

ALMA MATER STUDIORUM
UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI BOLOGNA

FACOLTA' DI SCIENZE MATEMATICHE FISICHE E NATURALI
Corso di laurea magistrale in
ANALISI E GESTIONE DELL'AMBIENTE

Distribuzione delle Terre Rare nelle acque destinate all'alimentazione umana

Tesi di laurea in:
CARATTERIZZAZIONE GEOCHIMICA DEI MATERIALI CONTAMINANTI

Relatore:

Prof. Enrico Dinelli

Presentata da:

Fabrizio Memma

III SESSIONE

Anno accademico 2011/2012

INDICE

INTRODUZIONE.....	3
CAPITOLO I - ELEMENTI DELLE TERRE RARE (REE)	
1.1 Definizioni e caratteristiche generali.....	6
1.2 Distribuzione.....	8
1.3 Estrazione e trattamento delle REE	
1.3.1 Metodi di estrazione.....	13
1.3.2 Trattamento.....	13
1.4 Produzione.....	17
1.5 Usi.....	22
1.6 Le Terre Rare nel ciclo produttivo di contenitori per acque minerali.....	28
1.7 Stato dell'arte sul riciclo e sulle possibili alternative.....	30
1.8 Effetti sull'uomo.....	31
CAPITOLO II – MATERIALI E METODI	
2.1 Valutazione della composizione chimica dell'acqua minerale in bottiglia di vetro.....	33
2.2 Analisi della composizione chimica di contenitori in vetro per acque minerali	34
2.3 Integrazione e ampliamento della base dati.....	36
2.4 Distribuzione spaziale delle REE tra acque di rubinetto e in bottiglia.....	38
2.5 Analisi statistica dei dati ed elaborazioni G.I.S.....	39
CAPITOLO III – RISULTATI E DISCUSSIONI	
3.1 Composizione del vetro	41
3.2 Effetto sulla composizione chimica delle acque	45
3.3 Effetto contenitore: comparazione vetro – PET	48
3.4 Effetto del colore del vetro sulla composizione chimica delle acque minerali	53
3.5 Differenze tra acque gassate e naturali	59
3.6 Distribuzione spaziale delle REE tra acque di rubinetto e acque minerali in bottiglia (PET)	63
CONCLUSIONI.....	83
BIBLIOGRAFIA	85

INTRODUZIONE

L'acqua rappresenta ad oggi una delle principali risorse economiche del Pianeta su cui speculare. Le sue funzioni sono essenziali per la vita umana, costituendo oltre il 60 % in media del peso corporeo di un uomo e per gli innumerevoli usi svolti dalla società da quello alimentare, civile, agricolo, zootecnico, industriale, alla produzione di energia, a fini ricreativi, ecc.. . La necessità di disporre di un bene così rilevante ha spinto i paesi industrializzati a ricorrere a nuove riserve, spronando l'esplorazione e l'apertura di nuove sorgenti, di pozzi e la costruzione di nuovi sistemi di captazione, distribuzione e stoccaggio temporaneo a cui si deve spesso l'inevitabile contaminazione dell'acqua dolce e il peggioramento qualitativo tale da impedirne l'uso successivo.

Le risorse idriche destinate al consumo umano corrispondono ai corpi idrici interni di acqua dolce, ossia alle falde acquifere sotterranee dotate di raccolte di acqua a carattere permanente o non permanente e alle acque superficiali per la maggior parte di scorrimento o stagnante, spesso indisponibili al consumo umano per la loro stretta vicinanza a terreni agricoli, case e industrie. Durante i cicli biogeochimici, diverse possono essere le sorgenti o i fattori di contaminazione dell'acqua idonea al consumo umano, sia naturali che antropici, a partire dai luoghi di raccolta in superficie o in profondità fino alla conduzione e al trasporto verso l'utente finale. Queste fasi sono fondamentali dal momento che in relazione al grado di purezza fisica, chimica e biologica preservata dall'acqua durante il suo percorso, sarà valutata la necessità di interventi selettivi volti alla depurazione, potabilizzazione o aggiustamento artificiale delle proprietà possedute.

Le acque a disposizione umana sono numerose e spesso caratterizzate da gradi di contaminazione diversi. In particolare, le acque ad uso alimentare, minerali o potabili, presentano un grado di purezza variabile non sempre analogo al sito di prelievo. Solitamente la composizione di un'acqua minerale dovrebbe essere rappresentativa delle caratteristiche idrogeochimiche dell'acquifero di provenienza anche se in alcuni casi accade il contrario a causa della variazione di certe componenti chimiche. La qualità delle acque minerali è generalmente assicurata facendo riferimento a norme ben specifiche che fissano limiti per parametri e per elementi il cui aumento può diventare un fattore di rischio per la salute umana. Con questo presupposto, ossia conoscendo il legame tra litologia e chimica dell'acqua e, assicurato il rispetto della qualità, un'acqua minerale risulta idonea al consumo umano.

Nonostante la bassa concentrazione in acqua per diversi elementi, esiste una relativa variabilità che può essere addebitata da un lato alle caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua

stessa e dall'altro al materiale del contenitore con cui un'acqua minerale viene solitamente a contatto dopo l'imbottigliamento. Conoscere come le bottiglie di materiale e dimensione differente influenzano l'acqua, suscettibile di un arricchimento di specifici elementi ceduti dalle pareti del contenitore stesso, vuol dire capire la reattività del materiale e l'eventuale peggioramento qualitativo alla luce di ulteriori condizioni capaci di predisporre o accelerare la contaminazione.

La privatizzazione della risorsa idrica ha incrementato in molti Stati il numero di concessioni per l'apertura di sorgenti o pozzi e il conseguente arrivo nel mercato di ulteriori marche di acque minerali, lasciando ai consumatori l'opportunità di scegliere tra un numero niente affatto limitato. Ciò rappresenta un aspetto importante in grado di accrescere l'alterazione delle peculiarità qualitative delle acque minerali in bottiglia, considerando i volumi di acqua destinati all'alimentazione umana mobilizzati quotidianamente in altri luoghi e soggetti ad una conservazione spesso trascurabile.

Le acque che sgorgano all'apertura dei rubinetti nelle nostre case vi giungono dopo un percorso più o meno lungo grazie alla rete di distribuzione, previo trattamento di potabilizzazione previsto dalla legge, capace di rendere l'acqua qualitativamente idonea al consumo umano. Il grado di purezza per queste acque deriva dalle tecniche di potabilizzazione disponibili e da sistemi di condutture idriche in grado di interagire il meno possibile con l'acqua convogliata tale da preservare le peculiarità chimiche, fisiche e biologiche riscontrate alla sorgente o al punto di presa. Nella realtà, questo non avviene. I trattamenti di potabilizzazione sono realizzati con sostanze chimiche e sistemi diversi che possono dar vita, per trasformazione o interazione con altre sostanze presenti nelle acque, a nuovi composti che rappresentano fattori di rischio per la salute umana e animale. In casi diversi, non sono in grado di ridurre le concentrazioni di specifici elementi potenzialmente tossici (es. As) a livelli accettabili. Gli acquedotti a condotta libera o a condotta forzata realizzati in materiale diverso e impermeabilizzati rappresentano la causa di contaminazione principale delle acque potabili nel momento in cui viene a mancare la barriera che separa le acque con l'esterno. Inoltre, l'usura interna legata anche alla tipologia di acqua, aggressiva o meno, contribuisce al rilascio di elementi, in particolar modo da materiale metallico (es. ferro, ghisa e acciaio), e alla variazione dei parametri microbiologici, modificando profondamente la qualità dell'acqua che si allontana da quella originale.

In questo studio sono stati messi a confronto dati relativi a concentrazioni di acque in bottiglia europee e, dati su acque di rubinetto e in bottiglia relative al territorio italiano per trarre informazioni sulle concentrazioni nelle acque e sulla distribuzione spaziale delle terre rare,

La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, e Lu (REE) alla luce delle differenti caratteristiche e ai fattori quali geologico, idrogeologico, trattamento dell'acqua, inquinamento antropico, interazione col sistema delle condutture ed effetto contenitore.

CAPITOLO I

ELEMENTI DELLE TERRE RARE (REE)

1.1 Definizioni e caratteristiche generali

Le terre rare (REE) consistono in un gruppo di diciassette elementi metallici con proprietà fisiche, chimiche e tossicologiche più o meno simili. Includono quindici elementi con numero atomico consecutivo dal 57 al 71 definiti lantanidi, mentre i restanti ittrio e scandio hanno numero atomico diverso (tabella I-1). Tutti si trovano in natura sebbene il promezio¹, l'unico presente in tracce nei materiali naturali non possiede lunga vita o stabilità isotopica (Castor e Hedrick, 2006). La definizione di terre rare è impropria, derivante dalla rarità dei minerali da cui erano originariamente isolati. In realtà hanno una abbondanza complessiva nella crosta terrestre maggiore dell'argento e simile a quella del piombo (Harben, 2002; USGS, 2002). Tale abbondanza crostale varia ampiamente per ciascun elemento dal cerio (33 ppm) al lutezio con concentrazione nell'ordine di 0.3 ppm (Taylor e McLennan, 1985).

I lantanidi sono comunemente distinti in due gruppi: terre rare leggere (LREE), dal lantanio all'europio e terre rare pesanti (HREE) dal gadolinio al lutezio. L'abbondanza relativa dipende da due fattori principali: da un lato gli elementi con numero atomico pari hanno grande abbondanza rispetto a quelli adiacenti dispari, dall'altro le LREE sono molto incompatibili e conseguentemente più concentrate nella crosta continentale di quelle con numero atomico maggiore. La natura chimica simile delle REE (raggi ionici e stati di ossidazione) indica che esse possono sostituirsi reciprocamente nelle strutture cristalline. Questo spiega l'esistenza di più elementi all'interno di un singolo minerale e l'ampia dispersione nella crosta terrestre (Castor e Hedrick, 2006). Comunemente presenti nello stato di ossidazione +3, alcuni lantanidi, mostrano tuttavia altri stati di valenza: +2 per La, Eu ed Yb o +4 per Ce, Pr e Tb.

Nella serie dei lantanidi gli elementi sono caratterizzati da una particolare configurazione elettronica fondamentale in cui almeno un elettrone occupa l'orbitale elettronico 4*f* (Aide e Aide, 2012). Tale aspetto influenza la stabilità degli stessi nella crosta terrestre. Sebbene l'orbitale 4*f* sia parzialmente o completamente riempito, le forme cationiche trivalenti della serie derivano dalla rimozione di tre elettroni dai loro orbitali *d*, *s* ed *f*. Il numero di elettroni rimanenti in ciascun orbitale degli elementi corrisponde al loro ordine nella serie. Dal punto di

¹ Il promezio è un elemento radioattivo.

vista della struttura elettronica, la caratteristica centrale sta nel fatto che procedendo lungo il gruppo si va riempiendo il guscio elettronico $4f$, mentre la configurazione del guscio più esterno è per tutti gli elementi $6s^2$, con l'eccezione di La, che nello stato a più bassa energia ha il guscio $4f$ vuoto e configurazione esterna $5d^1 6s^2$, di Gd, che ha la configurazione $4f^7 d^1 6s^2$, e di Lu, che ha il guscio $4f$ pieno con configurazione $4f^{14} 5d^1 6s^2$. L'influenza degli orbitali f sugli attributi chimici delle REE è evidente osservando il regolare decremento del raggio ionico dal La al Lu. All'aumentare del numero atomico, quelli che si aggiungono sono elettroni relativamente interni, non di guscio per cui si ha un minor effetto schermante da parte di quegli elettroni sistemati negli orbitali f nei confronti della carica nucleare dell'atomo che aumenta. Questa caratteristica è responsabile del fenomeno della "contrazione lantanidica", cioè della graduale diminuzione della dimensione (o raggio) atomica al crescere del numero atomico, ed è in buona parte responsabile del fatto che i lantanidi possiedono, in prima approssimazione, proprietà simili se confrontate con le variazioni nette che si hanno all'aumentare del numero atomico negli altri blocchi della tavola periodica. Altro effetto della contrazione lantanidica osservabile lungo la serie è quella di influenzare la basicità degli idrossidi dei relativi elementi con un leggero aumento passando dall'idrossido di lantanio (LREE) all'idrossido di lutezio (HREE).

Tabella I-1. Proprietà delle REE (Gupta e Krishnamurthy, 2005).

Element	Symbol	Atomic number	Atomic weight	Density (gcm ³)	Melting Point (°C)	Vicker's hardness, 10 kg load, kg/mm ²
Scandium	Sc	21	44.95	2.989	1541	85
Yttrium	Y	39	88.90	4.469	1522	38
Lanthanum	La	57	138.90	6.146	918	37
Cerium	Ce	58	140.11	8.160	798	24
Praseodymium	Pr	59	140.90	6.773	931	37
Neodymium	Nd	60	144.24	7.008	1021	35
Promethium ¹	Pm	61	145.00	7.264	1042	-
Samarium	Sm	62	150.36	7.520	1074	45
Europium	Eu	63	151.96	5.244	822	17
Gadolinium	Gd	64	157.25	7.901	1313	57
Terbium	Tb	65	158.92	8.230	1356	46
Dysprosium	Dy	66	162.50	8.551	1412	42
Holmium	Ho	67	164.93	8.795	1474	42
Erbium	Er	68	167.26	9.066	1529	44
Thulium	Tm	69	168.93	9.321	1545	48
Ytterbium	Yb	70	173.04	6.966	819	21
Lutetium	Lu	71	174.97	9.841	1663	77

Molti lantanidi sono lucenti con tonalità dal grigio ferro all'argento, morbidi al taglio, malleabili, duttili e tipicamente reattivi. Alcuni come La, Eu, Ce, Nd e Pr, dopo esposizione all'aria sono altamente reattivi, corrodono e si ossidano. Altri come Gd, Ho, Tm e Yb sono reattivi in presenza di aria umida ma non in quella secca, mentre Sm, Tb, Dy, Er, e Lu sono generalmente stabili (Hammond, 1986). Presentano un punto di fusione tra 798°C e 1663°C. La struttura elettronica conferisce loro proprietà magnetiche e ottiche. Ad eccezione di alcuni elementi quali scandio, ittrio, lantanio, itterbio e lutezio, tutti gli altri sono fortemente paramagnetici² e hanno una grande anisotropia magnetica³ (Gupta e Krishnamurthy, 2005).

1.2 Distribuzione

La distribuzione degli elementi è governata, almeno inizialmente, dalla loro abilità ad entrare nella fase metallica dominata dal ferro, dal solfuro di ferro o dai silicati. La tabella I-2 mostra la suddivisione geochemica basata sulla volatilità dell'elemento assieme a quella convenzionale che distingue un elemento in siderofilo, litofilo o calcofilo (Goldschmidt, 1938). I lantanidi sono elementi litofili, entrano a far parte delle fasi di silicato, piuttosto che a solfuro o fasi metalliche, durante la cristallizzazione dei fusi.

Tabella I-2. Classificazione geochemica degli elementi (Goldschmidt, 1938).

(A) Based on relative volatility																
Refractory		Al	Ba	Be	Ca	Hf	Ir	Mo								
		Nb	Os	Pt	REE	Re	Rh	Ru								
		Sc	Sr	Ta	Ti	U	V	W								
		Y	Zr													
Moderately refractory		Cr	Li	Mg	Si											
Volatile (1300–600 K)		Ag	Cs	Cu	F	Ga	Ge	K								
		Mn	Na	Rb	S	Sb	Se	Sn								
		Te	Zn													
Very volatile (< 600 K)		B	Bi	C	Cd	Cl	Hg	I								
		In	Pb	Rare gases	Tl	Br										
(B) Based on preference for silicate (lithophile), sulfide (chalcophile) or metal (siderophile) phases																
Li	Bc							Lithophile: Na	B	C		O	F			
								Chalcophile: Zn								
Na	Mg							Siderophile: Fe	Al	Si	P	S	Cl			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	Cu	Zn	Ga	<u>Ge</u>	As	Se	Br
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	<u>Mo</u>	—	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	Ag	Cd	In	<u>Sn</u>	Sb	Te	I
Cs	Ba	La–Lu	Hf	Ta	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	Hg	Tl	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>		
			Th		U											

² Tipo di magnetismo che si manifesta in presenza di un campo magnetico esterno.

³ Proprietà dei materiali magnetici dipendente dalla direzione.

Dal punto di vista geochimico le REE sono elementi cosiddetti in traccia, concentrati in alcuni minerali poco abbondanti (carbonati, ossidi, fosfati e alogenuri) nelle rocce comuni. A causa della particolare dispersione nella superficie terrestre tali elementi si rinvengono per lo più come costituenti in traccia delle rocce, affiancando gli elementi maggiori e, nel caso, sostituendoli a seguito dei processi di genesi minerale o rocciosa. Inoltre, possono far parte di quei minerali accessori in cui tuttavia i lantanidi sono i costituenti essenziali (es. nella monazite) o concentrati (es. nell'apatite). I minerali contenenti le REE sono circa 200. Di questi solo un modesto numero ha un importante interesse commerciale (tabella I-3) legato soprattutto ai tenori delle LREE, HREE e dei singoli elementi all'interno di un dato minerale che sono logicamente diversi.

Tabella I-3. Alcuni minerali delle REE. La formula è fornita da Clark (1993) e le stime dei contenuti in REO (Rare Earth Oxides) sono basate sulla composizione minerale, eccetto l'apatite (Castor e Hedrick, 2006). I nomi seguiti dal trattino indicano che la formula è riferita alla variante chimica del minerale identificato.

Mineral	Formula	Approximate REO %
Aeschnite-(Ce)	$(Ce,Ca,Fe,Th)(Ti,Nb)_2(O,OH)_6$	32
Allanite-(Ce)	$(Ce,Ca,Y)_2(Al,Fe^{3+})_3(SiO_4)_3OH$	38
Apatite	$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$	19
Bastnäsit-(Ce)	$(Ce,La)(CO_3)F$	75
Brannerite	$(U,Ca,Y,Ce)(Ti,Fe)_2O_6$	9
Britholite-(Ce)	$(Ce,Ca)_3(SiO_4,PO_4)_3(OH,F)$	32
Eudialyte	$Na_4(Ca,Ce)_2(Fe^{2+},Mn,Y)ZrSi_6O_{22}(OH,Cl)_2(?)$	9
Euxenite-(Y)	$(Y,Ca,Ce,U,Th)(Nb,Ta,Ti)_2O_6$	24
Fergusonite-(Ce)	$(Ce,La,Nd)NbO_4$	53
Gadolinite-(Ce)	$(Ce,La,Nd,Y)_2Fe^{2+}Be_2Si_2O_{10}$	60
Kainosite-(Y)	$Ca_2(Y,Ce)_2Si_4O_{12}CO_3 \cdot H_2O$	38
Loparite	$(Ce,La,Na,Ca,Sr)(Ti,Nb)O_3$	30
Monazite-(Ce)	$(Ce,La,Nd,Th)PO_4$	65
Parisite-(Ce)	$Ca(Ce,La)_2(CO_3)_3F_2$	61
Xenotime	YPO_4	61
Yttrocerite	$(Ca,Ce,Y,La)F_3 \cdot nH_2O$	53
Huanghoite-(Ce)	$BaCe(CO_3)_2F$	39
Cebaite-(Ce)	$Ba_3Ce_2(CO_3)_5F_2$	32
Florencite-(Ce)	$CeAl_3(PO_4)_2(OH)_5$	32
Synchysite-(Ce)	$Ca(Ce,La)(CO_3)_2F$	51
Samarskite-(Y)	$(Y,Ce,U,Fe^{3+})_3(Nb,Ta,Ti)_5O_{18}$	24
Knopite	$(CaTi,Ce_2)O_3$	na

La distribuzione e la concentrazione delle REE nei depositi minerali è influenzata da processi litogenetici e idrotermali, incluso l'arricchimento apportato dai fluidi magmatici e idrotermali, dalla separazione all'interno della fase minerale e dalla precipitazione, dalla successiva ridistribuzione e concentrazione operata dal weathering e, infine, da ulteriori processi le cui conseguenze si riflettono nell'ambiente esogeno (o supergenico).

Per l'identificazione delle aree nelle quali esiste un arricchimento in REE si fa usualmente riferimento a due categorie principali: depositi *primari* e *secondari*. All'interno di ogni categoria esistono ulteriori suddivisioni basate su processi geologici associati alla formazione di quel deposito minerale (cosiddetta "associazione genetica"), sulla mineralogia e sul weathering (Orris e Grauch, 2002; Grauch e Mariano, 2008). Lo sfruttamento economico di un deposito prescinde dalla mineralogia e dai processi che hanno generato il deposito stesso. Per questo motivo la conoscenza, la definizione e la distinzione dei depositi principali in sottogruppi è fondamentale .

I depositi primari sono associati ai processi di natura ignea e idrotermale. Le REE sono principalmente arricchite in magmi parzialmente fusi o in fluidi dal mantello superiore e in magmi di origine crostale a causa del loro ampio raggio ionico (Möller, 1986). In ambienti di tipo magmatico e idrotermale i minerali delle REE possono associarsi con vene di quarzo e fluorite, breccia, skarns (roccia metamorfica) e pegmatiti (roccia ignea). Depositi associati spazialmente e geneticamente con rocce ignee alcaline possono essere distinti in associazioni a carbonatiti e a rocce ignee peralcaline (Samson e Wood, 2004). Le carbonatiti, rocce ignee che contengono oltre il cinquanta per cento di minerali carbonatici, derivano probabilmente dal mantello superiore da magmi poveri in silice e ricchi in diossido di carbonio, presenti in province ignee alcaline e in regioni cratoniche stabili, associate a zone con intensa fagliazione quali strutture rift su vasta scala. Sono dislocate in diverse aree del pianeta, ma le concentrazioni maggiori si rinvencono nelle zone di rift dell'Africa orientale, nel Canada orientale, a Nord della Scandinavia, nella penisola di Kola in Russia e nel Brasile meridionale (Woolley e Kjarsgaard, 2008). Le carbonatiti sono arricchite tipicamente in diossido di carbonio, calcio, magnesio, ferro, terre rare, bario, stronzio, fluoro, fosforo, niobio, uranio e torio (Rankin, 2004). Tra le terre rare che si sviluppano comunemente nell'ultima fase di formazione delle carbonatiti dominano le LREE nei minerali monazite, apatite, allanite e bastnäsite (Gupta e Krishnamurthy, 2005). Accertare se i minerali provengano direttamente da un magma carbonatico o da attività idrotermale non è semplice (Wall e Mariano, 1996). La concentrazione avviene mediante un processo di cristallizzazione primaria del corpo carbonatico dopo il quale la maggior parte delle REE sono inglobate all'interno della calcite e

dell'apatite. Durante la fase di raffreddamento, la calcite può essere parzialmente rimpiazzata da altri minerali, rilasciando le terre rare che possono a loro volta essere incorporate in monazite, bastnäsitate e parisite mentre cristallizzano a partire dai fluidi (Moller, 1986).

I depositi associati a rocce ignee peralcaline sono caratterizzati da abbondanti minerali alcalini e arricchiti in HFSE (*High Field Strength Element*), ossia elementi che non sono incorporati subito all'interno della struttura dei comuni minerali silicatici che formano le rocce durante la cristallizzazione di una roccia ignea. Dal magma arricchito in alcali precipitano sodio e potassio legati a minerali quali feldspatoidi, pirosseni alcalini e anfiboli. Quando la proporzione di sodio e potassio supera quella dell'alluminio le rocce ignee sono classificate come peralcaline, estremamente arricchite in metalli alcalini e HFSE (es. zirconio, titanio, ittrio, niobio e REE). In genere i depositi di questo tipo sono di basso grado, sebbene, altamente arricchiti (Castor e Hedrick, 2006). Nonostante la conoscenza sulle mineralizzazioni a HFSE nelle rocce alcaline sia limitata, l'arricchimento viene attribuito parzialmente o interamente all'attività magmatica e in altri casi ai processi idrotermali dominanti quando agiscono concentrando il magma nelle fasi iniziali.

Un diverso gruppo di depositi di terre rare non relazionati alle rocce ignee alcaline sono quelli in cui le REE si legano al ferro o meglio conosciuti con l'acronimo di depositi IOCG (iron-oxide-copper-gold), ossia ferro, ossidi, rame e oro. Sono presenti in rocce ignee intrusive, vulcaniche e in diverse rocce sedimentarie. In questi depositi i minerali di ferro (magnetite e ematite) costituiscono una parte fondamentale della mineralizzazione. A questi seguono solfati di rame, quarzo, apatite, bastnäsitate, monazite, xenotime, allanite, parisite, ecc). Tali depositi consistono in minerali incoerenti, sparsi nella roccia o massivi in cui l'introduzione delle REE è attribuita a due fasi di mineralizzazione di cui la seconda rappresenta quella principale dal punto di vista economico in quanto specifiche terre rare risultano più concentrate.

I depositi secondari si sviluppano a seguito dell'azione dei processi sedimentari e del weathering. Comprendono i cosiddetti depositi placer e i depositi residuali. I primi corrispondono a concentrazioni di minerali resistenti trasportati e depositi con sabbia e ghiaia da fiumi e/o dai processi costieri. Si tratta di un materiale detritico di origine diversa che spesso include minerali ricchi in titanio, zirconio, e terre rare. I depositi contenenti quantità significative di REE hanno età Terziaria o Quaternaria, ma ne esistono di più antichi, i paleoplacers, trovati in poche nazioni (Castor e Hedrick, 2006) e si contano a livello mondiale oltre 360 depositi (Orris e Grauch, 2002). Il minerale tipico a cui si legano le REE in depositi di questo tipo è la monazite, seguita da xenotime, fergusonite, euxenite, samarskite, allanite,

knopite, pyrochlore, e liparite (Möller, 1986). I placer di origine marina sono tra i più concentrati, nati dall'azione delle onde, delle maree e dalle correnti e si collocano lungo la linea di costa o in prossimità delle correnti lungo costa. Sono stati altamente sfruttati per gli elevati tenori in zirconio e titanio. I placer rilevanti sono situati in Australia, USA, Sud Africa, India, Malesia, Cina e Canada nel Lago Elliot in Ontario dove vi è un antico grande deposito di origine placer corrispondente a un conglomerato metamorfosato contenente monazite, uranite e brannerite.

I depositi residuali o "lateriti", si originano in situ per azione prolungata del weathering tropicale sulla roccia da cui sono allontanati elementi come calcio e magnesio e concentrati i rimanenti meno mobili come ferro e alluminio. Il deposito utile per lo sfruttamento è solitamente localizzato dove la roccia madre è arricchita in REE. L'alterazione chimica di una carbonatite comporta ad esempio la dissoluzione della calcite, dolomite e apatite. Le terre rare rilasciate potranno essere incorporate in nuovi minerali derivanti da riprecipitazione quali fosfatici. In questi casi il contenuto ossidi di terre rare (REO) varia tra il 10-25% e in casi eccezionali oltre il 40%. L'arricchimento conseguente ai processi di precipitazione secondaria associato a zone lateritiche è diffuso in varie carbonatiti del Brasile. Un caso particolare è dato dal complesso carbonatitico Araxá di circa 4,5 km di diametro fortemente alterato e trasformato in laterite ricca in fosforo, REE e niobio. Le terre rare sono presenti in minerali fosfatici secondari (Pirajno, 2009; Castor e Hedrick, 2006).

Altra classe di depositi residuali diffusi in Cina nelle province di Jiangxi, Guangdong, Hunan e Fujian, deriva dall'alterazione dei graniti arricchiti in REE i quali dopo il rilascio sono adsorbiti da caolino, halloysite e altri minerali argillosi (Grauch e Mariano, 2008). Le aree alterate ad elevato tenore in REE presentano spessori variabili da 3 a 10 metri e sono suddivise in 4 livelli in funzione della mineralogia: in superficie domina il suolo (0-2 metri), al di sotto (3-5metri) segue una zona parzialmente alterata, mentre più in basso (5-10 metri) si colloca la zona fortemente modificata arricchita in terre rare che termina con la porzione poco modificata a contatto con la roccia madre. (Castor e Hedrick, 2006; Kanazawa e Kamitani, 2006).

1.3 Estrazione e trattamento delle REE

1.3.1 Metodi di estrazione

La diversità dei depositi contenenti terre rare impone una scelta adeguata sia dei metodi esplorativi, di estrazione sia di quelli relativi al trattamento del minerale. L'estrazione del minerale avviene in due modi: in superficie o sotterranea. La prima è meno costosa e più sicura per gli addetti ai lavori rispetto alla seconda. In molti casi entrambe sono combinate assieme per ragioni legate alla struttura del deposito e per consentire il raggiungimento della zona utile. A seconda del tipo di deposito occorre preparare l'area asportando il materiale non necessario, utilizzando eventualmente esplosivi. Frequenti sono i casi di depositi sommersi per i quali occorre attuare prima un drenaggio e/o adottarlo nei casi in cui il sito sia suscettibile ad alluvione. In alternativa, in presenza di una tavola d'acqua particolarmente elevata, l'estrazione consiste in un dragaggio con mezzi galleggianti che sfruttano contenitori o aspiratori per portare il materiale utile in superficie.

L'avvio di un'attività estrattiva non è esclusiva per le REE dato che esse risultano sempre associate a minerali principali. Tuttavia esiste un sito in California dove l'unico prodotto recuperato è rappresentato proprio dalle terre rare ma, in generale, nella quasi totalità delle miniere equivalgono a sottoprodotti in termini quantitativi, ad esempio nell'estrazione dei minerali di ferro presso la Bayan Obo in Cina o di uranio dal Lago Elliot in Canada.

1.3.2 Trattamento

La fase fondamentale che porta ad ottenere le REE è certamente quella del trattamento del materiale grezzo estratto. Si caratterizza di svariate operazioni di arricchimento fisico-chimico il cui obiettivo principale è incrementare il tenore delle REE ad ogni passaggio sino a quello finale.

Nei depositi di roccia compatta dopo l'estrazione, ad esempio di minerale grezzo contenente bastnäsite, segue una frantumazione, triturazione, vagliatura, e riduzione successiva in materiale fine (0.1mm). Questo viene sottoposto in più stadi a trattamenti con vapore e con reagenti al fine di ottenere un impasto grezzo contenente il 30-35% di materiale solido. L'impasto è sottoposto ad una particolare flottazione, un processo di separazione selettiva che sfrutta l'acqua (l'affinità dei materiali verso l'acqua), sostanze chimiche (acidi grassi, idrossammati e acidi di carbossilici) e aria compressa che aumenterà la concentrazione di bastnäsite. Rimossa e raccolta, sarà sottoposta a purificazione con varie fasi di filtraggio ed

essiccazione per ottenere alla fine un concentrato di ossidi di terre rare (REO) che a loro volta subiranno un raffinamento (figura I-1).

Le procedure sopraindicate sono variabili e dipendenti dalla tipologia di materiale grezzo estratto a cui si associano le REE. Queste possono essere concentrate considerando pochi o più minerali (McKetta, 1994) inglobanti le terre rare per cui saranno necessari trattamenti specifici e combinati per riuscire ad ottenere il singolo minerale e, quindi, il relativo elemento. Nei depositi placer la considerevole variazione nella mineralogia e nella composizione chimica comporta l'uso di svariate tecniche di separazione fisica. Nel caso di minerali con densità abbastanza diversa, l'uso della separazione per gravità risulta efficace. Il prodotto concentrato è a questo punto lavato, essiccato, ridotto in particelle fini e inviato a separatori magnetici che allontanano le particelle non magnetiche da quelle magnetiche (es. ilmenite), a separatori elettrostatici che dividono materiali conduttivi (leucoxene) da quelli opposti che saranno sottoposti a separazione magnetica indotta (elettromagnetismo) per ricavare zirconio o mediante ulteriori tecniche xenotime e bastnäsite (figura I-2). Nei depositi caratterizzati da particelle estremamente fini (15-100 micron) la selezione per gravità è inadeguata e per motivo sostituita dalla flottazione (Gupta e Krishnamurthy, 2005).

La procedura successiva all'arricchimento fisico è quella dell'estrazione delle REE dai propri minerali (figura I-3) La tipologia di trattamento chimico usata dipende dal tipo di minerale e dall'aspetto economico delle operazioni da effettuare (Chegwidden e Kingsnorth, 2002).

In via del tutto generale alla base dei trattamenti chimici ci sono diversi schemi di attacco in funzione del minerale bersaglio. L'arricchimento ulteriore per via chimica sino al 70% può essere ottenuto con la lisciviazione ricorrendo all'uso di acido cloridrico che rimuove a partire dalla bastnäsite concentrata stronzio e carbonato di calcio seguita da calcinazione per eliminare CO₂ e arrivare così all'85-90% di REO concentrati (Jackson e Christiansen, 1993).

L'alternativa all'acido cloridrico è l'acido solforico a 300-600°C, seguito da lisciviazione con acqua. Ciò consente di far passare in soluzione le REE e far precipitare gli elementi indesiderati. Le REE saranno indotte a precipitare sotto forma di solfati doppi, convertiti in idrossidi e purificati mediante acido cloridrico.

Per i depositi non consolidati, l'estrazione delle REE da monazite e xenotime, prevede l'uso di concentrati alcalini (soda caustica) o trattamenti acidi come la digestione a caldo con acido solforico e lisciviazione successiva con acqua, oppure acido cloridrico. In generale l'uso di acidi forti consente di sciogliere il reticolo minerale e separare meglio le REE convertendole in precipitati (idrossidi ad esempio). Alla fine del processo saranno purificate.

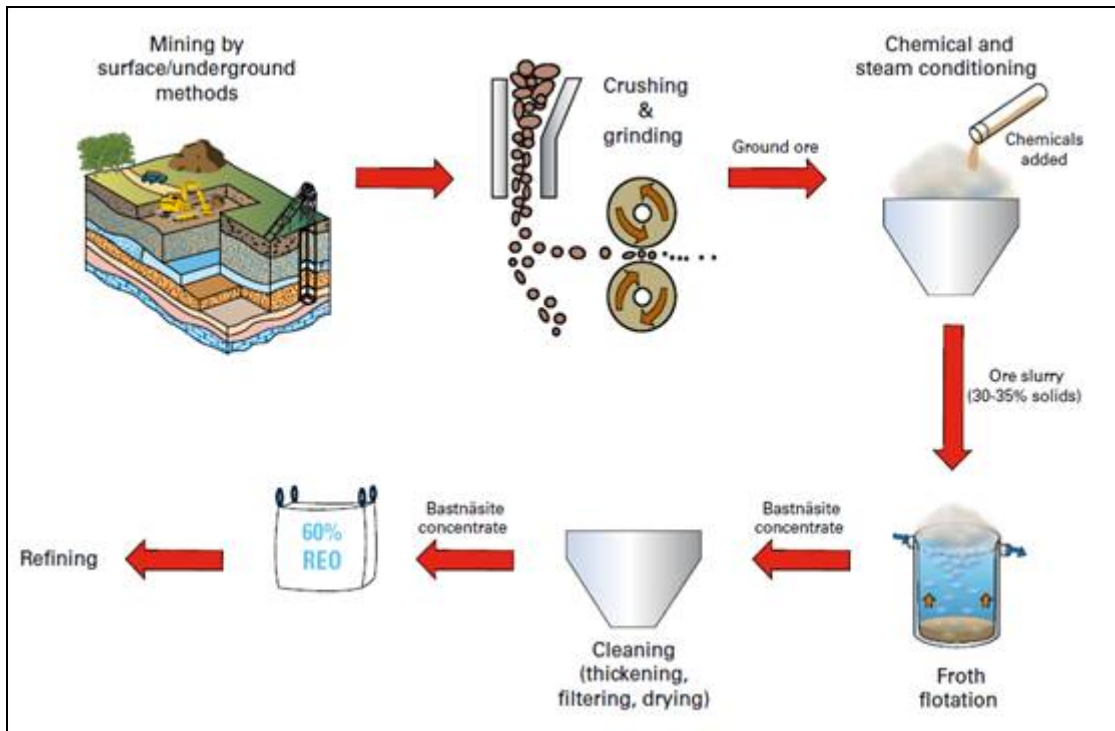


Figura I-1. Schema generale di arricchimento della bastnaesite adottato per i depositi del Mountain Pass in California (Hedrick, 1992).

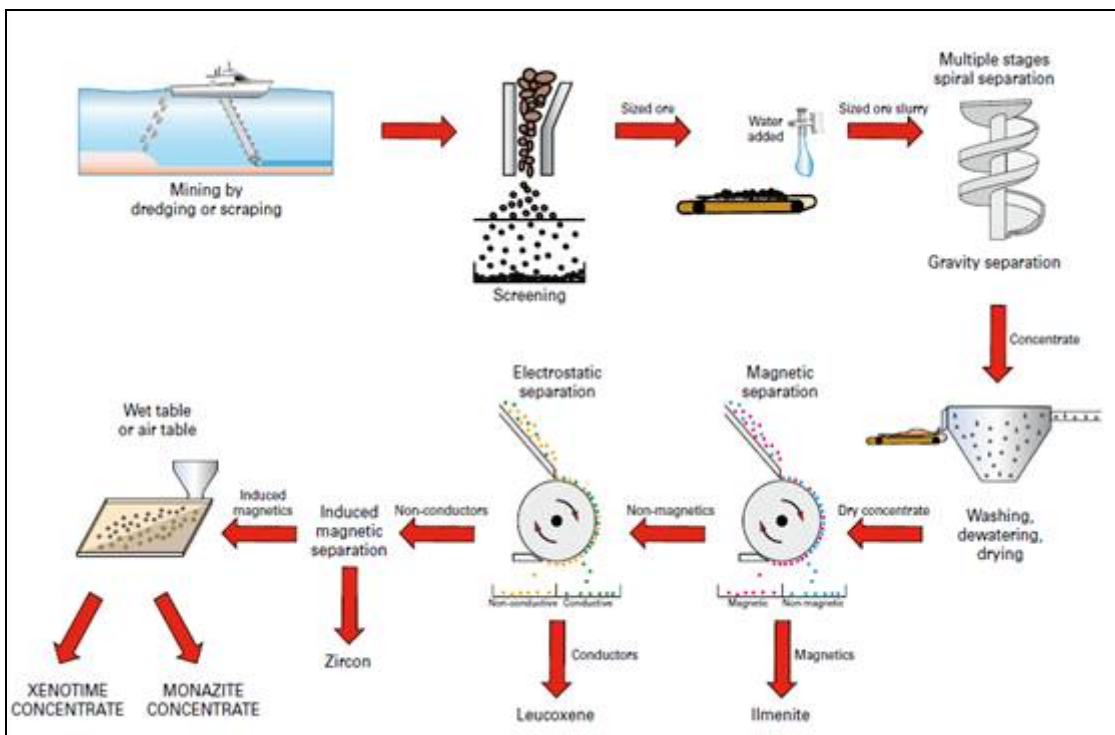


Figura I-2. Schema generale di estrazione della bastnaesite e xenotime da depositi placer (Hedrick, 1992).

