del gas di reazione, tanto minore sarà l'intensità del segnale di fondo (background) e il livello di sensibilità. Risulta evidente che il flusso di gas dovrà essere tale da ottenere un compromesso tra segnale di fondo e sensibilità strumentale.

La fase di tuning dello strumento può essere effettuata in modalità automatica tramite il software che controlla la strumentazione ICP-MS. Il flusso di gas utilizzato nella cella di collisione-reazione CRC viene incrementato gradualmente tramite una rampa di flusso da 0 fino a raggiungere 5 mL/min, con lo scopo di stabilire quale sia il flusso operativo ottimale del gas prescelto, in questo caso l'idrogeno H₂ (tabella 5.2).

Con il termine tuning si intende la messa a punto dello strumento ICP-MS attraverso una serie di settaggi di molteplici parametri strumentali (tabella 5.2).

Il tuning dello strumento è indispensabile in fase pre-analitica di ottimizzazione delle prestazioni dello strumento, migliorando il rapporto segnale rumore. Risulta utile nel monitorare e regolare alcuni parametri operativi strumentali, soprattutto durante applicazioni particolari,

Il procedimento di settaggio dello strumento tramite tuning risulta indispensabile nel caso di utilizzo della cella di Collisione-Reazione (CRC) nella determinazione di Selenio ed Arsenico.

PARAMETRO	Valore
PARAMETRI GENERALI	
Integration Time:	0.1000 sec
Sampling Period:	0.6200 - sec n:59
Utilizzo del gas opzionale:	No
Make Up Gas :	No
PARAMETRI OPERATIVI PLASMA (Plasma Condition)	
RF Power :	1500 W
RF Matching :	1.71 V
Smpl Depth :	8 mm
Torch-H :	0.9 mm
Torch-V :	-0.3 mm
Carrier Gas :	1.16 L/min
Nebulizer Pump :	0.1 rps
S/C Temp :	2 degC
PARAMETRI DEL QUADRUPOLO (Q-Pole Parameters)	
AMUGain:	119
AMU Offset :	126
Axis Gain :	0.9987
Axis Offset :	0.02
QPBias :	-6 v
LENTI IONICHE (Ion Lenses)	
Extract 1 :	4V
Extract 2 :	-185 V
Omega Bias-ce :	-26 V
Omega Lens-ce :	1 V
Cell Entrance :	-32 V
QP Focus :	2V
Cell Exit :	-48 V
PARAMETRI OTTUPOLO (Octopole Parameters)	
OctP RF :	180V OctP
OctP Bias :	-2 V
PARAMETRI DEL DETECTOR (Detector Parameters)	
Discriminator :	8 mV
Analog HV :	1780 V
PulseHV :	1380V
CELLA DI REAZIONE Reaction Cell	
Reaction Mode :	OFF
H2 Gas :	7 mL/min
He Gas :	10 mL/min

Tabella 5.2 - Parametri strumentali adottati durante la fase di tuning dello strumento e per il corretto utilizzo della CRC (collision-reaction cell)

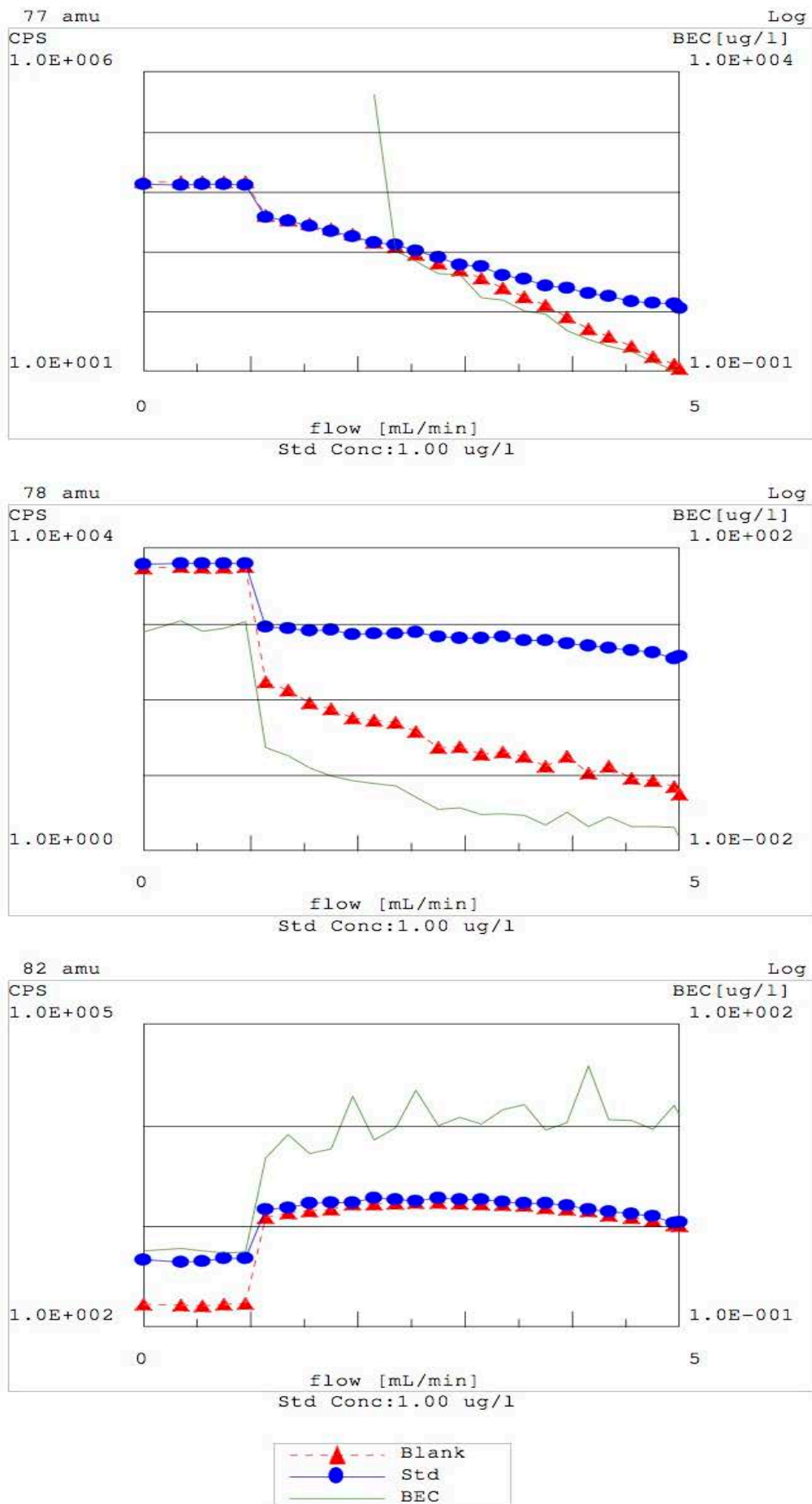


Figura 5.2 - Procedura di tuning dello strumento in modalit  cella di reazione per l'elemento Se (masse 77-78-82): sono stati determinati i migliori flussi operativi di idrogeno nella cella di collisione, per minimizzare le interferenze e massimizzare il rapporto segnale/rumore. BEC = background equivalent concentration.

6. RISULTATI

6.1 Rette di taratura

Le rette di taratura sono state ottenute con il calcolo della regressione lineare (metodo dei minimi quadrati), a partire dai punti rappresentanti i dati relativi alle concentrazioni teoriche degli standard di taratura e la relativa risposta analitica (CPS). Un metodo per valutare l'effettiva attendibilità di una retta di taratura e la relativa equazione di regressione è il calcolo di un parametro denominato coefficiente di determinazione (R^2). Si calcola a partire dai valori ottenuti in fase di taratura strumentale a partire dall'analisi degli standard a concentrazione nota (asse x), ovvero il segnale strumentale in uscita (espresso in CPS), rappresentato dall'asse delle ordinate (y).

$$R^2 = \frac{[\sum xy - (\sum x)(\sum y)/n]^2}{[\sum x^2 - (\sum x)^2/n][\sum y^2 - (\frac{\sum y}{n})^2]}$$

Il parametro R^2 assume valori compresi tra 0 e 1; nel caso di assenza di correlazione lineare R^2 si approssimerà allo zero, mentre nel caso di una correlazione lineare perfetta questo valore sarà uguale a 1. Nel nostro esperimento la maggioranza delle rette di taratura hanno dimostrato di essere attendibili, con un R^2 compreso tra 0,990 e 1.0. Nei seguenti paragrafi si riportano i risultati ottenuti dalla determinazione analitica delle concentrazioni delle serie di standard di taratura a concentrazione nota multielemento (ME), degli elementi non acidificati (Br, I, Na; K, e Ca), e dell'elemento mercurio (Hg).

6.1.1 Rette di taratura Multielemento (ME)

Risultati analitici riguardanti le rette di taratura multielemento (ME) a partire dallo standard primario ME. Le rette consultabili in figura 6.1, con elementi scelti come esempio, dimostrano una buona linearità espressa dall'indice scelto per definirne l'affidabilità R^2 .

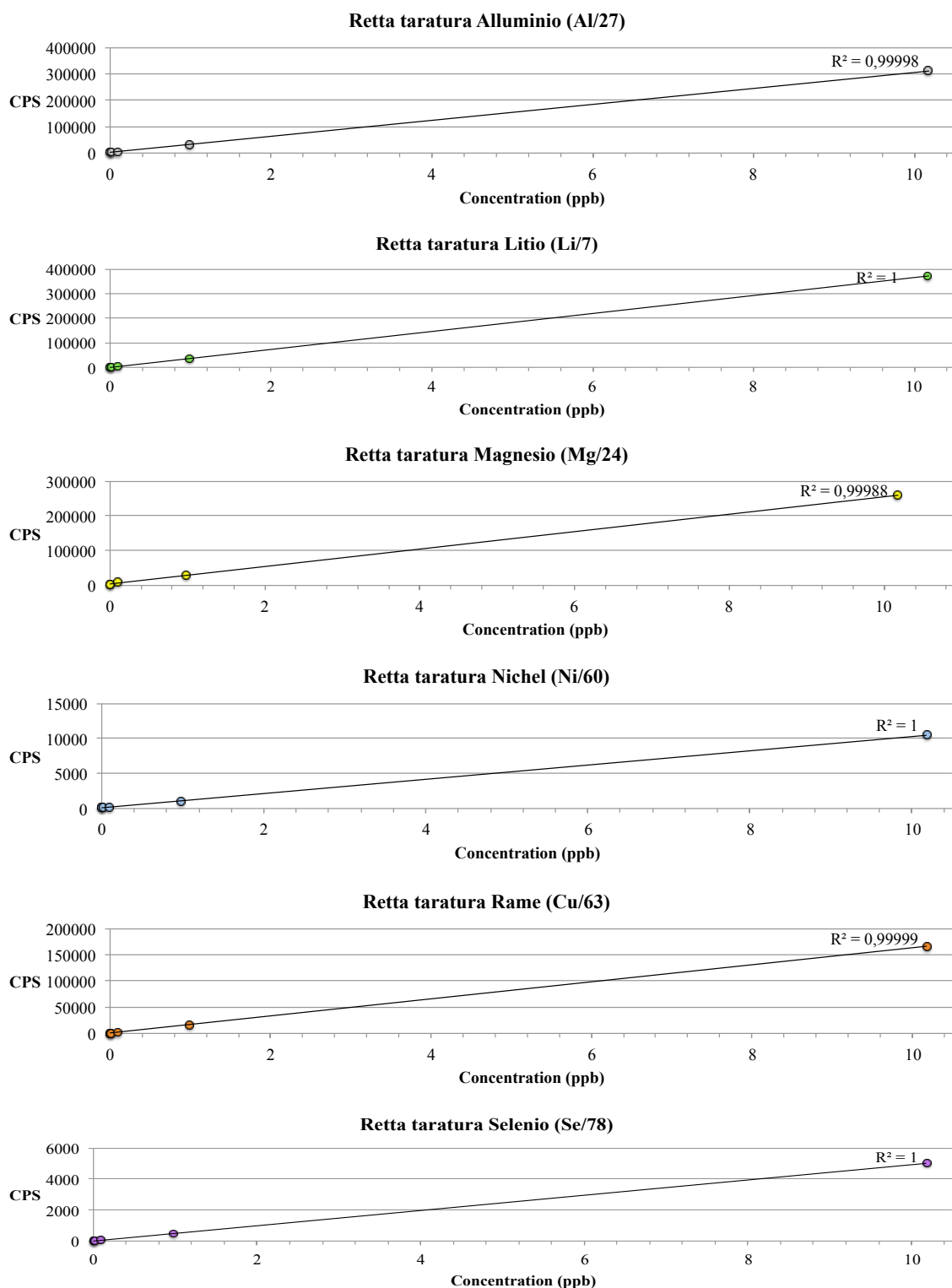


Figura 6.1 - Rette di taratura ME per i rispettivi isotopi selezionati per gli elementi Li, Mg, Ni, Cu e Se. In ascissa troviamo la concentrazione espressa in ppb, mentre nelle ordinate la risposta strumentale (CPS).

6.1.2 Rette di taratura Br, I, Na, K e Ca (NA)

Le rette di taratura riguardanti gli elementi che non richiedono acidificazione, ovvero Br, I, Na, K e Ca, sono rappresentate nella seguente figura (6.2). Anche per queste rette si può dimostrare un buon risultato sperimentale attraverso la linearità espressa da R^2 .

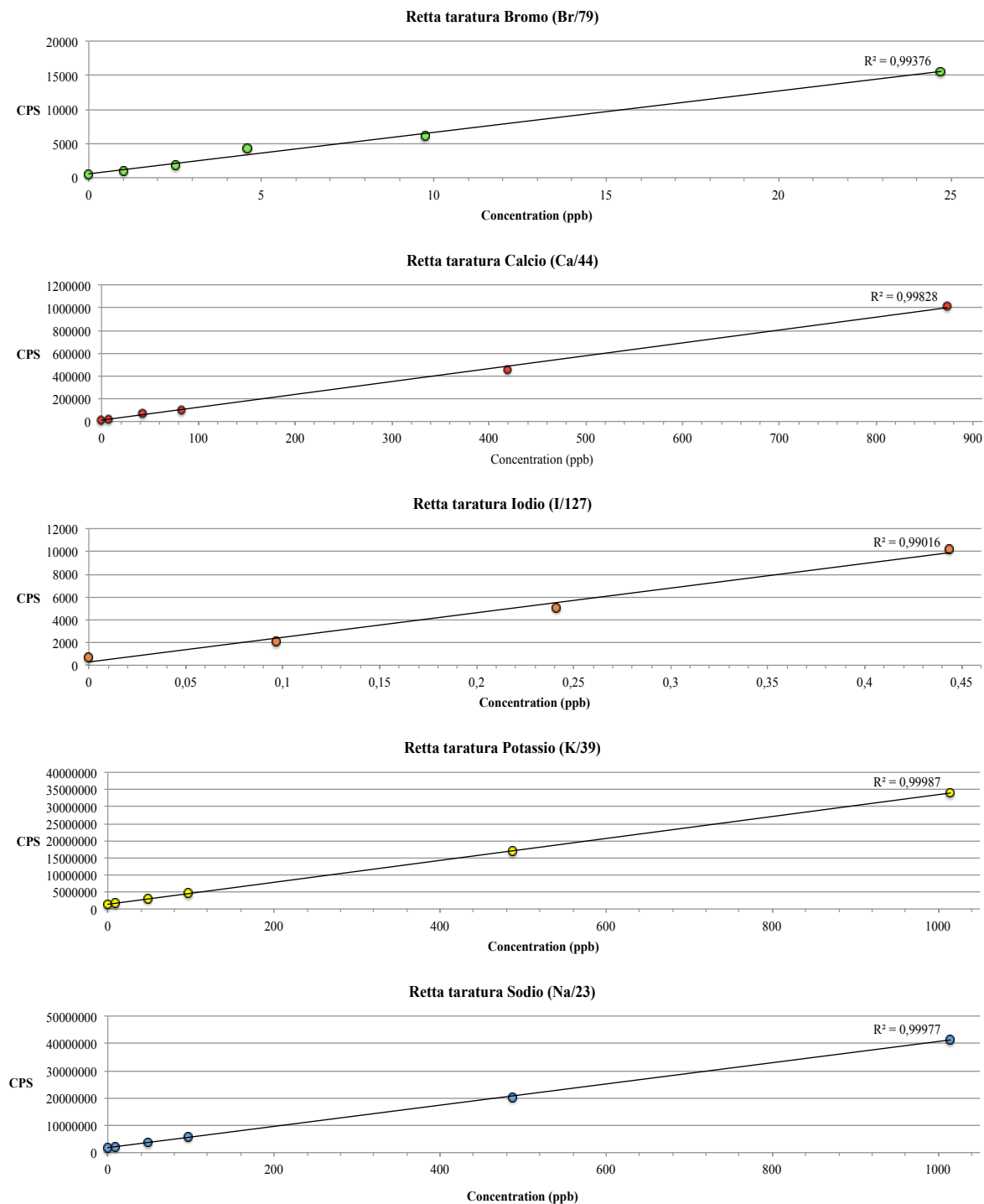


Figura 6.2 - Rette di taratura per gli elementi Br, Ca, I, K, Na per i rispettivi isotopi selezionati. Nell'asse delle ascisse troviamo la concentrazione espressa in ppb, mentre nelle ordinate la risposta strumentale espressa in CPS.

6.1.3 Rette di taratura del Mercurio

La retta di taratura per l'elemento mercurio, ottenuta a partire dall'analisi dagli standard di taratura (con concentrazione nota), ed è indispensabile durante la successiva fase di calcolo della concentrazione dal segnale in uscita dei campioni aventi concentrazioni di mercurio incognite. La retta ottenuta permette di determinare concentrazioni di mercurio nell'ordine di alcuni ppt, consentendo di mantenere la linearità oltre i 100 ppt. Nei paragrafi successivi saranno considerati LOD ed LOQ quali parametri di affidabilità analitica. Il grafico rappresentante la retta di taratura (figura 6.3) dimostra una buona linearità, con un valore di R^2 che si approssima a 1.

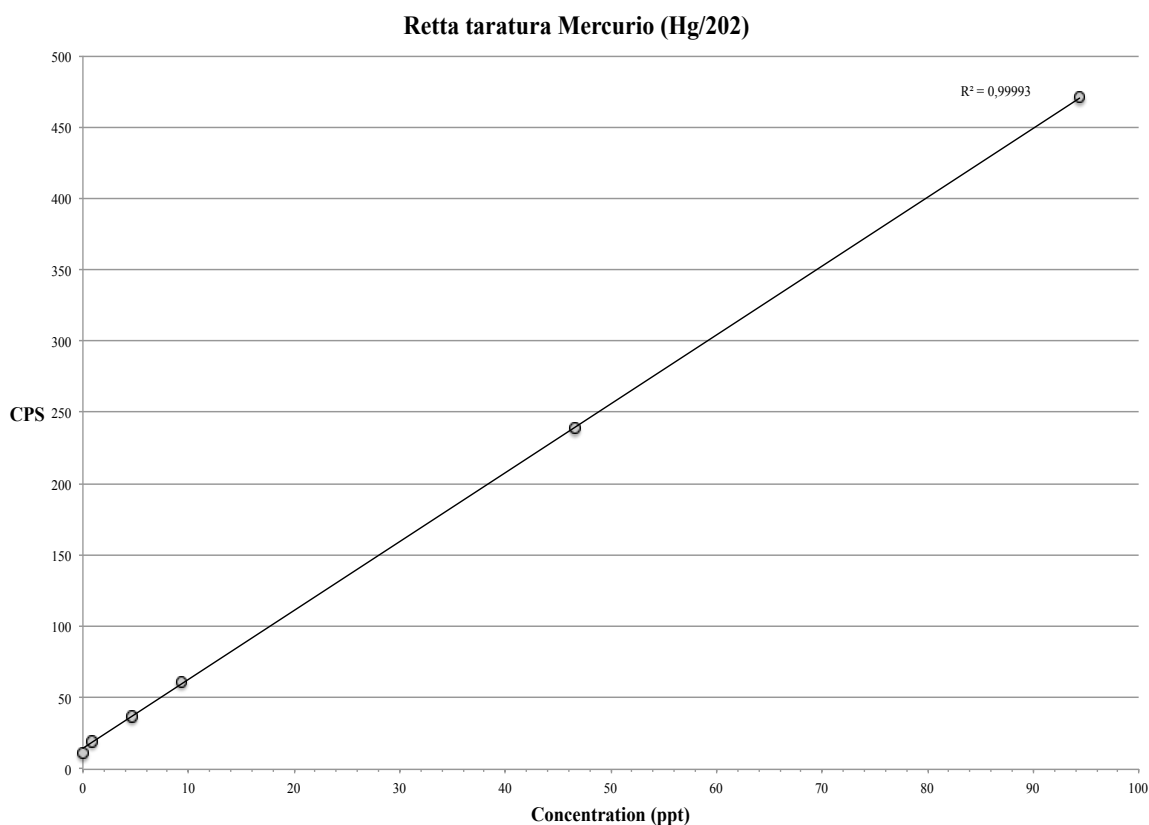


Figura 6.3 - Retta di taratura per l'elemento mercurio, nell'asse delle ascisse troviamo la concentrazione espressa in ppt, mentre nelle ordinate la risposta strumentale espressa in CPS (isotopo selezionato: Hg/202).

6.2 Calcolo delle concentrazione

Il calcolo della concentrazione per ogni singolo elemento è possibile tramite la registrazione del segnale numerico (CPS) in uscita dallo strumento, e la successiva elaborazione tramite foglio di calcolo elettronico.

Il calcolo effettuato a partire dai parametri della retta di taratura (pendenza e intercetta) secondo la seguente formula:

$$\text{Concentrazione} = (\text{CPS} - \text{Intercetta}) / \text{pendenza}$$

L'intercetta può essere considerata il bianco strumentale, da sottrarre al segnale ottenuto. L'elevato numero di dati ottenuti come risultato dell'esperimento non ha permesso di elencarli in modo integrale, per tale motivo sono stati espressi attraverso parametri quali concentrazione media, concentrazione massima, concentrazione minima e campo di variazione (Range) e riassunti in tabella 6.1.

