AMIANTO DI SERPENTINO, CARATTERIZZAZIONE E METODI DI INDAGINE

RELAZIONE CONCLUSIVA DELLO STAGE CURRICOLARE SVOLTO PRESSO L'ARPA VALLE D'AOSTA IN COLLABORAZIONE CON IL DIPARTIMENTO DI SCIENZE DELLA TERRA DELL'UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI TORINO

Di Grappein Barbara

A.A. 2014-2015

Con il tutorato e la supervisione del dott. Carlo Albonico, *Sezione Analisi Mineralogiche Morfologiche e Microanalisi, ARPA Valle d'Aosta.*

1. AMIANTO: STRUTTURA DEI MINERALI E PRESENZA NATURALE

1.1. INTRODUZIONE

L'amianto [dal latino *amiantus*, dal greco ἀμίαντος «incorruttibile», composto di ἀ- privativa e tema di μιαίνω «corrompere»] è un minerale, varietà di serpentino o di anfibolo, a struttura finemente fibrosa.

La normativa italiana (*art. 247 D.Lgs. 81/2008*) ne distingue due gruppi:

1- *Gruppo del serpentino (silicato di magnesio)*

a. Amianto di serpentino o asbesto o *crisotilo* (*di cui segue descrizione più dettagliata*). È il più pregiato perché si presenta in fibre morbide e flessibili.

   FORMULA: $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$

   NUMERO CAS [1]: 12001-29-5

2- Gruppo degli anfiboli a fibre rettilinee (silicati di calcio e magnesio):

b. *Actinolite*

   FORMULA: Ca2(MgFe2+)5Si8O22(OH)2

   NUMERO CAS: 77536-66-4

[1] Il numero CAS (Chemical Abstracts Service) assicura la completa e certa identificazione delle sostanze chimiche.

c. *Amosite (Asbestos Mines Of South Africa)* o Grunerite d'amianto o amianto bruno, è una varietà a fibra molto lunga di antofillite.

FORMULA: (Mg,Fe2+)7Si8O22(OH)2

NUMERO CAS: 12172-73-5

d. *Antofillite*

FORMULA: Mg7Si8O22(OH)2

NUMERO CAS: 77536-67-5

e. *Crocidolite* o amianto azzurro/blu o del Capo;

FORMULA: Na2(Mg,Fe)7(Si8O22)(OH)2

NUMERO CAS: 12001-28-4

f. *Tremolite*

FORMULA: Ca2Mg5Si8O22(OH)2

NUMERO CAS: 77536-68-6

1.2. L'AMIANTO DI SERPENTINO

1.2.1. PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE DEI MINERALI

Il gruppo del serpentino ha come formula ideale:

$$Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$$

Il serpentino, dal latino *serpente* per via del cromatismo che presenta, è un fillosilicato idrato. Esso è strutturalmente costituito da due fogli di tetraedri (T) di SiO_4 a maglie pseudo-esagonali con al centro un ossidrile sovrapposti ad altrettanti fogli triottaedrici di tipo brucite [*Mg-(O,OH)*] con cui condividono l'ossigeno apicale. La struttura TO-TO che si ripete ogni ~ 7.2 Å è complessivamente neutra e tenuta insieme da forze di tipo Wan der Walls.

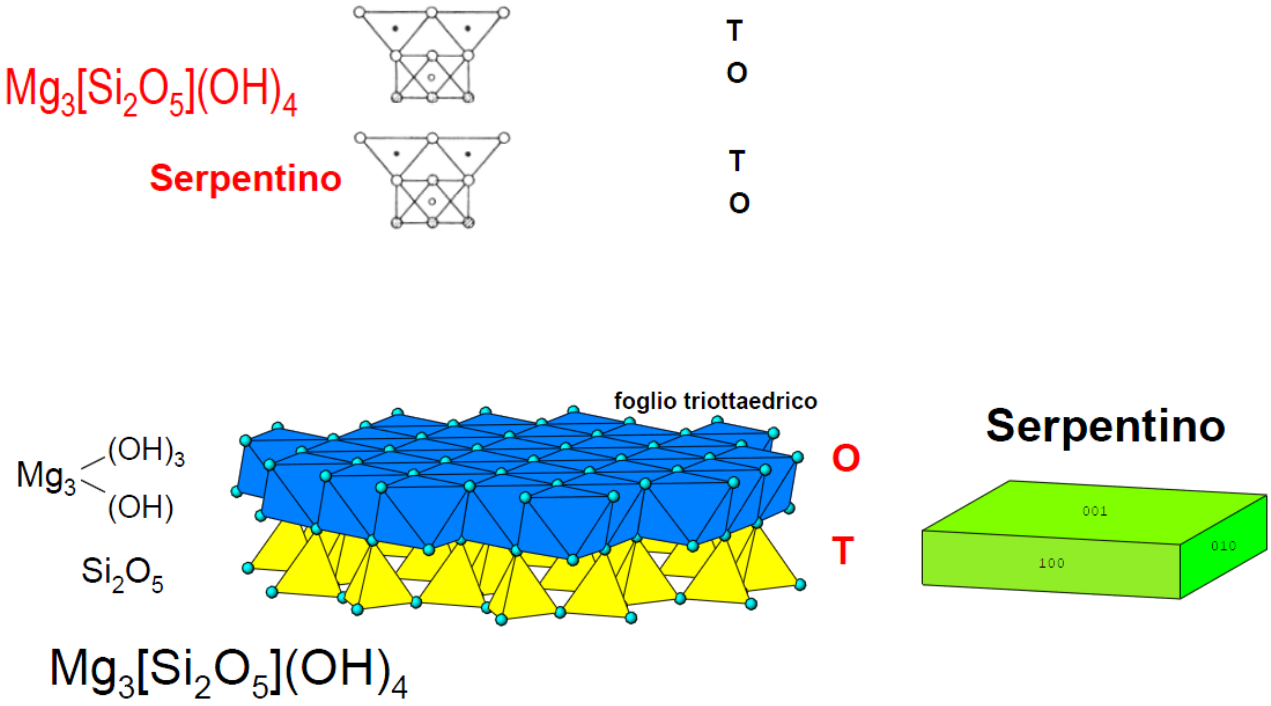


FIG. 1.: Schema strutturale del serpentino. *P. Benna, Università degli Studi di Torino, dispense per il corso di mineralogia.*

Il serpentino cristallizza nei sistemi trigonale, monoclino od ortorombico.

Esistono tre forme principali di serpentino con diversa morfologia: la lizardite, l'antigorite ed il crisotilo. La forma più comune è la lizardite, quella meno comune è il crisotilo. Quest'ultimo è però la forma più conosciuta che è stata a lungo oggetto di interesse commerciale nell'ambito degli amianti.

Le sostituzioni con Mg e Si sono piuttosto rare e di poca rilevanza. Il crisotilo è la forma che mostra deviazione minore dalla composizione mineralogica ideale.

La lizardite ha una morfologia planare o sub-planare ed una cristallinità scadente. L'antigorite presenta cristalli ben definiti, ma gli strati che la costituiscono mostrano inversioni periodiche attorno all'asse y riconducibili all'alto valore del parametro a (~ 43 Å). Nel crisotilo gli stati ottaedrici curvano in modo cilindrico o spiralico attorno all'asse x dando origine a microtubuli di diametro interno di ~ 75 Å ed esterno di ~ 250 Å i quali, alla macro scala, costituiscono aggregati fibriliformi noti come fibre di amianto di crisotilo.

Le caratteristiche sopra descritte si ricavano dall'analisi ai Raggi-X, dallo studio della diffrazione elettronica e dall'analisi al microscopio ottico.

Delle tre varietà l'antigorite presenta indici di rifrazione leggermente più alti e una composizione chimica con un rapporto Mg/Si minore.

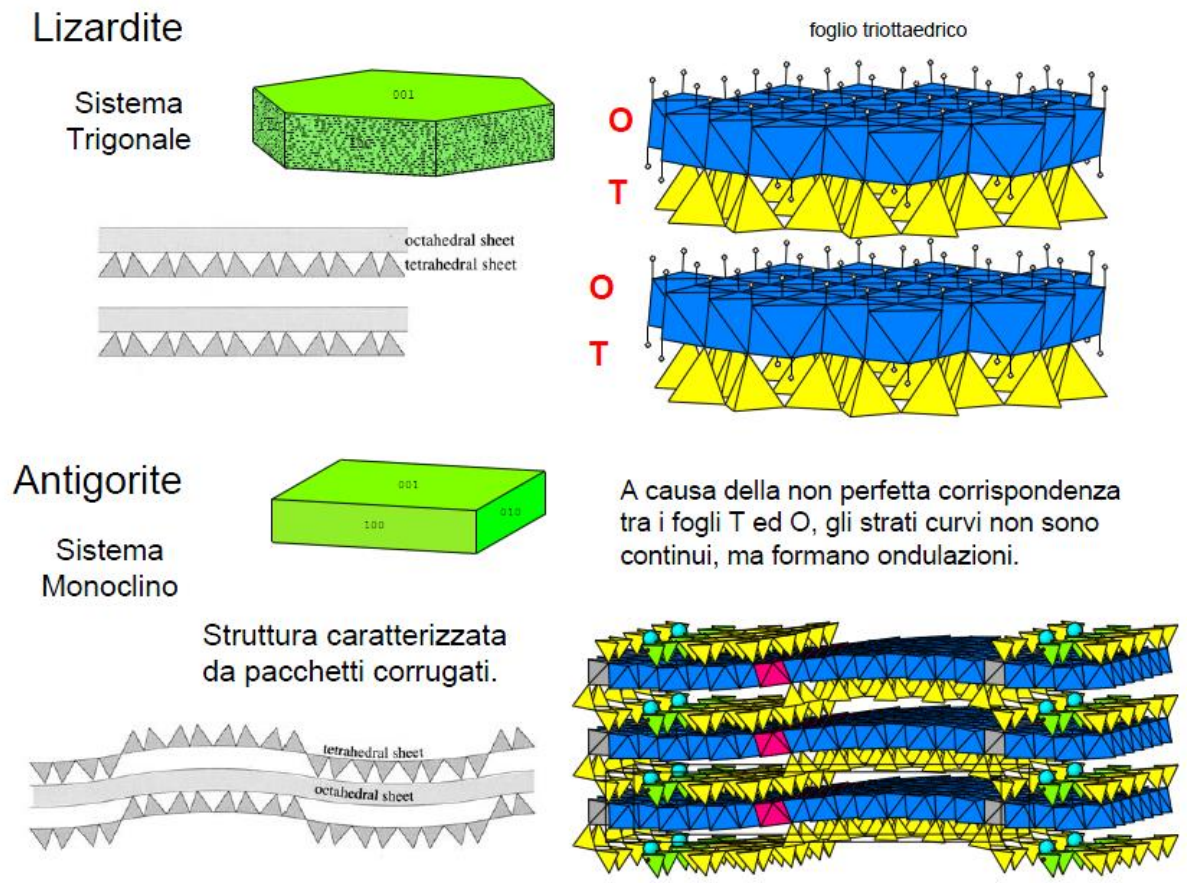
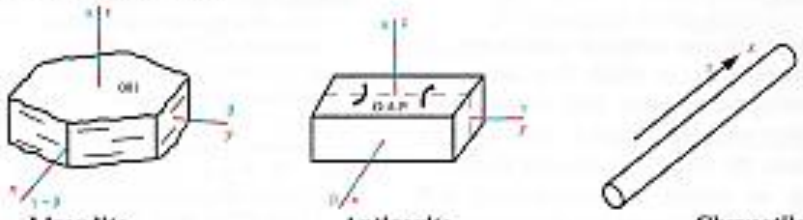


FIG. 2.: Schemi strutturali, *P. Benna, Università degli Studi di Torino, dispense per il corso di mineralogia.*

Trigonal, Monoclinic or Orthorhombic (–)



Lizardite **Antigorite** **Chrysotile**

	ε 1.538–1.554	α 1.558–1.567	α 1.532–1.549
	–	β ~1.566	–
	ω 1.546–1.560	γ 1.562–1.574	γ 1.545–1.556
δ	0.006–0.008	0.004–0.007	0.013–0.017
$2V_\alpha$	–	37–61°	–
		O.A.P. ⊥ (010)	
Orientation	–	$\alpha \sim \parallel z$, $\gamma = y$	–
D (g/cm³)	~2.55	2.6	⩽2.55
H	2½	2½–3½	2½
Cleavage	{001} perfect	{001} perfect	fibrous (∥x)
Twinning	–	Occasional	–
Colour	Green, white; colourless to pale green in thin section	Green, green-blue, white; colourless to pale green in thin section	Yellow, white, grey, green; colourless to pale green in thin section
Unit cell	$a \sim 5.3$ Å	$a \sim 33–51$ Å	$a \sim 5.3$ Å
		$b \sim 9.25$ Å	$b \sim 9.25$ Å
	$c \sim 7.25$ Å[a]	$c \sim 7.25$ Å	$c \sim 14.6$ Å
		β ~ 91.4°	β ~ 93.3 or 90°[b]
	Z = 2; space group *P*31*m*	Z = 2	Z = 4

FIG 3.: DEER W. A. et alii, 2013 – *An introduction to rock-forming minerals*. The mineralogical society of London, 3edizione, Berforts Information Press, Hertfordshire, p 216

1.2.2. PRESENZA NATURALE

I minerali del serpentino si trovano in rocce metamorfiche in facies scisti verdi o blu, in particolare nelle serpentiniti, e sono generalmente il prodotto dell'alterazione idrotermale di rocce ultrabasiche e basiche derivando di fatto dall'idratazione della forsterite, di alcuni pirosseni e/o anfiboli di cui spesso si rinvengono pseudomorfi. La reazione di serpentinizzazione è spesso accompagnata da un aumento di volume che si manifesta alla scala dell'affioramento con noduli di peridotiti inalterate circondati da serpentiniti con fratture riempite da crisotilo. In alcune sezioni sottili sono visibili delle fratture radiali rispetto a cristalli di olivina relitta. La reazione è accompagnata, in alcuni casi, dalla precipitazione di Ni, Co e/o leghe di Fe.

Le differenze nella paragenesi non sono ancora molto chiare ed univocamente accettate dalla comunità scientifica, in ogni caso la lizardite è rinvenibile più comunemente in condizioni idrotermali a temperature più basse, il crisotilo in quelle medie e l'antigorite in quelle più alte.

Le fibre di crisotilo si rinvengono solitamente in vene, presentano un'isotropia planare parallela o sub-parallela alla vena ed hanno dimensioni generalmente < 1cm, ma possono raggiungere anche i 15 cm in condizioni favorevoli. Le fibre di crisotilo possono essere tanto sin-morfogenetiche della matrice di serpentino quanto post-morfogenetiche.

FIG. 4 e 5.: piccoli blocchi di serpentinite in cui sono ben visibili le fibre di crisotilo. *Google immagini.*

1.3. PROPRIETA' ED IMPIEGHI

L'amianto è usato dall'uomo da almeno 3000 anni. Ci sono pervenuti manufatti in amianto usati per la cremazione dei cadaveri o comune vasellame risalenti all'epoca delle civiltà persiana e romana. Plinio il Vecchio (I secolo d.C) nei suoi scritti parla di una stoffa che non brucia, Plutarco (II secolo d.C.) racconta di un lino incombustibile. Nel Milione Marco Polo ne decanta la resistenza al fuoco. Si narra anche che Carlo Magno abbia usato una coperta ignifuga. Il medico naturalista Boezio (1600) ne parla riferendosi alle ricette delle medicine dell'epoca. In Italia fu la nobildonna Candida Lena Parenti che confezionò il primo paio di guanti con il filo di amianto che poi consegnò, nel 1806, al Principe Eugenio di Beauharnais, il viceré d'Italia.

Per la sua alta resistenza alla fusione, alla combustione, all'abrasione e all'usura, nonché per il suo potere fonoisolante e per la sua economicità, dell'amianto si è fatto ampio uso industriale tra gli anni '60 ed '80 finché l'utilizzo sull'intero territorio italiano ne è stato vietato dalla Legge n. 257 del 27 marzo 1992.

Dalla tessitura delle fibre si ottenevano:

- Corde, nastri e guaine utilizzati per fasciare tubazioni calde ed evitare ustioni, per rivestimenti di cavi elettrici vicini a sorgenti di calore intenso come foni, caldaie, ecc.
- Tessuti per confezionare tute protettive antifuoco da destinarsi a pompieri, operai dell'industria siderurgica e persino a piloti di auto da corsa, coperte spegnifiamma e tende per coibernare le grandi caldaie a vapore delle vecchie navi oppure sipari di alcuni teatri.

Dalla pressatura si ottenevano:

- Carta e cartoni utilizzati come barriere antifiamma, guarnizioni per forni o caldaie, rivestimento di piani d'appoggio per pezzi caldi di metallo o vetro. I cartoni erano anche impiegati all'interno di porti tagliafuoco e all'interno delle pareti e porte delle casseforti;
- Copelle o pannelli di fibre grezze erano impiegati per la coibernazione di tubazioni atte al trasporto di vapore ad alta temperatura;
- Filtri costruiti con carta d'amianto o semplice polvere compressa venivano usati nell'industria chimica ed alimentare ad esempio come filtri per vino e bibite.

Dall'impasto con altri minerali si ottenevano:

- Amianto a spruzzo utilizzato:
  - Come isolante termico nei cicli industriali con alte temperature (centrali termiche e termoelettriche, industria chimica, siderurgica, vetraria, ceramica e laterizi, alimentare, distillerie, zuccherifici, fonderie);
  - Come isolante termico nei cicli con basse temperature (es: impianti frigoriferi, impianti di condizionamento);
  - Come isolante termico e barriera antifiamma nelle condotte elettriche per impianti elettrici. È stato anche utilizzato nel settore dei trasporti per la coibernazione di carrozze ferroviarie, navi, autobus, ecc.;
- Ferodi. Dall'amianto impastato con resine si ottenevano i ferodi usati per fabbricare freni e frizioni degli autoveicoli;
- Eternit: ottenuto dall'impasto col cemento. Con l'eternit si realizzavano:
  - Lastre ondulate utilizzate per la copertura degli edifici sia pubblici che privati;
  - Lastre piane utilizzate principalmente come pareti divisorie non portanti;
- Vinil-amianto: impasto con delle resine sintetiche usato per confezionare mattonelle per pavimenti.

FIG.6.: Lastre ondulate di eternit. *Google immagini.*

FIG. 7.: isolamenti di un tubo. *Google immagini.*

FIG.8.: Pavimento in vinil-amianto.
Google immagini.

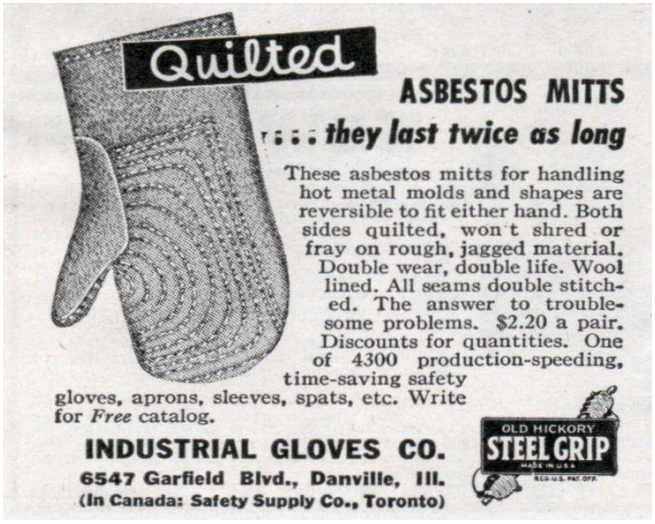


FIG.9,10,11,12.: manifesti pubblicitari storici. *Google immagini.*

1.4. PERICOLOSITA' PER LA SALUTE

La potenziale pericolosità dei materiali contenenti amianto (M.C.A) dipende dalla possibilità che vengano rilasciate nell'ambiente fibre aerodisperse potenzialmente inalabili. Una volta inalate, alcune fibre riescono ad essere eliminate dall'organismo, altre vi permangono indefinitamente. Infatti particelle con diametro > 3µm sono trattenute quasi completamente dalla mucosa nasale ed espulse dal muco. Al contrario, particelle con diametri < 3 µm e con lunghezze tra i 10 ed i 50 µm raggiungono facilmente bronchioli ed alveoli dove solo in minima parte vengono poi espulsi.

L'amianto è un agente patogeno in relazione a:

- Dose di esposizione
- Durata dell'esposizione
- Dimensione delle fibre

L'inalazione delle fibre d'amianto può è causa di malattie come:

Asbestosi

È una malattia respiratoria cronica ed invalidante legata alle proprietà delle fibre di asbesto di provocare una fibrosi (cicatrizzazione) del tessuto polmonare cui segue l'irrigidimento e la perdita della funzionalità dell'organo.

Le fibre asbesto di dimensioni inferiori ai 5 micron penetrano con l'aria attraverso l'apparato respiratorio e raggiungono gli alveoli polmonari. Tutte le fibre sopra i 5 micron vengono trattenute dalle ciglia e dal muco e per questo vengono espulse.

Una volta che le fibre raggiungono gli alveoli* ne causano l'irritazione (alveolite), che poi evolve formando delle cicatrici fibrose che si estendono fino alla pleura causando importanti ispessimenti.

La gravità dell'asbestosi è legata all'intensità e alla durata dell'esposizione.

La crocidolite ha una pericolosità maggiore degli altri tipi di asbesto a causa presumibilmente della maggiore rigidità delle sue fibre.

I sintomi dell'asbestosi sono simili a quelli delle altre malattie respiratorie croniche: insufficienza respiratoria dapprima da sforzo poi anche a riposo, tosse, cianosi, debolezza dovuta alla diminuzione di ossigenazione del sangue, insorgenza di varie patologie a carico del tronco respiratorio.

La diagnosi si basa innanzitutto sulla raccolta di dati riferibili alla storia del paziente, sull'auscultazione del torace che mette in evidenza rumori patologici polmonari, sugli accertamenti radiografici, che possono mostrare la presenza di cicatrici fibrose, e sulla spirometria con cui si rileva un deficit di tipo restrittivo.

La latenza può arrivare anche a 20 anni e la malattia si manifesta progressivamente, spesso anche accompagnata da neoplasie polmonari.

Mesotelioma

Collegate all'esposizione prolungata a fibre di amianto risultano essere le seguenti neoplasie:

- Mesotelioma pleurale
- Mesotelioma del pericardio
- Mesotelioma peritoneale

I sintomi del mesotelioma sono inizialmente molto poco specifici e spesso vengono ignorati o interpretati come segni di altre malattie più comuni e meno gravi.

I segni precoci del mesotelioma pleurico possono includere dolore nella parte bassa della schiena o a un lato del torace, fiato corto, tosse, febbre, stanchezza, perdita di peso, difficoltà a deglutire, debolezza muscolare.

Dolore addominale, perdita di peso, nausea e vomito sono invece sintomi più comuni in caso di mesotelioma peritoneale[2].

[2] Pubblicazione online a ura dell'AIRC (modificato)

La diagnosi risulta spesso difficile, ma risultano spesso efficaci esami come: radiografia del torace, tomografia del torace, risonanza magnetica, biopsia, esami del sangue.

Il mesotelioma maligno è un tumore raro (1/100000, 0.4% di tutti i tumori maligni diagnosticati) ma per il 95% dei casi è mortale, condizione che sopraggiunge generalmente in 12-18 mesi.

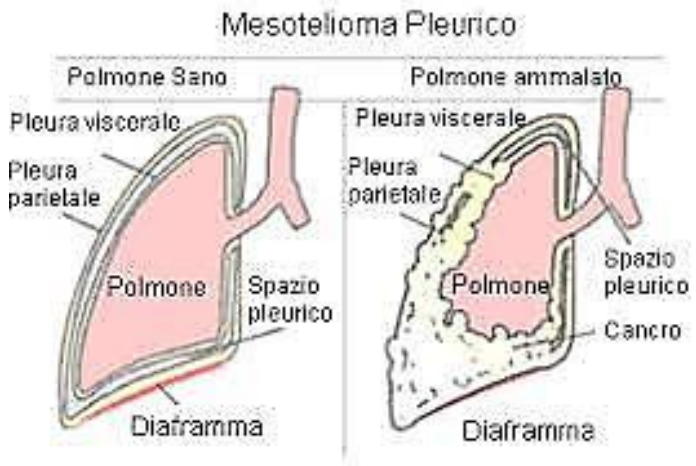


FIG.13.: disegno di polmone malato. *Google immagini.*

Pleuropatie benigna

Le pleuropatie benigne da amianto si manifestano con placche pleuriche, ispessimento pleurico e atelettasie rotonde.