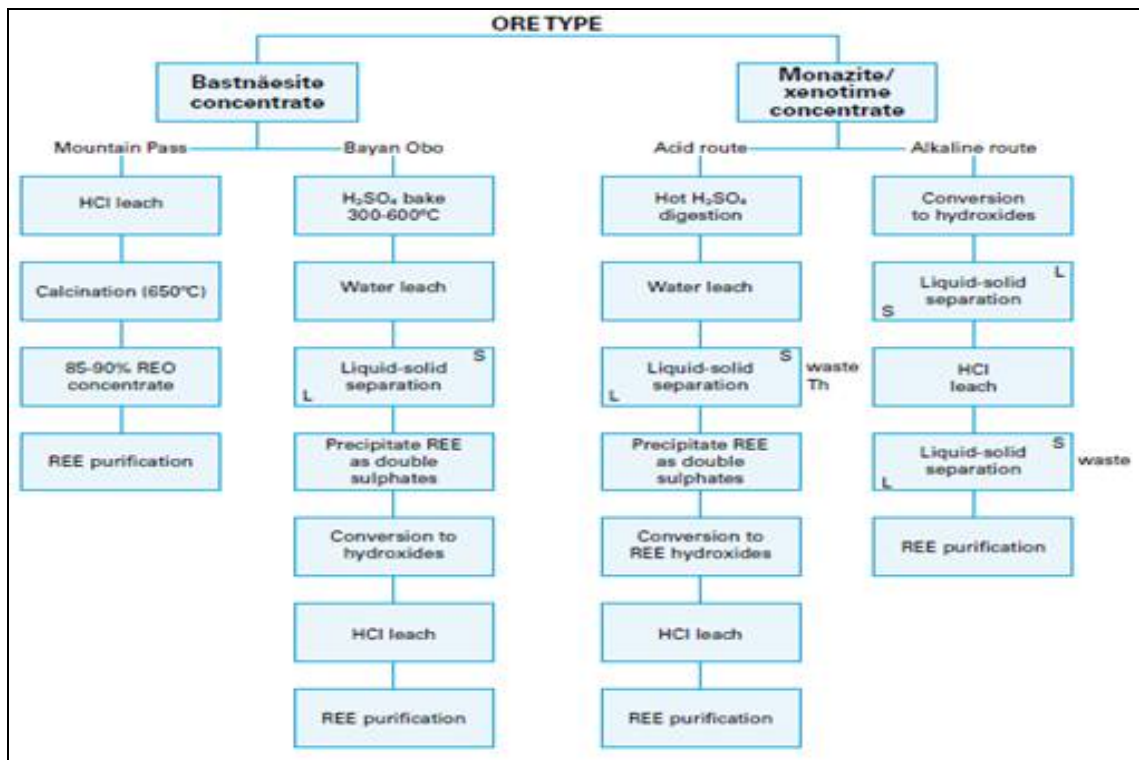


Figura I-3. Trattamenti chimici per minerali arricchiti in REE (modificato da Chegwiddden e Kingsnorth, 2002).

La separazione di ogni singolo elemento delle REE deriva innanzitutto dal grado di purificazione raggiunto. A questo punto l'ossidazione o la riduzione selettiva può essere utile per differenziare i singoli elementi. Tuttavia non problemi di natura intrinseca, in particolare la variabilità dello stato di ossidazione messo alla luce dalle differenze nel comportamento chimico, impongono l'adozione di tecniche specifiche di separazione individuale. Cerio ed europio sono separati mediante ossidazione selettiva, mentre altri elementi usando la cristallizzazione frazionata, precipitazione frazionata, estrazione con solvente e scambio ionico. Questi metodi sono basati su piccole differenze nella basicità, frutto della riduzione del raggio ionico dal La al Lu (Morais e Ciminielli, 2004). L'efficacia dei solventi riguarda soprattutto le LREE (Moore, 2000). Lo scambio ionico è il metodo più diffuso, basato sullo scambio tra soluzione contenente le REE e un solido insolubile (resina solitamente) su cui si legano i singoli cationi scambiati che saranno poi raccolti mediante un agente complessante con diversa affinità per varie REE (EPA, 2008). È un metodo altamente efficiente in grado di produrre piccole quantità di REE altamente pure (HREE) e pertanto efficace su piccola scala. Per questo motivo ai fini commerciali si ricorre alla separazione con solventi (Molycorp, 1993) o separazione liquido-liquido, sulla base della loro relativa solubilità in liquidi immiscibili, tipicamente acqua e un solvente organico. Il risultato dipenderà dalle differenze di solubilità delle REE nelle fasi liquide usate.

Su scala industriale il recupero mediante solvente avviene con l'ausilio di batterie dotate di un certo numero di estrattori in cui il processo viene ripetuto sino a che la separazione di ciascuna terra rara non raggiunge un livello adeguato (Rhodia, 2009; Uda et al., 2000). I prodotti frutto del processo di estrazione con solventi sono solitamente dei solidi, sali oppure ossidi i quali sono separati, essiccati e calcinati ad alta temperatura al fine di raggiungere un grado di purezza pari o oltre il 99.99 per cento (Castor e Hedrick, 2006).

Nell'ambito di tutte le fasi, dalla estrazione in miniera a quella di ogni singolo elemento delle REE esistono delle implicazioni ambientali non trascurabili derivanti da una carenza della normativa ambientale e regolamenti in materia di REE. Questo aspetto è ancor più rilevante quando nei minerali grezzi delle REE e di altri elementi, sono associate componenti radioattive. Ad esempio i depositi placer della Malesia contengono xenotime più uranio (2%) e torio (0.7%), motivo per cui l'attività estrattiva è stata sospesa e il sito minerario chiuso (Meor Yusoff e Latifah, 2000). Altro caso è il blocco dei trattamenti imposto dall'Australia, Cina ed Europa sulle sabbie litoranee contenenti monazite a causa dei rilevanti problemi ambientali connessi alle attività (Curtis, 2009).

Per i depositi residuali di argilla derivanti dai graniti (Cina Meridionale), il vantaggio sta nel basso contenuto in elementi radioattivi (Kanazawa e Kamitani, 2006). Tuttavia, anche in questo caso il problema ambientale è lo sfruttamento illegale dei depositi, conseguente alla mancanza di regolamenti specifici e controlli, responsabile del vasto inquinamento da sostanze chimiche usate nel processo di raffinamento delle REO, dell'inquinamento delle acque, dei suoli destinati all'agricoltura e delle malattie a carico dei lavoratori e della popolazione (Hilsum, 2009).

1.4 Produzione

Il mercato delle REE è estremamente dinamico. Essendo un materiale strategico in numerosi settori tecnologici, la minima fluttuazione di domanda e offerta può causare conseguentemente un'ampia fluttuazione dei prezzi sul mercato, dovuta principalmente alla disponibilità delle aziende a pagare un prezzo maggiore rispetto a quelli correnti per assicurarsi delle forniture adeguate a supportare la produzione. L'industria ha cercato di utilizzare materie diverse in alcuni cicli produttivi, ma la versatilità delle REE ha mantenuto la crescita dei prezzi stabile negli ultimi tempi (fonte: ENEA).

Il mercato ha attraversato diverse fasi negli ultimi 30 anni. Negli anni 50/60 la domanda era principalmente governata dalla richiesta di Europio e la miniera di Mountain Pass negli Stati

Uniti era il maggior fornitore. Negli anni 80 e all'inizio degli anni 90 la domanda di Cerio, consentì alla miniera di Bayan Obo, ricca di tale elemento, di diventare uno dei maggiori fornitori mondiali. Oggi la richiesta di neodimio, praseodimio e disprosio, per la produzione di magneti, sta spingendo il mercato. In futuro il consumo di europio, terbio e ittrio nella produzione di fosfori potrà divenire un riferimento per la previsione dell'andamento del mercato (fonte: ENEA). La disponibilità di REE non è certamente ridotta in natura, è tuttavia vero che le terre rare pesanti (HREE) non sono molto abbondanti e, inoltre, distribuite in modo diverso sulla terra. Le risorse mondiali in merito alle terre rare sono buone dato che esse sono relativamente abbondanti nella crosta terrestre, ma le quantità estraibili sono meno comuni rispetto alla maggior parte degli altri minerali. Le risorse sono contenute principalmente in depositi di bastnasite e monazite dislocati soprattutto in Cina e negli Stati Uniti, mentre in Australia, Brasile, India, Malesia, Sud Africa, Sri Lanka, Thailandia, prevalgono depositi di monazite. La Cina produce quasi il 97% delle terre rare che si trovano sul mercato mondiale malgrado sul suo territorio si trovi meno del 40% delle riserve mondiali di questi metalli (figure I-4 e I-5).

Il dominio del mercato delle REE da parte dei cinesi è iniziato negli anni '80 con la separazione di REE nella miniera di ferro di Bayan Obo nella regione interna della Mongolia e poi negli anni '90 con i depositi residuali di argilla diventati la maggior fonte di produzione delle REE su scala mondiale. Nel 2006 la Cina ha prodotto 98.000t di REO, gran parte della produzione mondiale. La produzione cinese attuale avviene nella regione di Batou come prodotto secondario dell'estrazione del ferro. Altre miniere attive sono presenti nella regione del Sichuan e nella provincia di Jiangxi. Le risorse a basso costo provenienti dalla Cina hanno mantenuto i prezzi e le forniture relativamente stabili per più di 20 anni (Haxel et al, 2006). La percentuale così alta del mercato occupata dai cinesi, pone seri problemi all'approvvigionamento della materia prima e alle strategie internazionali di "controllo" del mercato stesso. Da anni ormai, fonti ufficiali cinesi hanno sollevato dubbi sulla disponibilità di REE dalla miniera di Bayan Obo, e che la fornitura di HREE dai depositi della Cina Meridionale è limitata a causa del forte impatto ambientale provocato dalle attività estrattive. Già nell'aprile del 2006 il Ministero Cinese delle Miniere aveva limitato la produzione annuale dei REO e nonostante la domanda cinese di terre rare cresca ad un tasso del 10% o più l'anno, il paese frena la quota di esportazione verso altri Paesi, dando chiare indicazioni di volerle ridurre ulteriormente (Humphries, 2010). L'obiettivo cinese sembra quello di arrivare entro il 2015 al totale consumo interno della risorsa prodotta lasciando come unica scelta, alle industrie straniere che vogliono utilizzare le terre rare cinesi, di spostare in Cina la

produzione. Questa è la causa prevedibile dell'ascesa dei prezzi delle REE negli ultimi anni. Per motivi di carattere internazionale e per garantire una stabilità economica globale, la Cina continua ad esportare alcune materie prime, nonostante sia forte la richiesta interna industriale. Gli Stati Uniti hanno dominato il mercato delle REE dall'inizio degli anni '60 fino a quello degli anni '90. A causa della dominanza cinese e delle limitazioni alla produzione a Mountain Pass, dovute alle normative per la protezione ambientale, la miniera ha ridotto l'estrazione fino alla chiusura nel 2003. Tuttavia le concessioni sono state rinnovate e l'estrazione con produzione su piccola scala dovrebbe ricominciare. Dati i vincoli normativi a protezione dell'ambiente la previsione di riavvio della produzione è per il 2013 (Morgana, 2011). Le stime sul deposito sono pari a 4.3 milioni di tonnellate circa di REO (Kingsnorth, 2008b).

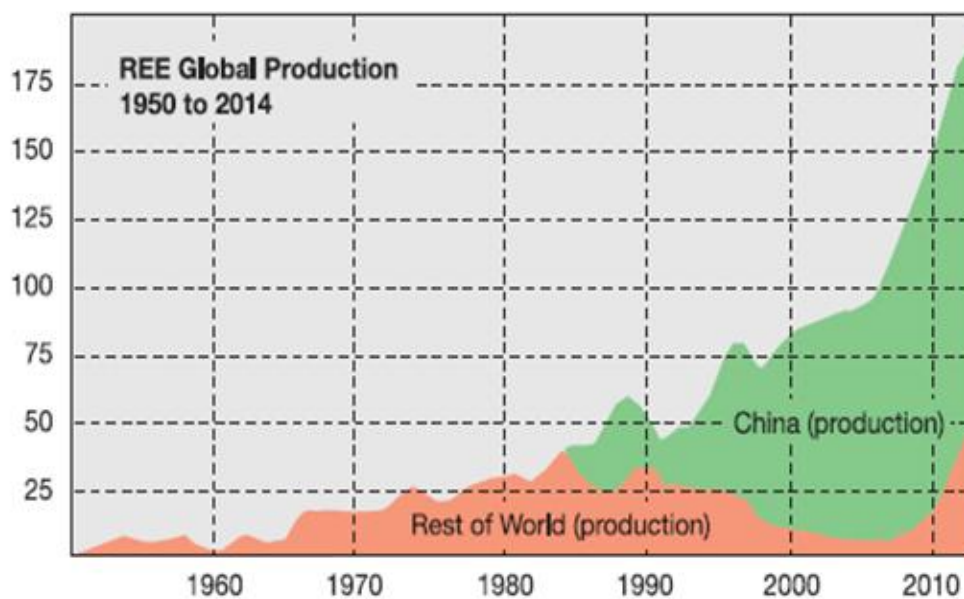


Figura I-4. Produzione mondiale di terre rare (USGS, 2010)

Importanti risorse in US sono presenti nel Wyoming, in Alaska (LREE e HREE associate a mineralizzazioni ad uranio presso Bokan Mountain – Ucore Uranium, 2010), nello Utah (depositi di sabbie profonde contenenti mineralizzazioni di REE- GWMG Ltd, 2010), in Idaho, Montana e Missouri (Hedrick, 2008). Tra le riserve del CIS predominano i depositi di loparite (Kosynkin et al., 1993). Globalmente la stima rende conto di circa 19 milioni di tonnellate (Hedrick, 2010). L'Australia possiede la quarta riserva più grande di REE nel mondo, localizzata tra depositi diversi. Presso i depositi di Mount Weld (Ovest Australia)

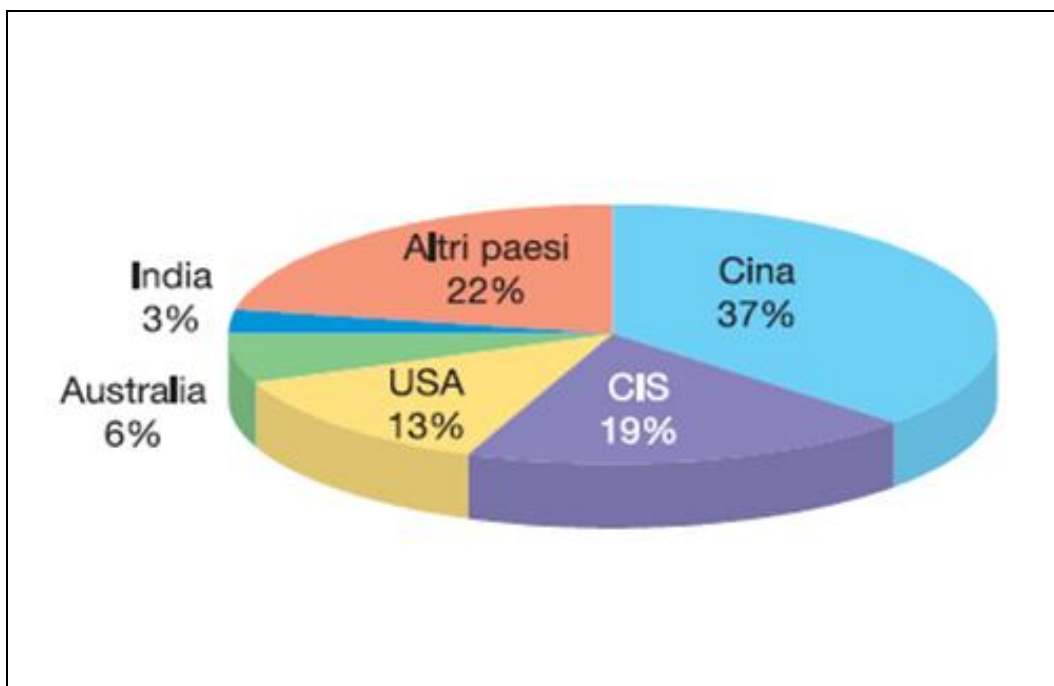


Figura I-5. Depositi mondiali di terre rare (Fonte : Lanthanide Resources and Alternatives).

esiste una mineralizzazione molto spinta in grado di fornire secondo le stime oltre 10 milioni(ton) di materiale con il 9,7% di REO. Nel Sud Australia, invece, dai depositi IOCG (o polymetallic Olympic Dam) la percentuale di REO fruttabile è bassa (0.5%) a fronte di un volume stimato di 45 milioni(ton). Diversi depositi sono famosi per la presenza di zirconio, mentre altri, come i depositi di sabbie minerali pesanti contengono monazite non sono esplorabili a causa della loro radioattività. (Lambert et al., 2008).

In India sono presenti sia depositi minerali rocciosi sia placer. Le stime secondo l'USGS specificano circa 3.1 milioni (ton). Sempre nel Sud-Est dell'Asia, Vietnam, Thailandia, Indonesia e Malesia contribuiscono con le proprie riserve alla produzione mondiale di REE seppur con quantitativi inferiori. Le risorse rimanenti sono dislocate in tante altre aree geografiche del mondo, come Canada, Groenlandia, Malawi, Madagascar, Kenya, Namibia, Burundi, Mauritania, Egitto, Mozambico, Brasile, Argentina, Uruguay.

La risposta alla politica monopolistica cinese in merito alle terre rare ha indotto molti Paesi a incentivare l'esplorazione di nuovi siti minerari e dove possibile, avviare l'estrazione (figura I-6). I progetti correnti e futuri sono numerosi (tabella I-4) e diverse idee prendono piede per ovviare alla predominanza cinese e all'impossibilità di riapertura dei giacimenti presenti. Da un lato si cerca di rafforzare o creare nuovi legami con produttori alternativi e migliorare la stabilità geopolitica dei Paesi in via di sviluppo, dall'altro si è pensato di incentivare la ricerca nell'ottica del miglior uso della risorsa e recupero della stessa mediante il riciclo.



(1) Lynas Corp, (2) Molycorp Minerals, (3) (4) Great Western Minerals, (5) Alkane Resources, (6) Vietnamese govt/Toyota Tsusho/Sojitz, (7) Arafura Resources, (8) Avalon Rare Metals, (9) Kazatomprom/Sumitomo, (10) Stans Energy, (11) Greenland Minerals and Energy, (12) Rare Element Resources, (13) Pete Mountain Resources, (14) Quest Rare Minerals, (15) Ucore Uranium, (16) US Rare Earths, (17) Matamec Explorations, (18) Etruscan Resources, (19) Montero Mining, (20) Tasman Metals, (21) Neo Material Technologies/Mitsubishi

Figura I-6. Progetti di estrazione mineraria di terre rare (Industrial Minerals via Watts, 2010).

Tabella I-4. Progetti correnti e futuri per la produzione di REE - per elemento (Kingsnorth e Roskill, 2010; USGS, 2010).

	Estimated 2010 production	Assumed additional production by 2015							Total additional production by 2015	Estimated 2015 production
		Mountain Pass (USA)	Mt. Weld (Australia)	Nolans Bore (Australia)	Nechalacho (Canada)	Dong Pao (Vietnam)	Hoidas Lake (Canada)	Dubbo Zirconia (Australia)		
Lanthanum	33,887	6,640	3,900	2,000	845	1,620	594	585	16,184	50,071
Cerium	49,935	9,820	7,650	4,820	2,070	2,520	1,368	1,101	29,349	79,284
Praseodymium	6,292	868	600	590	240	200	174	120	2,792	9,084
Neodymium	21,307	2,400	2,250	2,150	935	535	657	423	9,350	30,657
Samarium	2,666	160	270	240	175	45	87	75	1,052	3,718
Europium	592	20	60	40	20	0	18	3	161	753
Gadolinium	2,257	40	150	100	145	0	39	63	537	2,794
Terbium	252	0	15	10	90	0	3	9	127	379
Dysprosium	1,377	0	30	30	35	0	12	60	167	1,544
Yttrium	8,750	20	0	0	370	4	39	474	907	9,657
Total	127,315	19,968	14,925	9,980	4,925	4,955	2,991	2,913	60,657	187,972

1.5 Usi

La versatilità di ogni singolo elemento delle REE è ampia e dimostrata dalle numerosi applicazioni possibili a livello industriale nel campo dell'elettronica, della produzione di vetro, della ceramica, della metallurgia, della chimica e dell'alta tecnologia.

Lantanio. Usato nella produzione di acciai (migliora la malleabilità, duttilità e resilienza) e leghe speciali (es. leghe che fungono da "spugne di idrogeno" capaci di adsorbire reversibilmente fino a 400 volte il loro volume di idrogeno gassoso - LaNi_5 e derivati – Ugazio, 2011), fibra ottica, vetri ottici, batterie ricaricabili (elettronica di consumo, auto elettriche e ibride), illuminazione ad alta intensità o a carboni (es. per la proiezione di film, illuminazione di teatri, ecc.), propulsori ionici per veicoli spaziali, sensori ad alta sensibilità, sorgenti di emissione per strumenti (es. microscopi elettronici), pietrine per accendisigari (formate da una lega metallica piroforica composta in percentuali variabili da Ce, La e Nd), catalizzatori per il cracking del petrolio per la produzione di combustibile; aggiunto al ferro aiuta a produrre perlite, mentre aggiunte al molibdeno diminuiscono la durezza, la fragilità e la sensibilità del metallo agli sbalzi di temperatura; l'ossido di lantanio (La_2O_3) migliora la resistenza del vetro all'attacco degli alcali ed è usato nella manifattura di speciali vetri ottici come vetro assorbente gli infrarossi, lenti per occhiali, fotocamere e telescopi (alto indice rifrattivo e bassa dispersione dei vetri alle terre rare). Altri utilizzi sono nelle valvole in elettronica (ossido e boruro di La), in batterie ricaricabili NiMH⁴ (Bauerlein et al., 2008), in composti per la lucidatura di vetri e marmi, nella datazione (lantanio-bario) di rocce e minerali, in vetri speciali, in catalizzatori e nel trattamento delle acque (nitrato di lantanio), in alcuni tipi di elettrodi al tungsteno per la saldatura TIG⁵ (circa 1.5% di La), in sostituzione del torio (elettrodi "torciati") per ridurre i rischi presenti nelle operazioni di saldatura legati all'emissione di radiazioni ionizzanti e nelle operazioni di affilatura degli elettrodi poiché il lantanio è meno pesante del torio.

Cerio. In metallurgia è utilizzato per ottenere leghe di alluminio, di magnesio (3-4% Ce più 0.2-0.6% Zr riduce la granulosità, consente fusioni di forme complesse, aumenta la resistenza al calore), per la produzione di magneti permanenti e acciai (riduce i solfuri, gli ossidi e consente la degassazione); in acciai inossidabili funge da agente indurente (per precipitazione); aggiunto alle fusioni in ghisa evita la grafitizzazione e consente la produzione

⁴ NiMH: Nichel Metal Hybride.

⁵ TIG: Tungsten Inert Gas.

di ghisa malleabile; è presente nelle lampade ad arco voltaico nell'industria del cinema e come agente ossidante volumetrico nell'analisi quantitativa. Alcuni composti di cerio sono utilizzati nella produzione del vetro, sia come componenti sia come decoloranti, altri per produrre smalti colorati, mentre diversi composti del cerio(III) e cerio(IV) trovano impiego come catalizzatori nella sintesi di composti organici. In particolare, l'ossido di cerio(III) viene impiegato nelle marmitte catalitiche come convertitore catalitico per la riduzione delle emissioni di monossido di carbonio dai gas di scarico dei veicoli a motore. È adottato come catalizzatore nei motori diesel con tecnologia FAP⁶. Secondo alcuni studi in vitro, la cerina⁷, diffusa nell'ambiente dai FAP, potrebbe essere dannosa se respirata in forma di nanoparticella in quanto ha una grande facilità di ingresso nelle cellule e di interazione con alcuni sistemi proteici (Schipper, 2005). Può essere impiegato per la produzione di idrogeno, nel ciclo dell'ossido di cerio(IV)-ossido di cerio(III), un processo termochimico a due fasi di idrolisi dell'acqua (SolarPACES, 2006)⁸. Addizionato ad una ceramica assieme all'ossido di stagno(II) (SnO), l'ossido di cerio(III) viene impiegato per la produzione di porcellane fluorescenti (tale fluorescenza è osservata solamente dopo la cottura della porcellana, la quale sarà in grado di assorbire luce ultravioletta per poi emettere nel visibile a circa 400nm, conferendole uno spettro di emissione simile a quello dei denti naturali (Peplinski et al., 1980). L'ossido di cerio è un ottimo conduttore ionico ed usato per questo in lampade a gas incandescente (insieme ad ossidi di Th, La, Mg e Y); un catalizzatore per i composti del carbonio utilizzato nei forni autopulenti nelle pareti dei quali viene incorporato; usato nelle celle a combustibile a ossidi ceramici (SOFC)⁹; un lucidante nell'industria del vetro; un catalizzatore nel processo di cracking della raffinazione del petrolio. Aggiunto al vetro consente l'assorbimento selettivo della luce ultravioletta. (Fonte: Los Alamos National Laboratory).

Praseodimio. È impiegato principalmente come componente nelle leghe REE-Co per i magneti permanenti nei motori elettrici *brushless* e come per altre terre rare, nell'industria cinematografica (forma il nucleo delle lampade ad arco), nelle leghe ad alta resistenza (come agente legante del magnesio nei motori d'aereo, per conferire colorazione al vetro e agli

⁶ FAP: Filtro Attivo Antiparticolato.

⁷ Cerina: il sistema FAP aggrega il particolato dei gas di scarico in agglomerati di particelle senza un legame chimico

miscelando al gasolio una sostanza chimica detta "cerina" (ossido di cerio).

⁸ SolarPACES: Solar Power And Chemical Energy Systems.

⁹ SOFC: Solid Oxide Fuel Cell.

smalti (giallo), come componente del vetro al didimio¹⁰ per occhiali da saldatori o soffiatori di vetro, in alcune batterie e convertitori catalitici. (Fonte: Los Alamos National Laboratory).

Neodimio. Elemento molto importante delle REE fondamentale per la produzione di magneti permanenti ad alta forza coercitiva (lega $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{Bo}$) presente in tantissimi apparati tecnologici moderni quali sensori ottici, generatori eolici, satelliti, veicoli ibridi, auricolari ergonomici e altoparlanti sensibili alle alte frequenze (migliora la qualità del suono), in diversi tipi di microfoni professionali (conferisce maggiore sensibilità, miglior rapporto segnale/rumore), ecc.. Altri impieghi sono come componente del didimio (colorazione degli occhiali e degli schermi per saldatori), come colorante per vetri utilizzati come filtri per osservazioni astronomiche (dal violetto al rosso-vino sino a tonalità calde di grigio con picchi di assorbimento particolarmente stretti). Il Nd consente di compensare il colore verde dei vetri, impartito dal ferro come contaminante (Ugazio, 2011); i suoi sali sono usati come coloranti per smalti; è impiegato come drogante in certi materiali trasparenti nei laser all'infrarosso (1054-1064 nm) fra cui il granato di ittrio e alluminio (Nd-YAG), il fluoruro di ittrio e litio (Nd-YLF), il vanadato di ittrio (Nd-YVO) e nei vetri al neodimio (Nd-vetro) (questi ultimi sono usati per costruire i laser a impulsi più potenti del mondo, in grado di fornire potenze dell'ordine del terawatt per ogni singolo impulso; gruppi di questi laser vengono usati negli esperimenti di fusione nucleare per ottenere il confinamento inerziale dell'idrogeno).

In Cina è frequente l'utilizzo di composti delle terre rare come fertilizzanti. Un caso particolare è l'uso di Nd^{3+} come agente di crescita per le piante a causa di una probabile affinità con Ca^{2+} (Wei e Zhou, 2000).

Promezio. Questo elemento differisce dagli altri lantanidi per l'alta radioattività e per il tempo di dimezzamento breve. È presente sulla terra come prodotto temporaneo dal decadimento radioattivo di altri elementi. Trova impiego come tracciante nella ricerca, fonte di radiazioni beta per misure di spessore, fonte luminosa per segnali ad alta affidabilità (si usa il fosforo per assorbire radiazioni beta e produrre luce), in batterie nucleari (mediante fotocellule la luce è convertita in corrente elettrica: usando ^{147}Pm la vita utile di tali batterie arriva a circa cinque anni), fonte portatile di raggi X in futuro, fonte ausiliaria di calore o energia per satelliti e

¹⁰ Didimio: scoperto da C.G. Mosander intorno al 1841 nelle sabbie ceritiche, fu successivamente (1885) riconosciuto

da Auer von Welsbach come una mescolanza di due elementi del gruppo delle terre rare, e praseodimio.

sonde spaziali, e per costruire laser per comunicare con sottomarini in immersione. (Fonte: Los Alamos National Laboratory).

Samarium. Assieme ad altri elementi dei lantanidi e non, serve per produrre magneti permanenti e magneti con una resistenza maggiore (Sm-Co_5 con elevata smagnetizzazione) alla degradazione in seguito all'esposizione alle alte temperature (oltre 700°C). Ulteriori applicazioni interessano il settore cinematografico, la realizzazione di laser e maser (drogando cristalli di CaF_2), nei reattori nucleari come assorbitori di neutroni e la creazione di leghe speciali. L'ossido di Sm è utile per produrre vetri capaci di assorbire la luce infrarossa; è un catalizzatore per la disidratazione e la deidrogenazione dell'etanolo. Altro impiego è nel campo della medicina nei farmaci anticancro (Seregini et al., 2011), mentre una possibile applicazione in futuro potrà riguardare il settore dei superconduttori.

Europio. Tale elemento è richiesto nei settori commerciali e industriali nel campo del drogaggio di alcuni materiali vetrosi per la realizzazione di laser. L'ossido di europio, Eu_2O_3 , è comunemente usato per produrre i fosfori rossi adottati negli schermi e computer; come attivatore dei fosfori a base di Y, nella produzione di vetri fluorescenti. Sali chirali di Eu vengono usati nell'analisi di risonanza magnetica nucleare (per semplificare spettri in cui molti segnali risuonano in una regione stretta e affollata; in particolare, il complesso $\text{Eu}(\text{hfc})_3$ viene utilizzato per discriminare gli enantiomeri di una molecola, creandone delle induzioni diastereoisomeriche). Una possibile applicazione in futuro, oggetto di studio, sarà nei reattori nucleari per via della sua capacità di assorbire i neutroni e rimanere stabile (Gupta e Krishnamurthy, 2005, Jackson e Christiansen, 1993). Per quanto sia più stabile Eu^{2+} , lo ione Eu^{3+} assieme al Sm^{3+} sono gli unici ioni lantanidi ad avere stati elettronici eccitati accessibili anche a temperatura ambiente.

Gadolinio. Alcune sue applicazioni ricalcano quelle di altre terre rare: produzione di fosfori verdi per il colore dei monitor; le insolite proprietà metallurgiche permettono, aggiungendo l'1% di Gd al ferro, al cromo ed alle loro leghe di migliorare la lavorabilità, la resistenza alle alte temperature e all'ossidazione; è impiegato per produrre granati all'Y-Gd, utilizzati nei dispositivi a microonde; l'elevato momento magnetico e la bassa temperatura di Curie, vicina alla temperatura ambiente, rende il Gd idoneo alla realizzazione di sensori magnetici di temperatura. La grande stabilità dello ione Gd^{3+} (paramagnetico) è dovuta a 7 elettroni spaiati nell'orbitale 4f. Questa proprietà consente l'uso dello ione in soluzione, complessato da

leganti ciclici poliamminopolicarbossilici, come mezzo di contrasto intravenoso nelle immagini a risonanza magnetica a scopo diagnostico (NMR).

Il gadolinio viene usato per la produzione di compact disc (CD), di dispositivi di memoria per computer e nelle barre del nocciolo di specifici reattori nucleari come assorbitori di neutroni al fine di controllare la reattività iniziale e la distribuzione di potenza (Abbate et al., 2011).

Terbio. È impiegato per drogare il fluoruro di calcio, il tungstato di calcio e il molibdato di stronzio, materiali usati nella realizzazione di transistor ed altri componenti elettronici; assieme all'ossido di Zr funge da stabilizzante delle celle a combustibile che operano ad alta temperatura; è presente in alcune leghe metalliche e l'ossido viene usato per preparare i fosfori verdi delle lampade a fluorescenza e dei monitor. Usato in sensori di precisione, attuatori e sistemi sonar. Il borato di Tb e Na è un materiale che emette luce laser a una frequenza di 546 nm. È, come tanti altri elementi, uno degli emergenti per quanto concerne le possibili applicazioni nel campo delle nanotecnologie.

Disprosio. È usato, assieme al Nd, per aumentare la forza coercitiva dei magneti permanenti nei motori per veicoli ibridi, mentre da solo aumenta la resistenza alla corrosione dei magneti; presente nei dosimetri per la misura delle radiazioni ionizzanti; l'alto punto di fusione lo rendono potenzialmente utile per controllare e limitare le reazioni nucleari nei reattori; il bromuro e lo ioduro di disprosio sono impiegati nell'illuminazione ad alta intensità; trova impiego col vanadio e altri elementi nella realizzazione dell'illuminazione commerciale e laser; diversi sali di Dy-Cd (calcogenuri) sono usati come sorgenti di radiazione infrarossa per studiare le reazioni chimiche nucleari; l'alta suscettibilità alla magnetizzazione rende il Dy e i suoi composti utile nei sistemi di memorizzazione dati. È, infatti, uno dei componenti del Terfenol-D¹¹ (insieme a Fe e Tb), una lega magnetostrittiva¹² importante impiegata nei trasduttori, nei risonatori meccanici a larga banda, in molti strumenti analitici, attuatori e negli iniettori di combustibile liquido ad alte prestazioni (ETREMA Products, Inc., 2003). Altri impieghi riguardano la realizzazione di compact disc (CD); la fabbricazione di cementi speciali (ossido di disprosio assieme al nichel) capaci di assorbire facilmente i neutroni senza collassate o contrarsi anche dopo un prolungato bombardamenti di neutroni. Composti di Dy sono adoperati come nanofibre per l'alta resistenza e la grande superficie disponibile e usati per questo in altri materiali come rinforzo e come catalizzatore.

¹¹ Terfenol-D: lega di (TbxDy1-yFe2) sviluppata negli anni '70 dalla Naval Ordnance Laboratory (NOL).

¹² Magnetostrittiva: tendenza di un materiale a deformarsi lungo la direzione di magnetizzazione, in funzione del campo magnetico applicato.

Olmio. Grazie alle sue proprietà magnetiche, tale elemento è utilizzato per produrre campi magnetici artificiali, laser a microonde (assieme ai granati ittrio e ferro e nel fluoruro di ittrio e lantanio), laser per applicazioni medicali e dentali e nella comunicazione a fibra ottica. Similmente al disprosio, può assorbire grandi quantità di neutroni prodotti dalla fissione nucleare per cui è utile per produrre barre di controllo per reattori nucleari.

I vetri colorati con ossido di Ho (funge da colorante giallo per il vetro) sono usati come standard per la taratura degli spettrofotometri che lavorano nel campo della luce UV-visibile.

Erbio. Rappresenta un elemento delle REE relativamente scarso dagli usi svariati: come filtro in fotografia, additivo in metallurgia (ottima resilienza), assorbitore di neutroni in campo nucleare, come elemento drogante per le fibre ottiche per produrre amplificatori coassiali; aggiunto al vanadio, ne abbassa la durezza migliorando nel contempo la lavorabilità; L'ossido di Er conferisce un colore rosa a smalti lucidi per vetro o ceramica e, spesso, anche per lenti di occhiali da sole e bigiotteria. Infine, l'erbio può essere utilizzato per ottenere laser per applicazioni medicali, dentali e dermatologiche, e combinato con l'ittrio aiuta ad ottenere potenti laser usati per il taglio dei metalli.

Tulio. Gli alti costi di produzione limitano lo sviluppo commerciale di tale elemento per cui le applicazioni sono decisamente modeste rispetto alle altre terre rare (ad eccezione del Pr, impossibile da estrarre in quantità commercialmente importanti). Gli usi attuali riguardano la creazione di laser, fonte di radiazioni per dispositivi portatili a raggi γ da impiegarsi nei controlli non distruttivi industriali (bombardando il ^{169}Tm stabile con una sorgente di neutroni), fonte di energia sfruttando l'isotopo instabile ^{171}Tm e potenzialmente impiegato nei materiali magnetici ceramici (ferriti) presenti nei dispositivi a microonde. (Fonte: Los Alamos National Laboratory).

Itterbio. Rappresenta un elemento utile in tecnologie come celle solari, leghe d'acciaio ad alte prestazioni (come additivo per migliorare le proprietà reologiche, la forza e la grana), laser ad alta potenza (alcuni sali dell'Yb), inchiostri anti-falsificazione, visori notturni. Alcune leghe contenenti Yb sono usate addirittura in odontoiatria, mentre analogamente al tulio, un suo isotopo trova uso come fonte di raggi γ in dispositivi per controlli non distruttivi.

Lutezio. Di colore bianco-argenteo, tale metallo è resistente alla corrosione e relativamente stabile all'aria nonché il più pesante degli elementi delle REE. I modesti usi commerciali sono

una diretta conseguenza del suo elevato costo di preparazione in quantità industrialmente accettabili e del relativo uso su piccola scala. Il Lu trova impiego in catalizzatori per la raffinazione del petrolio e per reazioni di alchilazione, idrogenazione e polimerizzazione. Il Ce drogato con ossiortosilicato di lutezio (LSO) è il composto preferito per i sensori nella PET¹³ (Daghighian et al., 1993).