Elemento	Conc. media (ppb)	Conc. massima (ppb)	Conc. minima (ppb)	Campo di variazione (Range) (ppb)
Li (Litio)	0,0950	0,2898	0,0428	0,2471
Na (Sodio)	3430,3093	7262,6405	603,0927	6659,5478
Mg (Magnesio)	394,8229	1107,4931	73,2960	1034,1970
Al (Alluminio)	28,5568	171,2632	7,5025	163,7607
K (Potassio)	136,4663	292,7079	31,8209	260,8870
Ca (Calcio)	490,0296	1514,0426	108,7727	1405,2699
Mn (Manganese)	1,7619	10,7285	0,3370	10,3915
Fe (Ferro)	60,4169	862,3560	3,3382	859,0178
Co (Cobalto)	0,0341	0,1381	0,0157	0,1224
Ni (Nichel)	0,1308	0,5477	0,0436	0,5041
Cu (Rame)	0,3633	1,7110	0,1276	1,5834
Zn (Zinco)	2,0663	10,9535	0,4883	10,4652
As (Arsenico)	0,0639	0,4640	0,0120	0,4520
Se (Selenio)	0,0977	0,6281	0,0175	0,6106
Br (Bromo)	6,4408	11,1503	1,7532	9,3971
Sr (Stronzio)	3,0592	10,2985	0,5600	9,7385
Cd (Cadmio)	0,0257	0,0904	0,0070	0,0835
I (Iodio)	0,1475	0,8951	0,0360	0,8591
Cs (Cesio)	0,0148	0,0594	0,0051	0,0543
Ba (Bario)	0,3845	1,9366	0,0753	1,8613
Hg (Mercurio) *	9,7944	45,2329	1,7136	43,5193
Pb (Piombo)	0,3770	0,7435	0,0896	0,6540
Bi (Bismuto)	0,0101	0,0461	0,0043	0,0417
U (Uranio)	0,0765	0,1016	0,0716	0,0300

Tabella 6.1 - Risultati delle concentrazioni (esprese in ppb) ottenute dall'analisi dei campioni prelevati con risoluzione oraria, espressi tramite parametri quali: valore medio, valore minimo valore massimo e campo di variazione (Range). (* Mercurio espresso in ppt)

6.3 Rappresentazione dei risultati ottenuti

Di seguito sono rappresentati in modo integrale i risultati ottenuti dall'analisi dei 70 campioni prelevati in successione temporale (risoluzione oraria), riassunti precedentemente in tabella 6.1. Per la creazione del grafico sono stati selezionati dei gruppi di elementi chimici in base alle differenti affinità geochemiche previste dalla classificazione Goldschmidt (1925), ovvero i litofili rappresentati da Mg, Na, Al e Ca (fig. 6.5), calcofili Cu, Zn, Cd, Pb (fig. 6.6), e siderofili Ni, Co, Fe, Mn (fig. 6.), In ognuno dei seguenti grafici sono sarà presente l'elemento mercurio, elemento di maggior interesse in questo lavoro di tesi, assieme alla radiazione solare incidente (ISR), utile a definire le ore di maggior radiazione (legata ai processi fotochimici) e visualizzare il ciclo giorno/notte.

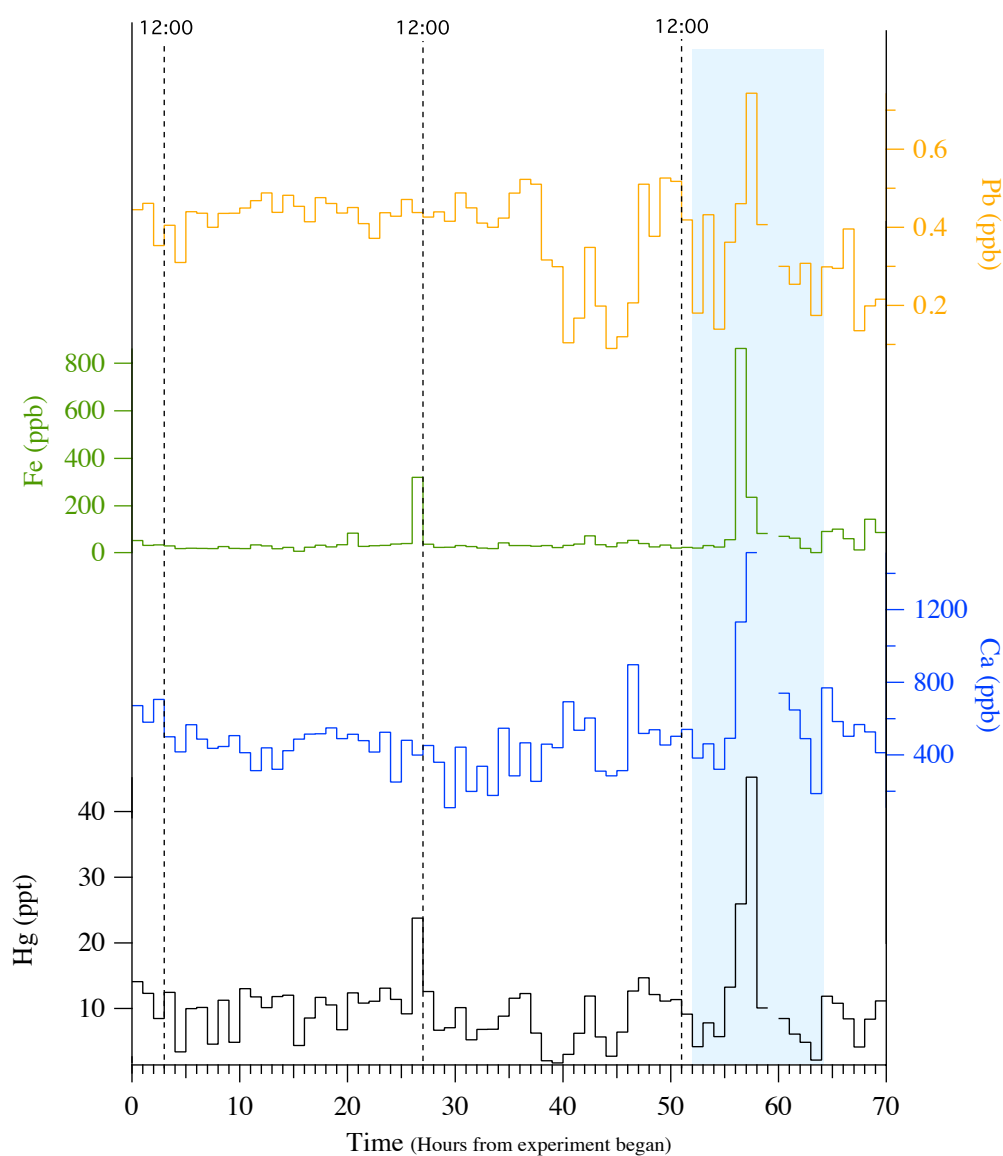


Figura 6.4 - Rappresentazione grafica degli elementi Ca, Fe e Pb, rappresentanti rispettivamente le seguenti classi: Litofili, siderofili e calcofili. Il mercurio, analita di maggior interesse in questo lavoro di tesi, appartiene alla classe dei litofili.

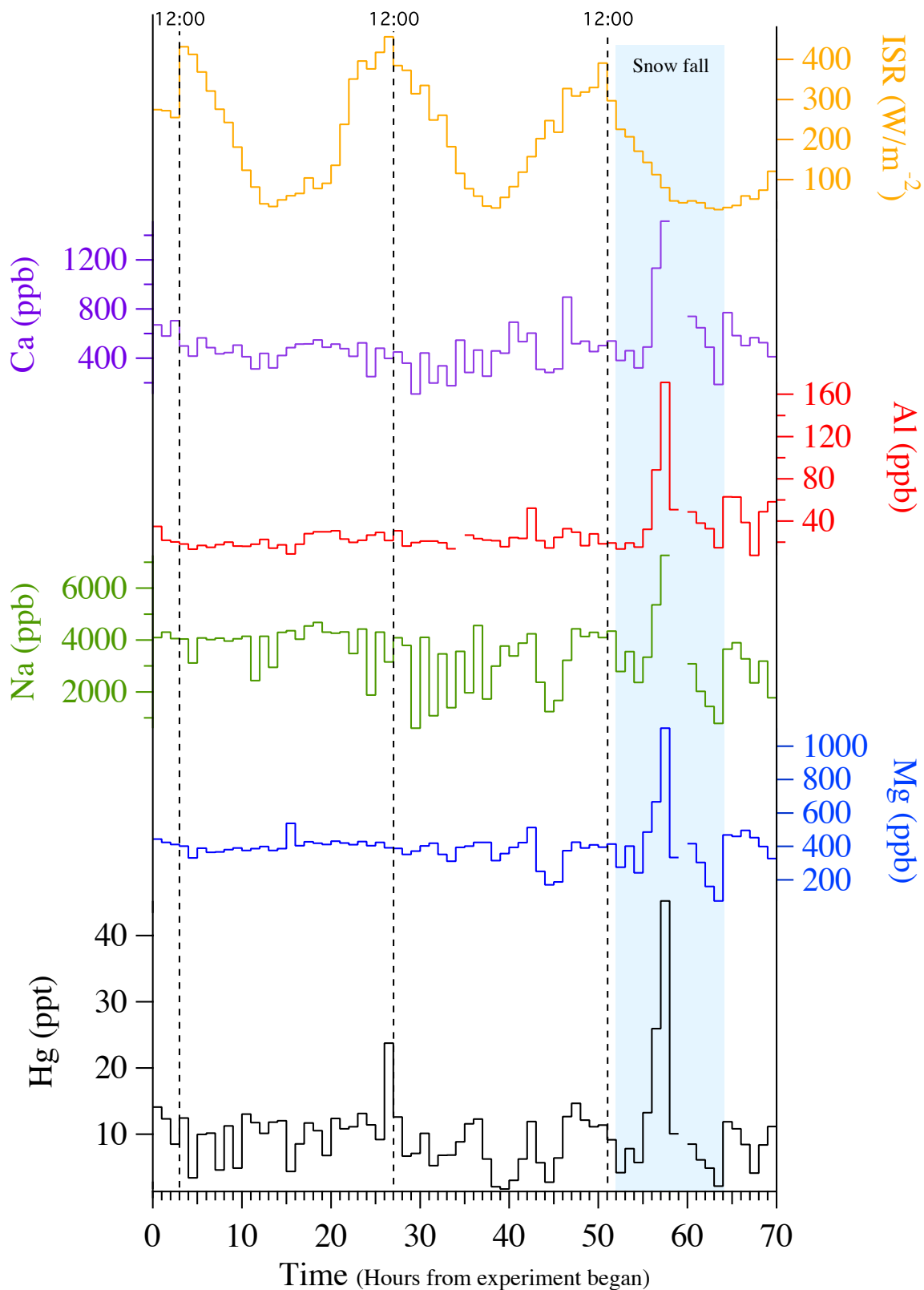


Figura 6.5 - Rappresentazione grafica della variazione temporale oraria degli elementi Mg, Na, Al e Ca, appartenenti alla classe dei litofili.

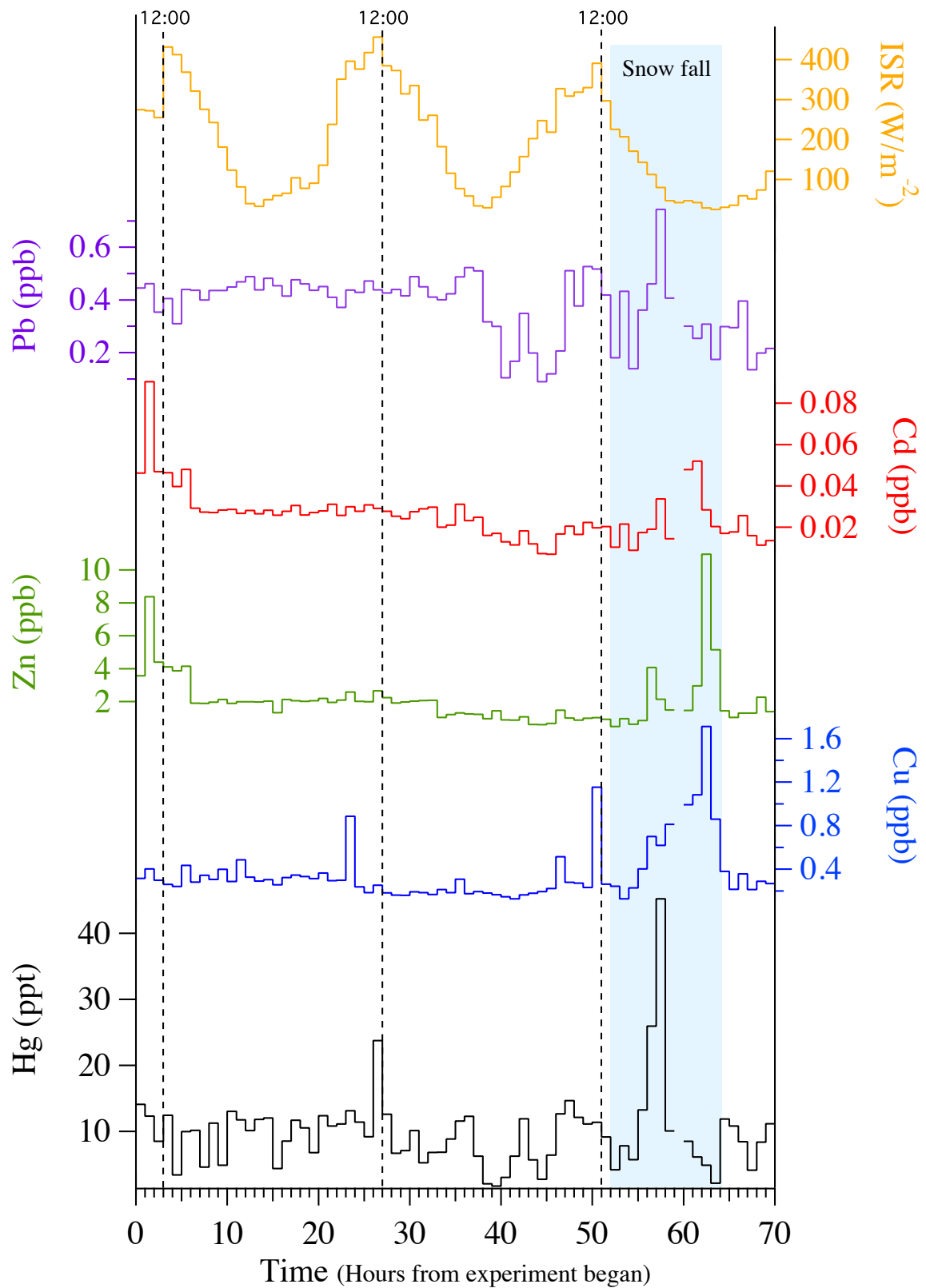


Figura 6.6 - Variazione temporale oraria durante l'esperimento degli elementi Cu, Zn, Cd, Pb, appartenenti alla classe dei calcofili secondo la classificazione Goldschmidt.

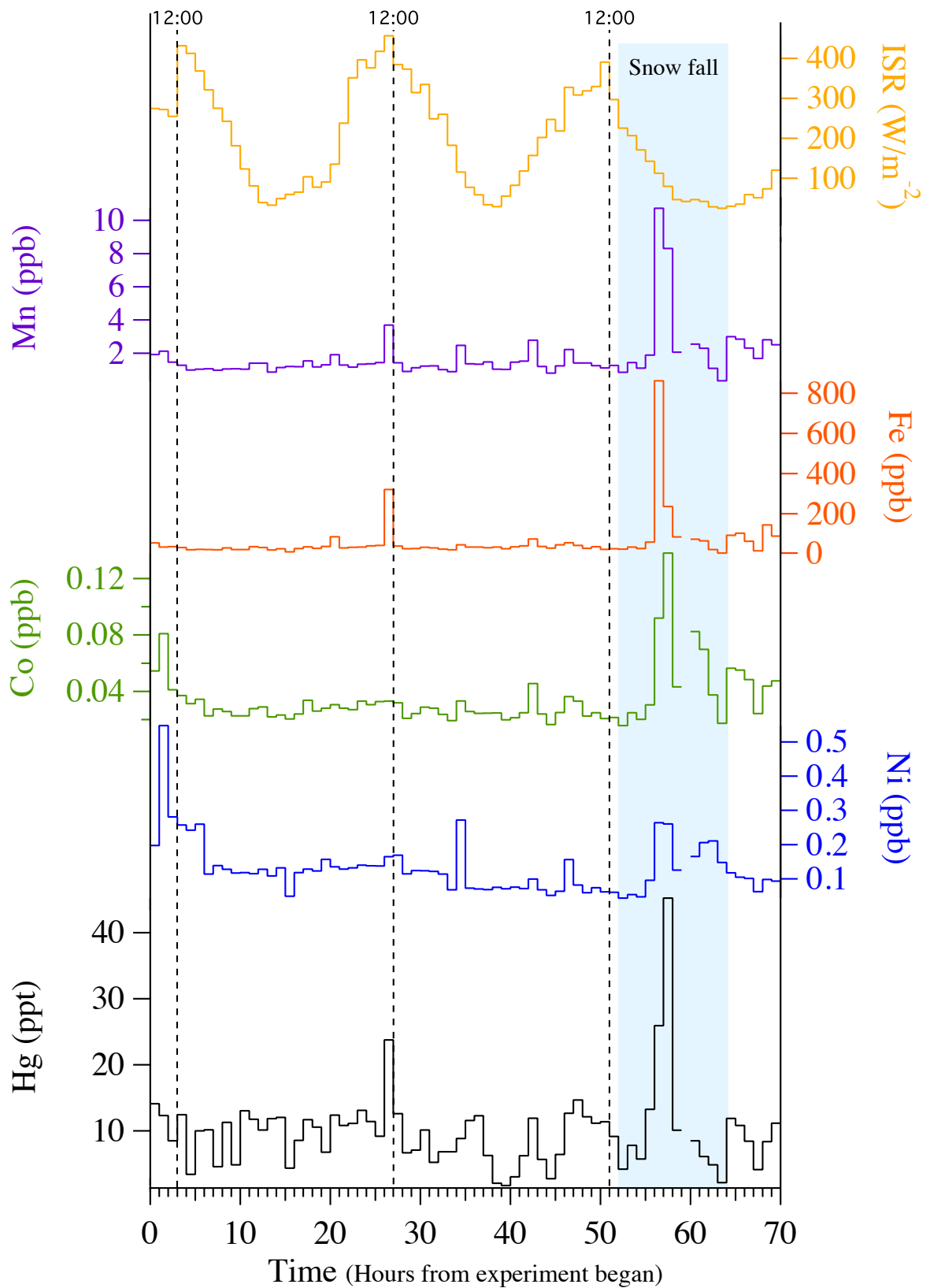


Figura 6.7 - Variazione temporale oraria durante l'esperimento degli elementi Ni, Co, Fe, Mn, appartenenti alla classe dei siderofili secondo la classificazione Goldschmidt.

6.4 Limiti di rivelabilità del metodo

I limiti di rivelabilità del metodo, LOD ed LOQ, scelti come grado di bontà dell'analisi (descritti nel paragrafo 3.4), hanno dimostrato di essere adeguati alle concentrazioni analitiche dei campioni dell'esperimento.

I risultati ottenuti in questo lavoro di tesi, riguardanti LOD e LOQ di singolo elemento (isotopo), confrontati con parametri quali la concentrazione analitica minima, RDS% analitica e campionaria, sono riportati nella tabella 6.2; i medesimi dati sono visionabili graficamente in figura 6.8.

Sebbene nella serie analitica siano stati inseriti anche Cr e V, i risultati della loro determinazione non rispettano i limiti di affidabilità analitica dettata dai parametri LOD ed LOQ riscontrati durante la fase di taratura strumentale, per questo motivo tali elementi non sono presenti nei risultati finali.

Elemento (Isotopo)	LOD (ppb)	LOQ (ppb)	Concentrazione Minima (ppb)	RDS% Campioni	RDS% Analitica Media	
Li / 7	0,0129	0,0308	000308	33,82	0,03190	33,817
Na / 23	6,7298	37,5495	603,6927	34,27	37,5495	34,274
Mg / 24	0,0086	0,0286	70,2286	30,85	0,02903	30,849
Al / 27	0,0012	0,0343	70,0243	79,87	0,03413	79,870
K / 39	3,7159	29,0459	3198,2459	34,32	29,0407	34,323
Ca / 44	4,6574	11,6777	108,7777	41,80	11,6788	41,804
Mn / 55	0,0052	0,0145	0030745	86,94	0,01454	86,943
Fe / 57	0,0879	0,6089	3036089	96,41	0,60998	96,409
Co / 59	0,0031	0,0038	0000538	58,73	0,0047	58,727
Ni / 60	0,0047	0,0125	0004325	60,22	0,01307	60,218
Cu / 63	0,0291	0,0793	0010793	77,04	0,07908	77,041
Zn / 66	0,0114	0,0533	0040533	79,86	0,05311	79,862
As / 75	0,0398	0,1088	0011088	99,75	0,10999	99,755
Se / 78	0,0090	0,0156	0001756	76,96	0,01653	76,961
Br / 79	0,2090	0,4827	1074827	31,85	0,48318	31,847
Sr / 88	0,0034	0,0055	0050055	49,80	0,00513	49,799
Cd / 111	0,0032	0,0043	0000743	49,02	0,00499	49,021
I / 127	0,0533	0,1222	0003222	109,20	0,12268	109,202
Cs / 133	0,0029	0,0038	0000538	69,16	0,00443	69,162
Ba / 137	0,0021	0,0169	0007569	80,26	0,01578	80,262
Hg / 202 *	0,3734	1,2446	1172446	62,36	1,2489	62,356
Pb / 208	0,0025	0,0037	0003037	33,31	0,0045	33,310
Bi / 209	0,0038	0,0050	0000450	77,39	0,00506	77,391
U / 238	0,0704	0,0711	0007161	7,27	0,07103	7,270

Tabella 6.2 - Limiti di rivelabilità (LOD ed LOQ) degli elementi (isotopi) analizzati durante l'esperimento espressi in ppb (*Hg ppt). Per ogni singolo analita si inseriscono nella tabella anche concentrazione analitica minima, RDS% campionaria ed analitica.