Sono per lo più asintomatiche e sovente venivano scambiate per effetti della tubercolosi, oggi si tende a collegarle invece a patologie più gravi come il mesotelioma.

Le placche pleuriche interessano la pleura parietale, sono solitamente multiple, bilaterali e spesso simmetriche. Hanno estensione e spessore variabili. Talvolta calcificano. La loro latenza può arrivare anche ai 20 anni. Sono indicatori di rischio per il mesotelioma pleurico ed il carcinoma polmonare.

L’ispessimento pleurico diffuso interessa la pleura interna ed è lo stadio finale di versamenti febbrili a risoluzione spontanea. Solitamente è monolaterale e raramente associato ad altre patologie.

Le atelettasie rotonde sono lesioni della pleura a geometria solitamente rotonda.

1.5. PRINCIPALE NORMATIVA

Il problema ed i rischi legati all'amianto nelle attività di lavoro è stato affrontato in Italia per la prima volta con il D.Lgs277/1991 oggi abrogato e sostituito con il D.Lgs 81/2008 che specifica quali sono i silicati da definire amianti, quali fibre prendere in considerazione (unicamente le fibre con lunghezza > 5µm, con diametro < 3 µm e rapporto lunghezza/diametro > 3. Ovvero quelle con diametro aereodinamico e quindi in grado di penetrare in profondità nei polmoni) e quale sia la loro concentrazione massima per l'esposizione alla loro polvere (0.1 fibre al cm^3 misurato con media ponderata in un tempo di riferimento di 8 ore).

La principale normativa di riferimento è descritta con una serie di decreti, leggi ed ordinanze susseguitesi nel tempo di cui seguono i principali provvedimenti:

- Il R.D. 17 agosto 1935,n. 1765: viene istituita l'assicurazione obbligatoria contro le malattie professionali;

- La Legge 12 aprile 1943, n.455 poi modificata dal D.P.R. 20 marzo 1956, n. 648: l'assicurazione obbligatoria viene estesa alla silicosi ed all'asbestosi;

- Il D.P.R. n. 128 del 9 aprile 1959 definisce le norme per il controllo dell'aria nelle attività estrattive stabilendo valori massimi di esposizione per i lavoratori;

- Il D.P.R. 30 giugno 1965, n. 1124: nel "Testo unico delle disposizioni per l'assicurazione obbligatoria contro gli infortuni sul lavoro e le malattie professionali" al Titolo I, Capo VIII si presentano ulteriori obblighi per quanto riguarda la silicosi e l'asbetosi obbligando i lavoratori a sottoporsi a visita medica da ripetersi poi annualmente al fine di ricevere l'abilitazione;

- Il Decreto ministeriale 18 aprile 1973 che contiene l'elenco delle malattie professionali tra cui, alla lettera D l'asbestosi ed il cancro del polmone;

- Con l'Ordinanza del 26 giugno 1986 e poi con la Circolare n. 42 del luglio 1986 il Ministero della Sanità impone alcune restrizioni all'immissione sul mercato e all'uso della crocidolite;

- La Circolare n. 45 del 10 luglio 1986 descrive il “Piano di interventi e misure tecniche per l’individuazione ed eliminazione del rischio connesso all’impiego di materiali contenenti amianto in edifici scolastici ed ospedalieri, pubblici e privati.”

- Il Decreto 16 ottobre 1986 del Ministero dell’Industria, Commercio ed Artigianato integra e modifica il D.P.R. 128/1959;

- Il D.P.R. 215/1988 definisce restrizioni di immissione sul mercato di materiali contenenti amianto;

- La Legge 212/1990 per la prima volta dedica un intero Capo alla protezione dei lavoratori esposti ad amianto;

- Il D. Lgs. N. 277 del 15 agosto 1991 (oggi abrogato) che dà una serie di indicazioni sulla sorveglianza sanitaria dei lavoratori;

- La **Legge 27 marzo 1992, n. 257** “Norme relative alla cessazione dell’impiego dell’amianto” proibisce l’estrazione, l’importazione, l’esportazione, la commercializzazione e la produzione di amianto e prodotti contenenti amianto. Riporta infine alcune misure di sostegno per i lavoratori esposti ad amianto riducendo ad esempio il numero delle settimane di contribuzione obbligatoria.

- La Circolare Ministero dell’Industria, del commercio e dell’artigianato n. 124976 del 17 febbraio 1993 tratta dei processi produttivi, di smaltimento e bonifica dell’amianto;

- La Legge n. 271 del 1993, il D.Lgs 269/2003 modificato poi con la L.326/2003 e la L. 350/2003, il D.M. del 27 ottobre 2004 e la L. 247/2007 definiscono i benefici dei lavoratori esposti ad amianto sia soggetti ad assicurazione INAIL che non;

- Il D. Lgs. 626/1994 descrive le principali misure di sicurezza e tutela sul lavoro con particolare attenzione anche ai lavoratori esposti ad amianto.

- Il D.P.R dell'8 agosto 1994 risulta l'atto di indirizzo e coordinamento alle Regioni ed alle Province autonome di Trento e di Bolzano per l'adozione di piani di protezione, di decontaminazione, di smaltimento e bonifica ai fini della difesa dai pericoli derivanti dall'amianto;

- Il D.M. del 6 settembre 1994 consiste in normative e metodologie tecniche di applicazione di precedenti leggi relative alla cessazione dell'impiego dell'amianto;

- Il D. Lgs.114/1995 tratta di prevenzione e riduzione dell'inquinamento dell'ambiente causato dall'amianto sia in fase di lavorazione che, e soprattutto, in fase di bonifica;

- Il D.M. del 14 maggio 1996, presenta normative e metodologie tecniche per gli interventi di bonifica;

- Il D.M del 12 febbraio 1997 e poi il D.M del 26 febbraio 1998 presentano i criteri per l'omologazione di prodotti sostitutivi dell'amianto e loro elenco;

- Con la Legge n. 426/98 ed il successivo **D.M. 468/01** il Ministero dell'Ambiente e tutela del territorio inserisce i siti maggiormente contaminati da amianto nella lista dei siti di interesse nazionale. Tra questi è citata anche la cava di Emarèse.

- Il Decreto del Ministero dell'Ambiente 471/1999 che integra il D.Lgs 22/1997 e verrà poi medificato con il D.Lgs. 152/2006, è relativo alle modalità di intervento per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati;

- Il Decreto del Ministero della Sanità 20 agosto 1999, che amplia il D.M. del 14 maggio 1996, fornisce anche informazioni utili per la scelta dei DPI;

- Con la legge del 23 marzo 2001 ed il successivo D.M. 101/2003, vengono stanziati dei fondi per consentire alle Regioni la mappatura dei siti naturalmente contaminati e per consentirne l'avvio della bonifica;

- Il D.M. del 25 luglio 2001 rettifica il Decreto del 20 agosto 1999;

- Il Decreto del Presidente del Consiglio dei Ministri 308/2002 definisce il regolamento per la determinazione del modello e delle modalità di tenuta del registro dei casi di mesotelioma asbesto-correlati;

- Il D.Lgs 36/2003 ed il Decreto del 13 marzo 2003 trattano delle discariche di rifiuti conteneti amianto;

- Il D.M. 248/2004 disciplina le attività di recupero di prodotti e beni di amianto e contenenti amianto;

- Il Decreto del Ministero del Lavoro e delle Politiche Sociali 27 ottobre 2004 tratta dei benefici previdenziali per i lavoratori esposti all'amianto;

- Il D.Lgs 152/2006 cambia la classificazione dei rifiuti contenenti amianto classificandoli come pericolosi;

- Il D. Lgs n. 257 del 25 luglio 2006, abrogato e rivisitato dal D.Lgs n.81 del 9 aprile 2008, descrive le norme per la tutela sanitaria dei lavoratori introducendo anche il registro degli esposti

- Il D.Lgs n.106 del 3 agosto 2009, decreto correttivo del D.Lgs 81/2008, definisce alcune misure di sicurezza sul lavoro per i lavoratori esposti a fibre di amianto.

2. I SIN: SITI DI INTERESSE NAZIONALE

Un Sito di Interesse Nazionale (SIN) è un sito inquinato, vale a dire, una zona o area del territorio italiano, geograficamente definita e delimitata, nella quale sono presenti, nelle diverse matrici ambientali, una o più sostanze inquinanti in tenori superiori ai valori soglia di contaminazione riportati nella normativa vigente (per l'amianto nei suoli questa soglia è dello 0.1% in peso o 1000 mg/Kg sul solido secco).

I Siti inquinati rivestono interesse nazionale quando sono estesi e la quantità e pericolosità degli inquinanti presenti è tale da comportare un rischio rilevante per la salute e l'ambiente.

In Italia, al 31 dicembre 2012, risultano perimetrati 57 Siti di Interesse Nazionale e rappresentano il 2% del territorio nazionale (180000 ha comprese le aree a mare), successivamente ridotti a 39. Alcuni di questi Siti sono divenuti di competenza Regionale, gli altri sono rimasti di competenza del Dicastero dell'Ambiente.

La comunità europea ha sancito il principio di "chi inquina paga" ma in Italia, nel caso dei Siti di Interesse Nazionale, è lo Stato che ha stanziato delle risorse finanziarie al fine di consentire il concorso pubblico nella realizzazione di interventi di bonifica e ripristino ambientale.

2.1. IL SIN DI EMARESE

2.1.1. EMARESE

Emarèse è un comune valdostano di 238[3] abitanti il cui municipio è situato nella frazione di Eresaz. Il territorio comunale si trova interamente in sinistra orografica della Dora Baltea e ha un'elevazione variabile tra i 760 e i 2107 m s.l.m. circa.

In passato il comune fu un antico centro della cultura e della religione celtica, come testimoniano l'etimologia dei nomi dei villaggi e di certi luoghi e il ritrovamento di una tomba pre-romana: si tratta di una tomba a tumulo ritrovata in località Cheissan databile all'Età del Ferro.

FIG.14.: disegno di tumulo protostorico. *Google immagini.*

Nei secoli comunque l'identità del paese non è sostanzialmente cambiata: si tratta di un insediamento a carattere agricolo e ancora oggi si stendono vasti pascoli.
Due momenti hanno portato Emarèse alla ribalta: la scoperta di pepite d'oro nel XVIII secolo con l'inevitabile assalto di cercatori improvvisati (prontamente cessato a causa della scarsità di risultati) e il rinvenimento di un filone d'amianto nel 1872 con conseguente apertura di un'attività estrattiva, conclusasi nel 1939[4]*.*

[3] ISTAT 31/12/2012
[4] www.comune.emarese.ao.it

2.1.2. INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO DELL'AREA OGGETTO DI STUDIO

Emarèse si trova sul versante orografico sinistro del fiume Dora Baltea e sorge su una deformazione gravitativa profonda di versante, o DGPV, delimitata ad E dalle pareti rocciose del Mont d'Arbaz lungo la linea spartiacque tra le valli del fiume Dora Baltea e del torrente Evançon, in cui sono state scavate le gallerie dell'area D (le aree inserite nella perimetrazione del SIN di Emarèse, riportata nel D.M. 6 ottobre 2006, sono individuate dalle lettere A, B, C, D). Il limite S della DGPV corrisponde approssimativamente al piede dello spartiacque dove sono presenti contropendenze e piccoli trench che isolano vallecole dove gli affioramenti sono caratterizzati prevalentemente da blocchi spigolosi e grandi porzioni di roccia da allentata a dislocata e fratturata (sono le zone coltivate delle aree B e C). I limiti N e W sono invece di difficile individuazione. Se si considera che l'area A della miniera sia impostata su una grande porzione di roccia dislocata e fratturata la DGPV deve aver interessato tutta la valle di Sommarèse (vd Calvino, 1954).

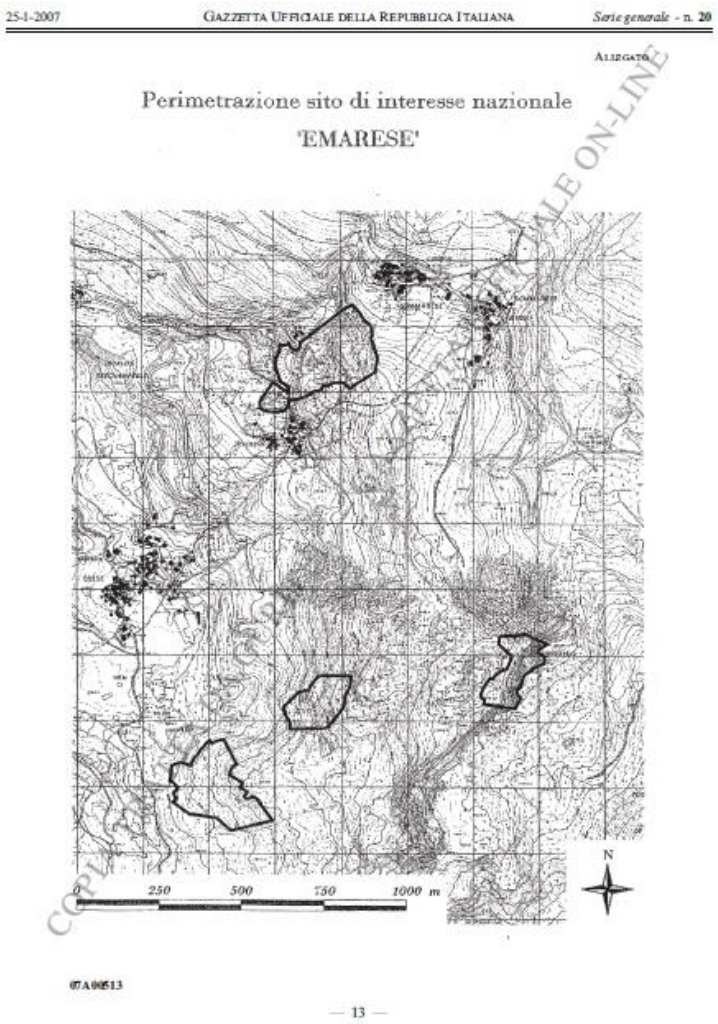


FIG.15.: Planimetria allegata al Decreto 6 ottobre 2006

La presenza di una DGPV che al termine dell'Ultimo Massimo Glaciale (LGM) ha movimentato circa 10000m^2 giustifica l'irregolarità dell'intero versante su cui sorge Emarèse caratterizzato da numerose scarpate alternate a zone con debole pendenza e la presenza di diverse nicchie di distacco di piccole dimensioni (a Tréchampeille, a valle di Erèse, del lago di Lot o di Sommarèse…).

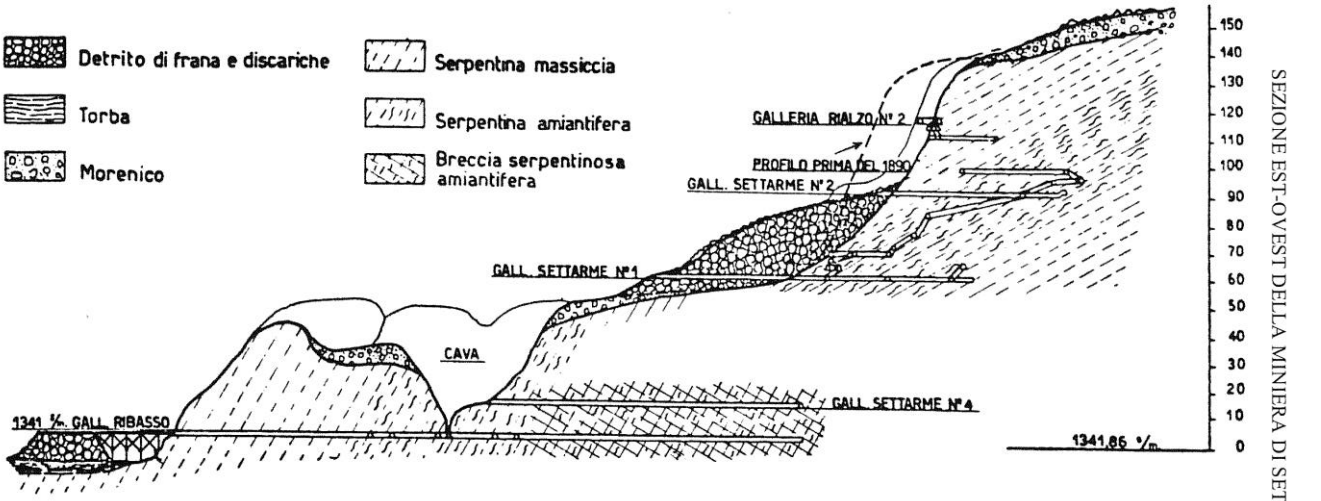
Gli affioramenti rocciosi dell'area possono essere distinti in:

- Depositi glaciali di ablazione (morenici): clasti arrotondati ed eterogenei con alternanze di livelli limoso-sabbiosi ricchi in clorite e talco.
- Depositi gravitativi detritici (detrito di falda, accumuli di frana e materiali della D.G.P.V): sono affioramenti rocciosi intensamente fratturati, talvolta si presentano come depositi eterometrici clast-supported con grossi blocchi spigolosi e una matrice sabbioso-limosa.

Il substrato roccioso è affiorante o subaffiorante in vari tratti ed è costituito da rocce basiche e calcaree appartenenti all'Unità tettonica della Zona Piemontese dei Calcescisti con Pietre Verdi.

Ad esempio a Tréchampeille e Salené (a S di Emarèse) affiorano prasiniti ad epidoto e granato talvolta con importanti livelli quarzosi e raro oro, a Chassant e Sommarèse affiorano serpentiniti antigoritiche con talco e magnetite, sui versanti di Tête-de-Comagne affiorano calcescisti…

In superficie dove il substrato non è affiorante è presente un sottile strato di colluvium, nelle zone poco drenante sono presenti livelli torbiditici.



Da: Calvino F., 1954 – Il giacimento di amianto a fibra lunga di Settarme (Valle d'Aosta). In: L'industria Mineraria, 5, 408-411

SEZIONE EST-OVEST DELLA MINIERA DI SETTARME-CHASSANT - Tav. 4 -

FIG. 16.: sezione E-W della miniera di Chassan.

2.1.3. IDROGEOLOGIA DEL VERSANTE

Il versante su cui è impostata la cava è interessato da un torrente, trentasette sorgenti e diversi canali irrigui.

L'area della miniera di "Settarme-Chassant" è delimitata verso NNW da un impluvio che drena le acque superficiali e sotterranee evitando che infiltrino verso l'area mineraria e verso SE da un canale irriguo che anch'esso convoglia le acque superficiale evitando che queste interessino l'area[5].

2.1.4. CARATTERISTICHE E DESCRIZIONE DEL GIACIMENTO

La roccia serpentinosa amiantifera che caratterizza il sito, ricoperta in gran parte da depositi quaternari (detrito di falda e depositi morenici), affiora a SE dell'abitato di Emarèse in località Champeille, presso l'abitato di Chassan in località Settarme e sul versante SW del M. Obrè tra le quote 1.335-1.485 m circa.

A Settarme affiorava una grossa vena di amianto con giacitura quasi verticale che venne portata in affioramento dopo importati lavori di sbanco. A mezza costa del M. Obrè, a quota 1300m, affiorava invece una vena sempre di dimensioni importanti, ma con giacitura suborizzontale mentre sul crinale affiorava un'ulteriore vena che taglia diagonalmente il crinale stesso immergente verso Chassan. Sono poi presenti vene di potenza minore, da 2 a 4 cm, che intersecano l'intero ammasso roccioso con direzioni e spaziatura molto variabili.

La scistosità della roccia ha giacitura variabile; sono inoltre presenti vari sistemi difrattura tra loro diversamente orientati con formazioni di diedri di roccia talora potenzialmente instabili, il cui crollo può essere facilitato dai fenomeni di crioclastismo o da sbancamenti ([6]).

La serpentina amiantifera è fortemente laminata, scistosa, spesso ondulata o pieghettata, poco dura, di colore verde chiaro, screziata di nero a causa delle maggiori impregnazioni di magnetite, talvolta con aspetto zonato e con una lucentezza quasi sericea. La struttura non è omogenea, ora è lamellare, ora è fibrosa. È costituita prevalentemente da serpentino antigoritico. L'olivina presente è quasi completamente alterata, rari sono i cristalli relitti. Abbondante è la magnetite

[5] *Da PIANO DELLA CARATTERIZZAZIONE - PARTE GEOLOGICA, Castello P. (modificato)*
[6] Da *PIANO DELLA CARATTERIZZAZIONE - PARTE GEOLOGICA, Castello P. (modificato)*

distribuita preferenzialmente lungo i piani di scistosità sia sotto forma di aggregati che in cristalli subedrali con frequenti orli di reazione ocracei giallo-rossastri. Nella massa serpentinitica sono inoltre presenti delle porzioni peridotitiche di struttura compatta granulare di colore grigio-verdognolo. I settori peridotitici sono attraversati da vene di serpentino compatto, verde-giallo di dimensioni di circa 15cm intersecate a loro volta da venature di crisotilo ([7]).

Nei serpentinoscisti di Emarèse sono stati rinvenuti i seguenti minerali:

- **Crisotilo**: in filamenti anche metrici costituenti dei fasci di spessore variabile che ammantano spesso dei nuclei anche di grandi dimensioni di serpentina sterile. Le fibre sono molto resistenti, di colore rossastro (dovuto all'ossidazione del FeO contenuto).

- **Antigorite**: in aggregati fibrosi paralleli di colore verde chiaro.

- Aragonite: molto abbondante, in cristalli grigiastri, lunghi dai 10 ai 12 mm la cui isorientazione definisce, insieme all'amianto, i piani di scistosità dello serpentinoscisto.

- *Artinite*: è rinvenibile principalmente nei detriti alla base del M. Obrè. E' presente in piccole concrezioni tondeggianti costituite da aghetti generalmente bianchi e con lucentezza sericea. Spesso si trova associata all'idromagnesite. Curiosità: è la seconda località in cui venne osservata dopo la sua scoperta nel 1902 da parte di Brugnatelli.

- *Brucite*: è molto abbondante. Forma delle incrostazioni biancastre di spessore e struttura variabile, da completamente amorfe a mammellonari con struttura raggiata, talvolta si presenta con lamelle irridescenti.

- *Calcite*: si presenta sotto forma di noduli spesso molto alterati sovente associati ad artinite e idromagnesite.

[7] Da CASTELLO P. e GRILL (modificato).

- *Clorite* (clinocoro): si presenta in lamelle verdi talvolta associate a cristalli di granato o perowskite.

- *Granato*: sono osservabili delle fessure interamente ricoperte da cristalli di granato di dimensione e colore variabili. I cristalli più grandi raggiungono i 6mm i più piccoli sono riconoscibili solo al microscopio. Sono stati riconosciuti la topazzolite (colore da giallo-verde a marrone), la grossularia spesso titanifera tendente al nero e il demantoide di colore verde.

- *Idromagnesite*: si presenta talora in aggregati sferoidali a struttura raggiata composti da individui lamellari allungati di colore bianco niveo con lucentezza madreperlacea, altre volte è presente sotto forma di dense incrostazioni botroidali. Sono presenti anche esemplari a struttura terrosa e talvolta con struttura a rosa (fino a 2cm di diametro).

- *Magnetite*: si presenta in lamine sottili parallele alla scistosità, spesso è associata a clorite e perowskite.

- *Morenosite*: si presenta sotto forma di incrostazioni verde pallido.

- *Olivina*: è il costituente principale del serpentino, talvolta si presenta alternata a noduli di Ti-clinohumite.

- *Perowskite*: si presenta col tipico abito cubico di dimensioni e colore molto variabile.

- *Pirite*: rinvenuta da Grill in quantità però trascurabile.

- *Talco*: compare in noduli compatti centimetrici oppure in vene di pochi centimetri all'interno di zone ricche in clorite.

- *Tremolite*: si presenta in aggregati bacillari spesso con strutture dovute a metamorfismo dinamico.