1.6 Le Terre Rare nel ciclo produttivo di contenitori per acque minerali

Tra i numerosi impieghi delle terre rare, esiste quello relativo all'industria vetraria in particolare nella produzione di contenitori in vetro destinati al settore alimentare. Alcuni elementi delle REE per le peculiarità possedute sono in grado di conferire al vetro determinate proprietà.

Per definizione il vetro è un materiale solido amorfo formatosi per progressiva solidificazione di un liquido viscoso, ottenuto per fusione di minerali cristallini. È composto da una miscela omogenea di ossidi in proporzioni variabili, distinti in formatori e modificatori del reticolo vetroso. I principali *formatori* di reticolo (vetrificanti) sono la silice (SiO₂, biossido di silicio) e l'anidride borica (B₂O₃), ma molti altri ossidi tri o tetravalenti (di fosforo, germanio, allumina, ecc.) hanno queste caratteristiche. I *modificatori* si distinguono in *fondenti* (ossidi alcalini, principalmente di sodio e potassio) e *stabilizzanti* (ossidi alcalino-terrosi di calcio, magnesio, bario). Gli ossidi di alcuni elementi come il piombo (Pb) possono essere sia formatori che modificatori del reticolo.

La silice, il maggior costituente di rocce e sabbie, è la più importante materia prima per l'industria vetraria. Tuttavia, la silice naturale, non ha le caratteristiche necessarie per la produzione del vetro, sia perché forma dei minerali complessi con altri ossidi (come ad esempio nelle argille e nei feldspati con l'allumina, Al₂O₃), sia perché contiene degli elementi come il ferro che, anche in piccola quantità, danno al vetro una colorazione indesiderata. Solo silice che contiene meno dello 0,1% di ossido di ferro (Fe₂O₃) può essere usata per la produzione di lastre. Ancor più basso, meno dello 0,001% deve essere il contenuto di altri minerali, come gli ossidi di cromo, cobalto, rame, ecc., che hanno un potere colorante maggiore di quello del ferro.

L'ossido di sodio, fondente aggiunto sottoforma di carbonato (soda) o nitrato, serve per abbassare la temperatura di fusione del quarzo (circa 1700 °C). La soda, a circa 800°, si

¹³ PET: Positron Emission Tomography.

decompone in anidride carbonica (gas) ed ossido di sodio. Quest'ultimo ha la capacità di reagire, allo stato solido, con la silice trasformando il quarzo in silicati di sodio che fondono a più bassa temperatura. Allo stesso modo si comporta l'ossido di potassio, aggiunto sotto forma di carbonato di potassio (K_2CO_3) o potassa. Oltre a rendere più fusibile la silice, la soda (o potassa) ha la proprietà di allungare l'intervallo di temperature entro il quale il vetro solidifica (intervallo di lavorazione).

Al fine di incrementare la stabilità del vetro, parte della soda è sostituita con stabilizzanti, ossia composti che rinforzano il reticolo vetroso: ossidi bivalenti di calcio (CaO), magnesio (MgO), bario (BaO), piombo (PbO) e zinco (ZnO). Dal carbonato di calcio, sotto forma di marmo o calcare, si ricava il relativo ossido che entra a far parte del vetro, mentre la dolomite (carbonato misto di calcio e magnesio) è usata per sostituire, in parte o completamente, il carbonato di calcio. Un ulteriore miglioramento si ha introducendo l'allumina (Al_2O_3) e l'anidride borica (B_2O_3). L'allumina, solitamente aggiunta sotto forma di feldspati alcalini (composti di silice, allumina e ossidi di sodio o potassio), serve a migliorare la resistenza chimica del vetro ed a controllare la viscosità del fuso. Il piombo è aggiunto sotto forma di ossido prodotto industrialmente (minio, Pb_3O_4 oppure litargirio, PbO), e permette, ad alte percentuali, di abbassare la temperatura di fusione, diminuire la durezza del vetro e aumentarne la brillantezza.

Per rendere la miscela vetrificabile completa vengono aggiunti i composti affinantivi, come gli ossidi di arsenico (As_2O_5) e di antimonio (Sb_2O_3) associati a nitrati o in altri casi solfati associati a piccole quantità di composti riducenti (carbone, loppa d'altoforno, ecc.). Il vetro, così ottenuto, non è ancora il vetro puro trasparente ed incolore o colorato dato che alcuni elementi, come il ferro ed il cromo, sono sempre presenti in piccolissima quantità e sufficienti a colorare leggermente. Si ricorre pertanto, al decolorante: uno o più elementi in piccola quantità correggono la tonalità di colore secondo un principio fisico (sovrapposizione di un colore complementare che annulla quello ad esempio del ferro) o chimico (ossidazione o riduzione dell'elemento colorante; il ferro, per esempio, a parità di concentrazione nel vetro, colora molto più intensamente se si trova allo stato ridotto che non allo stato ossidato). Il biossido di manganese agisce in tutti e due i modi e, fissato nel vetro, ha la capacità di catturare l'energia della luce solare e, quindi, di ossidarsi, dando al vetro una colorazione giallo-viola. Per questa sua instabilità è sostituito da una miscela di elementi come il selenio, il cobalto e terre rare che, dosate singolarmente, correggono la tonalità del colore bianco.

Infine, per la colorazione dei vetri si aggiunge alla miscela vetrificabile una o più sostanze. L'intensità della colorazione dipende dalla quantità di colorante introdotto, dalla presenza o

meno di sostanze ossidanti o riducenti nell'atmosfera del forno, dalla conduzione termica della fusione e dal tipo di colorazione ionica o colloidale (tabella I-5) (Moretti, 2004).

Tabella I-5. Principali elementi e composti coloranti con i relativi effetti a seconda delle condizioni operative ossidanti o riducenti. (Fonte: Moretti, 2004, AMPI, 2011).

Elemento/composto	Colorazione prodotta	
	Condizioni ossidanti	Condizioni riducenti
Colorati ionici		
Ossido cobalto	Blu	Blu
Ossido rame	Acquamarina	Verde
Manganese	Viola	
Cobalto-Manganese	Ametista, nero	Ametista, nero
Ferro	Giallo	Verde-blu
Zolfo-Ferro		Giallo-Ambra
Coloranti colloidali	Condizioni ossidanti	Condizioni riducenti
Zolfo-Cadmio		Giallo
Zolfo-Cadmio-Selenio		Rosso
Rame		Rosso rubino
Oro		Rosso rubino
Argento		Giallo

Terre rare	
Composto	Azione prodotta
Ossido di Ce	lucidante, decolorante
Ossido di Er	colore rosa
Ossido di La	aumenta resistenza
Ossido di Nd	colore porpora
Ossido di Pr	lucidante/colore giallo

1.7 Stato dell'arte sul riciclo e sulle possibili alternative

La forte pressione che l'industria moderna e altamente tecnologica sta esercitando sulle riserve di terre rare, ha indotto molti Paesi a valutare altri elementi e/o composti alternativi da un lato, e tecniche innovative di riciclo delle terre rare dall'altro. Questa attenzione scaturisce dall'incertezza nella fornitura di materie prime e dall'esigenza delle terre rare per realizzazioni specifiche per i quali i sostituti sono sconosciuti o presentano performance inferiori (Haxel et al., 2002). Spesso le alternative sono costose (es. platino) e accessibili solo a pochi settori industriali (Bonel e Chapman, 2005). Nonostante gli sforzi, le previsioni future in merito a possibili sostituti delle REE sono scarse e limitate a poche applicazioni (acciaio, barre dei reattori nucleari, decoloranti per vetro, ecc.), in particolar modo laddove sono coinvolte le proprietà metallurgiche e magnetiche.

Diversi studi hanno dimostrato la possibilità di recupero delle terre rare da specifici materiali e, quindi, l'importanza di tale approccio considerando l'aumento dei trend di richiesta futuri delle REE. In genere, dopo un processo laborioso, le quantità ricavate sono ridotte e i prodotti ottenibili presentano una qualità non paragonabile con quella dei corrispettivi originali.

Un esempio di riciclo di apparecchiature contenenti REE è quello relativo al trattamento delle batterie alcaline NiMH mediante smontaggio in sicurezza, separazione dell'anodo e del catodo e riciclo della lega-REE con separazione a bassa temperatura (Sloop, 2012).

Un progetto di ricerca ambizioso, denominato LILIEX, in cui sono coinvolti Enea, università, e ulteriori centri di ricerca italiani e russi, intende dare una risposta sostenibile alla carenza di materie prime andandole a prelevare dai rifiuti in modo da tale che da problema possano diventare una risorsa. Esso riguarda lo sviluppo di tecnologie innovative di separazione per la rimozione e il recupero di metalli da rifiuti urbani e industriali (ad esempio, fly ash da incenerimento di RSU, RAEE, residui di fonderia, marmitte catalitiche, ecc.). In particolare, saranno recuperati selettivamente, mediante tecniche idrometallurgiche quali estrazione con solvente, adsorbimento e scambio ionico, metalli come titanio, rame, oro, terre rare e platinoidi.

Il centro ricerche ENEA si era già impegnato anni addietro nella realizzazione di un impianto pilota idrometallurgico per l'applicazione delle tecniche di separazione dei metalli attraverso estrazione con solvente e cromatografia ionica. Tale impianto è stato messo a punto con l'intento di dover processare sia matrici solide che liquide di provenienza diversa da cui, successivamente, estrarre i metalli delle terre rare tramite solvente in stadi multipli controcorrente (Morgana, 2011).

Nel presentare la Strategia Europa 2020, la Commissione Ue aveva già sottolineato l'importanza del riciclo come uno dei settori chiave in grado di cambiare il modello di sviluppo verso uno più ecologicamente sostenibile e che attraverso nuove conoscenze sarà possibile ottimizzare il tasso di recupero di elementi preziosi dai rifiuti e limitare lo sfruttamento delle risorse ancora disponibili.

1.8 Effetti sull'uomo

I lantanidi sono presenti un po' ovunque sulla crosta terrestre con intervalli di concentrazione relativamente ampi e una tossicità considerata bassa. Tuttavia, lo sviluppo tecnologico può incrementare i livelli dei singoli elementi nell'ambiente e allo stesso tempo l'esposizione dell'uomo, in particolar modo i lavoratori che operano in quei settori (siti di estrazione

mineraria, centri di raffinazione dei lantanidi, fonderie, ecc..) dove l'uso delle terre rare è diffuso, ma soprattutto costante. Gli ossidi delle terre rare sono apparentemente le forme meno disponibili per gli esseri umani e per gli animali, mentre altri composti, come i sali (cloruri di La, Ce, Nd, Pr), potrebbero presentare un assorbimento maggiore e indurre effetti citotossici (Palmer et al., 1987). Sono poco assorbiti attraverso la mucosa gastrointestinale e, nel caso, tendono ad accumularsi in diversi organi. I livelli di lantanidi, secondo Goering (2004), nei tessuti umani sono i seguenti (mg Kg^{-1} AW – Ash Weight): fegato, 5; reni, 2; polmone, 4; testicoli, 2; ossa, 200-1 000. Le concentrazioni medie di ciascun elemento della serie in polmoni di soggetti adulti di ambienti urbani, varia tra 4,2-30,5 (mg Kg^{-1} FW – Fresh Weight) di cui per il Tb e Yb sono le più basse, mentre per il Ce sono maggiori. Pertanto, la distribuzione dei lantanidi in tessuti umani segue anche la regola generale di distribuzione dei lantanidi nei materiali terrestri. Il pericolo principale resta l'inalazione delle polveri conseguenti ad una esposizione ripetuta, responsabile degli effetti cronici quali la pneumoconiosi o in casi più gravi la progressiva fibrosi polmonare (Husain et al., 1980; Vocaturo et al., 1983; Sulotto et al., 1986; Haley, 1991). Gli ioni degli elementi in discussione hanno la capacità di alterare l'integrità strutturale di molecole biologicamente importanti e di interagire con l'attività di molti enzimi (Evans, 1983). Un effetto biochimico interessante è l'alta affinità elettrostatica verso i siti di legame per il Ca^{2+} a causa della quale gli ioni dei lantanidi, una volta legati, sono in grado di modificare non solo la struttura di alcune molecole, ma anche di cambiarne le funzioni biologiche. Alcuni lantanidi, quindi, possono spiazzare il Ca^{2+} dal sito di legame e agire come un antagonista biologico. Ad esempio, lo ione La^{2+} è in grado di mimare bene l'attività dello ione Ca^{2+} attivando la calmodulina¹⁴ o proteine simili a questa. L'attività dei singoli elementi può, tuttavia, essere positiva. Numerose indagini sono state condotte sull'influenza antitumorale di alcuni lantanidi e tuttora, sono in corso in via sperimentale per accertare l'influenza su specifiche vie biochimiche (Palasz e Czekaj, 2000). A causa della bassa tossicità per le terre rare non esistono valori limite e valori di concentrazione ammissibile. Inoltre, non risulta significativa l'esposizione dell'uomo a cibo, acqua o aria tranne nei casi di contaminazione antropica, di esposizione a farmaci, di diagnostica per immagini e, più in generale, di alterazione del ciclo geochimico di questi metalli (Andreae et al., 2004).

¹⁴ Calmodulina: proteina importante nei processi di segnalazione intracellulare dove lega ioni Ca^{2+} con alta affinità.

CAPITOLO II

MATERIALI E METODI

Per comprendere come l'interferenza tra materiale del contenitore e l'acqua conservata al suo interno sia in grado di influenzare la distribuzione delle REE e di altri elementi nelle acque minerali, sono state acquistate un certo numero di bottiglie in vetro sia gassate che naturali, appartenenti a marche differenti. A causa di problemi legati alla reperibilità di contenitori con diversa colorazione, la scelta è ricaduta sulle due tipologie prevalenti sul mercato: verde e trasparente. Sia il materiale del contenitore che il liquido in esso contenuto sono stati analizzati dal punto di vista chimico per trarre informazioni circa il contenuto di terre rare ed, eventualmente, riservare l'attenzione sul contenuto "anomalo" di uno o più elementi nelle acque corrispondenti.

2.1 Valutazione della composizione chimica dell'acqua minerale in bottiglia di vetro

Su ogni marca di acqua minerale è stato misurato il pH in laboratorio e confrontato con il corrispettivo riportato in etichetta (Tab. II-1). La stessa tabella include anche altri parametri ripresi dall'etichetta utili per caratterizzare il campione. In seguito, sono state prelevate aliquote di acqua minerale da alcune bottiglie e inviate presso l'Acme Analytical Laboratories Ltd. di Vancouver in Canada per l'analisi chimica tramite ICP-MS. I limiti di rilevabilità (LOD) per i 70 elementi considerati e il corrispondente metodo analitico sono riportati in tabella II-2.

Tabella II-1. Marche totali di acqua minerale considerate in questo studio e alcuni dei parametri corrispondenti riportati in etichetta (eccetto pH lab.). Le marche con il testo sottolineato sono escluse dall'analisi ICP-MS.

Marca	Colore vetro	pH sor.*	pH lab.**	CO ² sor. (mg/l)	T sor. (°C)	EC (µS/cm)	Residuo fisso (mg/L)	Sr ²⁺ (mg/L)	Ba ²⁺ (mg/L)
Levissima nat. ***	trasparente	7,8	6,24	2,2	5,9	124	80,5	n.d.	n.d.
Levissima fr. ****	trasparente	n.d.	4,82	n.d.	5,9	124	80,5	n.d.	n.d.
Norda nat.	trasparente	7,8	7,57	9,5	7,7	261	184	n.d.	n.d.
Norda fr.	trasparente	7,8	4,92	9,5	7,7	261	184	n.d.	n.d.
San Benedetto fr.	trasparente	7,45	5,18	8	15,1	419	271	n.d.	n.d.
San Benedetto nat.	trasparente	7,45	7,5	8	15,1	419	271	n.d.	n.d.
<u>Plose nat.</u>	trasparente	6,6	6,6	6	n.d.	27	22	n.d.	n.d.
<u>Merano fr.</u>	trasparente	6,48	4,4	16	5,5	51	46	<0,02	n.d.

Cerelia fr.	verde	7,4	5,22	n.d.	8	599	378	n.d.	n.d.
Cerelia nat.	verde	7,3	6,7	n.d.	12	573	386	n.d.	n.d.
San Pellegrino fr.	verde	n.d.	5,24	n.d.	22,6	1149	948	3	n.d.
Ferrarelle fr.nat.	verde	6,1	6,04	2350	n.d.	1800	1290	n.d.	n.d.
Fiuggi nat.	verde	7,63	7,4	10	n.d.	158,2	123	0,09	0,25

*: sorgente; **: laboratorio; ***: naturale; ****: frizzante.

Tabella II-2. Metodo analitico e limiti di rilevabilità.

Metodo	Elemento	Unità	LOD	Metodo	Elemento	Unità	LOD
ICP-MS	Ag	µg/L	0,05	ICP-MS	Na	mg/L	0,05
ICP-MS	Al	µg/L	1	ICP-MS	Nb	µg/L	0,01
ICP-MS	As	µg/L	0,5	ICP-MS	Nd	µg/L	0,01
ICP-MS	Au	µg/L	0,05	ICP-MS	Ni	µg/L	0,2
ICP-MS	B	µg/L	5	ICP-MS	P	µg/L	10
ICP-MS	Ba	µg/L	0,05	ICP-MS	Pb	µg/L	0,1
ICP-MS	Be	µg/L	0,05	ICP-MS	Pd	µg/L	0,2
ICP-MS	Bi	µg/L	0,05	ICP-MS	Pr	µg/L	0,01
ICP-MS	Br	µg/L	5	ICP-MS	Pt	µg/L	0,01
ICP-MS	Ca	mg/L	0,05	ICP-MS	Rb	µg/L	0,01
ICP-MS	Cd	µg/L	0,05	ICP-MS	Re	µg/L	0,01
ICP-MS	Ce	µg/L	0,01	ICP-MS	Rh	µg/L	0,01
ICP-MS	Cl	mg/L	1	ICP-MS	Ru	µg/L	0,05
ICP-MS	Co	µg/L	0,02	ICP-MS	S	mg/L	1
ICP-MS	Cr	µg/L	0,5	ICP-MS	Sb	µg/L	0,05
ICP-MS	Cs	µg/L	0,01	ICP-MS	Sc	µg/L	1
ICP-MS	Cu	µg/L	0,1	ICP-MS	Se	µg/L	0,5
ICP-MS	Dy	µg/L	0,01	ICP-MS	Si	µg/L	40
ICP-MS	Er	µg/L	0,01	ICP-MS	Sm	µg/L	0,02
ICP-MS	Eu	µg/L	0,01	ICP-MS	Sn	µg/L	0,05
ICP-MS	Fe	µg/L	10	ICP-MS	Sr	µg/L	0,01
ICP-MS	Ga	µg/L	0,05	ICP-MS	Ta	µg/L	0,02
ICP-MS	Gd	µg/L	0,01	ICP-MS	Tb	µg/L	0,01
ICP-MS	Ge	µg/L	0,05	ICP-MS	Te	µg/L	0,05
ICP-MS	Hf	µg/L	0,02	ICP-MS	Th	µg/L	0,05
ICP-MS	Hg	µg/L	0,1	ICP-MS	Ti	µg/L	10
ICP-MS	Ho	µg/L	0,01	ICP-MS	Tl	µg/L	0,01
ICP-MS	In	µg/L	0,01	ICP-MS	Tm	µg/L	0,01
ICP-MS	K	mg/L	0,05	ICP-MS	U	µg/L	0,02
ICP-MS	La	µg/L	0,01	ICP-MS	V	µg/L	0,2
ICP-MS	Li	µg/L	0,1	ICP-MS	W	µg/L	0,02
ICP-MS	Lu	µg/L	0,01	ICP-MS	Y	µg/L	0,01
ICP-MS	Mg	mg/L	0,05	ICP-MS	Yb	µg/L	0,01
ICP-MS	Mn	µg/L	0,05	ICP-MS	Zn	µg/L	0,5
ICP-MS	Mo	µg/L	0,1	ICP-MS	Zr	µg/L	0,02

2.2 Analisi della composizione chimica di contenitori in vetro per acque minerali

Preparazione del campione. Per ogni marca, ciascuna bottiglia (se possibile considerate tre repliche) in vetro è stata privata dalla propria etichetta, frantumata grossolanamente e triturrata

ulteriormente sino ad ottenere un materiale idoneo per la setacciatura con maglia da 2 mm. Il granulato, previa asciugatura in stufa a 60 °C, è stato polverizzato e omogeneizzato con mulino ad anelli in agata. Con le polveri ottenute sono state realizzate le pasticche per l'analisi XRF attraverso la seguente procedura standard:

- pesatura di 0.7 g di campione;
- aggiunta di una goccia di alcool polivinilico;
- omogeneizzazione del composto tramite mortaio;
- inserimento del campione nel supporto cilindrico;
- aggiunta di acido borico granulare (da 3 a 5 g massimo);
- montaggio del cilindro;
- ottenimento della pastiglia mediante applicazione al supporto metallico di una pressione tra circa 20 atm. per 35-40 secondi.

Analisi XRF¹⁵. La spettrometria a fluorescenza ai raggi X è una tecnica che consente di misurare attraverso un fascio di raggi X, gli elementi chimici presenti in campioni in forma di pasticche di polvere o dischi di vetro. L'interazione delle radiazioni provoca l'allontanamento degli elettroni eccitati dei livelli energetici più interni, lasciando vacanze che vengono colmate dagli elettroni degli orbitali più esterni. Durante questo trasferimento vengono emessi i "raggi X di fluorescenza" le cui righe spettrali sono caratteristiche dei vari elementi e vengono discriminate mediante un monocristallo analizzatore, nei sistemi a dispersione di lunghezza d'onda. Il metodo di misura determina il contenuto totale dei metalli nei campioni assume che i raggi X assorbiti passino attraverso una regione del campione composizionalmente omogenea per cui è fondamentale un'opportuna preparazione del campione stesso.

In questo studio, le analisi sono state eseguite presso il Dipartimento di Scienze Biologiche, Geologiche e Ambientali (BIGEA) dell'Università di Bologna. Per l'analisi, rapida e non distruttiva, è stato utilizzato uno spettrometro Philips PW 1480/10 con tubo di Rh. Sono stati discriminati 10 elementi maggiori (SiO₂, TiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, MgO, CaO, Na₂O, K₂O, P₂O₅, espressi in peso percentuale dell'ossido corrispondente, Franzini et al., 1975) e 21 elementi in traccia (As, Ba, Ce, Co, Cr, Cu, La, Mo, Nb, Ni, Pb, Rb, S, Sc, Sn, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, espressi in mg/kg previa correzione degli effetti di matrice secondo il metodo proposto da Franzini et al., 1972; Franzini et al., 1976; Leoni et al., 1982).

¹⁵ XRF: X-ray fluorescence spectroscopy.

In questa analisi la precisione e l'accuratezza delle misure sono state assicurate mediante la ripetizione delle analisi di campioni interni impiegando come materiale certificato di riferimento il campione GSP-1 (Granodiorite GSP-1 reference sample - Colorado, 1967).

2.3 Integrazione e ampliamento della base dati

Al fine di indagare ulteriormente la presenza delle REE nelle acque destinate al consumo umano e capire l'importanza del grado di contaminazione da parte del contenitore o del cosiddetto "effetto contenitore", è stata considerata l'ampia base dati dell'EuroGeoSurveys (EGS¹⁶) (Reimann e Birke, 2010) dalla quale si sono estratti i campioni opportunamente selezionati a coppie in base al contenitore di diverso tipo (vetro, polietilene tereftalato (PET)), al colore del vetro e, infine, alle caratteristiche del campione (liscio o gassato). Su ogni campione di acqua minerale è stata analizzata la concentrazione degli elementi in traccia mediante ICP-QMS¹⁷, degli elementi maggiori con ICP-AES¹⁸, degli ioni tramite cromatografia ionica (IC), del mercurio mediante AFS¹⁹, del pH e, infine, della conducibilità elettrica (EC) alla luce dei limiti di rilevabilità dei metodi analitici adottati (tabella II-3). Le analisi sono state eseguite presso i laboratori del Federal Institute for Geosciences and Natural Resources (BGR) di Hannover in Germania. Il controllo della qualità è consistito in una serie di operazioni: la misura di un certo numero di materiali di riferimento internazionali per confermare la esattezza dei risultati analitici; la determinazione regolare dello standard interno "MinWas" per controllare l'accuratezza di tutti i parametri e gli elementi determinati; la misura ripetuta dei bianchi per rilevare eventuali contaminazioni; infine, l'analisi frequente di duplicati per determinare la precisione delle misurazioni (Reimann e Birke, 2010).

L'ampio numero di campioni a disposizione ha permesso di valutare al meglio aspetti come: l'influenza del tipo di contenitore (vetro o PET); l'influenza del vetro scuro su quello chiaro; la differenza tra un'acqua gassata rispetto alla stessa liscia (alla sorgente) nel vetro considerando il diverso colore della bottiglia con l'intento di evidenziare il comportamento dei singoli elementi e in particolar modo delle REE. Il tutto, è stato studiato alla luce delle numerose coppie di marche disponibili, ricordando che ogni singolo campione è eventualmente presente in più repliche e usando come chiave di lettura

¹⁶EGS: indagini geologiche europee svolte da oltre 20.000 specialisti nel campo delle geoscienze (<http://www.eurogeosurveys.org/>).

¹⁷ICP-QMS: quadrupole inductively coupled plasma-mass spectrometry.

¹⁸ICP-AES: inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy.

¹⁹AFS: atomic fluorescence spectrometry.

generale l'attributo "frizzante" (o gassata) in quanto responsabile il più delle volte di un cambiamento qualitativo dell'acqua in bottiglia rispetto a quanto dichiarato alla sorgente o in etichetta. In particolare, le concentrazioni per certi elementi si discostano dalla naturale concentrazione registrata al sito di prelievo.

Tabella II-3. Metodi analitici e rispettivi limiti di rilevabilità (da Reimann and Birke, 2010).

	Metodo analitico	LOD	Unità		Metodo analitico	LOD	Unità
Ag	ICP-QMS	0,002	microg/L	Nb	ICP-QMS	0,01	microg/L
Al	ICP-QMS	0,5	microg/L	Nd	ICP-QMS	0,001	microg/L
As	ICP-QMS	0,03	microg/L	NH4	photometric	0,005	mg/L
B	ICP-QMS	2	microg/L	Ni	ICP-QMS	0,02	microg/L
Ba	ICP-QMS	0,05	microg/L	NO2	IC	0,1	mg/L
Be	ICP-QMS	0,01	microg/L	NO3	IC	1	mg/L
Bi	ICP-QMS	0,005	microg/L	P	ICP-OES	6,5	microg/L
Br	IC	3	microg/L	Pb	ICP-QMS	0,01	microg/L
Ca	ICP-OES	0,01	mg/L	pH	potentiometric	0,1	
Cd	ICP-QMS	0,003	microg/L	Pr	ICP-QMS	0,001	microg/L
Ce	ICP-QMS	0,001	microg/L	Rb	ICP-QMS	0,01	microg/L
Cl	IC	0,01	mg/L	Sb	ICP-QMS	0,01	microg/L
Co	ICP-QMS	0,01	microg/L	Sc	ICP-QMS	0,02	microg/L
Cr	ICP-QMS	0,2	microg/L	Se	ICP-QMS	0,02	microg/L
Cs	ICP-QMS	0,002	microg/L	Si	ICP-OES	0,05	mg/L
Cu	ICP-QMS	0,1	microg/L	Sm	ICP-QMS	0,001	microg/L
Dy	ICP-QMS	0,001	microg/L	Sn	ICP-QMS	0,02	microg/L
EC	conductometric	0,1	microS/cm	SO4	IC	0,01	mg/L
Er	ICP-QMS	0,001	microg/L	Sr	ICP-OES	1	microg/L
Eu	ICP-QMS	0,001	microg/L	Ta	ICP-QMS	0,005	microg/L
F	IC	0,003	mg/L	tAlk	titration	2	mg/L
Fe	ICP-QMS	0,5	microg/L	tAlkmeq	titration	0,03	meq/L
Ga	ICP-QMS	0,005	microg/L	Tb	ICP-QMS	0,001	microg/L
Gd	ICP-QMS	0,002	microg/L	Te	ICP-QMS	0,03	microg/L
Ge	ICP-QMS	0,03	microg/L	Th	ICP-QMS	0,001	microg/L
Hf	ICP-QMS	0,002	microg/L	Ti	ICP-QMS	0,08	microg/L
Ho	ICP-QMS	0,001	microg/L	Tl	ICP-QMS	0,002	microg/L
I	ICP-QMS	0,2	microg/L	Tm	ICP-QMS	0,001	microg/L
K	ICP-OES	0,1	mg/L	U	ICP-QMS	0,001	microg/L
La	ICP-QMS	0,001	microg/L	V	ICP-QMS	0,1	microg/L
Li	ICP-QMS	0,2	microg/L	W	ICP-QMS	0,05	microg/L
Lu	ICP-QMS	0,001	microg/L	Y	ICP-QMS	0,001	microg/L
Mg	ICP-OES	0,01	mg/L	Yb	ICP-QMS	0,001	microg/L
Mn	ICP-QMS	0,1	microg/L	Zn	ICP-QMS	0,2	microg/L
Mo	ICP-QMS	0,02	microg/L	Zr	ICP-QMS	0,001	microg/L
Na	ICP-OES	0,1	mg/L				

*ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy

2.4 Distribuzione spaziale delle REE tra acque di rubinetto e in bottiglia

I fattori in grado di influenzare le concentrazione delle REE e di altri elementi spesso potenzialmente tossici alla salute umana nelle acque non si limitano solo al materiale del contenitore ma possono avere anche origine differente, ad esempio, geologica oppure antropica nel caso dei trattamenti imposti sulle acque ad uso potabile secondo le normative vigenti. In questo caso ai fini dello studio è stata comparata distribuzione delle acque in bottiglia di PET con quelle di rubinetto relative al territorio italiano. Dalla base dati sui campioni italiani sono state selezionate 187 acque minerali relative a bottiglie in PET alcune delle quali presenti in più repliche, mentre per le acque di rubinetto si è fatto riferimento sempre ad una base dati esistente (Dinelli et al., 2012) considerando un numero di campioni pari a 157 dislocati un po' ovunque sul territorio nazionale analogamente al PET. I limiti di rilevabilità per entrambi i dataset sono riportati in tabella III-4.

Tabella II-4. Parametri e relativi limiti di rilevabilità (Dinelli et al., 2012; Cicchella et al., 2010).

Parametro	Unità	Metodo analitico	LOD	Parametro	Unità	Metodo analitico	LOD
pH	–	Potenziometrico	–	Nd	µg/L	ICP-QMS	0.0002
EC	µS/cm	Conductometric	–	Ni	µg/L	ICP-QMS	0.01
Ag	µg/L	ICP-QMS	0.001	Pb	µg/L	ICP-QMS	0.002
Al	µg/L	ICP-QMS	0.3	Pr	µg/L	ICP-QMS	0.00005
As	µg/L	ICP-QMS	0.01	Rb	µg/L	ICP-QMS	0.001
B	µg/L	ICP-QMS	0.1	Sb	µg/L	ICP-QMS	0.002
Ba	mg/L	ICP-OES	0.001	Sc	µg/L	ICP-QMS	0.01
Be	µg/L	ICP-QMS	0.001	Se	µg/L	ICP-QMS	0.01
Bi	µg/L	ICP-QMS	0.0005	Sm	µg/L	ICP-QMS	0.0002
Ca	mg/L	ICP-OES	0.01	Sn	µg/L	ICP-QMS	0.001
Cd	µg/L	ICP-QMS	0.001	Sr	mg/L	ICP-OES	0.001
Ce	µg/L	ICP-QMS	0.0005	Ta	µg/L	ICP-QMS	0.001
Co	µg/L	ICP-QMS	0.002	Tb	µg/L	ICP-QMS	0.00005
Cr	µg/L	ICP-QMS	0.03	Te	µg/L	ICP-QMS	0.005
Cs	µg/L	ICP-QMS	0.001	Th	µg/L	ICP-QMS	0.0001
Cu	µg/L	ICP-QMS	0.01	Ti	µg/L	ICP-QMS	0.01
Dy	µg/L	ICP-QMS	0.0001	Tl	µg/L	ICP-QMS	0.0005
Er	µg/L	ICP-QMS	0.0001	Tm	µg/L	ICP-QMS	0.00005
Eu	µg/L	ICP-QMS	0.0001	U	µg/L	ICP-QMS	0.0005
Fe	µg/L	ICP-QMS	0.1	V	µg/L	ICP-QMS	0.01
Ga	µg/L	ICP-QMS	0.0005	W	µg/L	ICP-QMS	0.002
Gd	µg/L	ICP-QMS	0.0002	Y	µg/L	ICP-QMS	0.0005
Ge	µg/L	ICP-QMS	0.005	Yb	µg/L	ICP-QMS	0.0002
Hf	µg/L	ICP-QMS	0.0005	Zn	µg/L	ICP-QMS	0.05
Hg	ng/L	AFS	5	Zr	µg/L	ICP-QMS	0.001
Ho	µg/L	ICP-QMS	0.0001	Br ⁻	mg/L	IC	0.003
I	µg/L	ICP-QMS	0.2	HCO ₃ ⁻	mg/L	titration	2
K	mg/L	ICP-OES	0.1	Cl ⁻	mg/L	IC	0.01
La	µg/L	ICP-QMS	0.0005	F ⁻	mg/L	IC	0.003
Li	µg/L	ICP-QMS	0.1	NH ₄ ⁺	mg/L	photometric	0.005

Lu	µg/L	ICP-QMS	0.00005	NO ₂ ⁻	mg/L	IC	0.005-0.003*
Mg	mg/L	ICP-OES	0.01	NO ₃ ⁻	mg/L	IC	0.01
Mn	mg/L	ICP-OES	0.001	PO ₄ ³⁻	mg/L	ICP-OES	0.02
Mo	µg/L	ICP-QMS	0.001	SO ₄ ²⁻	mg/L	IC	0.01
Na	mg/L	ICP-OES	0.1	SiO ₂	mg/L	ICP-OES	0.05-0.1*
Nb	µg/L	ICP-QMS	0.001				

*il secondo valore è usato per le acque di rubinetto.

2.5 Analisi statistica dei dati ed elaborazioni G.I.S.

In base ai numerosi dati a disposizione e in considerazione delle valutazioni di carattere generale da realizzare per verificare la presenza/assenza e i pattern di distribuzione delle terre rare nelle diverse acque, ai fini statistici sono stati calcolati i valori “minimo, massimo e mediana”. Questa, usata come parametro di sintesi per differenziare numericamente i gruppi attraverso il confronto diretto delle concentrazioni o tramite il rapporto delle stesse tra gruppi diversi e, ancora per valutare le specifiche caratteristiche dell’acqua o del materiale del contenitore all’interno di un gruppo. I calcoli dei parametri statistici e i diversi grafici sono stati ottenuti con il programma Excel.

L’analisi della distribuzione delle terre rare tra acque in PET e quelle di rubinetto è stata condotta con il programma di analisi dati geochimico GC-DKIT (v.300 beta) mediante il quale sono stati realizzati i diagrammi box plot e spider, questi ultimi utili per rilevare l’abbondanza di ogni singolo elemento delle terre rare nelle acque rispetto ai normalizzanti scelti, i PAAS²⁰ (Taylor e McLennan, 1985). Questi rappresentano dei valori di REE (tabellaII-5) corrispondenti ad una media di 23 shales australiani con età post-archeana (Nance e Taylor, 1976) caratterizzati da pattern di distribuzione uniformi con ampio significato geochimico e, pertanto adatti a rappresentare quello della crosta continentale superiore esposta al weathering e all’erosione. Costituiscono una base utile per il confronto dei processi superficiali terrestri che interessano lantanidi (Taylor e McLennan, 1988).

Tabella II-5. Normalizzanti PAAS espressi in mg Kg⁻¹.

Sc	Y	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
16	27	38	80	8.8	32	-	5.6	1.1	4.7	0.77	4.68	1.0	2.85	0.41	2.8	0.43

²⁰ PAAS: Post-Archean average Australian Shale.

La principale difficoltà nel gestire e confrontare i dati sui lantanidi riguarda l'effetto Oddo-Harkins a causa del quale i lantanidi con numero pari risultano più abbondanti di quelli aventi numero atomico dispari (il La^{57} è meno abbondante del Ce^{58} , una conseguenza della stabilità intrinseca dei nuclei pari rispetto ai dispari). Per ovviare alla complessità indotta dall'effetto suddetto si adotta la procedura di normalizzazione per una migliore comparazione dei dati. Si graficano separatamente gli elementi pari e dispari e si normalizzano al La, Ce,.. e così via, per formare un rapporto tra la distribuzione di un lantanide rispetto ad altro, comunemente PAAS. Ciò produce dei vantaggi: rimuove l'effetto Oddo-Harkins producendo pattern più uniformi; migliora il confronto tra diverse distribuzioni normalizzate con la stessa base; mostra il relativo grado di arricchimento o impoverimento e il contrasto nel comportamento tra elementi vicini (Masuda, 1962; Coryell et al., 1963). In considerazione del frazionamento delle terre rare, del rapporto esistente sulla crosta superficiale di LREE su HREE (tra 7 e 10), le particolari abbondanze o carenze, intese come anomalie positive o negative di specifiche REE, sono state studiate ricorrendo alle seguenti formule (Taylor e McLennan, 1995; Fu et al., 2010a, 2010b):

- anomalia di Ce $\text{Ce}/\text{Ce}^* = [2\text{Ce}]_N / ([\text{La}]_N + [\text{Nd}]_N)$ oppure
 $\text{Ce}/\text{Ce}^* = [\text{Ce}]_N / ([\text{La}]_N + [\text{Pr}]_N)^{0.5}$,
- anomalia di Eu $\text{Eu}/\text{Eu}^* = [\text{Eu}]_N / ([\text{Sm}]_N * [\text{Gd}]_N)^{0.5}$,
- anomalia di Gd $\text{Gd}/\text{Gd}^* = [\text{Gd}]_N / ([0.5\text{Eu}]_N + [0.5\text{Tb}]_N)$,

dove ,

- Ce/Ce^* , Eu/Eu^* e Gd/Gd^* rappresentano il rapporto tra la concentrazione effettiva, rispettivamente Ce, Eu e Gd, nei corrispondenti campioni per la concentrazione teorica (Ce^* , Eu^* , Gd^*), assumendo un profilo di distribuzione delle REE corrispondente a quello di un materiale di riferimento, in questo caso il PAAS (dimensionale);
- $[\text{Ce}]_N$, $[\text{Eu}]_N$, $[\text{Gd}]_N$, ecc., indicano rispettivamente le concentrazioni di Ce, Eu, Gd, ecc., normalizzate al PAAS (dimensionale), pari a $\text{Ce}/\text{Ce}_{\text{PAAS}}$, e via di seguito.

