*Laura Besco,
Elena Marrocchino,
Carmela Vaccaro
Dipartimento di Scienze
della Terra
Università di Ferrara
Maria Rita Bovolenta
Centro di Microscopia
Elettronica
Università di Ferrara
mrrlne@unife.it*

CARATTERIZZAZIONE DI PM NELLA PIANURA PADANA PETROCHIMICA E MORFOLOGIA

Negli ultimi anni, molte aree urbane hanno rilevato numerosi eventi di superamento delle concentrazioni limite, per l'ambiente e per la protezione della salute umana, di particolato atmosferico aerodisperso.

In questo lavoro è stata eseguita una preliminare definizione della natura del particolato atmosferico nel territorio di Ferrara, attraverso considerazioni petrochimiche e morfologiche.

Il particolato atmosferico, noto comunemente con il termine di "polveri", rappresenta uno dei maggiori inquinanti atmosferici [1-5]. Le elevate concentrazioni di questo tipo di aerosol sono dovute principalmente a traffico, riscaldamento domestico e attività produttive, anche se occorre ricordare che, essendo un componente normalmente presente nell'atmosfera, non è trascurabile il contributo naturale. Il particolato naturale non ha costituito nel passato emergenze sanitarie, ad eccezione di aree particolarmente esposte (aree vulcaniche e zone prospicienti le aree desertiche), per cui occorre comprendere le attuali cause dei fenomeni che si stanno in questo momento registrando.

Negli ultimi anni, molte delle aree urbane italiane, hanno rilevato numerosi e ripetuti eventi di superamento delle concentrazioni limite per l'ambiente e per la protezione della salute umana, responsabili di problematiche come ad esempio l'incremento di irritazioni dell'albero bronchiale [6, 7]. Un forte contributo alla presenza nell'aria ambiente delle particelle solide sottili, con diametro inferiore a 10 μm , deriva direttamente (per emissione diretta) o indirettamente (per formazione in atmosfera a partire dagli inquinanti precursori) dall'utilizzo di combustibili sempre più raffinati, da smaltimento di rifiuti per combustione e dalle nuove tecnologie che richiedono trattamenti termici di alta temperatura. La presenza di tali quantità di particolato produce,

oltre che effetti sulla salute [8], anche sulla biodiversità e sul deterioramento dei monumenti [9, 10], partecipando alla formazione delle croste nere, degrado sempre più visibile sulle superfici dei monumenti storici.

Poiché gli studi epidemiologici ed ambientali [11, 12] hanno dimostrato che la pericolosità è relazionata alla composizione ed alle dimensioni del particolato aerodisperso, si sta assistendo ad un importante sviluppo di metodologie mirate alla sua caratterizzazione dimensionale ed alla determinazione delle relazioni fra parametri chimici e morfologici.

Questo lavoro ha come obiettivo quello di effettuare una preliminare definizione della natura del particolato atmosferico nel territorio di Ferrara, attraverso considerazioni petrografiche e geo-chimiche, con particolare attenzione all'identificazione delle relazioni fra particelle organiche ed inorganiche e dei contributi naturali ed antropici.

L'area indagata (Fig. 1) ricade nel territorio della città di Ferrara, posizionata nella bassa Pianura Padana, con un clima temperato freddo subcontinentale caratterizzato da inverni rigidi, estati calde, elevata escursione termica estiva, venti generalmente deboli, precipitazioni piuttosto scarse e valori di umidità elevati per tutto l'arco dell'anno [13]. La morfologia pianeggiante e le condizioni microclimatiche, favoriscono l'instaurarsi di fenomeni acuti di inquinamento. In particolare i dati raccolti da ARPA Emilia Romagna - Sezione di Ferrara (di seguito solo ARPA, ndr), relativi al superamento dei valori limite giornalieri del PM10 nell'anno 2006, indicano un numero di sforamenti pari a 91 nell'intero anno in una centralina posizionata in un punto con elevato traffico, numero significativamente superiore ai 35 superamenti limite previsti dal D.M. 60/02 (dati non pubblicati).

Questi dati sono coerenti con il contesto generale della Pianura Padana che è nota per essere una delle aree più a rischio in Europa per quanto riguarda l'inquinamento da particolato atmosferico.