2.2. STORIA

Il giacimento di Settarme venne scoperto nel 1872 dagli autoctoni Joseph Roux, Pantaléon Crétier e Jean-Baptiste Péacquin i quali lo sfruttarono in modo intensivo ed incontrollato al punto tale da causare, nel 1890, un'imponente frana di massi che invase l'intero pianoro sottostante concomitante con l'arretramento del fronte di una ventina di metri. A questo incidente seguì una decade di coltivazione sporadica finché all'alba del '900 una ditta inglese, Asbestos Quarries Limited, ne ottenne la concessione, che perdurò fino al 1939, e riprese vigorosamente l'attività estrattiva. Durante la Guerra la concessione venne in un primo momento sequestrata e poi affidata alla Società delle Cave di San Vittore. A causa dello scarso rendimento economico la miniera venne completamente abbandonata nel 1968. Oggi la miniera in fase di bonifica e messa in sicurezza permanete.

Nel 1947 la miniera occupava 40 operai.

Il tenore medio del giacimento, ricavato dall'analisi dei dati di produzione degli anni tra il 1950 e 1954 era del 2%.

Il Sito di Emarèse è stato inserito tra i Siti d'Interesse Nazionale da bonificare con il D.M. 468/2001 ed è stato perimetrato con il D.M. del 26 novembre 2002 pubblicato sulla G.U. del 25 gennaio 2003 e successivamente riperimetrato, su richiesta della Regione Autonoma Valle d'Aosta con il D.M. del 06 ottobre 2006 pubblicato sulla G.U del 25/01/07.

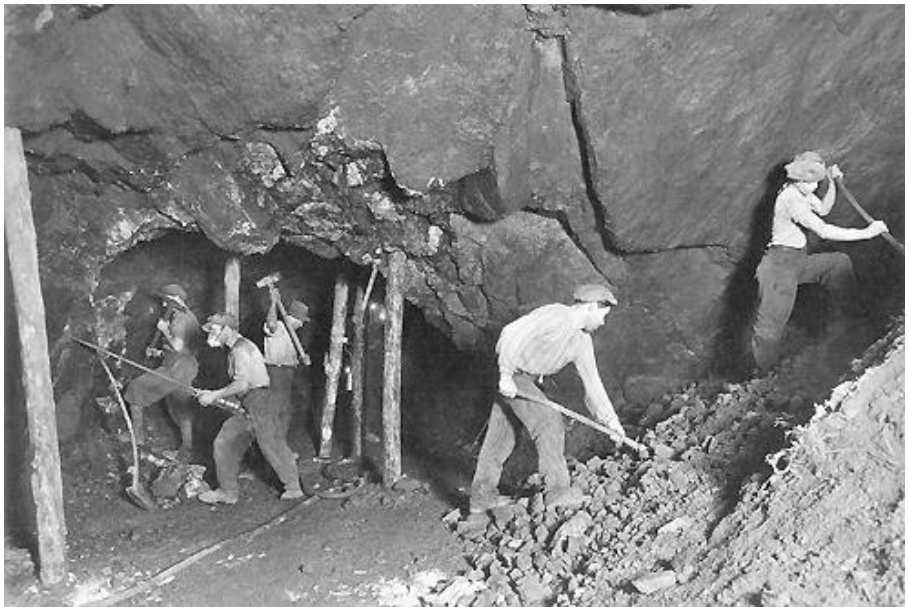


FIG. 17.: minatori al lavoro. www.porticciolionline.it

3. BONIFICA E MESSA IN SICUREZZA DELLE EX CAVE E DELLE DISCARICHE DI AMIANTO

La Legge 426/98 (“Nuovi interventi in campo ambientale”) ha previsto l’istituzione del Programma Nazionale di Bonifica e l’individuazione dei primi interventi di interesse nazionale. Ulteriori interventi di interesse nazionale sono stati individuati con Legge finanziaria n. 388/2000 e il D.M. 468/01 (Regolamento recante: “Programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale”). Successivi interventi sono stati determinati mediante l’emanazione di Leggi, Decreti Legislativi, Decreti Ministeriali e di un’Ordinanza del Presidente del Consiglio dei Ministri. In alcuni di questi siti l'amianto è presente come fonte di contaminazione principale e/o come fonte secondaria.

I SIN con problematiche connesse al rischio amianto sono:

- **Broni (PV) - Fibronit**
- **Priolo (SR) - Eternit Siciliana**
- **Casale Monferrato (TO) - Eternit**
- **Balangero e Corio (TO) - Cava Monte S. Vittore**
- **Napoli Bagnoli - Eternit**
- **Tito (PZ) - Liquichimica**
- **Bari - Fibronit**
- **Biancavilla (CT) - Cave Monte Calvario**
- **Emarèse (AO) - Cave di Pietra**

Inoltre, attraverso la Legge 93/2001 ("Disposizioni in campo ambientale"), e il relativo D.M. 101/2003 (“Regolamento per la realizzazione di una mappatura delle zone del territorio nazionale interessate dalla presenza di amianto, ai sensi dell'articolo 20 della legge 23 marzo 2001, n. 93.”), è stata posta in capo al Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare (MATTM) la realizzazione, di concerto con le Regioni, della mappatura completa della presenza di amianto sul territorio nazionale. Ai fini della mappatura regioni e le province autonome hanno obbligo di trasmettere al MATTM, entro il 30 giugno di ogni anno, i dati aggiornati relativi ai siti caratterizzati dalla presenza di amianto nell'ambiente naturale o costruito.

Le modalità di esecuzione della mappatura sono state concordate e definite a livello nazionale con le stesse regioni e province autonome che hanno creato un apposito Gruppo Interregionale Sanità ed Ambiente.

Ai fini della mappatura è stata predisposta da INAIL, su apposita convenzione con il MATTM, una Banca Dati Amianto. Nella Banca Dati Amianto rientrano circa 34.000 siti interessati dalla presenza di amianto in 19 Regioni. La Banca Dati Amianto, pertanto, non consente una copertura omogenea del territorio nazionale. Inoltre i dati raccolti necessitano di ulteriori verifiche in quanto le regioni hanno utilizzato nella raccolta dei dati criteri non omogenei.

A titolo indicativo si osserva che circa il 50% dei dati è riconducibile a due sole regioni, Marche e Abruzzo, mentre non sono stati forniti dati per la regione Calabria e sono scarsissimi quelli forniti dalla Sicilia. Inoltre, moltissime aree, ~~di impianto~~ particolarmente rilevanti in termini di necessità di intervento, quali, ad esempio, lo stabilimento ex Isochimica di Avellino o l'ex stabilimento Cemamit a Ferentino (FR), non rientrano tra i dati censiti. Il MATTM, pertanto, sta verificando ed aggiornando i dati contenuti nella Banca Dati Amianto al fine di garantire la congruenza dei dati censiti con le informazioni ad oggi disponibili, quali quelle derivanti da rilevazioni aereofotogrammetriche effettuate per l'identificazione delle coperture in cemento amianto in alcune regioni. A tale riguardo l'ARPA Valle d'Aosta, in collaborazione col Laboratory of Remote Sensing del Politecnico di Milano e la Società INVA S.p.A., ha effettuato il telerilevamento di tutte le coperture di cemento-amianto ancora presenti sul territorio regionale *. I dati relativi al censimento delle coperture di Eternit hanno permesso di realizzare un GeoNavigatore Amianto integrato con gli strati completi degli edifici scolastici e dell'edificato.

All'esito della verifica dei dati, sarà possibile identificare i siti a maggiore rischio e assicurare una programmazione dei necessari interventi.([8])

[8] *www.bonifiche.minambiente.it/piano_amianto, modificato*

3.1. INTERVENTI DI BONIFICA E MESSA IN SICUREZZA PERMANENTE DELLE EX CAVE E DELLE DISCARICHE DI AMIANTO, INTERVENTI SULLE SOTTOAREE A1-A2-A3-A6 E REALIZZAZIONE DEL BACINO DI CONFINAMENTO DEI RIFIUTI MOVIMENTATI DALLE AREE OGGETTO DI INTERVENTO

FIG. 19.: immagine tratta da www.aostanews24.it

Il decreto legislativo 5 febbraio 1997, n. 22 e successive integrazioni e modificazioni, ha disciplinato, con l'articolo 17, le procedure amministrative finalizzate alla bonifica dei siti inquinati e successivamente, con il decreto ministeriale 25 ottobre 1999, n. 471, è stato emanato il regolamento tecnico contenenti i criteri, le procedure, e le modalità per la messa in sicurezza, la bonifica ed il ripristino ambientale dei siti inquinati.
Sulla base delle risultanze di numerosi sopralluoghi condotti in sito le zone ubicate nel Comune di Emarèse, interessate in passato dall'attività estrattiva dell'amianto, sono state delimitate e suddivise in quattro aree principali:

1) Settarme –Chassan (AREA "A") miniera principale, sita poco a nord-est della frazione Chassan, tra le quote 1.335 e 1.490 m circa;
2) Pière Sud – (AREA "B") coltivazioni site a sud della località Lac de Lot, tra le quote 1.200 e 1.250 m circa;
3) Pière, varie coltivazioni site ad est del capoluogo comunale, suddiviso a sua volta in:
   - Pière valle - (AREA "C"), coltivazioni situate lungo il versante, tra le quote 1.275 e 1.400 m circa;

- Pière monte - (AREA “D”), coltivazioni situate in prossimità della cresta spartiacque, tra le quote 1.500 e 1.625 m circa.

Solamente nel caso della miniera principale di Settarme – Chassan è risultato agevole risalire al soggetto che ha svolto in passato l’attività estrattiva ed ha provocato conseguentemente l’inquinamento delle aree (Società Amianto Italiano Valle d’Aosta – SAIVA) . Per quanto riguarda le aree estrattive secondarie (aree B, C, e D) tale ricerca è risulta più difficoltosa in quanto sono passati molti decenni dalla cessazione dell’attività estrattiva ed inoltre molti mappali risultano di proprietà di consorterie od addirittura comunale.

L’articolo 9, comma 3, del D.M. n. 471/99 ha disciplinato, di fatto, una fase transitoria nell’applicazione delle disposizioni sanzionatorie previste dall’articolo 17 del D.Lgs n. 22/97, consentendo per i siti inquinati già in essere alla data di entrata in vigore delle stesso, ai proprietari dei terreni, o ad altri soggetti interessati, di segnalare, entro 6 mesi da tale data, alla Regione la volontà di procedere all’effettuazione delle operazioni di messa in sicurezza, bonifica e ripristino dei luoghi. La mancata comunicazione alla Regione, nei termini suindicati, della volontà di procedere alla bonifica del sito inquinato ha comportato il potere sostitutivo da parte del Comune e della Regione nell’esecuzione delle relative attività,

Con il decreto del Ministero dell’Ambiente e della Tutela del Territorio del 18 settembre 2001, n. 468, è stato approvato, in attuazione della legge 9 dicembre 1998 n. 426, il programma nazionale di bonifica e ripristino ambientale dei siti inquinati di interesse nazionale. Nell’ambito di tale programma è stato inserito l’intervento per la bonifica delle cave di amianto dismesse presenti nel Comune di Emarèse ed è stato conseguentemente concesso alla Regione Autonoma Valle d’Aosta un primo finanziamento di Euro 4.028.363,81 per l’esecuzione delle operazioni amministrative e tecniche finalizzate alla messa in sicurezza d’emergenza, qualora necessaria, alla caratterizzazione dei siti, alla progettazione ed esecuzione della bonifica o messa in sicurezza definitiva. Il primo decreto di perimetrazione del SIN è del 26 novembre 2002, mentre il secondo risale al 6 ottobre 2006, al fine di ricomprendere all’interno del SIN la sottoarea A1 antistante alla frazione di Chassan, dove è ubicata una discarica di sterili.

FIG. 20.: foto della discarica di sterili della sottoarea A1 agli inizi degli anni '60.

L'area A è considerata a fortissimo impatto a causa della presenza delle discariche di sterili, contenenti amianto, in prossimità della frazione di Chassan. Tale area è stata suddivisa nelle sottoaree A1 – A2 – A3- A4 – A5 – A6.

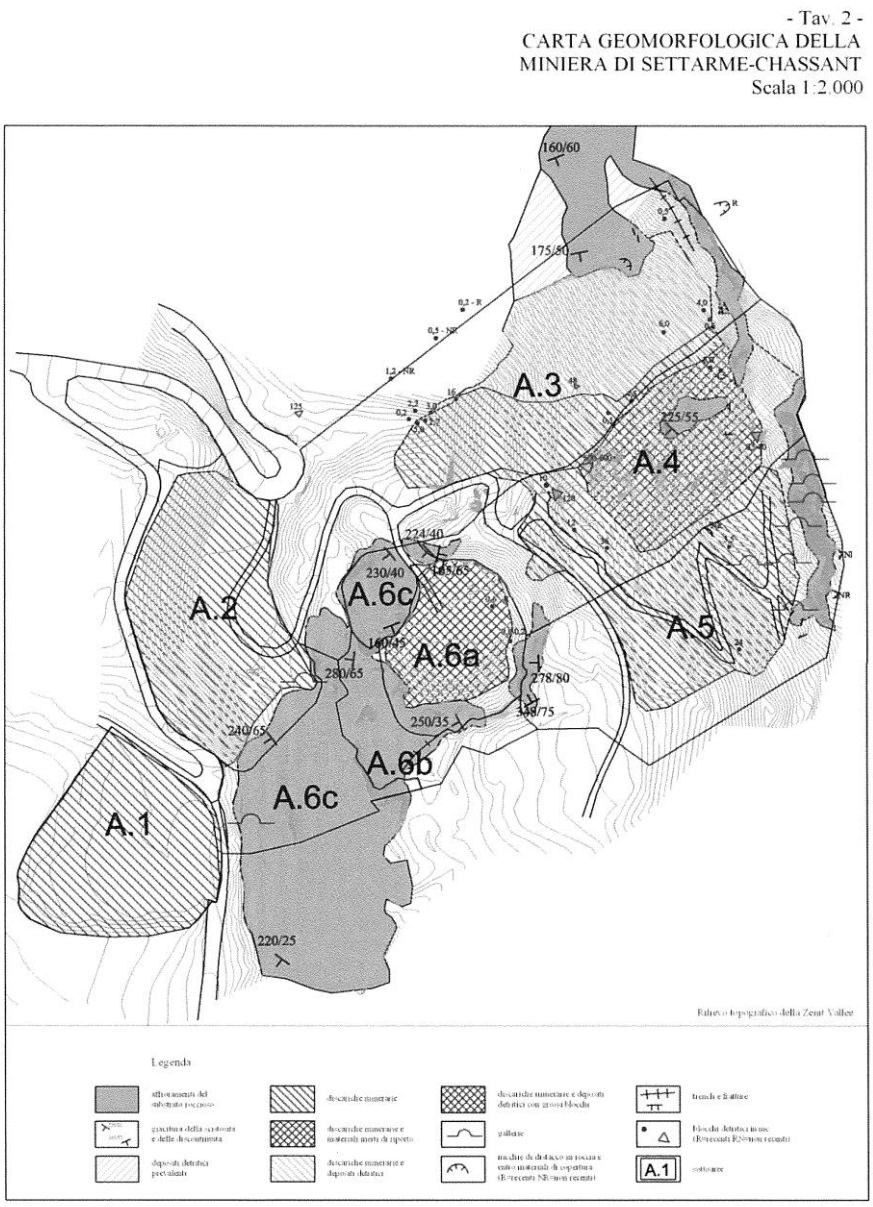


FIG. 21.: carta geomorfologica della miniera. *Allegato*.

L'estensione delle aree di discarica di smarino contenenti amianto è pari a 48.494 m^2 distribuiti su una superficie complessiva pari a circa 148.899m^2.

Dalle analisi si evince che i materiali di smarino contenenti amianto crisotilo, presenti nelle ex aree di cava risultano avere una concentrazione di amianto variabile tra l'1 e il 9%.

Al 30 giugno 2011 risultavano realizzati e conclusi gli interventi di messa insicurezza d'emergenza previsti sull'intero sito, in particolare per quanto riguarda gli imbocchi delle gallerie minerarie presenti nelle aree A, B, C e D.

Tali interventi sono consistiti in:

- Interventi di chiusura e sigillatura degli imbocchi delle gallerie attraverso il posizionamento di idonee reti in acciaio opportunamente fissate ed in grado di impedire l'accesso da parte di persone.
- Posizionamento di idonea cartellonistica di pericolo per rischio amianto e di divieto di accesso presso ogni imbocco di galleria con esclusione di quelle ubicate lungo le pareti rocciose dell'area D in quanto inaccessibili anche a piedi.
- Posizionamento di idonea cartellonistica di pericolo per rischio amianto e divieto di accesso nelle aree circostanti le discariche e le aree minerarie.

Successivamente, con Decreto del Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare prot.1709 del 25/07/2011, è stato approvato il Progetto Definitivo "Interventi nelle sottoaree A1 - A2 - A3 - A6 e realizzazione di un bacino di confinamento".

L'ipotesi di rimozione totale del materiale presente è stata esclusa per evidente insostenibilità dei costi. L'intervento cardine risulta essere la messa in sicurezza permanente, la bonifica prevede inoltre la realizzazione di una rete drenante delle acque superficiali ed una successiva successiva sistemazione finale a verde del terreno.

L'importo dei lavori a base d'asta è stato di 2225784,81 euro, IVA esclusa, di cui 126350,00 euro per oneri per la sicurezza non soggetti a ribasso e di 3500,00 euro per oneri per sicurezza per il piano di monitoraggio e controllo.

FIG. 22.: Cartellonistica posta all'ingresso del SIN.

3.1.1. IL BACINO DI CONFINAMENTO

La sottoarea A6 era coltivata in parte come cava a cielo aperto con la formazione di un "imbuto" di ampiezza significativa, alla cui base avevano origine diverse gallerie.

Per evitare il trasporto e il conferimento degli sterili contaminati da amianto presso la discarica per rifiuti speciali non pericolosi sita in località Valloiolle di Pontey (AO), di proprietà della Regione Autonoma Valle d'Aosta (dove era stata predisposta una apposita cella per rifiuti pericolosi), come inizialmente richiesto dal Ministero dell'Ambiente, lo stesso Ministero dell'Ambiente ha accolto la proposta di realizzare un idoneo bacino di confinamento all'interno del cratere della sottoarea A6, prevedendo una protezione del fondo, delle pareti e della copertura superficiale finale secondo le prescrizioni indicate nell'allegato 1 del D.Lgs. n.36/2003 per le discariche per rifiuti pericolosi, prevedendo peraltro alcune varianti in deroga dettate dalla particolarità morfologica e geologica del sito. Dopo gli scavi e i riporti per la formazione e la sagomatura del cratere il bacino risultava avere una capacità di circa 29000 m^3. In seguito si è proceduto con la formazione di strati drenanti e la posa dei teli come riportato in dettaglio qui di seguito:

Il fondo è caratterizzato (partendo dal basso):

- Strato di materiale limoso-argilloso di 30cm
- 1^ geomembrana in HDPE liscio di 2 mm
- Strato drenante di 25 cm con tubazione di controllo infratelo confluente in apposito pozzetto di sollevamento attrezzato con eletropompa e raccolte in apposito pozzetto di monitoraggio.
- 2^ geomembrana in HDPE liscio di 2 mm
- Manto geocomposto antipunzonamento di 10mm
- Strato protettivo drenante sul fondo di 50 cm con tubazione di raccolta delle acque di drenaggio confluente in apposito pozzetto.

Le pareti sono costituite da (dal basso):

- Manto geocomposito antipunzonamento di 10mm
- 1^ geomembrana in HDPE ruvido di 2mm
- Georete tridimensionale di separazione tra le due geomembrane sulle pareti
- 2^ geomembrana in HDPE ruvido si 2mm
- Manto geocomposito antipunzonamento di 10mm

La copertura superficiale dovrà avere una pendenza massima dell'8% in direzione E-W raccordata uniformemente con le quote limitrofe. Avrà una copertura costituita da:

- Geomembrana HDPEliscio di 1.5mm
- Strato protettivo drenante di 50cm con raccolta delle acque meteoriche e confluenti in un pozzetto collegato con idonea rete fognaria di smaltimento
- Strato protettivo in TNT
- Strato superficiale di copertura di 1m di terreno naturale e vegetale

FIG. 23.: Preparazione del bacino di confinamento della sotto-area A6. *Foto di C. Albonico del 26/11/2014*

FIG. 24.: Riempimento della sotto-area A6 con il materiale proveniente dalla sotto-area A1. *Foto di C. Albonico del 31/03/2015*

3.1.2. LA SOTTO AREA A1

Per la sottoarea A1 è stata prevista un'operazione di bonifica mediante la rimozione completa dello sterile contenente amianto (circa 15.000 m^3) e il suo conferimento all'interno del bacino di confinamento nella sottoarea A6.

La bonifica della sottoarea A1 non colmerà completamente il bacino di confinamento che, per tale motivo, verrà utilizzato per abbancare i materiali inquinati derivanti dagli interventi che, in futuro, interesseranno le altre aree.

3.1.3. LE SOTTO AREAE A2 E A3

Per la sottoarea A2 (in scarpata) sono previsti lo scavo ed il trasporto nel bacino di confinamento di una parte del materiale contaminato, la realizzazione di opere di sostegno e drenaggio e riprofilature, sistemazioni finali e opere a verde. Gli interventi nella sottoarea A3 prevedono lo scavo ed il trasporto di una parte del materiale contaminato nel bacino di confinamento, la realizzazione di un terrapieno, di un vallo e di opere di stabilizzazione e la sistemazione finale a verde.

Gli interventi di bonifica e messa in sicurezza permanente delle sottoaree A1 – A2 – A3 – A6, sopra citati, sono iniziati nel mese di giugno 2014 e sono in corso di ultimazione, compresa la sistemazione finale. Per eseguire questi interventi è stata costituita una Associazione Temporanea di Imprese.

Successivamente, a seguito dei nuovi finanziamenti disposti dall'art.1, comma 50, della Legge 23 dicembre 2014 n. 190 (Legge di Stabilità 2015), si è reso necessario effettuare una nuova verifica delle aree interessate dalla presenza di sterili contenenti amianto sul territorio, ed in particolare nelle aree B, C e D, essendo intercorsi tredici anni dall'emanazione del Decreto 26 novembre 2002 (Perimetrazione del sito di interesse nazionale di Emarese), successivamente modificato dal Decreto 6 ottobre 2006. Il finanziamento iniziale, infatti, non era sufficiente per bonificare e mettere in sicurezza permanente l'intero SIN di Emarèse e, per tale motivo, le indagini e le attività si sono sempre concentrate nell'area a

maggior impatto ambientale e sanitario (area A). D'altro canto il decreto relativo alla perimetrazione del sito prevede, all'art.1, che «la perimetrazione potrà essere modificata con decreto del Ministro dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare nel caso in cui dovessero emergere altre aree con una possibile situazione di inquinamento, tale da rendere necessari ulteriori accertamenti analitici e/o interventi di bonifica.»

Tale ricognizione, effettuata da un Geologo facente parte dell'Associazione Temporanea di Professionisti ha evidenziato sostanzialmente alcune discariche di sterili non comprese nella perimetrazione attuale del SIN. Altre discariche, o parti di esse, ubicate all'interno dell'attuale perimetrazione, verrebbero escluse dai futuri interventi di bonifica e messa in sicurezza permanente in quanto rinaturalizzate spontaneamente. I criteri di esclusione adottati non si basano esclusivamente sul grado di rinaturalizzazione spontanea delle scarpate, ma anche sulla loro ubicazione e sugli impatti secondari connessi agli interventi di bonifica/messa in sicurezza, ed in particolare quelli dovuti alla realizzazione di piste di cantiere per il transito dei mezzi, e al conseguente taglio di numerosi alberi ad alto fusto (le discariche in oggetto si trovano in una zona prevalentemente boscosa).