In ultimo, i dati derivanti dalle valutazioni precedenti sono stati utilizzati per la creazione di mappe digitali per ciascun elemento delle REE con il programma QGIS per trarre informazioni circa la distribuzione spaziale delle stesse tra acqua di rubinetto e PET in riferimento alle anomalie riscontrate.

CAPITOLO III

RISULTATI E DISCUSSIONI

3.1 Composizione del vetro

La tabella III-3 mostra le concentrazioni totali degli elementi maggiori riscontrate nel vetro. È possibile notare come la variazione delle concentrazioni degli ossidi tra i campioni sia ridotta non solo nell'ambito della stessa marca ma anche rispetto agli altri campioni e, in generale, anche considerando la differenza tra bottiglie chiare e verdi. Quanto detto, non vale per il Fe che esibisce nel vetro verde dei tenori pari al doppio, o quasi, di quelle osservate nei vetri trasparenti. La netta prevalenza di tale elemento deriva non solo dalla normale presenza nei materiali di partenza per la produzione del vetro, ma anche dall'aggiunta come componente secondario per via della capacità di colorare il vetro sotto specifiche condizioni.

Alcuni elementi in traccia rivelano chiaramente come tra i due contenitori presi in esame esista una forte variazione delle concentrazioni (tabella III-4 e figura III-1). Escludendo gli elementi le cui concentrazioni risultano gran parte al di sotto del limite di rilevabilità (Co, Sc e Y) o quasi (Mo e Th), per tutti gli altri è possibile osservare una sottile differenza tra i valori dei campioni di colore simile, mentre dall'altro una abbondanza sistematica di certi elementi nel materiale delle bottiglie verdi. In particolare, Cr, Ba e Pb, rispettivamente con concentrazioni superiori a 1000, 400 e 200 mg/kg e, secondariamente, Ce, Ni, Rb, Sr, V e Zr con valori della mediana tendenzialmente maggiori nei contenitori in vetro verde (tabella III-5). Risulta evidente l'anomalia del campione "ferrarelle 03" che per i dati ottenuti molto diversi per alcuni elementi (ascrivibili o a contaminazione in sede di preparazione del campione o a effettiva differenza compositiva) è stato escluso dalle elaborazioni successive. Mediamente più alti nelle bottiglie chiare sono, invece, il Mo, lo S e il Th. Di questi lo zolfo è l'unico a mostrare una forte discrepanza rispetto al corrispondente valore nel vetro verde, mentre Th e Mo hanno un valore della mediana che coincide o si pone poco al disopra del limite di rilevabilità. Le uniche terre rare analizzate sono il Ce e il La. Il primo mostra concentrazioni rilevanti nel vetro verde con un valore estremo nel campione "cerelia fr. 01", mentre per il lantanio si osserva una variabilità marcata tra i campioni dello stesso colore e della medesima marca. Il valore della mediana delle concentrazioni per il La quasi identico tra le due colorazioni studiate, lascia intendere che non è il colore ad interferire con i vari tenori rilevati quanto piuttosto un ulteriore aspetto relazionabile alla composizione del

materiale vetroso. Considerando che il lantanio è adoperato per aumentare la resistenza del vetro si potrebbe dire che a parità di colorazione l'elemento in questione è aggiunto all'incirca con dosi simili nelle due tipologie di vetro valutate.

Tabella III-3. Concentrazione totale degli ossidi maggiori in 32 bottiglie di vetro di cui 16 verdi e 16 trasparenti (fr. = frizzante; nat. = naturale; *ITA001-1 nat. = cerelia naturale, analizzata da Reimann et al., 2012).

Campione	Colore vetro	Elementi Maggiori (wt.%)									
		SiO ²	TiO ²	Al ² O ³	Fe ² O ³	MnO	MgO	CaO	Na ² O	K ² O	P ² O ⁵
ITA001-1 nat.	verde	71,81	0,052	2,07	0,35	0,017	1,24	10,24	12,73	0,969	0,02
cerelia nat. 01	verde	72,87	0,09	1,94	0,46	0,07	1,6	9,05	12,96	0,95	0,0
cerelia nat. 02	verde	72,64	0,09	1,95	0,48	0,07	1,6	9,15	13,05	0,95	0,03
cerelia nat. 03	verde	72,43	0,08	2,18	0,46	0,07	1,58	9,1	13,11	0,95	0,02
cerelia fr. 01	verde	72,96	0,09	1,91	0,44	0,07	1,33	9,37	12,86	0,97	0,0
cerelia fr. 02	verde	72,75	0,09	2,03	0,44	0,07	1,29	9,29	13,06	0,96	0,02
cerelia fr. 03	verde	72,76	0,09	1,92	0,45	0,07	1,33	9,39	13,02	0,97	0,0
san pellegrino 01	verde	72,16	0,1	1,88	0,45	0,07	2,12	9,23	13,12	0,86	0,02
san pellegrino 02	verde	72,99	0,08	1,47	0,41	0,07	2,17	9,67	12,45	0,67	0,0
san pellegrino 03	verde	73,29	0,09	1,48	0,43	0,07	2,05	9,42	12,56	0,6	0,02
fiuggi 01	verde	70,1	0,1	2,34	0,43	0,11	1,24	10,3	14,37	1,01	0,02
fiuggi 02	verde	70,05	0,1	2,33	0,43	0,1	1,23	10,33	14,38	1,04	0,0
perrier	verde	73,15	0,09	1,57	0,39	0,07	1,13	10,11	12,87	0,6	0,0
ferrarelle 01	verde	72,07	0,1	1,86	0,44	0,08	2,08	9,38	13,17	0,82	0,0
ferrarelle 02	verde	72,45	0,09	1,63	0,45	0,08	2,1	9,48	12,86	0,85	0,0
ferrarelle 03	verde	71,81	0,05	2,25	0,21	0,08	1,57	8,32	14,08	1,63	0,0
levissima nat. 01	trasparente	71,92	0,1	1,54	0,26	0,06	2,82	9,55	13,07	0,67	0,02
levissima nat. 02	trasparente	72,69	0,09	1,34	0,26	0,06	2,82	10,04	12,08	0,62	0,0
levissima nat. 03	trasparente	72,69	0,09	1,3	0,23	0,06	2,67	9,97	12,34	0,65	0,0
levissima fr. 01	trasparente	73,03	0,09	1,19	0,25	0,06	2,81	10,12	11,86	0,59	0,0
levissima fr. 02	trasparente	72,51	0,09	1,33	0,26	0,06	2,85	10,15	12,13	0,62	0,0
levissima fr. 03	trasparente	72,84	0,09	1,21	0,25	0,06	3,07	9,85	12,09	0,53	0,0
plose 01	trasparente	72,77	0,06	1,61	0,12	0,06	2,07	9,84	12,31	1,15	0,0
plose 02	trasparente	72,64	0,06	1,8	0,15	0,06	2,61	8,34	13,02	1,32	0,0
plose 03	trasparente	72,93	0,07	1,6	0,14	0,06	2,18	10,65	11,47	0,89	0,0
san benedetto nat.	trasparente	71,6	0,09	1,56	0,27	0,06	3,04	9,8	12,89	0,69	0,0
san benedetto fr.	trasparente	72,55	0,08	1,26	0,23	0,06	3,06	9,76	12,38	0,6	0,0
norda nat. 01	trasparente	71,78	0,1	1,58	0,27	0,06	2,91	9,6	12,99	0,7	0,02
norda nat. 02	trasparente	71,79	0,1	1,49	0,24	0,07	3,2	9,71	12,73	0,66	0,02
norda fr. 01	trasparente	72,48	0,07	2,48	0,16	0,06	0,21	10,58	12,21	1,75	0,0
norda fr. 02	trasparente	72,86	0,07	2,31	0,15	0,06	0,21	10,47	12,25	1,62	0,0
merano fr.	trasparente	73,36	0,1	1,43	0,14	0,06	2,63	9,59	11,99	0,69	0,02

Tabella III-4. Concentrazione totale degli elementi in traccia. (Il simbolo “<” indica che la concentrazione per quel dato elemento è al di sotto del valore indicato, ossia il LOD; “nd” indica che il dato non è disponibile).

Campione	Colore vetro	Elementi in traccia (mg/kg)																				
		As	Ba	Ce	Co	Cr	Cu	La	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	S	Sc	Sn	Sr	Th	V	Y	Zn	Zr
ITA001-1 nat.	verde	18	459	<18	7	1165	23	nd	nd	3	10	313	32	nd	3	31	105	5	nd	9	48	107
cerelia nat. 01	verde	21	468	39	<3	1204	9	<3	4	5	15	207	39	<40	<3	20	137	<3	10	<3	70	154
cerelia nat. 02	verde	9	475	38	<3	1181	4	5	3	5	11	201	36	<40	<3	25	135	<3	11	<3	50	146
cerelia nat. 03	verde	13	499	46	<3	1190	13	4	<3	6	13	201	38	<40	<3	14	143	7	14	<3	69	157
cerelia fr. 01	verde	6	435	294	<3	1207	9	<3	<3	4	15	202	37	<40	<3	20	140	<3	13	<3	70	141
cerelia fr. 02	verde	10	425	32	<3	1214	12	3	<3	7	12	194	37	<40	<3	29	142	<3	13	<3	71	133
cerelia fr. 03	verde	2	428	31	<3	1216	9	9	3	5	12	194	37	<40	<3	17	145	<3	11	<3	70	151
san pellegrino 01	verde	21	444	32	<3	1111	8	6	<3	8	12	220	30	<40	<3	17	110	<3	9	<3	59	170
san pellegrino 02	verde	11	569	37	<3	1017	19	8	<3	5	14	263	22	<40	<3	17	143	3	10	<3	93	165
san pellegrino 03	verde	9	463	58	<3	969	11	3	<3	5	15	219	22	<40	<3	21	133	4	10	<3	79	176
fiuggi 01	verde	9	429	36	<3	1485	7	5	<3	3	13	179	43	45	<3	17	146	<3	13	<3	63	98
fiuggi 02	verde	6	438	45	<3	1463	5	<3	<3	4	11	210	42	64	<3	24	190	<3	12	<3	47	107
perrier	verde	8	440	33	<3	1433	19	12	<3	9	15	146	22	106	<3	28	107	5	10	<3	58	122
ferrarelle 01	verde	18	383	42	3	1258	8	8	4,1	5	28	206	26	<40	<3	16	105	<3	11	<3	67	156
ferrarelle 02	verde	16	404	47	<3	1331	9	6	3	5	36	199	25	<40	<3	13	109	<3	6	<3	66	161
ferrarelle 03	verde	45	3219	84	<3	586	8	4	3	4	15	1968	52	87	<3	15	2194	11	4	<3	201	421
levissima nat. 01	trasparente	14	620	42	<3	19	9	<3	<3	4	<3	50	17	202	<3	16	84	9	5	<3	173	112
levissima nat. 02	trasparente	13	513	32	<3	47	9	<3	3	5	5	132	18	<40	<3	20	165	8	3	<3	73	125
levissima nat. 03	trasparente	4	410	33	<3	25	13	<3	<3	5	10	158	16	148	<3	22	75	6	8	<3	113	122
levissima fr. 01	trasparente	17	238	26	<3	28	20	5	<3	6	9	132	16	289	<3	20	76	4	6	<3	123	134
levissima fr. 02	trasparente	9	523	26	<3	45	11	4	3	5	5	126	15	<40	<3	25	142	5	4	<3	75	123
levissima fr. 03	trasparente	15	228	42	<3	38	11	<3	4	4	3	112	16	86	<3	20	91	9	3	<3	86	124
plose 01	trasparente	<3	199	19	<3	19	<3	7	5	3	<3	<3	43	507	<3	9	41	<3	<3	<3	11	68
plose 02	trasparente	<3	291	22	<3	20	8	<3	<3	4	5	62	56	424	<3	14	61	3	<3	<3	35	95
plose 03	trasparente	16	534	22	<3	28	<3	8	4	4	<3	215	26	<40	<3	23	94	<3	<3	<3	44	84
san benedetto nat.	trasparente	3	219	26	<3	36	16	7	<3	5	6	61	18	187	<3	34	82	14	4	4	65	143
san benedetto fr.	trasparente	11	239	27	<3	27	9	4	3	4	5	53	15	331	<3	27	84	14	4	3	53	127
norda nat. 01	trasparente	<3	705	34	<3	41	82	9	<3	3	9	61	18	205	<3	18	95	13	5	3	204	132
norda nat. 02	trasparente	5	321	29	<3	38	12	7	5	5	5	86	15	81	<3	12	99	<3	4	<3	82	118
norda fr. 01	trasparente	<3	213	31	<3	17	<3	8	<3	<3	<3	71	480	<3	20	95	<3	<3	<3	<3	60	
norda fr. 02	trasparente	<3	210	23	<3	17	3	13	3	4	4	<3	62	508	<3	25	98	<3	<3	<3	11	57
merano fr.	trasparente	13	416	39	<3	36	12	2	3	3	8	229	20	252	<3	22	97	<3	3	<3	56	120

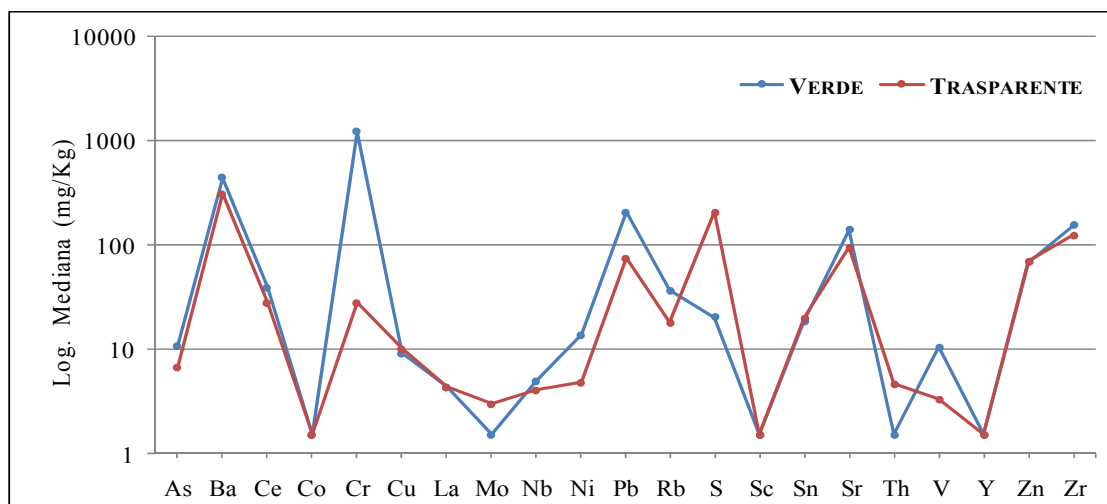


Fig. III-1. Valori (log) della mediana per ciascun elemento relativi alle due tipologie di colore del vetro.

Tabella III-5. Parametri statistici per gli elementi in traccia dei campioni analizzati con i rispettivi limiti di rilevabilità (LOD). (mg/kg).

	Verde			Trasparente			LOD
	Mediana	Max	Min	Mediana	Max	Min	
As	10,75	45,3*	2,1	6,7	17,2	1,5	3
Ba	442	3219*	382,9	305,9	705,2	199,2	3
Ce	38,6	294	9	28	42	19,2	18
Co	1,5	7	1,5	1,5	1,5	1,5	3
Cr	1205	1485	586,3	27,9	46,9	16,5	3
Cu	9,1	23	3,8	10,1	81,7	1,5	3
La	4,7	11,9	1,5	4,35	13,1	1,5	3
Mo	1,5	4,1	1,5	3	4,9	1,5	3
Nb	4,9	8,6	3	3,95	5,7	1,5	3
Ni	13,5	36,2	10	4,8	10,4	1,5	3
Pb	204	1968*	145,5	73,8	229,4	1,5	3
Rb	36	52,1	21,7	17,7	70,5	14,6	3
S	20	106	20	205	507,6	20	40
Sc	1,5	3	1,5	1,5	1,5	1,5	3
Sn	18,45	31	13,19	20	33,84	9,26	3
Sr	138	2194*	105	92,7	165	41,3	3
Th	1,5	10,6	1,5	4,55	14,3	1,5	3
V	10,5	13,5	3,7	3,3	8,1	1,5	3
Y	1,5	9	1,5	1,5	4,3	1,5	3
Zn	68,05	201*	46,7	68,9	203,7	1,5	3
Zr	153	421*	97,9	121,1	143	56,5	3

*: indica i valori anomali del campione "ferrarelle 03".

Questa supposizione non può esser valida per il Ce in quanto è tendenzialmente arricchito nel vetro verde forse per l'azione decolorante attribuita e sfruttata nell'impasto vetroso prima della colorazione finale con lo scopo di ridurre al minimo le interferenze cromatiche dettate il più delle volte da altri elementi o composti come ad esempio il ferro.

3.2. Effetto sulla composizione chimica delle acque

I risultati analitici sulle acque hanno evidenziato che le concentrazioni di buona parte delle REE e di altri elementi in tutti i campioni sono interamente al di sotto del limite di rilevabilità. Ce, La, Nd, Sc e Y sono le uniche terre rare presenti anche se con concentrazioni poco al di sopra o equivalenti al LOD (tabella III-6). Sulla base dei risultati non emergono concentrazioni oltre i valori limite stabiliti dal DM 29/12/2003.

Tra le diverse concentrazioni di Al riscontrate nei vari campioni, “norda fr.” presenta il valore più elevato, 63 µg/L contro i 19 µg/L nell’acqua naturale. Entrambe le acque presentano un valore di pH alla sorgente di 7,8 (riportato in etichetta), diverso da quello misurato in laboratorio: 7,57 per la naturale e 4,9 per la frizzante. Un altro aspetto da considerare è la concentrazione rinvenuta nel materiale delle bottiglie: 2,48 e 2,31 mg/Kg di Al (espresso come Al₂O₃) per i due campioni di vetro della frizzante, mentre per quello dell’acqua naturale 1,58 e 1,49 mg/Kg.

In genere le acque minerali o di sorgente possono essere effervescenti naturali ma non nel suddetto caso in quanto si tratta di un’acqua in cui è addizionata CO₂ la quale va a sommarsi a quella presente alla sorgente (oltre 9 mg/L per norda frizzante). L’azione di addizione produce un’acqua a carattere acidulo a causa della produzione di acido carbonico per la dissoluzione della CO₂ stessa creando contemporaneamente un aumento della pressione parziale nella soluzione. L’effetto di abbassare il pH può favorire indubbiamente la cessione dell’elemento in questione dalle pareti del contenitore verso l’acqua, come dimostrato dal pH basso e dall’estremo valore di Al nella soluzione sopraccitati. Tale fenomeno costituisce un problema serio quando la possibile influenza del contenitore riguarda uno o più elementi potenzialmente tossici ma non in questo caso. A conferma del possibile comportamento dell’Al ci sono vari studi tra cui quello relativo ai test di cessione a pH 3.5 e 6.5 su contenitori di colore diverso che dimostrano come l’elemento in questione tenda a sfuggire dal materiale vetroso quando rimane a contatto con la soluzione acidificata (Reimann et al., 2010).

Ulteriori differenze rilevabili e non necessariamente dipendenti da una influenza del contenitore riguardano i tenori di elementi come B, Br, Cl, Li, e U abbondanti nei campioni “san pellegrino” o “ferrarelle”, entrambi effervescenti naturali. Rispetto ai campioni rimanenti e a causa della loro provenienza, le acque di questo tipo sono in grado di arricchirsi maggiormente lungo il loro percorso all’interno delle fratture rocciose prima di arrivare in superficie, per cui risultano più mineralizzate. Questo aspetto interessa anche altri elementi come V, Sr, Zn, S, Rb, Mo, K, Na, Mg, Ba, Ca e Zn non sempre ricchi in acque effervescenti

per i quali, tuttavia, occorre considerare la loro presenza in traccia o come composti principali nel vetro da cui potrebbero derivare.

Tabella III-6. Concentrazione degli elementi nell'acqua di bottiglia ($\mu\text{g/L}$) e valori limite ($\mu\text{g/L}$) secondo il DM 29/12/2003 di attuazione della Dir. 2003/40/CE. (< : indica gli elementi con valori al di sotto del LOD).

	Cer. nat.	Cer. fr.	Nor. nat.	Nor. fr.	Fiug.	San Be. nat.	San Be. fr.	Lev. fr.	Lev. nat.	San Pe. fr. nat.	Fer. fr. nat.	Limiti ($\mu\text{g/L}$)
Al	11	12	19	63	12	11	13	4	4	5	3	-
As	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	2	<0.5	<0.5	10	7	2	7	10
B	13	13	13	15	16	10	11	11	12	184	631	5000
Ba	169	166	25	22	15	47	45	6	6	20	78	1000
Be	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	1	-
Br	26	26	16	15	40	11	11	3	3	379	81	-
Ca	113	119	54	54	19	49	55	23	22	204	422	-
Cd	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0,1	3
Ce	0,03	0,02	0,02	<0.01	<0.01	0,03	0,01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
Cl	10	9	5	4	7	3	3	<1	<1	55	17	-
Cr	2	2	0,3	0,3	3	1	1	29	4	13	44	50
Cs	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0,3	<0.01	<0.01	0,01	0,02	5	37	-
Cu	3	2	1	1	2	1	1	0,2	0,2	3	1	1000
Ge	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0,1	0,2	-
K	1	1	0,3	0,4	8	1	1	2	2	3	53	-
La	0,03	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
Li	6	5	3	3	1	1	1	4	4	163	106	-
Mg	12	12	5	4	6	30	32	2	2	60	26	-
Mn	0,3	0,2	0,4	0,2	1	0,1	0,1	<0.05	0,1	0,1	16	500
Mo	1	1	0,4	0,3	<0.1	0,2	0,2	2	2	45	0,3	-
Na	6	7	3	3	7	7	7	2	2	39	56	-
Nb	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0,01	-
Nd	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0,01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	-
Ni	1	1	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	20
P	49	47	33	43	134	46	48	24	<10	15	56	-
Pb	0,4	0,4	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	10
Rb	1	1	0,3	0,3	22	1	1	0,2	0,2	7	128	-
Re	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0,1	<0.01	-
Rh	<0.01	0,0	0,0	0,0	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0,1	0,02	-
Ru	<0.05	0,1	0,1	0,1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	0,1	0,1	<0.05	-
S	4	4	4	4	1	2	3	6	6	158	1	-
Sb	0,1	0,1	<0.05	<0.05	0,1	0,1	<0.05	0,1	0,1	0,2	0,2	5
Sc	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	<1	1	-
Se	1	1	1	1	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	<0.5	2	<0.5	10
Si	8754	8787	3500	2451	18058	9375	9094	4293	3937	5625	43924	-
Sn	0,4	0,1	0,2	0,1	0,2	0,3	0,1	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05	-
Sr	636	663	608	585	90	194	213	56	54	3177	792	-
Tl	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	0,02	<0.01	<0.01	<0.01	<0.01	1	0,2	-
U	1	2	0,1	0,1	0,5	1	1	1	2	8	1	-
V	0,4	0,4	<0.2	<0.2	10	2	2	1	1	2	4	-
W	<0.02	<0.02	<0.02	<0.02	0,2	<0.02	<0.02	0,1	0,1	<0.02	<0.02	-
Y	0,01	<0.01	0,02	<0.01	0,01	<0.01	<0.01	0,02	<0.01	<0.01	0,1	-
Zn	6	4	9	8	20	8	7	3	<0.5	12	1	-
Zr	0,1	<0.02	0,1	0,03	<0.02	0,1	0,03	<0.02	<0.02	<0.02	1	-

Alla luce dei limiti rilevabilità un possibile effetto sulla composizione chimica dell'acqua da parte del contenitore valutato mediante il rapporto delle concentrazioni fr./nat. per i campioni disponibili, risulta limitato ad Al, Cr e Pb. Per gli altri elementi non emergono valori discutibili oppure sono inferiori al LOD in tutte o quasi, le coppie esaminate (Figura III-2).

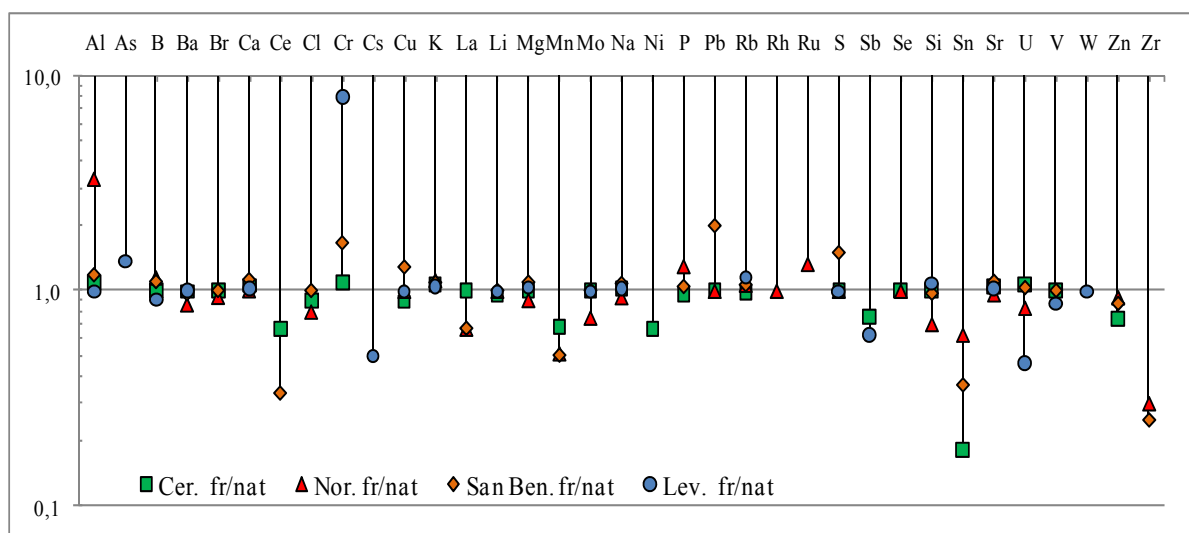


Figura III-2. Rapporti di concentrazione tra acqua frizzante e naturale. Per i valori assenti di alcuni elementi e per gli elementi mancanti, i limiti di rilevabilità sono al di sotto del LOD.

Come sottolineato da Reimann et al. (2012), i valori piuttosto elevati di alcuni elementi in traccia (Ba, Cr, Pb, Zn e Sr) nel vetro delle bottiglie destinate all'uso alimentare, non dovrebbero essere sottovalutati in quanto specifiche condizioni (temperatura, esposizione diretta alla luce, stoccaggio sbagliato, diversa reattività del contenitore, ecc..) potrebbero favorire la loro cessione nell'acqua della bottiglia alterandone la naturale variabilità. In considerazione di ciò, l'ampia differenza nella composizione del materiale delle bottiglie dipendente proprio dal processo produttivo spiega, in taluni casi e molto bene, l'esistenza di certe concentrazioni estreme o intervalli tipici di elementi nel vetro della stessa marca di acqua minerale. Pertanto, il rilascio potenziale di tali elementi verso il liquido in esso contenuto può rappresentare una fonte di arricchimento a danno del consumatore.

In termini di colore, le bottiglie scure (specialmente verde scuro e marrone) cedono più di quelle chiare. Questa influenza è particolarmente evidente per il Cr, rilasciato dal materiale delle bottiglie verde scuro mentre i contenitori colorati in blu, poco commercializzati, cedono soprattutto Co.

3.3 Effetto contenitore: comparazione vetro - PET

Dalla base dati EGS sono state selezionate le coppie di acque minerali relative a bottiglie in vetro e PET, successivamente separate per la determinazione dei parametri statistici nei due gruppi riportati in tabella III-7. In questa prima fase non si è tenuto conto delle caratteristiche dell'acqua (gassata, effervescente naturale o naturale) né del diverso colore del recipiente, ma si è fatto riferimento solo al tipo di materiale costituente la bottiglia da cui può dipendere un possibile effetto nei confronti dell'acqua contenuta.

Alcuni elementi appaiono oltre i valori limite stabiliti dalla Direttiva EU 2003/40/EC sulle acque minerali: As, Mn, Ni, NO₂ per il vetro e, Ni e NO₂ per il PET, mentre altri elementi presentano concentrazioni massime prossime ai limiti europei (Cd e As). Dall'osservazione della tabella si nota che sono numerose le osservazioni al di sotto del limite di rilevabilità e che per qualche elemento coincidono con le mediane di entrambi i gruppi di acque. Proprio il confronto delle mediane consente una discriminazione iniziale e di carattere generale, in quanto non influenzata dai valori estremi, dei valori centrali degli elementi. I parametri statistici sintetici (tabella III-7) mostrano come diversi elementi siano sistematicamente arricchiti nell'acqua in bottiglia di vetro rispetto a quella riscontrata nell'acqua dell'altro contenitore. In merito alle terre rare, il parametro $\sum\text{REE}$ (somma dei lantanidi da La a Lu, espresso in ng/L) conferma la condizione appena citata e segnalano medie maggiori di Ce, Er, Eu, Gd, La, Nd, Pr nelle acque in contenitori di vetro. La presenza di certi elementi nelle acque in bottiglia di vetro in concentrazioni superiori a quelle in PET può essere spiegata da un rilascio dalle pareti del materiale vetroso. Le differenze numericamente significative tra i due gruppi posti a confronto interessano anche Al, Pb, Zr, Fe, Zn, Ti e Th e Mn, ossia tutti elementi abbondanti nei contenitori di vetri (par. 3.1). Dai pattern di distribuzione cumulativa delle concentrazioni per questi elementi (figure III-3 in basso) si nota come gli intervalli di concentrazione siano ampi per diversi elementi, meno per il Cu.

Il comportamento del Cr (figura III-3b) sta ad indicare probabilmente una tendenza a prevalere in certi tipi di contenitori di vetro dato che per più della metà delle osservazioni risulta al di sotto del limite di rilevabilità mentre la parte rimanente è ben lontana dal profilo di distribuzione del PET. Tuttavia, nonostante abbia una mobilità generalmente bassa, non bisogna sottovalutare affinità verso specifiche condizioni (es. forti condizioni ossidanti) o tipologie di acque arricchite.

Come accade per il vetro a cui è addebitato un possibile effetto contenitore, analogamente avviene per il PET in merito all'Sb (figura III-3g) le cui concentrazioni incrementano con il tempo di conservazione (Shotyk et al., 2006; Shotyk e Krachler, 2007a,b; Krachler e Shotyk,

2009). La dispersione di questo elemento nelle acque minerali in bottiglia di plastica è molto alta e la causa va ricercata nel processo produttivo del PET in cui il triossido di antimonio (Sb_2O_3), serve da catalizzatore nella reazione di policondensazione dei monomeri (EU, 2008), sebbene anche altri metalli siano impiegati nella produzione del PET come catalizzatori, coloranti e stabilizzanti.

Tabella III-7. Parametri statistici valutati nelle acque minerali conservate in vetro e in PET.

	VETRO				PET				EU Dir. 2003/40/EC
	Oss.	Min	Mediana	Max	Oss.	Min	Mediana	Max	
pH	215	3.8	5.2	8.2	188	3.9	5.4	8	-
EC	215	55.1	953	9600	188	47	851	11560	-
Ag	66	<0.002	<0.002	112	39	<0.002	<0.002	7.3	-
Al	215	1.03	6.11	54.2	146	<0.5	0.96	59.7	-
As	205	<0.03	0.20	14*	176	<0.03	0.24	9.1	10
B	215	5.16	86.6	7340	188	4.03	52.5	7380	-
Ba	215	0.862	31.7	676	188	0.47	34.5	696	1000
Be	62	<0.01	<0.01	37.7	60	<0.01	<0.01	25.9	-
Bi	7	<0.005	<0.005	0.692	4	<0.005	<0.005	0.0103	-
Br	213	<3	51	8960	185	<3	43	11100	-
Ca	215	1.68	105	611	188	1.62	104	592	-
Cd	121	<0.003	0.0036	0.26	98	<0.003	0.0033	0.25	3
Ce	215	0.0028	0.0173	0.276	91	<0.001	<0.001	0.136	-
Cl	215	0.90	29	2752	188	0.83	25.0	3405	-
Co	180	<0.01	0.025	5.61	160	<0.01	0.0203	2.66	-
Cr	101	<0.2	<0.2	14.0	36	<0.2	<0.2	14.0	50
Cs	214	<0.002	0.065	276	182	<0.002	0.0776	46	-
Cu	190	<0.1	0.276	170	144	<0.1	0.198	103	1000
Dy	148	<0.001	0.00153	0.0495	99	<0.001	0.00108	0.0274	-
Er	139	<0.001	0.00141	0.118	82	<0.001	<0.001	0.0378	-
Eu	121	<0.001	0.00111	0.0141	86	<0.001	<0.001	0.0127	-
F	215	0.017	0.311	4.83	188	0.012	0.270	3.12	5
Fe	206	<0.5	3.1	202	118	<0.5	0.75	166	-
Ga	33	<0.005	<0.005	0.0245	39	<0.005	<0.005	0.061	-
Gd	122	<0.002	0.00214	0.0415	66	<0.002	<0.002	0.0256	-
Ge	125	<0.03	0.037	5.73	102	<0.03	0.033	5.2	-
Hf	66	<0.002	<0.002	0.0394	22	<0.002	<0.002	0.0388	-
Ho	59	<0.001	<0.001	0.0132	52	<0.001	<0.001	0.00804	-
I	215	0.444	5.1	171	188	0.446	4.1	311	-
K	215	0.3	3.2	69.3	188	0.3	2.9	66.6	-
La	215	0.0011	0.00787	0.137	130	<0.001	0.00193	0.117	-
Li	214	<0.2	35	2380	187	<0.2	30	1700	-
Lu	32	<0.001	<0.001	0.020	32	<0.001	<0.001	0.0212	-
Mg	215	0.601	24	241	188	0.592	24	242	-
Mn	206	<0.1	1.9	826*	149	<0.1	0.912	435	500
Mo	208	<0.02	0.287	20.4	175	<0.02	0.313	18	-
Na	215	1.2	22	1500	188	0.7	17	1790	-
Nb	66	<0.01	<0.01	0.75	53	<0.01	<0.01	0.878	-
Nd	214	<0.001	0.00614	0.115	140	<0.001	0.00199	0.0663	-
NH4	90	<0.005	<0.005	2.68	69	<0.005	<0.005	2.8	-
Ni	214	<0.02	0.26	25.5*	187	<0.02	0.23	26.4*	20
NO2	2	<0.1	<0.1	0.15*	2	<0.1	<0.1	0.13*	0.1 (mg/L)
NO3	107	<1	<1	21.9	87	<1	<1	20.9	50 (mg/L)
P	204	<6.5	51.5	183	173	<6.5	48.2	202.608	-

Pb	213	<0.01	0.142	5.13	100	<0.01	0.011	0.36	10
Pr	154	<0.001	0.00148	0.0265	54	<0.001	<0.001	0.0166	-
Rb	215	0.16	4.0	431	188	0.124	3.8	318	-
Sb	159	<0.01	0.017	0.871	185	<0.01	<u>0.312</u>	1.55	-
Sc	215	0.0253	0.0791	0.559	187	<0.02	0.0789	0.415	-
Se	140	<0.02	0.032	4.91	118	<0.02	0.0351	5.0	10
Si	215	1.54	6.4	39.7	188	0.935	6.5	40.4	-
Sm	174	<0.001	0.00181	0.0338	111	<0.001	0.00113	0.0152	-
Sn	54	<0.02	<0.02	6.24	12	<0.02	<0.02	0.0852	-
SO4	215	0.04	71	1507	188	0.61	52.2	1520	-
Sr	215	12	696.0	26900	188	6	512	26000	-
Ta	31	<0.005	<0.005	0.0192	25	<0.005	<0.005	0.011	-
Tb	19	<0.001	<0.001	0.00688	12	<0.001	<0.001	0.00409	-
Te	43	<0.03	<0.03	0.165	33	<0.03	<0.03	0.173	-
Th	182	<0.001	0.00192	0.0226	28	<0.001	<0.001	0.0238	-
Ti	167	<0.08	0.161	9.6	46	<0.08	<0.08	12.9	-
Tl	144	<0.002	0.00543	1.18	134	<0.002	0.0047	0.995	-
Tm	23	<0.001	<0.001	0.00775	21	<0.001	<0.001	0.00868	-
U	213	<0.001	0.254	10.7	183	<0.001	0.38	9.7	-
V	153	<0.1	0.142	2.9	128	<0.1	0.142	2.7	-
W	28	<0.05	<0.05	4.0	27	<0.05	<0.05	2.6	-
Y	215	0.00294	0.0227	0.561	186	<0.001	0.0149	0.481	-
Yb	150	<0.001	0.0016	0.0765	96	<0.001	0.00109	0.0886	-
Zn	212	<0.2	2.7	563	154	<0.2	0.70	213	-
Zr	215	0.005	0.062	7.8	185	<0.001	0.0079	8.6	-
ΣREE (ng/L)		11.0	695.3	47.7		7.5	330.0	14.7	-

(*valore al di sopra dei limiti EU stabiliti; < indica che il valore è al di sotto del LOD)

La comparazione statistica tra i due gruppi mette in evidenza arricchimenti selettivi imputabili certamente al contenitore, anche se numerosi sono gli elementi che non mostrano alcuna differenza statistica importante perché potrebbero essere rappresentativi di condizioni idrogeochimiche particolari e riflettere l'origine geogenica per entrambi i tipi di acque.

