

SCUOLA DI SCIENZE

Corso di Laurea in Scienze Geologiche

Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche ed Ambientali

Relazione di Laurea

Analisi chimica e mineralogica di sedimenti di  
fondo marino del Mar Tirreno sud-orientale

Candidato:

Gaia Torcolacci

Relatore:

Prof. Roberto Braga

Correlatori:

Dott. Francesco Dellisanti

Dott. Valerio Funari

*A Laura e Domenico,*

*per la pazienza...*

*A Enrico, Alessio, Sara e Vera,*

*per esserci stati sempre...*



# INDICE

ABSTRACT	Pag. 1
CAPITOLO 1: Introduzione	Pag. 3
CAPITOLO 2: Inquadramento Geologico	Pag. 5
2.1 L'apertura del Mar Tirreno	Pag. 5
2.2 Attività vulcanica nel Tirreno sud-orientale	Pag. 6
2.2.1 Marsili	Pag. 6
2.2.2 Vavilov	Pag. 7
2.2.3 Isole Eolie	Pag. 7
2.2.3.1 Eolo	Pag. 7
2.2.3.2 Sisifo	Pag. 7
2.2.4 Complesso vulcanico di Palinuro	Pag. 7
CAPITOLO 3: Gli elementi "critici"	Pag. 9
3.1 Cosa sono gli elementi "critici"	Pag. 9
3.2 Lo studio di Kato <i>et al.</i> (2011): fanghi di fondale oceanico come potenziale fonte di REE	Pag. 10
3.3 Descrizione degli elementi "critici" considerati	Pag. 11
3.3.1 Cromo	Pag. 11
3.3.2 Cobalto	Pag. 12
3.3.3 Gallio	Pag. 12
3.3.4 Niobio	Pag. 12
3.3.5 Terre Rare (REE – <i>Rare Earth Elements</i> )	Pag. 13
CAPITOLO 4: Campioni e Metodi	Pag. 15
4.1 L'indagine condotta nel Tirreno sud-orientale	Pag. 15
4.2 L'area di studio e provenienza dei campioni	Pag. 16
4.3 Descrizione dei campioni	Pag. 16
4.4 Metodi analitici	Pag. 19
4.4.1 Analisi XRF ( <i>X-Ray Fluorescence</i> )	Pag. 19
4.4.1.1 Preparazione dei campioni	Pag. 19
4.4.1.2 Perdita al fuoco (LOI)	Pag. 20
4.4.1.3 Analisi	Pag. 20
4.4.2 Analisi XRD ( <i>X-Ray Diffraction</i> )	Pag. 23
4.4.2.1 Preparazione dei campioni	Pag. 24
4.4.2.2 Analisi	Pag. 24
4.4.3 Analisi con microscopio elettronico a scansione (SEM, <i>Scanning Electron Microscope</i> )	Pag. 25

CAPITOLO 5: Descrizione dei risultati	Pag. 27
5.1 Risultati delle analisi chimiche	Pag. 27
5.2 Risultati delle analisi mineralogiche	Pag. 34
5.2.1 Analisi XRD	Pag. 34
5.2.1.1 Campione D010A	Pag. 34
5.2.1.2 Campione SIS03D	Pag. 34
5.2.1.3 Campione PLN03E (noduli)	Pag. 35
5.2.1.4 Campione MRS10A	Pag. 35
5.2.1.5 Campione MRS09A (croste)	Pag. 35
5.2.1.6 Campione EOLO02C	Pag. 35
5.2.2 Analisi al SEM	Pag. 36
CAPITOLO 6: Conclusioni	Pag. 39
APPENDICE	Pag. 41
BIBLIOGRAFIA	Pag. 45

## ABSTRACT

A partire dal 2010 la Commissione Europea ha compilato una lista di 20 materie prime ritenute “critiche” per importanza economica e rischio di approvvigionamento, per le quali è fondamentale la ricerca di possibili fonti alternative nel territorio europeo, poiché i maggiori produttori sono tutti paesi extra-europei.

Dati questi presupposti, 20 campioni di fango marino, dragati nelle adiacenze di *seamounts* del Tirreno sud-orientale, sono stati analizzati per mezzo di XRF, al fine di trovare arricchimenti in elementi critici quali cromo, cobalto, gallio, niobio e alcuni elementi delle Terre Rare (lantano, cerio, neodimio, samario, ittrio).

I fanghi, talvolta con frazione sabbiosa più abbondante, sono stati dapprima divisi in base al colore in fanghi marroni e grigi e fanghi di colore bianco, rosso o arancio; presentano anche inclusi di diverso tipo, quali frammenti di conchiglie, noduli neri o bruno-arancio, croste bruno-nere o bruno-arancio.

Dalle analisi chimiche è risultato che campioni più ricchi in CaO hanno un contenuto minore negli elementi ricercati, al contrario dei campioni ricchi in ossidi di Si, Ti, Al, Fe. Confrontando inoltre i campioni con i valori medi di composizione della crosta terrestre superiore, essi risultano più ricchi in REY e meno in Co, Cr, Ga, Nb, mentre sono sempre più arricchiti della composizione media dei sedimenti marini.

Dalle analisi mineralogiche risulta che i fanghi contengono generalmente quarzo, calcite, feldspati in piccole quantità e fillosilicati. Infine, analisi XRD e SEM-EDS sui noduli neri hanno dimostrato che si tratta di todorokite, un ossido idrato di Mn, con tenori variabili di Na, K, Ca, Mg, dalla forma globosa con microstruttura interna fibroso-raggiata.

Si ritiene quindi che fanghi ricchi in CaCO<sub>3</sub>, probabilmente bioderivato, non siano l'obiettivo più adatto per la ricerca di elementi critici, mentre potrebbero esserlo fanghi più ricchi in Si, Al, Fe, K, che hanno maggiori concentrazioni di tali elementi.

### Parole chiave

Terre Rare, materie prime critiche, Tirreno sud-orientale, fanghi marini



## CAPITOLO 1: Introduzione

Nel 2010 la Commissione Europea ha pubblicato un *report* in cui definisce le materie prime cosiddette “critiche” (*critical raw materials*) per l’Unione Europea: sono state indicate 54 materie prime nel 2010, dalle quali nel 2014 ne sono state selezionate 20, riportate in FIGURA 1.1.

<b>Antimony</b>	<b>Beryllium</b>	<b>Borates</b>	<b>Chromium</b>	<b>Cobalt</b>	<b>Coking coal</b>	<b>Fluorspar</b>
<b>Gallium</b>	<b>Germanium</b>	<b>Indium</b>	<b>Magnesite</b>	<b>Magnesium</b>	<b>Natural Graphite</b>	<b>Niobium</b>
<b>PGMs</b>	<b>Phosphate Rock</b>	<b>REEs (Heavy)</b>	<b>REEs (Light)</b>	<b>Silicon Metal</b>	<b>Tungsten</b>	

Figura 1.1. Lista dei 20 elementi critici selezionati. *Report on critical raw materials for the EU, 2014.*

I *critical raw materials*, che non sono legati alla produzione di energia o impiegati in agricoltura, devono la loro criticità all’importanza economica e al rischio di approvvigionamento. La maggior parte dei giacimenti delle materie critiche si trova in Cina, che, di fatto, occupa una posizione di monopolio a livello mondiale.

Per queste ragioni, l’individuazione di potenziali fonti degli elementi chimici rientranti tra le 20 materie prime critiche (quali ad esempio le cosiddette Terre Rare) è quanto mai importante. Nell’ambito di questa ricerca si colloca un recente studio di Kato *et al.* (2011), nel quale si evidenzia come esistano vaste aree sul fondale dell’Oceano Pacifico, i cui fanghi mostrano arricchimenti in REY (Terre Rare e Ittrio) fino a 2000 ppm. La relativa facilità di estrazione di questi elementi dal fango, utilizzando tecniche idrometallurgiche, insieme alla loro concentrazione e alla notevole estensione areale dei depositi, ha portato gli autori a designare come potenziali fonti di Terre Rare i sedimenti di fondo marino con concentrazioni superiori a 400 ppm di REY.

Partendo dagli interessanti risultati prodotti da Kato *et al.* (2011) e dalla necessità della ricerca di potenziali fonti in territorio europeo di elementi critici, questo lavoro di tesi ha previsto l’analisi chimica di 20 campioni di fango provenienti dalla porzione sud-orientale del Mar Tirreno e gentilmente concessi dall’ISMAR-CNR di Bologna. L’analisi chimica è stata eseguita su tutti i campioni con il metodo XRF (*X-Ray Fluorescence*) e ad essa è seguita l’analisi mineralogica (con il metodo XRD, *X-Ray Diffraction*) su una selezione ristretta di campioni.



## CAPITOLO 2: Inquadramento geologico

I campioni studiati provengono da un'ampia area nel Mar Tirreno sud-orientale, la quale comprende i grandi bacini del Marsili e del Vavilov, con relativi edifici vulcanici, il complesso vulcanico di Palinuro e alcuni vulcani sommersi appartenenti all'arcipelago delle Isole Eolie (Sisifo, Eolo).

### 2.1 L'apertura del Mar Tirreno

Il Mar Tirreno è il più giovane bacino di retro-arco del Mediterraneo, originatosi negli ultimi 8 milioni di anni, nell'ambito dello scontro tra placca africana ed europea che ha dato origine alla catena alpina. È delimitato ad est e sud dal sistema montuoso Appenini-Magrebidi e a ovest dalla costa della Sardegna.

A partire dall'Aquitaniense (21 Ma circa), a causa del progressivo approfondimento della placca ionica in subduzione verso NW, si genera estensione nella placca europea sovrastante e arretramento della zona di subduzione verso SE (come in FIGURA 2.1, tardo Aquitaniense): ciò provoca il distacco di Sardegna, Corsica e Calabria dal margine europeo. Le micro-placche formatesi ruotano solidalmente in senso antiorario, consentendo l'apertura del bacino ligure-provenzale (23-9 Ma circa). In seguito, il progredire dell'estensione nella placca superiore provoca il distacco della Calabria e la sua rotazione, consentendo l'apertura del Mar Tirreno (da 8 Ma ad oggi).

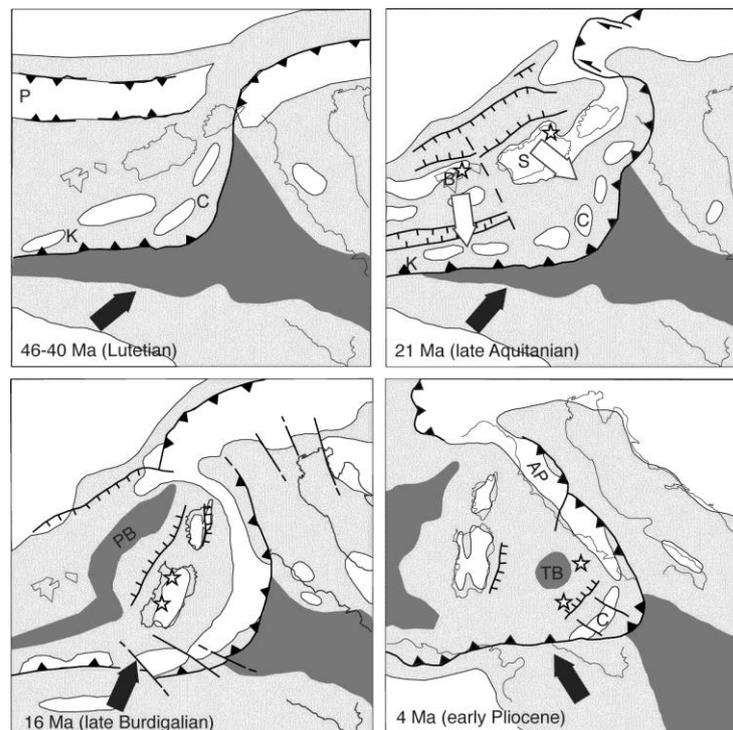


Figura 2.1. Ricostruzione degli stadi paleocinematici del blocco sardo-corso e della Calabria. Le aree in bianco rappresentano le terre emerse, quelle in grigio chiaro i mari epicontinentali, quelle in grigio scuro gli oceani; le stelle indicano punti in cui si genera magmatismo calc-alcinalo. Le lettere indicano: K, Kabilidi, B, Baleari, S, Sardegna, C, Calabria, AP, Appennini, PB, bacino ligure-provenzale, TB, bacino tirrenico. Da Bonardi et al., 2001.

## 2.2 Attività vulcanica nel Tirreno sud-orientale

Il bacino tirrenico rappresenta un esempio di vulcanismo legato alla subduzione di placche, in questo caso la placca ionica (di tipo oceanico) al di sotto di quella dell'arco calabro (di tipo continentale).

La progressiva apertura del Mar Tirreno ha generato dapprima l'assottigliamento della crosta continentale che costituisce il fondale del Tirreno settentrionale, poi una vera e propria formazione di crosta oceanica, inizialmente nel bacino del Vavilov, poi, col proseguire dello spostamento della zona di subduzione verso SE, nel bacino del Marsili. In questi bacini i basalti costituenti la crosta sono datati rispettivamente 3.5 e 2 Ma (Dewey *et al.*, 1989).

In contemporanea con la formazione di questi bacini di retro-arco, il magmatismo calc-alcinalo tipico delle zone di subduzione è migrato dalla costa occidentale Sardegna (32-13 Ma circa) all'arco insulare delle Eolie, tuttora attivo (Trua *et al.*, 2004) (FIGURA 2.2).



Figura 2.2. Distribuzione dei vulcani in Italia; in azzurro sono indicati i vulcani sottomarini. Immagine tratta dal sito [www.protezionecivile.gov.it](http://www.protezionecivile.gov.it)

### 2.2.1 Marsili

Il vulcano Marsili si erge al di sopra del fondale dell'omonimo bacino per circa 3000 m; tale bacino di retro-arco, composto di vera e propria crosta oceanica ricoperta di sedimenti, ha una forma quasi circolare e si estende ad una profondità di 3500 m (Marani & Gamberi, 2004a). L'edificio vulcanico ha una forma allungata in direzione NNE-SSW per circa 60 km e presenta numerosi *seamounts* minori che si sviluppano sui versanti dell'edificio principale, specialmente quello nord-occidentale (Marani & Gamberi, 2004b). L'edificio vulcanico è composto di rocce vulcaniche della serie calc-alcalina, che variano da basalti a trachi-andesiti, databili tra 0.7 e 0.1 Ma (Trua *et al.*, 2004).

### 2.2.2 Vavilov

Il vulcano Vavilov si trova in posizione centrale nell'omonimo bacino di retro-arco e si erge dal fondale (composto di crosta oceanica) per circa 2800 metri. L'edificio vulcanico ha una forma allungata in direzione N-S per circa 30 km e mostra una profonda asimmetria tra il versante orientale e quello occidentale: il primo mostra un andamento lineare e una pendenza regolare, il secondo è decisamente più irregolare. La sommità del vulcano presenta edifici minori (Marani & Gamberi, 2004b).

### 2.2.3 Isole Eolie

L'arcipelago delle Eolie comprende, oltre alle isole emerse, anche diversi *seamounts*, situati a ovest e a nord-est dell'arcipelago: in particolare il campionamento è avvenuto nell'area a ovest, dove sono posizionati i vulcani sottomarini Eolo e Sisifo.