4. ANALISI DELL'AMIANTO

La determinazione delle varie forme di amianto contenute in campioni in massa costituisce un problema analitico complesso, a cui a tutt'oggi non è stata data una soluzione soddisfacente. Com'è noto, esistono varie tecniche analitiche per la determinazione quantitativa e qualitativa delle varie forme di amianto; tutte, però, presentano vantaggi e svantaggi. Le tecniche microscopiche - ottiche o elettroniche - permettono di distinguere tra le varietà asbestiformi e quelle non asbestiformi di uno stesso minerale ma forniscono dati solo in termini di numero di fibre presenti in un campione. La conversione da numero di fibre a valore ponderale - che costituisce l'espressione più adeguata dei risultati per un'analisi di campioni in massa - è soggetta a numerosi errori soprattutto se viene impiegata la microscopia ottica. Questi errori possono essere contenuti se si utilizza la microscopia elettronica a scansione (SEM) integrata dalla microanalisi a raggi X del campione. In ogni caso, l'uso delle tecniche microscopiche di conta delle fibre è limitato, nel caso di campioni in massa, da un problema addizionale: il campione in massa, a meno che non sia molto friabile o non sia costituito da una polvere molto fine, deve prima essere macinato per poter poi essere analizzato. Il tipo e la durata della macinazione, oltre che la durezza e altre caratteristiche mineralogiche del campione, determinano le dimensioni, e quindi il numero delle fibre che verranno contate. In altre parole, la conta e la misura delle dimensioni geometriche delle fibre verrà effettuata su un artefatto. La conversione da numero di fibre a valore di massa risulterà ancora più aleatoria e soggetta ad errori che nel caso di campioni aereodispersi o polveri fini dove le fibre vengono contate così come sono state campionate. Per quanto riguarda la determinazione ponderale delle varie forme di amianto, si è fatto ricorso, negli ultimi anni, fondamentalmente a due tecniche: la diffrattometria a raggi X (DRX) e la spettroscopia infrarossa in trasformata di Fourier (FT.IR). Negli ultimi anni sono stati sviluppati vari metodi diffrattometrici che hanno permesso di superare alcuni inconvenienti legati sia alla tecnica in sé sia alla sua applicazione all'amianto. Il metodo che sembra aver dato i migliori risultati è quello del "filtro d'argento", che permette di quantificare e correggere in maniera semplice l'effetto di assorbimento dei raggi X da parte del campione. In questo modo la risposta diffrattometrica dell'analita viene resa indipendente dalla matrice nella

quale si trova disperso, per cui l'analisi quantitativa risulta adeguatamente riproducibile.[9]

L'analisi quantitativa mediante diffrattometria a raggi X può essere eseguita, oltre che per mezzo di curve di calibrazione, applicando il metodo di Rietveld. Il metodo di Rietveld è un metodo che utilizza l'intero profilo di diffrazione misurato con un diffrattometro per polveri. Tale metodo permette, tra l'altro, di eseguire analisi quantitative su campioni costituiti da più fasi cristalline. Il metodo si basa sulla minimizzazione di una funzione che rappresenta la differenza tra il profilo determinato sperimentalmente (diffrattogramma osservato del campione) e quello calcolato:

$$\sum (y_i^o - y_i^c)^2 \longrightarrow Min$$

[9] Allegato 1 D.M 06/09/1994 (modificato)

5. FTIR

La spettroscopia FTIR è una delle tecniche indicate dal D.M. 14 maggio 1996 per la determinazione quantitativa delle fibre di amianto in campioni di roccia.

5.1. ANALISI SPETTROSCOPICA: CONCETTI FONDAMENTALI E DESCRIZIONE DELLA TECNICA

5.1.1. ANALISI ALL'INFRAROSSO

Il FTIR è un metodo di analisi spettroscopica. I metodi di analisi spettroscopica si basano sull'assorbimento/emissione di energia, sotto forma di radiazione elettromagnetica (con lunghezze d'onda comprese fra 0,78 µm -limite del visibile- e 1000 µm nel caso della regione IR), da parte delle molecole e delle strutture cristalline. Lo spettro infrarosso è caratteristico di ogni sostanza cristallina, analogamente allo spettro di diffrazione dei raggi X. Mentre quest'ultimo, però, è dipendente dalla periodica ripetizione degli atomi su un grande intervallo, lo spettro infrarosso è sensibile all'ordine a corto intervallo di disposizione atomica.

Lo spettro infrarosso si può suddividere in:

- IR vicino* (NIR, Near InfraRed) da 0,78 a 2,5 µm (ovvero da circa 13000 a 4000 cm^{-1})
- IR medio* (MIR, Mid InfraRed) da 2,5 a 50 µm (ovvero da 4000 a 200 cm^{-1})
- IR lontano (FIR, Far InfraRed) da 50 a 1000 µm (ovvero da 200 a 10 cm^{-1})

*Rispetto alla regione visibile dello spettro elettromagnetico.

L'interazione della materia con la radiazione elettromagnetica infrarossa può causare transizioni tra livelli rotazionali e vibrazionali delle molecole. Quando una molecola emette o assorbe radiazione e.m. "salta" da uno stato stazionario ad un altro (avviene una transizione tra due livelli energetici). Gli stati superiori non sono stazionari o stabili perché l'atomo o la molecola decade da questo stato spontaneamente:

$$\Delta E = E_f - E_i = h\nu = hc\bar{\nu}$$ Legge di Bohr-Einstein

se $\Delta E > 0$ l'atomo o la molecola assorbe energia e un fotone viene assorbito;

se $\Delta E < 0$ l'atomo o la molecola perde energia e un fotone viene emesso.

$$\bar{\nu} = \frac{\Delta E}{hc}$$ frequenza di transizione

Le frequenze di assorbimento/emissione dipendono dalla differenza di energia tra i vari livelli stazionari.

In una molecola gli atomi possono oscillare intorno alle loro posizioni di equilibrio e la molecola può ruotare intorno a determinati assi.

$$\Delta E_{vib} > \Delta E_{rot}$$

Nel caso di un reticolo cristallino i moti rotazionali sono ovviamente preclusi e sono interessati solo quelli vibrazionali.

Solo le vibrazioni che causano una variazione del momento di dipolo del legame provocano assorbimento della radiazione infrarossa (IR attive).

Ogni banda di assorbimento nell'IR è caratterizzata da tre parametri:

1. Posizione;
2. Intensità;
3. Forma.

In base alla loro intensità, le bande vengono classificate nel modo seguente:

- Forti (s, strong);
- Medie (m, medium);
- Deboli (w, weak).

Riguardo alla forma, le bande di assorbimento nell'IR possono essere di due tipi:

- Strette (sharp)
- Larghe (broad)

Con uno FTIR vengono acquisiti separatamente due segnali (l'interferogramma del background e quello del campione) che vengono successivamente convertiti, dal computer associato allo strumento, nei rispettivi spettri a singolo canale (lo spettro è l'intensità del segnale in funzione del numero d'onda o della frequenza) per mezzo di un algoritmo (la Trasformata di Fourier Veloce o FFT). Infine, dagli spettri a singolo canale si ottengono gli spettri IR in assorbanza o trasmittanza.

5.1.2. LA STRUMENTAZIONE

Per effettuare analisi spettroscopiche nel campo dell'IR si possono utilizzare due diversi tipi di strumentazione:

1. Spettrometri a dispersione, del tipo ratio recording e a bilanciamento ottico;
2. **Spettrometri a interferenza e trasformata di Fourier.** (segue descrizione)

Gli spettrometri in trasformata di Fourier, diversamente da quelli a dispersione, registrano lo spettro in modo simultaneo alle varie lunghezze d'onda dell'intervallo spettrale. Il loro funzionamento è reso possibile da:

- L'interferometro (un dispositivo meccanico)
- La trasformata di Fourier (un algoritmo matematico; in sigla FT).

Il segnale analogico (continuo) viene campionato e quantificato (digitalizzato) da un convertitore A/D. Il segnale discreto viene quindi trasformato nello spettro corrispondente mediante un algoritmo veloce di trasformata discreta (FFT).Gli spettri IR in assorbanza o trasmittanza vengono visualizzati sul monitor del pc quasi istantaneamente.

Per le analisi di cui segue descrizione è stato usato il BRUKER TENSOR II e i dati sono stati gestiti con il software OPUS 4. *(segue breve descrizione)*

5.1.3. L'INTERFEROGRAMMA E LA TRASFORMATA DI FOURIER

Gli interferogrammi contengono tutte le informazioni necessarie per identificare i campioni analizzati; questi tracciati, però, sono di difficile lettura e perciò vengono convertiti nei rispettivi spettri.

Attraverso la FT si passa dall'interferogramma, che descrive la variazione di intensità del segnale in funzione del tempo o del ritardo, ad uno spettro, che descrive la variazione del segnale in funzione della frequenza o del numero d'onda.

L'interferometro di uno FTIR ha sostituito il monocromatore di uno strumento di tipo dispersivo. Il classico interferometro di Michelson consiste in uno specchio semiargentato B che agisce come divisore di fascio (beam splitter) dividendo in due fasci, approssimativamente di uguale intensità, la radiazione IR proveniente dalla sorgente A. Un fascio prosegue diritto è viene riflesso da uno specchio D totalmente argentato. Questo fascio ripete il cammino percorso e parte di esso viene diviso dal beam splitter verso il campione E e verso il detector F (la parte restante di questo fascio ritorna alla sorgente ma questa porzione non è di alcun interesse). Analogamente l'altra parte del fascio viaggia verso l'alto in direzione dello specchio C completamente argentato dal quale viene riflesso ripetendo il cammino percorso, incide sul divisore di fascio ed una porzione prosegue verso il campione e il detector. In tal modo i due fasci, avendo percorso cammini ottici differenti si riuniscono e possono interferire tra loro.

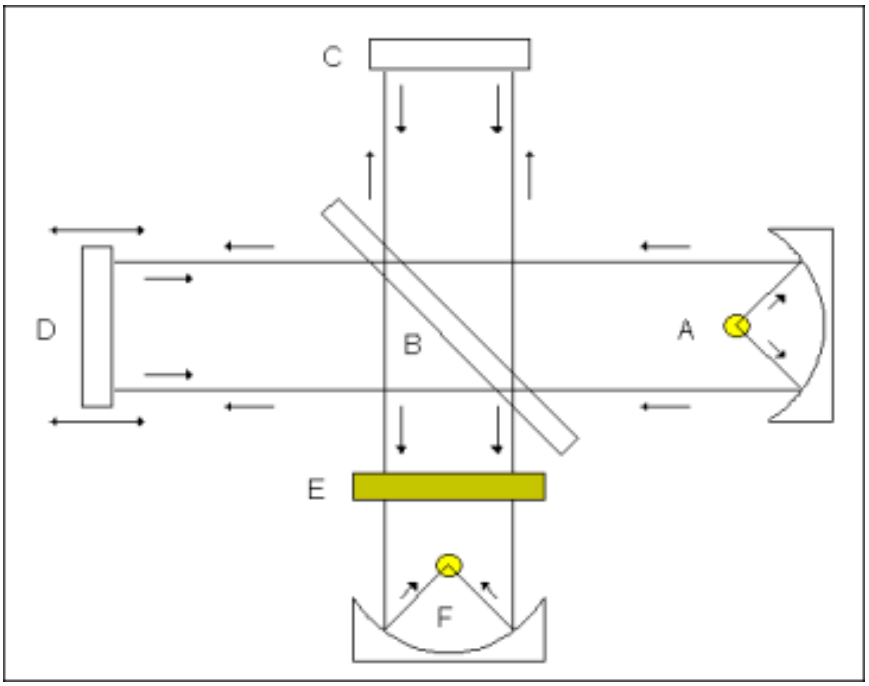


FIG. 25.: l'interferometro di Michelson

Lo specchio D è mobile, mentre lo specchio C è fisso. In tal modo la differenza di cammino ottico δ tra i due fasci può essere variata a piacere. In assenza di qualsiasi sostanza assorbente nell'IR lungo il cammino ottico delle

radiazioni, e nel caso di una radiazione monocromatica, si ottiene un segnale (detto interferogramma) nel quale compaiono dei massimi e dei minimi di intensità in funzione di δ; si ha interferenza costruttiva quando $\delta = n\lambda$ e distruttiva $\delta = (2n + 1)\frac{\lambda}{2}$ (con $n = 0,1,2, \ldots$).

Nel caso di un beam splitter ideale l'interferogramma (segnale in funzione della differenza di cammino ottico, o ritardo, δ) di una radiazione monocromatica è dato da:

$$I(\delta) = B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta)$$

dove:

$I(\delta)$ è l'intensità della radiazione che giunge al rivelatore in funzione del ritardo ottico;

δ è il ritardo o differenza di cammino ottico;

$B(\bar{\nu})$ è l'intensità della sorgente al numero d'onda $\bar{\nu}$ (spettro), modificata dalle caratteristiche strumentali.

Quando la sorgente non è monocromatica, ma emette più radiazioni elettromagnetiche o una radiazione continua, l'interferogramma risultante sarà dato dalla sovrapposizione degli interferogrammi corrispondenti a ciascun numero d'onda. L'interferogramma di una radiazione policromatica mostra un massimo centrale molto pronunciato che corrisponde allo ZPD (zero path difference):

La trasformata di Fourier, per segnali continui, converte l'interferogramma nello spettro corrispondente:

$$B(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta)\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\delta$$

La trasformazione inversa (o antitrasformata di Fourier) converte, invece, lo spettro nell'interferogramma corrispondente:

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu})\cos(2\pi\bar{\nu}\delta)d\bar{\nu}$$

La trasformata di Fourier per segnali continui mostra che teoricamente dovremo muovere lo specchio mobile dell'interferometro ad una distanza infinitamente grande e ad una risoluzione infinitamente elevata. Anche se la FT viene effettuata usando un PC dedicato a questo scopo l'interferogramma viene misurato digitalizzando il segnale proveniente dal detector in funzione del ritardo δ. Il segnale è digitalizzato ad intervalli ben precisi, corrispondenti ad incrementi finiti ed uguali del ritardo (e non ad intervalli infinitamente piccoli del ritardo). Inoltre appare chiaro che l'interferogramma non può essere misurato ad un ritardo di ∞ cm. Per questi motivi la funzione $B(\bar{\nu})$ sarà data da una sommatoria Σ piuttosto che da un integrale $\int$. Inoltre non potendo estendere tale sommatoria tra - ∞ e + ∞, per ovvi motivi strumentali, occorrerà "troncare" il segnale destinato all'elaborazione matematica. Ciò crea alcune "anomalie" nell'interferogramma che vengono eliminate con l'ausilio di adeguate funzioni correttive. Inoltre l'interferogramma acquisito non è mai simmetrico rispetto al punto ZPD.

Le funzioni correttive sono:

1) la correzione della fase;

2) la risoluzione della fase;

3) la funzione di apodizzazione;

4) il fattore di zerofilling.

Nel caso di segnali discreti (digitalizzati) è necessario calcolare numericamente la trasformata discreta di Fourier (DFT). Tale calcolo risulta complesso. Ad esempio, nel caso della trasformata discreta di Fourier in forma complessa è necessario eseguire numerose moltiplicazioni complesse e addizioni complesse, ma ogni addizione complessa richiede, in realtà, due addizioni reali, e ogni moltiplicazione complessa richiede quattro moltiplicazioni reali e due addizioni. Un deciso miglioramento della velocità di calcolo può essere compiuto utilizzando un algoritmo veloce di calcolo della trasformata discreta. Tale algoritmo è noto col nome di Fast Fourier Transform (FFT). In realtà l'acronimo FFT indica una classe di algoritmi efficienti per il calcolo della trasformata discreta di una sequenza periodica.

Vantaggi della conversione dell'interferogramma in spettro:

- L'energia in arrivo al rivelatore è maggiore, di conseguenza anche il rapporto segnale/rumore è maggiore e quindi aumentano precisione e accuratezza degli spettri.
- L'acquisizione dei dati è molto più rapida, infatti il sistema interferometrico consente di «fotografare» lo spettro nello stesso tempo in cui un sistema a dispersione traccia una porzione di spettro ampia quanto la banda passante. Questo consente di effettuare in rapida sequenza una serie di spettri (da 10 a 20) ed eventualmente di presentare, alla fine, la media di tutte le scansioni.
- Accuratezza e riproducibilità delle lunghezze d'onda sono elevate (0,01 cm^{-1}) perché un raggio laser controlla il movimento e la velocità dello specchio mobile durante l'elaborazione dei dati.
- Non c'è luce diffusa.

Non si verifica alcun effetto di riscaldamento del campione perché la sorgente è posizionata sufficientemente lontano.

5.1.4. ANALISI QUALITATIVA E QUANTITATIVA

L'analisi FT-IR può essere di tipo qualitativo o **quantitativo**.

L'analisi qualitativa mineralogica all'infrarosso può essere eseguita anche senza conoscere i dettagli della teoria dell'interazione delle radiazioni IR con le sostanze cristalline, poiché lo spettro IR, malgrado le sue complessità, è sufficientemente caratteristico di ogni sostanza da permetterne l'identificazione ad un operatore con una discreta esperienza. Le bande di assorbimento predominanti negli spettri IR dei minerali sono quelle dovute alle vibrazioni interne degli anioni poliatomici come, ad esempio, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, ecc. Esistono in commercio librerie di minerali, contenenti centinaia di spettri, che agevolano l'identificazione delle fasi cristalline presenti in un campione. Lo spettro IR del campione viene comparato con quelli presenti nella libreria (Spectrum Search), utilizzando diversi tipi di algoritmi. In base alla somiglianza tra lo spettro del campione e quelli dei minerali presenti nella libreria si può arrivare ad identificare lo spettro incognito. Naturalmente le cose si complicano quando nel campione analizzato sono presenti più fasi cristalline i cui picchi possono sovrapporsi tra loro. La ricerca può essere effettuata anche basandosi solo su uno o più picchi (Peak Search) piuttosto che su tutto lo spettro IR.

L'analisi quantitativa all'IR si basa, come per gli altri campi spettrali, sulla legge di Lambert-Beer. Per effettuare un'analisi quantitativa è fondamentale la scelta della banda di assorbimento su cui effettuare la misura di assorbanza; da questa, poi, si risale alla concentrazione con il **metodo della retta di calibrazione** (crf. 5.1.4.1) o il metodo dell'aggiunta. Nel caso dei campioni solidi questi devono essere macinati finemente, diluiti con un solido trasparente e pressati utilizzando presse idrauliche, in modo da ottenere una pastiglia

5.1.4.1. METODO DELLA RETTA DI CALIBRAZIONE (Linear Calibration Method)

Quando una radiazione monocromatica incide su un mezzo assorbente la variazione dell'intensità della radiazione dipende dalla sua frequenza, dalla natura, dalla concentrazione e dallo spessore del mezzo assorbente.

Se I_0 è l'intensità della radiazione incidente e I quella della radiazione trasmessa, la quantità di radiazione assorbita può essere misurata in diverse maniere:

$T = \frac{I}{I_0}$ (trasmittanza) $0 \leq T \leq 1$

$T\% = \frac{I}{I_0} \cdot 100$ (trasmittanza percentuale) $0 \leq T\% \leq 100$

$A = \log_{10} \frac{1}{T} = 2 - \log_{10} T\%$ (assorbanza) $0 \leq A < +\infty$

Ad es. quando $A = 2$ si ha che $T\% = 1$.

Per un componente disperso in un mezzo non assorbente la legge di Beer si esprime come:

$$A(\bar{\nu}) = -\log_{10} T(\bar{\nu}) = a(\bar{\nu}) \cdot b \cdot c$$

dove:

$A(\bar{\nu})$ è l'assorbanza al numero d'onda $\bar{\nu}$;

$a(\bar{\nu})$ è l'assorbività al numero d'onda $\bar{\nu}$;

b è il cammino ottico in cm (spessore della pastiglia);

c è la concentrazione del componente nel campione.

Per una miscela di N componenti l'assorbanza totale a $\bar{\nu}$ è data da:

$$A(\bar{\nu}) = \sum_{i=1}^{N} a_i(\bar{\nu})\, bc_i$$

Deviazioni dalla legge di Beer sono note e si verificano per diversi motivi (radiazione non perfettamente monocromatica, mezzo attraversato non otticamente omogeneo, specie assorbenti non completamente indipendenti fra loro, ecc.).

L'analisi quantitativa si effettua costruendo una curva di taratura riportando in un grafico l'assorbanza in funzione della concentrazione. Si dovranno, pertanto, preparare degli standard del composto che vogliamo determinare e misurarne l'assorbanza.

Gli svantaggi principali di questa tecnica analitica sono dovute al fatto che si dovrebbero preparare degli standard in una matrice simile a quella del campione da analizzare e che non si hanno informazioni morfologiche.

La conoscenza dello spettro IR della sostanza da analizzare è necessaria per determinare la lunghezza d'onda più adatta per l'analisi. Questa lunghezza d'onda è sempre quella corrispondente ad un massimo di assorbimento perché consente la massima precisione e sensibilità nell'analisi poiché piccoli errori strumentali nella localizzazione della lunghezza d'onda hanno valore trascurabile sul valore misurato dell'assorbanza.

Se un campione ha un elevato potere di assorbimento occorrerà usare frazioni molto piccole di campione con conseguente possibilità di aumento degli errori di pesata. Come riferimento (background) si utilizza una pastiglia di KBr ottenuta nelle medesime condizioni di quella del campione e degli standard. Se la quantità di campione è elevata nello spettro in trasmittanza si osserveranno delle regioni con assorbimenti forti ed allargati (bassa trasmittanza). È buona regola che la trasmittanza non sia mai inferiore all'1% (cioè che l'assorbanza non sia mai superiore a 2). Quando $T < 0.01$ nella conversione da trasmittanza ad assorbanza (ad es. per effettuare un'analisi quantitativa) si possono generare degli artefatti.

Per costruire la retta di calibrazione si devono preparare almeno 5 standard di diversa concentrazione, acquisire gli spettri in assorbanza degli standard e del KBr e riportare in un grafico l'assorbanza o l'area del picco scelto per l'analisi quantitativa

in funzione della concentrazione. Il software determinerà la migliore retta interpolatrice col metodo dei minimi quadrati. Se lo spessore delle pastiglie di KBr è lo stesso il fattore b rimane costante e lo si può inglobare insieme ad $a(\bar{\nu})$ in un'unica costante (coefficiente angolare della retta passante per l'origine) $k(\bar{\nu})$:

$$A(\bar{\nu}) = k(\bar{\nu}) \cdot c$$

$$a(\bar{\nu}) \cdot b = \frac{A(\bar{\nu})}{c} = \tan \alpha$$

Nelle stesse condizioni sperimentali si acquisisce lo spettro del campione. Se il picco ha una elevata intensità (a grande) è necessaria una concentrazione c inferiore dell'incognito; se il picco ha una bassa intensità (a piccolo) la concentrazione deve essere aumentata oppure si dovrebbero preparare pastiglie più spesse (b maggiore).

Per mezzo della retta di calibrazione si determina la concentrazione incognita del componente nel campione nota la sua assorbanza.

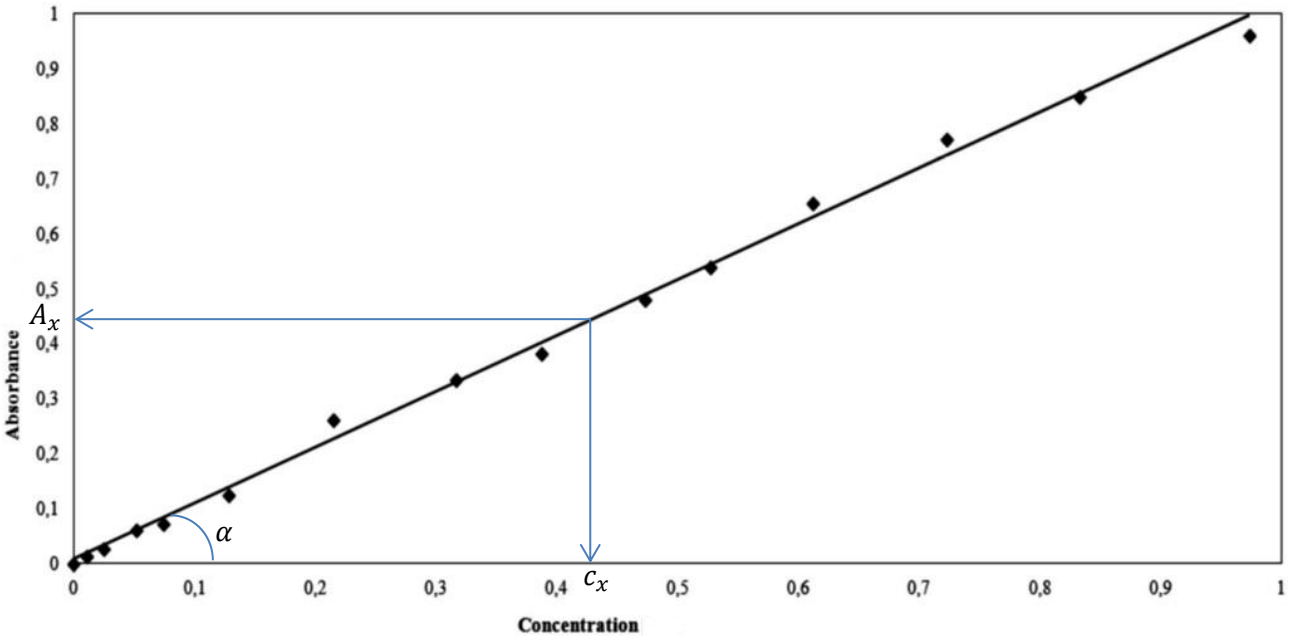


FIG. 26.: retta di calibrazione, esempio.