Il pattern di distribuzione cumulativo ΣREE permette di osservare che ben oltre l'80% delle terre rare prevale nelle acque conservate nel vetro (figura III-3m). Di questo 80%, solo alcuni lantanidi come Ce, La e Nd presentano un pattern relativamente ampio e maggiore rispetto al PET, mentre Pr, Sm, Gd evidenziano un comportamento diverso con il 20-40% delle concentrazioni al di sotto del LOD.

I contenitori in vetro e PET, comunemente usati per conservare l'acqua, sono in grado di influenzare in modo diverso le concentrazioni degli elementi. L'andamento generale delle concentrazioni rispecchia quello riscontrato da vari autori (es. Reimann et al., 2010) nelle acque minerali in bottiglia. La presenza sistematica e in quantità superiori di determinati elementi in acque provenienti da zone differenti fa supporre e rende vera l'ipotesi sul fatto che l'eventuale arricchimento (o contaminazione) deriva dal contenitore in vetro per più elementi. Vi è, quindi, una tendenza maggiore al rilascio da parte del vetro favorito anche da opportune

condizioni (pH ridotto, esposizione a fonti di calore, aggiunta di anidride carbonica, materiale deteriorato, ecc..) che incrementano la lisciviazione dal materiale verso l'acqua.

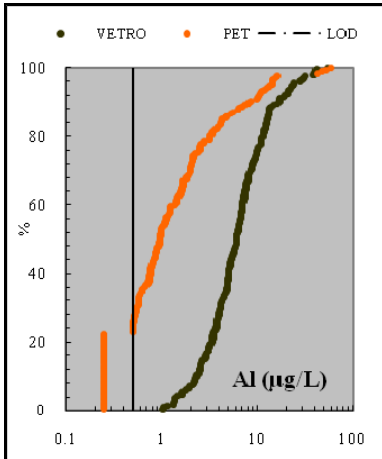


Figura III-3a.

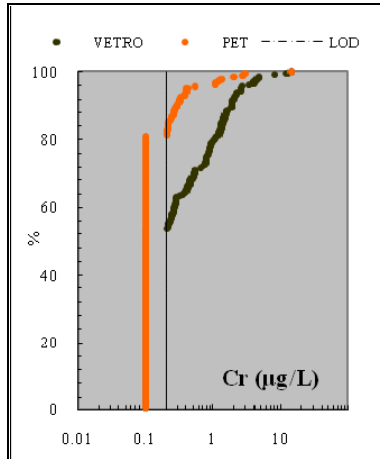


Figura III-3b.

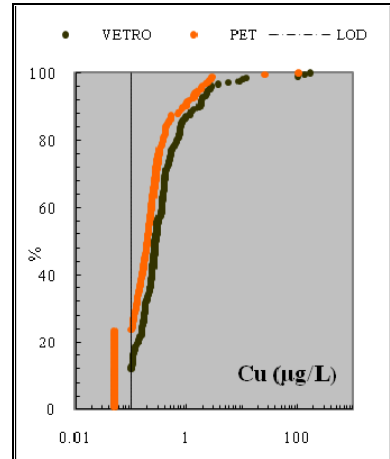


Figura III-3c.

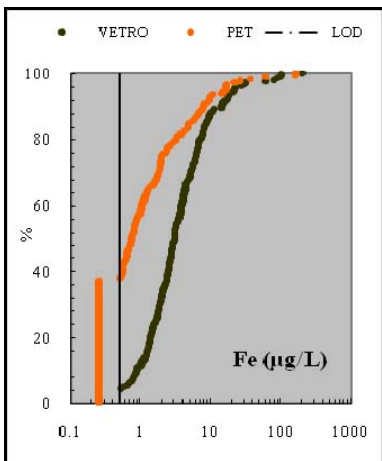


Figura III-3d.

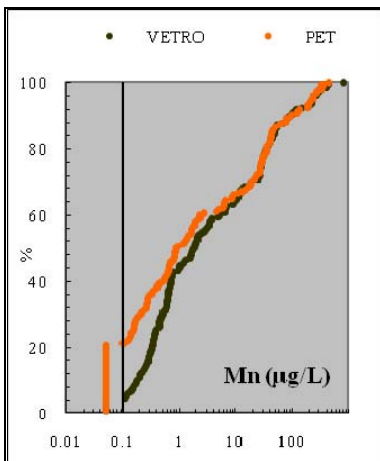


Figura III-3e.

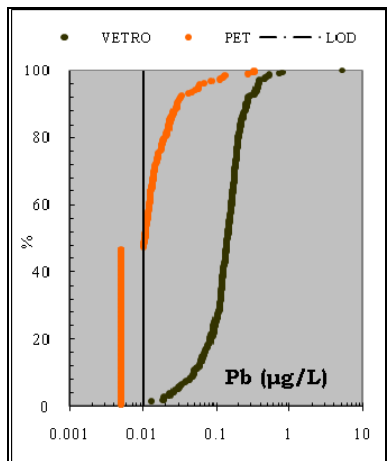


Figura III-3f.

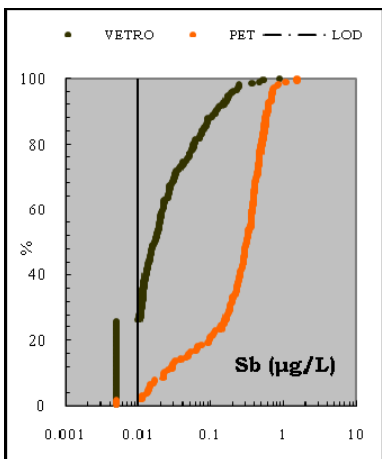


Figura III-3g.

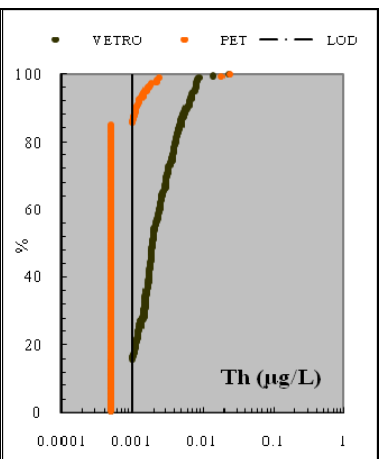


Figura III-3h.

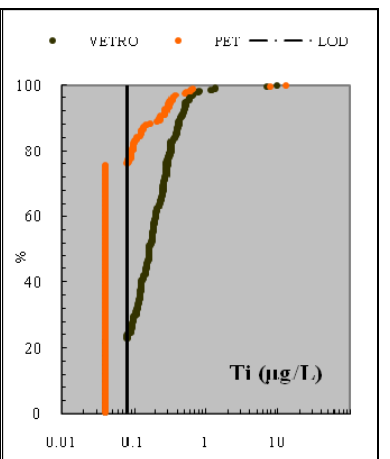


Figura III-3i.

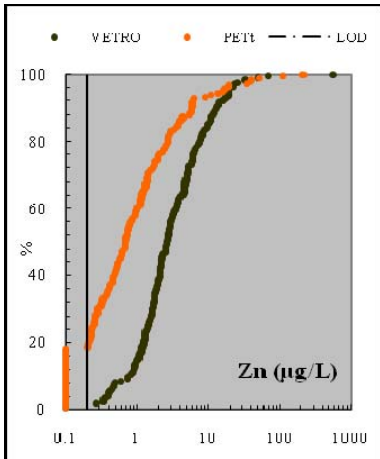


Figura III-3l.

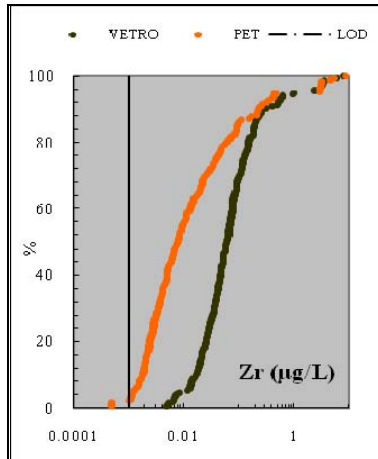


Figura III-3m.

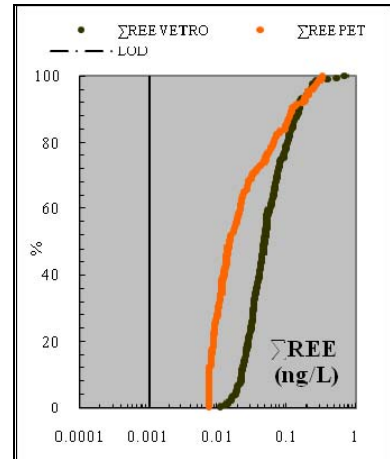


Figura III-3n.

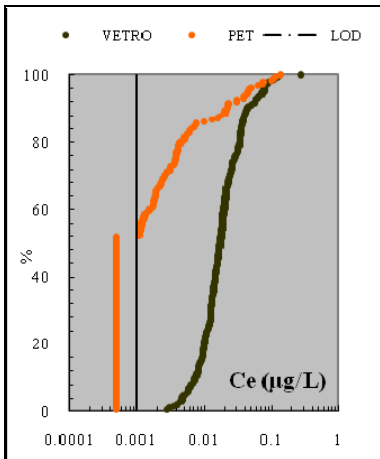


Figura III-4a.

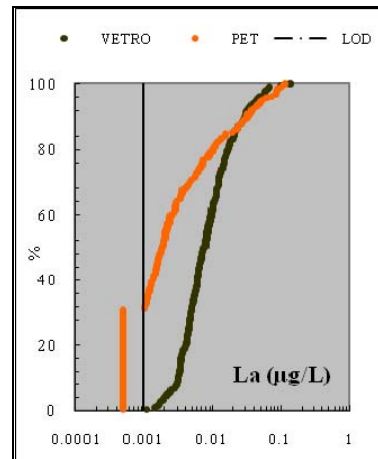


Figura III-4b.

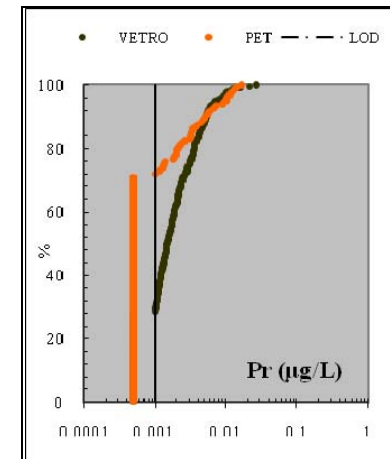


Figura III-4c.

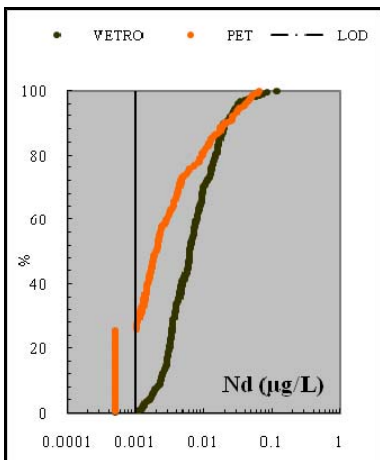


Figura III-4d.

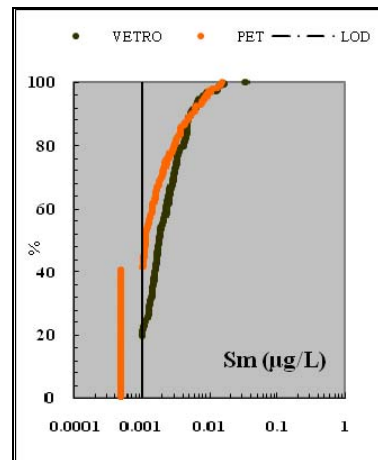


Figura III-4e.

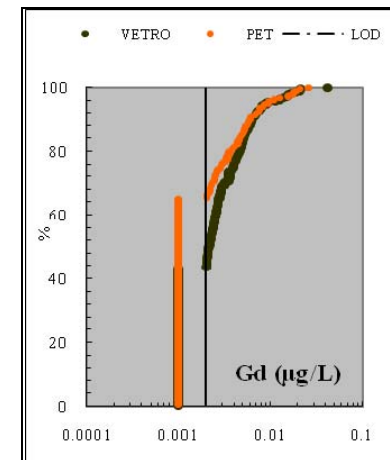


Figura III-4f.

3.4. Effetto del colore del vetro sulla composizione chimica delle acque minerali

Per ricercare meglio le differenze possibilmente esistenti tra acque in vetro e in PET, è stato adottato il rapporto vetro/PET selezionando dai campioni precedenti solo le coppie aventi acqua frizzante (aggiunta artificialmente di CO₂) e colore del materiale simile indicate di seguito:

- vetro, gassato, chiaro/PET, gassato, chiaro; 54 coppie (figura III-5 e III-5a);
- vetro, gassato, verde/PET, gassato, chiaro; 29 coppie (figura III-6 e III-6a);
- vetro, gassato, chiaro/PET, gassato, blu; 27 coppie (figura III-7 e III-7a);
- vetro, gassato, blu/PET, gassato, blu; 5 coppie (figura III-8 e III-8a).

Il confronto ha restituito valori maggiori, minori e pari ad uno che esprimono rispettivamente arricchimento potenziale da parte del vetro, nessun arricchimento dal vetro o possibile contributo derivante dal PET e, in ultimo, nessuna interazione presumibile dell'acqua con il materiale del contenitore. È importante sottolineare che spesso uno dei due valori di concentrazione relativi al vetro o al PET usati per il calcolo del rapporto è al di sotto del LOD. Al suo posto è stato adottato per il calcolo un valore pari ad ½ del LOD stesso.

Come chiarito dalle figure seguenti, il rapporto diretto tra concentrazioni della medesima acqua stoccata in bottiglia differente dimostra come nel vetro esista una netta prevalenza di specifici elementi rispetto al PET. Esiste un arricchimento sistematico nel vetro per Pb e Ce ed in minore misura per Al, Zr e Th in tutti i casi esaminati, all'opposto Sb è sistematicamente arricchito in contenitori di PET. Altri elementi con mediane >1.5 mostrano comportamento diverso imputabile non solo al materiale ma anche al colore del vetro. Il Cr mostra un arricchimento maggiore nelle acque conservate nel vetro verde (figura III-6). Inoltre, Zn, Fe, Ti e varie REE (La, Nd, Y, Pr, Dy) seppur con rapporti diversi si individuano sistematicamente nel gruppo del vetro, soprattutto nell'ambito di quello verde in cui si riconoscono un numero maggiore di rapporti a favore delle terre rare appena nominate. Inoltre la distribuzione delle REE, tenendo conto i rapporti di concentrazione, è pressoché simile nelle 3 condizioni valutate con una netta prevalenza di LREE rispetto alle HREE a favore del materiale vetroso (figure III-5a, 6a, 7a).

Un contenuto maggiore in terre rare è stato riscontrato nelle acque in bottiglie di vetro blu, in particolare La, Ce, Pr, Nd, Sm, e Er. La dominanza delle LREE sulle HREE è confermata anche in questo caso, pertanto si può asserire che le bottiglie in vetro colorato hanno un certo ruolo nel rilascio di tali elementi (figura III-8a). Pb e Ce, poi a seguire Sn, Cu, Zn, Zr, Mn, Al, Co, Cd, Ti, Fe e Th, sono tutti elementi con un rapporto >2 potenzialmente lisciviabili dal materiale della bottiglia verso l'acqua in essa contenuta (figura III-8).

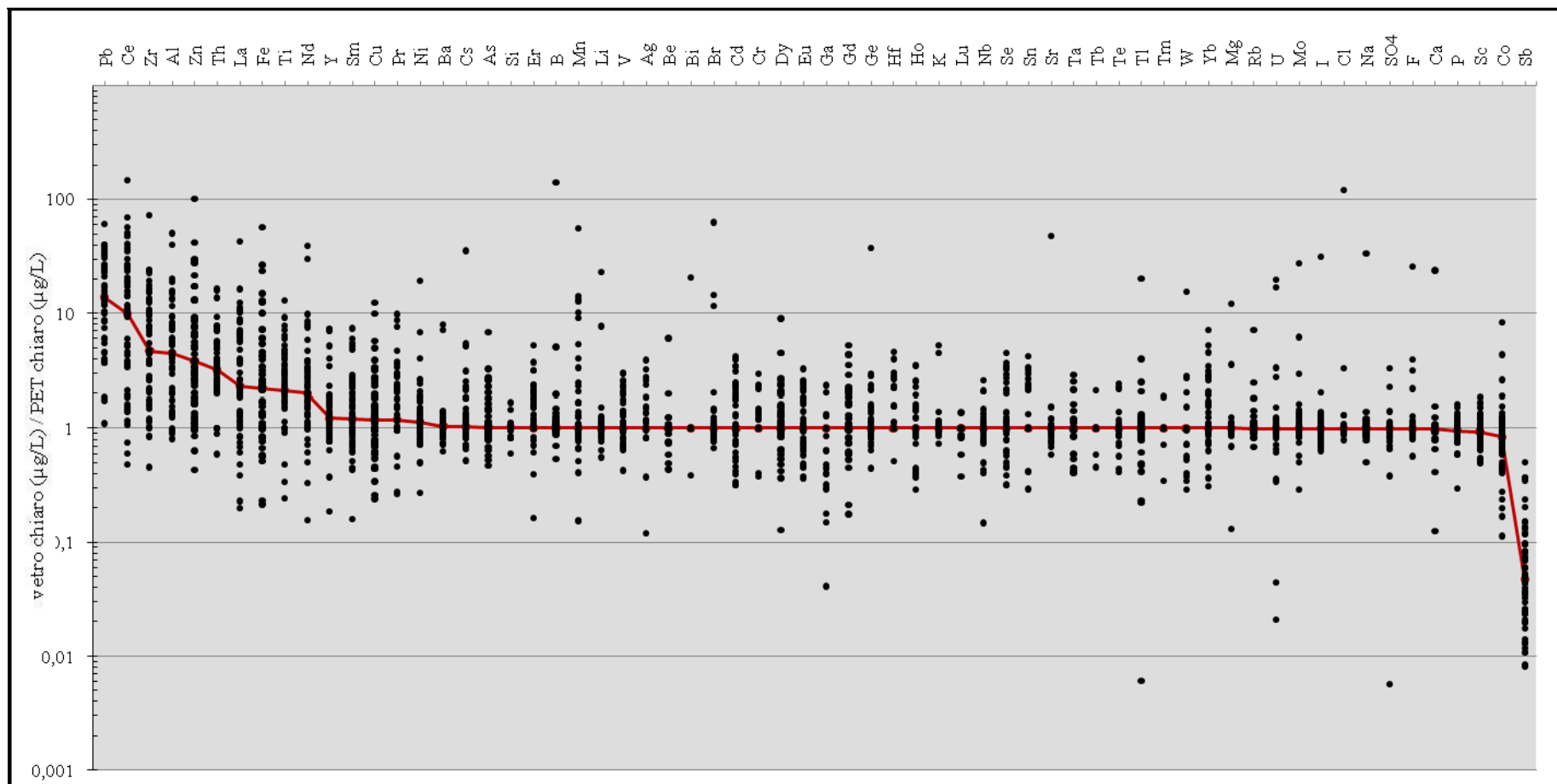


Figura III-5. Andamento del rapporto vetro chiaro/PET chiaro per ciascun elemento nelle coppie delle marche esaminate. (La linea rossa indica la mediana dei rapporti di concentrazione; tutti i valori sono diagrammati in log).

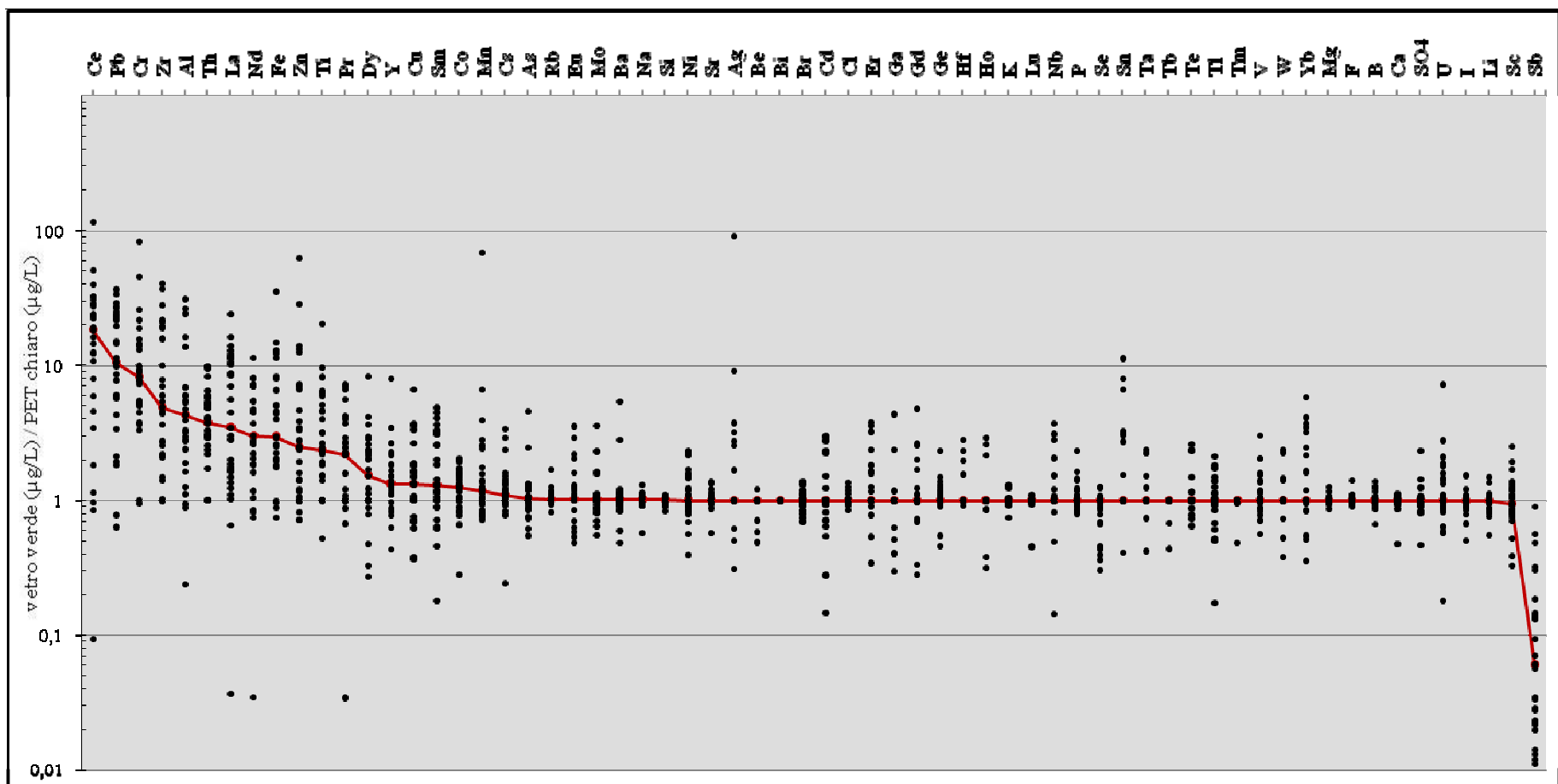


Figura III-6. Andamento del rapporto vetro verde/PET chiaro per ciascun elemento nelle coppie delle marche esaminate.

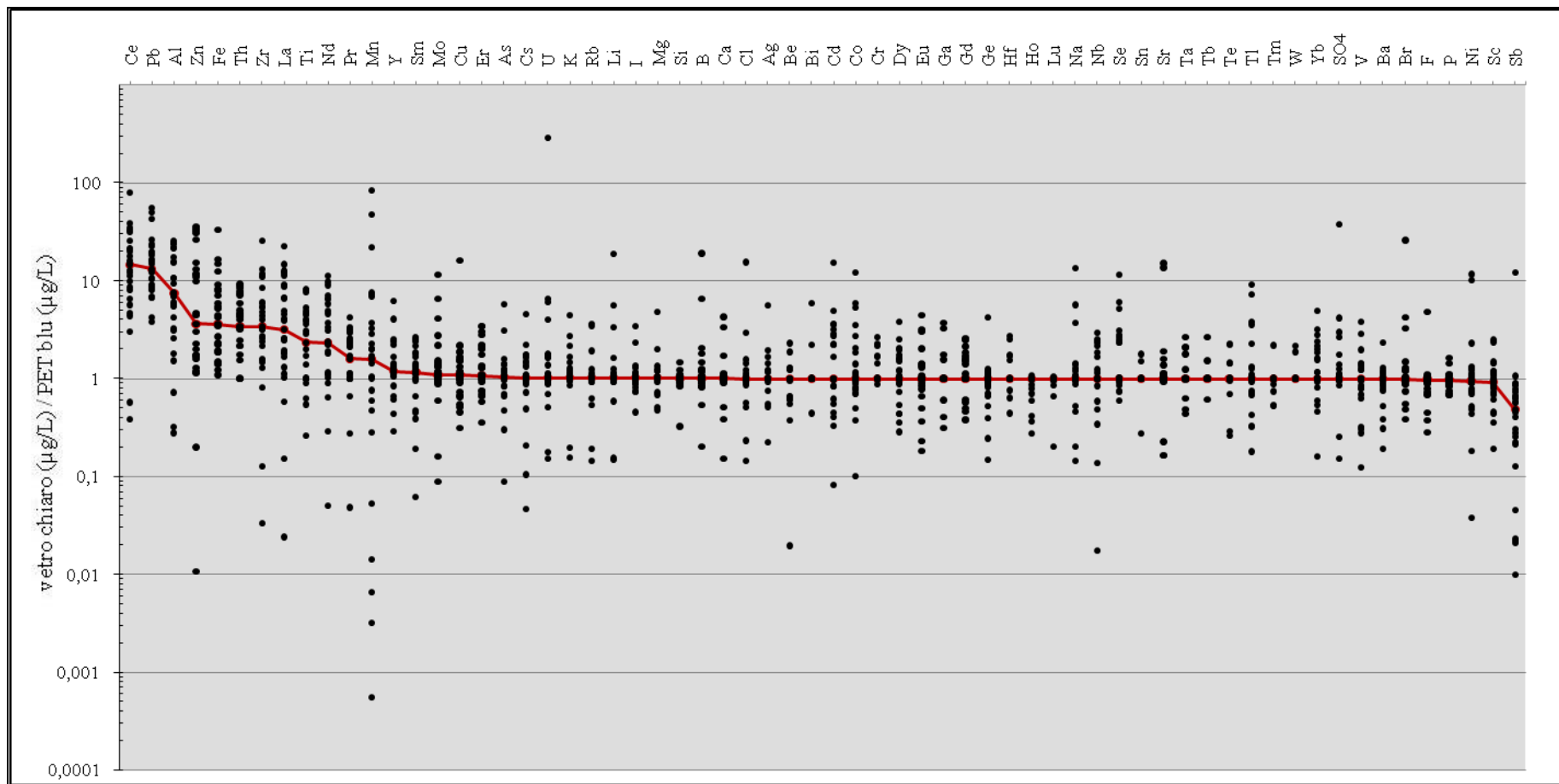


Figura III-7. Andamento del rapporto vetro chiaro/PET blu per ciascun elemento nelle coppie delle marche esaminate.

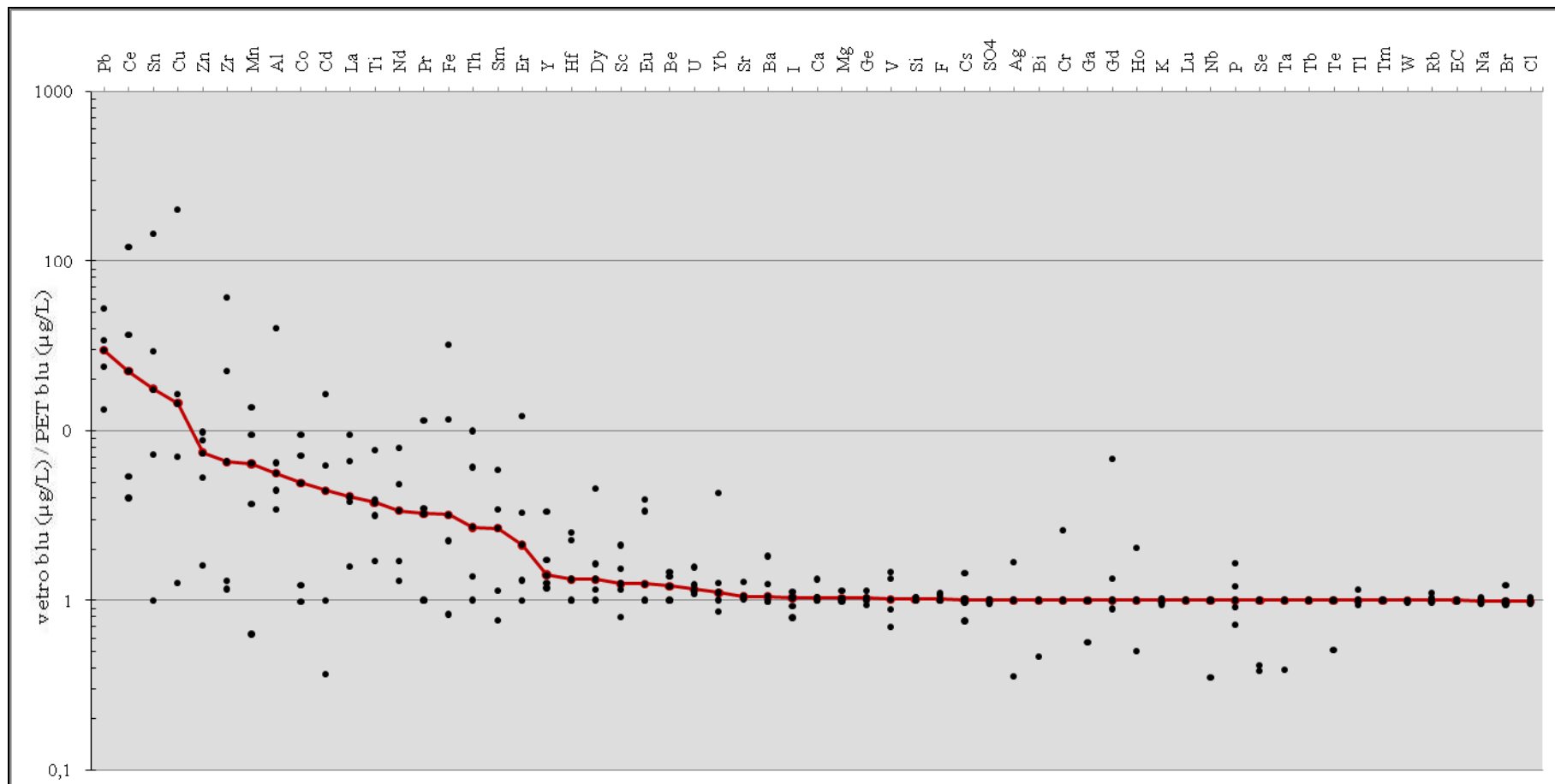


Figura III-8. Andamento del rapporto vetro blu/PET blu per ciascun elemento nelle coppie delle marche esaminate.

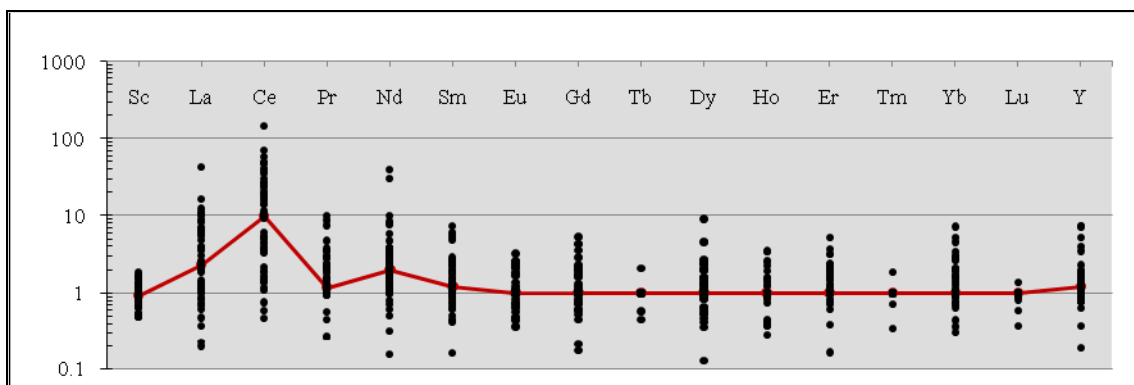


Figura III-5a. Distribuzione delle REE nel rapporto vetro chiaro/PET chiaro.

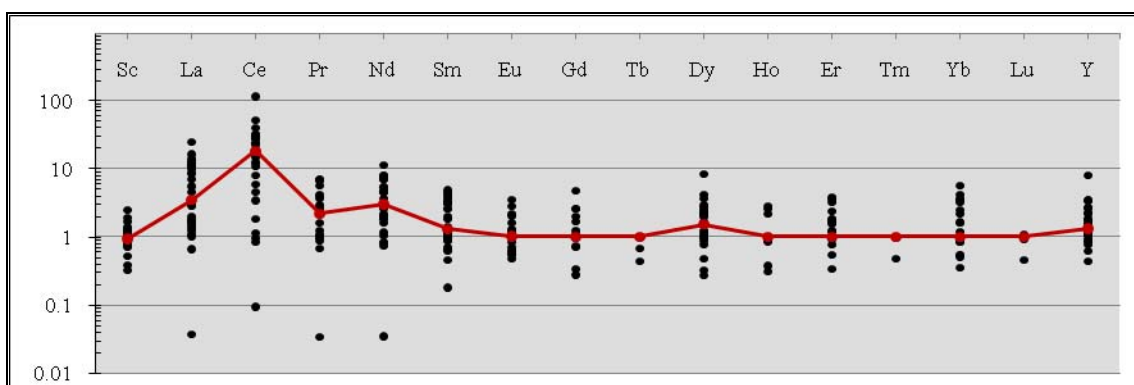


Figura III-6a. Distribuzione delle REE nel rapporto vetro verde/PET chiaro.

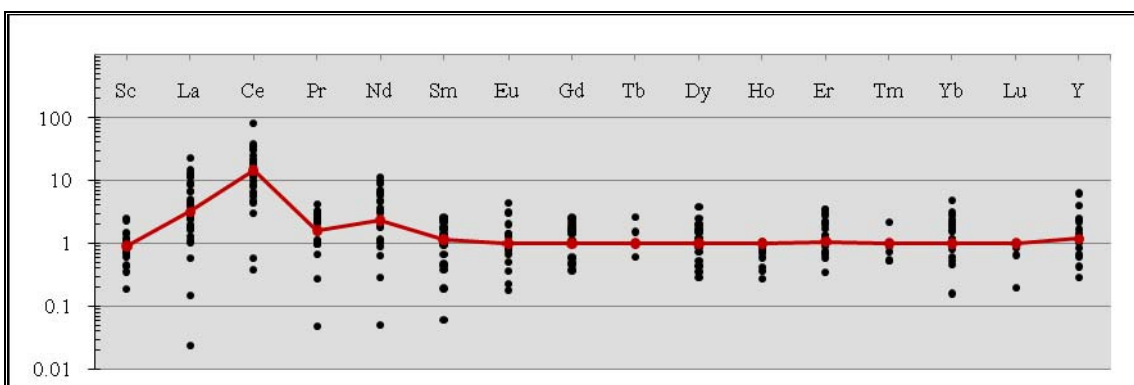


Figura III-7a. Distribuzione delle REE nel rapporto vetro chiaro/PET blu.

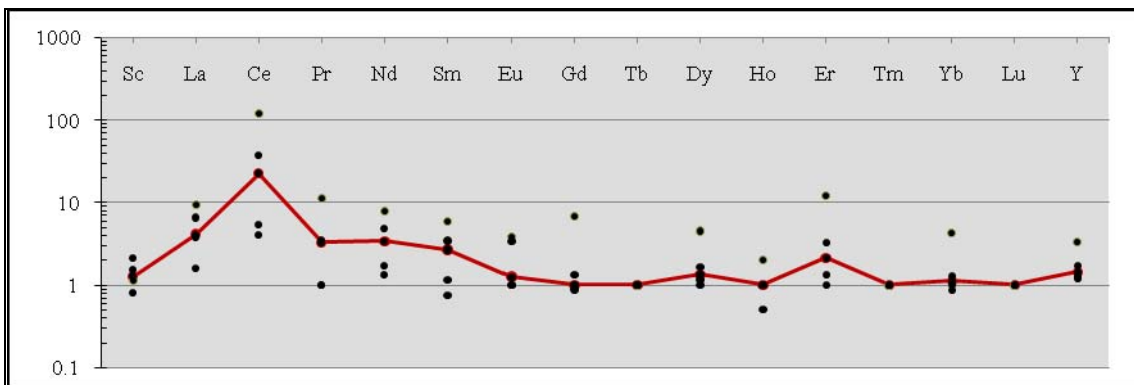


Figura III-8a. Distribuzione delle REE nel rapporto vetro blu/PET blu.

3.5 Differenze tra acque gassate e naturali

Un parametro importante all'interno di un'acqua minerale è la concentrazione di CO₂ che misurata alla sorgente e riportata in etichetta, spesso risulta diversa da quella rilevata in bottiglia. Rendere effervescente un'acqua naturalmente priva di tale gas causa modifiche nell'alcalinità, nel contenuto di bicarbonati e di elementi potenzialmente lisciviabili dalle pareti della bottiglia. Ciò vale anche per un'acqua naturalmente effervescente che tuttavia, in funzione del contenuto di anidride carbonica, può già presentare tenori elevati di specifici elementi relazionabili alla sorgente o alla litologia che caratterizza un dato acquifero. Per questo motivo di seguito sarà illustrato il confronto tra campioni di acqua gassata e naturale con l'intento di evidenziare il comportamento dei singoli elementi e in particolar modo delle REE. A partire dai base dati EGS sono state selezionate 6 coppie di acque gassate-lisce corrispondenti entrambe relative a bottiglie di colore chiaro. Dal rapporto diretto delle concentrazioni "gas/liscio" di ogni singolo elemento sono stati ricavati dei valori maggiori, minori o pari ad 1 che, rispettivamente, esprimono la probabile influenza dell'effervescenza, l'effetto contrario e, infine, nessun effetto. Successivamente, è stata calcolata la mediana considerando i valori dei rapporti di tutte le coppie per ciascun elemento al fine di disporre di un dato unico per ciascun elemento in grado di evidenziare la presenza o meno di differenze tra i due gruppi di acque gassate-lisce considerati (tabella III-9).

