

**APPLICAZIONI MINERALOGICHE
PER LO STUDIO DEI SITI DI
INTERESSE NAZIONALE:
IL “CASO BIANCAVILLA”**

Dr. Alessandro Pacella

Dipartimento di Scienze della Terra
Settore Mineralogia Ambientale
Università degli Studi di Roma “La Sapienza”
P.le Aldo Moro, 5 - 00185 Roma

Tutor: Dr. Fabrizio Gismondi

In collaborazione con il Prof. Antonio Gianfagna

INDICE:

Abstract.....	3
Introduzione	5

CAPITOLO I:

Geologia dell'Area di Biancavilla	12
Studi precedenti e stato dell'arte	17
La fluoro-edenite di Biancavilla.....	22

CAPITOLO II:

Metodi analitici.....	25
Diffrazione a Raggi-X (XRD).....	25
Microscopia Ottica (OM).....	31
Microscopia Elettronica a Scansione (SEM).....	34
Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM).....	35
Microsonda Elettronica (EMPA).....	36
Spettroscopia Infrarossa (FT-IR).....	39
Spettroscopia di risonanza dei raggi γ (Mössbauer).....	40

CAPITOLO III:

Applicazione delle metodologie di analisi per lo studio di fibre minerali.....	42
Considerazioni conclusive.....	48
Bibliografia.....	52

ABSTRACT

Il presente lavoro affronta una tematica complessa e decisamente attuale, riguardante le problematiche inerenti lo studio dei Siti di Interesse Nazionale.

Si prende spunto dal “caso Biancavilla”, con l’intento di individuare e suggerire il tipo di approccio metodologico a cui fare riferimento in simili circostanze.

Il caso Biancavilla, ormai noto anche a livello internazionale per il modo in cui si è manifestato e per l’interesse geo-mineralogico che ha suscitato, è arrivato alla ribalta in seguito all’alta incidenza di mesotelioma pleurico registrato in quest’area negli ultimi anni.

L’indagine, partita nel 1997, ha permesso di correlare tale patologia alla contaminazione ambientale di un nuovo anfibolo fibroso, la *fluoro-edenite*, ritrovato per la prima volta in località Monte Calvario, alle porte del paese di Biancavilla, nei prodotti vulcanici a composizione benmoreitica che caratterizzano l’area in studio. Ad un primo rinvenimento del nuovo minerale ad abito prevalentemente prismatico ed aciculare, sono susseguiti altri ritrovamenti di fibre anfiboliche, con abito tipicamente asbestiforme, aventi composizione paragonabile alla fluoro-edenite, ma con piccole differenze riguardanti in particolare il contenuto di Si, Ca, e Fe.

La causa del mesotelioma a Biancavilla è stata attribuita, pertanto, proprio alla presenza di queste fibre asbestiformi, non appartenenti, comunque, all’amianto e quindi non regolamentate. Il loro ritrovamento costituisce un argomento di grande interesse, rappresentando un tipico caso di inquinamento da fibre non dovuto ad esposizione professionale, per mancanza appunto di siti industriali, ma da semplice esposizione ambientale da sorgente naturale.

Da ciò scaturisce la necessità di sempre più approfonditi studi di tipo morfologico, composizionale, mineralogico e cristallografico delle fibre minerali potenzialmente nocive per la salute umana, in

questo caso di anfiboli fibrosi, la cui presenza in aree non considerate a rischio può dipendere solo indirettamente dalle attività antropiche che in esse si svolgono.

Nel presente elaborato vengono indicate e descritte le metodologie necessarie per uno studio dettagliato sulle fibre anfiboliche, prendendo come esempio il “caso studio di Biancavilla”, il quale rientra perfettamente in questo tipo di problematica.

Le tecniche analitiche maggiormente in uso oggi in campo mineralogico, come la Diffrazione a raggi X (XRD), la Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) e a Trasmissione (TEM), la Microanalisi in Microsonda Elettronica (EMPA) e le varie Spettroscopie (IR, Raman, Mössbauer), permettono di ottenere dati chimici e strutturali importanti e significativi, estremamente utili per la correlazione con gli effetti che tali minerali hanno in ambiente biologico e per una corretta valutazione del rischio ambientale, sia presente che futuro.

Nel presente lavoro, inoltre, vengono presi in considerazione e confrontati i risultati ottenuti con queste metodologie rispetto a quelli ottenuti invece da altre indagini, non propriamente geo-mineralogiche, le quali spesso portano a conclusioni ed interpretazioni azzardate o comunque incomplete perchè carenti di dati necessari alla comprensione del fenomeno.

INTRODUZIONE

E' in atto un progetto di ricerca molto ampio, riguardante la problematica geologico-ambientale e socio-sanitaria che a tutt'oggi interessa la cittadina di Biancavilla, piccolo centro agricolo ubicato a sud-ovest dell'Etna, in provincia di Catania, nella Sicilia Nord-Orientale. La ricerca, iniziata nel 1997 in stretta collaborazione tra il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Roma "La Sapienza" ed alcuni ricercatori dell'Istituto Superiore di Sanità, è considerata attualmente una delle ricerche più originali ed innovative nell'ambito dello studio delle fibre minerali connesse a problemi di inquinamento ambientale e coinvolge numerosi settori della ricerca scientifica, dato il suo carattere prettamente multidisciplinare. Oltre al Dipartimento di Scienze della Terra e all'Istituto Superiore di Sanità, con sede in Roma, oggi collaborano a questa ricerca anche altri Dipartimenti di Università italiane di Scienze della Terra (Torino e Alessandria) e Scienze Fisiologiche e Farmacologiche (Ancona e Catania). Inoltre, sono coinvolti sia direttamente che indirettamente anche altri Enti come l'ISPESL, l'ENEA, le ARPA Sicilia e Piemonte e l'APAT.

Il "caso Biancavilla" è relativamente recente ed è divenuto di dominio pubblico in seguito all'alta incidenza di mesotelioma pleurico registrata in questa località negli ultimi anni (Di Paola et al, 1996; Mastrantonio et al., 2002). Com'è noto, il mesotelioma pleurico è sempre associato a presenza di fibre minerali (amianto) nell'ambiente in cui si manifesta, ma a Biancavilla non vi sono mai state attività che potessero giustificare una dispersione di tali fibre conseguente ad una sua specifica attività produttiva o lavorativa.

Già nel lavoro preliminare di Gianfagna et al. (1997) vennero individuati, per la prima volta nei materiali vulcanici di Monte Calvario, alle porte di Biancavilla, insoliti anfiboli calcici ricchi in fluoro, con morfologia variabile da prismatica ad aciculare, fino a fibrosa ed asbestiforme, simili alle note fibre di amianto.

In seguito, Paoletti et al. (2000) e più recentemente Comba et al. (2003), hanno indicato come causa del mesotelioma a Biancavilla proprio la presenza di tali minerali fibrosi nei materiali estratti in cava, utilizzati per decenni nell'edilizia locale.

In effetti, M.te Calvario ha rappresentato sin dagli anni '50 una località ad intensa attività estrattiva per la coltivazione di pietrisco lavico utilizzato particolarmente durante gli anni '60 e '70, quando la città ha subito un rapido e grande sviluppo edilizio che ha richiesto notevoli quantità di materiale estratto e proveniente proprio da queste cave. Ovviamente, la popolazione era inconsapevole dell'insidia che si nascondeva nel materiale che veniva largamente utilizzato per l'industria edilizia locale.

Dopo il loro primo ritrovamento, le successive indagini mineralogiche eseguite su questi particolari anfiboli di M.te Calvario hanno permesso la loro esatta identificazione, facendoli così attribuire ad nuova specie minerale, la *fluoro-edenite*, nuovo end-member della serie edenite→fluoro-edenite (Gianfagna & Oberti, 2001).

Tale ritrovamento costituisce quindi un argomento di grande interesse, non soltanto dal punto di vista puramente mineralogico, per il particolare tipo di fibra nuova rinvenuta, ma soprattutto per l'aspetto ambientale e socio-sanitario che ha interessato l'area di rinvenimento. Quanto verificatosi a Biancavilla rappresenta un particolare caso di inquinamento da fibre minerali, non dovuto ad esposizione professionale, ma a semplice esposizione ambientale da sorgente naturale.

Le relazioni tra mesotelioma pleurale e/o peritoneale dovute all'esposizione professionale agli asbesti risalgono ai primi anni '60. Sono stati osservati, però, anche casi in cui il mesotelioma non era associato ad alcuna esposizione professionale, come per es. in alcuni villaggi della Cappadocia, in Turchia (Baris et al., 1988; Baris et al. 1996) e in due aree della Grecia (Langer et al., 1987).

Il caso internazionale più famoso, quello della Cappadocia, nell'Anatolia Centrale (Turchia), ha messo in luce che la presenza

di fibre zeolitiche, in particolare l'*erionite*, nel materiale usato nella costruzione delle case, ha causato il mesotelioma, sia pleurico che peritoneale, in numerosi abitanti dell'area (Lilis, 1981; Temel & Gündogdu, 1996).

Un altro caso estero, meno conosciuto, ma che attualmente sta assumendo la sua dovuta importanza, è quello del Libby (Montana, USA), dove, sempre a causa del mesotelioma, è stata individuata la *winchite* asbestiforme (anfibolo sodico-calcico) nei depositi vermiculitici utilizzati e coltivati per decenni per attività industriali locali (Wilye & Verkouteren, 2000). Recentemente Meeker et al. (2003) e Gunter et al. (2003) hanno dimostrato, con l'utilizzo di specifiche tecniche analitiche di tipo mineralogico e cristallografico, che nella vermiculite del Libby sono presenti, oltre alla *winchite*, anche numerosi altri anfiboli appartenenti sempre alla serie calcica e calco-sodica, quali tremolite-actinolite, edenite, richterite, Mg-riebeckite. L'attribuzione della causa del mesotelioma nel Libby diventa, a questo punto, alquanto dubbia, vista l'eterogeneità delle fibre anfiboliche presenti. Solo test biologici e tossicologici specifici, eseguiti sulle singole tipologie di anfibolo riscontrate, potrebbero dare informazioni inconfutabili a riguardo.

I casi appena riportati, ed altri meno noti in quanto di minore entità, suggeriscono che oltre alle fibre asbestiformi appartenenti all'amianto, vengano pertanto considerate come fattore eziologico anche le fibre minerali non normate, ma che rappresentino comunque un potenziale rischio per la salute umana.

Quanto verificatosi a Biancavilla, in Italia, non è dissimile ai due casi internazionali appena descritti, sia nelle modalità con cui si è manifestato, sia per i materiali "inquisiti", non appartenenti a nessuno dei minerali del gruppo dell'amianto.

Sarebbe opportuno che queste fibre non normate, compresa la fluoro-edenite di Biancavilla, venissero riconosciute come pericolose ed inserite nell'elenco internazionale delle fibre minerali, al fine di una loro specifica regolamentazione, data la

necessità di attuare adeguate e idonee procedure di messa in sicurezza e bonifica di aree contaminate da dette fibre. Purtroppo la legislazione attuale non prevede alcuna normativa a riguardo delle fibre minerali non classificate amianto. Infatti, il Ministero dell'Ambiente italiano ha dovuto predisporre un Piano di Messa in Sicurezza e di Bonifica dell'area di Biancavilla contaminata dalle fibre anfiboliche, adottando le direttive legislative del D.M. 471/99, il quale detta regole e norme per le bonifiche di siti inquinati da amianto. E' stato così definito e delimitato il "Sito di interesse nazionale di Biancavilla" (D.M. 18.07.2002), riportato sulla Gazzetta Ufficiale n. 231 del 2.10.2002 (**Fig.1**). E' in atto, quindi un Piano di Caratterizzazione del Sito di Biancavilla, preceduto da uno studio di attuazione del Piano di Investigazione Iniziale, ad opera di un gruppo di ricercatori, ingegneri e chimici, dell'Università di Catania, al quale è stato affidato tale incarico (Vagliasindi & Ciliberto, 2004).

Ovviamente, ci si sarebbe aspettato che per la predisposizione di un tale piano di caratterizzazione si vedessero compartecipi un numero elevato di competenze specifiche, tra cui in primo luogo quelle di carattere geo-mineralogico, visto che la problematica di Biancavilla ha fondamentalmente questa origine.