#### 2.2.3.1 Eolo

Eolo è un vulcano sottomarino situato 20 km a ovest dell'isola di Alicudi; è caratterizzato da versanti articolati e un'area sommitale relativamente piatta che si allunga in direzione NW-SE (Marani & Gamberi, 2004b). Le rocce magmatiche costituenti l'edificio vulcanico (datate 0.85-0.66 Ma) appartengono a serie shoshonitiche e calc-alcaline (Trua *et al.*, 2004).

#### 2.2.3.2 Sisifo

Il vulcano sottomarino Sisifo ha una morfologia complessa ed irregolare e si allunga in direzione WNW-ESE per circa 40 km. È composto di basalti e trachiti datati 1.3-0.9 Ma (Marani & Gamberi, 2004b).

### 2.2.4 Complesso vulcanico di Palinuro

Il complesso vulcanico di Palinuro si allunga in direzione E-W per circa 75 km. Si compone di otto edifici vulcanici principali ed è situato a largo delle coste del Cilento (Marani & Gamberi, 2004b). Le rocce che lo compongono appartengono alla serie calc-alcalina (Trua *et al.*, 2004).



## CAPITOLO 3: Gli elementi “critici”

### 3.1 Cosa sono gli elementi “critici”

Nel 2010 è stato pubblicato un *report*, ad opera della Commissione Europea, che definisce le cosiddette materie prime “critiche” (*critical raw materials*) per i Paesi appartenenti all’UE. Queste materie prime, non legate alla produzione di energia né all’agricoltura, sono tuttavia fondamentali per le moderne tecnologie e per la produzione di energie alternative. Si definiscono “critiche” poiché hanno una grande importanza economica e, contemporaneamente, un elevato rischio di approvvigionamento (FIGURA 3.1).

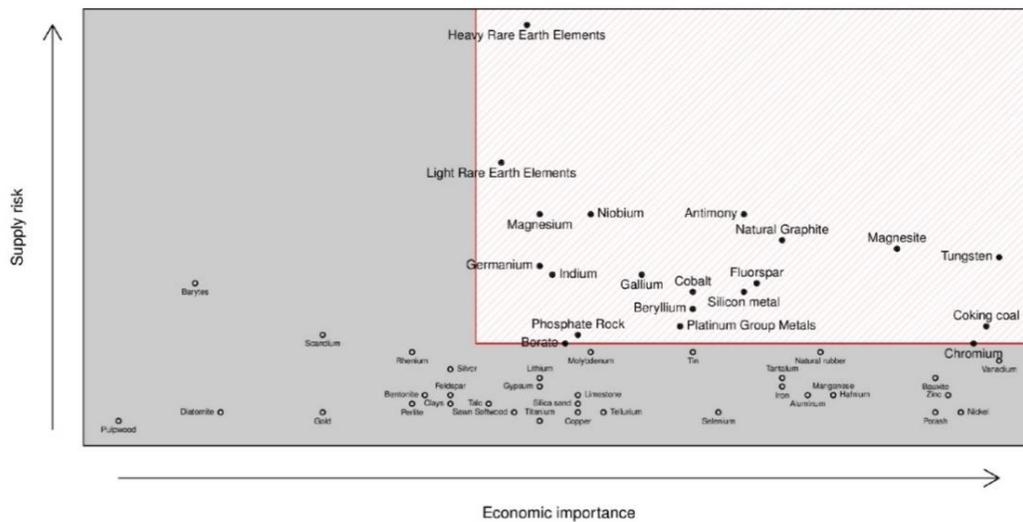


Figura 3.1. Le 54 materie prime “candidate”, con in evidenza le 20 considerate “critiche”. Report on Critical raw materials for the EU, 2014.

Nel *report* 2010 sono state individuate 54 materie prime “candidate”, per le quali il 90% dell’approvvigionamento mondiale proviene da Paesi al di fuori dell’UE: Cina per le REE, Russia e Sud Africa per i platinoidi, Brasile per il Niobio, come in FIGURA 3.2.

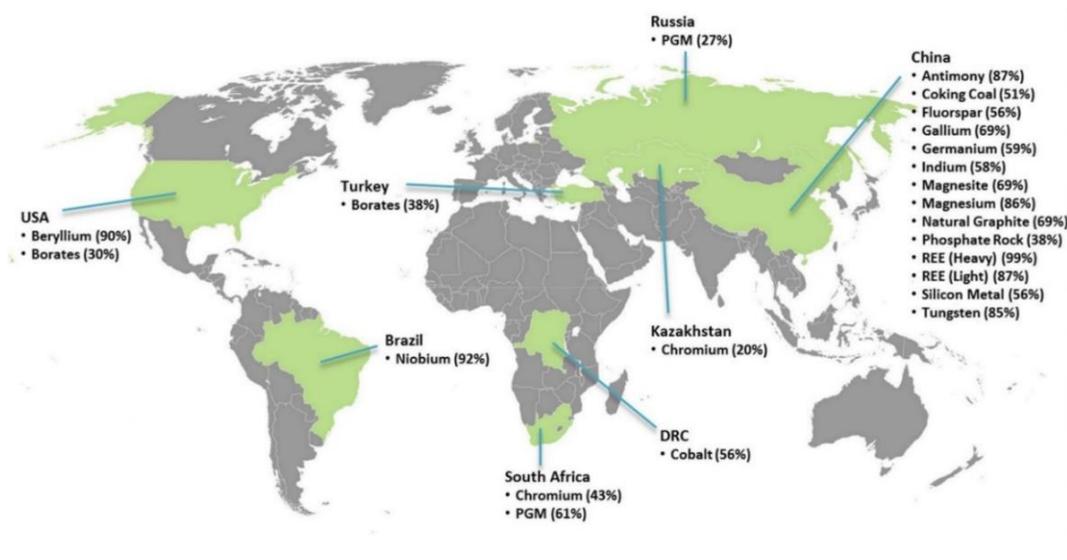


Figura 3.2. Contributo dei Paesi produttori nel rifornimento degli elementi critici. Report on Critical raw materials for the EU, 2014.

L'ultimo aggiornamento del 2014 ha selezionato 20 materie prime critiche fra le 54 "candidate", sulla base del rapporto tra rischio di approvvigionamento e importanza economica: se si esamina il contributo all'approvvigionamento della Cina per le 20 materie selezionate, è evidente la posizione di monopolio a livello mondiale, mentre l'Unione Europea ha un ruolo decisamente marginale (FIGURA 3.3).

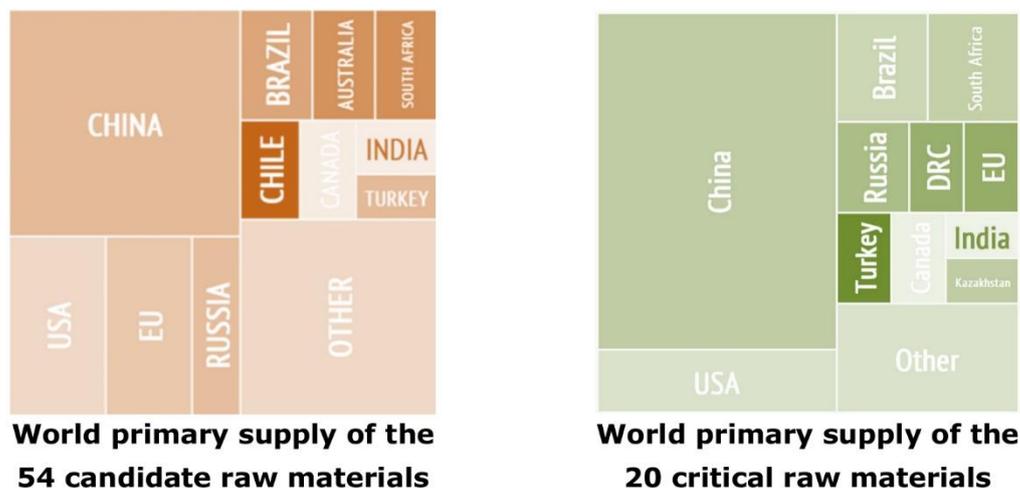


Figura 3.3. Confronto tra l'approvvigionamento primario delle 54 materie prime "candidate" (sinistra) e delle 20 selezionate come "critiche" (destra). Report on Critical raw materials for the EU, 2014.

La ricchezza dei Paesi produttori, come la Cina, rispetto agli altri, risiede essenzialmente nella disponibilità geologica di giacimenti che possono essere sfruttati in maniera redditizia; è quindi fondamentale la ricerca di nuovi giacimenti sfruttabili anche in luoghi inusuali come il fondale marino, soprattutto all'interno del territorio europeo.

### 3.2 Lo studio di Kato *et al.* (2011): fanghi di fondale oceanico come potenziale fonte di REY

Il recente studio di Kato *et al.* (2011) ha avuto come scopo proprio l'individuazione di nuovi possibili giacimenti di Terre Rare, studiando la composizione chimica di 2000 campioni di fanghi provenienti dall'Oceano Pacifico. Tali campioni sono stati prelevati in 78 siti distribuiti in buona parte del fondale oceanico ed includono sedimenti marini a granulometria fine, sedimenti metalliferi, argille zeolitiche, argille pelagiche rossastre. Lo studio ha evidenziato come fanghi arricchiti in REY (Terre Rare e Ittrio) siano localizzati in gran parte del fondale del Pacifico, con concentrazioni fino a 2000 ppm, specialmente nel Pacifico Meridionale (FIGURA 3.4). Oltre agli elementi già citati, i fanghi oggetto di studio risultano anche arricchiti in metalli di transizione quali V, Co, Ni, Cu, Zn, Mo e Mn, con concentrazioni di due ordini di grandezza superiore a quelle della crosta continentale.

Gli autori hanno designato come fonti potenziali di REY tutti i fanghi in cui la concentrazione fosse superiore a 400 ppm, data la grande estensione areale degli arricchimenti; inoltre hanno stimato che con 10 m di spessore di sedimenti in un'area di 1 km<sup>2</sup>, con arricchimenti comparabili a quelli del Pacifico sud-orientale, sarebbe possibile ricavare ossidi di REY pari a 1/15 del fabbisogno mondiale (secondo dati del 2010).

Nonostante i sedimenti siano posti a grande profondità sul fondale dell'oceano Pacifico, l'arricchimento e la relativa facilità con cui si possono ricavare REY dai

fanghi marini (utilizzando  $H_2SO_4$  e  $HCl$  diluiti), hanno permesso agli autori di designare le aree in cui è stato svolto lo studio come promettenti fonti potenziali degli elementi considerati.

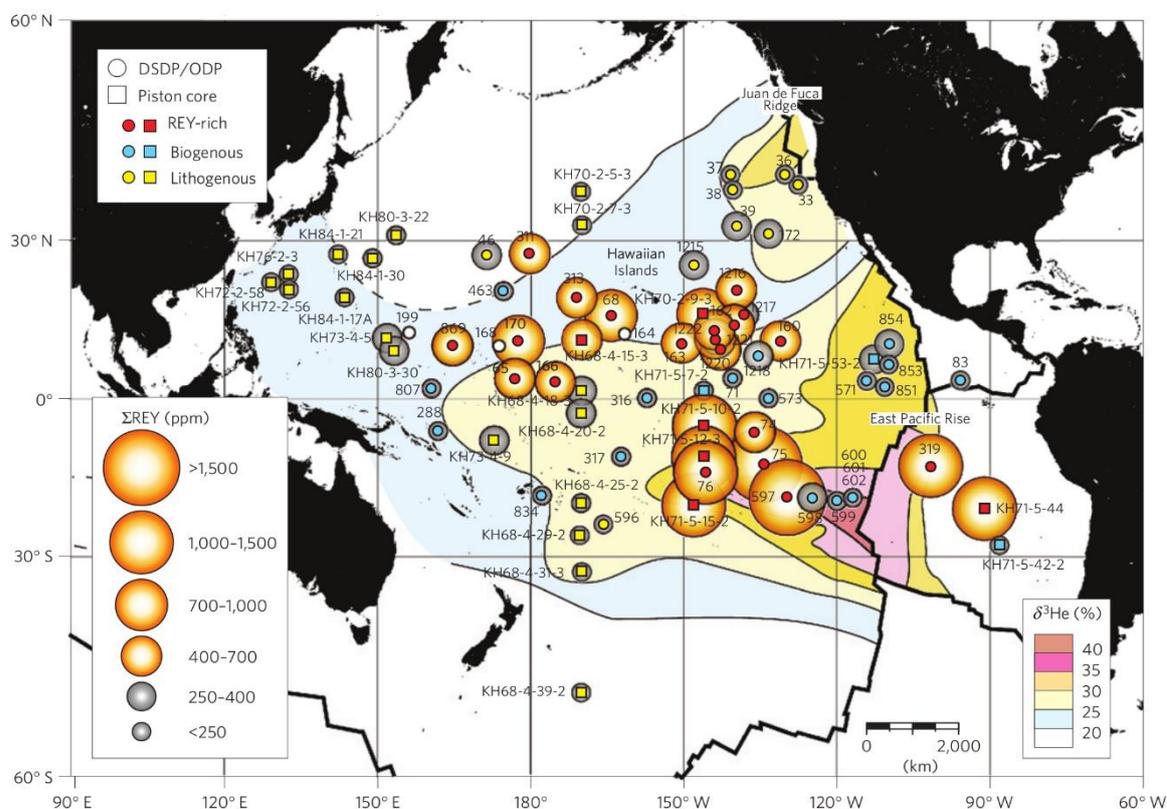


Figura 3.4. Distribuzione del contenuto medio di ossidi di REY per i sedimenti superficiali sul fondale dell'Oceano Pacifico. Alcuni siti mostrano concentrazioni importanti, fino a 2000 ppm, ma tutte le aree con concentrazioni maggiori di 400 ppm sono state designate dagli autori come potenziali fonti di REY. Da Kato et al. (2011).

### 3.3 Descrizione degli elementi “critici” considerati

In questo lavoro di tesi sono stati considerati 9 dei 20 elementi “critici” per l’Unione Europea (Cr, Co, Ga, Nb e alcuni appartenenti alle Terre Rare, La, Ce, Nd, Sm, Y), dei quali segue una breve descrizione (*Report on Critical raw materials for the EU, Critical raw materials profiles, 2014*).

#### 3.3.1 Cromo

Il cromo (Cr, numero atomico 24) è un metallo bianco-argento, resistente alla corrosione, componente fondamentale dell'acciaio inossidabile. L'unica fonte commerciale del cromo è la cromite ((Fe, Mg)O·(Cr, Al)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la cui composizione è abbastanza variabile e raramente contiene più del 50% di ossido di cromo. Si stima che le fonti di cromite siano più di 12 miliardi di tonnellate di minerale grezzo, di cui il 95% è localizzato in Sud Africa e Kazakistan. L'utilizzo del cromo avviene principalmente nel campo di:

- Industria metallurgica, come componente delle leghe dell'acciaio;
- Refrattari e fonderie;
- Pigmenti;
- Tecnologie emergenti, che includono desalinizzazione di acqua marina e impianti ortopedici.