Dal calcolo della mediana non emergono differenze significative per gli elementi tra le coppie valutate ad eccezione di Al, Ag e P con valori di 2.7, 1.6 e 1.5. La spiegazione va ricercata nella differenza marcata che assume il valore del rapporto fr./nat. in più coppie da cui deriva un valore maggiore della mediana rispetto agli altri elementi. Il ridotto numero di coppie non consente una stima adeguata del possibile effetto di un'acqua frizzante rispetto ad una naturale nei confronti degli elementi. Tuttavia, osservando la tabella sottostante sono comunque visibili dei rapporti di concentrazione tra alcuni elementi abbastanza alti che testimoniano come tra le acque poste a confronto esista qualche fattore in grado di modificarne le concentrazioni non sempre riconducibile solo alla presenza di alti tassi di CO₂. La reattività del contenitore, il pH basso, il profilo chimico-fisico dell'acqua, la conservazione del contenitore congiuntamente alla presenza di anidride carbonica nelle giuste quantità, possono essere responsabili in qualche modo dei tenori elevati e, quindi, degli alti rapporti per taluni elementi fino a due ordini di grandezza. Per Cd, Ce, Fe, Na, Y, Zn, Zr sono stati riscontrati forti squilibri tra le concentrazioni e, secondariamente, per Ag, Al, Co, Cu, Er, Gd, La, Nd, P, Pb, Pr, Sb, Se, Sm, Sn, Th, Tm, U, V e Yb.

Per molti tale condizione interessa coppie isolate, mentre per altre più di una. In generale gran parte di questi elementi sono ceduti dal materiale della bottiglia determinando un arricchimento nell'acqua per effetto dell'effervescenza o meglio per la combinazione di più fattori. Il Pb nel campione ITA021_2 è stato probabilmente ceduto dal vetro a causa del pH basso (4.1) e della temperatura. Il colore della bottiglia non determina quanto Pb sarà lisciviato (Reimann et al., 2010). Inoltre, per il vetro il coefficiente di diffusione dipende primariamente dalla carica e dal raggio di particolari ioni (Hermans, 1997).

Elementi alcalini come il sodio mostrano una mobilità a basse temperature. Ioni grandi e dotati di carica multipla non sono mobili a temperatura ambientale. Nel vetro, quindi, ogni elemento dotato di carica multipla si comporta come il Pb. Pertanto visto che la diffusione del Pb dal vetro verso l'acqua è teoricamente impossibile a causa del piccolo coefficiente di diffusione (figura III-1), una seconda via possibile di arricchimento potrebbe essere la corrosione (Müller-Simon, 2010). Alte concentrazioni di Ce, La, Nd, Pr, Sm, Er, Gd sono presenti nei campioni gasati delle coppie "BEL011" e "GER447" e, assenti o inferiori in altre. Va precisato che per certi lantanidi e altri elementi (vedi tab. III-9) la concentrazione nell'acqua naturale è al di sotto del limite di rilevabilità oppure sono entrambe basse (es. Be in GER063). Questo non solo spiega i valori elevati del rapporto tra concentrazioni, ma è fondamentale per capire che le stesse presenti nelle corrispondenti acque gasate dipendono dal materiale del contenitore. Tale situazione è frutto della differenza sostanziale esistente tra le bottiglie, probabilmente legata al processo produttivo e/o al cosiddetto ciclo di vita delle bottiglie stesse. L'alta concentrazione di specifiche REE nelle acque in bottiglia di vetro può essere spiegata dal loro uso sempre più frequente come pigmenti (Kogel et al., 2006) e per le particolari proprietà possedute.

Tabella III-9. Risultato del rapporto tra concentrazioni di acque frizzanti/naturali e mediana. (I valori marcati sono ≥ 2.0).

		pH	Ag	Al	As	B	Ba	Be	Bi	Br	Ca	Cd	Ce	Cl	Co	Cr	Cs	Cu	Dy	Er	Eu	F	Fe	Ga	Gd	Ge
GER063_1	fr.	5.2																								
GER063_3	nat.	5.5	1	0.53	0.92	1.02	1.04	<u>2</u>	1	0.90	0.93	1.49	0.90	0.95	1.13	1	1.01	0.52	1.49	0.32	1	1	0.50	1	0.34	0.84
BEL011_2	fr.	4.7																								
BEL011_1	nat.	8.3	0.57	0.55	0.63	0.94	0.34	1	1	0.72	0.99	1.76	0.16	1.01	0.70	0.66	0.80	<u>5.14</u>	0.22	0.16	0.19	1	0.93	0.25	0.14	0.43
BEL013_2	fr.	5.2	<u>2.32</u>																							
BEL013_1	nat.	7.5	*	<u>4.7</u>	0.62	0.93	0.63	1	1	0.79	0.97	0.14	<u>4.01</u>	1	1.74	1	1	1.03	1.35	0.30	1	0.9	<u>12.1</u>	1	<u>2.7</u>	1.22
ITA021_2	fr.	4.1																								
ITA021_1	nat.	7.1	<u>2.14</u>																							
ITA021_3	nat.	6.7	*	4.32	0.92	1.39	0.78	1	1	0.55	0.92	<u>10.3</u>	0.75	0.91	<u>3.4</u>	1	0.86	1.5	0.51	0.83	0.19	1.25	1.05	1	0.21	1
NOR005_1	fr.	5.2	<u>3.85</u>																							
NOR005_2	nat.	6.4	*	<u>3.71</u>	0.93	1.09	0.94	1.02	1	0.9	1.02	1	0.95	1	1.17	1	0.95	0.85	1.08	1.01	1.08	0.97	<u>2.38</u>	1.19	1.02	0.96
GER447_1	fr.	5.3																								
GER447_2	nat.	6.1	0.80	1.61	0.91	1.01	1.03	1	1	1.10	1.02	0.32	<u>24.5</u>	1.13	1.21	1	1.13	<u>7.1</u>	1.50	<u>3.96</u>	0.39	1.02	1.15	1	1.25	1.07
Mediana		-	1.6	2.7	0.91	1.0	0.86	1	1	0.83	0.98	1.3	0.93	1.0	1.2	1	0.97	1.2	1.2	0.57	0.70	1.0	1.1	1	0.68	0.98

		pH	Hf	Ho	I	K	La	Li	Lu	Mg	Mn	Mo	Na	Nb	Nd	Ni	P	Pb	Pr	Rb	Sb	Sc	Se	Si	Sm	Sn
GER063_1	fr.	5.2																								
GER063_3	nat.	5.5	1	1	1.03	0.93	0.59	0.97	1	0.88	1.08	1.12	0.79	1	0.69	1.76	1.07	0.72	0.89	1.01	<u>2.4</u>	1.10	1.17	0.88	0.75	<u>2.1</u>
BEL011_2	fr.	4.7																								
BEL011_1	nat.	8.3	0.19	0.46	1.09	0.93	0.24	1.03	1	0.76	0.89	0.96	0.73	1	0.19	0.57	1.41	1.06	0.26	0.97	0.08	0.74	1	0.72	0.23	0.93
BEL013_2	fr.	5.2																								
BEL013_1	nat.	7.5	0.25	1	1.01	0.98	<u>2.16</u>	0.99	1	0.96	1.43	1.11	0.95	1	<u>2.99</u>	1.08	1.57	0.44	<u>5.9</u>	0.99	0.63	0.78	0.49	0.86	<u>3.50</u>	<u>5.5</u>
ITA021_2	fr.	4.1																								
ITA021_1	nat.	7.1	0.58	0.61	0.44	1.14	0.45	1.04	1	1.00	1.34	1.66	1.07	1	0.46	1.69	1.37	<u>9.34</u>	0.49	1.02	1.15	1.83	<u>2.20</u>	0.98	0.39	0.57
ITA021_3	nat.	6.7																								
NOR005_1	fr.	5.2																								
NOR005_2	nat.	6.4	1	1.08	0.95	0.83	0.91	1	1.16	0.97	1.08	1.08	15.3	1	0.99	1.23	<u>4.95</u>	1.08	0.97	0.99	0.48	0.80	1.04	1.29	1.04	1.87
GER447_1	fr.	5.3																								
GER447_2	nat.	6.1	1	0.63	1.56	0.92	<u>4.59</u>	1.07	1	0.99	1.09	1	1.03	1	<u>7.20</u>	0.93	1.55	0.36	<u>7</u>	1.02	1.03	0.86	<u>2.96</u>	0.95	<u>3.5</u>	1
Mediana		-	0.79	0.81	1.0	0.93	0.75	1.0	1	0.97	1.1	1.1	0.99	1	0.84	1.2	1.5	0.89	0.93	1.0	0.83	0.83	1.1	0.92	0.90	1.4

		pH	SO4	Sr	Ta	Tb	Te	Th	Ti	Tl	Tm	U	V	W	Y	Yb	Zn	Zr
GER063_1	fr.	5.2																
GER063_3	nat.	5.5	0.91	0.88	1	1	0.90	0.73	0.67	1.08	1	<u>4.94</u>	<u>4.16</u> *	1	<u>6.94</u>	<u>2.32</u> *	<u>3.72</u>	1.41
BEL011_2	fr.	4.7																
BEL011_1	nat.	8.3	0.98	1	1	0.48	1	0.48	0.10	1	1	0.02	0.33	0.2	0.91	1.13	0.37	1.16
BEL013_2	fr.	5.2																
BEL013_1	nat.	7.5	0.96	0.98	1	1	1	1.50	1.66	0.48	1	1.78	0.4	1	0.79	0.96	<u>13.5</u>	<u>89.0</u>
ITA021_2	fr.	4.1																
ITA021_1	nat.	7.1	1.09	0.84	1	1	1	0.82	1	1.53	1	0.001	0.16	1	0.51	0.38	0.30	1.78
ITA021_3	nat.	6.7																
NOR005_1	fr.	5.2																
NOR005_2	nat.	6.4	0.99	1.28	1	1.07	1	<u>3.7</u>	1	1	<u>7.5</u>	0.004	0.08	1	<u>20.2</u>	<u>4.7</u>	0.06	0.03
GER447_1	fr.	5.3																
GER447_2	nat.	6.1	1.02	1	1	1	1.36	1.94	1.01	0.77	1	1.10	1.24	1	0.75	1	0.94	0.65
Mediana	-	-	0.98	0.98	1	1	1	1.2	1	1.0	1.0	0.6	0.4	1.0	0.9	1.1	0.7	1.3

(*la concentrazione nei campioni "nat" è al di sotto del limite di rilevabilità).

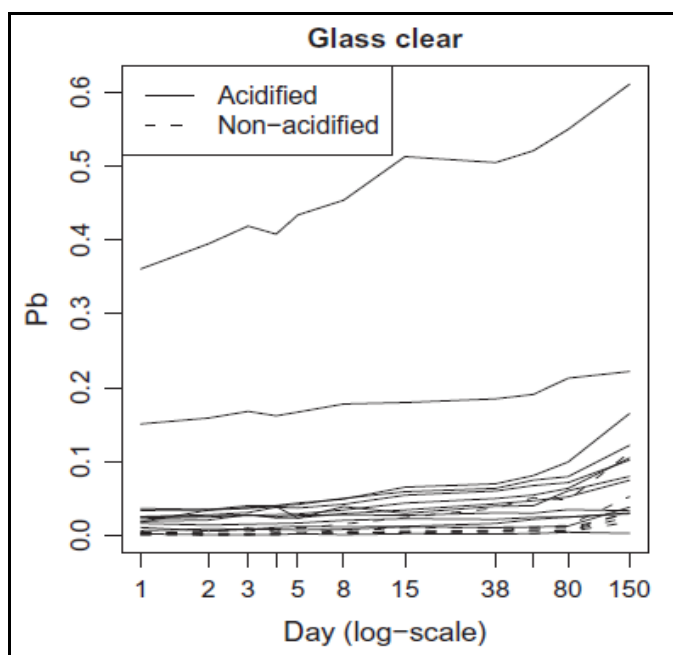


Figura III-1. Risultati di un test di cessione di 150 giorni in µg/L (Reimann et al., 2010).

3.6 Distribuzione spaziale delle REE tra acque di rubinetto e acque minerali in bottiglia (PET)

L'andamento globale dei lantanidi tra i due dataset presi in considerazione varia in un intervallo di concentrazioni di 2.1- 783.5 ng/L (Σ REE) per le acque di rubinetto e 2.5-1337.9 ng/L (Σ REE) per le acque in bottiglia. La piccola differenza tra i due intervalli è in parte dovuta al comportamento tendenzialmente uniforme dei lantanidi a causa delle proprietà chimiche possedute. Tuttavia, nonostante le basse concentrazioni, risultano rilevanti e discutibili le concentrazioni di alcune terre rare che si discostano in maniera eccessiva o anomala dalla distribuzione mediana all'interno di ciascun dataset.

Come visto nei paragrafi precedenti, le bottiglie in PET non contribuiscono al rilascio di lantanidi nell'acqua contenuta, per cui i possibili contributi hanno un'altra origine. Dalle concentrazioni dei lantanidi nelle acque normalizzate alla concentrazione corrispondente nel comune materiale solido di riferimento quale lo shales PAAS, deriva un pattern complesso in cui parecchi campioni sono accomunati da una forte diminuzione dei valori di Ce - anomalia negativa - e da un incremento di quelle dell'Eu - anomalia positiva- (figura III-6.1). Le concentrazioni, eterogenee, corrispondenti a tali anomalie nei vari campioni, sono attribuite di solito a cause geogeniche, in quanto le acque provengono sicuramente da contesti geologici e idrogeologici differenti e per questo soggette a gradi di mineralizzazione di un certo tipo. Il pattern delle acque minerali sostanzialmente diverso tra LREE (La-Eu) e HREE (Gd-Lu) indica che il frazionamento degli elementi è relazionabile all'interazione con le rocce dominanti l'acquifero. A questo si deve, ad esempio, il particolare incremento di terre rare pesanti dal Gd al Lu per quei campioni di acqua minerale caratterizzati da una sorgente collocata in aree litologicamente affini, come in Sardegna (figura III-6.2). In questa situazione è evidente come le acque siano controllate da processi e fattori simili. L'aspetto geologico è molto importante e influente, ma l'interpretazione geochemica del comportamento delle REE è altresì importante e dipendente dai numerosi processi quali la formazione di complessi acquosi, il trasporto colloidale, lo scambio ionico e adsorbimento che inducono e amplificano il frazionamento a sua volta connesso alla differenza nella relativa affinità degli ioni trivalenti (III) delle terre rare all'adsorbimento e alla complessazione con i potenziali ligandi in soluzione. La stabilità maggiore delle HREE in soluzione, imputabile alla contrazione lantanidica, fa sì che siano le LREE ad essere maggiormente soggette ad adsorbimento sui colloidi o sulla materia organica particolata (POM)²¹ (Nelson et al., 2003). Quindi, nel lungo percorso compiuto tra le rocce, in profondità e in superficie, l'acqua minerale si carica e/o

²¹ POM: Particulate Organic Matter.

rilascia le singole terre rare in funzione dei numerosi fattori (pH, Eh, materiale particellato, colloidali) che ne controllano la speciazione acquosa e la relativa mobilità nel mezzo.

Figura III-6.1. Diagramma spider relativo alle acque minerali in bottiglia PET (In blu il LOD).

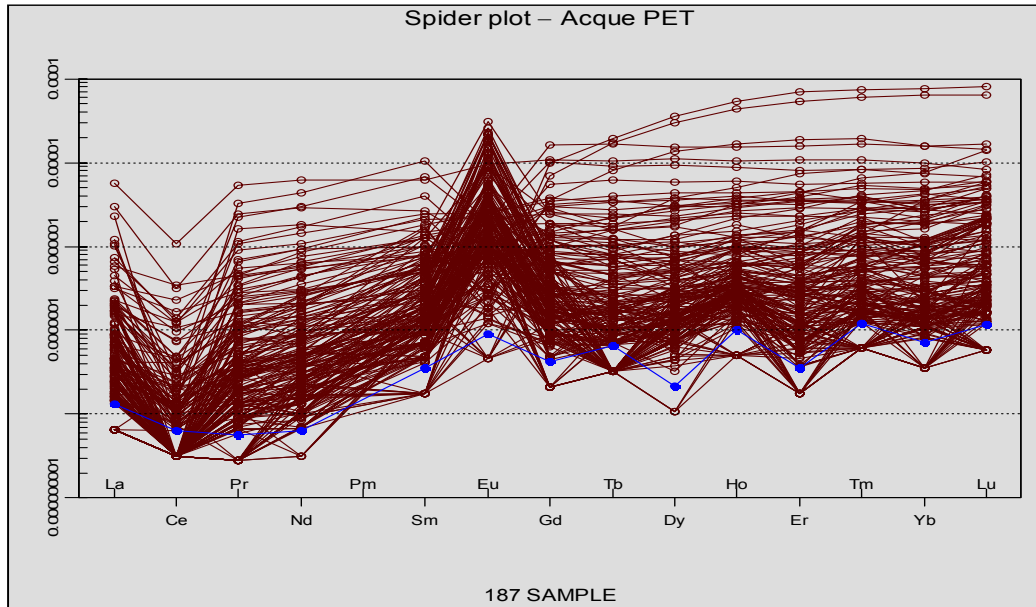


Figura III-6.2. Diagramma spider relativo alle acque minerali in bottiglia PET della Sardegna.

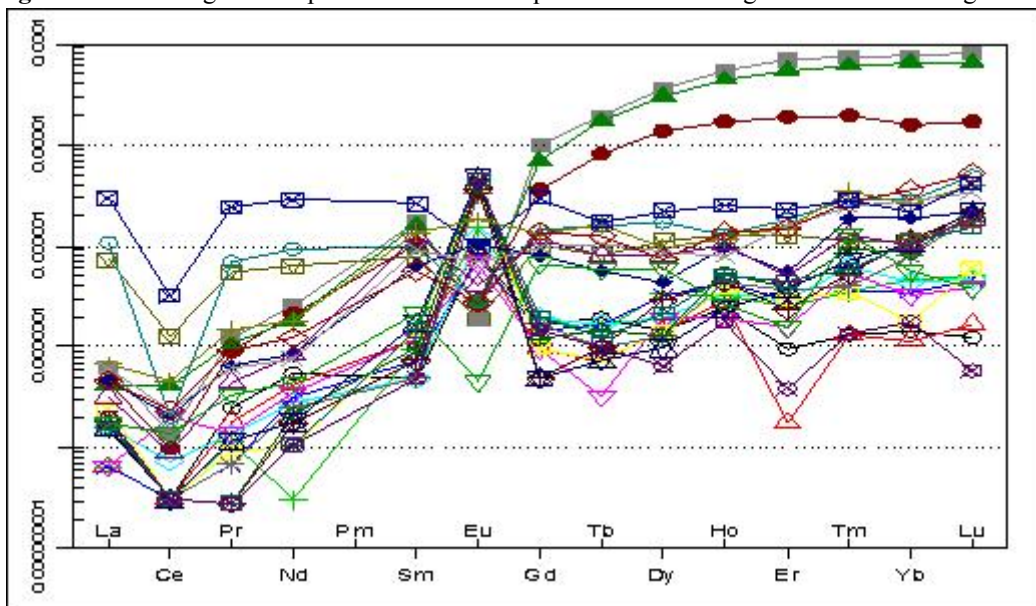


Figura III-6.3. Mappa geologica dell'Italia semplificata (Dinelli et al., 2012).

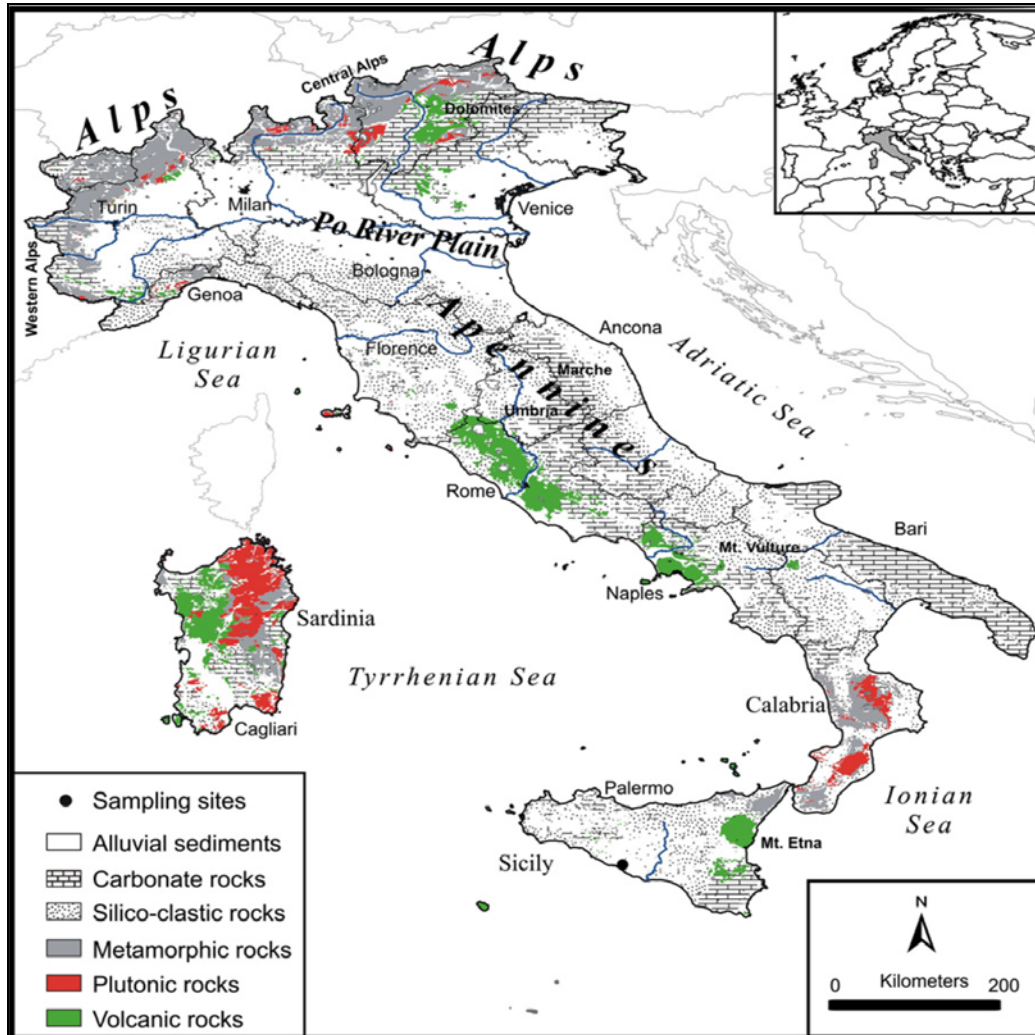
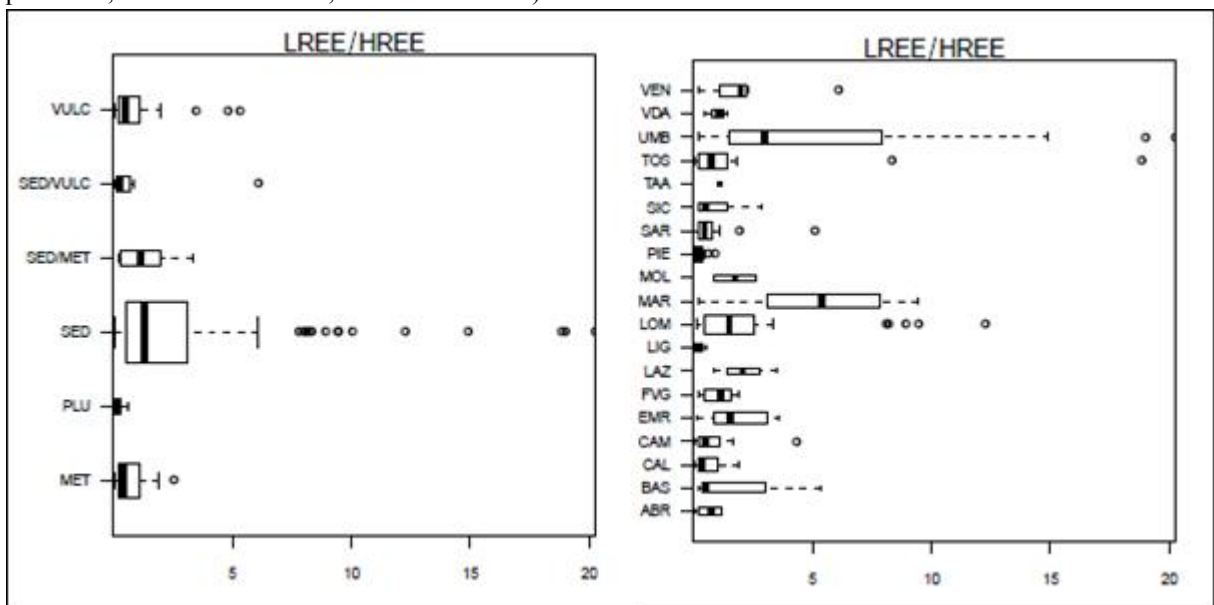


Figura III-6.4. Rapporto LREE/HREE per le acque minerali (PET). (SED: sedimentario; PLU: plutonico; MET: metamorfico; VULC: vulcanico).



Con riferimento ai caratteri litologici generali del territorio italiano (figura III-6.3) e in particolare per quelli relativi alla localizzazione geografica dei campioni di acque minerali prese in considerazione, il rapporto LREE/HREE (figura III-6.4) fornisce in linea generale un quadro differente ascrivibile alle abbondanze relative dei singoli elementi dei gruppi rapportati. Quindi se da un lato per le rocce plutoniche sono importanti e dominanti le HREE, dall'altro per le rocce sedimentarie e meno per quelle metamorfiche (importante in tal caso il grado di metamorfismo del corpo roccioso) sono teoricamente prevalenti le LREE. In mezzo è possibile identificare le rocce vulcaniche, sedimentarie - vulcaniche e metamorfiche (alto grado). Come per i processi del weathering (Nesbitt, 1979;), in alcune condizioni le REE sono chiaramente solubili e mobili anche in ambiente idrotermale (Alderton et al., 1980; Mochard, 1989; Banks et al., 1994; Gieré, 1996).

Dalla figura (figura III-6.4) si nota un forte valore del rapporto per le acque minerali localizzate nelle Marche (mediana più alta), Umbria, Veneto, Lazio, Lombardia, attribuibile ad una maggiore concentrazione di Eu in molteplici campioni (vedi mappa Eu) e, quindi, alla sua anomalia positiva. La distribuzione dell'anomalia sembra essere correlata ad un contesto geologico specifico come quello sedimentario o sedimentario - metamorfico (di basso grado) riscontrabile in tutte le aree all'interno delle quali ricadono i campioni di acque minerali. Importanti anomalie di Eu compaiono in Sardegna, Sicilia, Campania, Toscana, Lazio e Basilicata in corrispondenza di quelle aree a geologia sedimentaria, sedimentaria - vulcanica e vulcanica. Le anomalie associate ad una geologia vulcanica derivano probabilmente da una interazione delle acque con materiale roccioso tipico di queste aree o dal contatto delle stesse con fluidi idrotermali. L'arricchimento in Eu è sostanzialmente dovuto ai processi di alterazione rocciosa e diagenetici a carico di minerali arricchiti in tale elemento. Questi processi mobilizzano enormi quantità di elementi in traccia e nel caso specifico dei lantanidi favoriscono il frazionamento. L'europio è presente come ione trivalente nei sedimenti, in forme diverse nell'acqua e rappresenta un elemento fortemente frazionato dai restanti lantanidi, quindi abbastanza diffuso.

Per Piemonte, Liguria, Trentino Alto Adige e Sicilia si nota una tendenza opposta. Nella prima regione il pattern di distribuzione è generalmente costante e relativamente ampio per le HREE, mentre si osserva una generale deplezione di Eu, una marcata anomalia per il Ce e una diminuzione delle altre LREE in gran parte delle acque minerali. Altrettanto diversi sono gli andamenti per le regioni rimanenti in cui si osserva comunque una riduzione dell'anomalia positiva. Queste differenze tra anomalie positive e negative (marcate principalmente nel Piemonte) possono essere correlate alla geologia metamorfica corrispondente ai luoghi di

campionamento nelle regioni suddette. Probabilmente a causa della doppia valenza (II–III) di questo elemento, le specie acquose disciolte nel mezzo circolante nell’acquifero sono sottratte attraverso processi e condizioni idrologiche differenti oppure i minerali delle rocce in cui risulta incassato l’acquifero, risultano poco arricchite in Eu. Alcuni valori dell’anomalia negativa non sono considerati in quanto le concentrazioni corrispondenti sono sotto il limite di rilevabilità.

Come mostrato dal diagramma spider, la costante anomalia negativa di Ce rinvenuta in tutti i campioni di acqua minerale è in contrasto con le tendenze degli altri elementi. Ciò, sta a significare una distribuzione tra i diversi contesti geologici non troppo variabile, quasi uniforme e con alcuni valori estremi (figura III-6.6). Tuttavia, nel rapporto rispetto ad un substrato litologico di tipo metamorfico, il valore della mediana risulta inferiore. Dalla distribuzione dell’anomalia nelle diverse regioni si nota un comportamento analogo a quello osservato per l’europio, ossia bassi valori nelle acque minerali relative al Piemonte (figura III-6.6; mappa Ce) ma, si tratta di una situazione ben diversa in quanto per il Ce numerose concentrazioni risultano al di sotto del LOD. In generale, l’anomalia evidenzia valori tutti costantemente <1 con alcuni, estremi, in Liguria, Abruzzo e Sardegna (± 1.0).

L’anomalia negativa di Ce è spesso osservata in acquiferi in presenza di condizioni ossidanti. In tali situazioni è trattenuto nella fase solida a causa della bassa solubilità delle forme Ce^{4+} (Sholkovits, 1992). Come per l’Eu, anche per il Ce si può asserire che l’anomalia è di origine geogenica e in certo qual modo ubiquitaria, favorita da processi altrettanto diffusi che inducono il frazionamento.

In merito al Gd, il pattern generale osservabile dalla figura III-6.1, non specifica particolari variazioni, ma solo un intervallo ampio entro cui si distribuiscono i valori delle acque esaminate, alcune delle quali sotto il limite di rilevabilità. Il contrasto del gadolinio rispetto ad altri lantanidi è in realtà espresso con l’anomalia corrispondente: Gd/Gd^* . I valori variano in un intervallo di $\pm 0.02-3.9$. Una mediana >1 è esibita solo dal Piemonte, mentre al trend sostanzialmente ridotto delle restanti regioni, indice di anomalia negativa, si oppongono alcuni valori abbastanza alti osservabili in Toscana, Sardegna, Sicilia, Abruzzo, Piemonte, meno per Liguria, Lombardia, Calabria, Marche, Trentino Alto Adige, Umbria ed Emilia-Romagna (figura III-6.7) Queste anomalie positive sono associabili a cause geologiche in diverse regioni. La distribuzione delle concentrazioni di Gd (mappa Gd) mostra che alcune regioni non risultano interessate da alti tenori dell’elemento mentre per altre vi è una buona correlazione con gli assetti geologici prevalenti dominati da graniti, granodioriti, arenarie, basalti alcalini, litologie scistose e calcaree.

Le anomalie di Ce ed Eu risultano da specifiche condizioni di ossido riduzione degli stessi, mentre piccole anomalie di Gd provengono da minime differenze tra la stabilità delle specie complessate delle REE (Bau, 1999). Queste anomalie sono naturali e non derivano da contributo antropico.

Figura III-6.5. Anomalia di Eu.

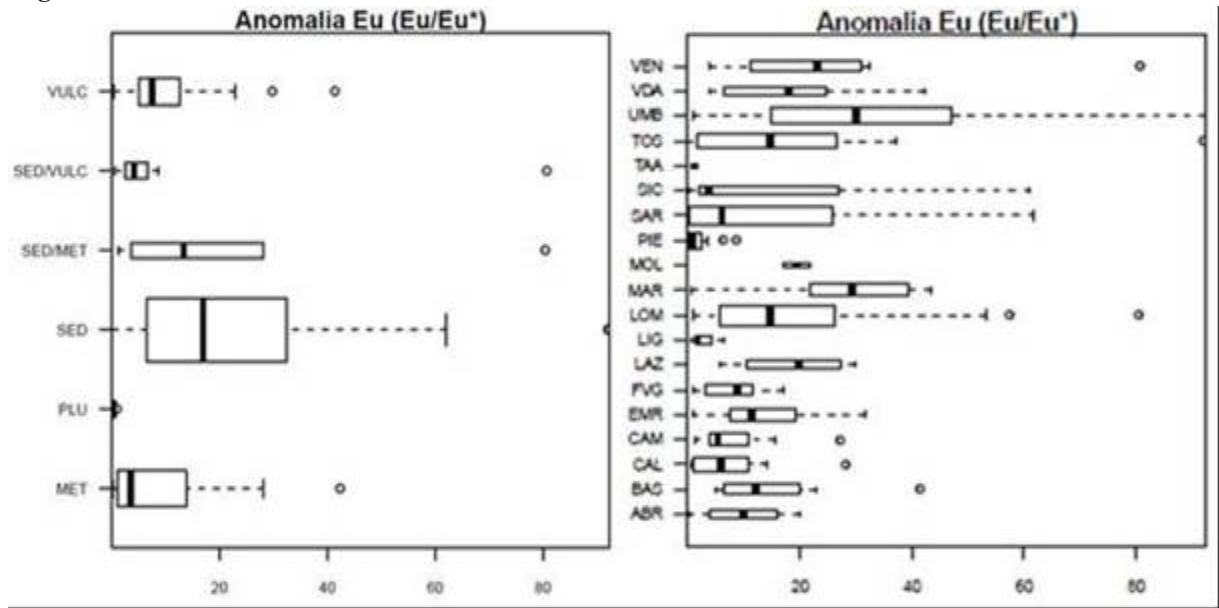


Figura III-6.6. Anomalia di Ce.