Pertanto, a completamento di tale piano, sarebbe auspicabile una indagine di dettaglio non solo sulla individuazione, diffusione e distribuzione areale delle fibre anfiboliche di fluoro-edenite, ma soprattutto sulla loro caratterizzazione mineralogica, al fine di ottenere il maggior numero di informazioni necessarie per la loro migliore definizione e classificazione, oltre che per la predisposizione di materiale idoneo alle indagini bio-mediche, finalizzate alla verifica della loro potenziale reattività in termini di nocività e tossicità.

Il presente lavoro ha pertanto lo scopo di fornire indicazioni e suggerimenti nell'esecuzione di indagini specifiche di tipo mineralogico e cristallografico su fibre minerali ad alto impatto ambientale, così come effettivamente si sta procedendo per le fibre

anfiboliche rinvenute per la prima volta a Biancavilla, presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Roma "La Sapienza".

Le metodologie analitiche maggiormente in uso in campo mineralogico sono: la Diffrazione a raggi X (XRD), la Microscopia Ottica (OM), la Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) e a Trasmissione (TEM, HRTEM), le Microanalisi SEM-EDS e in Microsonda Elettronica (EMPA), e le varie Spettroscopie (FT-IR, Raman, Mössbauer).

Per lo studio mineralogico delle fibre anfiboliche asbestiformi, provenienti da Biancavilla, come anche per le fibre di altre località italiane ed estere, alcune di queste tecniche analitiche potrebbero risultare poco efficaci a causa delle dimensioni estremamente ridotte del materiale in studio, che sono sempre dell'ordine di micrometri e/o nanometri. A rendere ancora più difficoltose tali indagini potrebbero essere le particolari associazioni mineralogiche di dette fibre, quasi sempre rappresentate da un elevato numero di minerali, comunque di piccole dimensioni e spesso ad abito fibroso.

La procedura per lo studio delle fibre minerali deve dunque prevedere la successione di diverse fasi, tra le quali le più importanti sono: 1) preparazione e trattamento del materiale da analizzare; 2) separazione o arricchimento delle fibre; 3) individuazione delle tecnologie analitiche più idonee; 4) adattamento di tali tecniche al tipo di materiale in studio.

Se non si tiene conto di tali fattori durante la procedura analitica delle fibre, i dati ottenuti non potranno mai essere considerati soddisfacenti e attendibili.

È necessario quindi dare la priorità assoluta all'individuazione di metodi che possano fornire il più possibile dati sperimentali sicuri, inequivocabili e ripetitivi, e cercare di utilizzare materiali di partenza relativamente puri, al fine di evitare incertezze sul dato analitico sperimentale ottenuto.

Nel presente elaborato vengono riportate e descritte le metodologie utilizzate per la caratterizzazione mineralogica e cristallografica della fluoro-edenite e delle fibre anfiboliche asbestiformi di simile composizione rinvenute nell'area di Biancavilla. Viene inoltre indicata la procedura seguita per l'arricchimento e la separazione di dette fibre prima di essere sottoposte ad analisi diffrattometriche specifiche e a microanalisi SEM-EDS.

ALLEGATO

SITO DI INTERESSE NAZIONALE
"BIANCAVILLA"
Scala 1 : 25.000



Fig. 1–Il “Sito di Interesse Nazionale di Biancavilla” (D.Min. 18.07.2002; G.U. n. 231 del 2.10.2002), individuato dal Ministero dell’Ambiente a fini di messa in sicurezza e bonifica dell’area inquinata dalle fibre amfiboliche. Come si può vedere dalla piantina, il perimetro del sito segue più una logica di carattere “urbano” che quella di carattere ambientale e territoriale.

CAPITOLO I

GEOLOGIA DELL'AREA DI BIANCAVILLA

L'Etna, il più grande vulcano attivo d'Europa, si erge lungo la costa nord-orientale della Sicilia (**Fig. 2**), fino a 3.345 metri sul livello del mare.

Non si conosce con precisione l'inizio dell'attività eruttiva dell'Etna che viene fatta risalire ad un'età compresa fra 700 Ka e i 500 Ka (Romano 1982).

La storia eruttiva dell'Etna viene divisa in 5 fasi principali.

La prima attività è di tipo sottomarino, seguita da una di tipo subaereo; i prodotti sono basalti ad affinità tholeitica e transizionale (lave subalcaline di base).

I prodotti legati all'attività sottomarina si rinvencono nelle zone di Acicastello, Acitrezza e Ficarazzi (presumibilmente i prodotti legati a questa fase sono maggiormente distribuiti arealmente, ma sono coperti da prodotti più recenti); quelli legati all'attività subaerea si rinvencono nel settore sud-occidentale del vulcano (Valcorrente, S. Maria di Licodia, Biancavilla, Adrano).

La seconda fase dell'attività viene identificata tramite centri eruttivi alcalini antichi, risalenti ad un'età compresa fra 200 Ka e 100 Ka, quali: vulcano a scudo primitivo, Monte Po, Colonna e Trifoglietto I.

I prodotti legati a questa seconda fase sono costituiti da termini poco differenziati della serie alcalina (hawaiti e tefriti fonolitiche).

La terza fase, Trifoglietto s.l., ha inizio circa 100 Ka e vede l'inizio della messa in posto dello strato vulcano.

In questa fase ha inizio un cambiamento nella composizione dei prodotti emessi in quanto si ha la prevalenza di prodotti evoluti della serie alcalina (mugeariti e benmoreiti).

Un'ulteriore fase è rappresentata dal Chiancone: formazione sedimentaria rinvenuta in una vasta area compresa fra Pozzillo, Macchia e Giarre.

È composto da due depositi principali, uno di origine fluviale l'altro costituito da materiale piroclastico rimaneggiato (Kieffer, 1970).

La quinta fase viene identificata con il Mongibello s.l., uno strato vulcano, risalente a 30 Ka, situato fra il vecchio vulcano a scudo ad ovest e a sud e i prodotti del Trifoglietto ad est.

Questa fase viene divisa in Mongibello antico (Ellittico e Leone), in cui si hanno prodotti differenziati e Mongibello recente, in cui si ha il ritorno a termini poco evoluti.

Nel Mongibello antico ed in particolare nella fase denominata Ellittico si collocano i prodotti appartenenti a Biancavilla (**Fig. 3**). Infatti, sia Biancavilla, che S. Maria di Licodia e Ragalna, sono situate su tre domi endogeni orientati in senso antiappenninico nel settore S-W del vulcano, Probabilmente alla fine della fase dell'Ellittico si sono create condizioni tali da favorire eruzioni fissurali di lava viscosa tali da favorire la messa in posto di domi (Romano, 1979).

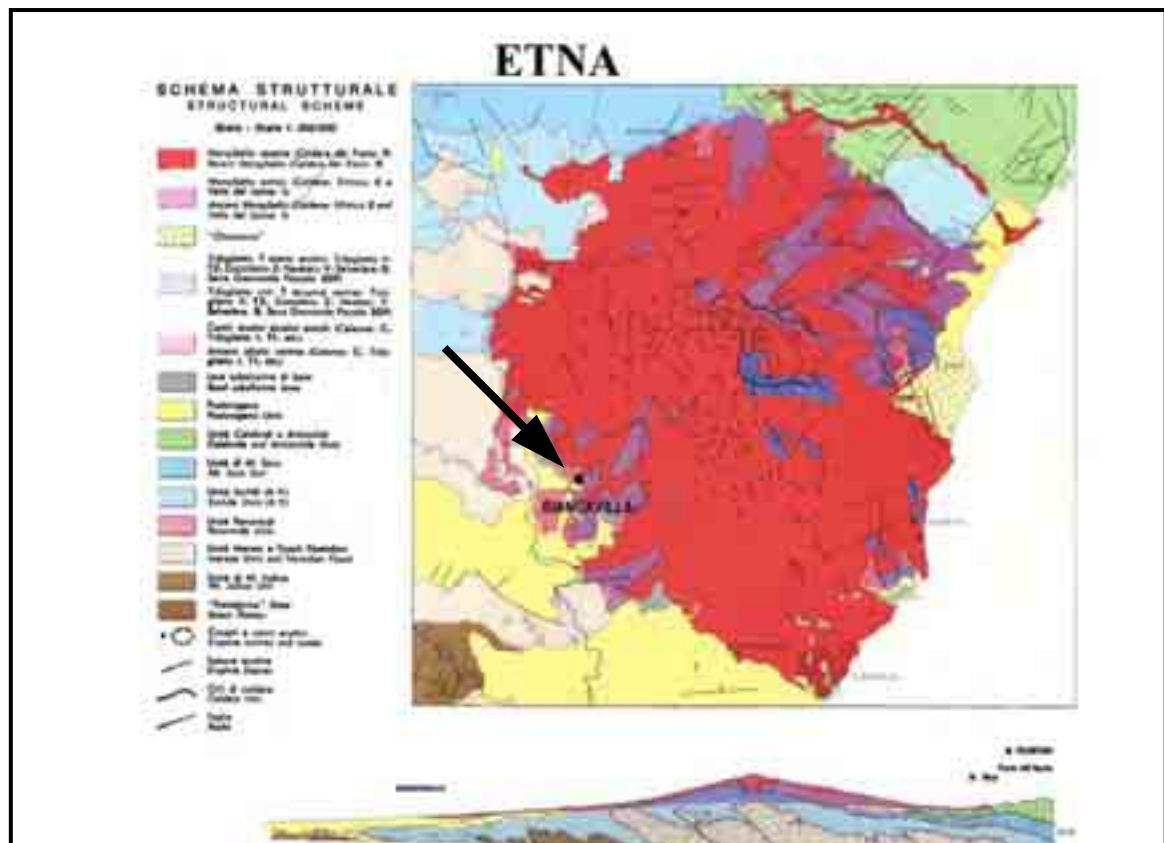
In prossimità del paese di Biancavilla c'è il doma di M.te Calvario (**Fig.4**). Questo è costituito da masse di lava brecciata, immersi in una matrice fine costituita dalla stessa lava. Le lave sono in parte alterate e metasomatizzate, a causa probabilmente di fluidi idrotermali caldi.

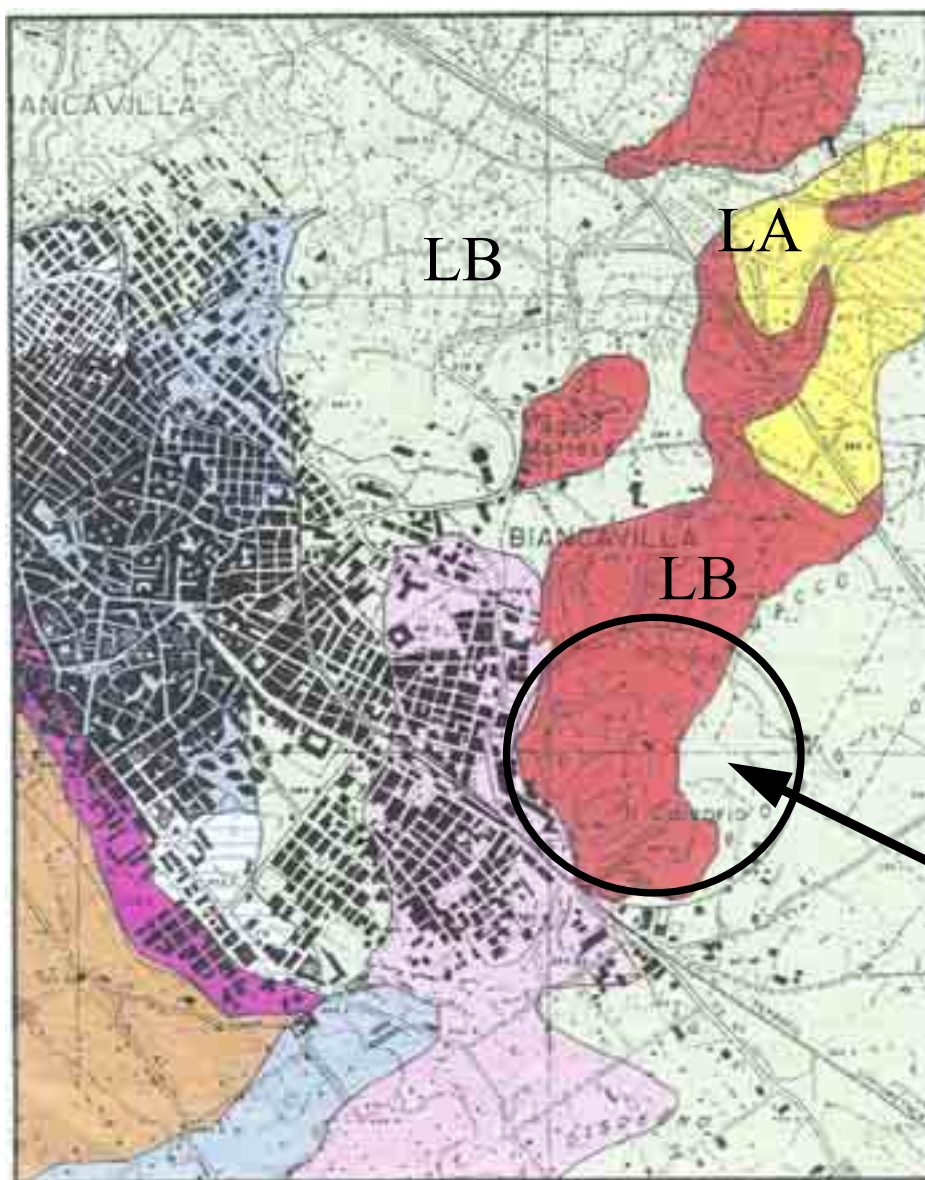
L'attività del vulcano prosegue in quest'area con la fase del Leone che vede la messa in posto di colate laviche e depositi piroclastici che vanno a ricoprire il doma di M.te Calvario, datati circa 15 Ka.