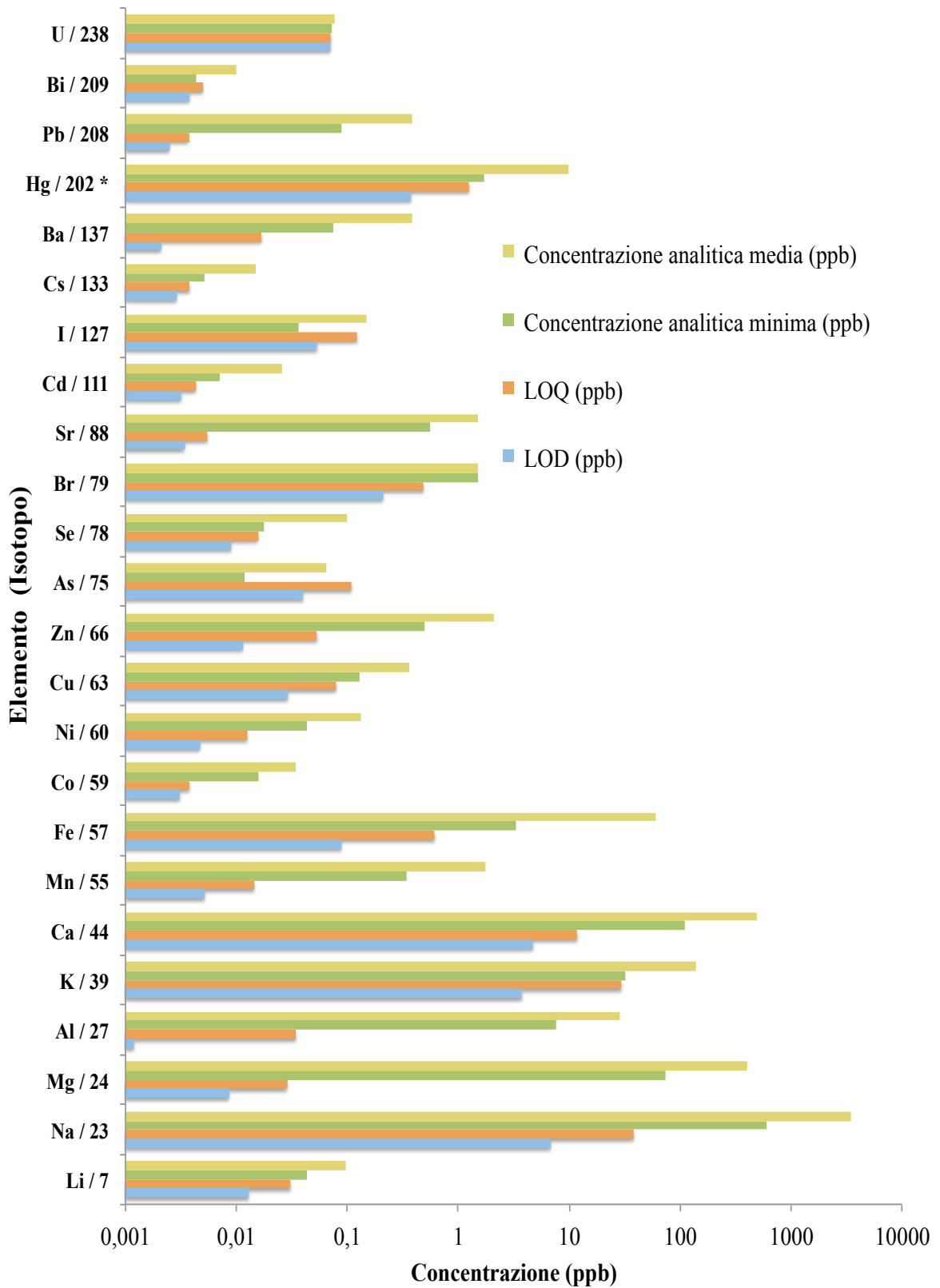


Figura 6.8 - Grafico su scala logaritmica dei risultati riguardanti i parametri LOD ed LOQ, a confronto con la concentrazione analitica minima e media dei singoli elementi per la totalità dei campioni dell'esperimento (* concentrazione del mercurio espressa in ppt).

6.5 Risultati dell'acquisizione dei dati meteorologici

I dati meteorologici ottenuti durante l'esperimento, con la medesima frequenza dei campioni prelevati, sono stati utili a definire le condizioni ambientali. Il sito di campionamento è caratterizzato da temperature costantemente al di sotto dei 0°C nel corso dell'intero esperimento. Il monitoraggio della temperatura atmosferica (a livello di 10m dal suolo) e dello strato superficiale del manto nevoso (primi 10 cm), ha rilevato valori medi rispettivamente di -7,5°C e -8,21°C, con valori massimi di -6,01°C e -3,9°C. Ulteriori dati meteorologici, ovvero il loro valore massimo, il valore minimo e la media, sono consultabili nella tabella 6.5.

Parametro	T °C	Neve T °C	P. Atm.	Umidità Relativa	Velocità vento m/s	Direzione° azimuth	INC SWR
Unità di misura	°C	°C	Hp	%	m/s	Gradi [°]	W m ⁻²
Valore min.	-10,36	-13,3	1015,3	50,04	0,68	120	25,16
Valore max.	-6,01	-3,9	1016,95	80,67	6,19	262	456,27
Media	-7,50	-8,21	1016,13	62,23	2,44	163,35	193,02

Tabella 6.5 - Riepilogo dei valori di alcuni parametri meteorologici, ottenuti tramite le acquisizioni strumentali eseguite durante l'esperimento, rappresentate da un valore medio orario derivante da più misure. Per ciascun parametro in tabella si possono osservare i valori massimi, i valori minimi e la media delle misure caratterizzanti la totalità dell'esperimento.

Parametro meteo	Locazione sensore	Strumento utilizzato
Vento velocità	10 metri sopra il suolo	Combined Wind Sensor Classic, Thies Clima
Vento direzione	10 metri sopra il suolo	Combined Wind Sensor Classic, Thies Clima
Temperatura	2 metri sopra il suolo	ventilated PT100, Thies Clima
Umidità relativa	2 metri sopra il suolo	HMT337, Vaisala
Pressione atmosferica	Livello suolo	6000-16B, Paroscientific Inc.

Tabella 6.6 - Strumentazione utilizzata per l'ottenimento dei dati meteorologici (AWI - Istituto Alfred Wegener per la ricerca marina e polare, Potsdam, Germania – Marian Maturilli).

I gradi azimuth, utili a descrivere la direzione di provenienza del vento, rappresentano l'angolo formato tra la direzione nord e la direzione di provenienza del vento sull'orizzonte. Questo tipo di dati non sono rappresentabili tramite grafici convenzionali; per questo motivo si è scelto di rappresentare dati relativi alla direzione ed intensità del vento tramite un apposito diagramma, che rappresenta in modo efficace la velocità e la frequenza suddivisi in settori di provenienza, la quale ampiezza angolare è stata scelta arbitrariamente. Questa tipologia di grafico viene anche denominata rosa dei venti e risulta

essere il miglior metodo utile a rappresentare statisticamente dati meteorologici riguardanti il vento (figura 6.12).

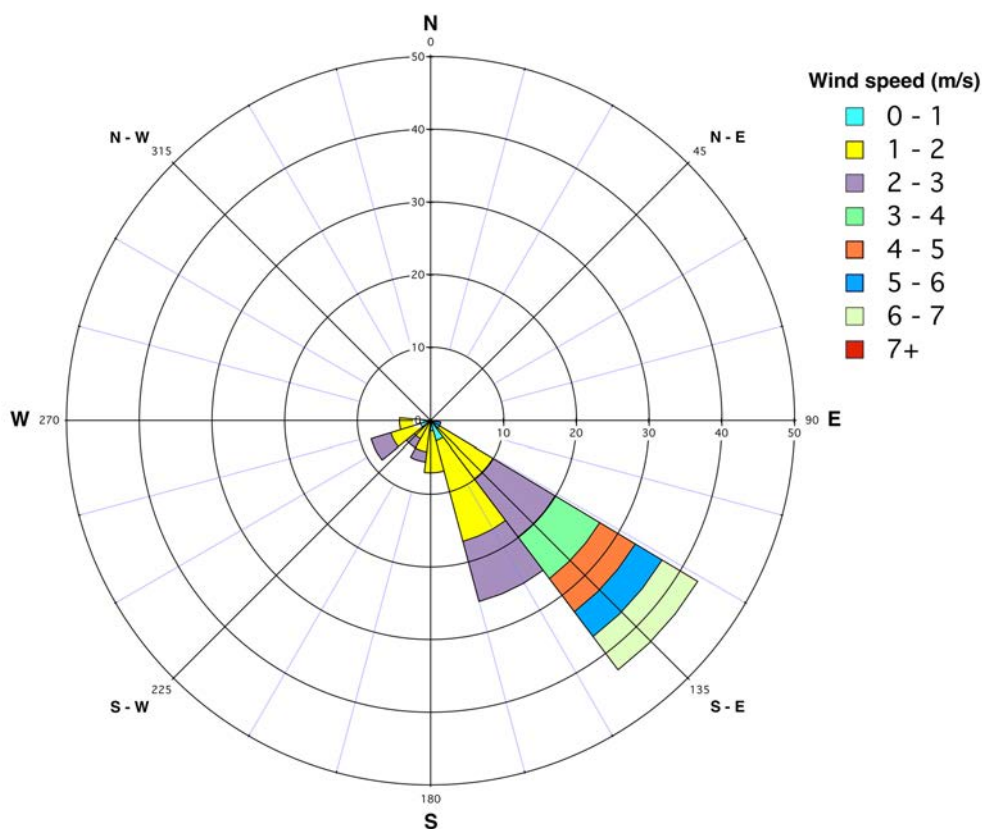


Figura 6.12 - Rappresentazione grafica tramite diagramma della rosa dei venti, contenente i dati relativi a direzione ed intensità del vento nel sito di campionamento durante l'intera durata dell'esperimento. La direzione del vento è rappresentata dal raggruppamento di categorie di direzioni appartenenti a settori circolari di ampiezza pari a $22,5^\circ$, in modo da dividere il diagramma in 16 settori circolari. Altresì, per ciascun settore, sono evidenziate le intensità del vento, rappresentate con differenti colori in base alla legenda in alto a destra; la percentuale di frequenza delle singole categorie di intensità rappresentate in legenda, i quali assi corrispondono proporzionalmente al raggio del diagramma, sono quindi rappresentate dall'ampiezza dei singoli settori di intensità. Ognuna delle corone circolari, appartenenti alle varie categorie di direzione del vento e rappresentanti le classi di intensità, hanno un raggio di ampiezza proporzionale alla percentuale di insistenza del vento proveniente da un determinato settore.

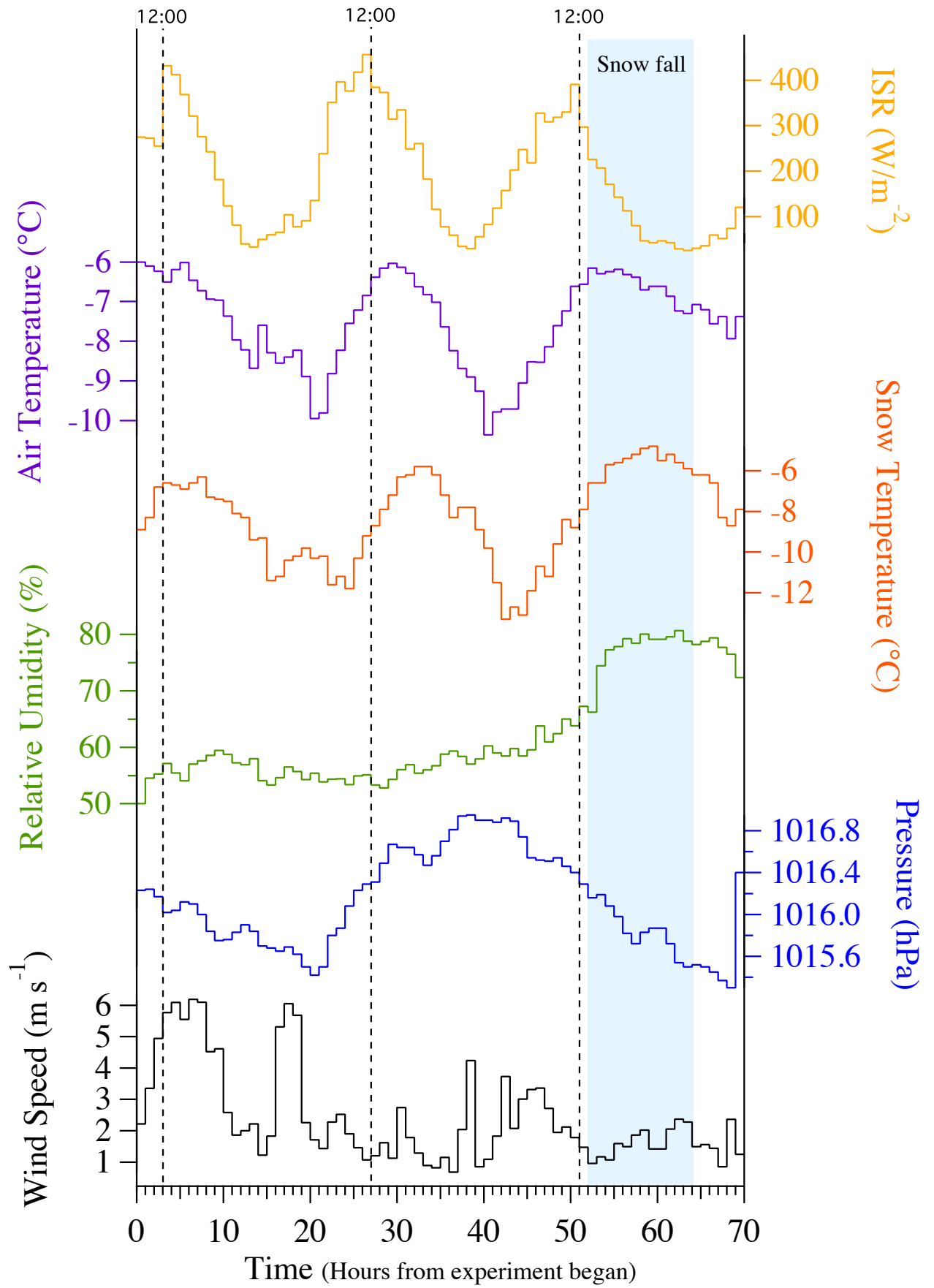


Figura 6.13 – Grafico rappresentante la variazione oraria dei parametri meteorologici quali: velocità del vento, pressione, umidità relativa, temperatura della neve e temperatura atmosferica e radiazione solare (ISR)

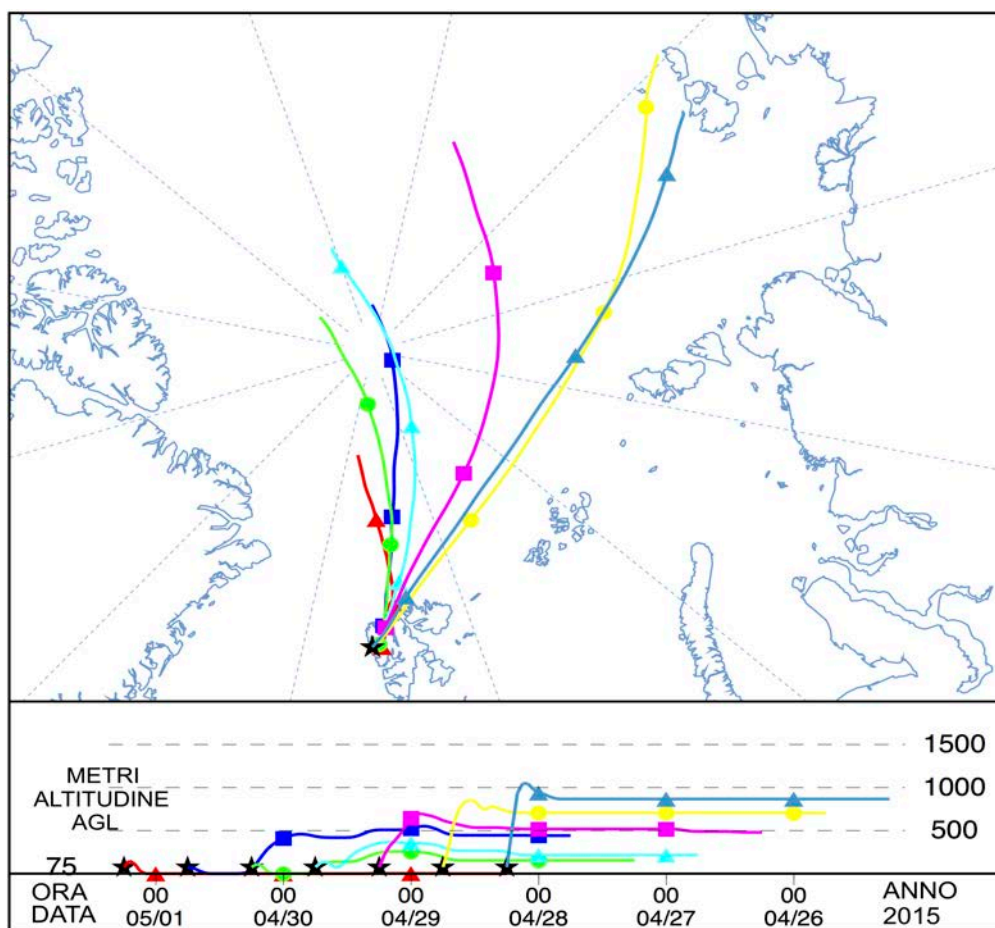
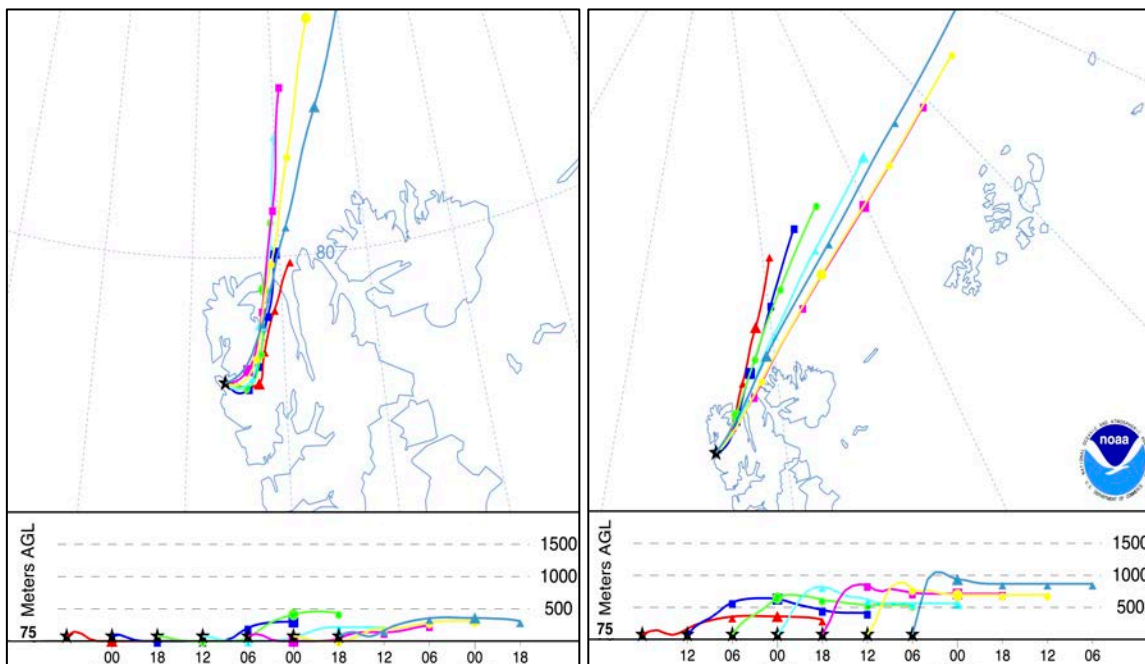


Figura 6.14 - NOAA HYSPLIT transport and dispersion model - GDAS meteorological data. Rappresentazione delle Backward trajectories con termine alle ore 6.00 del 1 maggio 2015 a partire dalle 06.00 del 28 aprile dello stesso anno (6 ore precedenti all'inizio dell'esperimento). Metodo di calcolo spostamento verticale: Modello vertical Velocity, con una durata di 24h precedenti (suddiviso in modello 1 e 2) e 72 h (raffigurate nel modello 3), calcolati all'altitudine di 75 m AGL (ABOVE GROUND LEVEL), nelle medesime coordinate del punto di campionamento.
(Fonte : NOAA Air Resources Laboratory (ARL) for the provision of the HYSPLIT transport and dispersion model - <http://www.ready.noaa.gov>).

7. DISCUSSIONE

7.1 Stabilità analitica del mercurio

La stabilità analitica strumentale nei confronti della determinazione del mercurio risulta abbastanza efficiente. Sono state effettuate delle determinazioni multiple in serie per gli standard di taratura, che dimostrano una graduale se pure lieve perdita di inclinazione delle corrispondenti rette di taratura, causata da un diminuito segnale analitico per tempi analitici lunghi (alcune ore). Sebbene si ritiene che questo effetto sia trascurabile o facente parte di fenomeni di oscillazione del segnale strumentale, tuttavia esiste la possibilità che a temperature ambientali il mercurio possa essere volatilizzato durante la permanenza nel campionatore automatico, in attesa che il campione sia introdotto nello strumento. Questo periodo per la maggioranza delle determinazioni è stato inferiore alle 6 ore.

Dalla elaborazione dei dati ottenuti riguardo alla riproducibilità delle misure, si stima che l'errore finale causato da questo tipo di oscillazione del segnale corrisponda ad un valore massimo del 3,3% (nell'intervallo delle concentrazioni di Hg dei campioni).