### 3.3.2 Cobalto

Il cobalto (Co, numero atomico 27) è un metallo di transizione, duro e con scarsa conducibilità elettrica e termica; poiché è un elemento ferromagnetico, viene impiegato per la produzione di magneti permanenti. I minerali grezzi di cobalto sono stati utilizzati per migliaia di anni come colorante blu per vetri e ceramiche. Le fonti più importanti di questo elemento sono localizzate nella Repubblica Democratica del Congo (più di 6 miliardi di tonnellate); nonostante ciò, la maggior parte del cobalto per l'UE proviene dalla Russia. A causa degli elevati costi di estrazione e delle problematiche ambientali legati al suo smaltimento, il cobalto viene riciclato, mentre se ne ricercano possibili sostituti. Le sue applicazioni includono l'utilizzo per:

- Produzione di batterie;
- Produzione di superleghe;
- Magneti;
- Legante per la produzione di carburi e utensili diamantati.

### 3.3.3 Gallio

Il gallio (Ga, numero atomico 31) è un metallo tenero e argentato, con un punto di fusione molto basso (30°C), che forma composti con elementi del gruppo 15 della tavola periodica, come ad esempio l'arseniuro di gallio (GaAs) e il nitruro di gallio (GaN), i suoi due composti più usati. Questi composti mostrano proprietà da semiconduttori e sono largamente impiegati nella produzione di LED, circuiti integrati e celle solari. Il gallio non si trova nella crosta terrestre in forma elementare, ma si trova maggiormente come elemento in traccia in minerali di altri metalli, specialmente nei minerali ricchi di alluminio: la sua estrazione avviene come sottoprodotto durante la trasformazione della bauxite (minerale grezzo dell'alluminio), in allumina ( $Al_2O_3$ ). Il maggior produttore al mondo di gallio è la Cina, ma anche l'UE è esportatore. Gli usi principali del gallio sono:

- Produzione di circuiti integrati, in particolare utilizzando l'arseniuro di gallio;
- Produzione di diodi ad emissione luminosa (LED), utilizzando sia arseniuro che nitruro di gallio;
- Produzione di diodi laser;
- Produzione di pannelli fotovoltaici.

### 3.3.4 Niobio

Il niobio (Nb, numero atomico 41) è un metallo tenero, duttile, grigio, resistente agli acidi; è utilizzato soprattutto nella produzione dell'acciaio per costruzioni e applicazioni alle alte temperature. In Europa non esiste la produzione primaria di niobio, che deve essere importato in forma di minerali grezzi, concentrati e ossidi da paesi quali il Brasile, il Canada, la Nigeria. I minerali grezzi da cui viene estratto sono il pirocloro ( $(Na,Ca)_2Nb_2O_6(OH,F)$ ) e la columbite ( $(Fe,Mn)(Nb,Ta)_2O_6$ ). Le applicazioni del niobio comprendono:

- Produzione di acciaio ad alta resistenza per le costruzioni, per industria automobilistica e strutture per piattaforme *offshore*;
- Produzione di magneti, superconduttori, gioielleria, termometri.

### 3.3.5 Terre Rare (REE- *Rare Earth Elements*)

Il termine “Terre Rare” comprende un gruppo di 15 elementi del gruppo dei lantanidi (lantanio, cerio, praseodimio, neodimio, promezio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, olmio, erbio, tulio, itterbio e lutezio) con l’aggiunta di scandio (Sc, numero atomico 21) e ittrio (Y, numero atomico 39): sono tutti elementi di natura metallica, che vengono raggruppati per proprietà chimiche e fisiche simili. Un’ulteriore distinzione viene fatta tra Terre Rare “leggere” (LREE, *Light Rare Earth Elements*, da La a Gd) e “pesanti” (HREE, *Heavy Rare Earth Elements*, da Tb a Lu), sulla base di proprietà chimiche, ma anche sul loro valore di mercato: generalmente le HREE hanno costi maggiori. Nonostante il nome, le Terre Rare sono relativamente comuni sulla crosta terrestre, il problema della loro reperibilità risiede nel fatto che raramente formano giacimenti con concentrazioni tali da essere sfruttabili in maniera redditizia. Inoltre, è difficile ottenere concentrati puri di singoli metalli del gruppo delle REE. Secondo recenti stime, la metà delle riserve di questi elementi si trova in Cina, che è il maggior produttore al mondo. Fra gli utilizzi principali delle Terre Rare figurano:

- Produzione di magneti, che possono essere sfruttati in mercati emergenti quali quello dei veicoli ibridi ed elettrici;
- Produzione di batterie, fondamentali negli odierni dispositivi portatili;
- Industria metallurgica, per migliorare le caratteristiche delle leghe dell’acciaio;
- Produzione di polveri lucidanti e additivi per il vetro;
- Produzione di materiale a fluorescenza, ceramiche, fibre ottiche, laser.

In questo lavoro di tesi sono stati considerati cinque elementi appartenenti alle Terre Rare, elencati in TABELLA 3.1.

Tabella 3.1. Elementi delle REE considerati per questo lavoro di tesi.

<i>Elemento</i>	<i>Simbolo</i>	<i>Numero atomico (Z)</i>	<i>Tipo di REE</i>
<i>Lantanio</i>	La	57	LREE
<i>Cerio</i>	Ce	58	LREE
<i>Neodimio</i>	Nd	60	LREE
<i>Samario</i>	Sm	62	LREE
<i>Ittrio</i>	Y	39	HREE



## CAPITOLO 4: Campioni e metodi

### 4.1 L'indagine condotta nel Tirreno sud-orientale

Considerati i risultati ottenuti dallo studio di Kato *et al.* (2011) nel Pacifico, in questo lavoro di tesi si è cercato di verificare la presenza di significative concentrazioni di REY ed altri elementi critici nel Tirreno sud-orientale, in particolare in presenza di strutture legate ad attività vulcanica. Grazie alla collaborazione con ISMAR-CNR di Bologna, è stato possibile analizzare 20 campioni contenenti particolari croste o noduli, al fine di determinarne la composizione chimica, tramite analisi XRF (*X-Ray Fluorescence*). Su alcuni campioni, selezionati sulla base di particolari colorazioni e presenza di inclusi, è stata effettuata un'analisi mineralogica tramite XRD (*X-Ray Diffraction*), come ulteriore aiuto per una corretta caratterizzazione. Inoltre, i noduli rinvenuti nel campione PLN03E sono stati esaminati tramite microscopio elettronico (SEM) e sottoposti a micro-analisi chimica.

In generale, il set di campioni proviene da tre diverse campagne oceanografiche, mar-98, TIR2000 e VST02, sebbene la maggior parte dei campioni provenga dalla prima di queste, mentre dall'ultima solo i due campioni situati sul *seamount* Vavilov (TABELLA 4.1).

Tabella 4.1. Coordinate dei campioni espresse secondo il datum cartografico WGS84 e descrizione speditiva.

Long.	Lat.	Campione	Campagna	Descrizione
13.9254	38.8246	SIS03D	mar-98	fango colore bianco
14.3939	39.2858	MRS10A	mar-98	fango "sabbioso" rosso con croste nere
15.1736	39.5193	GBL02B	mar-98	fango colore grigio, presenza di frammenti conchigliari
14.1542	38.5770	EOLO03B	mar-98	fango marrone con presenza di noduli bruno-arancio e croste nere
15.1541	39.5045	GBL01A	mar-98	fango colore nocciola
14.0083	38.8083	SIS04 TOP	mar-98	fango colore nocciola
14.3966	39.2784	MRS09A	mar-98	fango colore nocciola con croste bruno-nere
14.7217	39.5219	PLN06B1	mar-98	fango colore grigio, presenza di frammenti conchigliari
14.1597	38.5748	EOLO02C	mar-98	fango "sabbioso" colore arancio con noduli rossicci, di dimensioni anche 1 cm
14.8898	39.4894	PLN03E	mar-98	fango color nocciola con noduli neri
14.0083	38.8083	SIS04B	mar-98	fango colore nocciola con frammenti conchigliari
14.3671	39.2060	D001A	TIR2000	fango colore nocciola
14.4272	39.1756	D016A	TIR2000	fango colore grigio, presenza di croste nere e bruno-arancio
14.1719	39.0382	D008A	TIR2000	fango marrone
14.4017	39.2661	D015F	TIR2000	fango color nocciola con noduletti millimetrici e croste nere
14.2958	39.0873	D009A	TIR2000	fango marrone, presenza di frammenti conchigliari
14.3790	39.2356	D023C	TIR2000	fango color nocciola con noduli neri o arancio (circa 1 mm) e grosso nodulo bruno-nero
14.2235	39.0556	D010A	TIR2000	fango colore nocciola
12.6411	39.9420	D56A	VST02	fango marrone
12.5998	39.9490	47B	VST02	fango colore nocciola con noduletti neri

## 4.2 L'area di studio e provenienza dei campioni

L'area nella quale si è svolto il campionamento comprende una vasta parte del Tirreno sud-orientale, a largo della costa calabra; sono inclusi nell'area il bacino del Marsili e del Vavilov, il complesso vulcanico di Palinuro e i vulcani sommersi associati all'arcipelago delle Eolie (FIGURA 4.1).

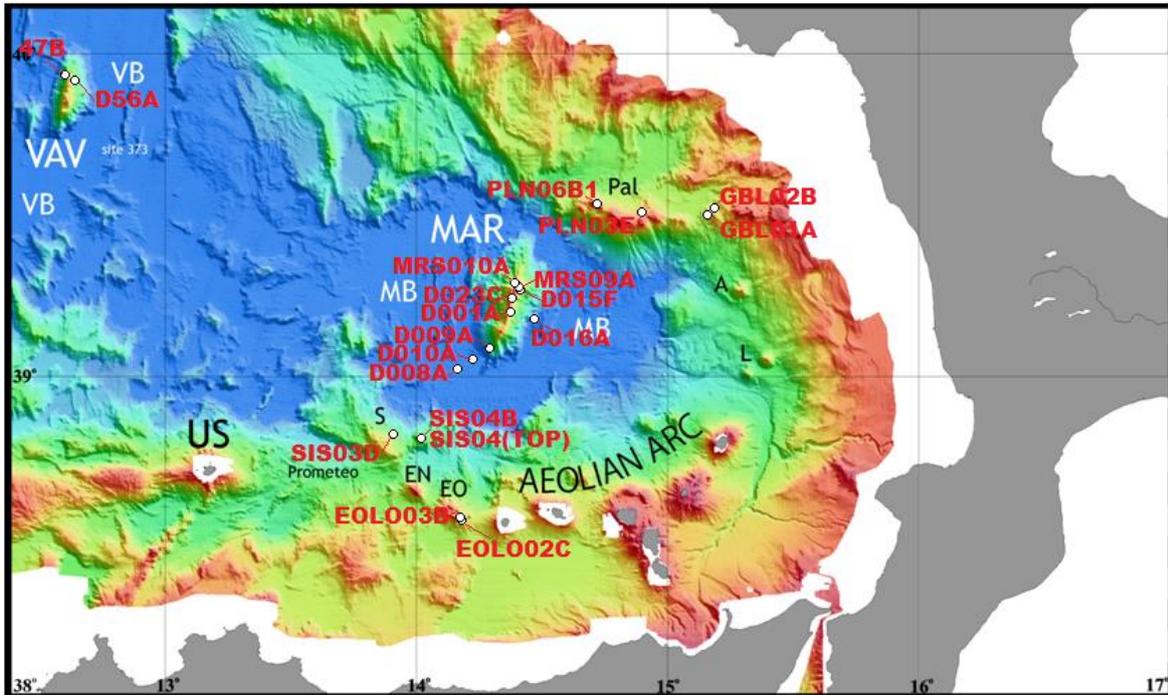


Figura 4.1. Localizzazione dei campioni nell'area di studio (nomi indicati in rosso). Le lettere e le sigle (in nero o bianco) indicano: il vulcano Marsili (MAR), con il relativo bacino (MB); tale bacino è delimitato dal complesso vulcanico di Palinuro (Pal) e dall'arco vulcanico delle Eolie (in grigio); estensioni sommerse dell'arcipelago sono rappresentate dai seamounts Lametini (L), dai vulcani Alcione (A), Eolo (EO), Enarete (EN) e Sisifo (S). La maggior parte dei campioni proviene dal bacino del Marsili e dalle aree limitrofe, mentre dal bacino del Vavilov (VB) e dal relativo vulcano (VAV) provengono solo due dei campioni analizzati. Modificata da Marani & Gamberi (2004a).

## 4.3 Descrizione dei campioni

I campioni selezionati comprendono sia fanghi di fondale marino omogenei, sia campioni contenenti inclusi (noduli, croste) in cui si suppone siano concentrati diversi elementi come ferro e manganese; sono di seguito riportate solo le foto di alcuni campioni più significativi (FIGURA 4.2), per le foto di tutti i campioni si veda FIGURA 1, APPENDICE).



Figura 4.2. Alcuni esempi dei campioni analizzati: (a) campione D010A, facente parte dei fanghi marrone-nocciola omogenei; (b) campione SIS03D, l'unico di colore bianco; (c) campione MRS10A, di colore rossiccio e granulometria leggermente maggiore degli altri campioni; (d) campione EOLO02C, l'unico di colore arancio.

I campioni si presentano come fanghi e sono granulometricamente simili tra loro, fatta eccezione per i campioni MRS10A e EOLO02C che mostrano granulometria più grossolana (fango-sabbiosa).

L'essiccazione in forno a temperatura costante di 40°C ne ha causato la perdita di acqua interstiziale compresa tra poco meno dell'1% (campione MRS09A) e quasi il 46% del peso iniziale, per i campioni SIS04 e SIS04 TOP, con una perdita media del 25% del peso rispetto al campione in condizioni umide.

Sulla base delle osservazioni sul colore, i campioni possono essere divisi in due macro-gruppi:

- Fanghi di colore marrone, marrone-nocciola e grigi, che comprendono la maggior parte dei campioni:
  - Campioni nel complesso omogenei, senza inclusi visibili (D56A, D001A, GBL01A, SIS04 TOP, D008A, D010A);
  - Campioni contenenti frammenti di piccole conchiglie (GBL02B, PLN06B1, D009A, SIS04B);
  - Campioni con noduli e croste (EOLO03B, MRS09A, D016A, 47B, D015F, D023C, PLN03E);

- Fanghi di altri colori:
  - SIS03D, di colore bianco leggermente striato, senza particolari inclusi visibili;
  - MRS10A, di colore rosso, con locali croste nere;
  - EOLO02C, di colore arancione, con noduli bruno-rossicci.

Gli inclusi presenti nei campioni sono:

- Frammenti conchigliari nei campioni GBL02B, PLN06B1, D009A, SIS04B;
- Noduli di diverso colore e dimensioni:
  - Neri, di durezza maggiore rispetto al fango, con dimensioni generalmente intorno a 1 mm, fatta eccezione per alcuni casi, come il campione PLN03E, dove se ne sono trovati alcuni di dimensioni quasi centimetriche (FIGURA 4.3A);
  - Bruno-rossicci, di dimensioni e caratteristiche simili a quelle dei noduli neri (campioni EOLO03B (FIGURA 4.3B), EOLO02C).
- Croste di colore bruno-nero o bruno-arancio, solamente in aree localizzate dei campioni (MRS10A, EOLO03B, MRS09A (FIGURA 4.3C), D016A, D015F).



(a)

(b)



(c)

Figura 4.3. (a) Dettaglio del campione PLN03E, noduli neri quasi centimetrici, utilizzati per l'analisi mineralogica; (b) dettaglio del campione EOLO03B, nodulo bruno-arancio centimetrico; (c) dettaglio del campione MRS09A, crosta bruno-nera, utilizzata per l'analisi mineralogica.