Metodi di campionamento ed aree d'indagine

Nastri biadesivi, posizionati su cartelli stradali ad una altezza costante (circa 2 m), sono stati disposti in senso verticale (Fig. 2), per catturare e selezionare prevalentemente le particelle che si muovono per diffusione ($\varphi < 30-40 \mu\text{m}$), escludendo possibilmente il deposito per gravità. Sulla base dell'impatto antropico si sono selezionati 10 punti di prelievo ubicati nella zona periferica di Ferrara, corrispondente alla Piccola Media Industria (PMI) di Cassana (Fig. 1), in cui sono presenti un inceneritore di RSU e varie attività industriali. Un primo campionamento per caratte-

rizzare i prodotti che si depositano nel periodo invernale è stato eseguito nel mese di gennaio 2006; nelle stesse aree è stato ripetuto nel mese di giugno 2006 per caratterizzare il particolato nel periodo estivo. Si è evitato il periodo primaverile per ridurre al minimo i contributi dei pollini. Durante la campionatura estiva è stato aggiunto un sito urbano, presso l'incrocio tra Corso Isonzo e Viale Cavour (Fig. 1), per valutare l'incidenza del traffico cittadino, oltre ad altre componenti urbane, in un'area ad intenso traffico del centro storico di Ferrara. Il sito è stato selezionato anche in base alla presenza di una stazione fissa di monitoraggio della qualità dell'aria di ARPA.

Nella campionatura invernale sono stati applicati tre nastri adesivi sui cartelli stradali successivamente prelevati con tempi di attesa crescenti, cioè dopo 5, 10 e 15 giorni. Nella campionatura estiva sono stati applicati quattro nastri adesivi e prelevati dopo 4, 8, 14 e 18 giorni.

In parallelo, nel mese di luglio, si sono analizzati i filtri campionati dal sistema di misura automatico per la determinazione quantitativa del PM10 presente nella centralina di Corso Isonzo della rete fissa di monitoraggio di ARPA a Ferrara (Fig. 3a, 3b).

Fig. 1 - Localizzazione dell'area indagata A1, A2, B1, B2, C1, C2, D1, E1, E2, F1 corrispondono ai punti di prelievo ubicati nella P.M.I. di Cassana, intorno all'inceneritore di RSU (quadrato blu); ARPA corrisponde al punto di prelievo presso l'incrocio stradale C.so Isonzo e V.le Cavour ad intenso traffico, nel centro storico di Ferrara, dove è presente una stazione fissa di monitoraggio della qualità dell'aria di ARPA (© 2007 Freskiz Comunicate)

Fig. 2 - Nastri adesivi applicati su un cartello stradale

Nello stesso periodo si sono anche applicati filtri bianchi in Teflon, dello stesso tipo di quelli utilizzati dagli analizzatori in automatico, sui cartelli stradali, negli stessi punti della campionatura estiva del 2006, escluso il sito nell'incrocio Cavour-Isonzo, e prelevati dopo circa 20 giorni. Questa campionatura ha permesso di eseguire un confronto tra un metodo di campionamento attivo, cioè quello certificato impiegato nelle centraline ARPA e un metodo di campionamento passivo, cioè quello non certificato dei nastri adesivi.

I dati sono stati infine comparati con quelli ottenuti in un precedente lavoro [14] con un impattore "a cascata" del tipo PCIS (Personal Cascade Impactor Sampler) (Fig. 4a), comparabile con l'impattore di tipo Andersen convenzionalmente utilizzato per questo tipo di studi. L'impattore PCIS, costituito da una pompa aspirante, ha permesso di caratterizzare particolato appartenente a diverse classi dimensionali, attraverso la sovrapposizione di filtri di porosità diversa, da un massimo di 10 μm fino al di sotto di 0,25 μm (Fig. 4b). Due raccolte con tempi crescenti (la prima di 1 ora, la seconda di 24 ore), effettuate nel mese di settembre 2004 hanno permesso di osservare particolato in un'area ad elevato traffico e di interesse storico, prossima all'area indagata nel presente lavoro. L'impattore PCIS è stato infatti posto in corrispondenza di una delle finestre del piano terra del Palazzo Turchi di Bagno, appartenente al Quadrivio realizzato dell'architetto Biagio Rossetti, in cui insistono i palazzi storici più importanti di Ferrara: Palazzo Prosperi Sacrati, Palazzo Bevilacqua-Rossetti-Pallavicini, Palazzo Turchi di Bagno, Palazzo dei Diamanti (Fig. 5).