Con la fase del Leone (Mongibello antico) si chiude l'attività che interessa l'area di Biancavilla.



Fig. 2 - Carta geografica della Sicilia, con ubicazione dell'Etna.





LBA = Lave basaltiche
LBE = Lave benmoreitiche
LAH = Lahars

*Ubicazione della cava
di M.te Calvario,
alle porte di Biancavilla*

Fig. 4 – Affioramenti vulcanici di interesse ai fini della problematica geomineralogica e ambientale di Biancavilla (CT).

STUDI PRECEDENTI E STATO DELL'ARTE

Come già detto nell'introduzione, in questi ultimi anni si è osservato un forte interesse verso le problematiche ambientali riguardanti in generale l'inquinamento da fibre minerali e, in particolare, da fibre anfiboliche asbestiformi. Ciò è dovuto al manifestarsi di particolari casi di inquinamento ambientale da dispersione naturale di fibre, proprio come avvenuto per il caso di Biancavilla, oggetto del presente lavoro, o come quello di Seluci di Lauria, in Basilicata (Burrigato et al., 2003), dove la causa di inquinamento è attribuita alla dispersione nell'ambiente di fibre di *serpentino* e *tremolite*, provenienti da sorgente naturale (serpentiniti). Anche in paesi esteri è stata riscontrata la presenza di inquinamento da fibre manifestatosi in modo analogo, cioè da sorgente naturale di fibre, come quello verificatosi nel Libby (Montana, USA), dove la *winchite*, anfibolo calcico fibroso rinvenuto in un deposito di vermiculite, pare abbia causato la tipica patologia tumorale da fibre di asbesto, e cioè il mesotelioma pleurico (Whyllie & Verkouteren, 2000).

La prosecuzione delle indagini mineralogiche sui materiali vermiculitici di Libby, Montana, hanno evidenziato, oltre alla presenza di *winchite*, anche altre fasi anfiboliche, tra cui la *tremolite*, la *richterite* e la *magnesioriebeckite* (Gunter et al., 2003; Meeker et al. 2003). La presenza di queste altre fasi anfiboliche asbestiformi nel materiale di Libby rende ancora più problematica la comprensione del fenomeno, sia dal punto di vista sanitario che ambientale, proprio perché la causa del mesotelioma non è più attribuibile automaticamente ad un unico tipo di fibra, come precedentemente ipotizzato, ma probabilmente a più tipologie di fibre.

La particolare problematica del recente caso italiano di inquinamento ambientale da fibre anfiboliche a Biancavilla è stata affrontata e ripetutamente discussa in precedenti lavori, sia a

carattere mineralogico-ambientale (Gianfagna et al., 1997; Burragato e Gianfagna, 2002; Gianfagna et al., 2003) che epidemiologico e sanitario (Paoletti et al., 2000; Comba et al., 2003; Pasetto et al., 2004), i quali attribuiscono la causa del mesotelioma pleurico in questa località al nuovo anfibolo calcico fibroso, la fuoro-edenite, mai riscontrato prima in natura (Gianfagna & Oberti, 2001).

Nel primo rapporto sul Piano di Attuazione del “Piano di Caratterizzazione del Sito di Interesse Nazionale di Biancavilla”, riportato dal gruppo di lavoro incaricato (Vagliasindi & Ciliberto, 2004), viene affermato che le fibre anfiboliche riconosciute nei campionamenti di aria eseguiti nell’area urbana di Biancavilla “derivano da strutture relitto di fluoro-edenite che si staccano dai corpi cristallini nelle aree ossidate.”¹

Indagini di rilevamento di campagna, eseguite da geologi del Dipartimento di Scienze della Terra dell’Università di Roma “La Sapienza”, hanno messo in evidenza la presenza di materiali vulcanici, in aree limitrofe a Monte Calvario, contenenti abbondanti fibre anfiboliche asbestiformi, già di dimensioni tali da essere inalate se disperse nell’ambiente (Gianfagna et al. 2003, Burragato et al., 2003).

Nei campioni prelevati direttamente dalle formazioni vulcaniche in situ, le fibre si presentano sciolte e disperse in una matrice a grana fine e finissima, derivante, molto probabilmente, dall’azione autobrecciante della lava benmoreitica originale. Azione tra l’altro già riportata e descritta da Romano (1982) nel suo lavoro sulle successioni vulcaniche Etnee.

Dalle immagini al microscopio ottico (**Figg. 5 e 6**) è osservabile la particolare e complessa associazione mineralogica, costituita prevalentemente da fibre anfiboliche, feldspati, pirosseni, apatite ed opachi (ossidi di Fe e Ti).

¹ Attuazione del Piano di Investigazione iniziale, 2004, p.43

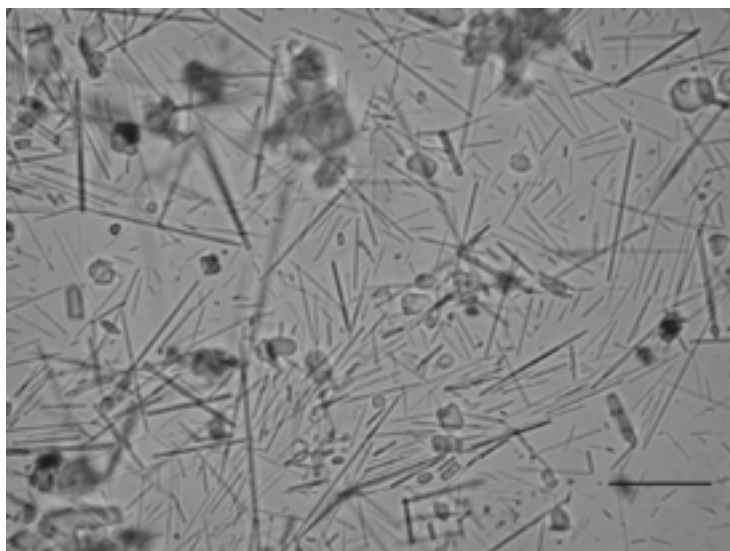


Fig. 5 – Materiale fine, contenente le fibre anfiboliche, in sospensione acquosa. Si nota l'eterogeneità delle fasi minerali presenti (fibre, feldspati, pirosseni, ematite.), tutte comunque di dimensioni micrometriche; barra = 20 μ).

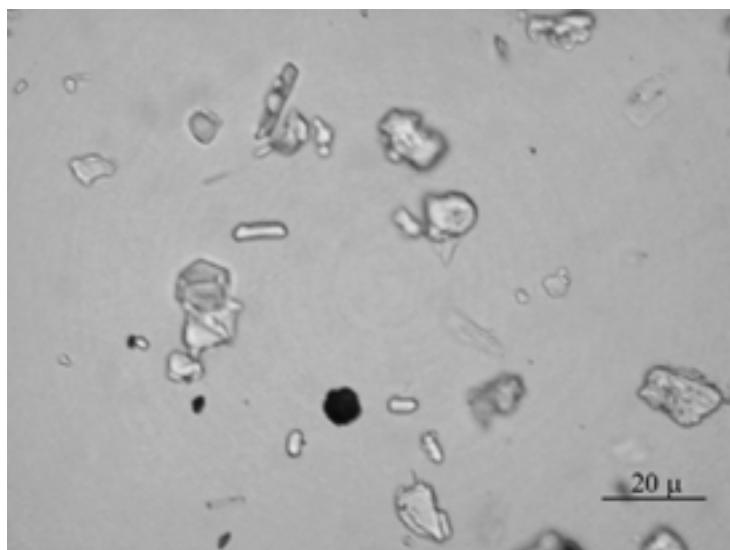


Fig. 6 – Stesso materiale della figura precedente immerso in un liquido Cargille $n_D = 1.62$. Le fasi con indici di rifrazione diversi da questo valore risultano evidenti, mentre sono completamente scomparse le fibre anfiboliche in quanto hanno indice di rifrazione proprio intorno al valore 1.62, come per la fluoro-edenite prismatica riportata da Gianfagna & Oberti (2001).

La presenza di fluoro-edenite prismatica e di fibre asbestiformi dello stesso minerale nelle formazioni vulcaniche di Biancavilla, indicano un processo genetico a stadi diversi, che ha consentito la cristallizzazione diretta dei minerali con diverse morfologie, derivante dall'azione metasomatizzante di fluidi tardivi, molto caldi e ricchi in F ed altri elementi incompatibili, che hanno interessato la roccia ospite (Gianfagna et al., 2003).

In **Fig. 7** è riportata un'immagine al SEM delle fibre anfiboliche asbestiformi contenute nella parte fine del materiale vulcanico, campionato in aree limitrofe a M.te Calvario, nei pressi dell'area urbana di Biancavilla. Come si evince dalla foto, queste fibre presentano spesso una tipica morfologia asbestiforme che richiama quella delle fibre di amianto universalmente conosciute. A volte sono lunghe, sottili e filamentose, altre volte, invece, sono più corte e rigide (**Fig.5**), ma sempre di dimensioni sub-micrometriche, cioè respirabili.

In **Fig 7bis** viene riportato lo spettro di microanalisi EDS-SEM dello stesso tipo di fibra di **Fig.7**.

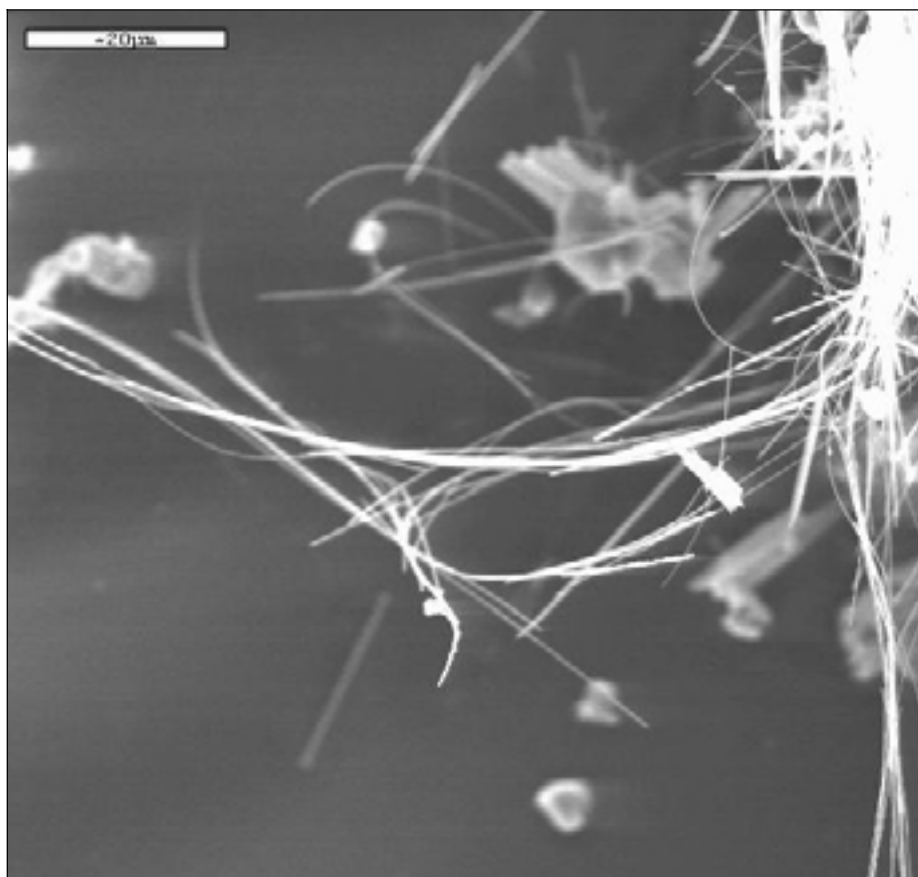


Fig. 7 – Immagine SEM di fibre anfiboliche a morfologia asbestiforme rinvenute a Biancavilla.