## 4.4 Metodi analitici

### 4.4.1 Analisi XRF (X-Ray Fluorescence)

Questo tipo di analisi permette di determinare la composizione chimica dei campioni, analizzando la radiazione di fluorescenza X emessa dagli atomi che li compongono, in seguito alla loro eccitazione dovuta ad un fascio di raggi X prodotto da una sorgente (Brouwer, 2010).

Per poter procedere con questo tipo di analisi sono state preparate delle pasticche di polvere pressata (*pressed powder pellets*) dei 20 campioni da analizzare.

#### 4.4.1.1 Preparazione dei campioni

Per la preparazione delle pasticche è stata svolta la seguente procedura per tutti i campioni:

- Pesatura del campione in condizioni umide;
- Essiccazione in forno a temperatura costante ( $T=40^{\circ}\text{C}$ ) per 48 ore;
- Pesatura del campione essiccato;
- Macinatura di 40 g di ciascun campione, effettuata prima con un mortaio meccanico (FIGURA 4.4A), con equipaggio di macinazione ad agata, per 20 minuti, in seguito manualmente, con un mortaio ad agata (FIGURA 4.4B), al fine di ottenere una polvere impalpabile (granulometria minore di  $40\ \mu\text{m}$ );

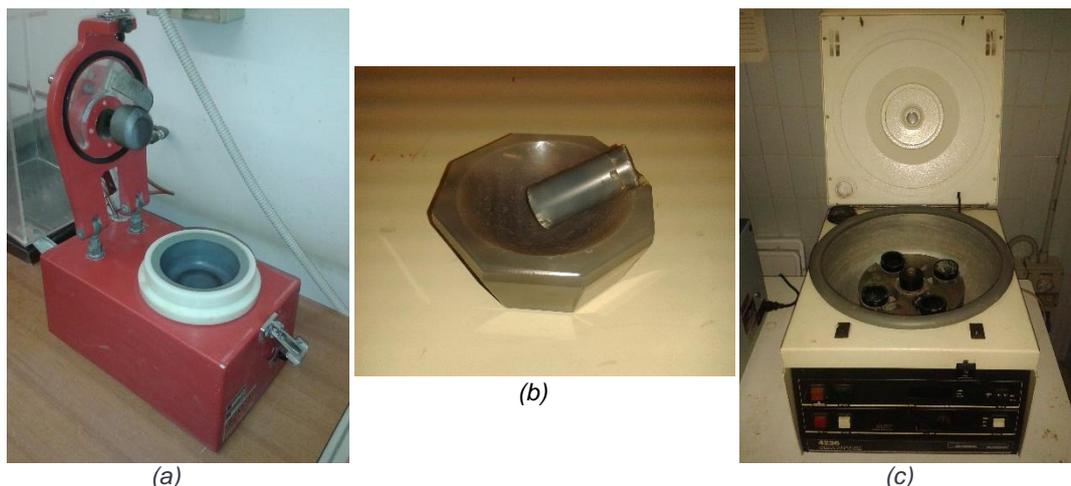


Figura 4.4. Alcune delle attrezzature utilizzate per la preparazione dei campioni: (a) mortaio meccanico con equipaggio di macinazione ad agata, (b) mortaio manuale ad agata, (c) centrifuga.

- Lavaggio di 10 g del materiale macinato con acqua distillata (100 ml di acqua per 10 g di campione) tramite centrifuga (FIGURA 4.4C), per eliminare l'eccesso di sodio e cloro presenti nel materiale, a causa della sua provenienza marina. Il numero di cicli di risciacquo, della durata di 5 minuti ciascuno, è stato determinato sperimentalmente, facendo reagire l'acqua proveniente da ogni ciclo (contenente quindi NaCl in soluzione) con 10 ml di nitrato d'argento ( $\text{AgNO}_3$ ) a concentrazione 1 mol. La reazione tra NaCl e  $\text{AgNO}_3$  provoca formazione di un precipitato biancastro e intorbidamento dell'acqua (FIGURA 4.5). Valutando qualitativamente il grado di trasparenza dell'acqua dopo i risciacqui, è stato stabilito che ne fossero sufficienti 15 alla velocità della centrifuga di 3200 rpm per ottenere campioni privi di eccessi di Na e Cl;

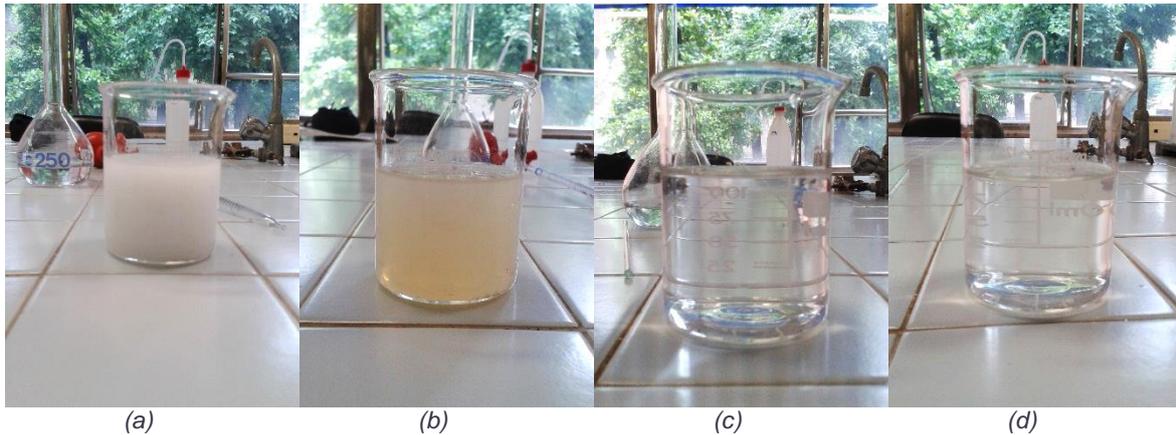


Figura 4.5. Risultato della reazione tra l'acqua di risciacquo del campione D023C con  $\text{AgNO}_3$ , dopo il primo risciacquo (a), il quinto (b), il decimo (c) e il quindicesimo (d): l'intorbidamento dell'acqua diminuisce col risciacquo, poiché viene eliminato l'eccesso di  $\text{NaCl}$ .

- Essiccazione del materiale risciacquato a  $T=40^\circ\text{C}$  in forno;
- Produzione della pasticca, utilizzando 3 g di materiale risciacquato e 10 g di acido borico ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) come supporto; il materiale è stato sottoposto, con una pressa manuale, alla pressione di 20 kPa, lasciando poi che si dissipasse l'energia. In questo modo si sono ottenute pasticche di 40 mm di diametro, utilizzate per le analisi XRF.

#### 4.4.1.2 Perdita al fuoco (LOI)

Il valore della LOI (*loss on ignition*) esprime la percentuale in peso di materiale perso (sostanze volatili come  $\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{CO}_2$  legate cristallograficamente nei minerali, materia organica) tramite cottura del campione. Il risultato di tale prova è da aggiungere alla somma degli elementi maggiori ottenuta dalla analisi XRF. Tale prova ha previsto:

- Pesatura del crogiuolo in Platino vuoto (Tara, T);
- Introduzione di 0.5/0.8 g di materiale non risciacquato nel crogiuolo (Peso iniziale netto,  $P_i$ );
- Stazionamento dei crogiuoli in forno a  $T=950^\circ\text{C}$  per 12 ore;
- Pesatura del campione all'interno del crogiuolo (Peso finale netto + Tara,  $P_f + T$ );
- Calcolo della percentuale in peso persa, tramite la formula

$$LOI \text{ (wt\%)} = \frac{(P_i + T) - (P_f + T)}{P_i - T} \cdot 100.$$

#### 4.4.1.3 Analisi

Per le analisi condotte in questo lavoro è stato utilizzato uno spettrometro WDXRF Axios PanAlytical (FIGURA 4.6). Sono state eseguite analisi sia sugli elementi maggiori (espressi in peso percentuale, wt%), che sugli elementi in traccia (espressi in parti per milione, ppm), con un programma di analisi denominato "BGR", le cui condizioni analitiche sono indicate in TABELLA 4.2 e TABELLA 4.3.

La precisione analitica, calcolata sulla base di analisi ripetute è, per gli elementi maggiori, migliore del 4 % tranne che per il  $\text{MgO}$  (8 %) e  $\text{P}_2\text{O}_5$  (7 %).

Per quanto riguarda gli elementi in traccia, la precisione è migliore del 14 % per la maggior parte degli elementi misurati. Tra gli elementi critici, solo il W e lo Sc sono

misurati con scarsa precisione, rispettivamente del 34% e del 53%, a causa della mancanza di standard adeguati.

L'accuratezza delle misure, determinata sulla base di analisi di materiali standard certificati non impiegati nella costruzione delle rette di taratura, è generalmente all'interno dell'intervallo dei valori riportati sul database GeoREM (<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>).



Figura 4.6. Spettrometro WDXRF Axios PanAnalytical utilizzato per le analisi.

Tabella 4.2. Condizioni sperimentali per l'analisi degli elementi maggiori.

Channel	Line	X-tal	Collimator	Detector	Tube filter	kV	mA	Angle (2T)	Offset Bg1 (2T)	Offset Bg2 (2T)	Offset Bg3 (2T)	Offset Bg4 (2T)
Si	KA	PE 002	550 µm	Flow	None	25	108	109.098				
Ti	KA	LiF 200	550 µm	Flow	None	30	90	86.1842	3			
Al	KA	PE 002	550 µm	Flow	None	25	108	144.927				
Fe	KA	LiF 200	550 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	57.504	-2			
Mn	KA	LiF 200	550 µm	Flow	None	60	45	62.9934	0.8			
Mg1	KA	PX1	550 µm	Flow	None	25	108	22.3002	2			
Ca	KA	LiF 200	550 µm	Flow	None	30	90	113.149	-2			
Na1	KA	PX1	550 µm	Flow	None	25	108	26.9808	2.0212			
K	KA	LiF 200	550 µm	Flow	None	30	90	136.72	2.4			
P	KA	PE 002	550 µm	Flow	None	25	108	89.4576	2			

Tabella 4.3. Condizioni sperimentali per l'analisi degli elementi in traccia.

Channel	Line	X-tal	Collimator	Detector	Tube filter	kV	mA	Angle (2T)	Offset Bg1 (2T)	Offset Bg2 (2T)	Offset Bg3 (2T)	Offset Bg4 (2T)
Mo	KA	LiF 220	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	28.8414	1			
Nb	KA	LiF 220	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	30.3754	-0.53			
Zr	KA	LiF 220	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	32.0282	0.6			
Y	KA	LiF 220	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	33.837	-0.7			
U	LA	LiF 220	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	37.278	-0.45			
Th	LA	LiF 220	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	39.179				
Br	KA	LiF 220	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	42.8568	-1			
Sr	KA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	25.1208	0.5			
Pb	LB1	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	28.2286	0.5			
Pt	LB1	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	32.5492				
Rb	KA	LiF 220	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	37.9282				
Bi	LA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	32.9762	-0.8			
As	KA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (750 µm)	60	45	33.9712	0.46			
Ge	KA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	36.3116	-0.742			
Ga	KA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	38.8968	0.6			
Hf	LB1	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	39.8776				
Zn	KA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	41.7738	0.69			
W	LA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	42.996				
Ta	LA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	44.3968	-0.36			
Cu	KA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	44.999				
Ni	KA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	48.6458	-0.6			
Co	KA	LiF 200	150 µm	Scint.	Al (200 µm)	60	45	52.7764	0.6			
Sm	LB1	LiF 200	150 µm	Scint.	None	60	45	59.5068	0.5			
Nd	LB1	LiF 200	150 µm	Flow	None	60	45	65.1334	0.5			
Cr	KA	LiF 200	150 µm	Flow	None	60	45	69.3704	-0.7			
Ce	LB1	LiF 200	150 µm	Flow	None	30	90	71.622	-0.8			
V	KA	LiF 200	150 µm	Flow	None	30	90	76.9656	-0.6			
La	LA	LiF 200	150 µm	Flow	None	30	90	82.9264	-0.5			
Ba	LA	LiF 200	150 µm	Flow	None	30	90	87.1804	2			
Cs	LA	LiF 200	150 µm	Flow	None	30	90	91.8776	3.2			
I	LB1	LiF 200	150 µm	Flow	None	30	90	93.7	1.34			
Sb	LB1	LiF 200	150 µm	Flow	None	30	90	106.4776	-0.6	0.9		
Sc	KA	LiF 200	150 µm	Flow	None	30	90	97.3688	-0.68			
Sn	LA	LiF 200	150 µm	Flow	None	30	90	126.7888	-0.8	1.4		
Rh	LA	PE 002	550 µm	Flow	None	25	108	63.4004				
Cl	KA	PE 002	550 µm	Flow	None	25	108	65.4354	1.5			
S	KA	PE 002	550 µm	Flow	None	25	108	75.7782	2.4			
Rr	KA	LiF 200	150 µm	Scint.	Brass (300 µm)	60	45	17.5646				
Rc	KA-C	LiF 200	150 µm	Scint.	None	60	45	18.3498				

#### 4.4.2 Analisi XRD (X-Ray Diffraction)

L'analisi diffrattometrica a raggi X per polveri è una tecnica di analisi strutturale massiva che consente di identificare, attraverso il fenomeno della diffrazione, il valore delle distanze interplanari del reticolo cristallino, caratteristico per ogni minerale, sulla base della posizione dei picchi in un diffrattogramma.

Il diffrattometro produce raggi X che vanno a colpire il campione, polverizzato e posto su un apposito supporto; il campione irradiato produce a sua volta radiazioni che vengono captate dal contatore, il quale trasforma le radiazioni in impulsi che vengono poi analizzati da un computer.

Il principio fondamentale su cui si basa il funzionamento del diffrattometro è l'equazione di Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta$$

dove  $n$  è un numero intero,  $\lambda$  è la lunghezza d'onda della radiazione incidente sul campione,  $d$  è la distanza tra due piani reticolari all'interno del cristallo colpito dalla radiazione e  $\theta$  è l'angolo formato tra il raggio incidente e il piano reticolare.

Il computer collegato al diffrattometro produce grafici detti diffrattogrammi, in cui sull'asse delle ascisse è indicato il valore  $2\theta$  (espresso in gradi), corrispondente al doppio dell'angolo tra il raggio incidente e il piano reticolare, mentre sull'asse delle ordinate è riportata l'intensità del segnale ricevuto dal contatore.

L'analisi è stata svolta su un numero limitato di campioni, selezionati in base alle loro particolari caratteristiche:

- D010A, è un campione rappresentativo della maggior parte dei campioni di colore marrone-nocciola;
- SIS03D, è stato selezionato sulla base della colorazione bianca, supponendo abbia una componente carbonatica prevalente;
- PLN03E, di cui sono stati analizzati solamente i noduli neri, supponendo fossero composti di ossidi di manganese;
- MRS10A, scelto per la colorazione rossastra, probabilmente data da minerali di ferro;
- MRS09A, di è stata analizzata una crosta bruno-nera, di cui si ipotizzava la composizione data da ossidi di manganese;
- EOLO02C, analizzato per il suo colore arancio.