5.2. BRUKER TENSOR II

Lo strumento utilizzato per misurare gli spettri IR è stato uno spettrometro infrarosso in trasformata di Fourier BRUKER TENSOR II. Questo strumento è costituito essenzialmente da una base (o banco ottico) sigillato e permanentemente essiccato. Lo strumento è costituito da 5 compartimenti:

- Sorgente IR / Elettronica
- Ruota aperture/film
- Interferometro
- Portacampione
- Detector

La sorgente IR (GLOBAR) è costituita da una barra di SiC che emette la radiazione IR quando è mantenuta ad alta temperatura per riscaldamento elettrico. La radiazione emessa è policromatica e le lunghezze d'onda cadono nel MIR (tra $7500 \div 370\ \mathrm{cm}^{-1}$). La sorgente segue approssimativamente la curva di emissione del corpo nero ed è raffreddata ad aria.

Nel TENSOR II l'interferometro non è quello di Michelson ma del tipo ad angolo cubo, permanentemente allineato (ROCKSOLID interferometer). Il compartimento dell'interferometro è sigillato e permanentemente essiccato. L'interferometro è controllato da una sorgente laser che genera una luce invisibile, monocromatica, di lunghezza d'onda pari a 850 nm.

Il compartimento portacampioni è separato dal vano ottico principale mediante una finestra di KBr (range di trasmissione $33000 \div 280\ \mathrm{cm}^{-1}$, 50% del valore per uno spessore della finestra di 4 mm). Lo strumento è fornito di attacchi per lo spurgo dei vani campione ed interferometro, collocati sul retro. Il comparto portacampioni può essere spurgato con aria secca o azoto per prolungare la durata dei componenti ottici igroscopici e ridurre la presenza di CO2 e vapore acqueo.

Il detector impiegato è il DLaTGS (deuterated L-alanine doped triglycene sulphate), idoneo nel il range spettrale $12000 \div 350\ \mathrm{cm}^{-1}$, integrato con un preamplificatore ed un convertitore A/D.

L’acquisizione di uno spettro infrarosso in trasmittanza o in assorbanza si può suddividere in tre fasi:

1. Acquisizione dell’interferogramma del background (riferimento, cioè senza il campione, ad esempio una pastiglia di KBr) e trasformazione nel relativo spettro detto a singolo canale $\mathrm{R}(\bar{\nu})$.
2. Acquisizione dell’interferogramma del campione e trasformazione nel relativo spettro a singolo canale $\mathrm{B}(\bar{\nu})$; in questo caso l’assorbimento di determinate frequenze da parte del campione causerà una modificazione dell’interferogramma del background (diminuzione di intensità).
3. Calcolo dello spettro finale in trasmittanza $\mathrm{T}(\bar{\nu}) = \frac{\mathrm{B}(\bar{\nu})}{\mathrm{R}(\bar{\nu})}$ o in assorbanza $\mathrm{A}(\bar{\nu}) = -\log_{10} \mathrm{T}(\bar{\nu})$.

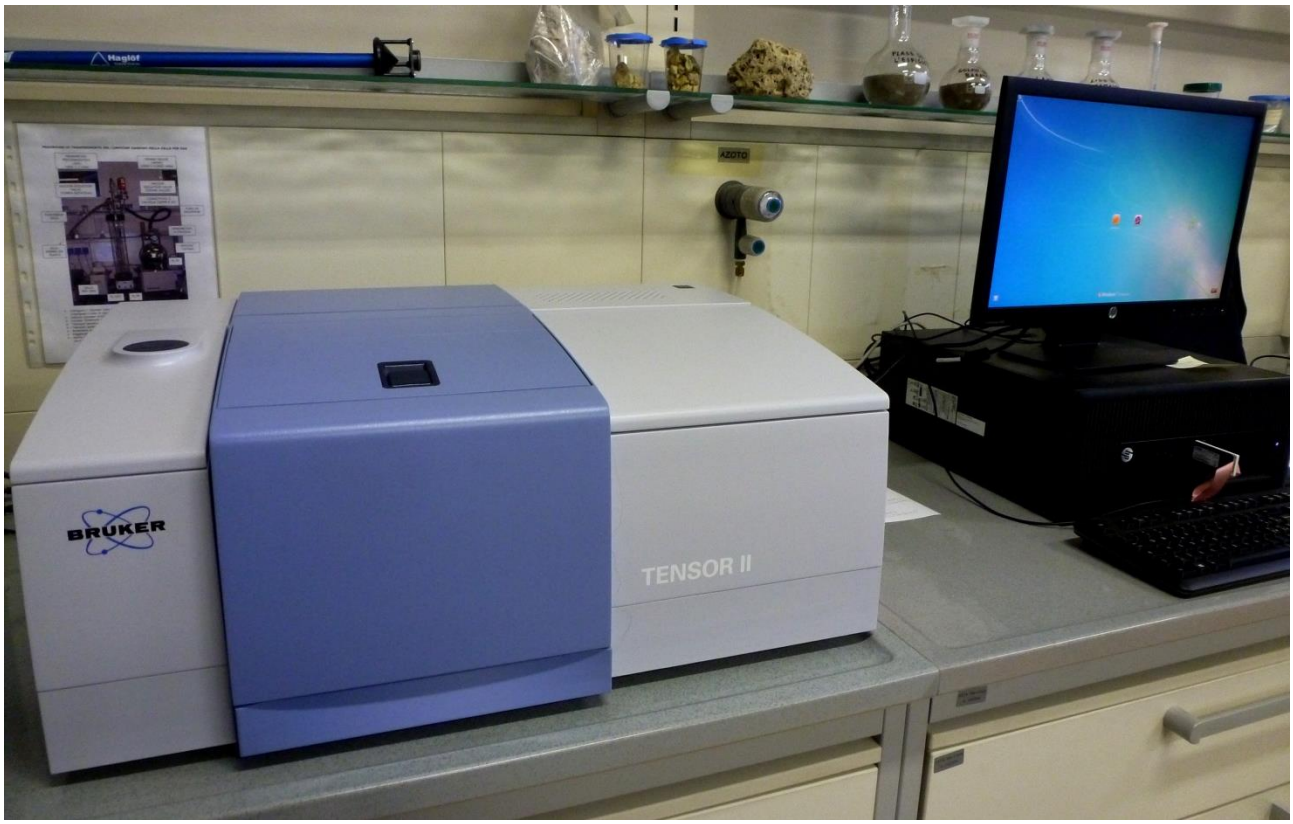


FIG. 27.: Spettrofotometro Bruker Tensor II.

5.3. IL SOFTWARE SPETTROSCOPICO OPUS 7.5

Lo spettrometro infrarosso in trasformata di Fourier TENSOR II è connesso ad un PC sul quale è stato installato il software packages OPUS 7.5, eseguibile in ambiente Windows 7®. OPUS è l'acronimo di OPtics User Software. Il software OPUS consente di acquisire gli interferogrammi, di trasformare gli interferogrammi acquisiti nei corrispondenti spettri a singolo canale, calcolare gli spettri in assorbanza o trasmittanza, manipolare gli spettri, identificare i componenti presenti in un campione, effettuare analisi quantitative, ecc.

Prima di eseguire una misura si deve configurare il banco ottico (tipo di sorgente, apertura, tipo di rivelatore, ecc.), stabilire i parametri di acquisizione (risoluzione, numero di scansioni, modo di acquisizione degli interferogrammi, correlazione tra gli interferogrammi, ecc.) e quelli della FT (risoluzione della fase, correzione della fase, funzione di apodizzazione, fattore di zero filling), nonché il tipo di spettro risultante (in assorbanza o trasmittanza).

Riguardo i parametri della FT la misura strumentale impone che lo specchio mobile dell'interferometro si muova a distanza finita (e non infinita), cioè il segnale deve essere "troncato" utilizzando delle funzioni finestra (o funzioni di apodizzazione) differenti dalla finestra naturale (o BOXCAR APODISATION FUNCTION). Utilizzando la finestra naturale, infatti, compaiono dei lobi secondari da entrambi i lati di una banda di assorbimento. Numerosi studi sono stati condotti al fine di ottenere delle finestre che minimizzino le deformazioni dello spettro (triangolare, Blackman-Harris, ecc.). Queste differenti funzioni di apodizzazione realizzano sempre un compromesso tra la larghezza del picco centrale e le caratteristiche dei lobi secondari (altezza e posizione). La scelta della funzione di apodizzazione più adatta ad una determinata applicazione è difficile da realizzare. Ad esempio, nel caso che si vogliano identificare due frequenze molto vicine si dovrà scegliere una finestra che elimina i lobi secondari. In ogni caso il metodo migliore consiste nel provare sperimentalmente l'effetto che hanno le differenti funzioni di apodizzazione sullo spettro.

L'interferogramma di una radiazione policromatica mostra un massimo centrale molto pronunciato che corrisponde allo ZPD (zero path difference). Un'altra operazione matematica che deve essere effettuata prima di convertire l'interferogramma nello spettro è la correzione della fase. Nel caso ideale quando

acquisiamo un interferogramma da entrambi i lati il segnale risulta simmetrico rispetto al punto $\delta = 0$ (ZPD, Zero Path Difference), cioè è una funzione pari.

$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu} = 2\int_{0}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu}\delta) d\bar{\nu}$ (caso ideale)

Tuttavia, l'interferogramma acquisito sperimentalmente in genere non è simmetrico intorno a $\delta = 0$ e l'interferogramma prende la forma

$$I(\delta) = \int_{0}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos 2\pi\bar{\nu}(\delta - \epsilon) d\bar{\nu} = \int_{0}^{+\infty} B(\bar{\nu}) \cos(2\pi\bar{\nu} - \theta_{\bar{\nu}}) d\bar{\nu}$$

Poiché $\cos(\alpha - \beta) = \cos\alpha \cos\beta + \sin\alpha \sin\beta$ l'addizione di un secondo termine all'angolo di fase $2\pi\bar{\nu}\delta$ ha per effetto di aggiungere la componente "seno", mentre l'interferogramma simmetrico "contiene soltanto coseni"; pertanto la FT di un interferogramma misurato conduce, generalmente, ad uno spettro complesso, invece che ad uno spettro reale. Il processo di rimuovere le componenti seno dall'interferogramma è noto come "correzione della fase".

Nella pratica l'interferogramma viene campionato ad intervalli equispaziati $n \cdot \Delta\delta$, con $n = 0, 1, \ldots, N-1$ e $\Delta\delta$ periodo di campionamento, e i valori numerici quantizzati sono memorizzati nell'HD del PC. Quando si calcola, da questi valori, la FT si otterrà un'altra serie di valori discreti . Pertanto si dovranno usare le versioni discrete della FT (o DFT) e dell'antitrasformata di Fourier (o DFT-1):

$$B(k \cdot \Delta\bar{\nu}) = \sum_{n=0}^{N-1} I(n \cdot \Delta\delta) e^{i2\pi nk/N}$$

$$I(n \cdot \Delta\delta) = \frac{1}{N} \sum_{k=0}^{N-1} B(k \cdot \Delta\bar{\nu}) e^{-i2\pi nk/N}$$

Poiché $\Delta\bar{\nu} = \frac{1}{N \cdot \Delta\delta}$ aggiungendo degli zeri da entrambi i lati dell'interferogramma (zero filling), prima di calcolare la DFT, si aumenta il numero dei punti nello spettro e si diminuisce la spaziatura $\Delta\bar{\nu}$ ottenendo una migliore risoluzione dello spettro.

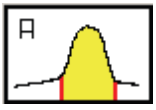
Una volta trasformati gli interferogrammi del campione e del background negli spettri a singolo canale corrispondenti, e calcolato lo spettro in A o T, il software dispone di numerosi comandi per mezzo dei quali è possibile effettuarne la manipolazione dello spettro (correzione della linea di base, conversione $T \leftrightarrow A$, cutting, smoothing, compensazione automatica del vapor d'acqua e della CO_2, sottrazione spettrale, ecc.).

Eseguite le necessarie manipolazioni dello spettro dal menù "valutare" si accede a diversi comandi ed in particolare a quelli che permettono di creare un metodo per l'analisi quantitativa, eseguire l'analisi quantitativa, effettuare la ricerca in libreria e la deconvoluzione dei picchi.

Dopo aver acquisito gli spettri IR degli standard si procede alla sottrazione del backround quindi si crea un metodo per l'analisi quantitativa col software OPUS, dal menu EVALUATE, con "Setup Quant Method".

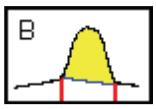
Si aggiungono i vari componenti, ad esempio il crisotilo e l'antigorite, ed il loro tenore negli standard precedentemente preparati. Successivamente si dovrà definire il metodo di integrazione. Per quanto riguarda l'analisi del crisotilo i metodi di integrazione più idonei sono:

Tipo "A"



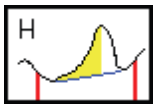
Si calcola l'area del picco scelto per l'analisi quantitativa dopo aver definito i due limiti laterali (empiricamente) ed usando "lo zero" come linea di base.

Tipo “B”



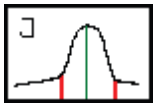
Si calcola l’area del picco scelto per l’analisi quantitativa, definiti i due limiti laterali (empiricamente), usando come linea di base il segmento che unisce i due punti estremi posti sull’inviluppo del picco.

Tipo “H”



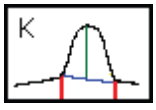
Si calcola la semi-area del picco definiti due limiti laterali (empiricamente) e usando come linea di base la congiungente tra i due punti posti sull’inviluppo del picco (si integra tra il minimo a sinistra ed il massimo).

Tipo “J”



Si misura l’altezza massima (intensità assoluta) del picco.

Tipo “K”



Si misura l’altezza del picco rispetto alla linea di base locale (intensità relativa).

Effettuata l’integrazione si sceglierà il tipo di curva interpolatrice dei dati sperimentali (in genere lineare). Il programma eseguirà i calcoli mostrando in un grafico le intensità o le aree (denotate con Y) correlate alle concentrazioni X note

degli standard, e la migliore curva interpolatrice, determinata col metodo dei minimi quadrati, che passa dai punti sperimentali. Viene mostrata anche l'equazione della curva e il quadrato del coefficiente di correlazione.

Creato un metodo si potrà effettuare l'analisi quantitativa del campione, dal menù EVALUATE, con il comando "Quantitative Analysis", selezionando il file per l'analisi (spettro in assorbanza precedentemente acquisito nelle stesse condizioni sperimentali degli standard) ed il metodo per l'analisi quantitativa.

Nel caso in cui si abbia una sovrapposizione tra il picco scelto per l'analisi quantitativa e i picchi di altri componenti presenti nel nostro campione, sarà necessario, prima di effettuare l'analisi quantitativa, eseguire la deconvoluzione dei picchi.

I principali limiti della spettroscopia IR, utilizzata per la determinazione quantitativa delle fibre di amianto presenti in campioni di roccia, sono:

- La scelta della matrice da utilizzare per la costruzione della retta di taratura;
- La scelta del metodo di deconvoluzione;
- L'assenza di informazioni di tipo morfologico.

Report e spettri possono essere esportati in diversi formati, poiché diverse sono le estensioni supportate dal software. Sono possibili inoltre stampe e layout personalizzati.

5.4. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE E ACQUISIZIONE DELLO SPETTRO

5.4.1. PREPARAZIONE DEGLI STANDARD

PROCEDURA UFFICIALE

Prima di procedere all'analisi dei campioni è necessario tarare lo strumento su un campione standard ufficialmente riconosciuto. Il campione di riferimento per l'analisi del serpentino contenente principalmente *crisotilo* ed *antigorite* viene preparato macinando 1g di crisotilo Johns Manville (o di Balangero) con un mortaio ad agata; la stessa operazione viene ripetuta per lo standard di antigorite che per la definizione dello standard deve provenire dai giacimenti dell'Isola d'Elba ed essere precedentemente selezionato al microscopio elettronico a trasmissione in modo da garantire l'assenza di fibre.

Dal momento che gli spettri IR sono fortemente influenzati dalle orientazioni preferenziali e più in generale dalle dimensioni delle particelle (*scattering) è necessario ridurre le dimensioni lineari delle fibre a pochi micron. Gli standard prevedono una macinatura di almeno 10' per l'Amosite e la Crocidolite e di 30' per il Crisotilo.

Gli standard devono essere preparati come descritto nella seguente tabella *(ripresa da "Protocollo di analisi RFI-CNR per la determinazione dell'amianto nel pietrisco di pietre verdi"*) o comunque è necessario che la calibrazione dello strumento sia fatta in modo da coprire i valori compresi nel range tra il 5 e l'80% di crisotilo.

Standard	Serpentino		Crisotilo	
	%	quantità (mg)	%	quantità (mg)
1	95	28.5	5	1.5
2	90	27.0	10	3.0
3	80	24.0	20	6.0
4	60	18.0	40	12.0
5	20	6.0	80	24.0

Le quantità di serpentino e di crisotilo così pesate sono miscelate manualmente tra loro utilizzando un mortaio di agata, con l'aggiunta di qualche goccia di acetone. In seguito, le polveri di ogni standard vengono mescolate con KBr, preventivamente

essiccato in stufa a 150°C, in un rapporto di [10]3000:30 mg (3 g di KBr ogni 30 mg di polvere). Le miscele sono, quindi, nuovamente macinate in un mortaio di agata fino ad ottenere una polvere fine, omogenea e impalpabile.

Di ciascuna miscela composta da KBr e polvere viene prelevata una quantità pari a 300 mg la quale viene inserita all'interno di una pastigliatrice da 10 mm di diametro, per essere compressa per 2 minuti ad una pressione di 8 tonnellate.

Le condizioni operative dello FTIR dovranno essere le seguenti:

- range analitico: 4000 ÷ 400 cm^{-1}
- apodizzazione: strong
- risoluzione: 1 cm^{-1}
- numero di scansioni del background: 32
- numero di scansioni del campione:32.

PROCEDURA UTILIZZATA (vd crf 8.2.)

La procedura sperimentale utilizzata per l'analisi di un campione di sterile, prelevato presso il SIN di Emarèse, è stata differente. In particolare, gli standard sono stati preparati per diluizioni progressive, con KBr, di una miscela madre di KBr[11] e crisotilo quasi puro proveniente dalla cava di amianto di Emarèse. Anche le condizioni operative del TENSOR II sono state diverse, come descritto in dettaglio nei capitoli successivi.

[10] Sono possibili anche miscele di 200mg

[11] Si usa il KBr per tali analisi in quanto è un sale trasparente alla radiazione IR ed utile per evitare la saturazione in assorbanza del campione

5.5. GLI SPETTRI DEGLI AMIANTI

Dalla letteratura più recente risultano essere state identificate 6 bande significative per i campioni costituiti da crisotilo e antigorite. In particolare dagli studi di C.GROPPO (2005-2006) risulta che *le bande, di tipo lorenziano, sono posizionate a 3570, 3646, 3670, 3677, 3690 e 3699 cm^{-1}. Tutte queste bande, eccetto quella a 3670 cm^{-1}, hanno un significato fisico, essendo posizionate in corrispondenza a picchi reali di crisotilo (3646, 3690 cm^{-1}) e antigorite (3570, 3677, 3699 cm^{-1}). La banda a 3670 cm^{-1} è necessaria per deconvolvere meglio gli spettri dei campioni più ricchi di antigorite. (da C. GROPPO, 2006)*

Sempre dagli stessi studi, in accordo con le pubblicazioni più recenti sull'argomento, si identificano 4 regioni dell'IR in cui cadono le bande caratteristiche degli amianti.

1. 3440 ÷ 3690 cm–1 (vibrazioni di stretching dell'ossidrile)
2. 879 e 1129 cm–1 (vibrazioni di stretching dei legami Si–O)
3. 636 ÷ 773 cm–1 (vibrazioni di anelli e di catene di silicati)
4. 426 ÷ 600 cm–1 (vibrazioni di stretching catione-ossigeno, Mg-O).

Il crisotilo presenta un doppio picco, dovuto agli stretching OH, più intenso a circa 3692 cm–1 e più debole a 3646 cm–1. Altrettanto caratteristica del crisotilo è la banda larga (a causa dei legami ad idrogeno) a circa 3440 cm-1.

Nella zona di vibrazione del legame Si-O-Si c'è un tripletto molto caratteristico a 1.075, 1.020 e 950 cm-1.

Se gli atomi sono disposti in modo ordinato (reticolo) allora la radiazione IR può eccitare dei modi collettivi del reticolo, detti fononi, che si sommano ai modi vibrazionali intramolecolari. I fononi sono modi caratteristici dei reticoli cristallini e forniscono informazioni fondamentali sulla simmetria del cristallo. I segnali tipici sono molto intensi e sono caratteristici della zona del FIR all'inizio del MIR, fino a circa $1000\ \mathrm{cm}^{-1}$. Nella fisica dello stato solido un fonone è un quanto di vibrazione in un solido cristallino cioè un pacchetto elementare di vibrazione o di suono. Quando un modo di vibrazione del cristallo acquista o cede energia lo fa per pacchetti di energia $\mathrm{h}\nu$ Questo pacchetto è considerato una quasi particella Il cristallo scambia dei fononi quando acquista o cede energia. A differenza dei fotoni i fononi non si propagano nel vuoto ma solo in presenza di materia.

Per l'analisi quantitativa del crisotilo si misura l'assorbanza intorno al valore di $3690\ \mathrm{cm}^{-1}$. Questa procedura è piuttosto semplice quando non ci sono fasi mineralogiche che interferiscono, come i polimorfi del serpentino (ed in particolare

l’antigorite). Gli spettri del crisotilo e delle varie forme di serpentino sono tra loro diversi, ma un analista che non abbia mai analizzato all’IR l’antigorite, potrebbe facilmente confonderne lo spettro con quello del crisotilo, attribuendo erroneamente le differenze spettrali alla presenza d’impurezze.

Nell’antigorite il picco relativo alla vibrazione stretching dell’OH è suddiviso in due bande, a 3.682 (fino a 3.697) e 3.640 cm-1, mentre le vibrazioni di stretching del legame Si-O-Si sono due principali, poste a 1.080 e 945 cm-1, con uno shoulder a 1.020 cm-1.

6. XRD

L'analisi XRD è una delle tecniche analitiche strumentali indicate nel D.M. 06/09/1994 come metodo analitico nel caso di matrici solide contenenti amianti.

Si tratta di un'analisi che permette la determinazione qualitativa e quantitativa dell'amianto ed è applicabile ai materiali con un contenuto di amianto compreso fra l´1% e il 90%, ha inoltre una sensibilità che permette di rilevare l´amianto fino a concentrazioni tra 0.5 - 1% wt.

6.1. ANALISI IN DIFFRAZIONE: CONCETTI FONDAMENTALI E DESCRIZIONE DELLA TECNICA

Le interazioni tra le radiazioni elettromagnetiche e la materia sono molteplici. Quando consideriamo l'interazione dei raggi X con la materia possiamo trascurare il campo magnetico dell'onda incidente. Viceversa, il campo elettrico dell'onda pone in moto le cariche (elettroni degli atomi). Gli elettroni in moto, a loro volta, irradiano nelle varie direzioni, poiché qualsiasi carica accelerata emette onde elettromagnetiche. Questo processo di reirradiazione è noto come scattering (diffusione). Come conseguenza di questo effetto il fascio di radiazione diretto in avanti risulta leggermente indebolito e l'energia persa dal fascio nella direzione di propagazione si ridistribuisce tra tutti gli altri angoli. Nonostante che la consistenza di questo effetto sia debole esso rappresenta un fenomeno importante ed assai diffuso in natura. Lo scattering può essere:

- Coerente od elastico (diffusione secondo Rayleigh, diffusione secondo Thomson), si ha la collisione elastica fra un fotone ed un elettrone;

- Incoerente od anelastico o diffusione Compton (collisione anelastica fra un fotone ed un elettrone), in tal caso le onde emesse da centri diffondenti diversi non danno luogo al fenomeno dell'interferenza (non si osserva nessuna figura di interferenza stazionaria) e, quindi, preclude il verificarsi della diffrazione .