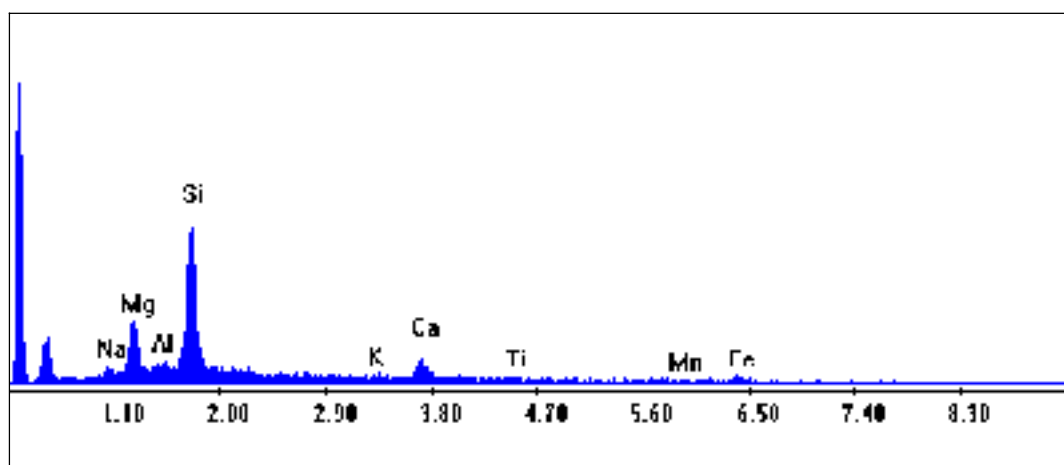


Fig 7bis – Spettro di microanalisi SEM-EDS dello stesso tipo di fibra di Fig. 7. La composizione è riconducibile a quella della fluoro-edenite prismatica.

LA FLUORO-EDENITE DI BIANCAVILLA

La fluoro-edenite, di formula teorica $\text{NaCa}_2\text{Mg}_5(\text{Si}_7\text{Al})\text{O}_{22}\text{F}_2$, è stata ritrovata per la prima volta a Biancavilla, durante l'indagine ambientale dell'area, iniziata già nel 1997.

L'approvazione definitiva del nuovo minerale da parte della CNMMN (Commissione dei Nuovi Minerali e Nomi dei Minerali) dell'IMA si è avuta nel gennaio 2001 (Codice n. 2000/049).

Il nome deriva dal fatto che, come anche evidenziato dall'indagine in spettroscopia IR, l'OH che dovrebbe essere presente nella struttura ipotetica dell'edenite è stato sostituito completamente dal F; difatti lo spettro ottenuto non mostra alcuna banda di assorbimento nella regione dello stretching dell'OH⁻ ($3800\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$).

Questo minerale rappresenta il primo ritrovamento di anfibolo naturale con il F in sostituzione completa dell'ossidrile OH⁻.

Lo studio cristallografico della fluoro-edenite, eseguito da Gianfagna & Oberti (2001) ha permesso di evidenziare che il Fe è presente in entrambi gli stati di ossidazione +2 e +3.

La fluoro-edenite, di colore giallo intenso trasparente brillante, ma a volte di aspetto resinoso, presenta abito da prismatico (**Fig 8**) ad aciculare di dimensioni millimetriche, ma anche fibroso ed asbestiforme (**Fig 8bis**) di dimensioni inferiori al micron.

La fluoro-edenite prismatico e aciculare è presente nelle cavità e spaccature delle lave benmoreitiche di M.te Calvario, associata a feldspato, quarzo, clino e ortopirosseno, F-Cl-apatite, ematite e fluoro-flogopite.

Al microscopio in luce polarizzata la fluoro-edenite è birifrangente, biassica negativa con $\alpha = 1.6058(5)$, $\beta = 1.6170(5)$, $\gamma = 1.6245(5)$, $2V = 78.094^\circ$, non è pleocroica.

Appartiene al sistema monoclinico, gruppo spaziale C2/m, con costanti di cella $a = 9.8471(16)$, $b = 18.0171(32)$, $c = 5.2681(18)\text{ \AA}$, $\beta = 104.845(19)^\circ$, $V = 903.45\text{ \AA}^3$.

La diffrazione a raggi X eseguita su cristallo singolo, ha permesso di caratterizzare strutturalmente il nuovo minerale. In particolare, questo presenta i siti M1 e M3 più piccoli del corrispettivo termine teorico, a conferma dell'occupazione del F nei siti O3, mentre la distanza <M2-O> è poco più corta in accordo con la minor presenza di piccoli cationi di alta carica (Fe^{3+} , Ti^{4+}) nel sito M2.

L'analisi chimica alla microsonda elettronica (EMPA) ha permesso di ottenere la seguente composizione chimica quantitativa (% in peso): SiO_2 52.92, TiO_2 0.29, Al_2O_3 3.53, FeO_t 2.50, MnO 0.46, MgO 22.65, CaO 10.83, Na_2O 3.20, K_2O 0.84, F 4.35, Cl 0.07, dalla quale è stato possibile calcolare la formula cristallografica definitiva (numero di atomi su $\text{O}+\text{F}+\text{Cl} = 24$):

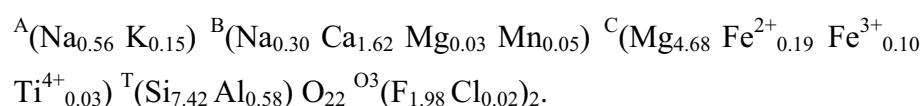




Fig. 8 – Foto macro di cristalli di fluoro-edenite associati parallelamente, rinvenuti nelle incrostazioni su lava, all'interno della cava di Monte Calvario, Biancavilla (CT).



Fig. 8bis – Foto macro di cristalli aciculari, fibrosi e ramificati di fluoro-edenite, rinvenuti sempre negli stessi prodotti lavici di Monte Calvario, Biancavilla. (100X)

CAPITOLO II

METODI ANALITICI

In questo capitolo vengono descritti i metodi maggiormente utilizzati in campo mineralogico, per le determinazioni delle principali caratteristiche chimiche e strutturali dei minerali. Ovviamente, nel caso specifico dello studio delle fibre asbestiformi, verranno scelte opportunamente le metodiche più idonee a riguardo, adottando volta per volta gli adeguamenti necessari sulle apparecchiature, in base al tipo di materiale sottoposto ad indagine.

DIFFRATTOMETRIA A RAGGI-X (XRD)

Diffratometro. La geometria più usata è quella parafoalizzante di Bragg-Brentano. Tale configurazione ha due distinte possibilità operative: una di tipo $\theta/2\theta$ (più comune) e una di tipo θ/θ .

La configurazione $\theta/2\theta$ può essere sia verticale che orizzontale.

Nel caso del diffrattometro $\theta/2\theta$ sia il campione che il contatore si muovono accoppiati con velocità angolari in rapporto 1:2; mentre nel caso della geometria θ/θ , il campione resta fisso mentre ruotano con uguale velocità tubo e contatore.

Tutte queste geometrie sono costituite da medesimi componenti, ovvero un tubo RX, un sistema di collimazione, porta-campione, monocromatore e contatore RX.

Tubi a raggi-X. I tubi a raggi X sono ampole di vetro sotto vuoto spinto (10^{-5} , 10^{-6} torr) contenenti sia il filamento (solitamente W) sia l'anticatodo, costituito da un blocchetto di metallo sottilissimo buon conduttore di calore (Cu, Fe, Mo, ecc.).

Il filamento, riscaldato dal passaggio di corrente, emette elettroni per effetto Richardson che in parte vengono accelerati verso l'anticatodo; questo, per effetto di fenomeni già descritti,

emette radiazione X, la quale è continua e caratteristica degli elementi di cui è costituito.

Il fenomeno della conversione dell'energia cinetica degli elettroni accelerati in radiazione è un fenomeno a bassissimo rendimento: è necessario, quindi il raffreddamento dell'anticatodo che in caso contrario una volta surriscaldato, vaporizzerebbe.

I raggi X prodotti escono dal tubo attraverso quattro finestre ortogonali costituito di materiale ad essi trasparente (solitamente berillio).

I tubi si suddividono in tubi a fuoco fine, normale o largo, a seconda delle dimensioni della macchia focale (superficie di emissione dell'anticatodo).

Monocromatori e filtri. L'utilizzazione dei filtri si basa sulla variazione del coefficiente di assorbimento della materia in funzione della lunghezza d'onda.

Tramite l'uso di un elemento chimico di numero atomico immediatamente inferiore all'elemento che costituisce l'anodo (es. Ni per anodo di Cu), si riesce ad eliminare una buona parte delle radiazione continua e la maggior parte della β (che contribuisce allo spettro finale per ~2%).

I monocromatori invece sono costituiti da un cristallo orientato ad un preciso valore angolare in modo tale da offrire soltanto alcuni piani reticolari in posizione di riflessione, seguendo la relazione di Bragg. In realtà vi è un certo intervallo di lunghezze d'onda riflesse in quanto il cristallo monocromatore è un cristallo reale. Possono essere posizionati sia nel fascio incidente che in quello riflesso. Nel primo caso si riesce ad eliminare la componente $K\beta$ e $K\alpha_2$, ma non la fluorescenza indotta sul campione, mentre nel secondo caso si riesce ad eliminare la $K\beta$ e la fluorescenza.

Contatori. Esistono vari contatori: proporzionale, a scintillazione, a stato solido, PSD (Position Sensitive Detectors) e bidimensionali.

Il contatore proporzionale è un cilindro chiuso all'estremità da un materiale trasparente ai raggi X (berillio) e all'altra estremità da una montatura metallica collegata ad un condensatore.

L'asse del cilindro è costituito da un filo metallico (anodo) e il cilindro è riempito da gas inerte, ma ionizzabile.

Difatti quando un quanto X penetra nel cilindro, attraverso la finestra, ionizza tanti più atomi del gas quanto maggiore è la sua energia rispetto a quella di ionizzazione caratteristica del gas stesso.

Quando gli ioni arrivano al filo ne fanno cadere la tensione e variano quindi la resistenza del condensatore ad esso collegato.

Da qui, la variazione, attraverso un sistema di amplificazione e' trasmessa ad un registratore che la registra attraverso il movimento di una penna proporzionalmente ampio al numero di impulsi trasmessi al rilevatore per unità di tempo.

Lo scintillatore è un contatore a stato solido che trasforma l'energia dei quanti X in una differenza di potenziale che muove la penna scrivente del registratore.

Nel rilevatore l'energia del fotone X viene trasformata da un fosforo (un cristallo di NaI attivato con Tl) in luce UV, trasformata poi da un foto-amplificatore in una differenza di potenziale che muove la penna.

Sistema di collimazione. Il sistema di collimazione è costituito da una serie di fenditure che impediscono la divergenza equatoriale ed assiale della radiazione.

Le fenditure sono di due tipi: un primo tipo che controlla la divergenza equatoriale, rappresentato dalle fenditure di divergenza, anti-divergenza e ricevente; un secondo tipo che controlla la divergenza assiale che prende il nome di slitte Soller.

Queste ultime sono costituite da una serie di foglietti metallici fra di loro paralleli, e a loro volta paralleli al piano equatoriale.