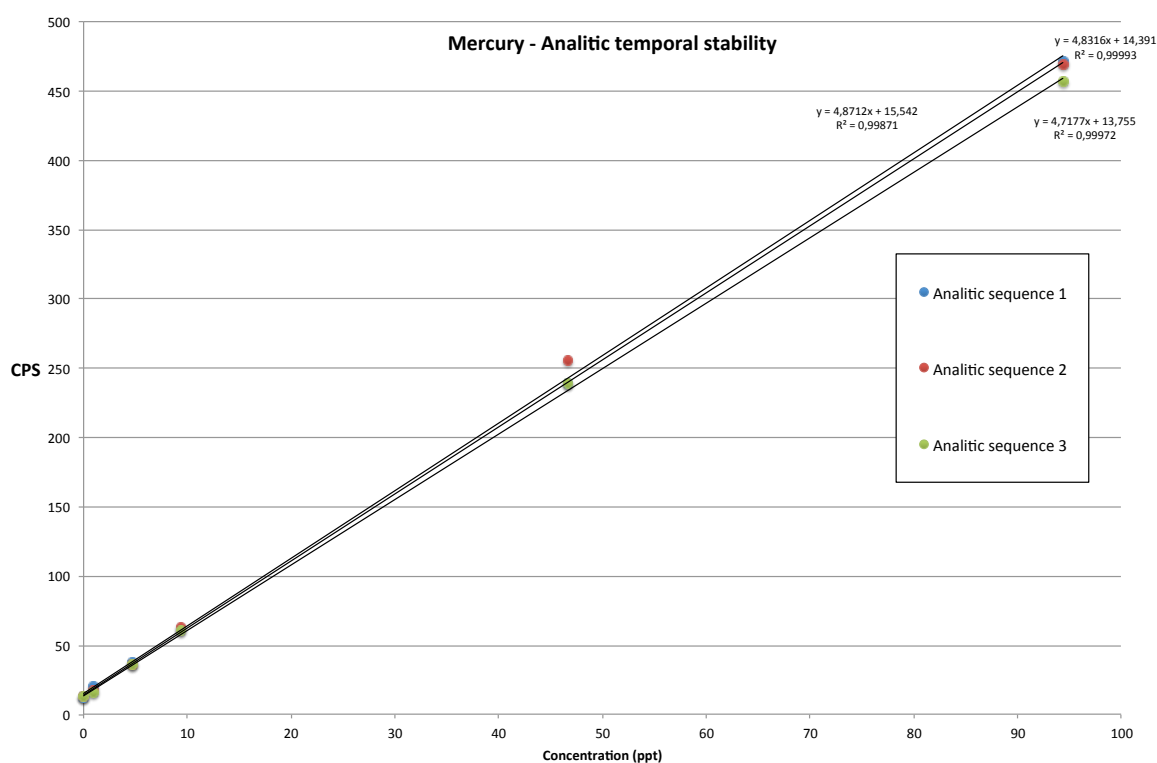


Figura 7.1 - Stabilità analitica strumentale per l'elemento mercurio, ottenuta da una successione di 3 sequenze analitiche.

7.2 Variabilità spaziale

La valutazione dei processi deposizionali attraverso l'acquisizione di campioni attigui con una successione oraria non fornisce alcuna informazione riguardo a come possano variare le concentrazioni di più campioni superficiali di una delimitata area, prelevati simultaneamente.

L'esperimento si prefigge, tra gli altri obiettivi, di valutare la variabilità temporale riguardante i processi deposizionali, ma sono necessarie ulteriori informazioni per dimostrare che tali variazioni non siano influenzate dalla variabilità spaziale.

Quindi, risulta di notevole importanza determinare quanto la variabilità spaziale superficiale possa influire sull'esperimento, tramite la verifica della possibile distribuzione disomogenea degli elementi in traccia nel manto nevoso, eseguendo un campionamento multiplo simultaneo in punti di campionamento distanziati.

In alcune analisi di carote di ghiaccio, la variabilità spaziale degli elementi risulta essere maggiore per le specie la cui deposizione deriva da particelle di polvere (dust) e di sale marino (Na^+ , Cl^- , Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; K^+), rispetto a specie derivate dalla accumulazione o da fase gassosa (NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-}). La natura della deposizione definita coarse-particle, rende quindi più accentuata la variabilità spaziale delle specie chimiche che la caratterizzano (Dibb & Jaffrezo, 1997; Yalcin et al., 2006).

Con il fine di avvalorare l'ipotesi che l'esperimento non sia influenzato dalla variabilità spaziale si è ritenuto utile considerare due parametri: Campo di variazione (Range) e deviazione standard relativa percentuale (RDS%)

Il parametro Range, ovvero la differenza tra valore massimo e valore minimo della sequenza analitica scelta (sequenza campionaria propria dell'esperimento o sequenza per la determinazione della variabilità spaziale) per la determinazione della variabilità spaziale.

Di seguito, nel grafico 7.1 e tabella 7.1, sono riportati i risultati riguardanti la valutazione della variabilità spaziale e i parametri adottati per tale scopo.

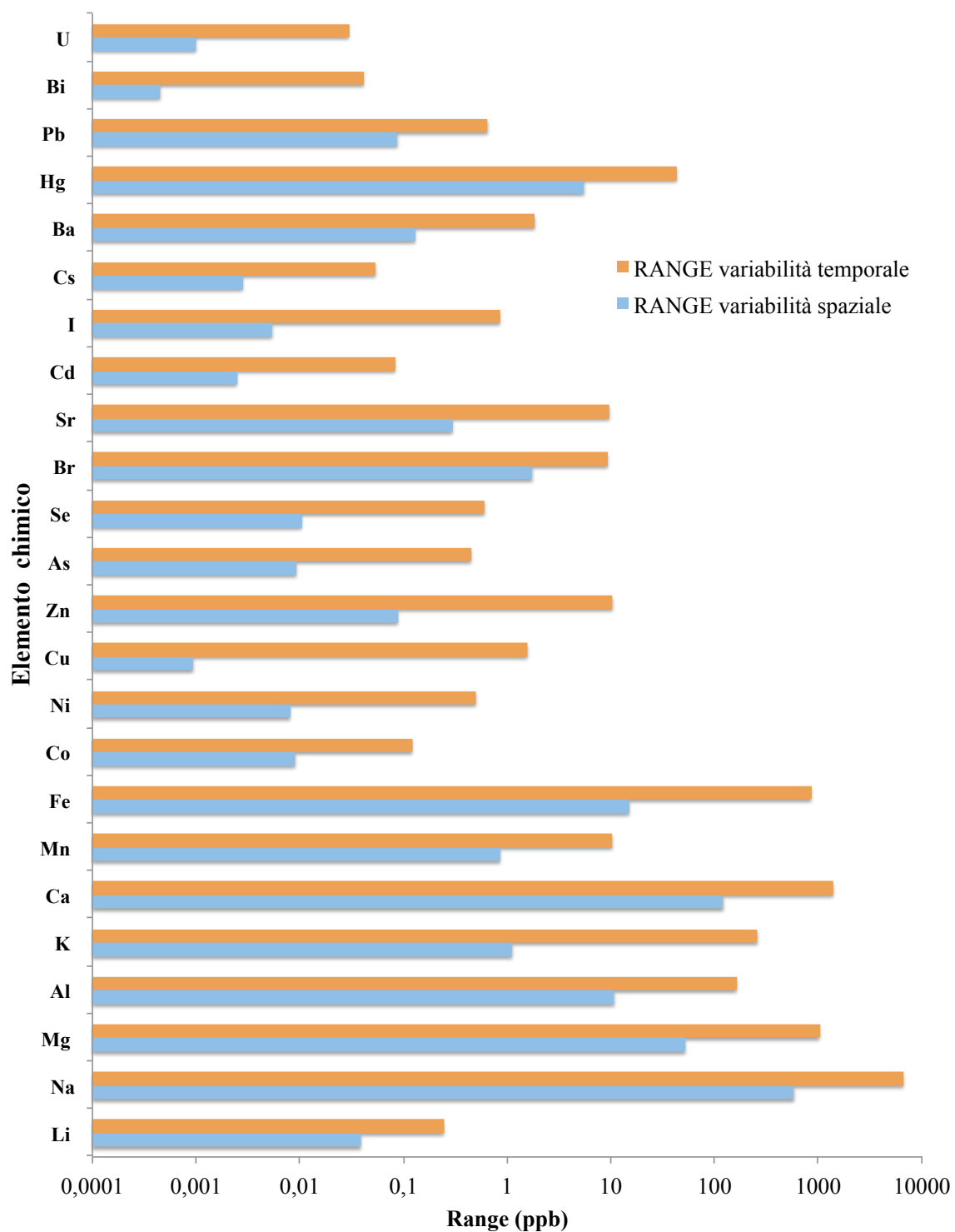


Figura 7.2 - Risultato della verifica della variabilità spaziale, espresso tramite il parametro range (campo di variazione), riferito alla variabilità spaziale e a quella campionaria.

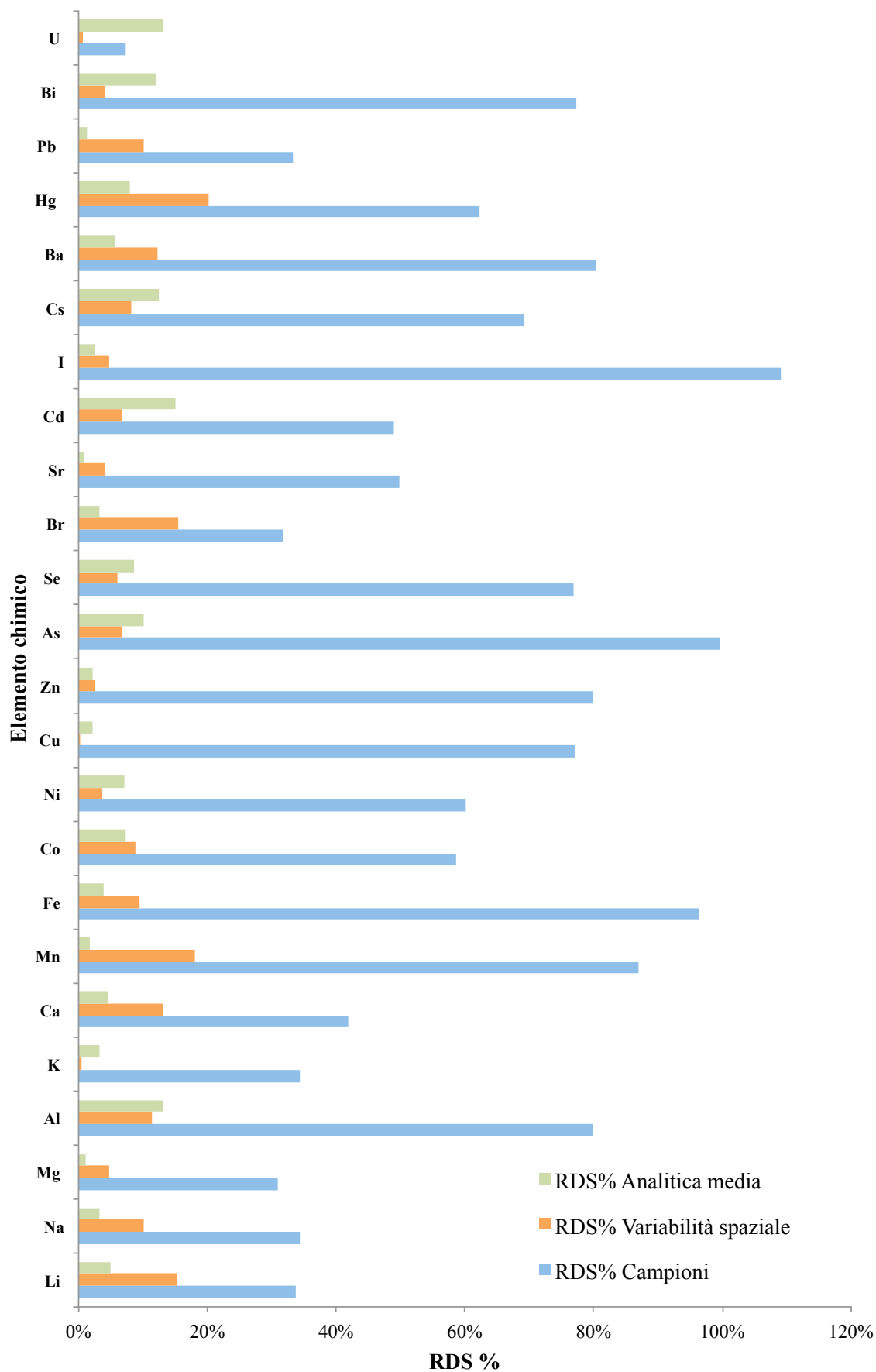


Figura 7.3 - Deviazione standard relativa percentuale RDS% dei campioni appartenenti alla serie dell'esperimento e dei campioni riguardanti la variabilità spaziale, a confronto con RDS% analitica media.

Elemento	V.S. 1 Conc.	V.S. 2 Conc.	V.S. 3 Conc.	MEDIA V.S.	RDS % V.S.	RDS % V.T.	Range V.S.	Range V.T.
Li	0,1089	0,1279	0,1480	0,1282	15,21	33,81	0,039	0,247
Na	3207,516	3056,2676	2628,0618	2963,948	10,14	34,27	579,454	6659,548
Mg	544,6608	596,4669	556,6464	565,9247	4,79	30,84	51,80	1034,197
Al	43,4994	47,1702	54,2556	48,3084	11,31	79,87	10,75	163,761
K	117,9149	118,3422	117,2218	117,8263	0,48	34,32	1,12	260,887
Ca	517,0170	456,6571	396,2282	456,6341	13,22	41,80	120,78	1405,270
Mn	3,0634	2,3478	2,2058	2,5390	18,10	86,94	0,858	10,392
Fe	72,6398	79,2150	87,5815	79,8121	9,383	96,40	14,942	859,018
Co	0,0558	0,0524	0,0467	0,0516	8,88	58,72	0,009	0,122
Ni	0,1062	0,1143	0,1098	0,1101	3,68	60,21	0,008	0,504
Cu	0,2577	0,2577	0,2587	0,2580	0,21	77,04	0,001	1,583
Zn	1,7289	1,7614	1,6731	1,7212	2,59	79,86	0,088	10,465
As	0,0784	0,0700	0,0793	0,0759	6,77	99,75	0,009	0,452
Se	0,1011	0,1007	0,0906	0,0975	6,07	76,96	0,010	0,611
Br	7,4529	5,8116	5,7057	6,3234	15,49	31,84	1,747	9,397
Sr	3,8491	3,7338	3,5523	3,7118	4,03	49,79	0,297	9,738
Cd	0,0177	0,0188	0,0202	0,0189	6,60	49,02	0,002	0,083
I	0,0630	0,0684	0,0630	0,0648	4,83	109,2	0,005	0,859
Cs	0,0177	0,0204	0,0205	0,0196	8,22	69,16	0,003	0,054
Ba	0,6788	0,5489	0,5550	0,5942	12,33	80,26	0,130	1,861
Hg	13,2893	11,8675	17,3728	14,1765	20,15	62,35	5,505	43,519
Pb	0,4062	0,4940	0,4334	0,4445	10,10	33,31	0,088	0,654
Bi	0,0063	0,0062	0,0058	0,0061	4,12	77,39	0,000	0,042
U	0,0756	0,0748	0,0758	0,0754	0,70	7,27	0,001	0,030

Tabella 7.1 - Risultati riguardanti la verifica della variabilità spaziale dell'esperienza confrontati con alcuni parametri inerenti la serie di campionamento oraria. Concentrazioni espresse in ppb (concentrazioni del mercurio espressa in ppt).

7.3 Stabilità del mercurio alla conservazione

La verifica della stabilità del mercurio, a causa delle sue proprietà chimico fisiche, è un fattore di primaria importanza in questo tipo di esperimenti. da molto tempo oggetto di interesse nel mondo della chimica analitica, specialmente per matrici acquose. Molti fattori inoltre possono influenzare la stabilità alla conservazione, tra i quali la tipologia di matrice, il materiale del contenitore, la forma chimica in cui il mercurio si presenta e il tipo di tecnica di preservazione utilizzata.

La conservazione a basse temperature, in ambiente privo di luce, consente di evitare la perdita in concentrazione di mercurio nei campioni dell'esperienza.

I risultati riguardanti la conservazione del mercurio evidenziano una trascurabile diminuzione delle concentrazioni di analita nei campioni, osservabile da un decremento nel segnale strumentale (figura 7.3).

SERIE STANDARD	Pendenza	Intercetta	R ²
CONSERVATA NON ACIDIFICATA	2,5091	17,6534	0,9992
CONSERVATA ACIDIF.	2,5744	24,4847	0,9997
FRESCA NON ACIDIFICATA	2,6645	20,1460	0,9999
FRESCA ACIDIFICATA	2,5264	32,0397	0,9995

Tabella 7.2 - Risultato della verifica della stabilità strumentale dell'elemento mercurio; si visualizzano pendenza, intercetta e R² per un rapido confronto delle rette ottenute.

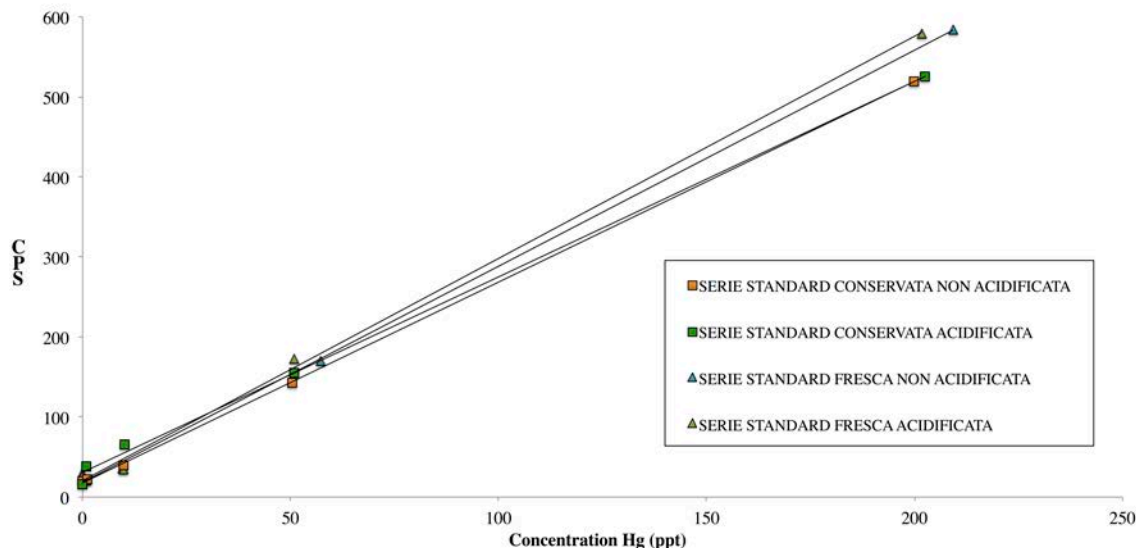


Figura 7.3 - Grafico rappresentante la stabilità del mercurio alla conservazione, per standard acidificati e non acidificati.

La costante conservazione dei campioni, dal momento del prelievo al momento dell'analisi, ha previsto il trasporto e lo stoccaggio a basse temperature (fino a -25°C) in ambiente privo di luce; ciò favorisce la permanenza del mercurio all'interno degli stessi contenitori utilizzati in fase di campionamento per tempi prolungati. Le analisi dei campioni, per necessità organizzative, sono state effettuate ad alcuni mesi di distanza dal momento del prelievo (circa 6 mesi).

Alcune fonti affermano che campioni di Hg si conservano meglio utilizzando contenitori in vetro rispetto ai LDPE; Un esperimento afferma che, in un periodo di conservazione di 2,5 anni a temperature ambientali, il mercurio contenuto in una soluzione standard contenente $5\mu\text{g/L}$ di analita in una soluzione al 5% di acido nitrico, ha subito una perdita superiore al 99% nei contenitori di LDPE, mentre nel caso di contenitori in vetro del solo 5%; altre osservazioni invece dimostrano che si assiste ad una perdita apprezzabile per concentrazioni fino a $100\mu\text{g/L}$, sebbene ad alte concentrazioni (superiori a $1000\mu\text{g/L}$), la perdita sia esigua. Tuttavia altre prove di laboratorio dimostrano che il mercurio sia stabile anche in contenitori di LDPE in presenza di acidificanti quali l'acido nitrico e cloridrico (Gaines), sebbene il trattamento con acidi forti possa aumentare il livello di porosità delle superfici del contenitore.

Alcuni ricercatori asseriscono che le pareti dei Contenitori in HDPE possano formare dei legami con gli atomi di mercurio in forma ionica, che subiscono una riduzione e possono essere intrappolati sulla superficie del contenitore, o addirittura attraversarne le pareti. Un altro aspetto limitante risulta essere la volatilizzazione dei vapori in caso di contenitore aperto o non ermeticamente sigillato (Butler & Pearson, 2003).

7.3 Variazioni del mercurio ed elementi in traccia in campioni superficiali

Le concentrazioni di mercurio riscontrate durante questo esperimento si dimostrano compatibili con i valori riscontrati durante altri lavori di ricerca nelle aree interessate, più precisamente la concentrazione massima di mercurio determinata nel nostro esperimento corrisponde a 45 ppt, ovvero un valore abbastanza contenuto rispetto ad un possibile valore limite di 100 ppt, ipotizzato nel lavoro di Lindberg et al. (2002). La concentrazione minima riscontrata di 1,71 ppt, che si colloca al di sotto del LOD, risulta in linea con quanto asserito da Lu et al. (2001) riguardo alle concentrazioni di background, che solitamente non superano gli 8 ppt.

Come avviene per la maggioranza degli elementi, la concentrazione di mercurio subisce un apprezzabile incremento durante la precipitazione nevosa avvenuta durante la fase finale di campionamento. Alcuni elementi appartenenti al gruppo dei litofili (Classificazione Goldschmidt) Cu Zn Cd, nella fase finale della nevicata dimostrano un ulteriore incremento, mentre il piombo sembra dimostrare un comportamento simile al mercurio. Come suggerito dalla letteratura, il mercurio depositatosi durante la nevicata, sembra essere reimmesso in atmosfera in tempi molto brevi, e sottratto dai campioni successivi in ordine temporale (vedi figure 6.4 e successive).

Alcuni risultati dimostrano che con l'aumento della temperatura dello strato di neve il mercurio in equilibrio di adsorbimento con i cristalli di neve, può essere riemesso nell'atmosfera in fase gassosa nella forma elementare (Hg₀). Il grado di adsorbimento del mercurio nella superficie del manto nevoso è molto debole e si stima che i primi 10 cm dello stesso siano in equilibrio con la boundary layer atmosferica (Dommergue et al., 2012).

Si ritengono tra i responsabili della presenza di Hg(II) nel manto nevoso, quale riserva di Hg₀ Atmosferico, i rapidi processi di ossidazione giornaliera che avvengono in un confinato strato di mescolamento con l'atmosfera, durante i periodi di maggiore irraggiamento solare (Dommergue et al., 2012).