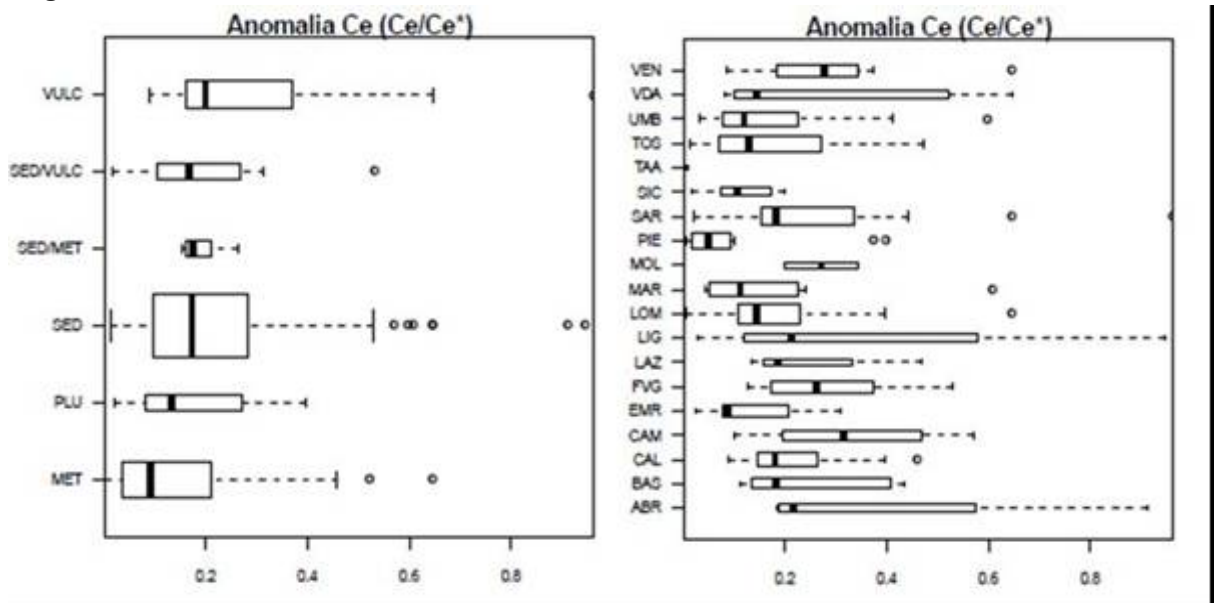
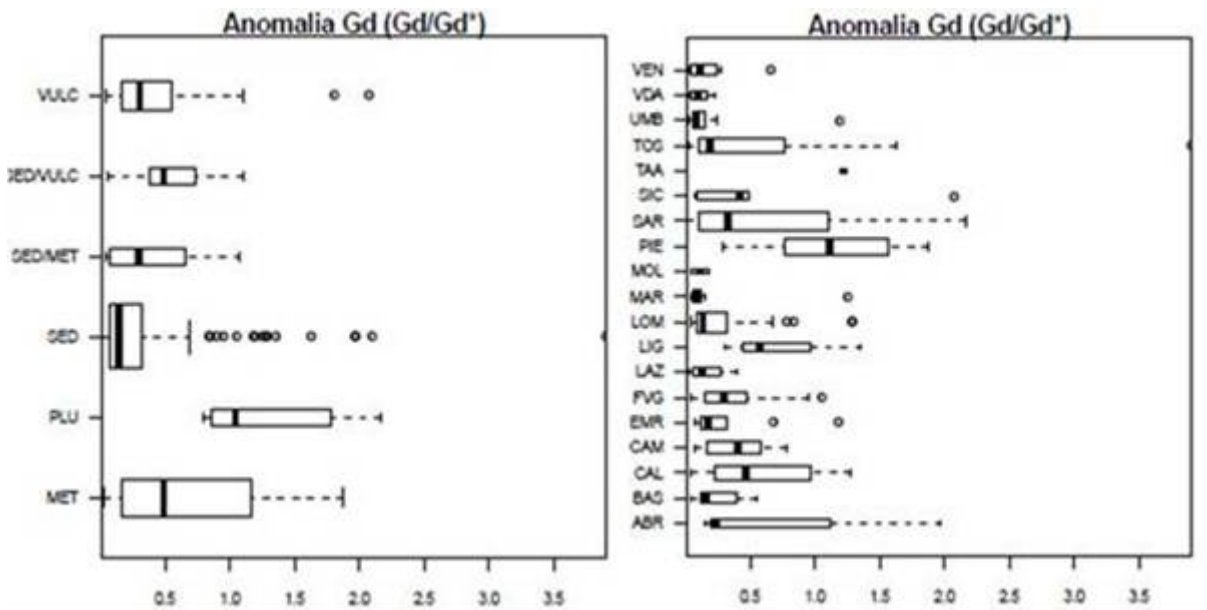


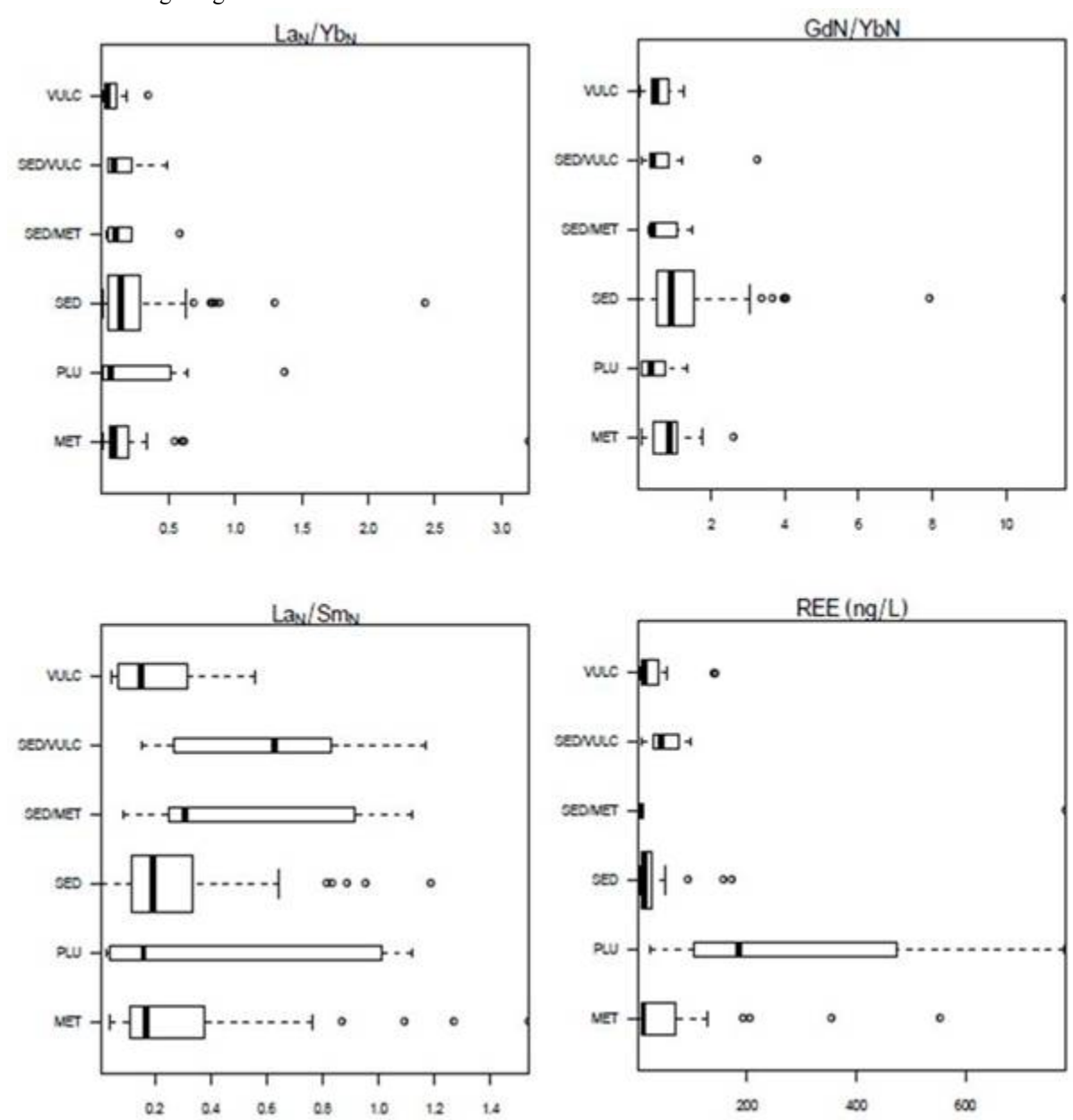
Figura III-6.7. Anomalia di Gd calcolata sulla base dei valori normalizzati al PAAS.



Il frazionamento è stato valutato anche attraverso rapporti elementari quali La/Yb, Gd/Yb e La/Sm adottando il criterio geologico, per osservare il contrasto sia tra i lantanidi di uno stesso campione che tra tutti gli altri (figura III-6.8). Il rapporto La/Yb mostra che la mediana per tutti i campioni è inferiore a 0.5, ad indicare il frazionamento ridotto del La rispetto all'Yb. Le mappe relative a tali elementi (mappa La e Yb) sottolineano tale condizione: confrontando le curve cumulative di distribuzione PET di entrambi gli elementi appare chiaro che circa il 20% delle concentrazioni di La in molteplici campioni è al di sotto del LOD (0.0005), mentre per l'Yb circa la metà (LOD 0.0002). A questo andamento si contrappone quello di alcuni campioni situati in Trentino, Lombardia, Sardegna e Umbria e Marche dove condizioni specifiche consentono un frazionamento maggiore di La.

Per il Rapporto Gd/Yb la situazione appare ben diversa. Entrambi gli elementi sono HREE e l'analogo comportamento fa sì che si distribuiscono allo stesso modo nell'ambiente senza forti variazioni. La tendenza di un frazionamento maggiore è certamente relazionabile a condizioni predisponenti come accade per esempio negli ambienti sedimentari dove le rocce interagiscono maggiormente causando un rilascio maggiore di elementi in traccia. Con riferimento al suddetto rapporto, i valori >1 esprimono un rilascio preferenziale di Gd in un contesto sedimentario in numerose regioni a partire dalla Lombardia a seguire in Umbria, Abruzzo, Marche e sedimentario/vulcanico (correlato alla presenza rocce vulcaniche) in Veneto. Alcuni valori anomali coincidono con quelli >1 rilevati per l'anomalia di Gd e precisamente per alcune acque in Abruzzo, Piemonte, Trentino e Sardegna.

Figura III-6.8. Rapporti elementari tra REE normalizzate al PAAS e somma delle REE (Σ REE ng/L) nei diversi contesti geologici.



Il rapporto La/Sm essenzialmente < 1 , indica un frazionamento tra i due elementi a favore del Sm ad eccezione di quei valori che in diversi campioni riferiscono un comportamento opposto. Il pattern di distribuzione tra Sm , Pr e Nd non è costante. Dal diagramma spider si nota tipicamente un decremento dei valori in ogni campione spostandosi dal samario sino al Pr (il praseodimio – Pm - a causa della ridotta stabilità e radioattività non è stato oggetto di valutazione e pertanto escluso). I limiti di rilevabilità più bassi per Nd e Pr spiegano, in parte, che per tali elementi è necessario un limite ancor più inferiore per essere discriminati all'interno della matrice acquosa. Inoltre, per molti campioni le concentrazioni sono inferiori

al relativo LOD. Osservando la distribuzione cumulativa per il Sm riportata nella relativa mappa, si possono osservare che gli stessi tenori, ridotti, sono presenti in più acque minerali e che le concentrazioni seguenti incrementano con un andamento simile a quello del Nd il quale esibisce valori massimi più alti. Nel complesso la distribuzione generale tra questi tre lantanidi appare ben correlata. La maggiore concentrazione interessa zone con rocce intrusive e metamorfiche (Calabria, Sardegna, Trentino, Piemonte), in parte le provincie vulcaniche alcaline dove i tenori di Sm sono importanti. (mappe Pr, Nd e Sm).

La distribuzione geochimica del La riflette in linee generali quelle delle REE appena menzionate. Abbastanza disperso in minerali rocciosi quali biotite, apatite, pirosseni e feldspati, presenta una particolare affinità per le rocce ignee felsiche e meno per quelle mafiche e, risulta arricchito in diverse tipologie di rocce metamorfiche. Le concentrazioni presenti nelle aree vulcaniche dipendono dalla buona capacità di essere trasportato in soluzioni idrotermali alcaline. Questo è valido anche per le altre terre rare che in taluni casi sono abbastanza concentrate in questi luoghi.

Complessivamente, come evidenziato in figura III-6.8, le maggiori concentrazioni di lantanidi ($>600 \text{ ng/L } -\sum\text{REE}$) corrispondono ad aree plutoniche a cui si associano specifici corpi rocciosi.

Il diagramma spider sulle acque di rubinetto, presenta un pattern di distribuzione diverso da quello visto per le acque minerali. E' possibile distinguere un andamento tipico per quelle acque che si addensano attorno a un intervallo di concentrazioni specifico per ciascun elemento (figura III-6.9). L'anomalia negativa di Ce è confermata e numerosi sono i campioni inferiori al LOD. Ci sono delle eccezioni in cui l'anomalia si riduce drasticamente. Anche per l'Eu permane l'anomalia positiva. In alcuni campioni le concentrazioni risultano sono sotto il LOD, mentre per altri l'anomalia positiva appare notevolmente ridotta e si osserva un pattern quasi costante, piatto tra LREE e HREE. All'ampio intervallo osservabile diversi lantanidi si oppone quello ridotto di Eu, Tm, Yb e Lu. Rispetto al trend generale dell'area più densa del diagramma, questi ultimi elementi esibiscono una dispersione delle concentrazioni verso tenori più alti.

Le acque di rubinetto prima di raggiungere l'utenza domestica compiono un lungo percorso durante il quale hanno luogo diversi fenomeni e processi da un lato naturali (o indotti) da un lato antropici (potabilizzazione) che ne alterano le caratteristiche. Dunque non sempre rispecchiano il luogo di provenienza come invece accade di solito con le acque in bottiglia.

Per cui considerando come criterio distintivo quello regionale, il rapporto LREE/HREE ha restituito una mediana i cui valori variano da ± 0.3 a ± 1.5 . Quest'ultimo valore corrispondente alla regione Marche si pone al di sopra di tutti e specifica fondamentalmente la dominanza di Eu tra le LREE. Numerosi valori >1 sono diffusi in diverse regioni sottolineano quanto già detto, ossia l'alta concentrazione possibile di La, Ce, Pr, Nd, Sm ed Eu presente in più campioni di acqua di rubinetto. Questa diversità è da relazionare alla zona di approvvigionamento per l'acqua potabile che può essere ben diversa dalla classica sorgente di una acqua minerale, in quanto l'acqua di rubinetto per essere tale è sottoposta a trattamenti specifici scelti in base alla tecnologia disponibile, ma soprattutto in base alle peculiarità fisico-chimiche-biologiche dell'acqua stessa, secondo le imposizioni della normativa vigente nazionale e delle normative europee. Questa condizione a cui deve essere necessariamente sottoposta un'acqua per essere dichiarata potabile, influisce sulle abbondanze relative degli elementi e in tal caso su quelle di ciascun lantanide.

Sulla base delle concentrazioni degli elementi nelle acque esaminate, la Sardegna, il Trentino Alto Adige, la Sicilia e il Lazio sono quelle più arricchite con un valore $>119\text{ng/L}$ ($\sum\text{REE}$).

Nelle restanti località italiane a cui si riferiscono i campioni, i valori sono complessivamente $<119\text{ng/L}$ ($\sum\text{REE}$).

Figura III-6.9. Diagramma spider relativo alle acque di rubinetto (In nero il LOD).

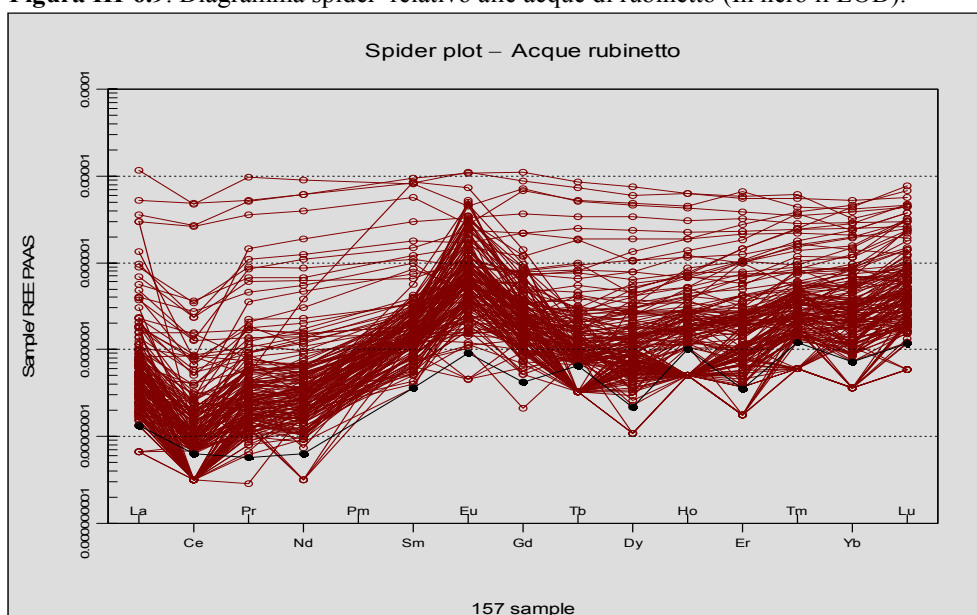
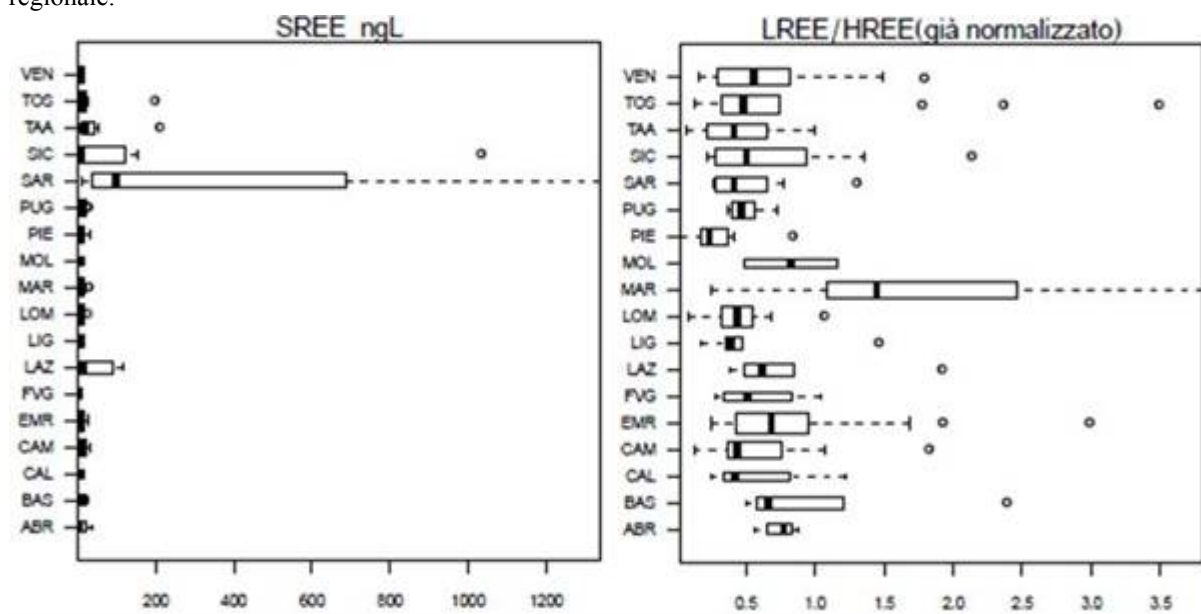


Figura III-6.10. Somma delle REE (Σ REE ng/L) e rapporto LREE/HREE per le acque di rubinetto su base regionale.

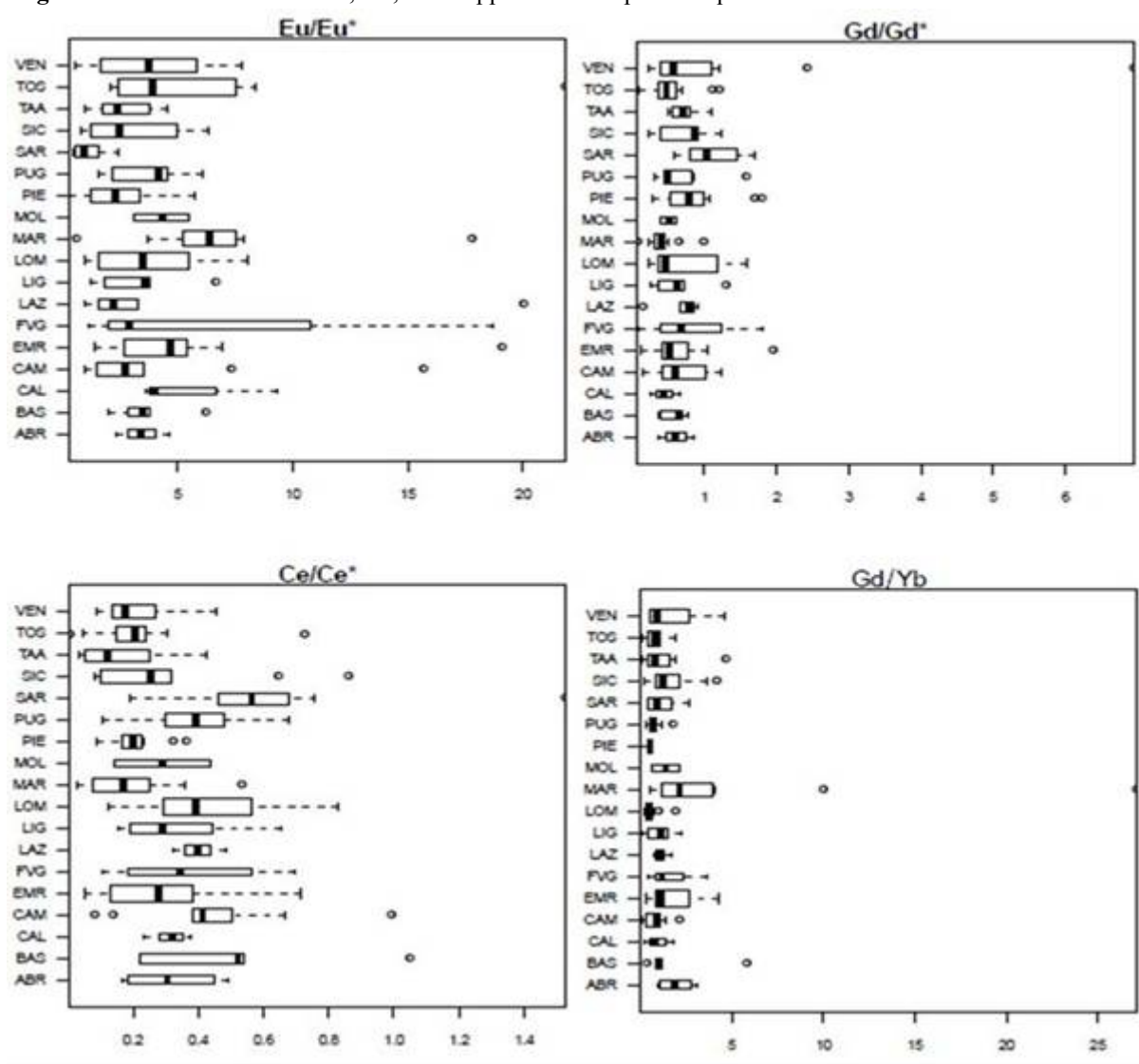


I valori di anomalia di Eu sono essenzialmente >1 . Restano esclusi pochi campioni in Piemonte, Sicilia, Sardegna, Veneto e Marche. Se comparati con quelli delle acque minerali risultano inferiori. Al di là delle anomalie isolate dall'andamento generale mostrato in figura III-6.11 (Eu/Eu^*), nelle Marche si registra la frequenza maggiore dell'anomalia. Dalla mappa di Eu, la distribuzione delle concentrazioni in tale luogo è ben evidente e lo è altrettanto per le acque di altre regioni confinanti. Inoltre, l'andamento di Eu per le acque di rubinetto si discosta da quello delle acque minerali solo per valori inferiori, come evidenziato dalla distribuzione cumulativa riportata nella mappa.

Il grafico relativo alla anomalia di Ce analogamente alle acque minerali mostra la presenza di una forte anomalia negativa diffusa un po' ovunque in tutti i campioni con alcune eccezioni. Escludendo i campioni sotto il limite di rilevabilità (24% circa), il pattern di distribuzione generale per questo elemento riflette più o meno in termini di concentrazioni quello delle acque minerali (mappa Ce). Sia Ce che Eu sono fortemente influenzati da cambiamenti delle condizioni redox. Considerando da un lato la provenienza dell'acqua e dall'altro i trattamenti di potabilizzazione e l'interazione con la rete di distribuzione idrica, si può spiegare la differenza riscontrata in merito al numero maggiore di campioni contenenti Ce.

Valori interessanti compaiono per l'anomalia di Gd (Gd/Gd^*). Per regioni dove il rilascio di tale elemento è tipico, la presenza è generalmente correlata ad aspetti geologici. Tuttavia nei casi in cui i valori dell'anomalia sono troppo elevati e in luoghi dove il contributo geogenico è minimo o da escludere, si può pensare ad un possibile rilascio antropogenico.

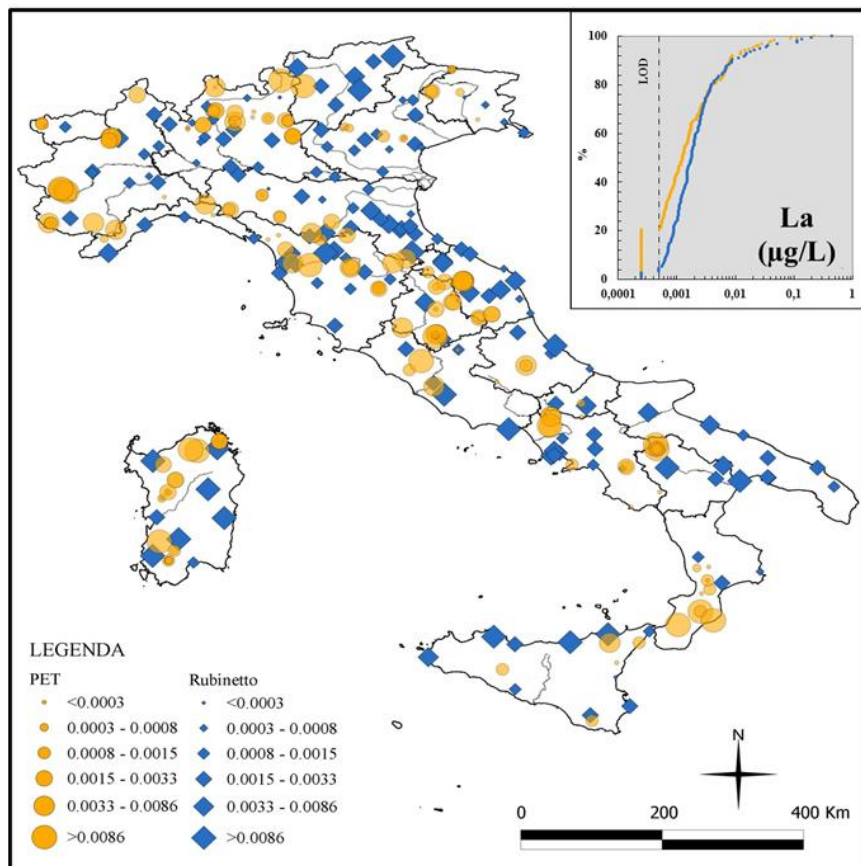
Figura III-6.11. Anomalie di Eu, Gd, Ce e rapporto Gd/Yb per le acque di rubinetto.

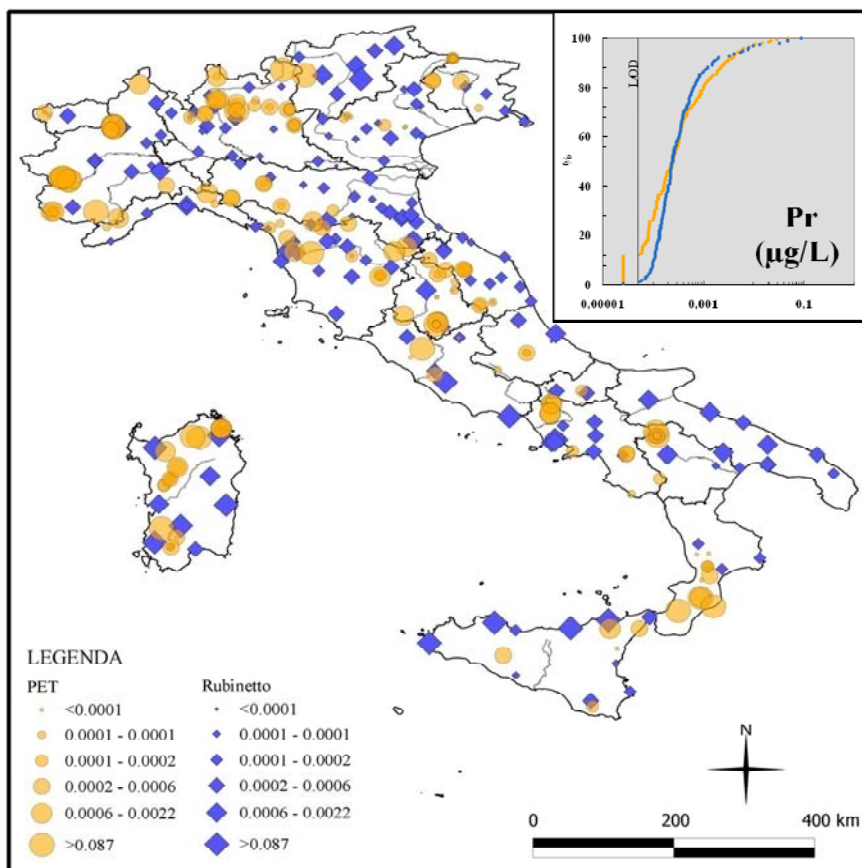
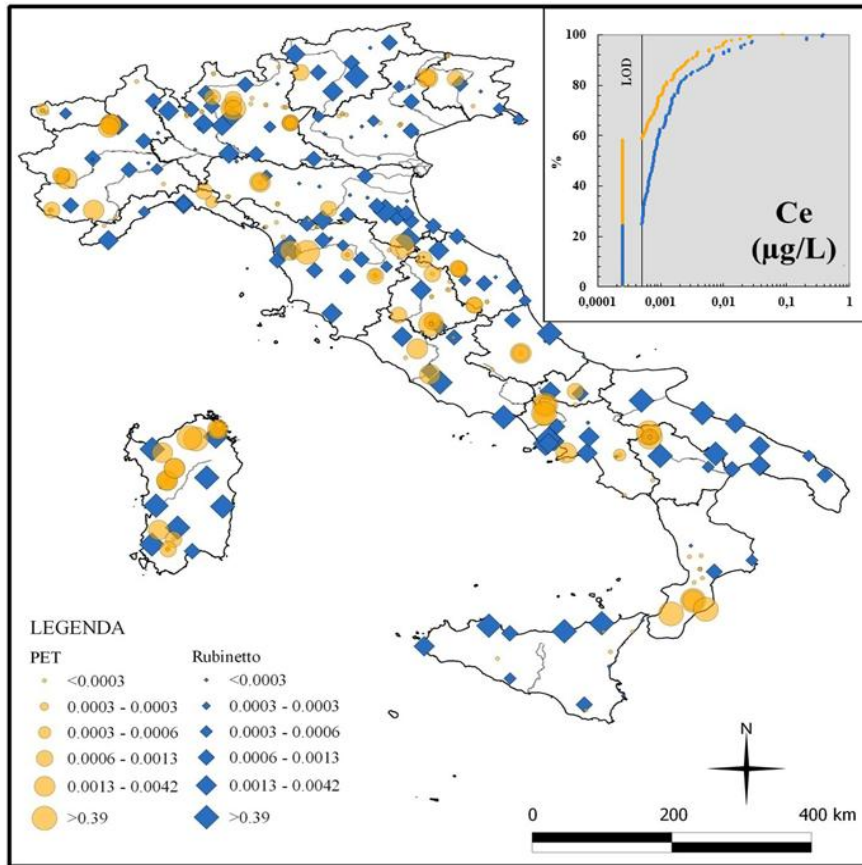


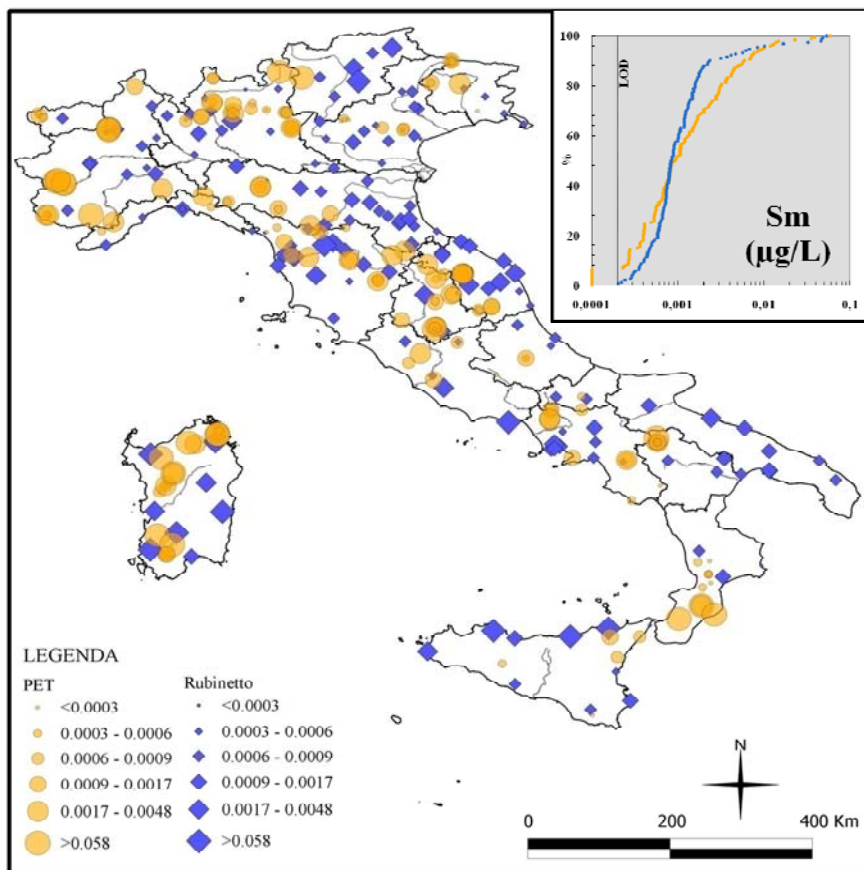
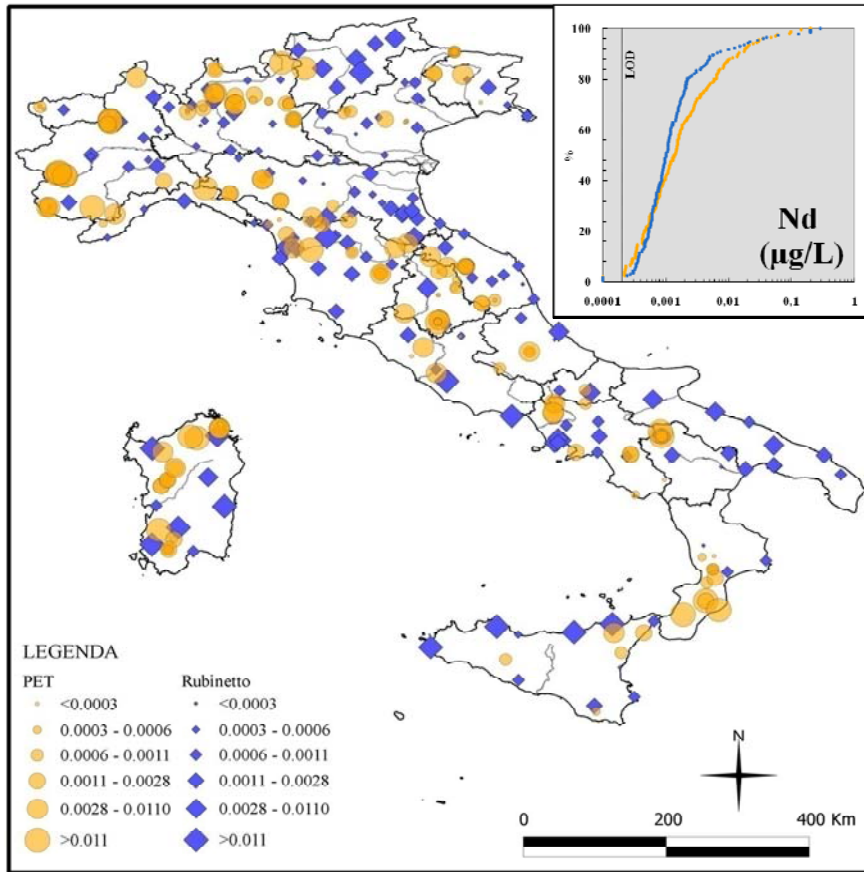
I campioni con forte anomalia di Gd sono in Veneto (Padova e Verona con valori rispettivamente di 6.9 e 2.4) e in Emilia-Romagna (Ravenna, circa 2.0).

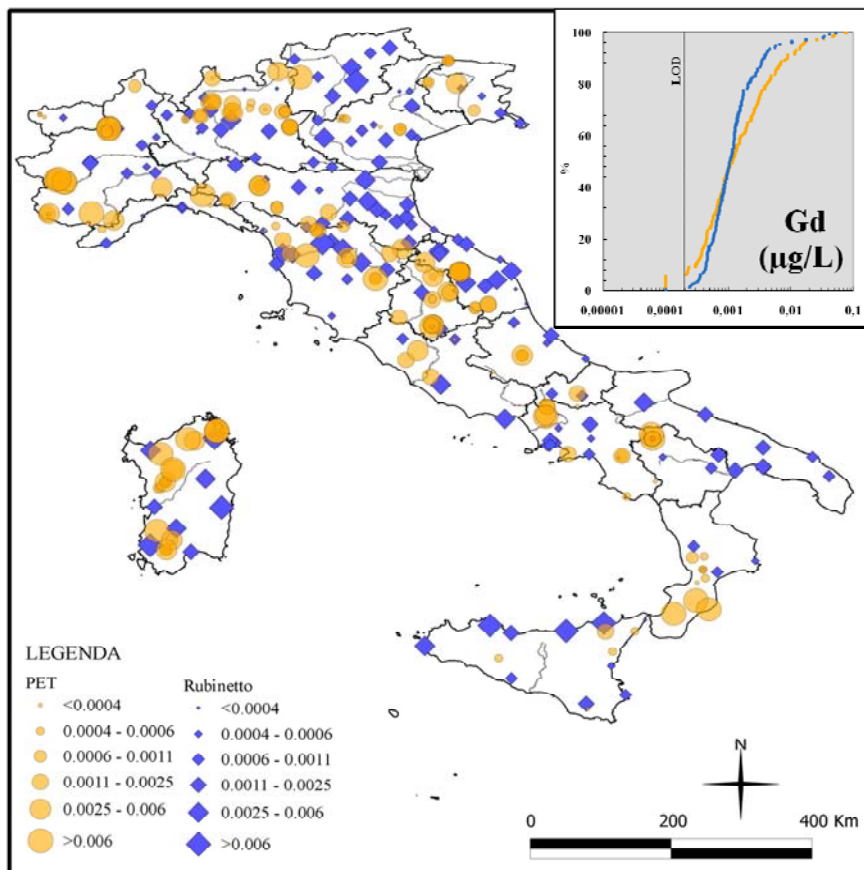
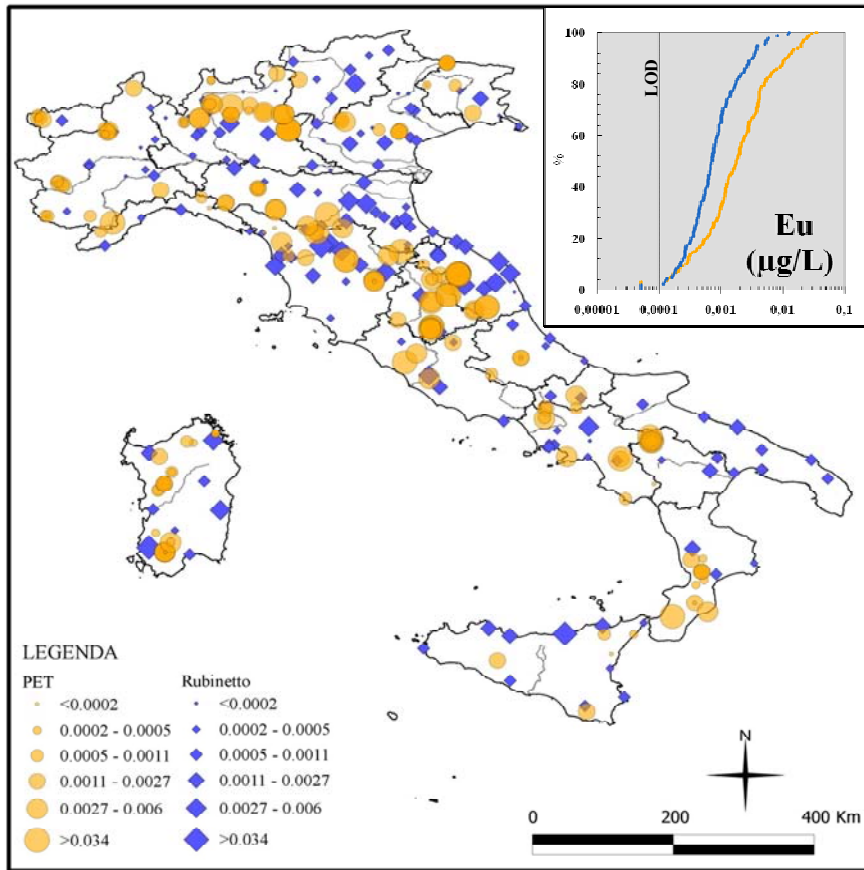
L'acqua usata a fini potabili può avere diversa origine. L'acqua può essere prelevata da corpi idrici superficiali contaminati o da altri luoghi non del tutto isolati dall'ambiente circostante. Le vie di contaminazione possono essere molteplici e consistenti soprattutto in quei casi dove l'approvvigionamento idrico avviene in aree prossime a fiumi o peggio ancora in zone urbane. La tipica anomalia di Gd imputabile all'uomo è di solito legata all'uso di chelati di Gd come agente di contrasto in medicina e nella diagnostica per immagini. La diffusione di tali composti ha amplificato il problema che non viene risolto in quanto gli agenti di contrasto non sono eliminati dagli impianti di depurazione e, quindi, si riversano nell'ambiente. Inoltre il Gd come molte REE è generalmente poco mobile e per questo usato anche come tracciante negli studi geochimici.