Metodologie analitiche

I campioni raccolti sono stati osservati ed analizzati al microscopio elettronico a scansione (SEM), dotato di uno spettrometro del tipo EDS (a dispersione di energia), presso il laboratorio del Centro di Microscopia Elettronica dell'Università di Ferrara.

Risultati

La scelta del nastro biadesivo è risultata efficace per la raccolta del particolato da osservare ed analizzare al SEM, in quanto le particelle risultano non disturbate e morfologicamente ben visibili. La campionatura è risultata efficace nel catturare l'eterogenea classe di inquinanti solidi presenti, anche se con il SEM non si riesce a caratterizzare il particolato con $\varphi < 1 \mu\text{m}$, essendo la soglia analitica limite dello strumento utilizzato. Interessanti sono le variazioni temporali sulle dimensioni e tipologie di particolato riscontrate su campioni prelevati nello stesso sito con tempi di attesa crescenti, in quanto si verifica un incremento delle dimensioni delle particelle costituite da aggregati policristallini. Il chimismo del particolato osservato nei due diversi periodi stagionali risulta simile, anche se occorre sottolineare che si rilevano significative variazioni nelle abbondanze: ad esempio, nel periodo invernale, sono spesso presenti cristalli scheletrici di fasi solubili quali cloruri e solfati, probabilmente legati all'elevato contributo delle condense acide nella genesi di questi prodotti, mentre nella campionatura estiva emerge un importante ruolo dei pollini nei processi di diffusione, aggregazione, trasporto e deposizione. Inoltre, nonostante la presenza delle stesse tipologie di particelle nei vari siti, si registrano differenze delle percentuali relative nei vari siti monitorati; questo testimonia anche un impatto locale sulla composizione del particolato fine, che risulta più marcato nel periodo invernale.

In dettaglio, le osservazioni al SEM dei nastri biadesivi, effettuato nel periodo invernale del 2006, hanno permesso di individuare otto principali componenti, presenti con abbondanze relative diverse nei differenti siti: particelle ricche di carbonio, particelle di carbonati di Ca e Mg, solfati di Ca, cloruri di K e Na, silice, silicati, particelle di composti metallici, particelle di neoformazione (clorurate e carboniose con metalli pesanti). Molte particelle, osservate sui campioni prelevati dopo due settimane, presentano mediamente dimensioni più elevate rispetto a quelle raccolte dopo i primi cinque giorni, indicando fenomeni di aggregazione e crescita sia in atmosfera sia sul supporto. È plausibile supporre che, con l'aumentare del tempo di esposizione dei campioni, avvengano più facilmente fenomeni quali coagulazione, aggregazione ecc. anche sulla superficie dei supporti adesivi per il campionamento.

Le osservazioni al SEM dei nastri biadesivi effettuate nel periodo estivo del 2006 hanno confermato l'ampia variabilità riscontrata per le particelle raccolte nel campionamento invernale.

Le particelle sono state inizialmente suddivise in organiche ed inorganiche e queste ultime sono state a loro volta suddivise in silicatiche, carbonatiche, miste, clorurate, solfatiche, carboniose.

Le particelle silicatiche presentano molto spesso composizioni e morfologie vicine a quelle di fasi mineralogiche naturali, come minerali argillosi, feldspati e miche, mentre in altri casi si avvicinano a composizioni non naturali, a cui corrispondono forme rotondeggianti amorfe, che fanno propendere a interpretare queste particelle come derivanti da processi di combustione.

Le particelle carbonatiche sono suddivisibili in tre gruppi. Un primo gruppo di particelle corrisponde stechiometricamente a composizioni tipiche dei carbonati naturali (calcite e dolomite). Un secondo gruppo comprende sia particelle con chimismo anomalo (per eccesso di carbonio), sia quelle che presentano composizioni non comuni (siderite) o miste (di Ca-Mg e di Ca-Fe). Queste ultime non corrispondono ai carbonati naturali di bassa temperatura, per cui la loro composizione può essere dovuta o alla presenza di aggregati criptocristallini o a processi di combustione (essendo anche presenti cristalli i cui componenti sono attribuibili ad una composizione sideritica, carbonato di ferro raro in natura). Un terzo gruppo è costituito da particelle in cui si osserva un eccesso di cationi di Ca, Mg, Al e alcali, probabilmente legati all'azoto. Questo, rientrando fra gli elementi non rilevabili dal microscopio elettronico a scansione, rende il chimismo di quest'ultimo gruppo di difficile interpretazione.