La presenza delle Soller aumenta significativamente la risoluzione dello strumento.

Portacampione. Il portacampione è un supporto fisso o rotante su cui viene posto il campione.

In genere il campione viene preparato sotto forma di una sottilissima polvere posta su un vetrino smerigliato, o come riempimento di una cavità ricavata per attacco di acido fluoridrico su un vetrino, o all'interno di una vaschetta predisposta sulla superficie di lastre di plexiglass o di alluminio.

La presenza di portacampione rotante aumenta statisticamente il numero di cristallini colpiti dai raggi X. Esistono inoltre dei portacampioni a capillare che permettono di lavorare in trasmissione e non più in riflessione.

Il diffrattogramma. Il diffrattogramma è una registrazione degli effetti di diffrazione prodotti dal campione nel tempo. Si presenta sotto forma di grafico X-Y (X = valore angolare 2θ , Y = intensità dei conteggi). Esso è costituito da una serie di picchi raccordati tra loro da un fondo (background) più o meno ondulato. Il picco, effetto della diffrazione di un solo fascio di piani tramutato in una gaussiana, contiene tutte le informazioni strutturali e fisiche del campione. La posizione del picco contiene informazioni circa le dimensioni dei parametri di cella della sostanza presa in esame, mentre l'intensità contiene informazioni circa la posizione degli atomi all'interno della cella stessa. La larghezza del picco (depurata dagli effetti di allargamento causati dallo strumento) fornisce informazioni circa le dimensioni dei cristalliti.

Il fondo, come già detto, è quella porzione di spettro in cui non vi sono effetti di diffrazione dovuti al campione e che raccorda i picchi. Contribuiscono alla formazione del fondo la diffusione coerente ed incoerente da parte del campione, la diffusione dell'aria, la fluorescenza del campione stesso e la diffusione del supporto su cui è poggiato il campione.

Lettura ed interpretazione del diffrattogramma. L'utilizzazione principale della diffrazione R-X per polveri è quella dell'identificazione delle sostanze cristalline. Questo procedimento si basa sull'identificazione dei picchi più intensi (posizione ed intensità).

Data la loro forma gaussiana la posizione corretta di lettura è a metà della larghezza a metà altezza, anche se per l'identificazione del materiale basta leggere la posizione alla sommità, evitando i problemi causati dallo sdoppiamento delle $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$.

Si riportano poi le singole altezze e intensità relative rapportandole all'altezza del picco maggiore posto pari a 100 e si converte la posizione angolare del picco nel valore corrispondente d_{hkl} tramite la legge di Bragg ponendo $n = 1$ (riflessione di primo ordine).

L'identificazione avviene per confronto con le circa 115000 schede aggiornate dall'International Centre for Diffraction Data (JCPDS). Tali schede contengono tutte le informazioni strutturali, gli effetti di diffrazione della sostanza e le proprietà fisiche. La scheda riporta inoltre gli indici milleriani dei corrispondenti piani reticolari e l'intensità relativa.

Il confronto viene fatto tra i 3 picchi più intensi. Una volta selezionata la possibile soluzione si passa a controllare la presenza di tutti i riflessi nella scheda corrispondente.

Preparazione delle polveri. I campioni possono essere preparati in due modi distinti: con distribuzione casuale o orientata.

Il primo tipo permette una stima accurata delle intensità, anche se non è spesso possibile a causa della presenza di piani di sfaldatura o caratteristiche morfologiche dei cristalliti che favoriscono un'orientazione preferenziale.

Il secondo tipo viene utilizzato per lo studio di minerali argillosi sfruttandone le loro caratteristiche morfologiche (sfaldatura basale 001 che origina laminette che si appoggiano con la superficie a

maggiore estensione sul substrato). La polvere può essere naturale o viene ottenuta macinando il campione con un mortaio d'agata.

Una condizione importante è che il numero dei cristalliti bagnati dal fascio di raggi X sia sufficientemente grande, perciò è necessario ridurre il campione a granulometrie fini (2-10 micron). Bisogna fare attenzione però a evitare di non macinare troppo il campione in quanto si possono indurre trasformazioni di fase.

Metodo Rietveld. Questo metodo è particolarmente indicato per lo studio strutturale delle fibre minerali in quanto le loro dimensioni non permettono l'uso della diffrazione a Raggi X su cristallo singolo. Per tale motivo, questa metodologia non viene considerata in questo capitolo.

Una importante applicazione della diffrazione per polveri è l'affinamento strutturale mediante il metodo Rietveld (Rietveld, 1967, 1969). Tale metodo si basa sulla conoscenza di un modello strutturale di partenza (gruppo spaziale, parametri di cella, coordinate atomiche ed una stima dei parametri termici) da utilizzare per il calcolo di un diffrattogramma teorico.

Il modello verrà ottimizzato durante un processo di minimi quadrati fino ad ottenere il migliore accordo con il diffrattogramma sperimentale su tutti i punti dello spettro eccezion fatta per quelli esclusi dall'operatore.

Mediante l'utilizzo della sintesi di Fourier è possibile localizzare anche gli atomi eventualmente mancanti dal modello di partenza come per esempio le molecole d'acqua all'interno delle gabbie zeolitiche.

L'intensità di ciascun punto del diffrattogramma viene calcolata sommando all'intensità del fondo, l'intensità di ciascun riflesso, utilizzando una serie di correttivi secondo il tipo di campione, la geometria strumentale e la radiazione utilizzata.

Un programma molto utilizzato nell'analisi Rietveld è GSAS di Larson e Von Dreele (1986).

Parametri di cella. Il calcolo dei parametri di cella si effettua utilizzando la posizione dei picchi nel diffrattogramma. Questo viene eseguito con una serie di programmi tra i quali ricordiamo i piu' noti: LSU CRIPC (Garvey, 1986), PC APPLVANS (Benoit, 1987), Unit cell (Holland e Redfern, 1997) e Laur 86-748: GSAS (Larson e Von Dreele, 1985-2000).

L'operatore fornisce un modello strutturale di partenza ragionevole (gruppo spaziale per la definizione dei riflessi estinti a causa della presenza di reticoli non primitivi o operatori di simmetria con componenti traslazionali, parametri di cella, coordinate atomiche e parametri termici) per il calcolo di un diffrattogramma teorico .

Tramite un processo di minimi quadrati il modello verrà ottimizzato fino ad ottenere il miglior accordo con il diffrattogramma sperimentale, facendo attenzione ad eliminare il contributo dell'errore di zero e lo spostamento del campione dalla circonferenza di focalizzazione.

MICROSCOPIA OTTICA (OM).

La Microscopia Ottica risulta estremamente efficace per l'indagine preliminare finalizzata all'individuazione e al riconoscimento immediato di fibre minerali presenti all'interno di materiale fine, sciolto ed incoerente.

Il microscopio ottico. Il microscopio ottico si compone di tre parti sostanziali: lo stativo, il polarizzatore e relativo analizzatore ed il condensatore.

Queste sono destinate rispettivamente all'ingrandimento dell'immagine, alla polarizzazione e alla modificazione del cammino ottico da rettilineo (condizioni ortoscopiche) a conico (condizioni conoscopiche) per ottenere speciali effetti di interferenza.

Le tre parti sono inserite nella struttura portante dello strumento in modo che l'asse meccanico di questo coincida con il suo asse ottico, che è il percorso più breve compiuto dal raggio di luce tra il sistema di illuminazione e quello di osservazione (obiettivo e oculare).

Stativo. Lo stativo consiste essenzialmente in una piastra di base e in un tubo sul quale sono montati i gruppi illuminatore ed ingranditore.

La sorgente di luce è una lampadina a basso voltaggio la cui dominante rossa viene trasformata in luce simile a quella naturale da un filtro azzurro montato internamente alla piastra di base su un primo delimitatore del fascio (diaframma di campo).

Poco più in alto, lo stativo sorregge una torretta portaobiettivi sulla quale sono montati uno o più obiettivi, generalmente tre: uno a basso ingrandimento (4X), uno a medio ingrandimento (10X) e uno ad alto ingrandimento (40X).

Dispositivo per polarizzatore e analisi. Questo dispositivo è situato sul cammino ottico del fascio luminoso uscente dal diaframma di campo.

Esso comprende un polarizzatore, costituito da un normale polaroid con piano di trasmissione generalmente N-S, un diaframma di illuminazione che permette di ingrandire e ridurre il campo e una lente per perfezionare l'illuminazione del preparato.

Superiormente all'obiettivo si trova l'analizzatore, montato su un supporto estraibile in modo che il suo piano di trasmissione sia E-W, ortogonale a quello del polarizzatore.

Dispositivo per la modifica del cammino ottico. Esso è montato sullo stesso dispositivo che contiene il polarizzatore, subito sotto l'oculare.

Consiste in un condensatore, cioè un insieme di lenti convergenti che trasformano il cammino del fascio di luce da rettilineo a conico e convergente. L'apice del cono coincide per costruzione, con un punto situato sulla superficie del preparato.

La luce convergente viene riportata parallela sul piano focale dell' oculare tramite un secondo gruppo di lenti (lente di Amici, detta anche lente di Bertrand) usato sempre assieme al gruppo convergente.

Osservazioni al microscopio ottico. Le prime osservazioni da compiere sono quelle eseguite in condizioni tali per cui nel cammino ottico del fascio luminoso è inserito il solo polarizzatore; esse sono dette osservazioni in luce parallela.

Queste osservazioni permettono di studiare il minerale secondo l'aspetto morfologico (dimensioni, abito, eventuale presenza di sfaldature, fratture, intrusioni, ecc.), di misurarne gli indici di rifrazione, apprezzarne il rilievo e riconoscerne il pleocroismo.

Le successive osservazioni al microscopio ottico invece vengono eseguite a luce polarizzata, scomposta cioè tramite l'uso del polarizzatore, secondo le due direzioni di vibrazione possibili all' interno della lamina di minerale in analisi.

In tali condizioni si esaminano tutti i fenomeni di interferenza luminosa che si verificano internamente al minerale come la birifrangenza e l'estinzione.

Inoltre, compiendo osservazioni oltre che in luce polarizzata, anche in assetto conoscopico, è possibile determinare anche il segno ottico.

In questo paragrafo non è stato considerato il metodo MOCF (Microscopia Ottica in Contrasto di Fase) in quanto, pur essendo stato dimostrato che il metodo permette l'individuazione delle fibre asbestiformi nei materiali sotto indagine (filtri di aria, RCA, polveri, ecc.), non sempre riesce a discriminare le diverse tipologie di fibre. Infatti, le fibre di fluoro-edenite e quelle di crocidolite insieme, nello stesso preparato, non sono distinguibili al MOCF.

MICROSCOPIA ELETTRONICA A SCANSIONE (SEM)

Questa metodologia è attualmente la più utilizzata nel settore della Mineralogia Ambientale, in quanto permette sia la visualizzazione ad alti ingrandimenti che la contemporanea microanalisi (SEM-EDS) delle fibre asbestiformi in studio.

Il microscopio elettronico a scansione. Il microscopio elettronico a scansione è costituito da una colonna sottovuoto in cui sono presenti: un cannone elettronico, al cui interno vengono emessi gli elettroni accelerati, una o due lenti magnetiche, alcune bobine che, grazie ad una variazione di corrente elettrica, fanno oscillare la direzione del fascio di elettroni in modo che questo colpisca il campione in tempi successivi secondo linee parallele, rendendo possibile così la scansione e una lente con la funzione di focalizzare il fascio sul campione.

Quest'ultimo è situato all'estremo opposto del cannone, all'interno della colonna, ricoperto se non è conduttore, da un sottilissimo stato di oro o grafite.

Grazie agli elettroni secondari, emessi dal campione sotto il bombardamento e all'uso di rilevatori in posizione diametralmente opposta ai due lati del campione, si ottiene l'immagine topografica; grazie agli elettroni retro-diffusi è possibile determinare invece le variazioni composizionali della superficie riflettente, in quanto il potere di riflessione di una superficie dipende dal suo numero atomico medio.

La migliore risoluzione spaziale (20-30 micrometri) si ottiene con gli elettroni secondari, in quanto emessi quasi esclusivamente dal punto di impatto del fascio primario sul campione e copre un'area pari al diametro del fascio incidente.