La diffrazione richiede un ordinamento regolare di centri diffondenti (atomi o molecole di un reticolo cristallino) ed un meccanismo di diffusione coerente.

I raggi X sono radiazioni elettromagnetiche che hanno lunghezze d'onda comprese tra quelle dei raggi ultravioletti e quelle dei raggi γ, cioè da circa 10-9 m fino a lunghezze d'onda di circa 6×10-12 m (o da frequenze da 3×1017 Hz a 5×1019 Hz). Questa parte dello spettro elettromagnetico fu scoperta dal fisico tedesco W.Roentgen nel 1895 durante studi sui raggi catodici. Come per le altre porzioni dello spettro elettromagnetico anche i raggi X presentano la doppia natura di onde e particelle ma per il fenomeno della diffrazione è sufficiente considerare solo il loro carattere ondulatorio. L'energia dei fotoni X varia da 1.2×103 eV fino a circa 2.4×105 eV.

Una sorgente di raggi X è la radiazione di frenamento o bremsstrahlung (dal tedesco Bremsung, decelerazione, e Strahlung, radiazione). Questo è, infatti, il modo più comune per produrre raggi X nei tubi commerciali per raggi X. I raggi X si originano quando particelle cariche elettricamente, in genere elettroni, di sufficiente energia interagiscono con un ostacolo materiale (si possono ottenere anche per bombardamento di raggi X ad energia superiore o per decadimento spontaneo di sostanze radioattive).

Gli elettroni sono emessi da un filamento (W), che funge da catodo, per effetto termoionico e sono accelerati da una forte differenza di potenziale con la targhetta (anodo o anticatodo) di un tubo a raggi X. Nel punto di impatto si generano i raggi X. I raggi X emessi dalla targhetta in tutte le direzioni fuoriescono dal tubo attraverso delle finestre fatte di materiale molto trasparente ai raggi ma anche resistente alla pressione atmosferica (strati sottili di berillio metallico, di mica, di plastica tipo mylar, ecc.). I raggi X così prodotti hanno uno spettro continuo di energia (sono policromatici) che varia da quella massima del fascio incidente alla minima possibile per i fotoni X. Quando il voltaggio applicato ad un tubo di raggi X supera un certo valore critico (caratteristico del metallo costituente la targhetta) si sovrappongono al fondo continuo dei massimi di emissione in corrispondenza di particolari lunghezze d'onda. Poiché la posizione e l'intensità relativa di questi massimi discontinui sono funzione dell'elemento impiegato come targhetta essi prendono il nome di righe caratteristiche dell'elemento e il loro insieme si dice spettro caratteristico. Tale spettro è formato da una serie di righe indicate con K, L, M, ecc. causate dall'espulsione dagli strati interni dell'atomo di un elettrone e dal successivo

riempimento del posto lasciato vacante da parte degli elettroni che si trovano negli strati più esterni. Queste transizioni sono condizionate da certe regole (regole di selezione) che non ne permettono alcune. Nello spettro K le righe α_1 e α_2 sono in genere non risolte e l'unica altra riga apprezzabile è la K_β che ha una intensità di circa un decimo della K_α (quest'ultima riga è quella più comunemente usata per l'analisi diffrattometrica).

Allo scopo di avere la migliore monocromatizzazione possibile della radiazione X uscente dal tubo si possono adoperare dei monocromatori o, più semplicemente, dei filtri costituiti da sottili lamine di metalli che presentano uno spettro di assorbimento con una soglia evidente ad una lunghezza d'onda intermedia fra quella della riga che si vuole eliminare (in genere la K_β) e quella della riga che si vuole lasciar passare (in genere la K_α).I monocromatori a cristallo singolo (ad esempio di grafite) funzionano come reticoli di diffrazione. Nell'attraversare un reticolo di diffrazione (lastra piana trasparente sulla quale sono incise numerose rigature sottili equidistanti) ogni radiazione monocromatica viene scissa in diversi raggi, uno dei quali procede nella direzione di incidenza ($n = 0$, ordine zero, raggio non deviato), come se la lastra non fosse rigata, mentre gli altri vengono deviati in direzioni che dipendono dall'angolo di incidenza θ, dalla spaziatura del reticolo d (distanza fra due rigature) e dalla lunghezza d'onda λ della radiazione. Fenomeni di interferenza distruggono le radiazioni in tutte le direzioni tranne quelle che formano con la direzione di incidenza un angolo θ tale che

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

dove n è un intero ($n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots$) chiamato "ordine".

Come conseguenza quando una radiazione policromatica attraversa un reticolo essa viene scissa in una serie di raggi disposti simmetricamente rispetto alla direzione di incidenza. Le stesse considerazioni valgono anche per i reticoli riflettenti (specchi rigati) anziché trasparenti, con la sola differenza che, in questo caso, la radiazione primaria e i raggi diffratti sono nello stesso semispazio rispetto al reticolo. Queste considerazioni si applicano anche ai reticoli concavi, cioè incisi su una lastra curva, anziché piana. Il diffrattometro per polveri in dotazione all'ARPA Valle d'Aosta ha installato sul fascio primario un Goebel mirror. A differenza dei convenzionali monocromatori a cristallo gli specchi di Goebel (così chiamati dopo che Herbert Goebel presentò il progetto di uno specchio, le sue caratteristiche ed applicazioni,

alla Denver X-ray Conference del 1995) sono cristalli sintetici costituiti da multistrati depositati, sotto vuoto spinto, su substrati di silicio o vetro. La forma parabolica del Goebel mirror permette di ottenere un fascio parallelo, da un fascio divergente proveniente da un anticatodo di rame, monocromatico (in quanto sopprime la radiazione K_β indesiderata).

Per la rivelazione dei raggi X diffusi dal campione, si può utilizzare un contatore a scintillazione (detto scintillatore) costituito da un cristallo, in genere ioduro sodico attivato con tallio, che riceve i raggi X e riemette per fluorescenza un numero di fotoni nel visibile, proporzionale all'energia della radiazione X incidente. Il cristallo è a contatto con un tubo fotomoltiplicatore che emette un impulso finale assai amplificato. I contatori a semiconduttore sono, invece, costituiti da un cristallo spesso (di diversi millimetri) di silicio drogato con litio (per i fotoni di energia inferiore a 30 keV) o da un cristallo di germanio drogato con litio (per i fotoni aventi energie maggiori di 30 keV). I cristalli drogati si comportano come semiconduttori intrinseci. Quando un fotone X penetra nel monocristallo creano delle coppie lacuna-elettrone. Il numero di coppie create è proporzionale all'energia del fotone X incidente. Si tratta, dunque, ancora di un contatore proporzionale.

Un diffrattogramma da polveri acquisito sperimentalmente (scan file, *.raw) è costituito da un insieme di punti $\mathrm{M}(\mathrm{x},\mathrm{y})$ del piano xOy. In ascisse sono riportati i valori dell'angolo 2θ (in gradi), o le distanze interplanari d (in $\mathrm{\AA}$, dove $1\mathrm{\AA} = 10^{-10}\mathrm{m}$), e in ordinate le intensità I dei raggi X diffusi dal campione (Counts). In corrispondenza di alcuni angoli, o distanze interplanari, si hanno dei massimi di intensità (riflessi) corrispondenti all'interferenza costruttiva delle radiazioni diffuse dalla sostanza cristallina lungo una particolare direzione. Pertanto il diffrattogramma di una sostanza cristallina può essere descritto in termini di due parametri:

1. La posizione dei riflessi 2θ, che dipende solo dalle caratteristiche del relativo reticolo di traslazione;
2. Le intensità I dei riflessi, che dipendono dalla natura e disposizione degli atomi contenuti nella cella elementare.

Lo spettro di polvere di una sostanza è caratteristico di una e una sola sostanza e ne può permettere il riconoscimento in modo univoco, purché si abbiano a disposizione database contenenti gli spettri delle varie sostanze cristalline. L'identificazione di

una sola sostanza è piuttosto facile se i d sono stati misurati accuratamente e se i valori delle intensità relative non sono alterati da fenomeni di isorientazione. Nel caso, invece, di un miscuglio di due o più fasi cristalline il riconoscimento dei diversi costituenti può risultare molto difficile. Lo spettro del miscuglio, infatti, è costituito dalla sovrapposizione degli spettri di tutti i suoi costituenti. Una organizzazione internazionale, fondata nel 1941, conosciuta con la sigla JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), pubblica regolarmente gli spettri di diffrazione di tutte le sostanze che vengono via via studiate. Nel 1978 il nome dell'organizzazione fu cambiato in quello attuale: ICDD (International Centre for Diffraction Data). Questa organizzazione mantiene aggiornato un database di spettri di polveri (PDF, Powder Diffraction File). Nel 2006 il database conteneva gli spettri di oltre 500000 sostanze. Oggi appositi programmi permettono rapidamente di effettuare la corrispondenza tra i picchi (peak matching). Uno di questi programmi è PANalytical X'Pert Highscore+. Ovviamente è necessario possedere una licenza ICDD PDF2.

Mediante la XRD è possibile effettuare anche analisi quantitative. Il fondamento dell'analisi quantitativa per via diffrattometrica è dato dalla proporzionalità fra le intensità dei riflessi e la quantità del relativo componente in un miscuglio di minerali. Tale intensità, tuttavia, dipende anche dal coefficiente di assorbimento del minerale e di quello di tutti gli altri componenti che costituiscono la cosiddetta "matrice". Se la matrice è perfettamente conosciuta si possono preparare degli standard a composizione nota variabile, da cui si ricava una retta di calibrazione. Se la matrice, invece, non è conosciuta, bisogna ricorrere alla tecnica dello standard interno. Con questa tecnica si presume che le intensità dei riflessi dello standard e di quelli del componente da determinare siano influenzati nello stesso modo dall'assorbimento della matrice. Un altro metodo per l'analisi quantitativa è quello di Rietveld. Il metodo di Rietveld è stato messo a punto da Hugo Rietveld (1967) per la caratterizzazione strutturale dei materiali cristallini a partire da esperimenti di diffrazione da polveri. Successivamente è stato applicato con successo alla analisi mineralogica quantitativa di campioni di polveri costituiti da diverse fasi cristalline.

I vantaggi di questo metodo rispetto a quelli tradizionali sono:

- Teoricamente non ci sono limiti al numero di fasi cristalline presenti nel campione.
- È sufficiente acquisire un solo diffrattogramma, quello del campione.
- La calibrazione non è strettamente necessaria.
- Il metodo di raffinamento fornisce informazioni cristallografiche, microstrutturali, cristallochimiche e quantitative.

I principali svantaggi sono i seguenti:

- È necessario un modello strutturale per ogni fase cristallina presente nel campione.
- I risultati dipendono fortemente dalla strategia di raffinamento e dalla capacità ed esperienza dell'operatore.

6.1.1. LEGGE DI BRAGG

Vi sono almeno tre modi di interpretare il fenomeno della diffrazione dei raggi X da parte dei cristalli, per poterne ricavare le condizioni che debbono essere soddisfatte affinché in una particolare direzione venga emesso un raggio diffratto. Tali differenti interpretazioni sono dovute rispettivamente a Laue, a Bragg e a Ewald:

- le condizioni di Laue;
- l'equazione di Bragg;
- il reticolo reciproco.

L'interpretazione più semplice è quella secondo Bragg, per il quale la diffrazione può essere considerata come una semplice riflessione dei raggi X da parte di piani reticolari della sostanza irraggiata. Tale riflessione avviene solo per determinati angoli di incidenza. Trattandosi di raggi X la riflessione non interessa solo il piano reticolare superficiale ma anche quelli interni ad esso paralleli.

Un reticolo cristallino può essere caratterizzato da un reticolo di traslazione caratterizzato da una cella elementare con tre periodi diversi. Le direzioni lungo le quali è costruita la cella elementare si indicano con $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ e con α, β, γ gli angoli fra

esse comprese. I valori delle lunghezze degli spigoli non complanari, che indichiamo con a_0, b_0, c_0 e quelli degli angoli $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$, si chiamano costanti reticolari della cella elementare. Essa è quel volume che racchiude il "motivo strutturale", cioè il contenuto e la disposizione degli atomi caratteristici del composto, e la cui traslazione nelle tre direzioni dello spazio permette di ricoprire tutto l'edificio cristallino.

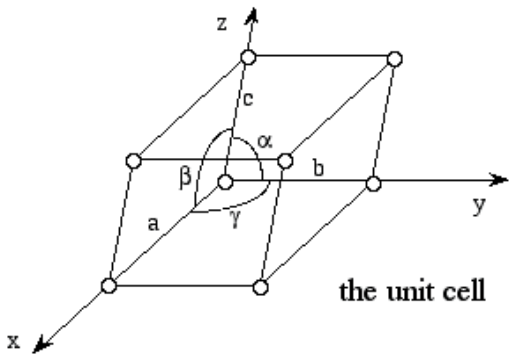


FIG. 28.: disegno, unità di cella.

La struttura cristallina è periodica per spostamenti che sono combinazioni lineari di multipli interi dei tre vettori $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$.

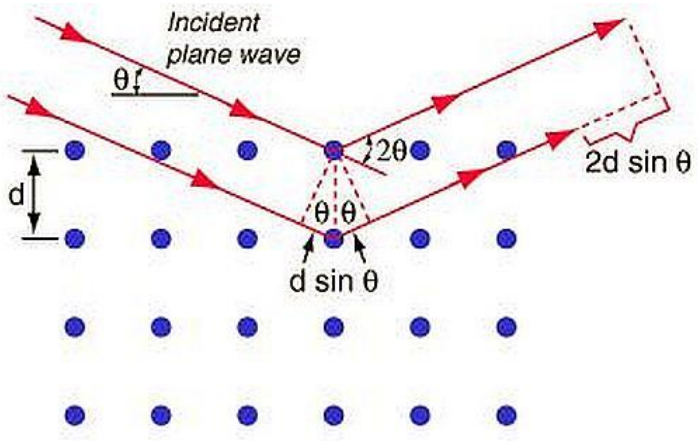
In un reticolo tridimensionale si possono individuare infiniti fasci di piani paralleli. Ciascun fascio contiene un numero infinito di piani. Questi piani, generalmente, non incontrano le direzioni degli assi del sistema di riferimento scelto in corrispondenza di nodi reticolari. Tuttavia considerando un particolare fascio di piani paralleli esiste certamente un piano del fascio che ha intercette intere sugli assi.

In generale vi saranno h piani del fascio che intersecano l'asse a in un segmento di lunghezza pari al periodo fondamentale a_0; così vi saranno k piani in un segmento di lunghezza b_0 lungo l'asse b ed l piani in un segmento di lunghezza c_0 nella direzione dell'asse c. In altre parole le tre traslazioni fondamentali sono divise rispettivamente in h, k, l parti dai piani del fascio (hkl), ovvero il primo piano del fascio che si incontra partendo dall'origine stacca nelle tre direzioni segmenti di lunghezza rispettivamente pari a $\frac{a_0}{h}, \frac{b_0}{k}, \frac{c_0}{l}$. Ogni altro piano staccherà parametri pari a

$\mathrm{p}\frac{\mathrm{a_0}}{\mathrm{h}}, \mathrm{p}\frac{\mathrm{b_0}}{\mathrm{k}}, \mathrm{p}\frac{\mathrm{c_0}}{\mathrm{l}}$, con p intero. Il simbolo (hkl) non denota alcun piano particolare del fascio, ma si riferisce all'intero fascio di infiniti piani. Gli indici $\mathrm{h}, \mathrm{k}, \mathrm{l}$ sono gli indici di Miller del fascio di piani considerato.

Consideriamo un fascio di piani (hkl). Dalla figura risulta che la differenza di cammino ottico, ad esempio, fra i raggi riflessi specularmente dal primo e dal secondo piano reticolare è data da $2\mathrm{d}\sin\theta$.

Affinché si abbia interferenza costruttiva, e quindi un segnale non nullo, la differenza di cammino ottico tra i raggi riflessi dal primo e dal secondo piano deve essere un multiplo della lunghezza d'onda della radiazione incidente, così che si incontrino in fase.



AB= d sin θ

BC =d sin θ

AB + BC= 2d sin θ = nλ → legge di Bragg

FIG. 30.: dimostrazione legge di Bragg-Bentano.

I valori di n (ordine della riflessione) sono limitati dalla condizione che $\sin\theta \leq 1$, cioè $n\lambda \leq 2d$.

Quindi se una radiazione avente lunghezza d'onda pari a λ incide sui piani aventi spaziatura d, presenti all'interno di un cristallo, si osserva intensità riflessa, per $n = 1$ (riflessioni del primo ordine) solo quando l'angolo di incidenza è pari a:

$$\Theta = \sin^{-1}\frac{\lambda}{2\mathrm{d}}$$

Di tutti i possibili raggi incidenti, quindi, viene riflesso solamente quello che soddisfa la condizione di Bragg. Dalle leggi della riflessione si può anche affermare che l'angolo di incidenza del raggio è uguale all'angolo che il raggio riflesso forma con la normale al piano di riflessione.

Per ogni struttura cristallografica, in generale, si possono individuare diversi gruppi di piani atomici che possiedono una spaziatura diversa l'uno dall'altro (d_1, d_2, d_3, ...)

Dato un raggio incidente sul cristallo, quindi, dal materiale uscirà un corrispondente raggio riflesso solo nel caso in cui esista una famiglia di piani cristallografici che soddisfa la condizione imposta dalla legge di Bragg.

Visto che però di solito il materiale non è composto da un singolo grande cristallo ma da molti cristalli di piccole dimensioni disposti con orientazione casuale, un singolo fascio incidente potrebbe soddisfare la relazione di Bragg relativamente a molte famiglie di piani cristallografici. In uscita, perciò, si osservano più picchi distinti. Questa categoria di materiali viene generalmente indicata con il termine di "polvere"

Misurando l'angolo tra la direzione del fascio incidente e quella del fascio riflesso (2θ), conoscendo la lunghezza d'onda della radiazione incidente (λ), risulta possibile calcolare la distanza tra i piani che producono la riflessione speculare del fascio incidente.

Eseguendo questo calcolo in corrispondenza di ciascun fascio riflesso ($2\theta_1$, $2\theta_2$, $2\theta_3$, ...), si ottiene un insieme di distanze tra piani reticolari (d_1, d_2, d_3, ...). Mentre le posizioni angolari dei fasci riflessi dipendono dal valore di λ, i valori di d risultano indipendenti dalla lunghezza d'onda.

Utilizzando le banche dati contenenti i tabulati dei dati cristallografici relativi alle diverse strutture si possono così identificare i diversi composti cristallini che hanno dato origine al diffrattogramma ottenuto.[12]

In un diffrattometro per polveri la polvere costituente il campione è fatta aderire in un incavo di una lastrina piana, generalmente di plexiglass. La lastrina è posta in posizione perpendicolare rispetto al cerchio goniometrico, su un supporto che sta al centro del cerchio stesso, e che può ruotare attorno all'asse del goniometro. Sul bordo del cerchio goniometrico stanno sia la sorgente dei raggi X (fissa) che il rivelatore. Anche il rivelatore può ruotare attorno all'asse del goniometro. La lastrina portacampione è piana ma si fa in modo che resti sempre tangente alla circonferenza di focheggiamento dei raggi diffratti: questo si ottiene facendo ruotare di un angolo θ la lastrina portacampione, quando il rivelatore dei raggi

[12] http://www.fe.infn.it/u/spizzo/met_fis/10_lucidi/10_amianto.pdf (modificato)

diffratti è ruotato di un angolo 2θ. In tal modo qualsiasi posizione abbia la lastrina portacampione, vengono emessi ad ogni istante raggi diffratti nelle direzioni definite dall'equazione di Bragg, ma essi risultano sufficientemente focalizzati solo quando il rivelatore raggiunge l'angolo caratteristico di ogni raggio diffratto 2θ e la lstrina è ruotata di θ (geometria di Bragg- Brentano).

6.2. LA STRUMENTAZIONE

IL DIFRATTOMETRO

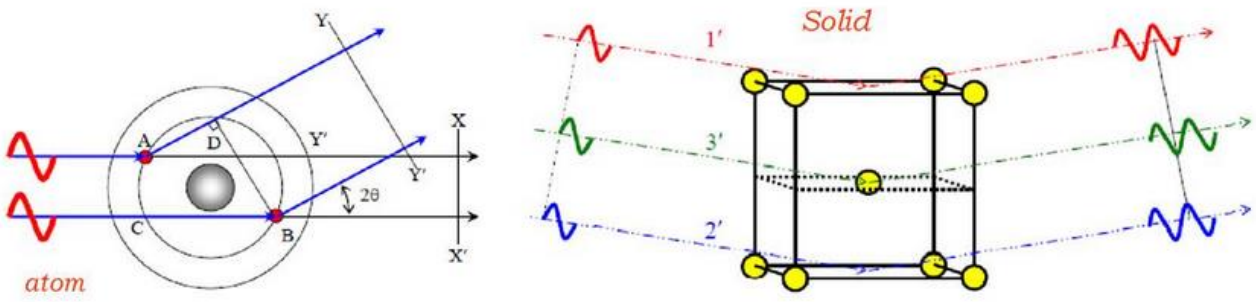


FIG. 31.: rappresentazione del percorso dei raggi incidenti atomi o composti.

Il diffrattometro con geometria Bragg-Brentano è costituito da una camera di diffrazione al centro della quale è situato il porta campione nel quale viene inserita la polvere da analizzare.

La sorgente dei Raggi X ed il rivelatore sono posti ai bordi della camera su bracci mobili solidali ad un goniometro e si muovono in modo sincronizzato in modo da trovarsi sempre entrambi a formare lo stesso angolo θ con il piano contenente il campione.[13] il braccio del goniometro ed il detector solidale ad esso ruotano il doppio rispetto alla direzione del campione. In questo modo mentre il campione ruota di un angolo Θ, il detector ruota di angolo 2Θ che è l'angolo letto dal goniometro.

La geometria del diffrattometro è tale che soltanto i grani dei minerali i cui piani di reticolo sono paralleli alla superficie del portacampione potranno contribuire al

[13] UniPV dipartimento di Chimica. Dispense _RX (modificato)

fascio secondario di riflessione che arriverà al detector. E' per questa ragione che le particelle della polvere devono essere piccole in modo tale da assicurare la presenza di un buon numero di grani opportunamente posizionati.

Quando la polvere proviene da un solo minerale si ha la diffrazione per ogni angolo di incidenza che soddisfi l'equazione di Bragg. Ogni angolo è relativo ad un reticolo cristallino che ha un distanza *d* ben definita e catalogata tra i diversi piani.

Ogni campione ha un suo numero particolare di reticolo, quindi la diffrazione produce un'unica serie di riflessioni (i picchi) nel diffrattogramma. Questa caratteristica è dovuta alla posizione di ogni riflessione ad un angolo 2Θ ed all'intensità di ogni riflessione.[14]

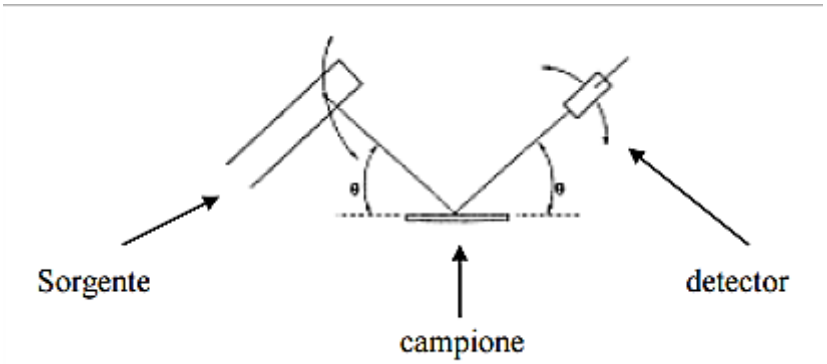


FIG. 32.: schema strutturale del difrattometro.