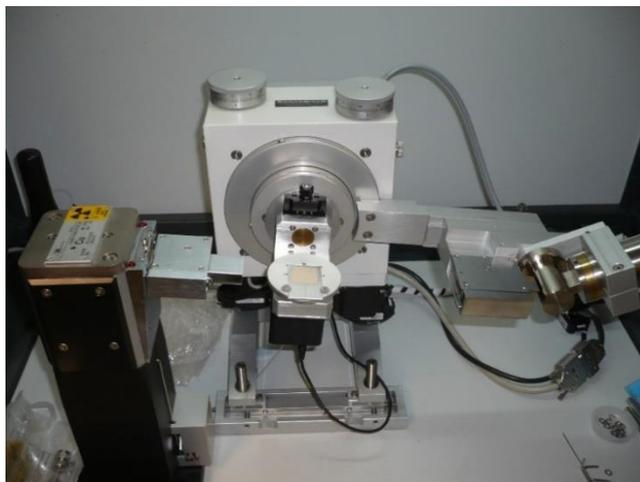


Figura 4.7. Diffrattometro GNR APD 2000 PRO utilizzato per le analisi, svolte presso il laboratorio Analitica di San Lazzaro di Savena (BO): l'elemento di sinistra contiene la sorgente dei raggi X, l'elemento centrale è il goniometro su cui è posto il campione, quello di destra è il rivelatore che capta la radiazione emessa dal campione.

#### 4.4.2.1 Preparazione dei campioni

Per l'analisi è stata utilizzata la polvere, non risciacquata, prodotta per l'analisi chimica, tranne per i campioni PLN03E e MRS09A, di cui sono stati macinati, rispettivamente, solo i noduli e le croste. Della polvere è stato preso un quantitativo di 0.5 g, che è stato posto su un apposito supporto in alluminio con una vaschetta (FIGURA 4.8A). La polvere è stata pressata e la superficie livellata, in modo che il campione avesse la stessa altezza ed eliminare eventuali rugosità superficiali che potevano incidere sulla produzione del diffrattogramma (FIGURA 4.8B). Questo modo di preparare i campioni minimizza l'orientamento preferenziale dei cristalli.

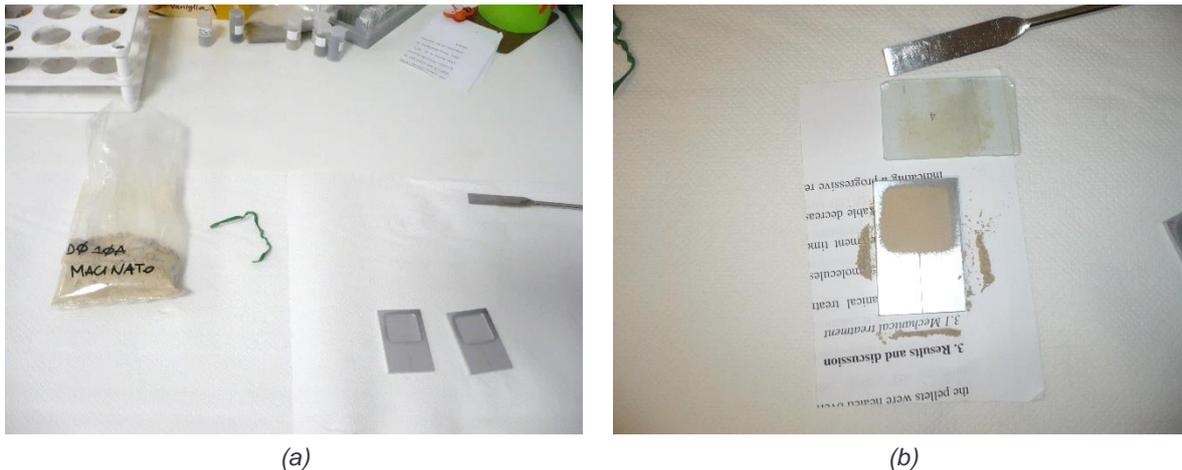


Figura 4.8. (a) I supporti utilizzati nella preparazione dei campioni per l'analisi XRD (a destra); (b) la polvere del campione inserita nel supporto e opportunamente livellata in superficie.

#### 4.4.2.2 Analisi

Per le analisi è stato utilizzato un diffrattometro per polveri a raggi X GNR APD 2000 PRO (FIGURA 4.7), con sorgente di rame e monocromatore secondario. Sono state eseguite scansioni fra  $5^\circ$  e  $60^\circ 2\theta$ , con uno *step* di 0,02 gradi e un *time per step* di 1 secondo.

#### 4.4.3 Analisi con microscopio elettronico a scansione (SEM, *Scanning Electron Microscope*)

Questo tipo di analisi permette di osservare la morfologia del campione e determinarne la composizione chimica in maniera qualitativa. È stato utilizzato un microscopio PHILIPS 515 dotato di rilevatore di elettroni secondari e retrodiffusi e di un dispositivo di microanalisi EDS EDAX, operando a 15 kV e 2 nA (FIGURA 4.9). Questa tecnica di analisi è stata applicata solo al campione PLN03E e, in particolare, ai noduli neri in esso contenuti, al fine di integrare l'analisi XRD e ottenere anche una microanalisi chimica qualitativa dei soli noduli.

I campioni sono stati analizzati sia interi che polverizzati, dopo essere stati coperti da un sottile strato conduttivo (in questo caso carbonio): sono stati inseriti negli appositi supporti e colpiti con un fascio di elettroni accelerati, provocando emissione di elettroni secondari da parte del campione e retrodiffusione degli elettroni incidenti. Questi due tipi di elettroni vengono comunemente utilizzati per l'acquisizione di immagini.

Dall'analisi con il SEM sono state prodotte immagini dei campioni, in particolare delle aree in cui si concentrano ossidi di manganese, e spettri di emissione di energia (EDS) per definire la composizione chimica sia dei noduli che della matrice fangosa.



Figura 4.9. Microscopio elettronico a scansione (SEM) utilizzato.



## CAPITOLO 5: Descrizione dei risultati

### 5.1 Risultati delle analisi chimiche

I risultati delle analisi chimiche sono riportati in TABELLA 5.1.

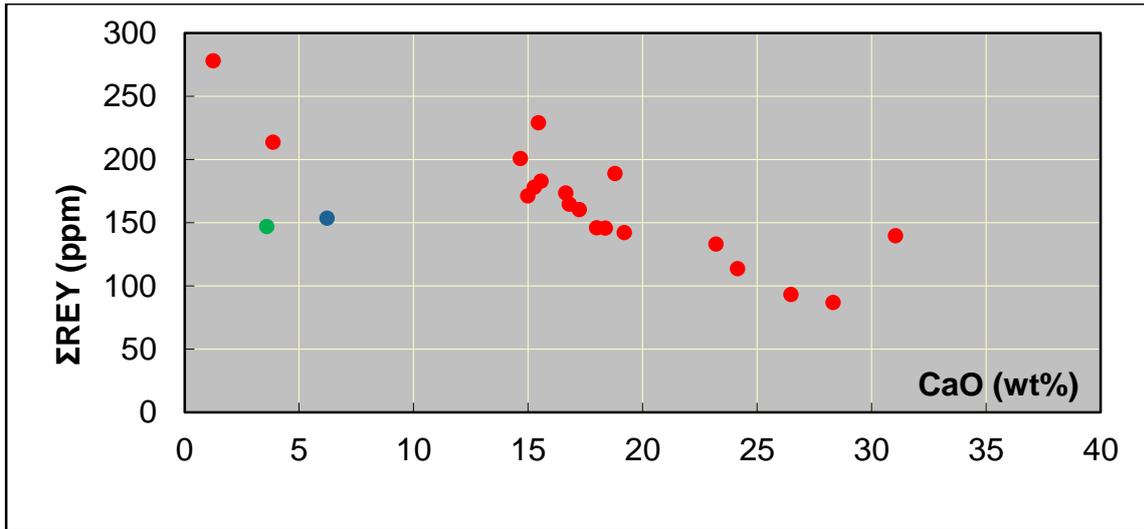
Sulla base degli elementi maggiori, i campioni possono essere divisi in due gruppi:

- Campioni ricchi in  $\text{SiO}_2$  (>20% in peso), a loro volta divisi in due sottocategorie
  - Campioni con  $\text{SiO}_2$  >30%, composti di fango decisamente silicatico; in questi campioni si possono riscontrare percentuali di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  comprese tra 10 e 16%, associati a valori di  $\text{K}_2\text{O}$  di 1-3% che suggerisce una cospicua presenza di minerali argillosi;
  - Campioni con  $\text{SiO}_2$ =24-25%, composti di fango più marnoso, con  $\text{CaO}$  compreso tra 15 e 24%; in questi campioni la percentuale di  $\text{Al}_2\text{O}_3$  scende a 7-8%, mentre  $\text{K}_2\text{O}$  mantiene valori tra 1 e 3%;
- Campioni ricchi in  $\text{CaO}$  (>25%), sono fanghi decisamente carbonatici, con  $\text{SiO}_2$  <20%; in questi campioni si riscontra tra il 4 e il 10% di  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e 1-5% di  $\text{MgO}$ .

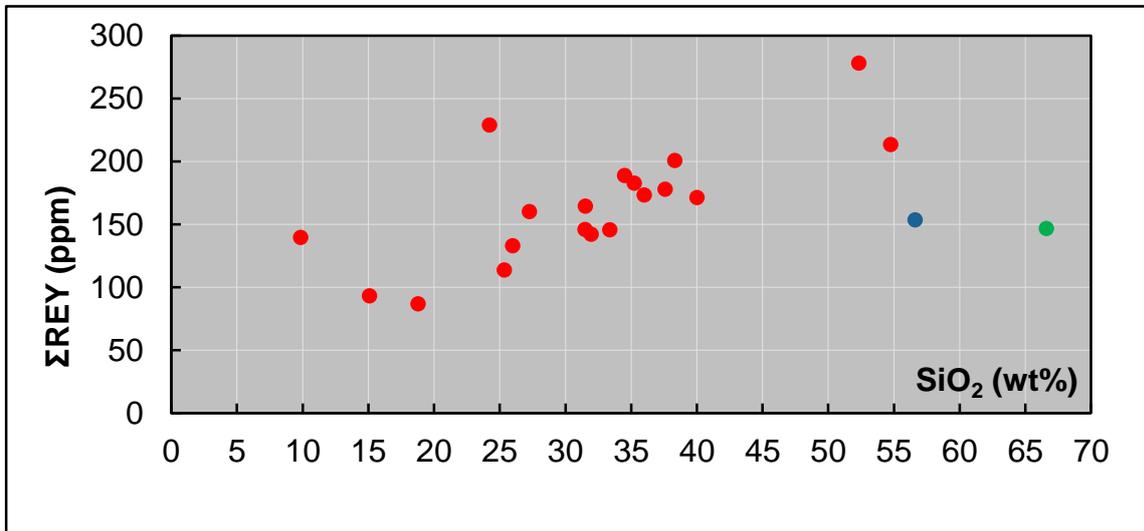
Una caratteristica comune a tutti i campioni è l'elevata perdita al fuoco (LOI), che varia da circa 9% al 41%, con una media del 25%.

Per quanto riguarda le REY (Terre Rare leggere e Ittrio), sono stati elaborati dei grafici (FIGURA 5.1) in cui la loro concentrazione, espressa in parti per milione (ppm) viene confrontata con la concentrazione, espressa in peso percentuale (wt%), degli ossidi di alcuni degli elementi maggiori,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

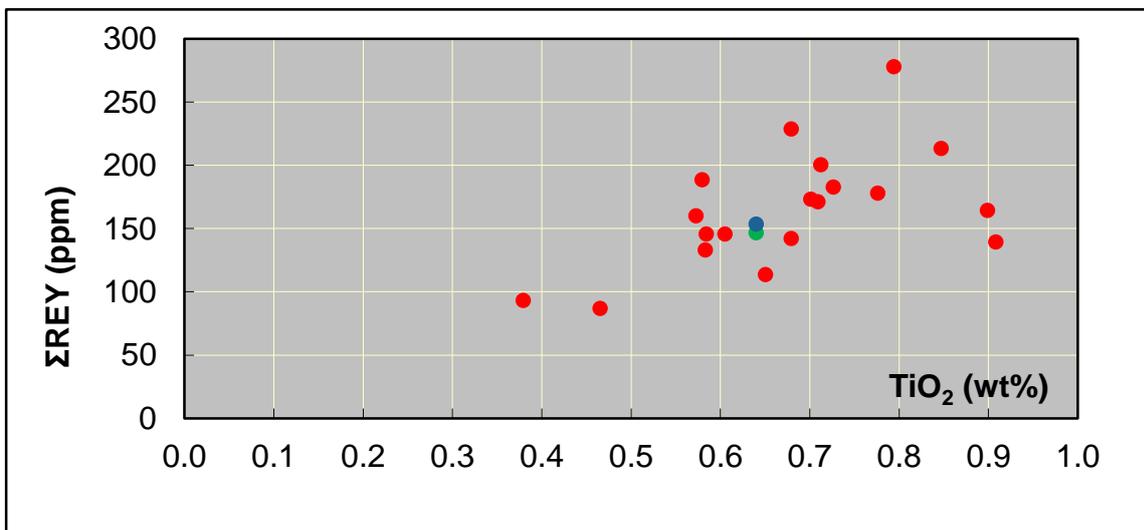
Per elaborare i grafici sono state utilizzate le composizioni chimiche di tutti i campioni (punti rossi), fatta eccezione per quella del campione MRS10A, che risultava anomala. I dati ottenuti sono stati in seguito confrontati con la composizione media della crosta terrestre superiore (Rudnick & Gao, 2014) indicata nei grafici con il punto verde, e con la composizione media dei sedimenti di fondale oceanico nei pressi delle zone di subduzione, GLOSS-II (Plank, 2014), indicata con il punto blu. Come si può vedere dai grafici, tra la concentrazione di REY e quella di  $\text{CaO}$  esiste una relazione inversa (FIGURA 5.1A), mentre per quanto riguarda gli altri elementi maggiori (FIGURA 5.1B, C, D, E) la relazione è diretta. Per quanto riguarda il confronto tra la composizione media della crosta terrestre superiore, il GLOSS-II e i sedimenti marini del SE-Tirreno, questi ultimi sono più ricchi di  $\text{CaO}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e più poveri di  $\text{SiO}_2$ . Inoltre, più della metà dei campioni del SE-Tirreno sono arricchiti di REY rispetto ai valori medi di confronto.