Il SEM. consente fino a 100000 ingrandimenti e permette anche la raccolta di raggi X emessi dal campione, con un rilevatore a stato solido, funzionando così da microsonda (SEM-EDS).

Al fine di ottenere analisi chimiche semi-quantitative, se non addirittura analisi quantitative, è possibile standardizzare il SEM con standard di riferimento a concentrazione nota degli elementi.

MICROSCOPIA ELETTRONICA A TRASMISSIONE (TEM)

La microscopia TEM viene usata per studiare una grande varietà di caratteristiche dei materiali sia dal punto di vista morfologico, compreso il grain size (dimensioni dei grani) e l'analisi dei difetti, che dal punto di vista cristallografico, ma anche nella composizione elementare. Si può osservare la maggior parte dei materiali quali i ceramici, i minerali, i metalli e le leghe, i semiconduttori, i vetri e le plastiche. Essi però debbono essere immessi in ambiente di alto vuoto e perciò non debbono emettere gas e devono essere opportunamente assottigliati. Nel caso dello studio delle fibre minerali al TEM, questo metodo permette di indagare, oltre che sulla loro morfologia e dimensioni, soprattutto a livello strutturale, in quanto è possibile ottenere anche diffrazioni elettroniche di aree selezionate delle fibre (SAED) e procedere, quindi, ad interpretazioni di carattere cristallografico. Ciò è ottenuto grazie anche alla possibilità di poter analizzare il campione con un sistema microanalitico EDS, di cui il TEM viene equipaggiato.

Misure TEM. Le immagini TEM vengono generate usando elettroni al posto della luce visibile che viene usata nei comuni strumenti ottici, come il microscopio ottico. Gli elettroni a volte possono essere più utili dei fotoni poichè essi possono muoversi con lunghezze d'onda più piccole della luce. Ciò permette un ingrandimento con elevata risoluzione fino a 800 volte maggiore del miglior microscopio ottico. Il limite teorico di ingrandimento per un microscopio ottico è di circa 1200x mentre un microscopio TEM può ingrandire e risolvere un campione oltre 1.000.000x. La Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM) permette di ottenere, da un campione sufficientemente assottigliato (<0.1

micron), immagini ad alta risoluzione ($<10 \text{ \AA}$) prodotte da elettroni ad alta energia (100 KeV) trasmessi su uno schermo fluorescente o su una pellicola fotografica. Inoltre l'analisi dei raggi X prodotti permette di effettuare analisi composizionale ad alta risoluzione spaziale.

MICROSONDA ELETTRONICA (EMPA)

La microsonda elettronica è l'apparecchiatura utilizzata per la determinazione della composizione chimica quantitativa dei minerali.

Le analisi alla microsonda sono analisi puntuali (l'area di analisi è di circa $2\text{-}3 \text{ micron}^2$) che permettono quindi di rilevare la presenza di zonature, inclusioni o alterazioni all'interno dei granuli analizzati.

Per quanto riguarda le analisi chimiche delle fibre minerali bisogna considerare che queste, essendo molto sottili con diametri inferiori al micron, non possono quindi essere analizzate con tale apparecchiatura in quanto l'analisi non sarebbe attendibile. In pratica, il diametro del fascio elettronico (sonda) è più largo del campione da analizzare.

Funzionamento. La sorgente di emissione è un filamento (generalmente di tungsteno) che emette elettroni per effetto Richardson.

Questi vengono accelerati e collimati per effetto di lenti elettromagnetiche presenti in una colonna sotto vuoto (cannone elettronico) e portati a bombardare il campione il quale emetterà radiazione X caratteristica in funzione dei suoi costituenti chimici.

In base al rilevatore usato, la microsonda può operare in WDS (Wavelength Dispersive System) o in EDS (Energy Dispersive System).

Il sistema WDS sfrutta il principio delle diverse lunghezze d'onda emesse dal campione che, tramite l'uso di uno spettrometro a cristalli sintetici diversamente orientati, vengono rilevati a seconda dell'angolo caratteristico di emissione dell'atomo (o elemento da analizzare).

Il sistema EDS invece sfrutta il principio delle diverse energie di emissione dello spettro caratteristico dell'elemento usando rilevatori a stato solido (detector Si/Li) capaci di rilevare contemporaneamente tutte le righe energetiche dei vari elementi chimici costituenti il minerale in esame.

La scelta dell'uno o dell'altro metodo dipende dal tipo di elemento da analizzare.

In genere gli elementi leggeri (Z basso) vengono analizzati meglio con il sistema WDS, al contrario di quelli pesanti (Z alto) analizzati meglio con il sistema EDS.

Il dato fornito dal WDS comunque è più preciso essendo un valore assoluto al contrario di quello dell'EDS che è relativo agli altri elementi anche se si ha il vantaggio dell'acquisizione in contemporanea di tutto lo spettro composizionale del minerale; in WDS, invece, il numero degli elementi analizzati contemporaneamente dipende dal numero di spettrometri presenti nella microsonda (max 5).

Vi sono microsonde che posseggono sia spettrometri WD che rilevatori ED ed elaborano in forma combinata le misure ottenute con i due diversi sistemi.

Il dato strumentale è comunque quantitativo e si ottiene tramite un sistema di elaborazione effettuato da un calcolatore utilizzando standards di riferimento a concentrazione nota e un programma di correzione analitico (metodo ZAF: Z = numero atomico, A = assorbimento, F = fluorescenza).

Preparazione del campione. Le tecniche per la preparazione del campione sono varie.

La più utilizzata consiste nell'inglobare la roccia o il minerale in resina che una volta solidificata viene tagliata fino a portare a giorno il campione, lucidato poi fino a $\frac{1}{4}$ di micron.

Questo può essere utilizzato per l'analisi (campione spesso) o ridotto in sezione sottile incollando la superficie lucida su un vetrino e consumando dalla parte opposta fino allo spessore desiderato (~30 micron).

Nel primo caso il campione può essere osservato solo in luce riflessa, mentre nel secondo caso anche in luce trasmessa, cosa che permette di evidenziare la presenza di inclusi non visibili a luce riflessa.

E' importante come nel SEM operare la metallizzazione del campione per evitare che il fascio di elettroni danneggi la superficie.

Formula cristallografica. Una volta ottenuta la composizione chimica dei minerali, si passa al calcolo della formula cristallografica. Questo consiste nell'elaborare matematicamente le percentuali degli ossidi ottenute per via sperimentale al fine di ottenere le frequenze atomiche (abbondanze) di ogni singolo elemento presente all'interno dell'unità strutturale del minerale.

SPETTROSCOPIA IR (FT-IR)

Il metodo della Spettroscopia IR risulta molto utile nell'individuazione dei gruppi OH⁻ nei minerali idrati, pertanto viene sfruttato per il riconoscimento di fibre di crisotilo e di anfibolo quando presenti in miscugli con altri minerali.

Nel caso specifico di Biancavilla, tale metodologia ha permesso di evidenziare proprio il contrario nelle fibre anfiboliche asbestiformi, cioè l'assenza totale di OH⁻ nella loro struttura, in quanto sostituito completamente dal fuoro.

Funzionamento. La spettroscopia a raggi infrarossi o IR è un tipo di spettroscopia di vibrazione, si tratta cioè di una tecnica dove vengono analizzate le vibrazioni molecolari.

Questa fa uso della porzione di spettro di energia elettromagnetica di lunghezza d'onda compresa tra 0.8 μm e 200 μm .

Le radiazioni caratteristiche di questo intervallo di energia sono in grado di eccitare vibrazioni e rotazioni nelle molecole e nei gruppi atomici contenuti nei minerali provocandone la risonanza.

Per capire a fondo la spettroscopia IR è necessario fare riferimento ai principi di un semplice moto armonico.

Infatti, le vibrazioni che vengono indotte negli atomi o gruppi di atomi vincolati all'interno della struttura del minerale, sono analoghe a quelle che si verificano in masse materiali collegate a molle e poste in movimento da sollecitazioni meccaniche.

I modi vibrazionali principali delle molecole nei minerali sono quelli per stiramento, in cui vi è un allungamento o accorciamento dei legami atomici e quelli per piegamento, in cui i legami modificano il loro assetto lineare provocando variazioni angolari di legame.

Quando una radiazione infrarossa colpisce il campione in esame, questo reagirà con un assorbimento selettivo dell'energia che corrisponde alla frequenza di risonanza tipica delle possibili vibrazioni interne dei suoi legami.

La frequenza a cui avviene l'assorbimento è funzione della massa totale degli atomi costituenti la molecola che entra in risonanza, dei loro raggi, dalla forma del poliedro di coordinazione in cui sono legati gli atomi e dalla forza di legame.

Il preparato da esaminare è una pasticca ottenuta comprimendo la polvere fine del minerale dispersa in un mezzo trasparente alla radiazione IR (KBr, CsI).

La pasticca è posta sul cammino di un fascio di raggi infrarossi prodotti da un riscaldatore opportuno (filamento) già monocromatizzato tramite una serie di specchi e diviso in due raggi uguali, uno di riferimento ed uno che investirà il campione.

Gli effetti di assorbimento vengono quindi analizzati per differenza tramite rilevatori a stato solido.

Tramite l'analisi della posizione ed intensità delle bande di assorbimento si possono riconoscere così i principali gruppi di atomi ed anche a quale classe sistematica appartiene il campione esaminato.

SPETTROSCOPIA DI RISONANZA DEI RAGGI γ (MÖSSBAUER)

I raggi γ sono radiazione di energia ancora più elevata rispetto ai raggi X (10- 150 KeV) e hanno una frequenza maggiore di 10^{19} Hz e una lunghezza d'onda inferiore a 0.1 Å.

Essi sono il prodotto del decadimento radiattivo degli isotopi di alcuni elementi, in particolare il ^{57}Co e il ^{119}Sn irradiati da neutroni termici.

Il ^{57}Co decade lentamente emettendo un elettrone (raggio β) e producendo una forma eccitata di ^{57}Fe che a sua volta, con due successivi decadimenti corrispondenti a un'emissione di energia di

^{57}Fe 137 KeV, raggiunge la forma stabile emettendo raggi γ ($3.5 \cdot 10^{18}$ Hz).

Il fenomeno di emissione dei raggi γ costituisce l'effetto Mössbauer.

La forza di questa radiazione è tale da provocare non solo la risonanza del Fe contenuto nel minerale, ma anche un effetto di rinculo nell'atomo emettitore.

L'apparecchiatura per la determinazione dell'effetto Mössbauer consiste in una sorgente di emissione di raggi γ , in movimento ad una velocità pari al rinculo da equilibrare per compensare l'effetto Doppler causato da questo.

Lo spettro d'assorbimento comprende alcune righe molto acute, la cui posizione (espressa in velocità, $\text{mm} \cdot \text{s}^{-1}$), cambia in funzione delle dimensioni del nucleo che entra in risonanza.

Il cambiamento di posizione permette quindi di stabilire la valenza del nucleo assorbitore, dato che essa influisce in modo diverso sulla massa nucleare a seconda di quanti siano gli elettroni persi o acquistati rispetto al suo stato fondamentale.

La spettroscopia di risonanza dei raggi γ permette quindi di determinare valenza e coordinazione del Fe in quasi tutti i principali minerali.

Nello studio mineralogico e cristallografico delle fibre minerali, e in particolare di quelle di Biancavilla, la metodologia Mössbauer torna estremamente utile nella determinazione della quantità totale e dello stato di ossidazione del contenuto in Fe.

L'interpretazione di questo dato può contribuire enormemente alla comprensione del fenomeno di reattività delle fibre amfiboliche all'interno dell'ambiente biologico (polmone, pleura, peritoneo, ecc.) e, quindi, alla causa che fa innescare le patologie tumorali.

CAPITOLO III

APPLICAZIONE DELLE METODOLOGIE DI ANALISI PER LO STUDIO DI FIBRE MINERALI

Anche se la moderna e attuale letteratura scientifica fornisce numerosi informazioni sul rischio ambientale in seguito all'inalazione di svariati tipi di materiale nanoparticellare e microstrutturale presente nell'aria che respiriamo, poche informazioni si hanno oggi sulla loro effettiva composizione e struttura in quanto ne risulta molto difficoltoso lo studio mineralogico e cristallografico.