Numerose ed abbondanti sono le particelle miste, che risultano composte con gli stessi ossidi costituenti le particelle silicatiche e spesso ricche in carbonio elementare. Molte particelle miste consistono di particelle organiche carboniose su cui si aggregano particelle silicatiche; in questo caso il carbonio modifica le concentrazioni senza alterare i rapporti fra cationi ed anioni costituenti le particelle silicatiche, per cui composizionalmente produce una diluizione.

La distribuzione delle particelle miste, infatti, è molto simile a quella delle particelle silicatiche, ma traslata verso i valori più bassi di concentrazione dei relativi ossidi, tipica risposta dovuta a diluizione. Se si tiene conto di ciò è possibile risalire alla natura mineralogica delle fasi silicatiche ed eseguire una comparazione con quelle costituite esclusivamente da particelle silicatiche.

L'osservazione al SEM ha permesso di verificare che gli aggregati sono prevalentemente costituiti da silicati depositati su cenofere o pollini. Un altro gruppo di particelle miste presenta una composizione priva di ossigeno, con elementi costituenti leghe metalliche, come Si e Al, Fe e C. La presenza di queste leghe potrebbe essere riconducibile alla presenza di industrie metallurgiche nella PMI di Cassana.

Le particelle clorurate risultano composte principalmente da cloruro di sodio e più raramente da cloruro di potassio: perciò si può dedurre che la componente principale sia spray marino e quindi un prevalente contributo naturale. Il cloro è presente anche in particelle silicatiche, carbonatiche e miste, nelle quali si segnala la bassa concentrazione in sodio rispetto al potassio. Il cloruro di potassio è infatti un costituente dei fertilizzanti, che possono essere impiegati nelle

Fig. 3 - Filtri in Teflon campioni dal sistema di misura automatico per la determinazione quantitativa del PM10 presente nella b) centralina di C.so Isonzo della rete fissa di monitoraggio di ARPA Emilia-Romagna a Ferrara

Fig. 4 - a) Immagine e b) schema dell'impianto PCIS - Personal Cascade Impactor Sampler (da W.C. Hinds, Aerosol Technology, Wiley, 1999)

aree ad uso seminativo presenti nell'area di Cassana, o può derivare dalla combustione di sostanza organica. Le particelle solfatiche, principalmente costituite da solfati di Ca, in alcuni casi presenti con aggregati misti a silicati, non sono state elaborate dal punto di vista petrochimico, in quanto sono risultate scarsamente presenti e poco abbondanti nei campioni analizzati.

Anche le particelle carboniose non sono state analizzate dal punto di vista petrochimico. Infatti, le particelle carboniose osservate hanno elevate percentuali di C e O e quantità esigue di Ca, Cl e alcali, che sono dovuti ad impurezze probabilmente prese in carico durante la permanenza in atmosfera.

Le particelle organiche osservate sono per lo più pollini (di noce, di pino, di castagno, di cicoria, di pioppo, di chenopodiaceae e di poacea). Inoltre sono stati osservati dei licheni e dei cianobatteri, i quali costituiscono una delle principali fonti di deterioramento biologico delle superfici lapidee.

Le stesse particelle sopra descritte sono state osservate nei filtri in Teflon della centralina di Corso Isonzo della rete fissa di monitoraggio ARPA. In questi filtri, difficili da osservare per la presenza del fitto intreccio di fibre che li costituiscono, non sono state riscontrate particelle solfatiche e clorurate. Si ipotizza che tale assenza sia imputabile al periodo stagionale (mese di luglio, periodo in cui minime sono le condense) e alle difficoltà analitiche dovute alla struttura fibrosa dei filtri in Teflon, che rende difficile l'osservazione. Inoltre questi filtri sono condizionati a temperature intorno ai 30 °C per evitare la condensa del vapore acqueo ed essendo il Cl e il Na affini al vapore, è possibile che ci sia una perdita dopo il campionamento, oltre alla possibile concomitante deposizione di nitrati.