La chimica del mercurio nell'ossidazione dell'Hg₀, può avvenire anche in scarsa presenza di specie alogene come il Br⁻, e può essere interessata da altri composti ossidanti quali

HONO, H₂O₂, HNO₃ e altri composti azotati, che riducono la permanenza del mercurio in atmosfera. Tuttavia, sebbene questi aspetti non possano essere considerati nel nostro esperimento, non esistono ancora significativi studi di cinetica della reazione (Dommergue et al., 2012). Risulta utile rappresentare graficamente l'andamento temporale del mercurio, assieme a mercurio atmosferico, ozono e radiazione solare, quali possibili responsabili dei fenomeni deposizionali e post-deposizionali relativi all'elemento mercurio.

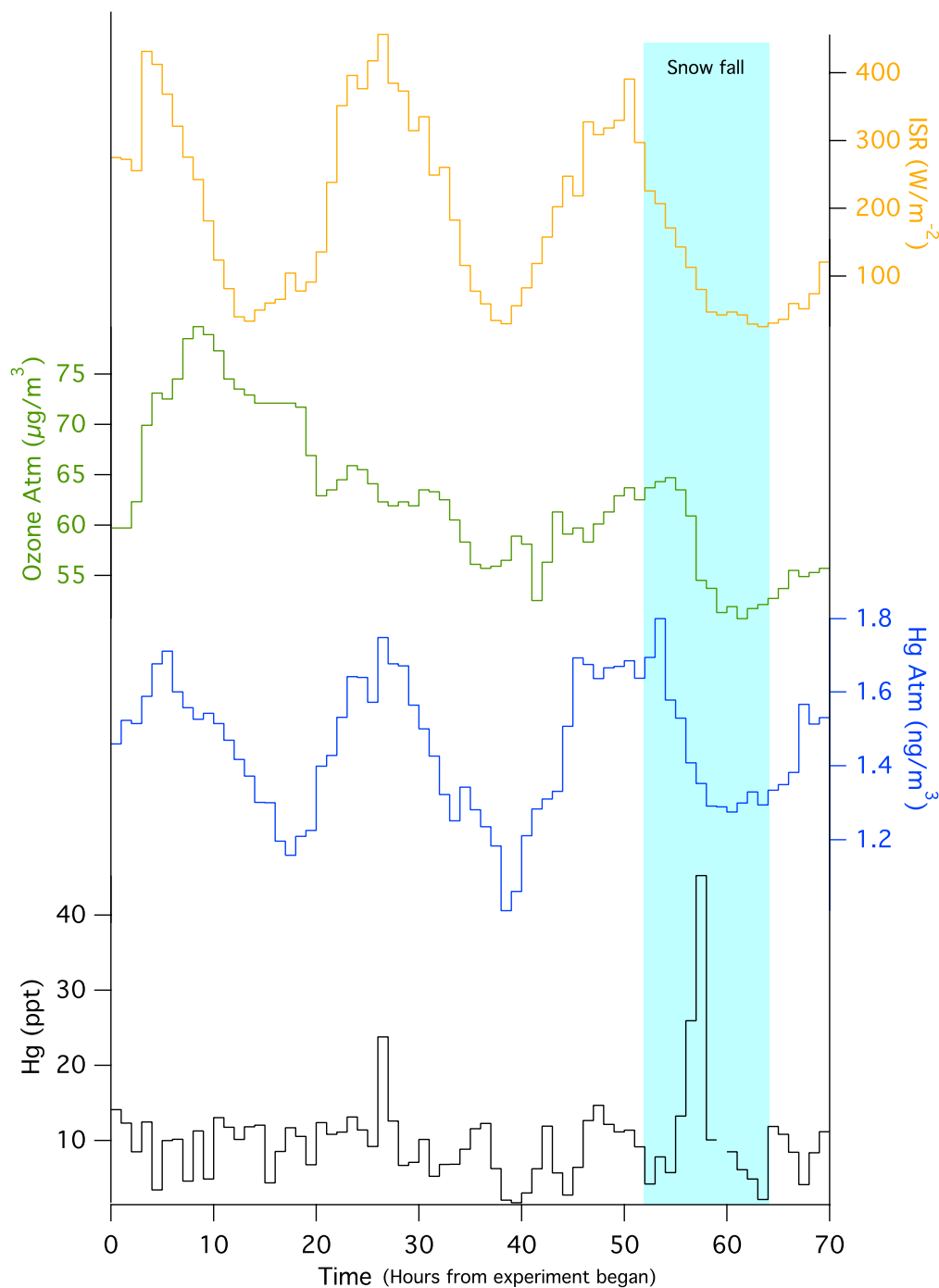


Figura 7.4 – Confronto dell'andamento temporale del mercurio, assieme a mercurio atmosferico, ozono e radiazione solare, possibili responsabili dei fenomeni deposizionali e post-deposizionali relativi al mercurio.

7.5 Effetto della precipitazione nevosa sulle concentrazioni superficiali di mercurio ed elementi in traccia

Come si può osservare, per la maggioranza degli elementi studiati (cap.6), risulta evidente che la nevicata verificatasi verso la fine della fase di campionamento dell'esperimento, ha la capacità di causare un aumento delle concentrazioni nella neve superficiale, probabilmente dovute alla capacità "scavenging" della neve.

In virtù di questi risultati si può ipotizzare che per quel determinato periodo dell'anno (tra fine aprile e inizio maggio), la deposizione della maggioranza degli elementi sia causata da fenomeni di precipitazione atmosferica.

Studi pregressi hanno evidenziato che la concentrazione della maggioranza dei metalli ha la tendenza a concentrarsi fino a 1000 volte nei liquidi ottenuti da fenomeni di precipitazione atmosferica rispetto alla concentrazione nell'aria (rapporto peso/peso).

Alcuni elementi come il Piombo risultano arricchiti di un fattore circa 2, ciò è dovuto alla limitata volatilità e alle rilevanti dimensioni della particella. Al contrario particelle di dimensioni inferiori e con alto tasso di volatilità, risultano molto più arricchite (Struempler, 1979).

Inoltre si suppone che le neviccate possano sottrarre efficientemente gli alogenuri presenti in atmosfera (in Particolare Cl⁻), e arricchire il loro contenuto nei campioni di neve rispetto ai rapporti osservati nell'aerosol atmosferico (Toom-Sauntry & Barrie, 2002).

Alcuni studi inoltre suggeriscono che la concentrazione di particelle contenute nell'aerosol atmosferico, a seguito di una nevicata, verosimilmente subiscono un'apprezzabile decrescita. Risulta evidente che il destino delle particelle sottratte dalla matrice atmosferica, durante tali eventi, siano depositati nel suolo, dimostrando l'efficienza dei fiocchi di neve in questo tipo di meccanismo. Le precipitazioni non nevose risultano generalmente meno efficienti sotto questo profilo. (Yamagata et al., 2009).

7.6 Confronto con altri analiti

7.6.1 Ioni maggiori

I risultati ottenuti tramite l'analisi in parallelo della serie di campioni dell'esperimento tramite cromatografia ionica (tramite strumento thermo scientific - Ion Chromatography (IC) System) hanno rivelato un andamento in accordo con le analisi effettuate tramite ICP-MS. In particolare si assiste, analogamente a ciò che avviene per gli elementi in traccia, ad un aumento della concentrazione, sulla superficie del manto nevoso, durante la precipitazione nevosa

Oltre ai classici ioni è interessante verificare la presenza dell'acido metansolfonico (MSA), presente in atmosfera e prodotto in grandi quantità nelle zone artiche come conseguenza dell'esplosione algale primaverile, che può subire e influire sui processi deposizionali, permettendo di determinare la sua concentrazione nel manto nevoso (come asserito da Lehrer et al. 1997).

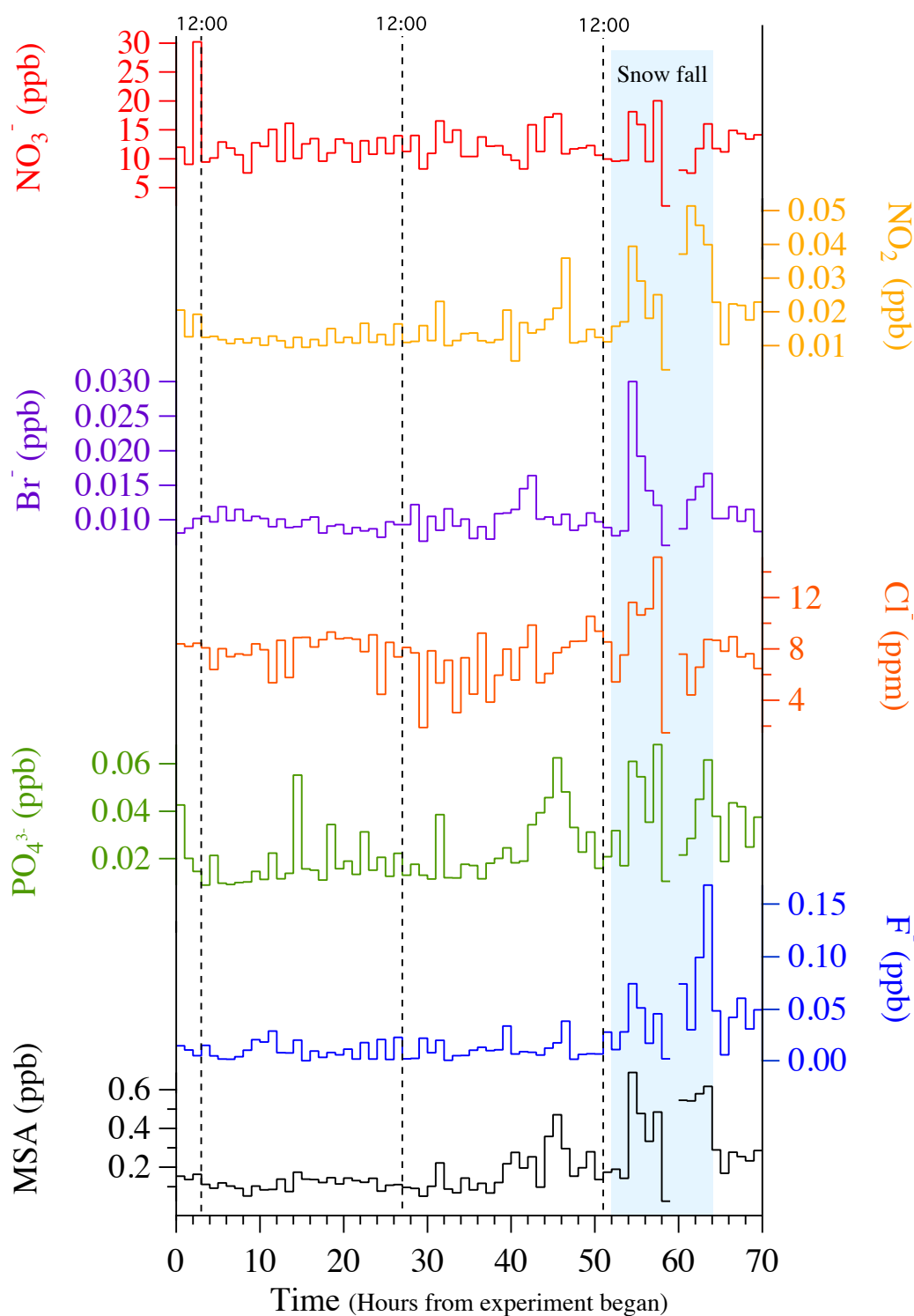


Figura 7.5 - Grafico che rappresenta i risultati delle analisi condotte per alcune specie ioniche presenti nei 70 campioni necessari a verificare la variabilità temporale.

7.6.2 Black Carbon

Il Black carbon è un tipo di materiale carbonioso che dimostra particolari proprietà fisiche e gioca un ruolo fondamentale nel sistema climatico terrestre. Il black carbon e altre forme di composti carboniosi possono essere dispersi nell'atmosfera, costituendo l'aerosol atmosferico, principalmente a seguito di combustioni di tipo naturale o antropogenico (di biomasse, combustibili fossili ecc.). La forzatura climatica può avvenire attraverso fenomeni quali: assorbimento diretto della radiazione solare, influenza sulle proprietà dei liquidi, fasi miste e nubi e la deposizione su neve e ghiaccio con una conseguente riduzione dell'albedo (Bond et al., 2013).

La presenza di Black carbon nel manto nevoso modifica l'albedo del suolo innevato, provocando l'incremento nella radiazione solare assorbita, influenzando in tal modo sulle caratteristiche chimico-fisiche. Nel periodo primaverile, durante il quale sono stati effettuati i campionamenti per questo esperimento, si ritiene possibile un aumento del Black Carbon derivato anche da fenomeni di trasporto a lungo raggio. La concentrazione di Black Carbon nella neve artica di Ny-Ålesund nel periodo primaverile può variare tra i 0,6 e 4,1, come suggerisce uno studio durato quattro anni consecutivi (Gogoi et al., 2016).

I campioni sottoposti all'analisi del BC, unita alla concentrazione di polveri (dust), eseguite per la medesima serie di campioni dell'esperimento, ha dimostrato per la durata dell'esperimento concentrazioni comprese tra 0,2 e 22,7 ppm.

A differenza di altri parametri il black carbon non risulta incrementare durante la nevicata. Mentre per i parametri dust (polveri) e conducibilità elettrica si può osservare un sostanziale incremento durante la nevicata, il concomitanza con il parametro Hg (mercurio) e altri elementi in traccia. Il risultato dell'analisi del black carbon, congiuntamente alla conducibilità elettrica e del parametro dust (polveri) sono confrontate con il mercurio nel seguente grafico (figura 7.6)

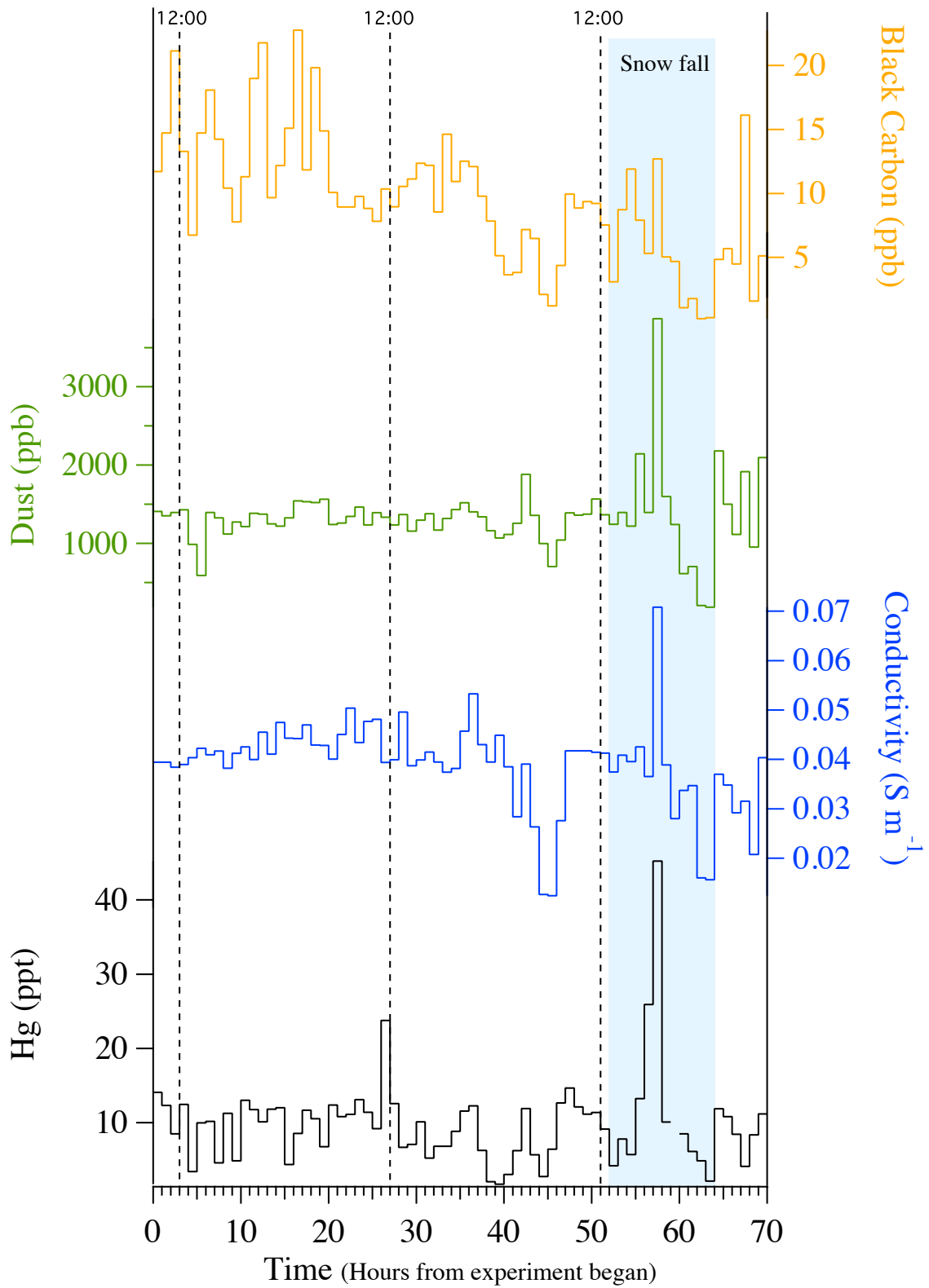


Figura 7.6 - Risultato dell'analisi del black carbon, conducibilità elettrica e del parametro dust (polveri) confrontate con il mercurio.

7.7 Calcolo dei fattori di arricchimento (EF)

7.7.1 Arricchimento in base a rapporto Crostale

La concentrazione media degli elementi nella crosta terrestre superficiale (UC, Upper crust), è stata ottenuta a partire da una attendibile tabella della composizione delle croste continentali (Wedepohl, 1995). Per il calcolo dell'EF rispetto ad una composizione crostale media (Wedepohl, 1995) si sono ottenuti risultati molto simili utilizzando come elementi di riferimento Ferro ed Alluminio, utili per fatto che le loro comportamenti conservativo, in atmosfera le concentrazioni risultano meno perturbate da influenze di tipo antropogenico o naturale, analogamente a quanto effettuato in altri studi di questa tipologia (Barbante et al., 2003; Ghadimi et al., 2013; Grigholm et al., 2009).

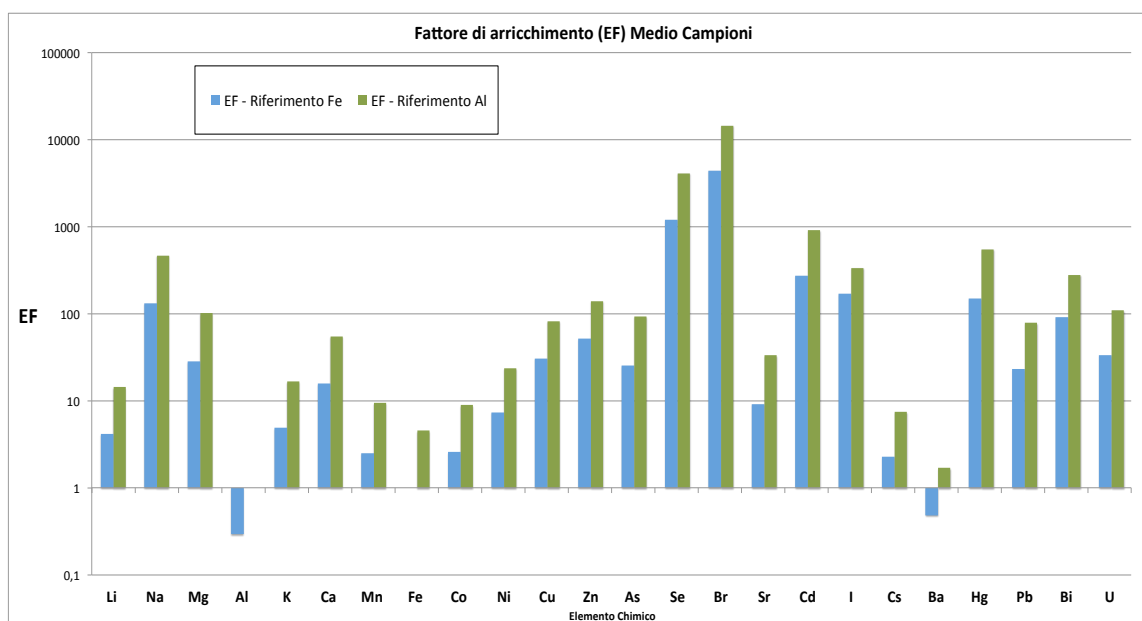


Figura 7.7 - Fattore di arricchimento crostale rispetto alle concentrazioni medie determinate durante l'esperienza, utilizzando e confrontando ferro e alluminio come elementi di riferimento. Si può osservare come l'EF calcolato utilizzando Al come riferimento sia significativamente più alto del calcolo con Fe.

Osservando il livello di arricchimento degli elementi conservativi marini quali Na, Mg, K e Ca che varia da significativo ad estremamente alto secondo la classificazione proposta (Loska & Wiechuła, 2003; Sutherland, 2000), si può dedurre che l'influenza degli aerosol con marcata componente marina possa essere una delle maggiori sorgenti durante l'esperienza.

Per Fattori di arricchimento inferiori a 5 la origine degli elementi può essere operativamente considerata di origine crostale, per valori superiori suggeriscono che l'origine non sia crostale (Zhan et al., 2014), di conseguenza molti degli elementi risultano estremamente arricchiti secondo questo rapporto.