Come già precedentemente indicato, il presente lavoro mira a fornire un metodo di indagine applicabile allo studio delle fibre minerali e di tutti i minerali micro- e nanometrici presenti in aree reputate a rischio (Siti di Interesse Nazionale), al fine di ottenere dati mineralogici e cristallografici inconfutabili per una loro completa caratterizzazione. I dati così ottenuti sono estremamente utili non solo dal punto di vista geo-mineralogico dell'area di provenienza, ma anche e soprattutto per la migliore comprensione dei risultati delle indagini biologiche e tossicologiche che vengono eseguite su tali materiali, al fine della valutazione della loro effettiva pericolosità e, quindi, del rischio ambientale.

Prendendo spunto dal caso Biancavilla, si intuisce la necessità ed il bisogno di sempre più approfonditi e accurati studi di carattere morfologico, composizionale e, soprattutto, cristallografico, dei materiali reputati nocivi per la salute umana. Questi possono essere abbondantemente presenti anche in aree non considerate a rischio in quanto prive di qualsiasi tipo di attività antropica da giustificare la dispersione in aria di amianto o di altre sostanze pericolose.

In questi casi di inquinamento ambientale da sorgenti naturali, dove la causa viene individuata solo dopo che il danno è ormai fatto (così come è accaduto a Biancavilla), è estremamente

importante un attento studio particolareggiato del materiale contaminante, in particolare delle fibre minerali asbestiformi.

Le informazioni sulla loro composizione e struttura, ed eventualmente anche sulla loro labilità nel tempo, risultano di grande interesse per la comprensione dei fenomeni di diffusione e dispersione delle stesse fibre nell'ambiente circostante e, quindi, la possibilità di poterle ritrovare anche a notevole distanza dalla sorgente naturale di emissione.

Inoltre, lo studio cristallografico di dette fasi permette di risalire ai processi geologici che hanno dato luogo alla loro formazione, facendo individuare così eventuali altre aree limitrofe o distanti, con simili caratteristiche geologiche, tali da fare ipotizzare la presenza al loro interno di minerali pericolosi o di altre sostanze comunque nocive.

Informazioni geologiche e formazionali dell'area in esame permettono, inoltre, di fare alcune ipotesi sulla localizzazione di zone-sorgenti di contaminazione e di indirizzare così, la procedura di campionamento ed il monitoraggio ambientale.

A tale proposito, affinché si possa valutare con precisione la concentrazione di fibre aereodisperse, per esempio il rapporto fibre/litro (ff/l), è necessario un campionamento dell'aria tramite l'installazione di stazioni di monitoraggio georeferenziate, con l'ausilio di ricevitori GPS, successivamente localizzate in cartografia. Il monitoraggio dovrà avere una durata annuale al fine di stabilire una eventuale correlazione tra dispersione di fibre e variazioni climatiche.

Una completa caratterizzazione del sito inquinato prevede inoltre indagini sulle acque di falda tramite campionamenti di pozzi e sorgenti opportunamente georeferenziate e cartografate, campionamenti di suolo, di intonaci e manufatti. Ciò contribuisce a definire meglio le aree di dispersione del materiale inquinante e a comprenderne così il fenomeno di diffusione.

Sulla base di quanto sopra riportato, si può quindi ipotizzare un approccio di studio che tenga conto delle necessità già

precedentemente prese in considerazione ed illustrate, riguardanti sia le conoscenze del territorio, sia quelle del materiale inquinante, nel caso specifico le fibre minerali

In genere, lo studio dei minerali connessi a problematiche ambientali è reso ancora più complicato dal fatto che tali minerali hanno dimensioni molto ridotte; pertanto risulta difficile il loro trattamento per le varie indagini mineralogiche a cui devono essere sottoposti.

Per quanto riguarda il caso specifico di Biancavilla, le fibre anfiboliche a morfologia asbestiforme sono intimamente associate ad altri minerali micrometrici quali feldspati, pirosseni, ossidi metallici, quarzo, apatiti che rendono alquanto difficile la separazione delle fibre dal resto del materiale.

Il primo ostacolo che si incontra quindi nella caratterizzazione di tali minerali è quello di dover separare un miscuglio di più fasi, affinché si possa procedere al loro studio, singolarmente ed in modo approfondito.

Nel corso di una tesi di laurea sperimentale in Mineralogia Ambientale (Pacella, 2003), i tentativi preliminari di separazione hanno permesso di ottenere risultati soddisfacenti sul contenuto di fibre nell'arricchito rispetto alle altre fasi (70% fibre, 30% altro), utilizzando semplicemente come metodo di arricchimento, quello della sedimentazione gravimetrica del materiale in acqua distillata, con prelievi a tempi fissi della sospensione più superficiale, ma a maggior contenuto di fibre.

I dati mineralogici e cristallografici ad oggi disponibili sugli anfiboli di Biancavilla sono stati ottenuti da indagini svolte presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Roma "La Sapienza", utilizzando prima il materiale tal quale originale senza nessun trattamento preliminare di arricchimento e poi il materiale arricchito fino al 70% di fibre. Ovviamente, i dati ottenuti con il materiale più ricco in fibre sono senza dubbio migliori di quelli ottenuti con il materiale originale.

Per una indagine specifica ed approfondita sulle fibre minerali anfiboliche, come su ogni tipo di materiale fibroso associato ad un elevato numero di fasi minerali, bisogna pertanto necessariamente procedere con la fase di separazione ed arricchimento delle fibre.

L'indagine mineralogica di base prevede l'applicazione delle consuete metodologie di routine, quali Diffrazione a raggi-X (XRD), Microscopia Elettronica a Scansione (SEM) e Microsonda elettronica (EMPA).

Nel caso specifico delle fibre minerali, la Diffrazione a raggi-X deve essere eseguita su polveri, data l'impossibilità di utilizzare la tecnica a cristallo singolo a causa delle dimensioni estremamente ridotte del materiale in esame.

La tecnica tramite il metodo delle polveri, con l'applicazione del metodo Rietveld, consente di ottenere dati strutturali importanti e significativi sulle fibre come per esempio la caratterizzazione dei vari siti strutturali e le relative occupanze (contenuto in Fe, Mn e Ti per siti M1, M2 ed M3, contenuto in Ca e Na per il sito M4 e contenuto in F, Cl ed eventualmente OH⁻ per il sito O₃), oltre che la possibilità di misurare i parametri della cella elementare (a, b, c, β , V).

Ulteriori informazioni e approfondimenti strutturali (eventuali difetti, stacking o presenza di super-celle o modulazioni) possono essere eventualmente ottenute ricorrendo alla Microscopia Elettronica a Trasmissione (TEM e HRTEM), con la quale è possibile anche ottenere ed interpretare immagini di diffrazione elettronica in aree selezionate del campione in esame (SAED).

All'indagine strutturale è necessario sempre affiancare l'indagine composizionale quantitativa, per la corretta correlazione cristallografica dei dati sperimentali ottenuti sulle fibre asbestiformi.

Purtroppo, come già detto, a causa delle ridotte dimensioni del materiale in esame, non è possibile effettuare microanalisi quantitative alla Microsonda Elettronica (il fascio elettronico è praticamente più largo del diametro di una fibra), pertanto si deve

necessariamente ricorrere ad analisi SEM-EDS su microscopio elettronico a scansione. Tale apparecchiatura se adeguatamente standardizzata con riferimenti standard a contenuto noto di elementi (% in peso), permette di eseguire microanalisi semiquantitative, se non addirittura quantitative, utilizzabili a fini cristallografici.

Lo standard di riferimento ideale per analizzare quantitativamente gli anfibioli asbestiformi di Biancavilla potrebbe essere proprio la fluoro-edenite prismatica, già caratterizzata precedentemente da Gianfagna & Oberti (2001).

Dato però che la fluoro-edenite presenta una leggera variabilità composizionale da cristallo a cristallo, sarebbe opportuno predisporre una serie di standard di tale anfibolo, di cui si conoscano perfettamente le rispettive composizioni, previamente analizzati alla microsonda elettronica e usati poi, come standard di riferimento per questo caso specifico, visto che le fibre hanno una composizione molto prossima (ma non perfettamente uguale) alla fluoro-edenite prismatica.

Di particolare importanza è lo studio del comportamento del fluoro nella sostituzione nel sito strutturale O_3 dell'ossirile OH^- , al fine di valutare le possibili ripercussioni che tale sostituzione può avere sulla reattività di superficie dell'anfibolo.

Analisi all'Infrarosso tramite la metodologia FT-IR potrebbero essere eseguite per verificare se in tutti i campioni di fibre provenienti dai diversi punti di campionamento sia effettivamente generalizzata la completa sostituzione dell'ossirile OH^- con il Fluoro.

Tale metodo, infatti, oltre ad indicare rigorosamente la presenza o meno dei gruppi OH^- nella struttura dell'anfibolo, permette anche di individuare possibili sostituzioni di elementi e transizioni in siti vicini tramite un attento esame della zona dello stretching dell' OH^- ($3500-4000\text{ cm}^{-1}$).

Infine, ma di estrema importanza, può risultare l'applicazione della tecnica Mössbauer, grazie alla quale è possibile discriminare

il diverso contenuto di ferro ferrico e ferroso; informazione utilissima sia dal punto di vista cristallografico, data la diversa influenza dei due elementi sulle dimensioni della cella elementare, che dal punto di vista medico-sanitario, data la diversa reattività in ambiente biologico del ferro.

È ben noto, infatti, dalla letteratura, che l'alta reattività cellulare viene imputata proprio alla presenza di alti contenuti di Fe nelle fibre di asbesto finora studiate (crocidolite ed amosite sono effettivamente le più ricche in ferro ed anche le più reattive).

Negli ultimi anni, però, questa teoria è stata in qualche modo contrastata da quella che sostiene che il fattore principale scatenante la patologia tumorale non è tanto la composizione chimica delle fibre, quanto la loro tipica morfologia asimetrica (asbestiforme).

In realtà le due ipotesi sono valide entrambe e le loro azioni possono interfacciarsi reciprocamente, partecipando in contemporanea all'azione cancerogena sul tessuto polmonare e sulla pleura, nel caso specifico del mesotelioma maligno pleurico.

CONSIDERAZIONI CONCLUSIVE

Il presente lavoro si è incentrato prevalentemente sulla descrizione del metodo di studio mineralogico-ambientale che viene attualmente seguito ed utilizzato presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Roma "La Sapienza", in stretta collaborazione con l'ISS e vari altri enti, quali l'ISPESL, le ARPA e l'APAT, al fine di una completa caratterizzazione geo-mineralogica e ambientale dell'area in studio di Biancavilla (CT).

L'originalità e la particolarità di questo studio sta nell'approccio metodologico che si è dovuto predisporre in funzione del particolare tipo di materiale contaminante preso in considerazione per le indagini. Si tratta infatti di materiale vulcanico, non ancora del tutto ben definito, contenente minerali fibrosi non appartenenti all'amianto (non normati) e rappresentati in particolare da fibre anfiboliche di fluoro-edenite, alle quali è stata attribuita, tramite indagine epidemiologica, la causa del mesotelioma pleurico a Biancavilla.

Lo studio in oggetto ha permesso di selezionare le tecniche analitiche specifiche più idonee per le determinazioni mineralogiche da effettuare sulle fibre anfiboliche rinvenute nell'area. Tale approccio ha permesso inoltre di mettere a punto un metodo specifico per l'arricchimento delle fibre, tramite l'utilizzo di sospensioni acquose del materiale fine e sedimentazione controllata. L'arricchimento preliminare delle fibre, ottenuto con questo metodo di separazione, è necessario al fine di una migliore attendibilità dei dati analitici sperimentali.

Le analisi chimiche semi-quantitative delle fibre anfiboliche di Biancavilla, ottenute tramite indagine SEM-EDS, ha fornito interessanti informazioni sulla loro variabilità composizionale, permettendo un utile confronto con il chimismo della fluoro-edenite. In generale, le fibre risultano depletate in calcio e alluminio, mentre il ferro, la silice e gli alcali risultano incrementati rispetto alla fluoro-edenite.

Questa differenza composizionale, supportata anche dai dati strutturali che mostrano per le fibre una cella elementare più piccola, induce ad ipotizzare campi composizionali differenti per le fibre anfiboliche, non escludendo per esse una diversa classificazione rispetto alla fluoro-edenite prismatica.