[14] http://www.fusione.enea.it/LABORATORIES/SuperCond/diffrattometria.html.it (modificato)

6.2.1. IL DIFRATTOMETRO PER POLVERI BRUKER ADVANCE D8

Il difrattometro BRUKER ADVANCE D8, in dotazione all'ARPA Valle d'Aosta, si compone di: goniometro[1], cuffia porta tubo a raggi X[2], un sistema di fenditure (di divergenza [3] e del fascio secondario[4]), porta campione[5] e rivelatore[6].

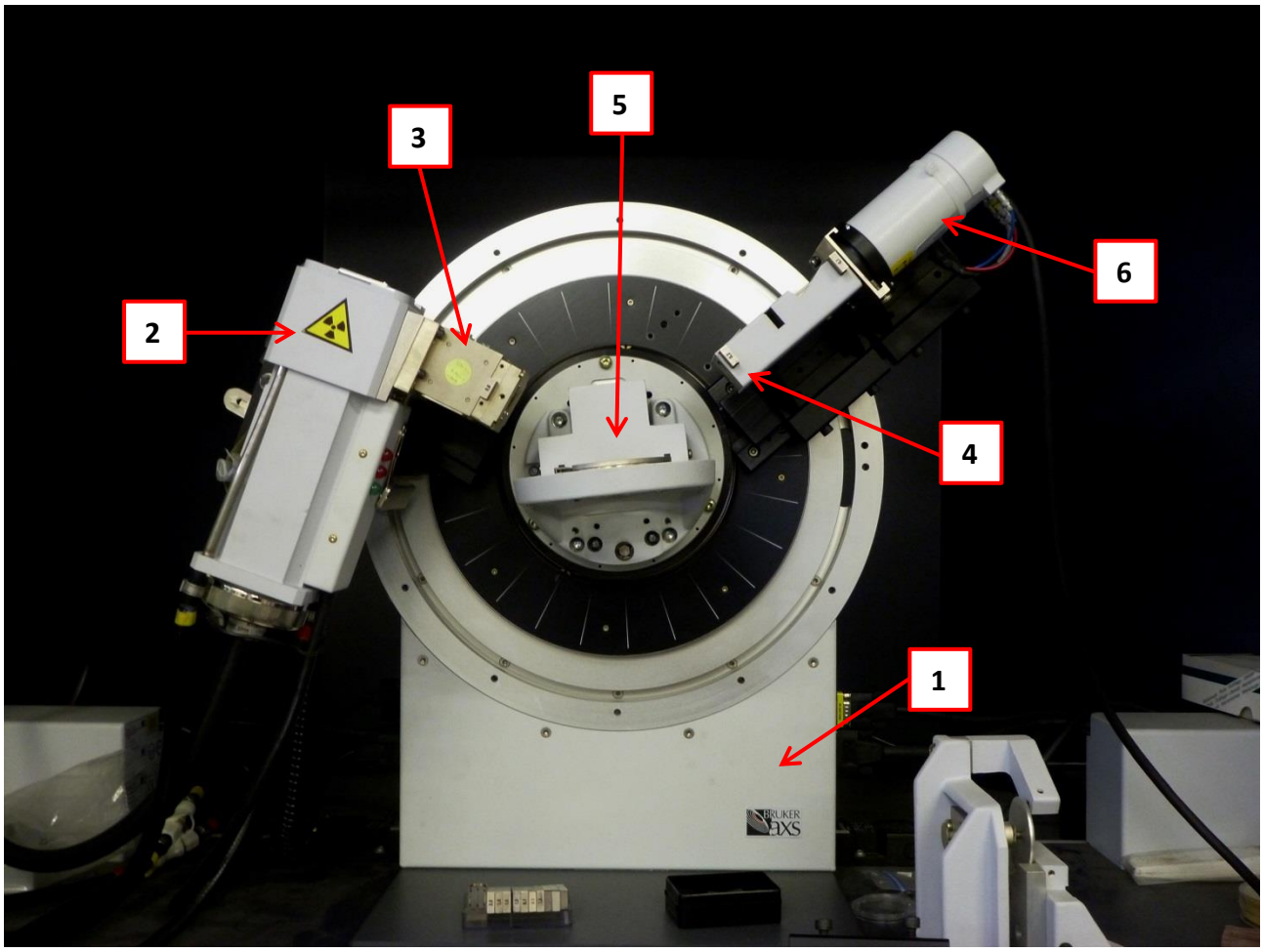


FIG. 33.: Particolare del diffrattometro BRUKER ADVANCE D8. 1 - Cerchio goniometrico; 2 – Tubo a raggi X; 3 – Goebel mirror e fenditura di divergenza; 4 – Fenditura anti-scatter e ricevente; 5 – Portacampioni rotante; 6 – Detector a scintillazione;

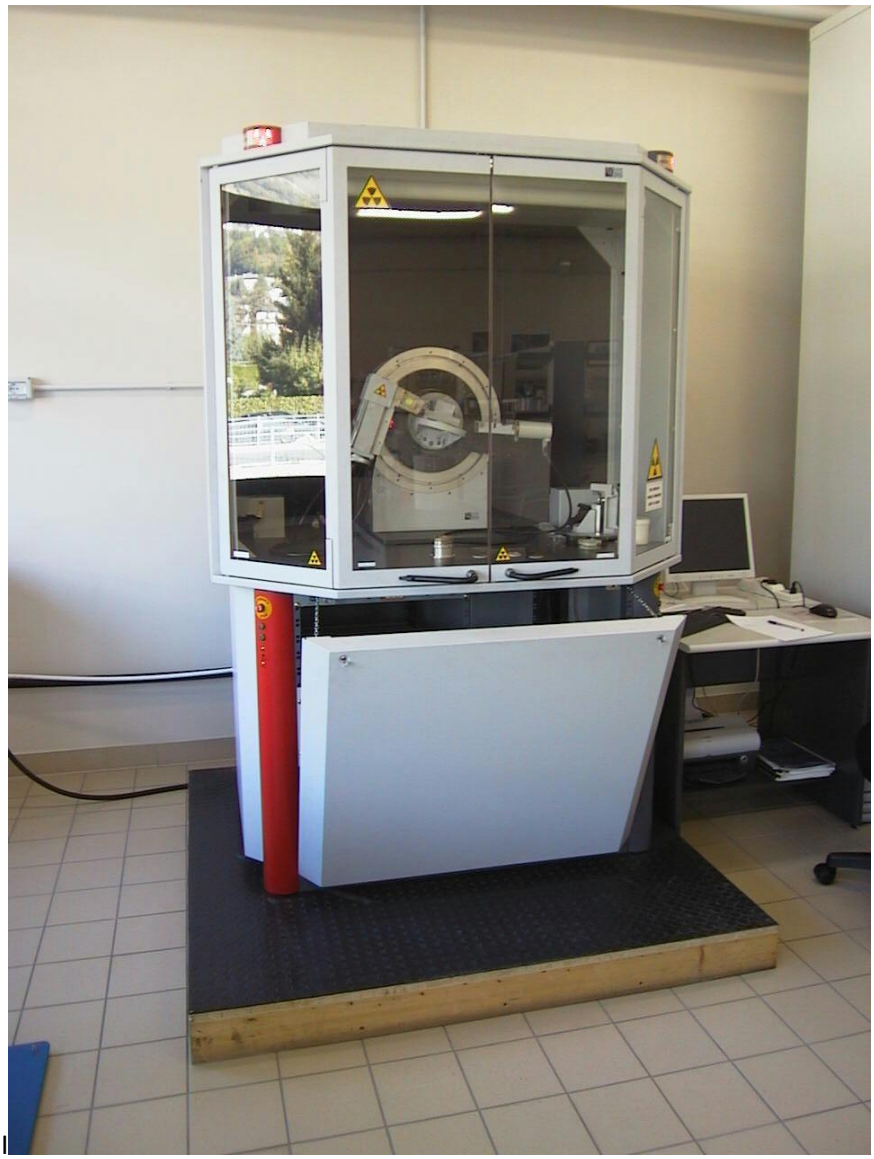


FIG. 34.: diffrattometro per polveri BRUKER ADVANCE D8.

Le caratteristiche principali ed operative del diffrattometro sono:

- Generatore dei raggi X: KRISTALLOFLEX K760-A21;
- Anticatodo di Cu;
- Diametro del cerchio goniometrico: 435 mm;
- Göbel mirror sul fascio primario;
- Configurazione θ-2θ;
- Tensione al tubo impostabile;
- Corrente del tubo impostabile;
- Set di slitte divergente, antiscatter e ricevente;
- Portacampione rotante;

- Intervallo di misura variabile (2θ) con step scan e durata per step impostabili dall'utente;
- Modo di scansione continuo con rotazione o meno del portacampione;
- Detector a scintillazione;
- Pacchetto software di controllo strumentale, acquisizione dei diffrattogrammi e analisi: DIFFRACPLUS.

Ogni volta che la relazione di Bragg viene soddisfatta per la radiazione prodotta dal fuoco lineare del tubo a raggi X il fascio primario viene diffratto dal campione e misurato dal rivelatore.

6.3. IL DIFFRATTOGRAMMA

In un diffrattogramma l'intensità della radiazione diffratta dal campione viene misurata in funzione dell'angolo 2θ o delle distanze interplanari d. La posizione dei picchi di diffrazione e la loro intensità sono una "impronta digitale" della sostanza cristallina analizzata. Dal confronto di queste due informazioni con le schede presenti nelle banche dati è possibile identificare i composti presenti nella polvere in esame e la loro forma cristallina.

- Dalla posizione angolare dei picchi di diffrazione, attraverso la legge di Bragg, è possibile risalire alla distanza interplanare d dei piani degli atomi responsabili dell'effetto di diffrazione;
- Noti gli indici di Miller di tali piani è possibile risalire alle costanti cristallografiche del composto in esame;
- Dalla larghezza a metà altezza del picco di diffrazione è possibile determinare la dimensione dei cristallini che costituiscono la polvere: larghezza a metà altezza e dimensione dei cristalli sono infatti inversamente proporzionali.
- Dalle intensità dei picchi di diffrazione è possibile risalire alla struttura dei cristalli e alla posizione degli atomi o ioni nella cella cristallina.
- Dall'intensità dei picchi di diffrazione caratteristici di due o più forme cristalline presenti in miscela nel campione, è possibile determinare la percentuale in peso di tali componenti nella polvere esaminata.[15]

[15] UniPV dipartimento di Chimica. Dispense_RX (modificato)

6.4. I SOFTWARE

6.4.1. IL SOFTWARE DIFFRACT PLUS TOPAS

TOPAS è un programma di analisi di profili (grafici) basato su un sistema di fitting non lineare ai minimi quadrati. TOPAS integra vari tipi di RX e analisi di diffrazione neutronica supportando tutti i metodi di analisi attualmente usati nella diffrattometria per polveri[16]

Con TOPAS è possibile operare sia in "GUI mode" ovvero utilizzando i comandi facendo ricorso all'interfaccia grafica che in "Launch mode" ovvero ricorrendo all'editing dei comandi. Solo con il Launch mode è possibile avere accesso a tutte le funzionalità offerte dal software.

Oggi il metodo Rietveld (dal nome del cristallografo olandese che pubblicò questo metodo alla fine degli anni '60) non è unicamente utilizzato per l'analisi delle strutture ma anche per l'analisi quantitativa delle miscele multifase e la determinazione della microstruttura della cristallinità.

[16] *Single line fitting up to Whole Powder Pattern Fitting, "LSI-Indexing" and "LP-Search" methods , Whole Powder Pattern Decomposition, "Pawley method", "Le Bail method", Rietveld structure refinement and quantitative Rietveld analysis Ab-initio structure determination using simulated annealing and "Charge Flipping"*

6.4.2. IL SOFTWARE DIFFRACT PLUS EVA

Il software EVA permette l'analisi e l'interpretazione dei dati XRD unidimensionali e bidimensionali. Si tratta di un software basato su una serie di algoritmi complessi finalizzati all'integrazione e alla valutazione dei dati. Possiede una banca dati aggiornata ed estensibile ed opera seguendo le teorie analitiche della materia più aggiornate. Si presenta con un'interfaccia di facile utilizzo e diverse sono le opzioni di personalizzazione e i comandi che l'operatore può effettuare.

- Identificazione delle fasi cristalline e analisi quantitativa
- Sottrazione del background
- Smoothing
- Eliminazione della K_{α_2}
- Calcolo dei parametri di profilo
- Determinazione della cristallinità
- Addizione, sottrazione, normalizzazione di diffrattogrammi
- Identificazione delle fasi cristalline
- Analisi quantitative

DIFFRACPlusSEARCH è un programma di identificazione delle fasi cristalline. Questo programma offre la possibilità di eseguire l'identificazione delle fasi cristalline presenti su un diffrattogramma completo avvalendosi di un sistema di confronto dei dati misurati con tutti i valori $\mathrm{d/I}$ memorizzati nella banca dati prescelta in pochi secondi. Una ricerca automatica garantisce ottimi risultati anche nel caso di miscele complesse. Infatti i dati $\mathrm{d/I}$ vengono confrontati con l'intero diffrattogramma sperimentale (scan file, file con estensione RAW), tenendo conto di tutte le informazioni contenute nella misura come l'ampiezza dei picchi, la loro asimmetria, l'andamento delle code. Anche picchi di intensità molto ridotta vengono così tenuti in considerazione nel corso dell'identificazione permettendo di risolvere l'analisi di miscele complesse multifase con sovrapposizioni di linee (lo spettro di un miscuglio è costituito dalla sovrapposizione degli spettri di tutti i suoi componenti). Le banche dati sono fornite su CD-Rom.

6.5. I DIFFRATTOGRAMMI DEL CRISOTILO E DEGLI ALTRI POLIMORFI DEL SERPENTINO

La diffrattometria a raggi X è una tecnica analitica strumentale che può essere applicata per lo studio di matrici multifasiche come le rocce serpentinitiche. La problematica principale è dovuta alla simultanea presenza dei diversi polimorfi del serpentino (crisotilo, antigorite e lizardite) nei campioni da analizzare. Nelle tabelle successive sono riportate le posizioni e le intensità dei picchi di diffrazione dei minerali crisotilo - antigorite – lizardite; le righe con lo stesso colore indicano i picchi delle tre fasi cristalline che presentano problemi di interferenza, in quanto i valori degli angoli 2θ, e in alcuni casi anche le intensità (I), sono molto simili. Per intenderci, prendendo come riferimento il primo picco di ogni fase, si può notare che per il crisotilo e l'antigorite idealmente si trovano entrambi a 12.164° e per quanto riguarda la lizardite idealmente a 12.063°. Questo fa comprendere le difficoltà che si possono incontrare durante lo studio e l'analisi di campioni contenenti queste fasi.

Lista dei picchi del Crisotilo, referenza: Bailey (1988)

$No.$	h	k	l	$d[\text{Å}]$	$2\theta[deg]$	$I[\%]$
1	0	0	2	7.27000	12.164	65.0
2	0	2	0	4.55000	19.494	40.0
3	0	0	4	3.65000	24.367	50.0
7	2	0	2	2.45400	36.588	100.0

Lista dei picchi dell'Antigorite, referenza: Uehara (1985)

$No.$	h	k	l	$d[\text{Å}]$	$2\theta[deg]$	$I[\%]$
1	0	0	1	7.27000	12.164	22.0
2				7.14000	12.387	12.0
3				7.10000	12.457	11.0
10	0	0	2	3.61100	24.634	52.1
18	2	0	1	2.53200	35.423	100.0

Lista dei picchi della Lizardite, referenza: Guggenheim (1998)

$No.$	h	k	l	$d[\text{Å}]$	$2\theta[deg]$	$I[\%]$
1	0	0	2	7.33100	12.063	100.0
2	1	0	0	4.62891	19.158	32.9
3	1	0	2	3.91398	22.701	40.0
4	0	0	4	3.66550	24.262	44.9
5	1	0	4	2.87363	31.097	11.9
8	1	1	2	2.51086	35.731	60.2

Esempio di interferenza dei picchi di diffrazione (No: numero del picco; hkl: indici di Miller; $d[\text{Å}]$:distanza interplanare;2θ: angolo di diffrazione; I: intensità relativa del picco).

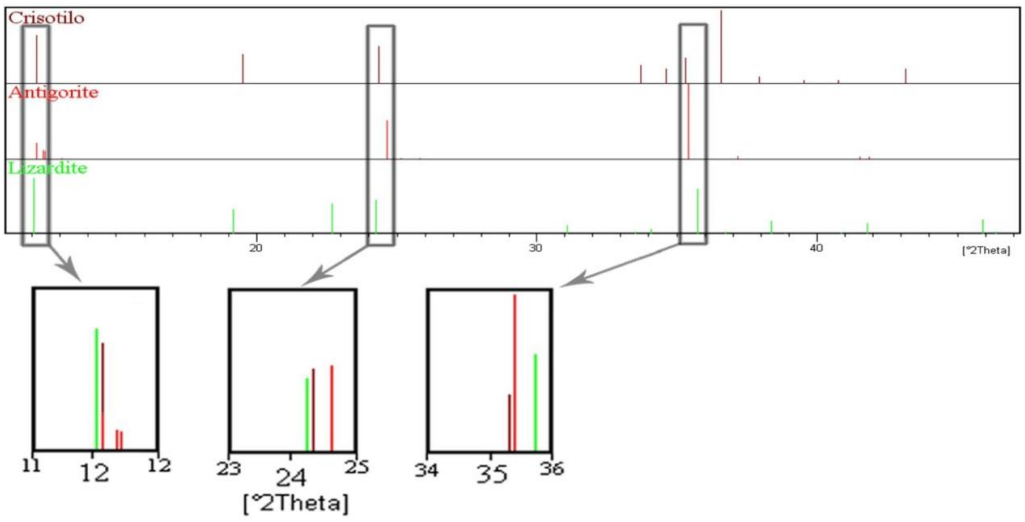


FIG. 35.: Interferenza dei picchi di diffrazione dei tre polimorfi del serpentino.

Dalla letteratura si evince che la tecnica XRD con il metodo del "filtro d'argento" (metodo riportato nell'All. 1 metodo A al D.M. 6/9/1994) sembra aver dato i migliori risultati in quanto permette di minimizzare l'effetto di assorbimento dei raggi X da parte del campione. In questo modo la risposta diffrattometrica dell'analita viene resa indipendente dalla matrice nella quale si trova disperso, per cui l'analisi quantitativa risulta adeguatamente riproducibile. Il campione in ogni caso deve essere macinato e tale operazione costituisce un passaggio delicato. Infatti, per qualunque sostanza cristallina, la risposta diffrattometrica dipende dalle dimensioni dei cristalliti e dall'integrità della struttura cristallina. Il processo di comminuzione porta in genere ad una diminuzione della cristallinità dell'amianto contenuto nel campione e quindi ad un abbassamento della risposta diffrattometrica che può falsare gravemente l'analisi. Questo è vero soprattutto se il processo di comminuzione è condotto a secco. In ogni caso, il problema con le matrici analizzate è a monte e l'analisi quantitativa non è attuabile in quanto sono presenti interferenti come l'antigorite e la clorite che hanno riflessi che si sovrappongono (overlapping) a quelli del crisotilo. Dato che nel metodo XRD applicato, l'intensità o l'area del picco del crisotilo viene messa in relazione lineare con la sua concentrazione, le stime ottenute risultano falsate dal contributo degli interferenti.

La figura successiva mostra il picco principale del crisotilo. Tale riflesso, che cade a circa 12.5° (marker rosso), viene solitamente usato per la determinazione

quantitativa con questo metodo. Risulta evidente come in questo caso all'intensità e/o area integrata contribuiscano in maniera significativa sia l'antigorite (markers blu) che la clorite (marker verde).

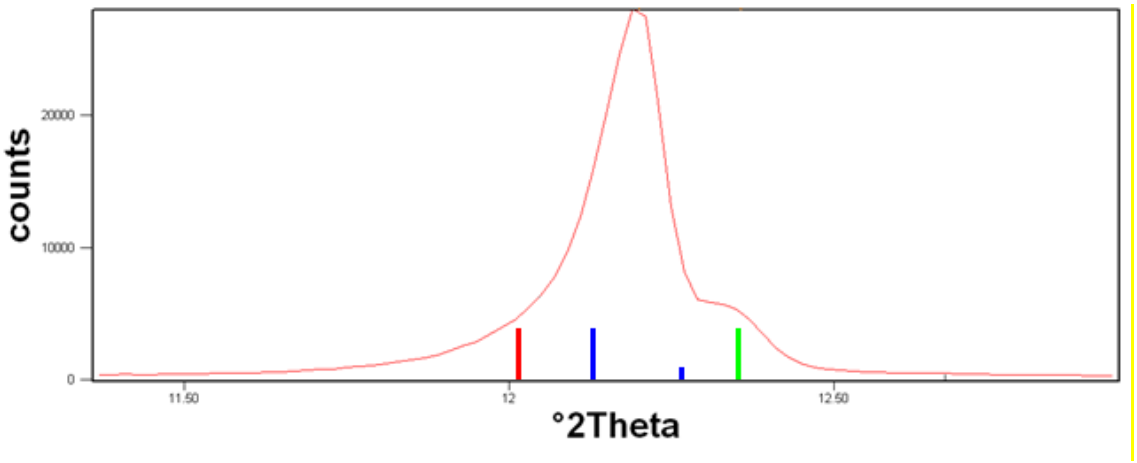


FIG. 36.: Sovrapposizione dei riflessi del crisotilo, dell'antigorite e della clorite.

Per determinare l'area integrata del crisotilo è necessario, pertanto, deconvolvere i diversi contributi e ciò è possibile solo con una tecnica di profile fitting come il metodo Rietveld.

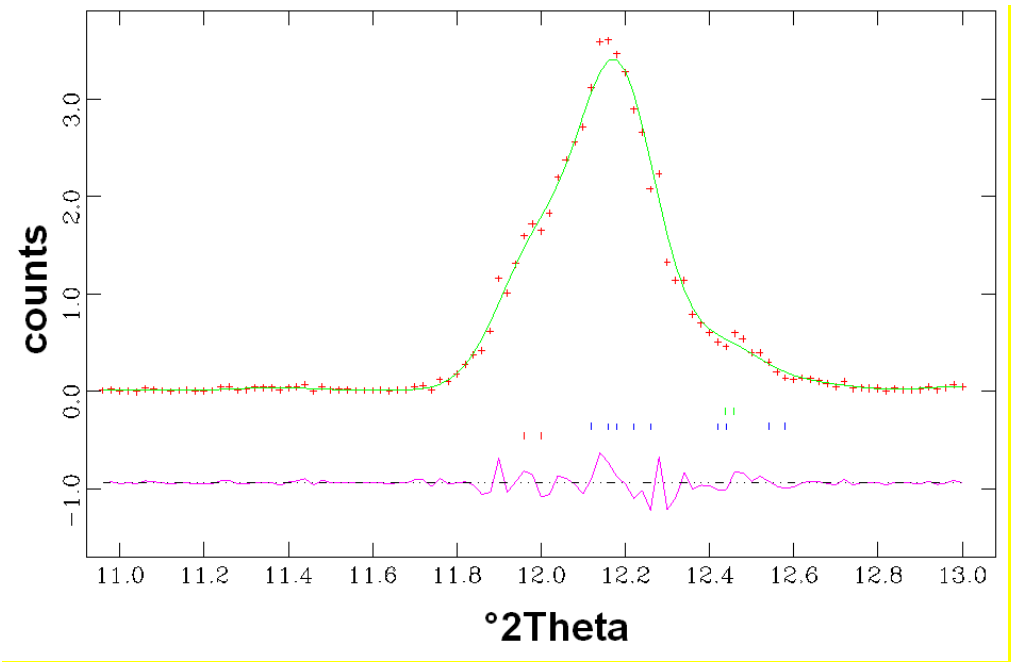


FIG. 37.: Analisi del profilo con il metodo di Rietveld che ha permesso la deconvoluzione dei contributi delle singole fasi all'area integrata del picco osservato sperimentalmente. Legenda: marker rosso = crisotilo; marker blu = antigorite; marker verde = clinocloro.