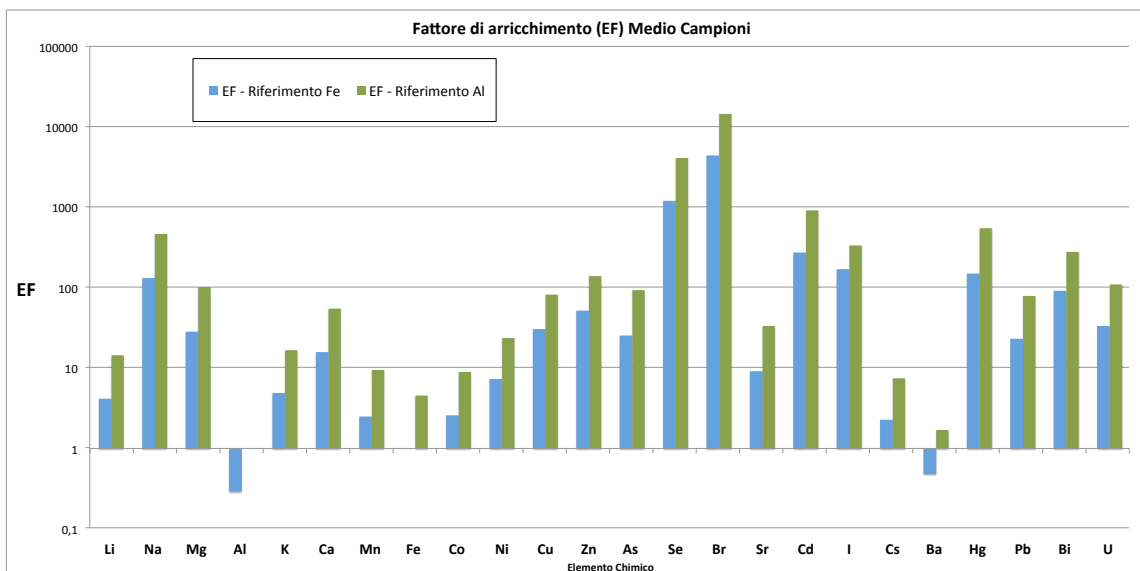


Figura 7.9 - Fattore di arricchimento in base al rapporto crostale medio utilizzando come elementi di riferimento Fe ed Al.

7.7.2 Arricchimento in base al rapporto marino

La posizione geografica del sito di campionamento in effetti risulta essere estremamente influenzabile dalla presenza di acque marine, per questo è possibile verificare se ci possano essere più analogie tra i rapporti campionari e i rapporti marini.

Analogamente al fattore di arricchimento in base alla componente crostale, possono essere messi a confronto i risultati ottenuti con l'utilizzo di più elementi di riferimento per l'ottenimento dei fattori di arricchimento rispetto alla componente marina. L'elemento che meglio si presta ad essere utilizzato come riferimento per la componente marina risulta essere il Sodio, che oltre ad essere uno degli ioni conservativi marini più abbondanti.

Inoltre il sodio risulta estremamente correlato alla presenza di influssi marini in quanto non è possibile attribuire a molte altre fonti la presenza di tale elemento. L'utilizzo dell'elemento sodio come elemento rappresentativo per il calcolo del fattore di arricchimento rispetto alla componente marina risulta essere ampiamente documentato. (Chester, 2003; Davis, 2006; Millero, 2013)

Gli ioni conservativi marini illustrati in figura 7.8, sono rappresentati da cloro, sodio, magnesio, calcio, e potassio e rappresentano la maggioranza dei soluti marini. È risultato utile considerare altri due elementi di riferimento come Mg e K che presentano buone caratteristiche di stabilità. Il calcio è stato trascurato per una possibile contaminazione in loco, mentre il cloro e i solfati sono stati esclusi perché la loro determinazione ha richiesto un diverso approccio analitico (cromatografia ionica).

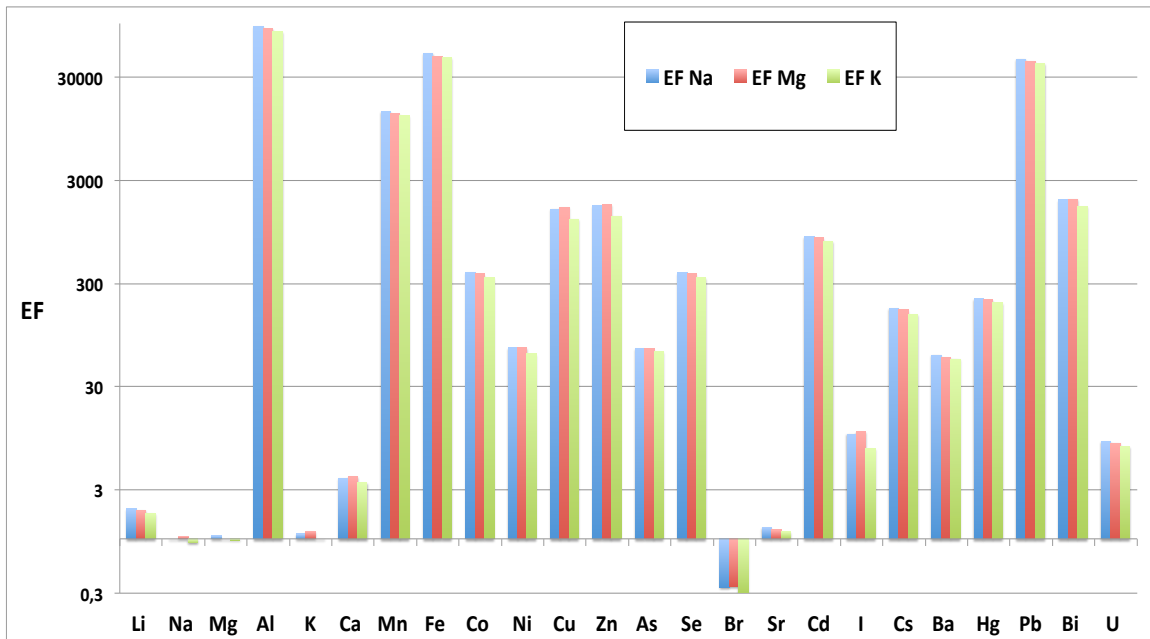


Figura 7.8 - Fattore di arricchimento per gli elementi dell'esperienza rispetto al rapporto elementare medio marino (Turekian, 1968), calcolato a partire da Sodio, Magnesio e Potassio come elementi normalizzanti di riferimento.

Si può notare come il rapporto tra gli ioni conservativi marini ovvero Sodio, Magnesio, Potassio, rappresentati in figura 7.8, siano quasi perfettamente rispettati, con un $EF \cong 1$, a prova del fatto che l'origine delle masse d'aria che hanno influenzato l'esperienza hanno maturato un elevato grado di equilibrio rispetto al rapporto marino (Turekian, 1968).

Elementi come Ca, Br, I e Li dimostrano valori moderati di arricchimento.

Considerando la classificazione geochimica degli elementi secondo Goldsmith (Goldschmidt et al., 1925) gli elementi che più rispettano i rapporti marini sono il gruppo dei litofili (Na, Mg, K, Ca, Br, I e Li e U). Cs e Ba pur essendo litofili risultano leggermente più arricchiti. La categoria dei siderofili rappresentata da Mn, Fe, Co e Ni e dai calcofili (Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi) dimostra un grado di arricchimento estremamente alto (Loska & Wiechula, 2003; Sutherland, 2000), a conferma del fatto che la probabile origine di questi elementi non sia di tipo marino.

METALLI RAPPRESENTATIVI												METALLI RAPPRESENTATIVI					GAS NOBILI	
IDROGENO H												ALOGENI					ELIO He	
LITIO Li	BERILLIO Be												BORO B	CARBONIO C	AZOTO N	OSSIGENO O	FLUORO F	NEON Ne
SODIO Na	MAGNESIO Mg												ALLUMINIO Al	SILICIO Si	FOSFORO P	ZOLFO S	CLORO Cl	ARGON Ar
POTASSIO K	CALCIO Ca	SCANDIO Sc	TITANIO Ti	VANADIO V	CROMO Cr	MANGANESE Mn	FERRO Fe	COPRICO Co	NICHEL Ni	RAME Cu	ZINCO Zn	GALLIO Ga	GERMANIO Ge	ARSENICO As	SELENIO Se	BROMO Br	CRIPTON Kr	
RUBIDIO Rb	STRONZIO Sr	ITTRIO Y	ZIRCONIO Zr	NIOBIO Nb	MOLIBDENO Mo	TECNEZIO Tc	RUTENIO Ru	RODIO Rh	PALLADIO Pd	ARGENTO Ag	CADMIO Cd	INDIO In	STAGNO Sn	ANTIMONIO Sb	TELLURIO Te	IODIO I	XENON Xe	
CESIO Cs	BARIO Ba	LANTANIO La	AFNIO Hf	TANTALIO Ta	WOLFRAMIO W	RENIUM Re	OSMIO Os	IRIDIO Ir	PLATINO Pt	ORO Au	MERCURIO Hg	TALLIO Tl	PIOMBO Pb	BISMUTO Bi	POLONIO Po	ASTATO At	RADON Rn	
FRANCIO Fr	RADIO Ra	ATTINIO Ac	ALOGENI GAS NOBILI															
ALCALINI		ALCALINO TERROSI LANTANIDI	CERIO Ce	PRASEODIMIO Pr	NEODIMIO Nd	PROMEZIO Pm	SAMARIO Sm	EUROPIO Eu	GADOLINIO Gd	TERBIO Tb	DISPROSIO Dy	OLMIO Ho	ERBIO Er	TULIO Tm	ITTERBIO Yb	LUTEZIO Lu		
		ATTINIDI	TORIO Th	PROTOATTINIO Pa	URANIO U	NETTUNIO Np	PLUTONIO Pu	AMERICIO Am	CURIO Cm	BERKELIO Bk	CALIFORNIO Cf	EINSTEINIO Es	FERMIO Fm	MENDELVIO Md	NOBELIO No	LAURENZIO Lr		

Figura 7.9 - Raggruppamento degli elementi considerati nell'esperienza in base alla classificazione geochimica Goldsmith (Goldschmidt et al., 1925).

Nonostante la maggioranza degli elementi analizzati rispecchiano un elevato grado di arricchimento rispetto al rapporto marino preso in considerazione, si può assumere che i rapporti con gli ioni conservativi marini siano rispettati e che l'influenza della componente marina sia accentuata.

Con lo scopo di determinare maggiori analogie con matrici ambientali che possano rispettare maggiormente i rapporti tra gli analiti di questa esperienza, si possono scegliere come rapporti di riferimento le concentrazioni medie degli elementi in campioni di roccia circostanti il sito, oppure le concentrazioni medie di aerosol atmosferico.

Non disponendo di molte informazioni geologiche riguardo alla composizione media delle rocce, ci siamo dovuti affidare alla composizione media del suolo circostante Ny-Ålesund (Zhan et al., 2014).

La posizione molto isolata rispetto a grossi centri abitati, unita ad una limitata densità di popolazione e di attività antropogeniche correlate fa supporre che le fonti locali di inquinamento legate al fenomeno Artic haze siano molto limitate. La foschia artica inoltre risulta essere il risultato di processi di combustione, processi industriali ed agricoli che hanno luogo a latitudini inferiori, i quali inquinanti possono subire un trasporto a lungo raggio fino alle latitudini maggiori (Rahn, 1982).

Nonostante ciò i risultati di alcuni studi affermano che la presenza di navi mercantili e da crociera durante il periodo estivo, le concentrazioni di elementi di origine antropogenica

quali Fe, Mn, Co, Ni, As, and Se , unite alla presenza di particolato di carbonio possono subire un aumento significativo, modificando le caratteristiche dell'aerosol stesso.(Moroni et al., 2016; Weinbruch et al., 2012; Zhan et al., 2014).

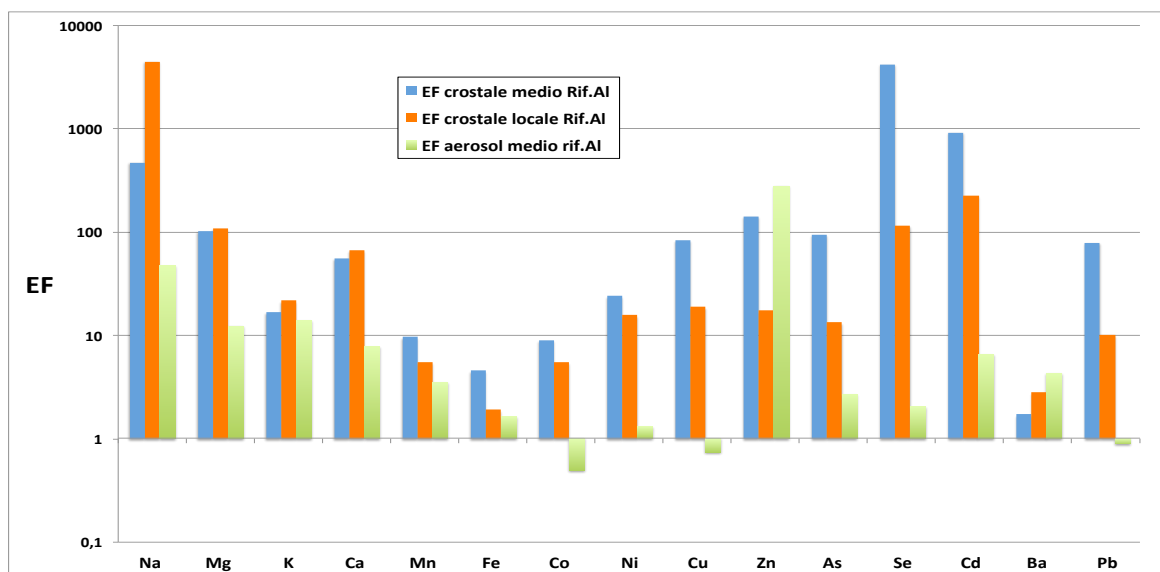


Figura 7.10 - Enrichment factor riferito ad Al, calcolato rispetto al rapporto crostale medio e crostale locale e rispetto al particolato atmosferico medio (Zhan et al., 2014).

Si può osservare come l'EF rispetto alla composizione dell'aerosol Medio nei pressi di Ny-Ålesund sia rappresentato da valori prossimi all'unità per la maggior parte degli elementi (tranne lo zinco e Cadmio).

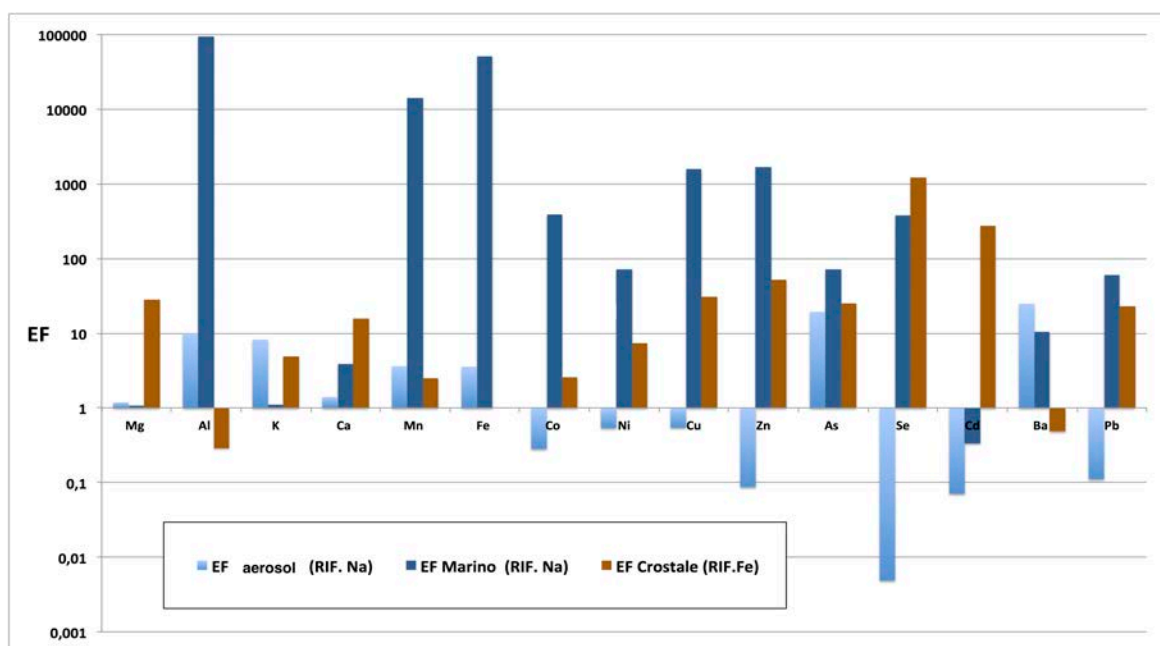


Figura 7.11 - Enrichment factor marino (Na) e crostale (Fe) per alcuni elementi, confrontato con l'EF rispetto al particolato atmosferico medio su scala logaritmica (Zhan et al., 2014).

La maggioranza degli elementi hanno dimostrato un elevato grado di arricchimento rispetto ai rapporti crostali e marini, a dimostrazione del fatto che le fonti che maggiormente hanno influenzato la deposizione degli elementi durante l'esperimento hanno diversa origine.

L'impronta chimica dell'aerosol atmosferico presente nel luogo dell'esperimento, risulta avere caratteristiche che corrispondono maggiormente ai rapporti medi tra elementi riscontrato durante l'esperienza.

7.7.3 Fattore di arricchimento per l'elemento mercurio

Possiamo analizzare più nel dettaglio l'andamento del fattore di arricchimento orario per il mercurio, trascurato nei paragrafi precedenti.

Trattandosi di una serie temporale oraria è possibile calcolare il fattore di arricchimento degli elementi prescelti per i singoli campioni disponibili.

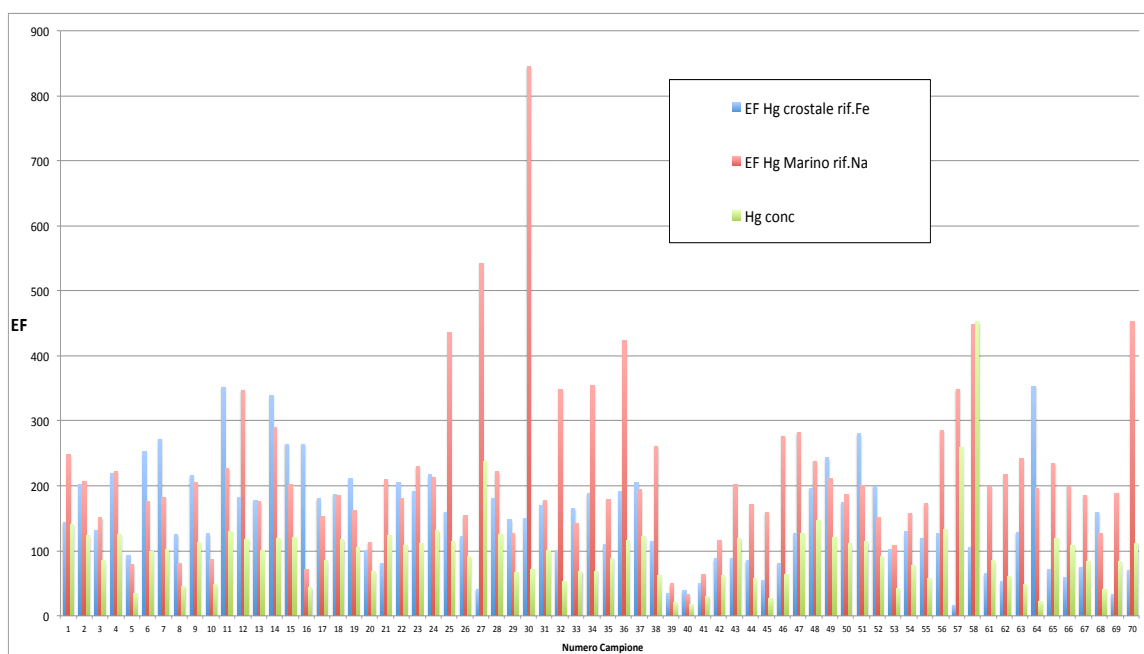


Figura 7.12 - EF campionario per il Mercurio calcolato rispetto al rapporto crostale con Fe come riferimento e rispetto al rapporto crostale con Na come riferimento. È stata inserita nel grafico anche la concentrazione di Hg

Si può notare graficamente nella rappresentazione oraria nell'esempio del mercurio come una maggiore concentrazione dell'analita non corrisponda necessariamente ad un maggiore fattore di arricchimento. Un possibile arricchimento anche per l'elemento di riferimento, rende questo tipo di approccio investigativo di difficile interpretazione.

7.8 Prospettive e idee per future indagini

Benché i risultati ottenuti da questo lavoro di tesi non abbiano evidenziato i cicli giornalieri nella neve degli elementi considerati fotoattivi, come mercurio e iodio in primis, hanno suggerito importanti informazioni riguardo la programmazione degli esperimenti effettuati in seguito, in particolare il periodo dell'anno. Come si vede dalla figura 7.13, l'esperimento ripetuto durante un periodo caratterizzato dall'alternanza giorno\notte, ha confermato la presenza della ciclicità giornaliera nella neve superficiale. Inoltre per meglio comprendere la variabilità chimica del manto nevoso superficiale sarebbe consigliato una valutazione delle proprietà fisiche della neve, sia per quanto riguarda la forma che la tipologia di cristallo in modo da poter come ipotesi, associare determinati elementi con particolari cristalli di neve.