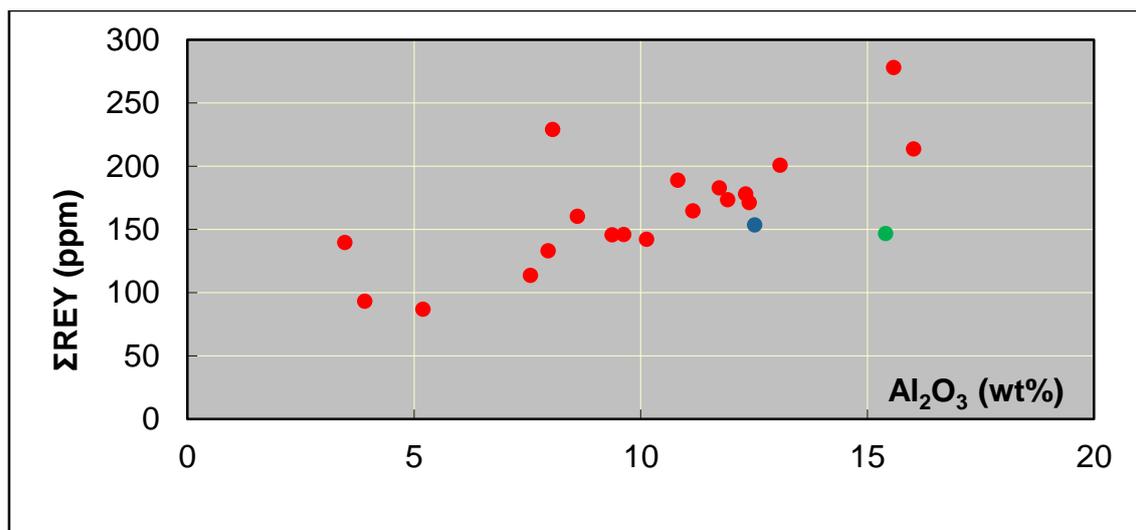
(a)



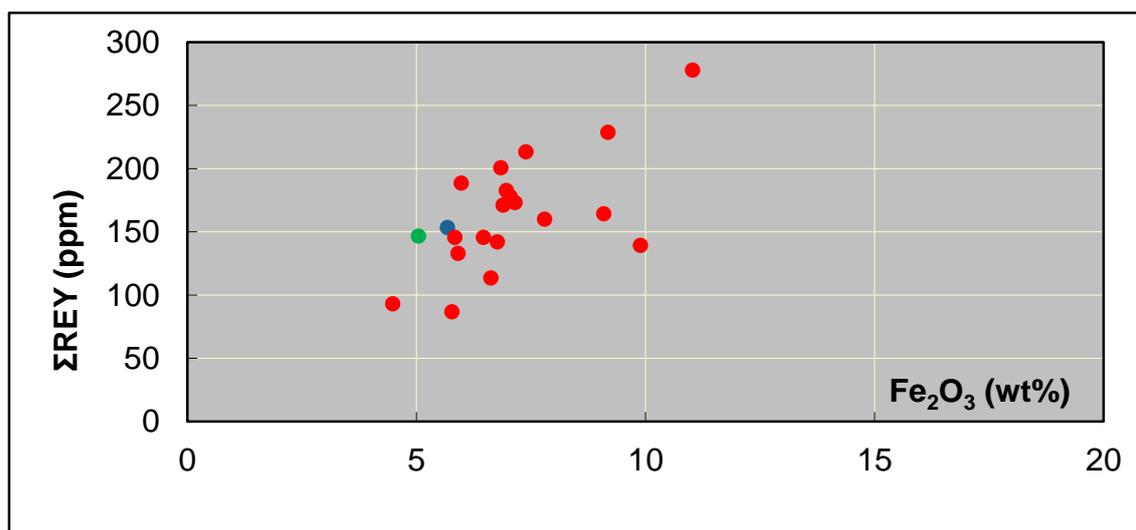
(b)



(c)



(d)



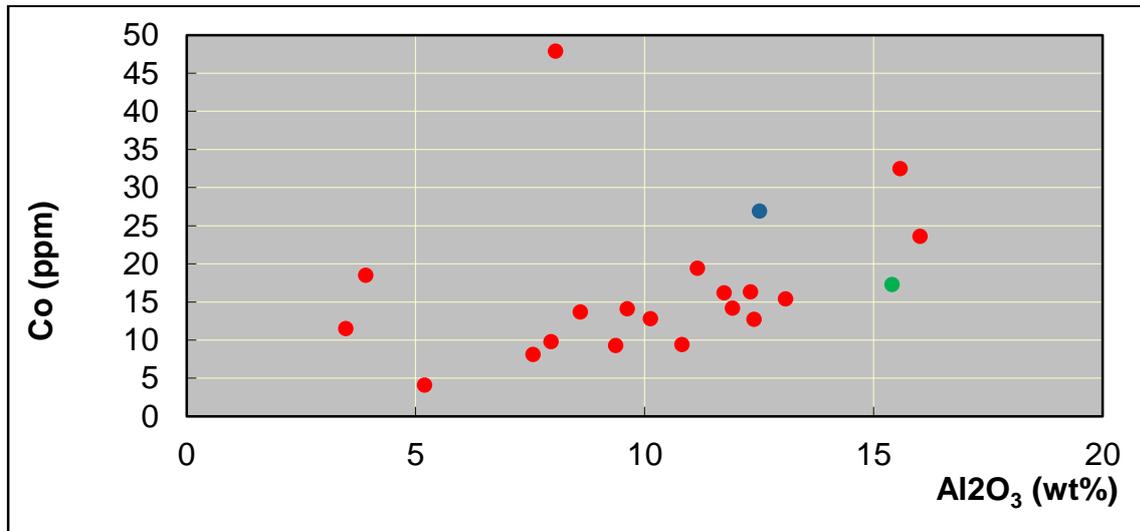
(e)

Figura 5.1. Grafici di confronto tra la concentrazione di REY e gli ossidi di alcuni degli elementi maggiori. I punti rossi indicano i campioni analizzati per questo lavoro di tesi, il punto blu la composizione media dei sedimenti oceanici (GLOSS-II) secondo Plank (2014), il punto verde la composizione media della crosta continentale superiore secondo Rudnick & Gao (2014).

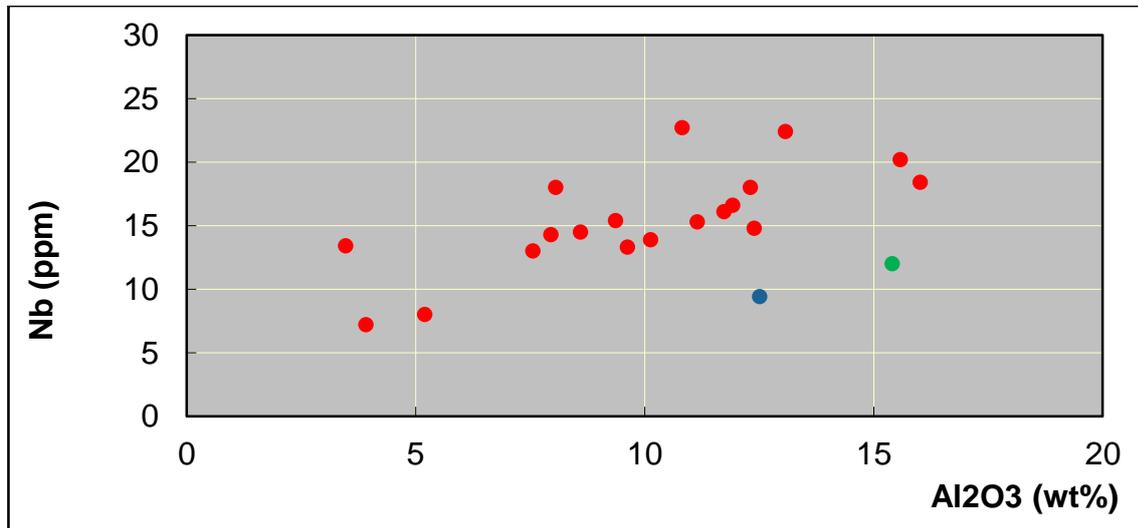
In maniera analoga alle REY, anche per gli altri elementi critici considerati (Co, Cr, Ga, Nb), sono stati elaborati grafici di confronto tra la concentrazione di questi ultimi e gli ossidi degli elementi maggiori: in generale emerge che la loro concentrazione ha una relazione inversa con la concentrazione di CaO, mentre ha relazione diretta con gli altri ossidi, come si notava per le REY. Confrontando i dati ottenuti con la composizione media della crosta superiore e il GLOSS-II risulta che:

- fatta eccezione per il Co, i campioni analizzati appaiono più arricchiti in Cr e Nb della composizione media GLOSS-II;
- i campioni hanno arricchimento simile o leggermente inferiore del valore di confronto della crosta superiore;
- i campioni appaiono in generale più arricchiti in Nb e meno arricchiti in Co rispetto ai due valori di confronto considerati (FIGURA 5.2).

Non è stato possibile confrontare la concentrazione di Ga dei campioni con quella della composizione media GLOSS-II, poiché in essa non è incluso questo elemento.



(a)



(b)

Figura 5.2. Grafici di confronto tra la concentrazione di Co (a) e Nb (b) e i valori medi della crosta superiore (punto verde) e dei sedimenti oceanici (punto blu). Sono stati selezionati solo i grafici più significativi tra quelli prodotti. In generale i campioni analizzati appaiono meno ricchi in Co e più ricchi in Nb rispetto ai valori di confronto.

Tabella 5.1. Risultati delle analisi chimiche condotte sia su elementi maggiori (espressi in peso percentuale, wt%), sia su elementi in traccia (espressi in parti per milione, ppm).

Campione	SiO2	TiO2	Al2O3	Fe2O3	MnO	MgO	CaO	Na2O	K2O	P2O5	LOI	totale (maggiori + LOI)
	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%	wt%
<b>SIS03D</b>	18.76	0.47	5.19	5.77	0.11	2.17	28.31	0.41	0.74	0.19	34.20	96.32
<b>MRS10A</b>		0.23		21.65	13.19	38.49	2.59	0.49		0.55	22.83	100.01
<b>GBL02B</b>	40.01	0.71	12.39	6.89	0.08	0.52	14.99	0.78	2.05	0.20	21.43	100.03
<b>D56A</b>	25.97	0.58	7.95	5.90	0.18	2.13	23.20	0.47	1.33	0.21	30.80	98.73
<b>EOLO03B</b>	54.75	0.85	16.01	7.39	0.51	3.80	3.85	1.05	2.97	0.20	8.75	100.13
<b>D001A</b>	31.95	0.68	10.13	6.76	0.15	3.49	19.19	0.65	1.52	0.20	25.33	100.04
<b>GBL01A</b>	35.98	0.70	11.92	7.15	0.18	2.96	16.64	0.75	1.94	0.22	21.85	100.28
<b>SIS04 TOP</b>	9.83	0.91	3.47	9.89	0.19	1.48	31.04	0.79	1.42	0.37	27.74	87.11
<b>MRS09A</b>	23.90	0.67	7.95	9.06	1.80	14.46	15.25	1.34	2.90	0.23	22.73	100.29
<b>PLN06B1</b>	34.49	0.58	10.81	5.97	0.09	3.05	18.79	0.76	1.96	0.14	23.78	100.42
<b>EOLO02C</b>	51.52	0.78	15.34	10.86	0.08	2.60	1.22	0.83	2.33	0.24	14.42	100.22
<b>D016A</b>	38.31	0.71	13.07	6.84	0.15	3.26	14.66	2.04	2.13	0.20	19.08	100.46
<b>D008A</b>	37.56	0.78	12.31	7.04	0.16	3.61	15.27	1.09	1.67	0.18	20.97	100.63
<b>47B</b>	15.07	0.38	3.91	4.48	1.16	5.45	26.47	0.30	1.47	0.17	41.24	100.09
<b>D015F</b>	25.33	0.65	7.56	6.62	0.21	5.43	24.14	1.14	1.19	0.28	24.92	97.46
<b>D009A</b>	34.75	0.72	11.57	6.86	0.17	3.63	15.35	0.73	1.68	0.18	24.71	100.34
<b>D023C</b>	31.16	0.89	11.03	8.99	0.18	4.25	16.61	0.92	1.34	0.20	24.70	100.26
<b>PLN03E</b>	26.54	0.56	8.37	7.59	0.82	7.42	16.79	0.79	2.28	0.17	29.45	100.77
<b>D010A</b>	30.84	0.59	9.42	6.32	0.22	3.06	17.62	0.46	1.62	0.15	30.31	100.63
<b>SIS04B</b>	32.98	0.58	9.25	5.76	0.07	2.65	18.14	0.95	1.43	0.12	28.42	100.34

Campione	As ppm	Ba ppm	Br ppm	Ce ppm	Cl ppm	Co ppm	Cr ppm	Cs ppm	Cu ppm	Ga ppm	Ge ppm	Hf ppm	I ppm	La ppm	Mo ppm	Nb ppm	Nd ppm
SIS03D	16	448.9	4.9	31	1737.2	4.1	51.2	<2	26.5	10.4	<2	5.4	0.1	22.1	<2	8	16.9
MRS10A	630.2	493.9	10.9	34.7	5717.9	64.8	83.3	20.5	39.6	3.6	8.9	7	0.3	16.3	526.1	7.8	617.6
GBL02B	15.4	479.5	8.8	71.1	1612.8	12.7	86.9	2.7	48.5	17.3	0.8	4.1	0.1	36.8	<2	14.8	36.1
D56A	17.7	478.2	9.1	50.9	1813.7	9.8	56.4	2	43.5	12.2	0.6	3.3	0.1	29.8	<2	14.3	28.1
EOLO03B	9.9	378.4	5.9	86.9	679.6	23.6	120.1	6.6	47.3	18.9	1.6	2.2	0.1	51.8	4.9	18.4	43.4
D001A	17.6	545.9	7.5	54.8	499.8	12.8	70.5	6.4	40.9	14.4	1	4.5	0.1	35.5	1	13.9	27.5
GBL01A	17.9	625.1	5.8	75.4	575.1	14.2	75.6	9.7	43	16.5	0.9	4.5	0.1	41.4	0.4	16.6	28.8
SIS04 TOP	18.3	521.8	9.5	55.9	1395.3	11.5	82.5	<2	39	15	1.1	6.2	0.1	33.6	0.7	13.4	32.1
MRS09A	31.5	985.5	11.5	86.4	2837.8	47.9	38	5.9	94.9	13.8	1.2	1.6	0.1	42.4	33.4	18	65.4
PLN06B1	12.2	577.3	2.9	75.3	458.1	9.4	56.1	8.6	24.9	14.6	1.2	6.1	0.1	47.6	<2	22.7	35.9
EOLO02C	79.9	329.9	3.4	111.3	91.3	32.5	111.9	14.2	37.9	19.8	1.7	3.3	0.1	66.1	10	20.2	63.9
D016A	18.5	840.4	10	85.8	2655.4	15.4	54.9	9	48.4	15.8	0.7	3.5	0.1	50.6	0.6	22.4	38.3
D008A	14.3	504.3	7.4	72.9	1330.9	16.3	67.3	7.9	53.2	16.7	0.7	3.5	0.1	46.1	0.7	18	32.1
47B	11	600.5	2.1	34.7	203.5	18.5	46.7	1.3	47.8	9.2	0.2	2.7	0.1	17.8	2.2	7.2	23.1
D015F	11.1	718.6	7.4	42.5	1915.3	8.1	34.9	4.9	30.9	11.8	1	2.9	0.1	25	0.6	13	22.6
D009A	17.6	421.7	5.6	73.9	380.9	16.2	70.4	6.5	55.2	15.7	1.1	3.5	0.1	44.6	1.2	16.1	38.5
D023C	44.5	546	6.3	70.7	859	19.4	49.8	3.9	41.2	15.3	0.2	6.6	0.1	34.4	<2	15.3	32.7
PLN03E	23.5	688.6	8.1	65.8	1000.9	13.7	63.5	7.8	33.6	13.8	1.5	1.6	0.1	21.7	6.5	14.5	47.6
D010A	12.5	462.5	2.9	55.1	102.2	14.1	75.1	8	54.2	15.5	1.1	4.8	0.1	30.8	0.6	13.3	36.3
SIS04B	9.1	461.8	10.5	52	3666.2	9.3	67.5	6	26.9	13.6	0.6	3.5	0.1	33.7	<2	15.4	33.7