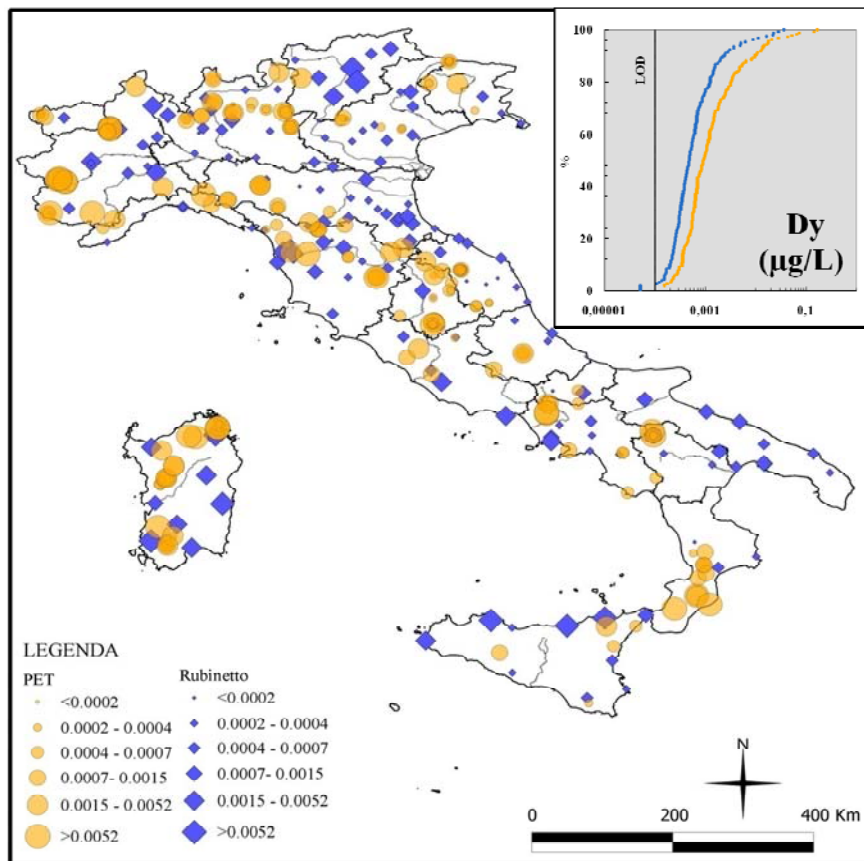
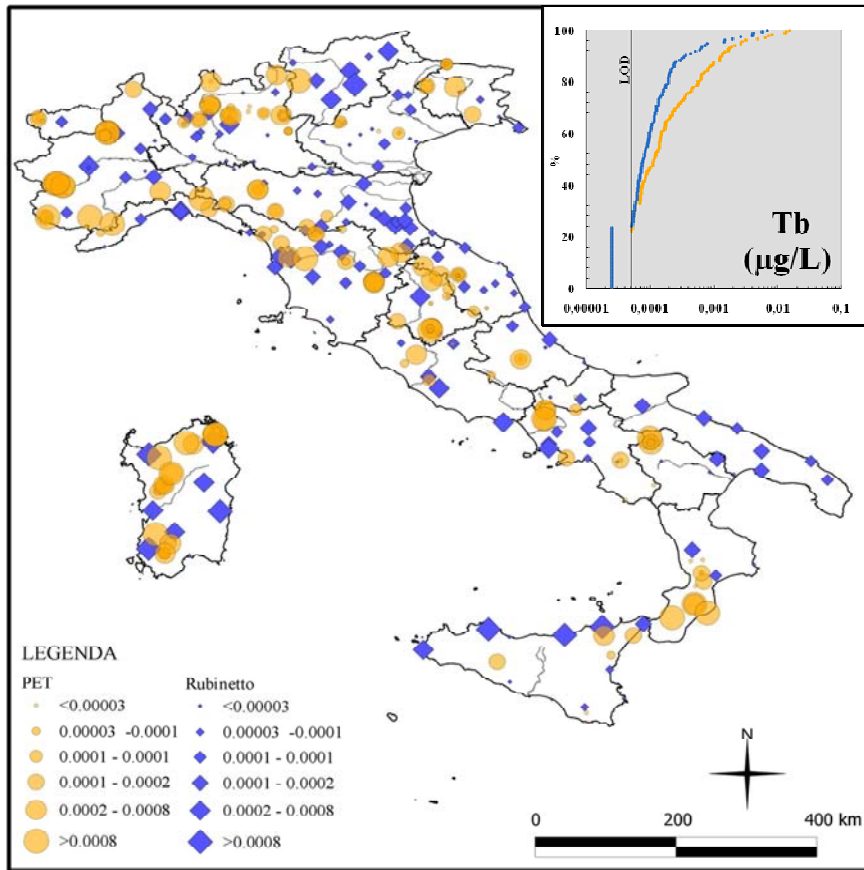
Per gran parte delle REE la distribuzione cumulativa mostra una sovrapposizione delle concentrazioni. In alcune di esse tale aspetto interessa solo i valori massimi, in altre i valori centrali della distribuzione e in altri ancora i valori minimi. Le concentrazioni tra i due dataset messi a confronto sono molto basse, con una generale tendenza ad essere simili. Le sottili differenze sono da ricercare nella diversa tipologia e origine dell'acqua messa a confronto e nei fattori influenti sulla rimozione o rilascio delle singole terre rare che sono per questo motivo frazionate in modo diverso.

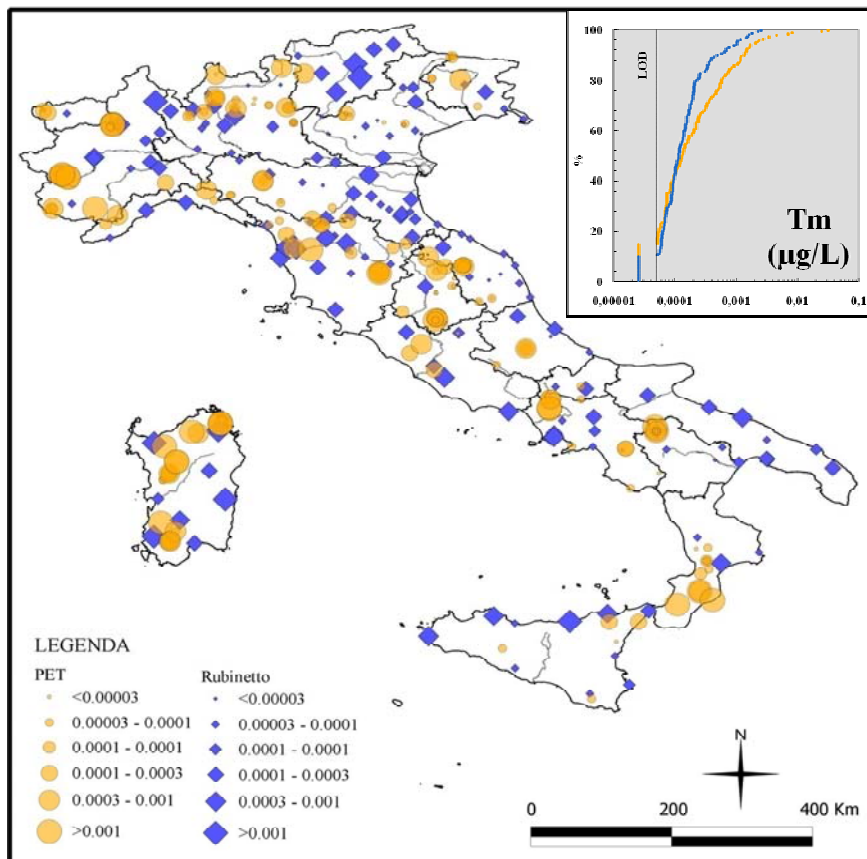
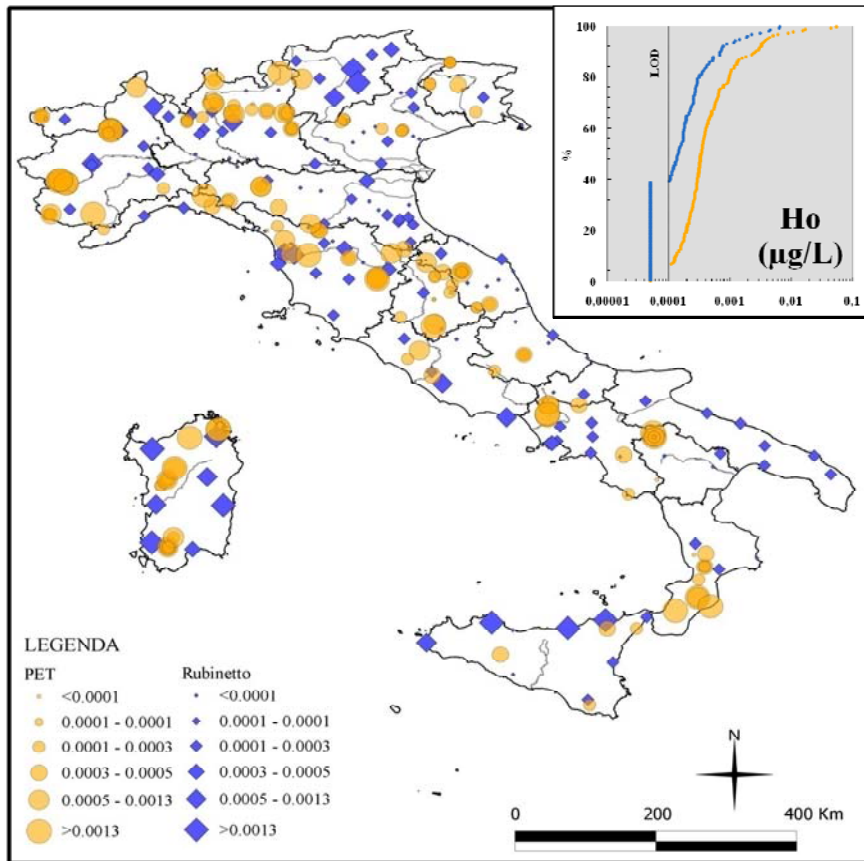


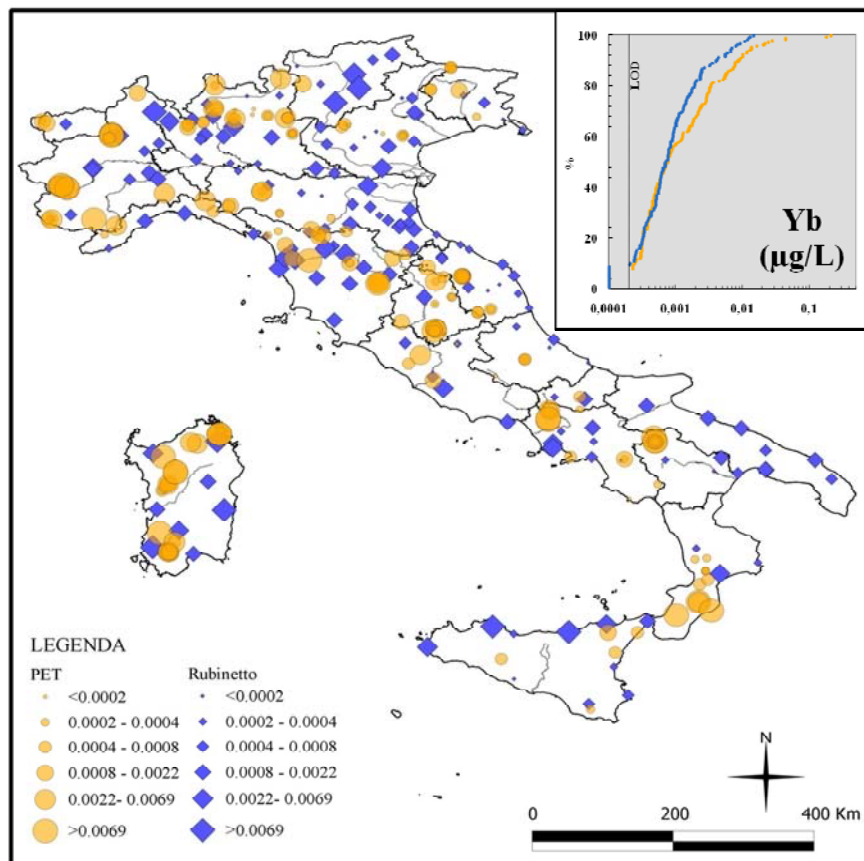
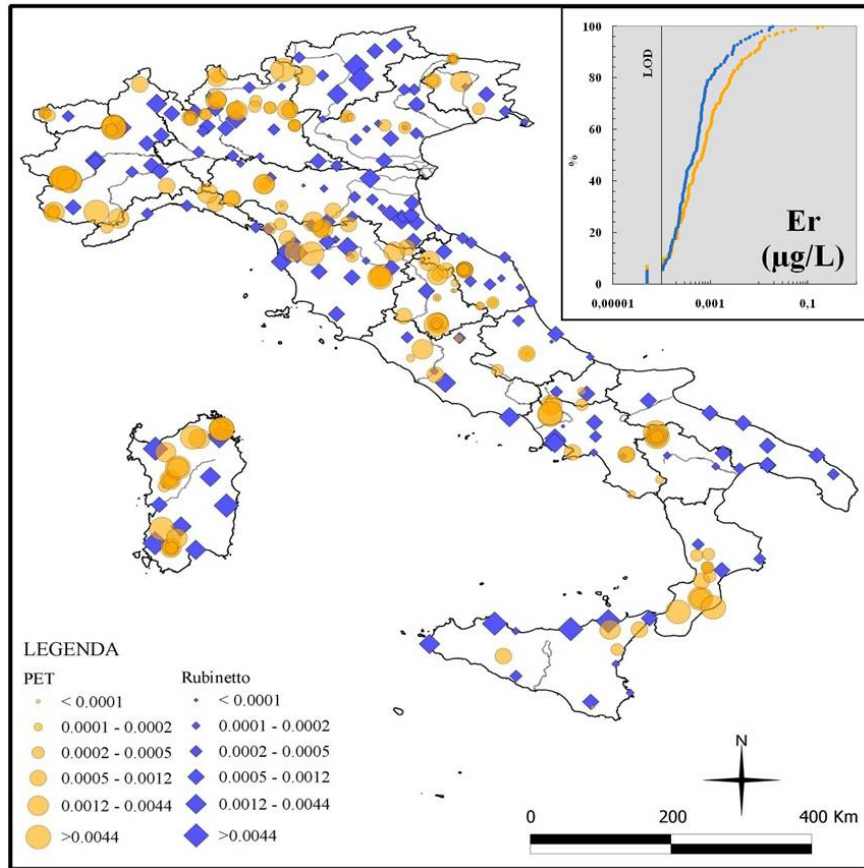


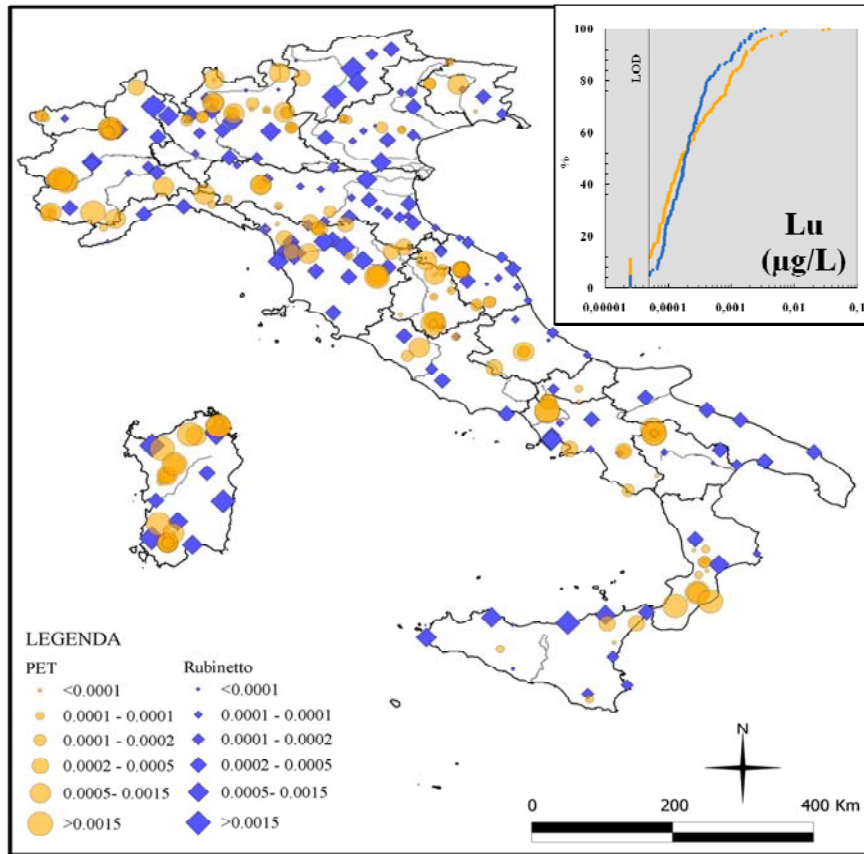












CONCLUSIONI

La distribuzione delle Terre Rare (REE) nell'ambiente deriva da una serie di processi interagenti all'interno di un sistema dinamico che include il ciclo idrologico, attività geologiche, fisiche – chimiche (weathering), fenomeni atmosferici e attività umane. Queste contribuiscono alla dispersione superficiale di tutti gli elementi e in particolare di quelli in traccia tra cui i lantanidi (La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Tm, Ho, Er, Yb e Lu) che si ritrovano un po' ovunque in tutte le matrici, frazionate in modo diverso. L'acqua destinata al consumo alimentare è una di queste e può essere modificata da vari fattori o processi con conseguenze importanti per la salute. Dal lavoro esposto si deduce che le acque minerali conservate in bottiglia possono subire una alterazione di molti parametri, alcuni dei quali riportati in etichetta, tali da compromettere la qualità dell'acqua stessa. Il contenitore che ha il compito di preservare l'acqua e proteggerla dall'esterno, è in molti casi responsabile della contaminazione di molteplici elementi. I contenitori in vetro sono prodotti con molteplici sostanze tra cui additivi con diversa funzionalità: terre rare come La, Ce, Er, Nd e Pr sono impiegati nel ciclo produttivo di tipi di vetro differenti, tra questi le bottiglie per alimenti. Gli elementi possono trasferirsi dalle pareti delle bottiglie verso l'acqua attraverso la diffusione e la corrosione, in relazione alle proprietà chimiche intrinseche, alla temperatura e al pH. Sc, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Er, Y sono in modo variabile segnalate dal confronto vetro-PET. I colori del vetro sono importanti ed influenzano in maniera selettiva la concentrazione di diversi elementi nell'acqua (REE, Cr, Pb, Al, Th, Ti, Zr, Co, Fe, Zn, Cu, Mn, Cd). La presenza di CO₂ aggiunta provoca una riduzione del pH che risulta generalmente inferiore al valore specificato in etichetta, ossia relativo alla sorgente. Valori bassi di pH aumentano il rilascio dal contenitore per diversi elementi (Reimann et al., 2012). Il PET, invece, contamina con Sb presente come triossido di antimonio (Sb₂O₃) nel ciclo produttivo del PET. Esiste, quindi, un effetto contenitore in grado di modificare la composizione dell'acqua.

Mentre le acque minerali sono relazionabili alla geologia della sorgente, per quelle di rubinetto non sempre è possibile, in quanto risultano assai diverse a causa della interazione con i materiali degli acquedotti spesso vetusti e dei trattamenti di potabilizzazione. Proprio questi in alcuni casi rimuovono contaminanti o ne abbassano la concentrazione sotto i limiti normativi, ma allo stesso tempo interferiscono con quella delle REE.

La distribuzione dei lantanidi è influenzata dalle condizioni redox (particolarmente per Ce, ed Eu) e dalla relativa capacità di essere complessati e, quindi, mobilizzati in maniera differente. Ad eccezione delle anomalie positive di Eu e negative di Ce presenti in entrambi dataset

comparati, le LREE sono distribuite in modo differente rispetto alle HREE per le quali i pattern sono essenzialmente costanti.

Al fattore geogenico si attribuiscono i tenori maggiori ($\sum\text{REE} >1000\text{ng/L}$) riscontrati in Sardegna (1338ng/L).

Nonostante il forte impatto delle attività umane, i valori anomali di alcuni (Gd, Nd) sono complessivamente nell'ordine dei ng/L, come del resto per i restanti elementi e non destano preoccupazione per la salute umana.

RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

ABBATE G, CIOTTI M, OLIVETTI M, 2011. Rapporto di review sullo stato di sviluppo dei reattori di piccola-media taglia di tipo modulare. *Ricerca di Sistema Elettrico*, Report 37, p1-16.

ALDERTON DHM, PEARCE JA, POTTS PJ, 1980. Rare earth element mobility during granite alteration: evidence from southwest England. *Earth Planet. Sci. Lett.* 49, 149–165.

AMPI, 2011. http://www.ampisrl.it/terre_rare.html

ANDRAE MO, ASAMI T, BERTINE KK, BUAT-MENARD PE, DUCE RA, FILIP Z, FÖRSTNER U, GOLDBERG ED, HEINRICHS H, JERNELÖV AB, PACYNA JM, THORNTON I, TOBSCHALL HJ and ZOLLER WH, 1984. Changing biogeochemical cycles. In: NRIAGU JO, ed. *Changing metal cycles and human health*, pp. 359 – 374, Springer-Verlag, New York.

BANKS DA, YARDLEY BWD, CAMPBELL AR, JARVIS KE, 1994. REE composition of an aqueous magmatic fluid: a fluid inclusion study from the Capitan Pluton, New Mexico, USA. *Chem. Geol.* 113, 259–272.

BAU M, 1999. Scavenging of dissolved yttrium and rare earths by precipitating iron oxyhydroxide: experimental evidence for Ce oxidation, Y–Ho fractionation, and lanthanide tetrad effect. *Geochim. Cosmochim. Acta* 63, 67–77.

BAUERLEIN P, ANTONIUS C, LOFFLER J, and KUMPERS J, 2008. Progress in high-power nickel metal hydride batteries. *Journal of Power Sources* 176: 547.

CASTOR S B, and HEDRICK, J B, 2006. Rare Earth Elements. In: KOGEL, J E, TRIVEDI, N C, BARKER, J M, and KRUKOWSKI S T. *Industrial Mineral and Rocks: Commodities, Markets, and Uses*, 7th edition. SME. p1568.

CICHELLA D, ALBANESE S, DE VIVO B, DINELLI E, GIACCIO L, LIMA A and VALERA P, 2010. Trace elements and ions in Italian bottled mineral waters: Identification of anomalous values and human health related effects. *Journal of Geochemical Exploration* 107, pp 336–349.

CHEGWIDDEN J, and KINGSNORTH D J, 2002. Rare earths supply and demand A European market focus. *Industrial Minerals*, April 2002, p52-61.

CORYELL CD, CHASE JW and WINCHESTER JW, 1963. *J. GEOPHYS. RES.* 68,559.

CURTIS N, 2009a. Lynas Corporation Ltd presentation – Mount Weld rare earths latest developments, 5th International Rare Earths Conference, Hong Kong, November 2009.

CURTIS N, 2009b. Lynas Corporation Ltd presentation – Observations of an emerging producer, 5th International Rare Earths Conference, Hong Kong, November 2009.

DAGHIGHIAN F, SHENDEROV P, PENTLOW KS, GRAHAM MC, ESHAGHIAN B, MELCHER CL, and SCHWEITZER JS, 1993. Evaluation of cerium doped lutetium oxyorthosilicate (LSO) scintillation crystals for PET. *Nuclear Science* 40 (4): 1045–1047.

DINELLI E, LIMA A, ALBANESE S, BIRKE M, CICHELLA D, GIACCIO L, VALERA P, DE VIVO B, 2012. Major and trace elements in tap water from Italy. *Journal of Geochemical Exploration* 112, 54–75.

ENEA, 2011. Dossier sulle terre rare. http://unmig.sviluppoeconomico.gov.it/unmig/miniere/terremare/dossier_terrerare.pdf

EPA, 2008. Identification and Description of Mineral Processing Sectors and Streams, Rare Earths. <http://www.epa.gov/osw/osw/nonhaz/industrial/special/mining/minedock/id/id4-rar.pdf>

ETREMA PRODUCTS, INC., 2003. “What is Terfenol-D?”.

EU, 2008. European Union Risk Assessment Report Diantimony Trioxide, CAS No: 1309-64-4, Einesc No: 215-175-0. Rapporteur: Sweden. Office for official publications of the European Communities, Luxembourg. <<http://ecb.jrc.ec.europa.eu/whatsnew/>>.

EVANS CH, 1983. Interesting and useful biochemical properties of lanthanides. *Trends Biochem Sci* 8:445 – 449.

FRANZINI M, LEONI L, SAITTA M, 1972. A full matrix correction in X-ray fluorescence analysis. *Atti Soc. tosc. Sci. nat., Mem., Serie A* 79: 7-22.

FRANZINI M, LEONI L, SAITTA M, 1975. Revisione di una metodologia analitica per fluorescenza-X, basata sulla correzione completa degli effetti di matrice. *Rend. Soc. Ital. Mineral. e Petrol.* 31(2): 36-378.

FRANZINI M, LEONI L, SAITTA M, 1976. Enhancement effects in X-ray fluorescence analysis of rocks. *X-Ray Spectrometry* 5: 208-211.

FU, XIUGEN, WANG, JIAN, ZENG, YUHONG, TAN, FUWEN, and FENG, XINGLEI, 2010a. REE geochemistry of marine oil shale from the Changshe Mountain area, northern Tibet, China: *International Journal of Coal Geology*, v. 81, p. 191–199.

FU, XIUGEN, WANG, JIAN, ZENG, YUHONG, TAN, FUWEN, CHEN, WENBIN, and FENG, XINGLEI, 2010b. Geochemistry of rare earth elements in marine oil shale. A case study from the Bilong Co Area, northern Tibet, China: *Oil Shale*, v. 27, p. 194–208.

GIERE', R., 1996. Formation of rare earth minerals in hydrothermal systems. In: Jones, A.P., Wall, F., Williams, C.T. Eds., *Rare Earth Minerals: Chemistry, Origin and Ore Deposits*. Mineral. Soc. Ser., vol. 7, pp. 105–150.

GOERING PL, 2004. The lanthanides. In: Merian E, Anke M, Ihnat M, Stoeppler M (eds) *Elements and their compounds in the environment*. 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim, pp 867–878

GOLDSCHMIDT VM, 1932-38. *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, 8 voll.

GRAUCH R and MARIANO A, 2008. Ion-Absorption Type Lanthanide Deposits. Abstract annual SME Conference, Salt Lake City.

GUPTA CK e KRISHNAMURTHY N, 2005. *Extractive Metallurgy of Rare Earths*, CRC Press, 508pp.

GREAT WESTERN MINERALS GROUP LTD (GWMG), 2010. Deep Sands, Utah, Usa. <http://www.gwmg.ca/html/projects/deep-sands/index.cfm>

- HALEY TJ, 1965.** Pharmacology and toxicology of the rare earth elements. *J Pharm Sci* 54:663 – 670.
- HAMMOND CR, 1986.** The elements. In: Handbook of chemistry and physics, 67th edition, pp. B12–B42. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- HARBEN PW, 2002.** Industrial Mineral Handybook, 4th edition, Rare Earth Mineral and Compounds.
- HAXEL G, HEDRICK J, ORRIS J, 2002.** Rare Earth Elements – Critical Resources for High Technology, USGS Fact Sheet 097-02, US Department of the Interior, US Geological Survey.
- HAXEL G, HEDRICK J, ORRIS J, 2006.** Rare earth elements critical resources for high technology. Reston (VA): United States Geological Survey. USGS Fact Sheet: 087-02. Available at <http://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02/fs087-02.pdf>
- HEDRICK JB, 1992.** Rare Earth Minerals and Metals, 1990. Washington, DC: USBM.
- HILSUM L, 2009.** Chinese pay toxic price for a green world. *The Sunday Times*, 6 December, 2009.
- HUMPHRIES M, 2010.** Rare Earth Elements: the Global Supply Chain CRS Report For Congress. U.S. Library of Congress. Congressional Research Service. 7-5700. R41347. Available at www.fas.org/sgp/crs/natsec/R41347.pdf
- HUSAIN MH, DICK JA and KAPLAN, YS, 1980.** Rare earth pneumoconiosis. *J Soc Occup Med* 30:15-19.
- JACKSON WD and CHRIATIENSEN, 1993.** US Geological Survey Circular 930-N, International Strategic Minerals Inventory Summary Report – Rare Earths Oxides.
- KANAZAWA Y and KAMITANI M, 2006.** Rare earth minerals and resources in the world. *Journal of Alloys and Compounds*, 408-412, 1339-1343.
- KINGSNORTH DJ, 2008b.** Rare earth supply: Alternatives To China. 2008 SME Annual Meeting, Industrial Minerals Company of Australia.
- LAMBERT I, MIEZITIS Y, MACKOWSKI S and MCKAY, A. 2008.** Australia's rare earth resources in global Context, International Geological Congress Oslo 2008.
- LEONI L, MENICHINI M, SAITTA M, 1982.** Determination of S Cl and F in silicate rocks by X-Ray fluorescence analyses, X-Ray Spectrom., 11, pp. 156–158.
- LOS ALAMOS NATIONAL LABORATORY WEBSITE, 2011.** <http://periodic.lanl.gov/>
- MASUDA A, 1962.** *J. Earth Sci. (Nagoya University)* 10, 173.
- MORGANA M, 2011.** ENEA, Unità Tecnica Tecnologia Trisaia. Terre rare: l'impianto pilota del Centro Ricerche della Trisaia. *Energia, Ambiente e Innovazione* 1-2/2011.
- MCKETTA, JJ, 1994.** Encyclopaedia of chemical processing and design.

MEOR YOUSOFF MS and LATIFAH A, 2002. Rare earth processing in Malaysia: case study of ARE and MAREC plants. Proceedings of the Regional Symposium on Environment and Natural Resources, 10-11 April, Kuala Lumpur, Vol. 1, p287-295.

MICHAEL T. AIDE and CHRISTINE AIDE, 2012. Rare Earth Elements: Their Importance in Understanding Soil Genesis, ISRN Soil Science, vol 12, pp 11.

MICHARD A, 1989. Rare earth elements systematic in hydrothermal fluids. *Geochim.Cosmochim.Acta* 53,745–750.

MÖLLER P, 1986. Rare Earth Mineral Deposits and their Industrial Importance. In: MÖLLER, P, CERNÝ, P, and SAUPÉ, F. Lanthanides, Tantalum and Niobium. *Proceedings of a workshop in Berlin*, November 1986. Springer-Verlag.

MOLYCORP, 1993. A Lanthanide Lanthology. Published by Molycorp, Inc. Mountain Pass, Ca, U.S.A.

MOORE BW, 2000. Selective separation of rare earth elements by ion exchange in animinodiacetic resin. United States Patent 6093376.

MORAIS CA and CIMINIELLI VST, 2004. Process development for the recovery of high-grade lanthanum by solvent extraction. *Hydrometallurgy*, Vol. 73, p237-244.

MORETTI M, 2004. GLASSWAY, <http://www.glassway.org/vetro/index.cfm?glass=1,12,0,0>

NANCE WB and TAYLOR SR. 1976. *Geochim. & Cosmochim. Acta* 40, 1539.

NELSON BJ, WOOD SA, OSIENSKY JL, 2003. Partitioning of REE between solution and particulate matter in natural waters: a filtration study. *Journal of Solid State Chemistry* 171, 51–56.

NESBITT HW, 1979. Mobility and fractionation of rare earth elements during weathering of a granodiorite. *Nature* 279, 206–210.

ORRIS GJ and GRAUCH RI, 2002. Rare Earth Element Mines, Deposits and Occurrences: U.S. *Geological Survey Open-File Report 02-189*, U.S. Geological Survey, Tucson, Az.

PALASZ A and CZEKAJ P, (2000). Toxicological and cytophysiological aspects of lanthanides action. *Acta Biochim Polonica* 47:1107–1114.

PEPLINKSI DR, WOZNAK WT and MOSER JB, 1980. Spectral Studies of New Luminophors for Dental Porcelain.. *Journal of Dental Research*, 59 (9): 1503.

PALMER RJ, BUTENHOFF JL and STEVENS JB, 1987. Cytotoxicity of the rare earth metals cerium, lanthanum, and neodymium in vitro: comparison with cadmium in a pulmonary macrophage primary culture system. *Environ Res* 43:142 – 156.

PIRAJNO F, 2009. Hydrothermal processes and mineral systems. Spring Science Busines Media, p1250.

RANKIN AH, 2004. Carbonatite-associated rare metal deposits: composition and evolution of ore-forming fluids — The Fluid Inclusion Evidence. In: LINNEN, R L, and SAMSON, I M. Rare-element geochemistry and mineral deposits. *Geological Association Of Canada Short Course Notes Volume 17*, Geological Association Of Canada, 299-314.

- REIMANN C, BIRKE M and FILZMOSER P, 2010.** Bottled drinking water: Water contamination from bottle materials (glass, hard PET, soft PET), influence of colour and acidification. *Applied Geochemistry*, 25, 1030-1046.
- REIMANN C, BIRKE M and FILZMOSER P, 2012.** Temperature – dependent leaching of chemical elements from mineral water bottle materials. *Applied Geochemistry*, 27, 1492-1498.
- REIMANN C and BIRKE M, 2010.** Geochemistry of European Bottled Waters, XII, 268 p.
- RHODIA, 2009.** Rhodia Products, Downloads. www.rhodia.com. Cited March 2010.
- SAMSON IM and WOOD SA, 2004.** The rare earth elements: behaviour in hydrothermal fluids and concentration in hydrothermal minerals deposits, exclusive of alkaline settings. In: LINNEN, R L, and SAMSON, I M. Rare element geochemistry and mineral deposits. *Geological Association Of Short Course Notes Volume 17*, Geological Association Of Canada, 269-298.
- SCHIPPER O, 2005.** Nanoparticle agglomeration restricts uptake into living cells. *Environmental Science & Technology*, 39 (23):473A.
- SEREGNI E, PADOVANO B, COLIVA A, ZECCA E and BOMBARDIERI E, 2011.** *State of the art of palliative therapy.* *QJ Nucl. Med. Mol. Imaging* 55 (4): 411-9.
- SHOLKOVITZ ER, 1992.** Chemical evolution of rare earth elements: fractionation between colloidal and solution phases of filtered river water. *Earth and Planetary Science Letters* 114, 77–84.
- SHOTYK W, KRACHLER M and CHEN B, 2006.** Contamination of Canadian and European bottled waters with antimony leaching from PET containers. *J. Environ. Monit.* 8, 288–292.
- SHOTYK W and KRACHLER M, 2007a.** Contamination of bottled waters with antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) increases upon storage. *Environ. Sci. Technol.* 4, 1560–1563.
- SHOTYK W and KRACHLER M, 2007b.** Lead in bottled water: contamination from glass and comparison with pristine groundwater. *Environ. Sci. Technol.* 41, 3508–3513.
- SOLARPACES, 2006.** Hydrogen Production from Solar Thermochemical Water Splittings Cycles. <http://www.solarpaces.org/Tasks/Task2/hpst.htm>
- SLOPE SE, 2012.** Key and critical material recycling from advanced batteries: lithium to lanthanoids. U.S. EPA Region 8, Training Workshop, Denver, CO, May 10, 2012.
- SULOTTO F, ROMANO C, BERRA A, BOTTA GC, RUBINO GR, SABBIONI E and PIETRA R, 1986.** Rare-earth pneumoconiosis. A new case. *Am J Ind Med* 9: 567 – 575.
- TAYLOR SR and MCLENNAN SM, 1985.** The continental crust: its composition and evolution: Blackweel, Oxford.
- TAYLOR SR and MCLENNAN SM, 1988.** The significance of the rare earth in geochemistry and cosmochemistry. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol 11. Elsevier Sci. Pub. B.V., cap. 79, pp 485-578.
- TAYLOR SR and MCLENNAN SM, 1995.** The geochemical evolution of the continental crust: *Reviews of Geophysics*, v. 33, p. 241–265.

UDA T, JACOB KT and HIRASAWA M, 2000. Technique for enhanced rare earth separation. *Science*, Vol. 289, p2326-2329.

UCORE URANIUM, 2010. Bokan Mountain, Alaska. <http://www.ucoreuranium.com/bokan.asp>

UGAZIO G, 2011. Terre Rare - Metalli Rari. Quaderno n. 4, Cap.5, p1-16.
<http://www.grippa.org/html/allegati/QUAD4005.pdf>

VOCATURO G, COLOMBO F, ZANONI M, RODI F, SABBIONI E and PIETRA R, 1983. Human exposure to heavy metals. Rare earth pneumoconiosis in occupational workers. *Chest* 83: 780 – 783.

WALL F and MARIANO AN, 1996. Rare earth minerals in carbonatites: a discussion centre on the kangankunde carbonatite, Malawi. In: JONES, A P, WALL, F and WILLIAMS, C T. Rare earth minerals: chemistry, origin and ore deposits. Mineralogical Society Series 7. Chapman and Hall, London, p193-225.

WEI YZ and ZHOU XB, 2000. Effect of Neodymium on Physiological Activities in Oilseed Rape during Calcium Starvation. *Journal of Rare Earths*, Vol.18, p57-61.

WOOLLEY AR and KJARSGAARD BA, 2008. Carbonatite occurrences of the world: map and database *Geological Survey Of Canada*, Open file report 5796.