Infine per verificare l'efficienza del metodo di campionamento adottato, è stato eseguito un confronto con le osservazioni ed analisi al SEM dei campioni raccolti tramite l'impattore PCIS nel 2004, dati che hanno confermato simili tipologie di micropolveri, che sono state classificate come carboniose, allumosilicatiche, metalliche e di origine organica. Tale metodo è risultato meno efficace ai fini della caratterizzazione al SEM, in quanto le immagini sono risultate poco leggibili e di difficile interpretazione, per cui si è deciso di escludere questo metodo di campionamento nello sviluppo di questo lavoro [15]. I risultati ottenuti hanno evidenziato inoltre che questo tipo di campionamento fornisce dati statistici significativi in termini percentuali per tempi di raccolta superiori a 3 ore, con un'ottimizzazione con raccol-

te di almeno 4-5 ore. Infatti, per tempi minori di raccolta, il peso del filtro è troppo elevato rispetto alle variazioni in peso prodotte dall'accumulo delle polveri, producendo un errore significativo sulla stima delle percentuali.

Conclusioni

I fattori locali, ed in particolare le due aree a diverso impatto (una suburbana rurale con impatto industriale e una urbana) considerate in questo studio, non hanno mostrato variazioni sostanziali nelle caratteristiche composizionali e morfologiche del particolato, ma solo modeste differen-

ze nelle proporzioni relative. Ciò conferma che nel territorio cittadino la dispersione degli inquinanti dalle sorgenti è abbastanza omogenea. Più marcate sono apparse le variazioni stagionali delle caratteristiche composizionali e morfologiche del particolato, in particolare, le particelle di neoformazione, a struttura scheletrica dovute a processi di nucleazione, spesso osservate nei campioni invernali, non sono state per niente rilevate in quelli estivi. Probabilmente l'elevata temperatura del periodo estivo ha limitato fenomeni di condensa del vapore acqueo e quindi la deposizione di queste particelle sul supporto di campionamento o su altre particelle.

Significativa è emersa la presenza di particolato solido inorganico di composizione naturale, prevalentemente a composizione argillosa. Le elevate concentrazioni di componenti silicatiche hanno evidenziato un significativo contributo naturale al particolato solido aerodisperso.

L'incremento di queste particelle solide silicatiche naturali sospese nell'aria sembrano correlate con il corrispondente aumento di inquinanti gassosi presenti nell'atmosfera. Occorrerebbe quindi indagare più approfonditamente le cause della correlazione fra stato qualitativo dell'atmosfera ed abbondanza del particolato solido silicatico aerodisperso, per comprendere meglio i meccanismi di trasporto, aggregazione e deposizione di tale particolato solido. In base alla natura delle fasi mineralogiche riscontrate ed alle modalità di aggregazione si evidenzia quindi un contributo silicatico argilloso importante, il cui incremento nell'atmosfera necessita di essere meglio compreso e modellizzato.

La letteratura scientifica [16-18] testimonia che ogni giorno nel mondo vengono immesse nell'atmosfera circa 10 milioni di t di particolato, per il 94% di origine naturale (sabbia dei deserti, ceneri vulcaniche, polvere sollevata dal vento anche in aree non desertiche quali ad esempio le aree calanchive dell'Appennino), che corrisponde a concentrazioni dell'ordine di 1-1,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ in

condizioni normali. Ipotizzando che gli inquinanti antropici favoriscano la concentrazione nell'aria prossima al suolo di particelle silicatiche ultrafini, probabilmente legate a fenomeni di aggregazione e nucleazione del particolato, che aumentando il peso tende ad una lenta deposizione, il peggioramento della qualità dell'aria può essere direttamente correlato all'incremento del contributo naturale. Infatti anche se le particelle sono ultrafini, piccoli incrementi dimensionali potrebbero ridurre significativamente i tempi di residenza di questi aggregati (1-2 μm di diametro) nell'atmosfera. In questo caso occorrerebbe verificare quali siano le altezze dei camini di emissione degli impianti che favoriscono l'instaurarsi di questi processi di deposizione, portando ad un incremento della concentrazione in prossimità del suolo. Tenendo conto di questi fenomeni di nucleazione ed aggregazione si potrebbero produrre modelli matematici di distribuzione e diffusione del particolato solido più efficienti e realistici.