Campione	Ni	Pb	Rb	S	Sb	Sc	Sm	Sn	Sr	Ta	Th	U	V	W	Y	Zn	Zr
	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm	ppm
SIS03D	17.2	13.9	33.7	988.7	0.7	<2	3.3	5.7	751.1	3.6	7.8	2.4	63.3	<2	13.6	54.2	121.4
MRS10A	55.1	6.5	<2	3246	0.2	54.5	38.3	<2	347.9	3.3	24.2	10.8	441.2	6.2	16.2	77.7	71.2
GBL02B	38.2	19.8	69.6	664.5	0.7	<2	4.5	1.3	571.2	3.8	11	4.2	105.3	<2	22.7	85	155.8
D56A	27.9	21	45.1	1442.9	0.8	<2	3.7	8.3	801.2	3.6	11.4	3.7	79.3	0.6	20.6	64.3	162.9
EOLO03B	51.1	21	71.7	257.1	0.8	22.7	5.4	1.2	380.3	4.2	9.8	3.5	139.2	1.8	26	83.5	166.8
D001A	32.3	22.7	52.3	1005.7	0.7	<2	3.9	4.8	739.1	3.4	10.9	3.4	98	<2	20.5	73.7	158.7
GBL01A	37.3	23.2	63.1	819.8	0.7	<2	4.6	4.8	645	3.6	12.2	3.5	108.1	1.1	23.2	80.4	164.2
SIS04 TOP	33.5	45.8	49.8	906.8	0.7	<2	3.6	1.7	720.1	3.7	9.4	4	80.2	0.6	14.4	79.6	154.9
MRS09A	73.1	35.4	40	1884	0.7	<2	5.6	5.5	594.7	3.6	14.1	5.5	129.1	1.7	29.1	99.3	168.9
PLN06B1	26.5	24.2	63.6	630.6	0.7	<2	3.9	5	645.9	3.2	15.5	3.2	79.6	0	26.1	71.8	195.7
EOLO02C	59.7	25.2	74.3	164.4	0.8	21.8	9.5	3.8	199.4	3.9	14.3	4.8	201.4	1.7	27.2	104.2	165.4
D016A	28.4	30.3	65	885.9	0.7	4.8	4.6	6.6	745.2	4	18.2	4.7	114.8	1.7	21.4	81.7	204.7
D008A	35.6	18	47.7	848.6	0.7	0.5	4.5	2.9	700.4	4	10.5	3.6	111	1.4	22.4	77.3	169.6
47B	38.3	21.2	31.2	597.3	0.8	<2	3.1	4.1	742.7	3.3	8.6	2.6	62.7	3.5	14.5	52.9	116.2
D015F	16.1	14.3	36.9	1431.2	0.7	<2	3.4	0	640.7	4.3	8	3	77.3	1.1	20.2	54.9	139.4
D009A	37.3	22.8	55.7	632.4	0.8	9.5	4.2	3.8	663.9	3.8	8.9	2.5	107.1	1.2	21.6	76.6	157.7
D023C	35.6	31.1	38.8	1241.1	0.7	<2	5.6	2.7	682.1	3.6	12.5	3.5	156.3	0.5	21.1	75.9	157.2
PLN03E	37	22.7	50.3	1103.5	0.7	<2	4.6	3.5	702.9	4.1	12.2	4.6	97.8	2	20.5	71.1	148.1
D010A	40.4	20.9	58.6	523.5	0.7	<2	4.1	2.7	695.3	3.4	10.3	2.7	93.9	<2	19.6	75.9	145.6
SIS04B	27.8	20	50.1	956	0.8	<2	3.9	2.5	691.6	4	9.6	3	87.1	<2	22.4	70.7	167.4

## 5.2 Risultati delle analisi mineralogiche

### 5.2.1 Analisi XRD

L'identificazione dei minerali a partire dai diffrattogrammi è stata fatta mediante confronto con le schede di ogni minerale riportate nel database PDF2 (*Powder Diffraction File*) dell'ICDD (*International Centre Diffraction Data*).

#### 5.2.1.1 Campione D010A

Il campione è un fango omogeneo, di colore marrone-nocciola e all'esame visivo non presenta inclusi o frammenti conchigliari (FIGURA 4.2A). Dall'analisi del diffrattogramma (FIGURA 5.2) risulta che il campione contiene quarzo, calcite, feldspati, ematite e fillosilicati, oltre ad halite (NaCl), data la provenienza marina dei campioni. Quarzo e calcite sono stati facilmente riconosciuti dal grafico (i picchi più alti sono proprio dati da piani appartenenti a questi minerali), mentre per quanto riguarda i feldspati e l'ematite non si è potuto effettuare un riconoscimento certo, perché sono presenti in piccole quantità ed è visibile soltanto un picco di diffrazione, che non ne consente un'identificazione certa. I fillosilicati presenti sono tipo illite, clorite e caolinite.

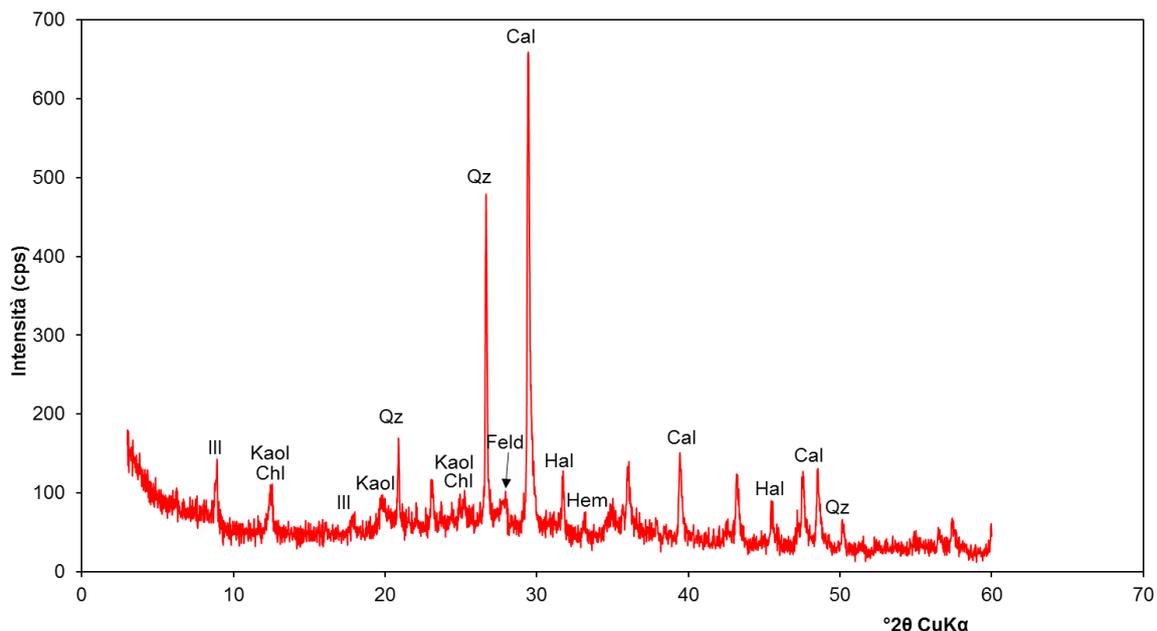


Figura 5.2. Diffrattogramma del campione D010A. Le abbreviazioni indicano i seguenti minerali: Cal, calcite, Chl, clorite, Feld, feldspati, Hal, halite, Hem, ematite, Ill, illite, Kaol, caolinite, Qz, quarzo. L'asse delle ascisse rappresenta il valore  $2\theta$ , mentre quello delle ordinate l'intensità del segnale captato dal rivelatore. Nell'asse delle ascisse è inoltre indicato che è stata usata una sorgente di rame (Cu) per le radiazioni.

#### 5.2.1.2 Campione SIS03D

Il campione è un fango bianco, con leggere striature e all'esame visivo non presenta alcun tipo di incluso (FIGURA 4.2B). L'interpretazione del diffrattogramma di questo campione indica la presenza di calcite, insieme a quarzo, feldspati in quantità quasi trascurabili e fillosilicati tipo caolinite e illite/smectite, halite. La composizione mineralogica risulta molto simile a quella del campione precedente, nonostante all'esame visivo presentassero forti differenze di colore.

### 5.2.1.3 Campione PLN03E (noduli)

Del campione PLN03E sono stati analizzati solo i noduli neri (FIGURA 4.3A). Dal rumore di fondo abbastanza alto del diffrattogramma (FIGURA 5.3) è stata ipotizzata una bassa cristallinità del materiale. Nel campione analizzato è contenuto quarzo, probabilmente dovuto alla matrice fangosa in cui si trovano immersi i noduli, halite (per la provenienza marina) e minerali tipo todorokite, ossido idrato di manganese con tenori variabili di magnesio, calcio, potassio e sodio.

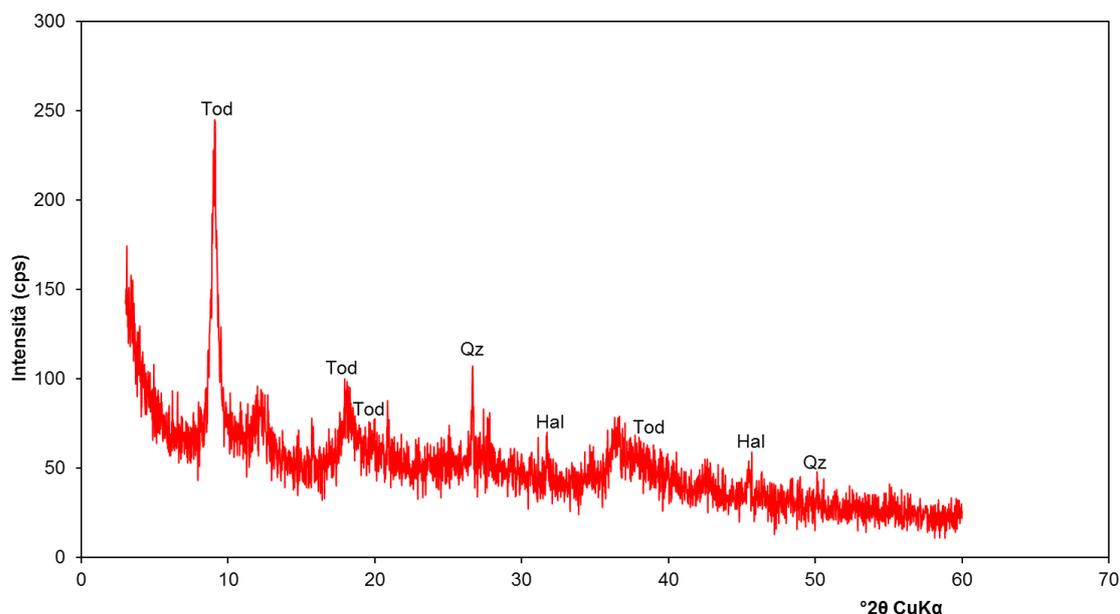


Figura 5.3. Diffrattogramma dei noduli all'interno del campione PLN03E. Le abbreviazioni indicano i seguenti minerali: Qz, quarzo, Hal, halite, Tod, todorokite. L'asse delle ascisse rappresenta il valore  $2\theta$ , mentre quello delle ordinate l'intensità del segnale captato dal rivelatore. Nell'asse delle ascisse è inoltre indicato che è stata usata una sorgente di rame (Cu) per le radiazioni.

### 5.2.1.4 Campione MRS10A

Il campione è un fango rossiccio, con frazione sabbiosa più abbondante rispetto agli altri campioni, con locali croste nere (FIGURA 4.2C). Dall'analisi del diffrattogramma risultano essere presenti nel campione halite (data dalla provenienza marina del campione), caolinite, plagioclasti, Mg-Calcite, mentre non sono stati rilevati picchi di diffrazione associabili a ossidi o idrossidi di ferro.

### 5.2.1.5 Campione MRS09A (crosta)

Di questo campione sono state analizzate solo le croste bruno-nere e piccole quantità della matrice fangosa (FIGURA 4.3C). Dall'analisi del diffrattogramma risultano presenti halite, quarzo, plagioclasti, calcite, Mg-calcite e probabilmente gesso.

### 5.2.1.6 Campione EOLO02C

Il campione è un fango arancio con frazione sabbiosa più abbondante rispetto ad altri campioni; all'esame visivo presenta noduli rossicci (FIGURA 4.2D). L'analisi del diffrattogramma del campione EOLO02C ha rivelato la presenza di halite (data la provenienza marina del campione), quarzo, plagioclasti, muscovite/illite, caolinite.

### 5.2.2 Analisi al SEM

L'analisi svolta sui noduli contenuti nel campione PLN03E ha permesso di confermare alcune delle osservazioni fatte a partire dai diffrattogrammi: i noduli sono costituiti da sferule (FIGURA 5.4A) con microstruttura fibroso-raggiata (FIGURA 5.4B). La microanalisi chimica (qualitativa) fatta sugli aggregati (FIGURA 5.5) conferma la presenza di ossidi di manganese, con quantitativi minori di Ca, Mg, Na, K. Gli spettri EDS della matrice sono caratterizzati, invece, da picchi (in ordine di intensità) di Si, Al, Ca, K, Mg, riconducibili al fango marnoso che ingloba i noduli (FIGURA 5.6). Sia gli aggregati che la matrice contengono NaCl, data la provenienza marina del campione, che non è stato sciacquato prima di effettuare l'analisi.