L'indagine chimica degli anfiboli abestiformi ha permesso inoltre di individuare alcuni trend composizionali relazionabili alle diverse località di rinvenimento e, quindi, a diverse condizioni genetiche (P, T) che hanno interessato l'area vulcanica di Biancavilla e in particolare l'area di Monte Calvario, località di primo rinvenimento della fluoro-edenite, nuovo anfibolo calcico a morfologia fibrosa ed asbestiforme.

Tramite Microscopia Elettronica a Scansione è stato possibile, infatti, ottenere ottime informazioni sulla morfologia e sulle dimensioni di queste nuove fibre anfiboliche, mantenendosi dimensionalmente comunque prossime alle classiche fibre appartenenti all' amianto s.s. (morfologia abestiforme, diametro inferiore al micron, lunghezza > 10 micron).

Ai fini ambientali bisogna considerare che il ritrovamento di fibre anfiboliche asbestiformi appartenenti a nuove specie mineralogiche, come nel caso Biancavilla, comporta una ulteriore complicazione dovuta alla mancanza di normative specifiche su questo tipo di fibre, comunque non classificate amianto.

Ciò comporta, ovviamente, prevedibili ostacoli di attuazione di messa in sicurezza e bonifica delle aree inquinate.

L' attuazione delle norme relative alla bonifica di siti contaminati da fibre minerali non sempre risulta efficace nel caso di inquinamento dovuto a sorgenti naturali di fibre non riconosciute "amianto".

Nel caso Biancavilla, infatti, si è ricorsi alla normativa del D.M. 471/99 per la messa in sicurezza di siti inquinati da contaminanti pericolosi, tra cui anche l'amianto, al fine di procedere alla bonifica del "Sito di Interesse Nazionale di Biancavilla".

Prima dell'applicazione di tale normativa, sarebbe stato utile procedere ad una caratterizzazione mineralogica di tutto il materiale

vulcanico presente nell'area in studio, per avere un quadro generale della diffusione delle fibre anfiboliche e una migliore definizione delle stesse. Ciò avrebbe suggerito risoluzioni specifiche, mirate ad un risanamento o, comunque, ad una presa di coscienza più realistica della situazione ambientale dell'intera area interessata dal fenomeno di inquinamento.

Le attuali indagini in corso per la caratterizzazione del Sito, dettate dalle normativa vigente, sono purtroppo carenti proprio di quelle informazioni che invece dovrebbero essere considerate prioritarie in simili circostanze.

Pertanto, dal tipo di indagini che sono state svolte e si stanno ancora svolgendo a riguardo del caso di Biancavilla, sia a carattere ambientale che a carattere geo-mineralogico, si può concludere che:

1) il materiale a cui è stata attribuita la causa del mesotelioma a Biancavilla, cioè le fibre anfiboliche di fluoro-edenite, non essendo comprese queste ultime nell'elenco di fibre di amianto s.s. non possono essere attualmente regolamentate allo stesso modo;

2) prima di procedere ad una qualsiasi forma di messa in sicurezza e bonifica della aree contaminate da materiali non normati è necessario attivare una procedura di caratterizzazione geo-mineralogica dell'intera area, al fine di ottenere una migliore visione sulla diffusione e distribuzione del materiale, oltre che sulla sua esatta definizione;

3) nel caso specifico di Biancavilla, ma anche in tutti i casi di inquinamento da fibre non normate, la caratterizzazione mineralogica di tali fibre si rende indispensabile per l'individuazione e l'adozione dei migliori metodi atti alla messa in sicurezza, bonifica e risanamento di aree contaminate da tale materiale;

4) affinché si realizzi quanto detto, le determinazioni analitiche sulle fibre devone essere eseguite con tecniche e metodologie all'avanguardia, sofisticate, atte a produrre dati sperimentali quantitativi e inconfutabili, finalizzati al completo studio cristallografico delle fibre stesse;

5) l'approfondita conoscenza chimico-strutturale delle fibre minerali in studio consente di ottenere, oltre ad informazioni utili di carattere genetico e formazionale, soprattutto informazioni a riguardo del tipo di interazione fibre-ambiente organico (polmone), tali da giustificare il tipo di patologia che si innesca in seguito alla loro inalazione;

6) infine, i dati mineralogici, ambientali e sanitari, ottenuti su queste fibre ed opportunamente integrati, dovrebbero fornire preziose informazioni sia al fine di una corretta valutazione del rischio ambientale, sia per l'attuazione di idonei processi di messa in sicurezza, bonifica e risanamento di aree contaminate.

BIBLIOGRAFIA

- Bariş, Y.I., Artvinli, M., Sahin, A. A., Bilir, N., Kalyoncu, F. and Sebastien, P. (1988) Non-occupational asbestos related chest disease in a small Anatolian village. *Br. J. Ind. Med.*, **45**, 841-842.
- Bariş, Y.I., Demir, A.U., Shehu, V., et al. (1996) Environmental fibrous zeolite (erionite) exposure and malignant tumors other than mesothelioma. *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.*, **15**, 183-189.
- Benoit, P.H. (1987). Adaptation to microcomputer of de Appleman-Evans program for indexing and least-squares refinement of powder diffraction data for unit cell dimensions. *Am. Mineral.*, **72**, 1018-1019.
- Burragato, F. e Gianfagna, A. (2002) Indagine mineralogico-ambientale nell'area di Biancavilla (CT): fibre anfiboliche, genesi, diffusione ed implicazioni ambientali. *20° Congresso AIDII, Viterbo 19-21 giugno 2002*.
- Burragato, F., Monti, F., Papacchini, L. e Rossini, F. (2003). Affioramenti di minerali asbestiformi; il caso della Regione Basilicata. Mappatura e valutazione del rischio. Prima nota. *Le giornate di Corvara VIII Convegno di Igiene Industriale*.
- Burragato, F., Comba, P., Baiocchi, V., Palladino, D.M., Simeì, S., Gianfagna, A., Paoletti, L., Pasetto, R. (2004) Health Effects Associated with the Use of Stone Quarry Materials for Buildings: Biancavilla (eastern Sicily, Italy). *Environmental Geology 2004* (in stampa).

- Comba, P., Gianfagna, A. and Paoletti, L. (2003) The pleural mesothelioma cases in Biancavilla are related to the new fibrous amphibole fluoro-edenite. *Arch. Environ. Health*, **58**, 229-232.
- Di Paola, M., Mastrantonio, M., Carboni, M., Belli, S., Grignoli, M., Comba, P. e Nesti, M (1996) La mortalità per tumore maligno della pleura in Italia negli anni 1988-1992. *Rapporti ISTISAN*, **40**, 30 pp.
- Finger, L.W., Cox, D.E. and Jephcoat, A.P. (1994) A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *J. Appl Cryst.*, **27**, 892-900.
- Garvey, R.G. (1986) LSUCRIP, Least square unit-cell refinement with indexing on the personal computer, *Powered Diffraction*, **1**, 89.
- Gianfagna, A., Ballirano, P., Bruni, B., Paoletti, L. and Oberti, R. (2003). Characterization of amphibole fibres linked to mesothelioma in the area of Biancavilla, Eastern Sicily, Italy. *Mineral. Magaz.*, **67**, 1221-1229.
- Gianfagna, A. and Oberti, R. (2001) Fluoro-edenite from Biancavilla (Catania, Sicily, Italy): crystal chemistry of a new amphibole end-member. *Amer. Mineral.*, **86**, 1489-1493.
- Gianfagna, A., Paoletti, L. e Ventura, P. (1997) Segnalazione di fibre di amianto anfibolico nei prodotti lavici metasomatizzati di Monte Calvario (Biancavilla, Sicilia Orientale). *PLINIUS (Suppl. EJM)*, **18**, 117-119.
- Gunter, M.E., Dyar, M.D., Twamley, B., Foit Jr., F.F. and Cornelius, S. (2003) Composition $\text{Fe}^{3+}/\Sigma\text{Fe}$, and crystal

structure of non-asbestiform and asbestiform amphiboles from Libby, Montana, USA. *American Mineralogist* **88**, 1970-1978.

Holland, T.J.B., Redfern, S.A.T. (1997) Unit cell refinement from powdered diffraction data: the use of regression diagnostic, *Mineralogical Magazine*, **61**, 65-77.

Jenkins e Snyder 1996 Introduction to X-Ray Powder Diffraction John Wiley & Sons, Inc.

Kieffer G. (1970) Les dépôts détritiques et piroclastiques du versant oriental de l' Etna. *Atti Acc. Gioen. Sc. Nat.*, Ser. VII, **2**, 3-32.

Langer, A.M., Nolan, R.P., Costantopoulos, S. H. and Moutsopoulos, H. M. (1987) Association of Metsovo lung and pleural mesothelioma with exposure to tremolite-containing whitewash. *Lancet*, **25**, 965-967.

Larson, A.C. and Von Dreele, R.B. (1985) GSAS General Structure Analysis System. LAUR 86-748, Los Alamos National Laboratory. The Regents of the University of California.

Lilis R. L. (1981) Fibrous zeolite and endemic mesothelioma in Cappadocia, Turkey. *JOM* 1981, **23**, 548-550.

Mastrantonio, M., Belli, S., Binazzi, A., Carboni, M., Comba, P., Fusco, P., Grignoli, M., Iavarone, I., Martuzzi, M., Nesti, M., Trinca, S., Uccelli, R. (2002) La mortalità per tumore maligno della pleura nei comuni italiani, 1988-1997. *Rapporti ISTISAN*, **02/12**, 27 pp.

- Meeker, G.P., Bern, A.M., Brownfield, I.K., Lowers, H.A., Sutley, S.J., Hoefen, T.M. and Vance, J.S. (2003) The Composition and Morfology of Amphiboles from the Rainy Creek Complex, Near Libby Montana. *Amer. Mineralogist*, **88**, 1955-1969.
- Pacella, A. (2003). Applicazioni mineralogiche per lo studio ambientale nell'area di Biancavilla (CT): caratterizzazione delle fibre anfiboliche. Tesi di Laurea, Dipartimento di Scienze della Terra, Università degli Studi di Roma "La Sapienza", pp.111.
- Paoletti, L., Batisti, D., Bruno, C., Di Paola, M., Gianfagna, A., Mastrantonio, M., Nesti, M. and Comba, P. (2000). Unusually high incidence of malignant pleural mesothelioma in a town of eastern Sicily: an epidemiological and environmental study. *Arch. Environ. Health*, **55** (6), 392-398.
- Pasetto, R., Bruni, B.M., Bruno, C., D'Antona, C., De Nardo, P., Di Maria, G., Di Stefano, R., Fiorentini, C., Gianfagna, A., Marconi, A., Paoletti, L., Putzu, M.G., Soffritti, M. e Comba, P. (2004). Problematiche sanitarie della fibra anfibolica di Biancavilla. Aspetti epidemiologici, clinici e sperimentali. *Not. Ist. Super. Sanità*, **17**, 8-12.
- Rietveld, H.M. (1967) Line profiles of neutron powred diffraction peaks for structure refinement, *Acta Crystallographica*, **22**, 151-152.
- Rietveld, H.M. (1969) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, **2**, 67-71.

- Romano R. (1979) The evolution of the Etnean Volcanism. Pubbl. N. 235 del Progetto Finalizzato Geodinamica (C.N.R.), 103-117, Napoli.
- Romano R. (1982) Succession of the volcanic activity in the Etnean area. *Mem. Soc. Geol. It.*, **23**, 27-48.
- Temel, A. and Gündoğdu, M.N. (1996) Zeolite occurrences and the erionite-mesothelioma relationship in Cappadocia, Central Anatolia, Turkey. *Mineralium Deposita*, **31**, 539-547.
- Vagliasindi, F. e Ciliberto, E. (2004). Attuazione di Investigazione Iniziale del Piano di Caratterizzazione del Sito di Interesse Nazionale di Biancavilla. Stato di avanzamento al 27/07/2004 *Relazione presentata in Conferenza di Servizi presso il Ministero dell'Ambiente, Roma.*
- Von Dreele, R.B. (1997) Quantitative texture analysis by Rietveld refinement. *J. Appl. Cryst.* **30**, 517-525.
- Wilye, A. and Verkouteren, J. (2000) Amphibole asbestos from Libby, Montana: aspects of nomenclature. *Amer. Mineralogist*, **85**, 1540-1542.