La tendenza a formare degli aggregati dal punto di vista quantitativo, produce un incremento delle particelle maggiori di 10 μm nel tempo a spese di quelle inferiori a 10 μm . All'aumentare dei tempi di campionamento, le particelle più grossolane tendono ad aumentare, mentre quelle più fini tendono a diminuire. Molto interessante è risul-

tato il processo di formazione di questi aggregati, essi si formano già in atmosfera e aderiscono al supporto adesivo in maniera indipendente, come una normale particella monodispersa, non sono contornati da particelle di piccole dimensioni e risultano isolati come tutte le altre particelle raccolte sul nastro. Inoltre, la composizione di queste particelle è spesso caratterizzata da elevate quantità di carbonio: questo fa dedurre che particelle carboniose come le cenosfere e particelle organiche come i pollini facciano da supporto alle particelle più fini, che si depositano sulla loro superficie. Ciò è confermato anche dall'osservazione di alcune particelle in cui il processo di aggregazione non è del tutto completo e si può osservare la superficie delle particelle che fanno da substrato. Le particelle più fini che si depositano su cenosfere o pollini sono spesso di composizione silicatica o carbonatica, ma sono stati osservati anche cloruri che tendono ad accrescere e a nucleare sulla superficie delle cenosfere, i quali risultano composti, infatti, da un'elevata percentuale di carbonio.

Ringraziamenti: Gli autori ringraziano la d.ssa Enrica Canossa dell'ARPA di Ferrara per aver fornito parte dei campioni e per il supporto scientifico a questo lavoro.

Bibliografia

[1] A. Chabas, R.A. Lefèvre, *Atmospheric Environment*, 2000, **34**, 225.
 [2] R. Brewer, W. Belzer, *Atmospheric Environment*, 2001, **35**, 5223.
 [3] X. Querol *et al.*, *Atmospheric Environment*, 2002, **36**, 3113.
 [4] J.M. Bernabé, M.I. Carretero, *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, 2003, **26**, 167.
 [5] H. Bogo *et al.*, *Atmospheric Environment*, 2003, **37**, 1135.
 [6] L.G. Chestnut *et al.*, *Archives of Environmental Health*, 1991, **46**(3), 135.
 [7] D.E. Abbey *et al.*, *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, 1995, **5**(2), 137.
 [8] A. Blacque Belair, *et al.*, *Dictionnaire des Constantes Biologiques et Physiques en Médecine-Applications Cliniques Pratiques*, 1991, 6th Ed., Maloine.
 [9] K. Torfs, R. Van Grieken, *Atmospheric Environment*, 1997, **31**, 2179.
 [10] P. Maravelaki-Kalaitzaki, G. Biscontin, *Atmospheric Environment*, 1999, **33**, 1699.
 [11] C.A. Pope *et al.*, *American Journal of Respiratory Critical and Care Medicine*, 1995, **151**, 669.
 [12] J. Schwartz *et al.*, *Journal of the Air and Waste Management Association*, 1996, **46**, 927.
 [13] La qualità dell'aria misurata nel Comune di Ferrara, anno 2002: www.arpa.emr.it/ferrara/qualitaaria2002/aria2002.htm
 [14] L. Besco, Tesi di Laurea Università degli Studi di Ferrara, a.a. 2003-2004.
 [15] L. Besco, Tesi di Laurea Università degli Studi di Ferrara, a.a. 2005-2006.
 [16] D.B. Ryall *et al.*, *Atmospheric Environment*, 2002, **36**, 1363.
 [17] S.M. Almeida, *et al.*, *Atmospheric Environment*, 2005, **39**, 3127.
 [18] P. Salvador *et al.*, *Atmospheric Environment*, 2007, **41**, 1.

ABSTRACT

Characterisation of PM in the Pianura Padana. Petrochemistry and Morphology

Atmospheric aerosols are today a key issue in air pollution, mostly related to public health. The characterization in size and composition of their variety is difficult, due to lack of routine analytical techniques. Two test areas in the industrial city of Ferrara were studied using SEM technique to identify the environmental impact of some potential pollutant sources. Micro-analytical data were useful to distinguish the follow particles' groups: silicates, carbonates, sulphates, chlorides, C-particles, organic and mixed.