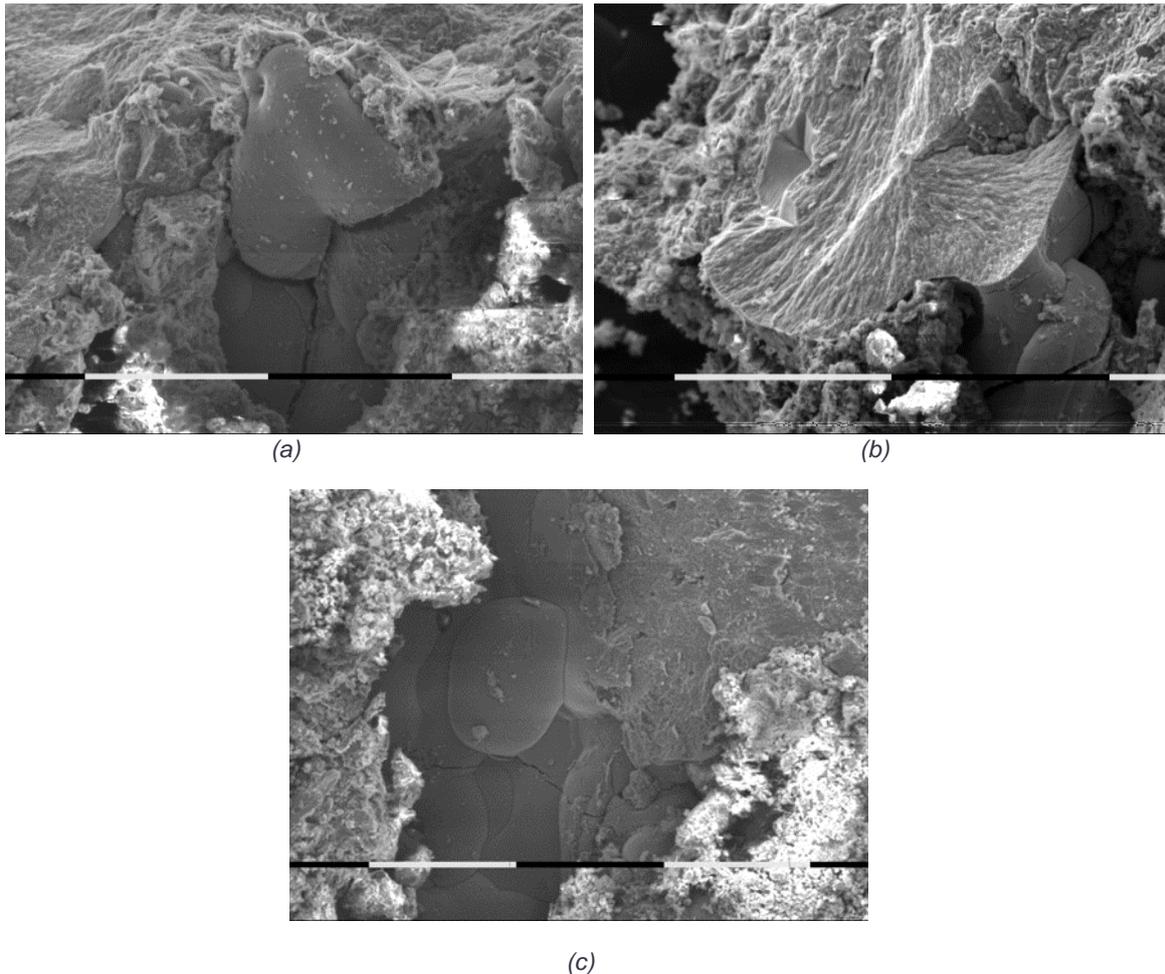


Figura 5.4. Immagini ottenute tramite SEM: (a) aggregato sferoidale (in grigio scuro, superficie liscia) immerso nella matrice; (b) aggregato con microstruttura interna fibroso-raggiata ben visibile; (c) aggregati sferoidali immersi in matrice. Dalla posizione in cui è stata ottenuta l'immagine (c) sono stati ricavati gli spettri di emissione della matrice (materiale grigio chiaro e bianco in primo piano) e degli aggregati (materiale grigio scuro in secondo piano), per ottenere la composizione chimica. In tutte le foto i segmenti della barra rappresentano 100  $\mu\text{m}$ .

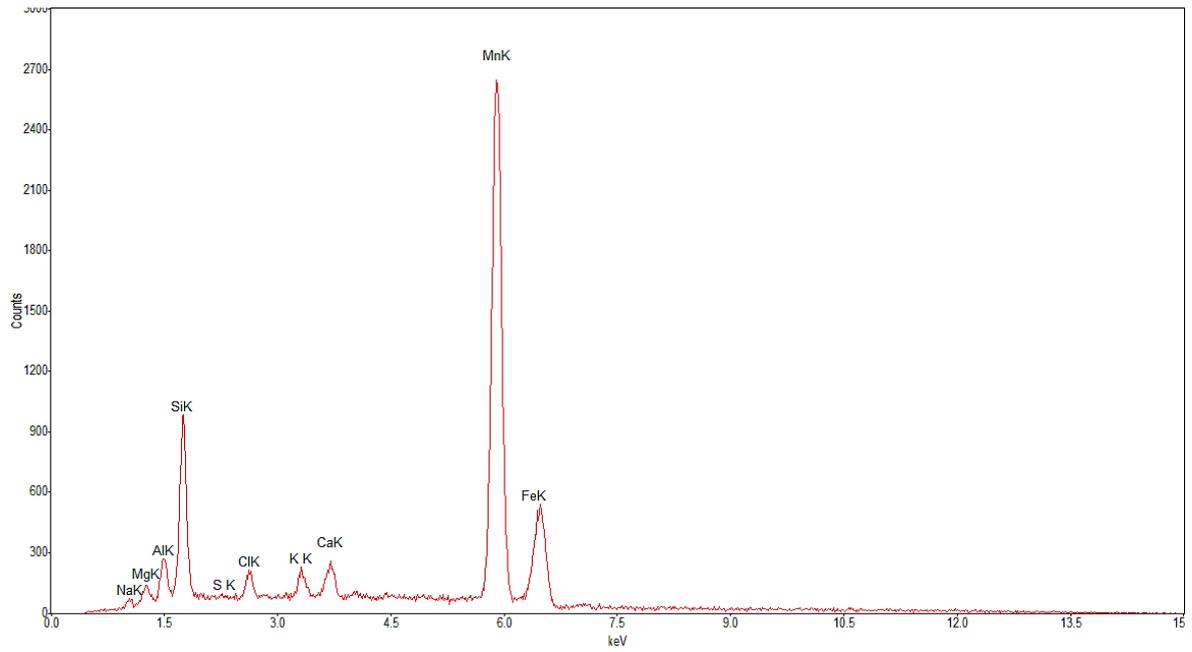


Figura 5.5. Spettro EDS delle sferule con microstruttura fibroso-raggiata.

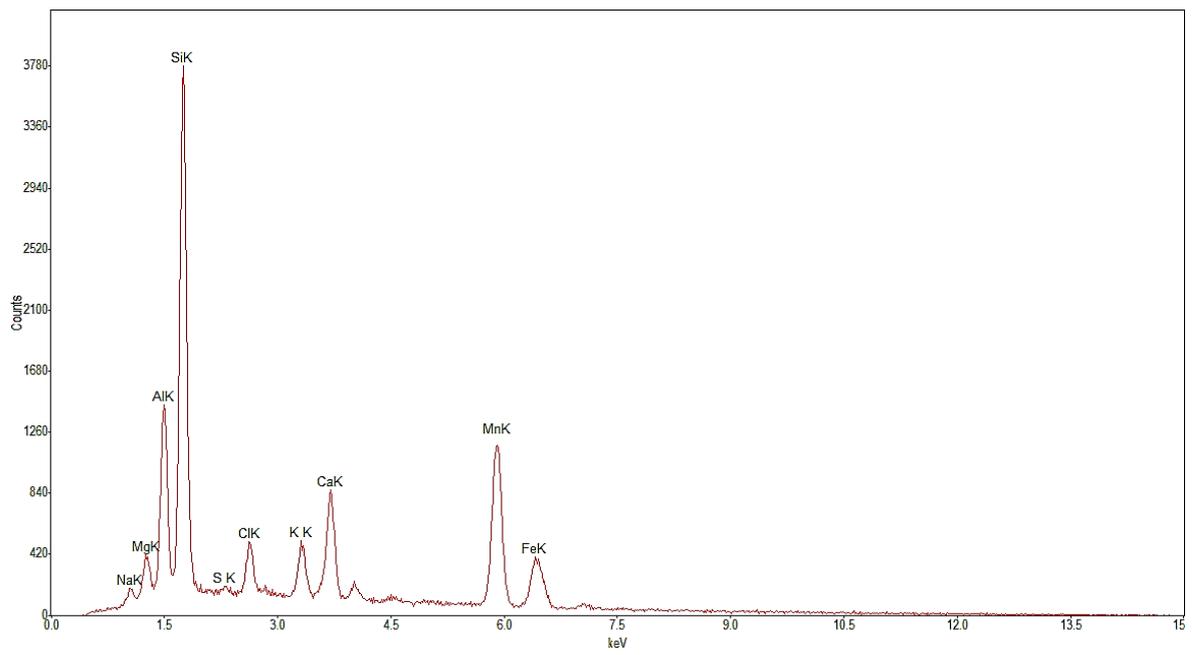


Figura 5.6. Spettro EDS della matrice fangosa.



## CAPITOLO 6: Conclusioni

In questo studio sono stati analizzati 20 campioni di fango marino provenienti dal Mar Tirreno sud-orientale, prelevati nel corso di tre campagne oceanografiche e gentilmente concessi da ISMAR-CNR di Bologna. Lo scopo di questo lavoro è stata la ricerca di arricchimenti in alcuni elementi (Cr, Co, Ga, Ni, REY) fondamentali per lo sviluppo delle tecnologie moderne e, pertanto, considerati di importanza critica. I campioni sono stati sottoposti ad analisi chimica, con la tecnica XRF, e alcuni, ritenuti particolarmente interessanti per la loro colorazione o la presenza di inclusi, sono stati sottoposti anche ad analisi mineralogica con la tecnica XRD e con l'utilizzo di un microscopio elettronico a scansione (SEM).

Osservando i risultati delle analisi chimiche, i campioni sono stati in primo luogo suddivisi tra fanghi a composizione silicatica o marnosa e fanghi a composizione carbonatica. Tutti i fanghi analizzati hanno elevati valori di LOI (fino al 41% in peso): questi valori non possono essere spiegati solamente con la perdita di sostanze volatili ( $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ ) legate a carbonati e fillosilicati. Il contributo di sostanza organica, insieme ai carbonati e ai minerali argillosi, potrebbe spiegare gli elevati valori di LOI. Pertanto, una possibile linea di ricerca futura potrebbe essere la quantificazione (con analisi termiche) della sostanza organica ipotizzata in questo lavoro di tesi.

In seguito sono stati prodotti dei grafici per confrontare la concentrazione di REY con gli ossidi di alcuni degli elementi maggiori (Ca, Si, Ti, Al, Fe) di tutti i campioni, escluso il campione MRS10A, la cui composizione chimica risulta anomala e necessita di ulteriori approfondimenti. Nei grafici sono stati inseriti anche la composizione media della crosta terrestre superiore (Rudnick & Gao, 2014) e dei fanghi marini prospicienti le zone di subduzione, GLOSS-II (Plank, 2014): i campioni analizzati risultano in generale essere leggermente più arricchiti dei campioni di confronto. Inoltre la concentrazione di REY ha una relazione diretta rispetto alla concentrazione degli ossidi di Si, Ti, Al, Fe, mentre ha una relazione inversa rispetto alla concentrazione di CaO.

In maniera analoga sono esaminate le concentrazioni di Co, Cr, Ga, Nb: i campioni analizzati per questo lavoro di tesi risultano in generale avere arricchimento minore o simile a quello della crosta continentale e leggermente maggiore rispetto al valore di confronto GLOSS-II. Inoltre la concentrazione degli elementi critici mostra una relazione inversa rispetto alla concentrazione di CaO e diretta rispetto a quella degli altri ossidi considerati.

Per quanto riguarda le analisi mineralogiche, fatte su una selezione ristretta di campioni, risulta che i fanghi contengono, in genere, quarzo, calcite, feldspati in piccole quantità e fillosilicati tipo illite, caolinite, muscovite, clorite. Anche in questo caso il campione MRS10A risulta anomalo: data la colorazione rossa ci si aspettava una cospicua presenza di minerali di ferro, ma questa ipotesi è stata smentita e il campione necessita di ulteriori studi.

Utilizzando il microscopio elettronico, sono stati esaminati noduli neri immersi nella matrice fangosa del campione PLN03E. Dall'analisi XRD risultavano essere composti di ossidi di manganese tipo todorokite: è stato possibile osservare la morfologia degli aggregati poco cristallini che formano i noduli e ottenere, tramite microanalisi chimica, la loro composizione costituita, oltre che dal manganese, da

elementi alcalini e alcalino-terrosi, in accordo con la composizione chimica della todorokite.

Visti i risultati, in particolare quelli delle analisi chimiche, si ritiene che fanghi marini con prevalenza di  $\text{CaCO}_3$ , probabilmente bioderivato, non siano l'obiettivo giusto per la ricerca di elementi critici. Al contrario, fanghi con alte concentrazioni di Si, Al, Fe, K possono essere oggetto di ulteriori approfondimenti in quanto mostrano maggiori concentrazioni degli elementi ricercati.

## APPENDICE

Figura 1. Foto dei campioni. (a) SIS03D, (b) MRS10A, (c) GBL02B, (d) D56A, (e) EOLO03B, (f) D001A, (g) GBL01A, (h) SIS04 TOP, (i) MRS09A, (j) PLN06B1, (k) EOLO02C, (l) D016A, (m) D008A, (n) 47B, (o) D015F, (p) D009A, (q) D023C, (r) PLN03E, (s) D010A, (t) SIS04B.



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)



(f)



(g)



(h)



(i)



(j)



(k)



(l)



(m)



(n)



(o)



(p)



(q)



(r)



(s)



(t)

## BIBLIOGRAFIA

Bonardi G., Colonna V., Dietrich D., Giunta G., Liguori V., Lorenzoni S., Paglionico A., Perrone V., Piccarreta G., Russo M., Scandone P., Zattin Lorenzoni E., Zuppetta A., 1970-1976. *Carta Geologica dell'arco Calabro-Peloritano alla scala 1:50.000*. Redatta per conto della S.G.I. e stampata con il contributo del C.N.R.; in occasione del 68° Congresso 3-10 Ottobre 1976 (Presidente: F. Ippolito).

Brouwer P., 2010. *Theory of XRF, Getting acquainted with the principles*. PANalytical B.V.

Dewey J.F., Helman M.L., Knott, S.D., Turco, E., Hutton D.H.W., 1989. *Kinematics of the western Mediterranean*. Geol. Soc. London, Spec. Publ. 45: 265–283.

Kato Y., Fujinaga K., Nakamura K., Takaya Y., Kitamura K., Ohta J., Toda R., Nakashima T., Iwamori H., 2011. *Deep-sea mud in the Pacific Ocean as a potential resource for rare-earth elements*. Nature Geoscience, IV (2011), pp. 535–539.

Marani M.P., Gamberi F., 2004a. *Structural framework of the Tyrrhenian Sea unveiled by seafloor morphology*. In: M.P. Marani, F. Gamberi, E. Bonatti (Eds), Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia, XLIV (2004), pp. 97-108.

Marani M.P., Gamberi F., 2004b. *Distribution and nature of submarine volcanic landforms in the Tyrrhenian Sea: the arc vs the backarc*. In: M.P. Marani, F. Gamberi, E. Bonatti (Eds), Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia, XLIV (2004), pp. 109-126.

Mirabella A., 2000. *La caratterizzazione dei minerali argillosi mediante la diffrazione ai raggi X*. In: S. Fiore (Ed.), Incontri scientifici, II. Istituto di Ricerca sulle Argille (2000), pp. 73-108.

Plank T., 2014. *The chemical composition of subducting sediments*. In: H. Holland, K. Turekian (Eds), Treatise on geochemistry, 2<sup>nd</sup> edition, IV (2014), pp. 607-629. Elsevier Ltd.

*Report on Critical raw materials for the EU, 2014.*

*Report on Critical raw materials for the EU, Critical raw materials profiles, 2014.*

Rudnick R.L., Gao S., 2014. *Composition of the continental crust*. In: H. Holland, K. Turekian (Eds), Treatise on geochemistry, 2<sup>nd</sup> edition, IV (2014), pp. 1-51. Elsevier Ltd.

Sito della Protezione civile italiana: [www.protezionecivile.gov.it](http://www.protezionecivile.gov.it)

Trua T., Serri G., Rossi P.L., 2004. *Coexistence of IAB-type and OIB-type magmas in the southern Tyrrhenian back-arc basin: evidence from recent seafloor sampling and geodynamic implications*. In: M.P. Marani, F. Gamberi, E. Bonatti (Eds), Memorie descrittive della Carta Geologica d'Italia, XLIV (2004), pp. 83-96.