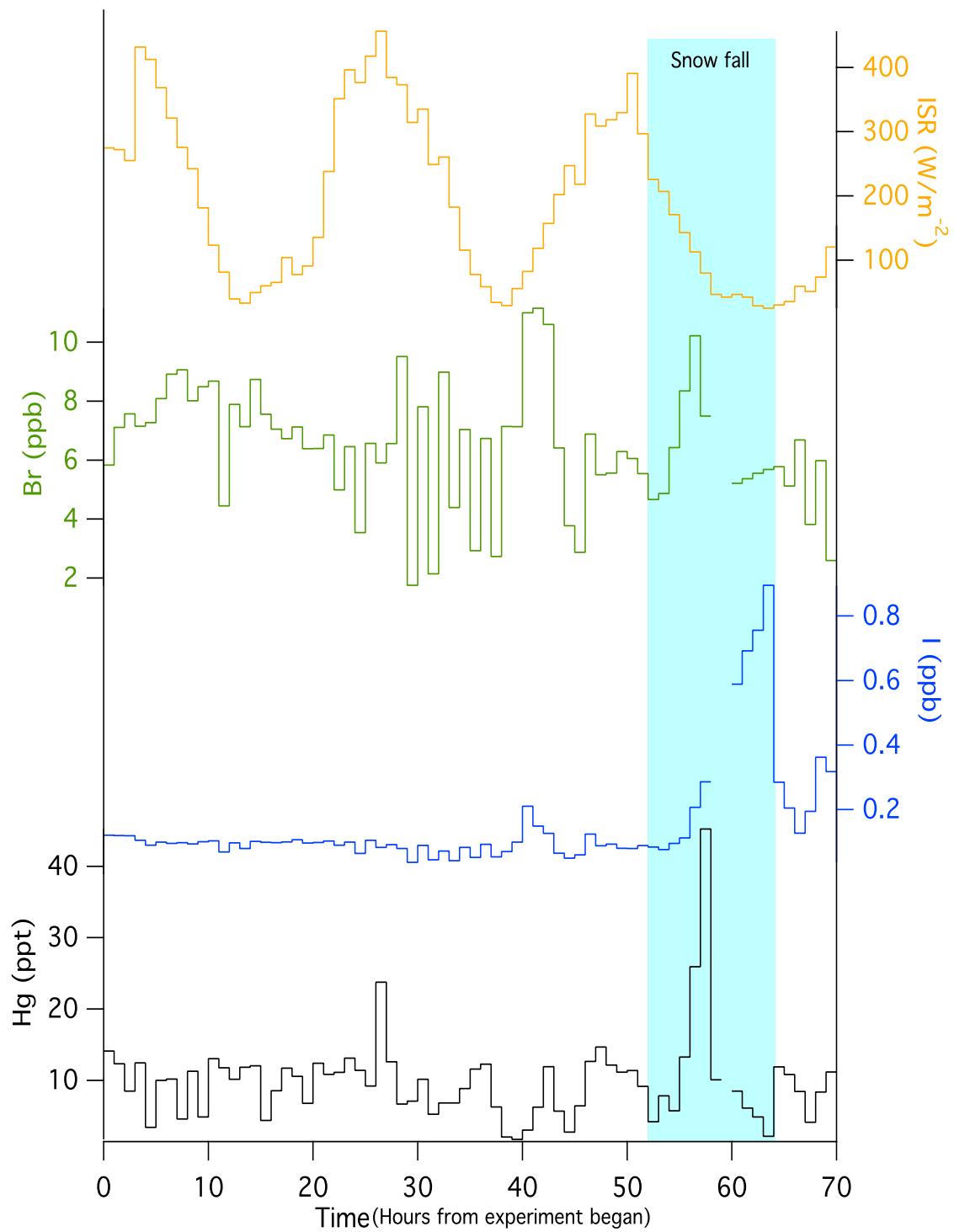


Figura 7.13 - Rappresentazione dei risultati ottenuti dall'analisi dei campioni dell'esperimento (anno 2015) per ciò che concerne gli elementi Iodio e Bromo, che assieme alla radiazione solare incidente (ISR) costituiscono i maggiori precursori degli eventi deposizionali del mercurio.

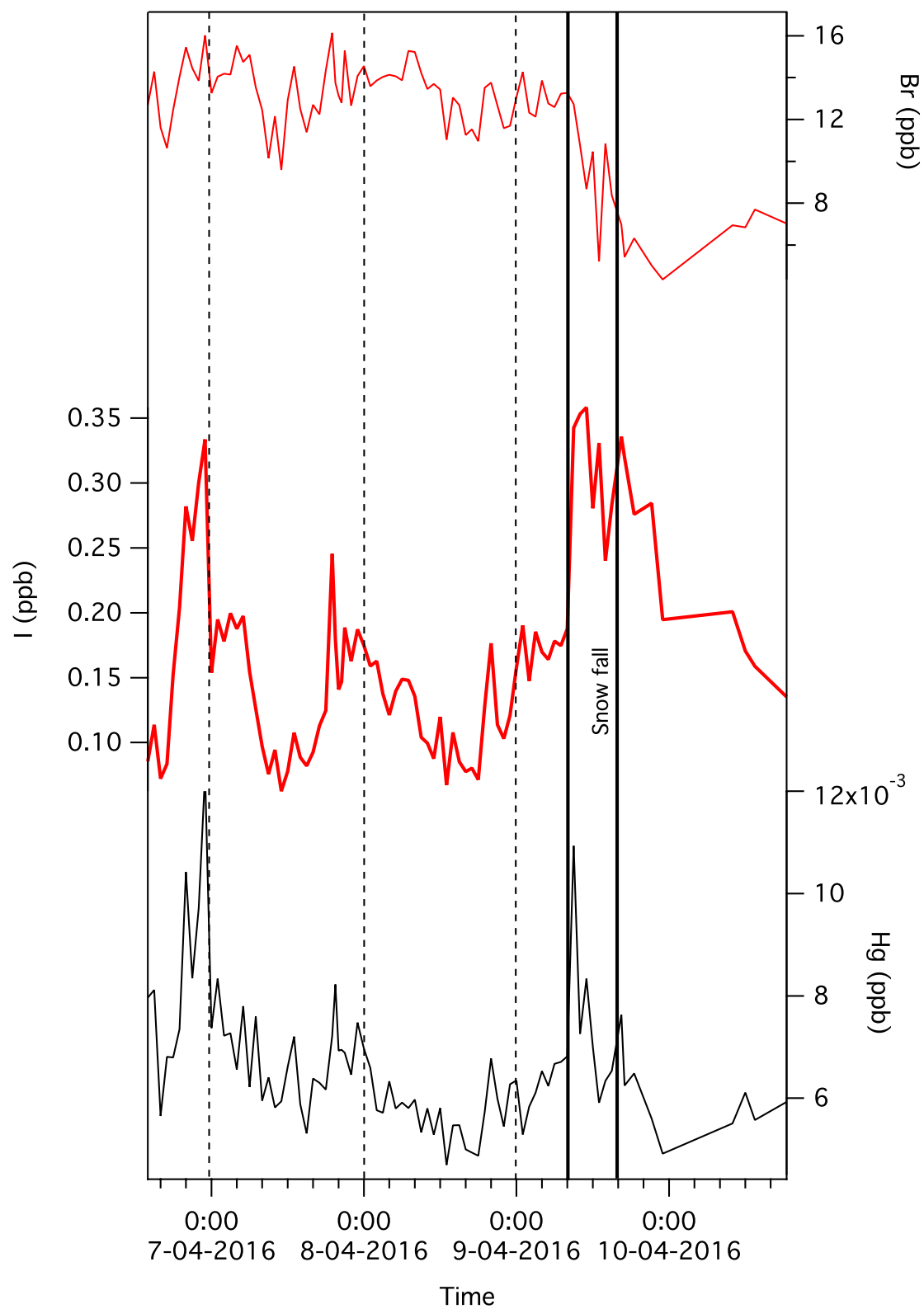


Figura 7.14 - Risultati della campagna di campionamento effettuata nel mese di aprile 2016 nei pressi di Ny-Ålesund; sono presi in considerazione gli elementi Iodio e Bromo quali precursori degli eventi deposizionali del mercurio.

CONCLUSIONI

I risultati ottenuti da questo lavoro di tesi risultano soddisfare gli obiettivi prefissi durante la fase di programmazione dell'esperimento. Attraverso le rappresentazioni grafiche è stato possibile prendere concretamente visione delle variazioni a livello temporale orario della totalità degli elementi e dei parametri considerati. L'esperimento è stato effettuato agli inizi del giorno polare, periodo caratterizzato da presenza costante della radiazione solare; Si sostiene e si conferma l'ipotesi che i cicli deposizionali correlati al mercurio siano regolati e catalizzati da processi fotochimici. In assenza di cicli giorno notte, che consentano l'interruzione della radiazione solare, non si nota nessun ciclo giornaliero del mercurio. Questo suggerisce che durante l'estate polare (24 ore di luce) il mercurio possa essere continuamente ridotto nella superficie nevosa e riemesso in modo continuo e ciclico. Inoltre tramite questo tipo di esperimento si conferma che la deposizione di mercurio e della maggioranza degli ioni, delle molecole e delle particelle presenti in atmosfera, viene resa molto efficiente in presenza di eventi di precipitazione nevosa. Le neviccate durante la primavera artica, come confermato da Steffen et. al. (2014), sono in grado di trascinare al suolo grandi quantità di mercurio in un breve arco temporale.

L'elaborazione dei risultati ha fornito inoltre importanti informazioni riguardo ad altri aspetti non prettamente legati all'elemento mercurio, ma comprendenti la maggioranza degli elementi considerati in questo lavoro di tesi, tramite l'utilizzo di metodi come il calcolo del fattore di arricchimento (EF) rispetto a un determinato rapporto crostale o marino medio, ottenendo importanti informazioni, che delineano un moderato arricchimento di elementi di origine marina e caratteristiche simili all'aerosol locale. E' probabile che il miglior periodo per effettuare esperimenti di questo tipo, utili ad evidenziare un possibile ciclo deposizionale e post-deposizionale giornaliero del mercurio nella neve superficiale, sia periodo compreso indicativamente tra il 18 febbraio e il 15 aprile, caratterizzato da una marcata alternanza giorno notte.

I risultati ottenuti da questo lavoro di tesi possono quindi offrire un'occasione di perfezionamento dei metodi di indagine riguardanti i processi deposizionali e post-deposizionali a breve termine e nella miglior pianificazione dell'esperimento. Le informazioni operative ottenute dalle varie prove hanno permesso di sviluppare e meglio focalizzare gli esperimenti simili condotti nelle campagne successive. Come è evidenziato in figura 7.14, si è potuto apprezzare il ciclo giornaliero del mercurio (e dello iodio, un altro elemento fotochimico) nella neve superficiale durante il periodo suggerito, ovvero, quando il ciclo giorno notte è ancora marcato.

SITOGRAFIA

<https://www.slideshare.net/moshfekus/icp-ms>
https://www.itrcweb.org/ism-1/4_3_4_2_Effects_of_sampling_pattern.html
<http://brooksapplied.com/services/interference-reduction-technology/spectral-interference-removal-icp-drc-ms/>
<https://web.nmsu.edu/~kburke/Instrumentation/ICP.html>
<http://elchem.kaist.ac.kr/vt/chem-ed/ms/quadrupo.htm>
<http://www.spectroscopyonline.com/sample-introduction-icp-ms-and-icp-oes?id=&pageID=1&sk=&date=>
https://www.chem.uniroma1.it/canepari/metodi_chimici_per_il_monitoraggio_ambientale/ICP-AES%20e%20ICP-MS%20ok.pdf
<http://www.yr.no/place/Norway/Svalbard/Ny-Ålesund/statistics.html>
<https://www.awi.de/en.html>
<http://www.ultrasci.com/catalogcomponent.aspx?productnum=IMS-102>
<https://www.angstromcleanroomsupply.com/cleanroom-standards/>
<https://naturalishistoria.files.wordpress.com/2012/11/ice-core-greenland.jpg?w=640>
<https://www.ec.gc.ca/mercure-mercury/default.asp?lang=En&n=54E48CBE-1>
http://www.cprm.gov.br/publique/media/Natural_Anthropogenic_Sources.pdf
<http://www.chimicare.org/curiosita/la-chimica-nella-vita-domestica/non-e-tutta-neve-quella-che-luccica/>
<http://artico.itd.cnr.it/index.php/inquinanti-e-bioaccumulo>
<https://public.wmo.int/en/bulletin/chemical-composition-polar-atmosphere%E2%80%9494-ipy-contribution>
<http://info.teledyneleemanlabs.com/blog/what-is-cold-vapor-atomic-absorption-cvaa-spectroscopy>
https://www.nasa.gov/multimedia/imagegallery/image_feature_2393.html
<http://www.isac.cnr.it/en/infrastructures/climate-change-tower-arctic>
<https://arcticecon.wordpress.com/2012/04/03/coal-mining-in-svalbard-store-norske-arktikutogol-norway/>
http://www.geo.uni-bremen.de/geochronologie/Anna%20Svalbard/small%20edited%20pictures/Stratigrafi_2.jpg
<https://it.climate-data.org/location/997997/>
<http://europa.nasa.gov/fileadmin/pictures/sc2/svalbard/1.jpg>
https://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/0/00/Topographic_map_of_Svalbard.svg
http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT_traj.php
<http://corsi.unibo.it/Laurea/ChimicaMateriali/Documents/Determinazione%20Elementi%20ICPMS.pdf>
http://www.iss.it/binary/publ/cont/15_30_web.pdf
<https://www.mcgill.ca/meteo/facultystaff/ariya/trace-metal-chemistry>
<http://www.ultrasci.com/catalogcomponent.aspx?productnum=IMS-102>

BIBLIOGRAFIA

- AMOS, H.M., SONKE, J.E., OBRIST, D., ROBINS, N., HAGAN, N., HOROWITZ, H.M., MASON, R.P., WITT, M., HEDGECOCK, I.M., CORBITT, E.S., & SUNDERLAND, E.M. 2015. Observational and Modeling Constraints on Global Anthropogenic Enrichment of Mercury. *Environmental Science & Technology*, 49(7), 4036-4047.
- AGILENT Technologies, 2010 - Collision-reaction cell in ICP-MS
- ASHEROFT, A., E., BRENTON, G., & MONAGHAN, J.J. 2004. *Advances in Mass Spectrometry: Plenary and Keynote Lectures of the 16th International Mass Spectrometry Conference*. Netherlands.
- BANIC, C.M., BEAUCHAMP, S.T., TORDON, R.J., SCHROEDER, W.H., STEFFEN, A., ANLAUF, K.A., & WONG, H.K.T. 2003. Vertical distribution of gaseous elemental mercury in Canada. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 108(D9), ACH 6.1 - 6.13.
- BARBANTE, C., BOUTRON, C., MOREL, C., FERRARI, C., JAFFREZO, J.L., COZZI, G., GASPARI, V., & CESCO, P. 2003. Seasonal variations of heavy metals in central Greenland snow deposited from 1991 to 1995. *Journal of Environmental Monitoring*, 5(2), 328-335.
- BARRIE, L.A., & DELMAS, R.J. 1994. Polar Atmosphere and Snow Chemistry. In PRINN, R.G. ed. *Global Atmospheric-Biospheric Chemistry*. Boston, MA: Springer US, 149-164.
- BERGAN, T., & RODHE, H. 2001. Oxidation of Elemental Mercury in the Atmosphere; Constraints Imposed by Global Scale Modelling. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 40(2), 191-212.
- BOND, T.C., DOHERTY, S.J., FAHEY, D.W., FORSTER, P.M., BERNTSEN, T., DEANGELO, B.J., FLANNER, M.G., GHAN, S., KÄRCHER, B., KOCH, D., KINNE, S., KONDO, Y., QUINN, P.K., SAROFIM, M.C., SCHULTZ, M.G., SCHULZ, M., VENKATARAMAN, C., ZHANG, H., ZHANG, S., BELLOUIN, N., GUTTIKUNDA, S.K., HOPKE, P.K., JACOBSON, M.Z., KAISER, J.W., KLIMONT, Z., LOHMANN, U., SCHWARZ, J.P., SHINDELL, D., STORELVMO, T., WARREN, S.G., & ZENDER, C.S. 2013. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 118(11), 5380-5552.
- BONFIL, Y., BRAND, M., & KIROWA-EISNER, E. 2000. *Trace determination of mercury by anodic stripping voltammetry at the rotating gold electrode*. 65-76 pp.
- BRÉCHIGNAC, F. 2005. Equidosimetry: Ecological Standardization and Equidosimetry for Radioecology and Environmental Ecology. *North Atlantic Treaty Organization*, p. 436.
- BROWN, R.E., & KUPSCH, W.O. 1974. Permafrost Terminology. *Nati. Res. Counc. Can., Tech. Memo.*, 111.
- BUTLER, L.C., & PEARSON, J.G. 2003. Mercury Preservation Techniques. *US Environmental Protection Agency*.
- CANADA, E. 1989. Artic Haze Visible Air Pollution. *Changing Atmosphere (Atmospheric Environment Service)*, No. En 57-29/31989E.
- CHESTER, R. 2003. *Marine Geochemistry*. Wiley.
- CURRIE, L.A. 1968. Limits for qualitative and quantitative determination – application to radio-chemistry. *Anal. Chem.*, 40, 586–593.
- CUTHBERTSON, L., AMORES-ARROCHA, H., MALARD, L.A., ELS, N., SATTLER, B., & PEARCE, D.A. 2017. Characterisation of Arctic Bacterial Communities in the Air above Svalbard. LID - E29 [pii] LID - 10.3390/biology6020029 [doi]. *biology*, 6(29), 1-22.
- DAVIS, E.B. 2006. *Trends in Environmental Research*. Nova Science Publishers.

- DIBB, J.E., & JAFFREZO, J.-L. 1997. Air-snow exchange investigations at Summit, Greenland: An overview. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 102(C12), 26795-26807.
- DICKSON, R.R., OSBORN, T.J., HURRELL, J.W., MEINCKE, J., BLINDHEIM, J., ADLANDSVIK, B., VINJE, T., ALEKSEEV, G., & MASLOWSKI, W. 2000. The Arctic Ocean Response to the North Atlantic Oscillation. *Journal of Climate*, 13(15), 2671-2696.
- DOMINE, F., & SHEPSON, P.B. 2002. Air-snow interactions and atmospheric chemistry. *Science*, 297(5586), 1506–1510.
- DOMMERGUE, A., BAHLMANN, E., EBINGHAUS, R., FERRARI, C., & BOUTRON, C. 2007. Laboratory simulation of Hg⁰ emissions from a snowpack. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388(2), 319-327.
- DOMMERGUE, A., BARRET, M., COURTEAUD, J., CRISTOFANELLI, P., FERRARI, C.P., & GALLÉE, H. 2012. Dynamic recycling of gaseous elemental mercury in the boundary layer of the Antarctic Plateau. *Atmos. Chem. Phys.*, 12(22), 11027-11036.
- DOMMERGUE, A., SPROVIERI, F., PIRRONE, N., EBINGHAUS, R., BROOKS, S., COURTEAUD, J., & FERRARI, C.P. 2010. Overview of mercury measurements in the Antarctic troposphere. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(7), 3309-3319.
- DOUGLAS, T.A., STURM, M., SIMPSON, W.R., BROOKS, S., LINDBERG, S.E., & PEROVICH, D.K. 2005. Elevated mercury measured in snow and frost flowers near Arctic sea ice leads. *Geophysical Research Letters*, 32(4), n/a-n/a.
- DOWDALL, M., VICAT, K., FREARSON, I., GERLAND, S., LIND, B., & SHAW, G. 2004. Assessment of the radiological impacts of historical coal mining operations on the environment of Ny-Ålesund, Svalbard. *Journal of Environmental Radioactivity*, 71(2), 101-114.
- DTF. 2013. Integrated Desert Terrain Forecasting for Military Operations. *Earth and ecosystem sciences*.
- DUBOWSKI, Y., & HOFFMANN, M.R. 2000. Photochemical transformations in ice: Implications for the fate of chemical species. *Geophysical Research Letters*, 27(20), 3321-3324.
- DURNFORD, D., DASTOOR, A., FIGUERAS-NIETO, D., & RYJKOV, A. 2010. Long range transport of mercury to the Arctic and across Canada. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(13), 6063-6086.
- E. O'BRIEN, S., W. ACON, B., F. BOULYGA, S., S. BECKER, J., J DIETZE, H., & MONTASER, A. 2003. *Reduction of molecular ion interferences with hexapole collision cell in direct injection nebulization-inductively coupled plasma mass spectrometry*.
- ECKERSTORFER, M., & CHRISTIANSEN, H.H. 2011. The “High Arctic Maritime Snow Climate” in Central Svalbard. *Arctic, Antarctic, and Alpine Research*, 43(1), 11-21.
- ECKHARDT, S., BREIVIK, K., MAN\O, S., & STOHL, A. 2007. Record high peaks in PCB concentrations in the Arctic atmosphere due to long-range transport of biomass burning emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 7, 4527-4536.
- EDWARDS, L.O., & MUELA, C.A. 1980. Trace metals and conventional combustion sources vol.1. *Environmental Protection Agency EPA*, (Technical report), 456.
- ENGSTROM, D.R., & SWAIN, E.B. 1997. Recent Declines in Atmospheric Mercury Deposition in the Upper Midwest. *Environmental Science & Technology*, 31(4), 960-967.
- ERGIN, M., SAYDAM, C., BAST, RK, ERDEM, E., & R. 1991. *Heavy metal concentrations in surface sediments from the two coastal inlets (Golden Horn Estuary and Izmit Bay) of the northeastern Sea of Marmara*. Oxford, ROYAUME-UNI: Elsevier.

- FERRARI, C.P., PADOVA C FAU - FAIN, X., FAIN X FAU - GAUCHARD, P.-A., GAUCHARD PA FAU - DOMMERGUE, A., DOMMERGUE A FAU - ASPMO, K., ASPMO K FAU - BERG, T., BERG T FAU - CAIRNS, W., CAIRNS W FAU - BARBANTE, C., BARBANTE C FAU - CESCO, P., CESCO P FAU - KALESCHKE, L., KALESCHKE L FAU - RICHTER, A., RICHTER A FAU - WITTRICK, F., WITTRICK F FAU - BOUTRON, C., & BOUTRON, C. 2008. Atmospheric mercury depletion event study in Ny-Alesund (Svalbard) in spring 2005. Deposition and transformation of Hg in surface snow during springtime. *Sci Total Environ.*, 397(1-3), 167-177.
- FITZGERALD, W.F., ENGSTROM, D.R., MASON, R.P., & NATER, E.A. 1998. The Case for Atmospheric Mercury Contamination in Remote Areas. *Environmental Science & Technology*, 32(1), 1-7.
- FRANKLIN, J. 2006. Long-Range Transport of Chemicals in the Environment. In *SCIENCE DOSSIER*. Euro Chlor, 7-16.
- FRIEDLI, H.R., ARELLANO, A.F., CINNIRELLA, S., & PIRRO, N. 2009. Initial estimates of mercury emissions to the atmosphere from global biomass burning. *Environ. Sci. Technol.*, 43,, 3507–3513.
- GAINES, P. Mercury Chemical Stability By In VENTURES, I. ed. <https://www.inorganicventures.com/mercury-chemical-stability>.
- GAMBERG, M.C.T., J.; POULAIN, A. J.; ZDANOWICZ, C.; ZHENG, J. . 2015. Mercury in the Canadian Arctic Terrestrial Environment: An Update. . *Sci. Total Environ.*, 509-510, , 28–40.
- GHADIMI, F., MOHAMMAD, G., MOHSEN, R., & ABDOLMOTALEB, H. 2013. Statistical Analysis of Heavy Metal Contamination in Urban Dusts of Arak, Iran. *Iranica Journal of Energy & Environment*, 4 ((4)), 406-418.
- GHERMANDI, G., MENEGHEL, M., & SIGHINOLFI, G.P. 1993. Geochemical study on the Strandline Glacier, Terra Nova Bay, Antarctica. *Geogr. Fis. Dinam. Quat.*, 16, 121-128.
- GOGOI, M.M., BABU, S.S., MOORTHY, K.K., THAKUR, R.C., CHAUBEY, J.P., & NAIR, V.S. 2016. Aerosol black carbon over Svalbard regions of Arctic. *Polar Science*, 10(1), 60-70.
- GOLDSCHMIDT, V.M., THOMASSEN, L., ULRICH, F., BARTH, T.F.W., LUNDE, G.O.J., ZACHARIASEN, W.H., & HOLMSEN, D. 1925. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*. I kommission hos J. Dybwad.
- GOODSITE, M.E., PLANE, J.M.C., & SKOV, H. 2004. A Theoretical Study of the Oxidation of Hg⁰ to HgBr₂ in the Troposphere. *Environmental Science & Technology*, 38(6), 1772-1776.
- GRIGHOLM, B., MAYEWSKI, P.A., KURBATOV, A.V., CASASSA, G., STAEDING, A.C., HANDLEY, M., SNEED, S.B., & INTRONE, D.S. 2009. Chemical composition of fresh snow from Glaciar Marinelli, Tierra del Fuego, Chile. *Journal of Glaciology*, 55(193), 769-776.
- HALBACH, K. 2016. Study of mercury and selected trace elements in soil in the Norwegian Arctic, Svalbard. *Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemistry*, (Environmental Toxicology and Chemistry).
- HANSEN-BAUER, I., M. KRISTENSEN SOLÅS, & STEFFENSEN, E. 1990. The Climate of Spitsbergen . *DNMI-Klima Report*, 39(90).
- HOLLOWAY, T., FIORE, A., & HASTINGS, M.G. 2003. Intercontinental Transport of Air Pollution: Will Emerging Science Lead to a New Hemispheric Treaty? *Environmental Science & Technology*, 37(20), 4535-4542.
- HOLMES, C.D., JACOB, D.J., CORBITT, E.S., MAO, J., YANG, X., TALBOT, R., & SLEMUR, F. 2010. Global atmospheric model for mercury including oxidation by bromine atoms. *Atmos. Chem. Phys.*, 10(24), 12037-12057.

- HOOSE, C., LOHMANN, U., BENNARTZ, R., CROFT, B., & LESINS, G. 2008. Global simulations of aerosol processing in clouds. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(23), 6939-6963.
- HOUK, R.S. 1986 . Mass spectrometry of ICPs. *Anal.Chem.*, 58, 97A-105A.
- HOV, Ø., SHEPSON, P., & WOLFF, E. 2007. *WMO Bulletin*, 56(4), 263-269.
- HUNTINGTON, H.P., BOYLE, M., FLOWERS, G.E., WEATHERLY, J.W., HAMILTON, L.C., HINZMAN, L., GERLACH, C., ZULUETA, R., NICOLSON, C., & OVERPECK, J. 2007. The influence of human activity in the Arctic on climate and climate impacts. *Climatic Change*, 82(1), 77.
- IAMMARINO, M. 2016. *Validazione ed accreditamento dei metodi chimici di analisi in campo alimentare: principi, modalità operative e procedure gestionali*.
- IKEGAWA, M., KIMURA, M., HONDA, K., MAKITA, K., FUJII, Y., & ITOKAWA, Y. 1997. Springtime peaks of trace metals in Antarctic snow. *Environmental Health Perspectives*, 105(6), 654-659.
- JAEDICKE, C., & GAUER, P. 2005. The influence of drifting snow on the location of glaciers on western Spitsbergen, Svalbard. *Annals of Glaciology*, 42(1), 237-242.
- JARVIS K. E., GRAY A. L., & S., H.R. 1992. *Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry*. Chapman.
- JICKELLS, T., & Z.S. 2005. Global iron connections between desert dust, ocean biogeochemistry and climate. *Science*, 308, 67–71.
- KIRK, J.L., LEHNHERR, I., ANDERSSON, M., BRAUNE, B.M., CHAN, L., DASTOOR, A.P., DURNFORD, D., GLEASON, A.L., LOSETO, L.L., STEFFEN, A., & ST. LOUIS, V.L. 2012. Mercury in Arctic marine ecosystems: Sources, pathways and exposure. *Environmental Research*, 119, 64-87.
- KMIECIK, E., TOMASZEWSKA, B., WAȚOR, K., & BODZEK, M. 2016. Selected problems with boron determination in water treatment processes. Part I: comparison of the reference methods for ICP-MS and ICP-OES determinations. *Environmental Science and Pollution Research International*, 23, 11658-11667.
- KOPYSC, E., PYRZYNSKA, K., GARBOS, S., & BULSKA, E. 2000. *Determination of Mercury by Cold-Vapor Atomic Absorption Spectrometry with Preconcentration on a Gold-Trap*. 1309-1312 pp.
- KOTTEK, M., GRIESER, J., BECK, C., RUDOLF, B., & RUBEL, F. 2006. World Map of the Köppen-Geiger climate classification updated. *Meteorologische Zeitschrift*, 15(3), 259-263.
- LAMBORG, C.H., FITZGERALD, W.F., O'DONNELL, J., & TORGENSEN, T. 2002. A non-steady-state compartmental model of global-scale mercury biogeochemistry with interhemispheric atmospheric gradients. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(7), 1105-1118.
- LANDY, M.P., & PEEL, D.A. 1981. Short-term fluctuations in heavy metal concentrations in Antarctic snow. *Nature*, 291(5811), 144-146.
- LANTZY, R.J.M., F. T. . 1979. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochim. cosmochim. Acta*, 43, 511–523
- LECH, T. 2014. ICP OES and CV AAS in determination of mercury in an unusual fatal case of long-term exposure to elemental mercury in a teenager. *Forensic Science International*, 237, 1-5.
- LEHNHERR, I. 2014. Methylmercury biogeochemistry: a review with special reference to Arctic aquatic ecosystems. *Environmental Reviews*, 22(3), 229-243.
- LEHRER, E., WAGENBACH, D., & PLATT, U. 1997. Aerosol chemical composition during tropospheric ozone depletion at Ny Ålesund/Svalbard. *Tellus B*, 49(5), 486-495.
- LIN, C.-J., & PEHKONEN, S.O. 1999. The chemistry of atmospheric mercury: a review. *Atmospheric Environment*, 33(13), 2067-2079.
- LINDBERG, S., BULLOCK R FAU - EBINGHAUS, R., EBINGHAUS R FAU - ENGSTROM, D., ENGSTROM D FAU - FENG, X., FENG X FAU - FITZGERALD, W., FITZGERALD W

- FAU - PIRRONE, N., PIRRONE N FAU - PRESTBO, E., PRESTBO E FAU - SEIGNEUR, C., & SEIGNEUR, C. 2007. A synthesis of progress and uncertainties in attributing the sources of mercury in deposition. *Ambio*, 36(1), 19-32.
- LINDBERG, S.E., BROOKS S FAU - LIN, C.J., LIN CJ FAU - SCOTT, K.J., SCOTT KJ FAU - LANDIS, M.S., LANDIS MS FAU - STEVENS, R.K., STEVENS RK FAU - GOODSITE, M., GOODSITE M FAU - RICHTER, A., & RICHTER, A. 2002. Dynamic oxidation of gaseous mercury in the Arctic troposphere at polar sunrise. *Environ. Sci. Technol.*, 36(6), 1245–1256.
 - LION, L.W., AND, LECKIE, & J.O. 1981b. Trace metal speciation at the air--sea interface: the application of an equilibrium model. *Environ. Geol.*, 3, 293--314.
 - LOEWEN, M., KANG, S., ARMSTRONG, D., ZHANG, Q., TOMY, G., & WANG, F. 2007. Atmospheric Transport of Mercury to the Tibetan Plateau. *Environmental Science & Technology*, 41(22), 7632-7638.
 - LOSKA, K., & WIECHUŁA, D. 2003. Application of principal component analysis for the estimation of source of heavy metal contamination in surface sediments from the Rybnik Reservoir. *Chemosphere*, 51(8), 723-733.
 - LU, J.Y., SCHROEDER, W.H., BARRIE, L.A., STEFFEN, A., WELCH, H.E., MARTIN, K., LOCKHART, L., HUNT, R.V., BOILA, G., & RICHTER, A. 2001. Magnification of atmospheric mercury deposition to polar regions in springtime: The link to tropospheric ozone depletion chemistry. *Geophysical Research Letters*, 28(17), 3219-3222.
 - MANNEY, G.L., SANTEE, M.L., REX, M., LIVESEY, N.J., PITTS, M.C., VEEFKIND, P., NASH, E.R., WOHLTMANN, I., LEHMANN, R., FROIDEVAUX, L., POOLE, L.R., SCHOEBERL, M.R., HAFFNER, D.P., DAVIES, J., DOROKHOV, V., GERANDT, H., JOHNSON, B., KIVI, R., KYRO, E., LARSEN, N., LEVELT, P.F., MAKSHITAS, A., McELROY, C.T., NAKAJIMA, H., PARRONDO, M.C., TARASICK, D.W., VON DER GATHEN, P., WALKER, K.A., & ZINOVIEV, N.S. 2011. Unprecedented Arctic ozone loss in 2011. *Nature*, 478(7370), 469-475.
 - MAY, T.W., & WIEDMEYER, R.H. 1998. A table of polyatomic interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 19(5), 150-155.
 - MILLER, E.J.C., & MILLER, J.N. 1993. *Statistics for Analytical Chemistry*.
 - MILLERO, F.J. 2013. *Chemical Oceanography, Fourth Edition*. Taylor & Francis.
 - MONTASER, A. 1999. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Journal of the American Chemical Society*, 1004.
 - MORONI, B., CAPPELLETTI, D., FERRERO, L., CROCCHIANTI, S., Busetto, M., MAZZOLA, M., BECAGLI, S., TRAVERSI, R., & UDISTI, R. 2016. Local vs. long-range sources of aerosol particles upon Ny-Ålesund (Svalbard Islands): mineral chemistry and geochemical records. *Rendiconti Lincei*, 1-13.
 - NGHIEM, S.V., CLEMENTE-COLÓN, P., DOUGLAS, T., MOORE, C., OBRIST, D., PEROVICH, D.K., PRATT, K.A., RIGOR, I.G., SIMPSON, W., SHEPSON, P.B., STEFFEN, A., & WOODS, J. 2013. Studying Bromine, Ozone, and Mercury Chemistry in the Arctic. *Eos, Transactions American Geophysical Union*, 94(33), 289-291.
 - NRIAGU, J.O. 1989. A global assessment of natural sources of atmospheric trace metals. *Nature*, 338(6210), 47-49.
 - ØYSTEIN, H., SHEPSON, P.B., & WOLFF, E. 2007. The Chemical Composition of the Polar Atmosphere—the IPY Contribution. *WMO - World Meteorological Organization*, 56(4).
 - P. BUAT-MENARD, R.C. 1979. Variable influence of atmospheric flux on the trace metal chemistry of oceanic suspended matter. *Earth and Planetary Science Letters*, No.42, 398–411.
 - PAASONEN, P., KUPIAINEN, K., KLIMONT, Z., VISSCHEDIJK, A., DENIER VAN DER GON, H.A.C., & AMANN, M. 2016. Continental anthropogenic primary particle number emissions. *Atmos. Chem. Phys.*, 16(11), 6823-6840.

- PACYNA, J.M. 1986. *Adv. envir. Sci. Technol.*, 17, 33-52.
- PACYNA, J.M., SEMB, A., & HANSEN, J.E. 1984. Emission and long-range transport of trace elements in Europe. *Tellus B*, 36B(3), 163-178.
- POLYAK, L., ALLEY, R.B., ANDREWS, J.T., BRIGHAM-GRETTE, J., CRONIN, T.M., DARBY, D.A., DYKE, A.S., FITZPATRICK, J.J., FUNDER, S., HOLLAND, M., JENNINGS, A.E., MILLER, G.H., O'REGAN, M., SAVELLE, J., SERREZE, M., ST. JOHN, K., WHITE, J.W.C., & WOLFF, E. 2010. History of sea ice in the Arctic. *Quaternary Science Reviews*, 29(15), 1757-1778.
- Poissant, L., Dommergue, A., Ferrari, C. 2002. Mercury as a Global Pollutant. *J. Phys. IV France*, 10 (12)
- POULAIN, A.J., LALONDE, J.D., AMYOT, M., SHEAD, J.A., RAOFFIE, F., & ARIYA, P.A. 2004. Redox transformations of mercury in an Arctic snowpack at springtime. *Atmospheric Environment*, 38(39), 6763-6774.
- PRESTBO, E.M.P.D. 2017. Atmospheric mercury speciation: Importance and Methodology *In* Tekran Instruments corporation.
- PRÖFROCK, D., & PRANGE, A. 2012. Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS) for Quantitative Analysis in Environmental and Life Sciences: A Review of Challenges, Solutions, and Trends. *Applied Spectroscopy*, 66(8), 843-868.
- PRUPPACHER, H.R., & JAENICKE, R. 1995. The processing of water vapor and aerosols by atmospheric clouds, a global estimate. *Atmospheric Research*, 38(1), 283-295.
- RAHN, K.A. 1982. On the Causes, Characteristics and Potential Environmental Effects of Aerosol in the Arctic Atmosphere. *In* REY, L. ed. *The Arctic Ocean: The Hydrographic Environment and the Fate of Pollutants*. London: Palgrave Macmillan UK, 163-195.
- REED, N.M., CAIRNS, R.O., & HUTTON, R.C. 1994. Characterization of polyatomic ion interferences in inductively coupled plasma mass spectrometry using a high resolution mass spectrometer. *J Anal. At. Spectrom*, 9, 88-896
- ROLPH, G., STEIN, A., & STUNDER, B. 2017. Real-time Environmental Applications and Display sYstem: READY. . *Environmental Modelling & Software*, 95, 210-228.
- SÁNCHEZ, J., CASTILLO, E., CORREDOR, P., & ÁGREDA, J. 2011. Determination of Mercury by Anodic Stripping Voltammetry in Aqua Regia Extracts *Portugaliae Electrochimica Acta*, 29(3), 197-121.
- SCHEUHAMMER, A.M., MEYER, M.W., MARK, B.S., & MICHAEL, W.M. 2007. Effects of Environmental Methylmercury on the Health of Wild Birds, Mammals, and Fish. *Ambio*, 36(1), 12-18.
- SCHUSTER, P.F., KRABBEHOFT, D.P., NAFTZ, D.L., CECIL, L.D., OLSON, M.L., DEWILD, J.F., SUSONG, D.D., GREEN, J.R., & ABBOTT, M.L. 2002. Atmospheric Mercury Deposition during the Last 270 Years: A Glacial Ice Core Record of Natural and Anthropogenic Sources. *Environmental Science & Technology*, 36(11), 2303-2310.
- SEIGNEUR, C., VIJAYARAGHAVAN, K., & LOHMAN, K. 2006. Atmospheric mercury chemistry: Sensitivity of global model simulations to chemical reactions. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 111(D22), n/a-n/a.
- SHAW, G.E. 1991. Aerosol chemical components in Alaska air masses: 1. Aged pollution. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 96(D12), 22357-22368.
- SHAW, G.E., & KHALIL, M.A.K. 1989. Arctic haze. . *B4 (van Dop, H., ed.)*, Handbook of Environmental Chemistry, 70-111, Springer, Berlin, Germany. .
- SHRADER, D.E., & HOBBS, W.B. 2010. The Determination of Mercury by Cold Vapor Atomic Absorption. *Agilent Technologies*.

- SIGLER, J.M., MAO, H., & TALBOT, R. 2009. Gaseous elemental and reactive mercury in Southern New Hampshire. *Atmos. Chem. Phys.*, 9, 1929–1942.
- SNIDER, G., RAOFIE, F., & ARIYA, P.A. 2008. Effects of relative humidity and CO(g) on the O₃-initiated oxidation reaction of Hg⁰(g): kinetic & product studies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10(36), 5616-5623.
- SONKE, J.E.H.R., L.-E.; DOMMERGUE, A. 2013. Mercury biogeochemistry: Paradigm shifts, outstanding issues and research needs. . *Comptes Rendus Geosci.*, 345, 213– 224.
- ST. PIERRE, K.A., ST. LOUIS, V.L., KIRK, J.L., LEHNHERR, I., WANG, S., & LA FARGE, C. 2015. Importance of open marine waters to the enrichment of total mercury and monomethylmercury in lichens in the canadian high arctic. *Environ. Sci. Technol.*, 49, 5930–5938.
- STATISTICS-NORWAY. 2015 Population of Svalbard, 1 January 2015 *In*.
- STEFFEN, A., BOTTENHEIM, J., COLE, A., EBINGHAUS, R., LAWSON, G., & LEITCH, W.R. 2014. Atmospheric mercury speciation and mercury in snow over time at Alert, Canada. *Atmos. Chem. Phys.*, 14(5), 2219-2231.
- STEFFEN, A., DOUGLAS, T., AMYOT, M., ARIYA, P., ASPMO, K., BERG, T., BOTTENHEIM, J., BROOKS, S., COBBETT, F., DASTOOR, A., DOMMERGUE, A., EBINGHAUS, R., FERRARI, C., GARDFELDT, K., GOODSITE, M.E., LEAN, D., POULAIN, A.J., SCHERZ, C., SKOV, H., SOMMAR, J., & TEMME, C. 2008. A synthesis of atmospheric mercury depletion event chemistry in the atmosphere and snow. *Atmos. Chem. Phys.*, 8(6), 1445-1482.
- STEFFEN, A., LEHNHERR, I., COLE, A.A., P.; DASTOOR, A., DURNFORD, D., KIRK, J., & PILOTE, M. 2015. Atmospheric mercury in the Canadian Arctic. *Sci. Total Environ.*, 509-510(Part I: A review of recent field measurements.), 3–5.
- STEIN, A.F., DRAXLER, R.R., ROLPH, G.D., STUNDER, B.J.B., COHEN, M.D., & NGAN, F. 2015. NOAA's HYSPLIT atmospheric transport and dispersion modeling system, . *Bull. Amer. Meteor. Soc.*, 96, 2059-2077.
- STRUEMLER, A.W. 1979. Aerosol metal relationship in air and precipitation. *Environment International*, 2(2), 63-65.
- SUTHERLAND, A.R. 2000. Bed sediment-associated trace metals in an urban stream, Oahu, Hawaii. *Environmental Geology*, 39(6), 611-627.
- TANNER, S.D., BARANOV, V.I., & BANDURA, D.R. 2002. Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57(9), 1361-1452.
- TCHOUNWOU, P.B., YEDJOU, C.G., PATLOLLA, A.K., & SUTTON, D.J. 2012. Heavy Metals Toxicity and the Environment. *EXS*, 101, 133-164.
- THOMAS, R. 2004. *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Second Edition*. New York U.S.A.
- TIAN, H., WANG Y FAU - CHENG, K., CHENG K FAU - QU, Y., QU Y FAU - HAO, J., HAO J FAU - XUE, Z., XUE Z FAU - CHAI, F., & CHAI, F. 2012. Control strategies of atmospheric mercury emissions from coal-fired power plants in China. *J Air Waste Manag Assoc.*, 62(5), 576-586.
- TOOM-SAUNTRY, D., & BARRIE, L.A. 2002. Chemical composition of snowfall in the high Arctic: 1990–1994. *Atmospheric Environment*, 36(15), 2683-2693.
- TUREKIAN, K.K. 1968. *Oceans*. Prentice-Hall.
- TURNER, J., & OVERLAND, J. 2009. Contrasting climate change in the two polar regions. *Polar Research*, 28(2), 146-164.
- UNEP. 2013. Global Mercury Assessment 2013: Sources, Emissions, Releases and Environmental Transport. *UNEP Chemicals Branch, Geneva, Switzerland*.
- VALT, M., & SALVATORI, R. 2015. Le nevi di Ny-Ålesund Brøggerhalvøya isole Svalbard. *ARPAV-DRST-SNV Centro Valanghe di Arabba*

- CNR, *Istituto sull'Inquinamento Atmosferico*.
- WANG, Z., & PEHKONEN, S.O. 2004. Oxidation of elemental mercury by aqueous bromine: atmospheric implications. *Atmospheric Environment*, 38(22), 3675-3688.
- WANIA, F., & MACKAY, D. 1993. Global fractionation and cold condensation of low volatility organochlorine compounds in polar regions. *Ambio*, 22, 10-18.
- WANIA, F., & MACKAY, D. 1996. Peer Reviewed: Tracking the Distribution of Persistent Organic Pollutants. *Environmental Science & Technology*, 30(9), 390A-396A.
- WEDEPOHL, K.H. 1995. The composition of the continental crust. . *Geochim Cosmochim. Acta.*, 59(7), 1217–1232.
- WEINBRUCH, S., WIESEMANN, D., EBERT, M., SCHÜTZE, K., KALLENBORN, R., & STRÖM, J. 2012. Chemical composition and sources of aerosol particles at Zeppelin Mountain (Ny Ålesund, Svalbard): An electron microscopy study. *Atmospheric Environment*, 49, 142-150.
- WHO/FIP. 2008. *In Training Workshop - Pharmaceutical Development with Focus on Paediatric formulations*. Hyatt Regency Hotel Sahar Airport Road Andheri East, Mumbai, India
- WOLFF, E.W., & PEEL, D.A. 1985. The record of global pollution in polar snow and ice. *Nature*, 313(6003), 535-540.
- YALCIN, K., WAKE, C.P., KANG, S., KREUTZ, K.J., & WHITLOW, S.I. 2006. Seasonal and spatial variability in snow chemistry at Eclipse Icefield, Yukon, Canada. *Annals of Glaciology*, 43, 230-238.
- YAMAGATA, S., KOBAYASHI, D., OHTA, S., MURAO, N., SHIOBARA, M., WADA, M., YABUKI, M., KONISHI, H., & YAMANOUCHI, T. 2009. Properties of aerosols and their wet deposition in the arctic spring during ASTAR2004 at Ny-Alesund, Svalbard. *Atmos. Chem. Phys.*, 9(1), 261-270.
- ZHAN, J., GAO, Y., LI, W., CHEN, L., LIN, H., & LIN, Q. 2014. Effects of ship emissions on summertime aerosols at Ny–Alesund in the Arctic. *Atmospheric Pollution Research*, 5(3), 500-510.