Il metodo di Rietveld è un metodo che utilizza l'intero profilo di diffrazione misurato con un diffrattometro per polveri. Tale metodo permette, tra l'altro, di eseguire analisi quantitative su campioni costituiti da più fasi cristalline. Il metodo si basa sulla minimizzazione di una funzione che rappresenta la differenza tra il profilo determinato sperimentalmente (diffrattogramma osservato del campione) e quello calcolato:

$$\sum (y_i^o - y_i^c)^2 \longrightarrow \mathrm{Min}$$

L'Arpa Valle d'Aosta, congiuntamente al Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Modena e Reggio Emilia (UNIMORE), ha eseguito recentemente una indagine al fine di determinare il tenore di amianto negli sterili della cava di amianto di Emarèse. I campioni di sterili prelevati sono stati analizzati al diffrattometro a raggi X applicando il metodo di Rietveld. Dall'analisi è risultato che i tenori di crisotilo erano compresi nell'intervallo 3.3 ÷ 39.5% in peso; in alcuni campioni era stata riscontrata anche la presenza di tremolite in tenori variabili dal 5.9 al 12.4%, (Gualtieri et al. Determination of the concentration of asbestos minerals in highly contaminated mine tailings: An example from abandoned mine waste of Crètaz and Èmarese (Valle d'Aosta, Italy) American Mineralogist, Volume 99, pages 1233–1247, 2014). I diffrattogrammi ottenuti sperimentalmente sono stati analizzati utilizzando il programma X'pert Highscore+ che, oltre a permettere l'analisi qualitativa, converte i files in formato utile per poter eseguire il raffinamento col metodo di Rietveld. Il raffinamento Rietveld (Rietveld, 1969; 1988) è stato effettuato con il programma GSAS (Larson and Von Dreele, 1994) e l'interfaccia grafica EXPGUI (Toby, 2001). La ricerca dei modelli strutturali è stata possibile utilizzando il database mineralogico CRYSTAL STRUCTURE DATABASE della Mineralogical Society of America (www.minsocam.org).

Nella tabella successiva, a titolo di esempio, sono riportati i valori in percentuale di ogni singola fase presente all'interno di uno dei campioni analizzati. Oltre alla composizione percentuale in peso delle fasi cristalline presenti nei campioni sono riportati anche i fattori di accordo $R_{wp}(\%)$, $R_p(\%)$ e $\chi^2(\%)$.

Rwp (%)	9,44
Rp (%)	7,07
χ^2	6,325
Antigorite	44,7(6)
Crisotilo	25,1(9)
Fosterite	4,0(6)
Ematite	1,3(2)
Clinocloro	15,8(4)
Calcite	2,6(2)
Enstatite	1,2(3)
Brucite	0,3(1)
Magnetite	5,0(2)
TOTALE	100

Risultati dell'analisi Rietveld sul campione E1 (% W/W).

Di seguito si riporta il relativo diffrattogramma. Le crocette rappresentano il diffrattogramma acquisito sperimentalmente, la linea rossa continua rappresenta il diffrattogramma calcolato col metodo di Rietveld, il tracciato di fondo blu la differenza fra i due diffrattogrammi (calcolato e osservato), la linea continua grigia il background, infine le barre verticali nere contrassegnano le posizioni dei riflessi di Bragg relativi alla fase crisotilo contenuta nel campione.

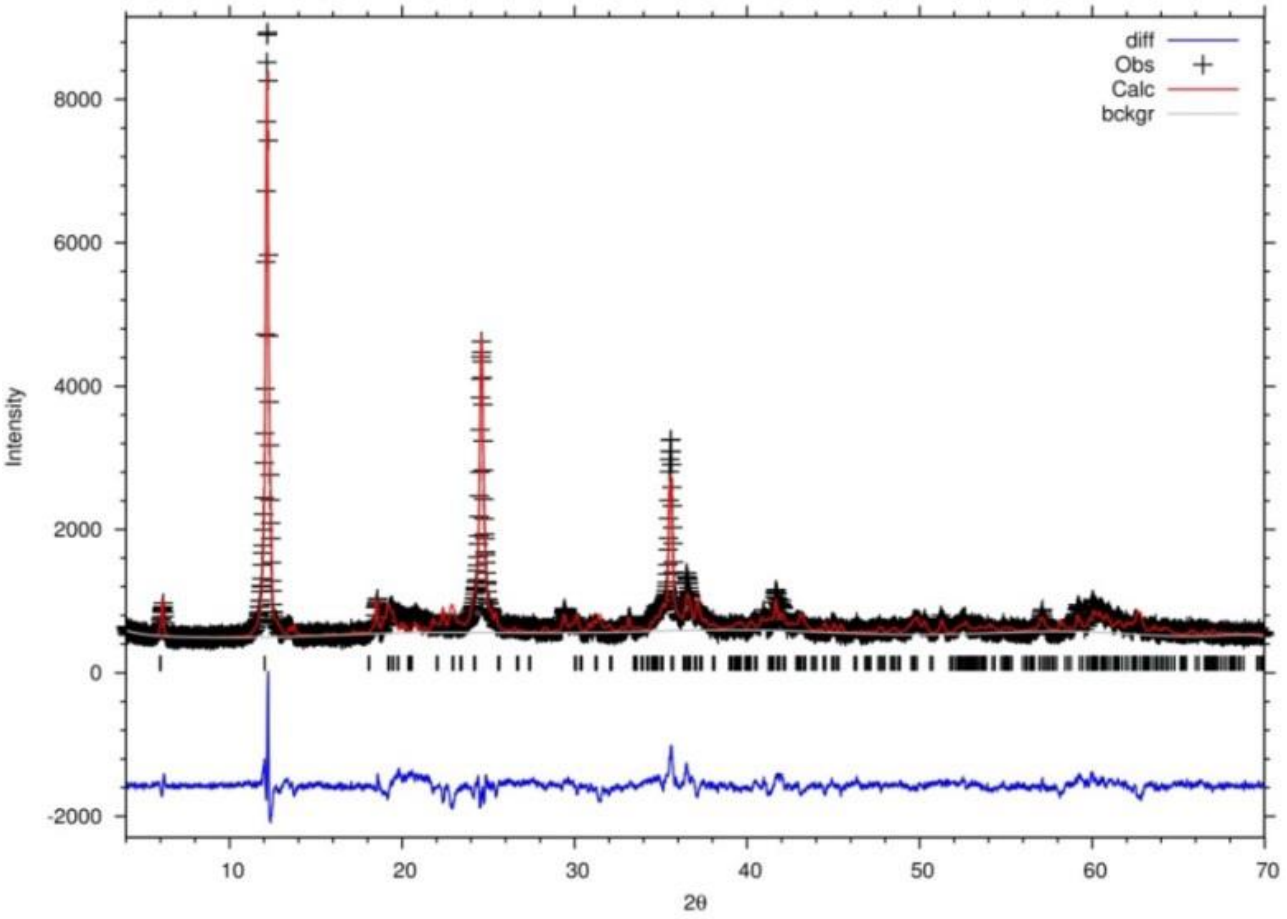


FIG. 38.: diffrattogramma e analisi col metodi di Rietveld.

Successivamente alla determinazione dei tenori di amianto nello sterile sono state eseguite anche delle analisi calcimetriche (determinazione del tenore di CaCO3) su tre campioni al fine di verificare l'accuratezza dei valori calcolati mediante il metodo di Rietveld. È stato utilizzato un calcimetro. Le percentuali in peso di calcite sono state determinate misurando i volumi di anidride carbonica sviluppatasi attraverso la reazione chimica tra il carbonato di calcio e l'acido cloridrico:

$$CaCO_3 + 2H^+ \longrightarrow Ca^{2+} + 2H_2O + CO_2$$

Il confronto tra i tenori di calcite nei campioni, determinati mediante diffrattometria a raggi X e dall'analisi calcimetrica, sono risultati in ottimo accordo confermando l'accuratezza delle percentuali di crisotilo e di tremolite calcolate col metodo di Rietveld.

Il tenore di amianto in massa (crisotilo e tremolite), determinato negli sterili, che tiene conto anche di quello eventualmente inglobato nella matrice rocciosa e liberato a seguito della macinazione dei campioni.

7. IL SEM

Lo Scanning Electron Microscope (SEM) è un tipo di microscopio elettronico. La microscopia elettronica a scansione è una delle tecniche analitiche strumentali indicate dal D.M. 06/09/94, sia per la determinazione della concentrazione delle fibre di amianto aerodisperse, che per la determinazione quantitativa dell'amianto in campioni in massa. Questi metodi di riferimento sono descritti rispettivamente nell'Allegato 2, metodo B e nell'Allegato 1, metodo B, al D.M. 6 settembre 1994. La microscopia elettronica a scansione è utile per indagare gli aspetti morfologici delle fibre e consente di effettuare la loro microanalisi se si dispone di un rivelatore a dispersione di energia dei raggi X emessi per fluorescenza dal campione (EDX o EDS; rispettivamente Energy Dispersive X-Ray detector e Energy Dispersive Spectrometry).

L'analisi al SEM permette la determinazione qualitativa e quantitativa delle fibre di amianto. Ha il vantaggio di poter essere effettuata su tutte le matrici ambientali, quali aria, acqua, suolo e sui rifiuti.

Il microscopio elettronico a scansione, in dotazione all'ARPA Valle d'Aosta (SEM ZEISS EVO MA10) è un microscopio termoionico dotato di rivelatori di SE (Secondary Electron), BSE (Backscattered Electron) e EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer), raffreddato con azoto liquido.

Nel microscopio elettronico a scansione un fascio di elettroni primari, generati per effetto termoionico da un filamento di tungsteno (W) o da una punta di esaboruro di lantanio (LaB6), viene accelerato da una griglia e focalizzato sul campione da un sistema di lenti magnetiche. Il fascio viene fatto deflettere da una bobina di deflessione in modo da operare la "scansione", cioè l'esplorazione della superficie del campione posta al di sotto della lente finale. Completano lo strumento un sistema di rivelazione degli elettroni secondari e retrodiffusi e quello televisivo a circuito chiuso di presentazione dell'immagine.

Il principale uso del SEM consiste nell'osservazione delle caratteristiche morfologiche dell'oggetto in esame. In particolare con l'emettitore LaB6 si possono ottenere immagini ad alta definizione. Gli elettroni secondari e quelli retrodiffusi sono quelli principalmente utilizzati per la formazione dell'immagine al SEM. Gli elettroni retrodiffusi si originano dalla collisione elastica tra gli elettroni del fascio incidente e i nuclei atomici (l'angolo di diffusione è elevato) o con la nuvola

elettronica (angolo di diffusione piccolo). Le zone ad elevato numero atomico Z appariranno più chiare rispetto a quelle a basso numero atomico.

Tuttavia quando un fascio monoenergetico di elettroni interagisce con una superficie solida solo una parte degli elettroni primari viene retrodiffusa elasticamente. Gran parte di essi subisce una perdita più o meno grande di energia e il solido emette elettroni secondari. Gli elettroni secondari sono elettroni di valenza dei vari atomi che costituiscono il materiale che sono stati eccitati ed espulsi dagli atomi a causa dell'urto con gli elettroni del fascio. La tridimensionalità dell'immagine al SEM, dovuta alla presenza di zone chiare e scure, è causata dal maggior numero di elettroni secondari che possono uscire dalle zone più superficiali rispetto a quelli che possono uscire dalle zone più interne.

Le applicazioni del SEM hanno avuto un notevole impulso grazie alla possibilità di eseguire analisi elementari qualitative e quantitative (o almeno semi-quantitative) tramite l'identificazione dei raggi X emessi dal campione.

Le radiazioni X emesse sono dovute a transizioni elettroniche che avvengono negli strati più interni degli atomi (strati K, L, M, ecc.). L'emissione di queste radiazioni si hanno quando gli elettroni degli strati più interni degli atomi sono espulsi e dal successivo riempimento del posto lasciato vacante da parte degli elettroni che si trovano negli strati più esterni. Queste transizioni sono condizionate da certe "regole" ("regole di selezione") che non ne permettono alcune. L'energia per espellere un elettrone dagli strati più interni è maggiore di quella necessaria per espellerlo da quelli più esterni, per cui per ottenere le righe K è necessario un voltaggio maggiore di quello necessario per ottenere le righe L, M, ecc. In questo modo quando sono eccitate le righe K sono eccitate anche tutte quelle che richiedono un'energia minore. Nel caso del SEM/EDS i raggi X emessi cadono direttamente su un rivelatore Si (Li) la cui risposta è proporzionale all'energia quantica di ogni fotone X. Con questo tipo di rivelatore non si possono osservare le righe caratteristiche degli elementi più leggeri (H, He, Li, Be).

FIG. 39.: il SEM, modello ZEISS EVO MA10

All'interno della colonna e della camera del microscopio viene fatto il vuoto mediante una pompa rotativa ad olio e, successivamente , una pompa ionica (necessaria per raggiungere il vuoto operativo se si usa l'esaboruro di lantanio). Il vuoto all'interno del microscopio evita che gli elettroni del fascio interagiscano con le molecole di aria, prima di giungere sul campione, e impedisce l'ossidazione del catodo (emettitore).

Il fondamento dell'analisi quantitativa al SEM/EDS è dato dalla relazione fra le intensità delle righe caratteristiche e la concentrazione degli elementi (% in peso) che le hanno prodotte presenti nel campione.

Queste concentrazioni si calcolano misurando le intensità delle righe caratteristiche di un elemento nel campione per confronto con le intensità dello stesso elemento in uno standard. Nel calcolo è necessario sottrarre il contributo del background, effettuare la deconvoluzione dei picchi e tener conto dell' "effetto matrice":

$$\frac{C_{i,sam}}{C_{i,std}} = [ZAF]_i \cdot \frac{I_{i,sam}}{I_{i,std}} = [ZAF]_i \cdot k_i$$

Le principali correzioni sono quelle relative al numero atomico Z, all'assorbimento A e alla fluorescenza F, che tengono conto delle differenze fra il campione (sam) e lo standard (std) rispettivamente per la generazione dei raggi X, per l'assorbimento dei raggi X emergenti e per il rinforzo degli stessi causato da eccitazione secondaria.

Col software INCA Energy l'analisi quantitativa può essere effettuata senza bisogno di misurare le intensità dei picchi caratteristici di materiali standard in quanto il software fornisce di default una lista completa di standardizzazioni. Tuttavia, in casi specifici, è possibile che l'operatore usi propri standard per migliorare l'accuratezza delle analisi quantitative. Si dovrà usare un solo standard per elemento. Quando è possibile è sempre meglio usare come standard materiali di composizione simile o molto vicina a quella del campione.

Gli standard di riferimento devono avere una superficie piatta, lucida e priva di rigature, essere facilmente lucidabili, essere omogenei su scala sub-microscopica, essere termicamente stabili ed essere corredati da un certificato analitico.

Gli standard per l'analisi quantitativa al SEM/EDS possono essere reperiti presso la MAC Micro-Analysis Consultant Ltd. (http:/www.macstandards.co.uk).

Generalmente i campioni da analizzare (filtri di policarbonato o di esteri misti di cellulosa, campioni solidi) vengono posti su degli stubs di alluminio. Se il campione non è conduttivo è necessario depositare sulla sua superficie un sottile strato di oro o grafite. Infatti, nel caso di un campione che non conduce la corrente elettrica, l'interazione con gli elettroni del fascio causa l'accumulo di cariche elettriche sulla loro superficie e questo accumulo deforma il fascio elettronico e modifica la loro energia effettiva. Lo strato conduttivo deve essere il più sottile possibile per non

alterare la topografia superficiale del campione. Lo strato conduttivo attenua, inoltre, gli elettroni incidenti e una parte dei raggi X generati viene sempre assorbita nell'attraversare il campione (la frazione non trasmessa è proporzionale allo spessore attraversato). I picchi caratteristici dell'elemento impiegato per la metallizzazione o la grafitizzazione non dovrebbero sovrapporsi a quelli degli elementi presenti nei campioni da analizzare.

Il Software SmartSEM è un software di controllo di tutti i parametri operazionali strumentali (in ambiente Windows). Col software INCA Energy si possono usare varie applicazioni, tra le quali:

- ANALYZER, che permette, attraverso vari steps, di analizzare gli standard, acquisire gli spettri ed eseguire analisi quantitative sui campioni.

- POINT & ID, che permette, attraverso vari steps, di acquisire le immagini (SE e/o BSE) e gli spettri ed eseguire analisi quantitative.

Il software FEATURE permette, attraverso vari steps, di creare un nuovo progetto all'interno del quale salvare tutti i dati, acquisire le immagini dei campioni, effettuare le microanalisi e, più in generale, determinare le caratteristiche composizionali e morfologiche, elaborare i dati acquisiti ed emettere appositi reports.

Sono disponibili anche i software addizionali quali Spectrum Syntesis (che genera gli spettri EDS a partire da parametri forniti dall'operatore) e Matching (analizza spettri EDS precedentemente acquisiti cercando quelli che più assomigliano a quello corrente; il confronto è indipendente dalla geometria o dai kV e i risultati sono ordinati secondo la qualità del matching).

Qui di seguito si riporta lo spettro EDS di un campione di crisotilo proveniente dal sito di Emarèse e due microfotografie di fibre di amianto, acquisite al microscopio elettronico a scansione col detector degli elettroni secondari, rispettivamente di fibre di crisotilo del Canada e di tremolite delle Valli di Lanzo.

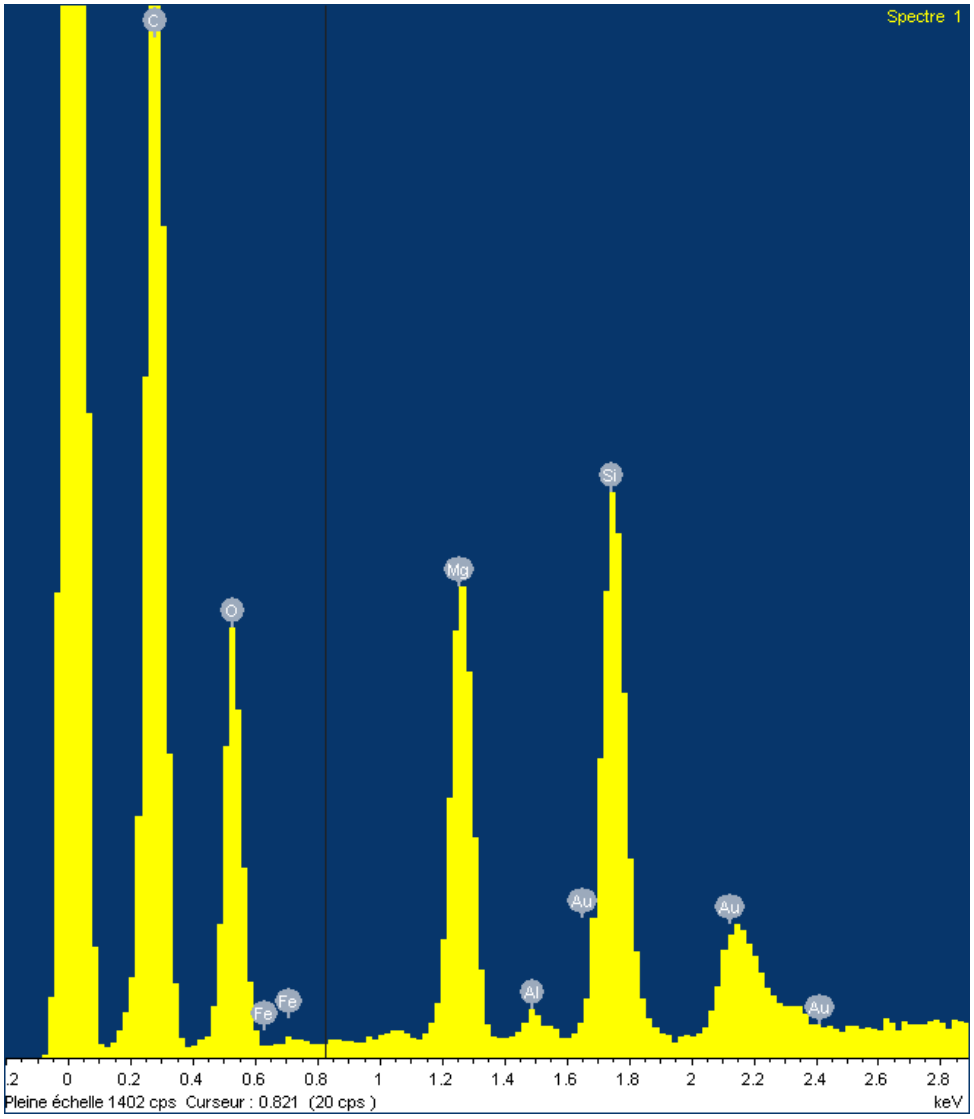


FIG. 40: Spettro EDS di un campione di crisotilo di Emarèse.

FIG. 41.: crisotilo del Canada

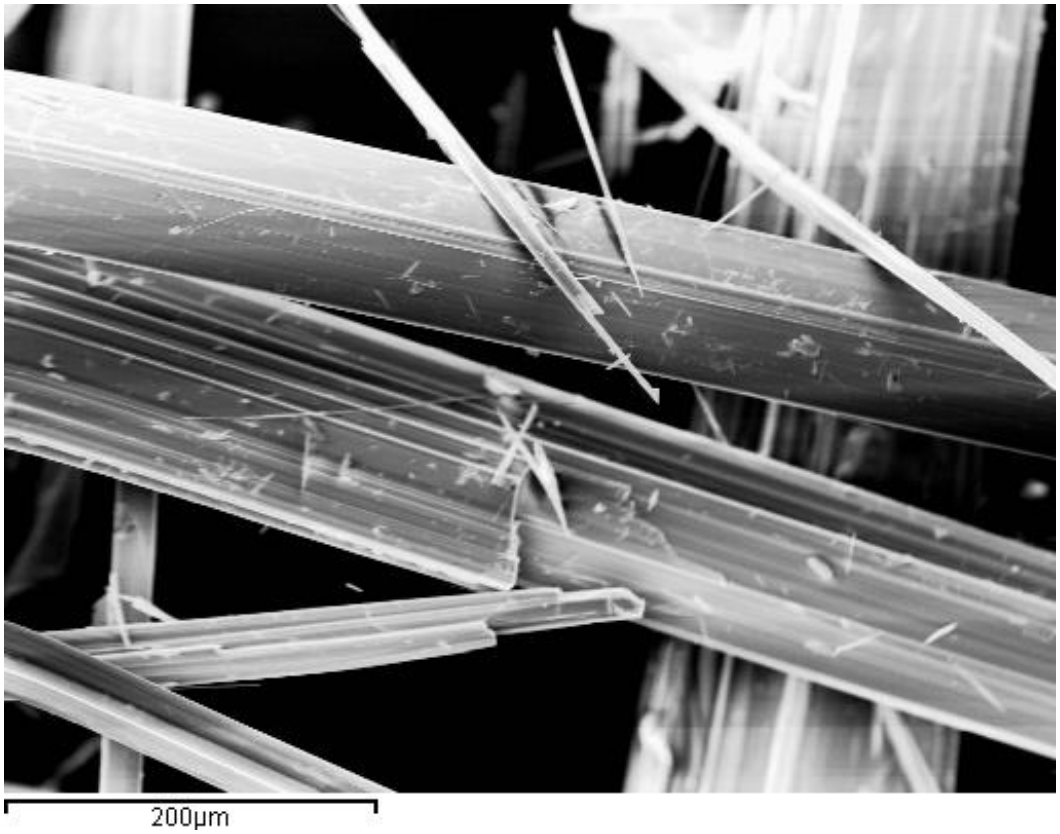


FIG. 42.: tremolite delle Valli di Lanzo

8. ANALISI QUALITATIVA E QUANTITATIVA DI UN CAMPIONE PROVENIENTE DALLA SOTTOAREA A1

8.1. CAMPIONATURA

Il campione analizzato proviene dalla sottoarea A1 del SIN di Emàrese. Gli interventi di bonifica nella sottoarea A1 prevedevano la rimozione completa dei materiali contenenti amianto, che costituivano la discarica di sterili limitrofa alla frazione di Chassan (dove era stato installato un frantoio), ed il loro conferimento nel bacino di confinamento della sottoarea A6, come mostrato nella seguente planimetria.

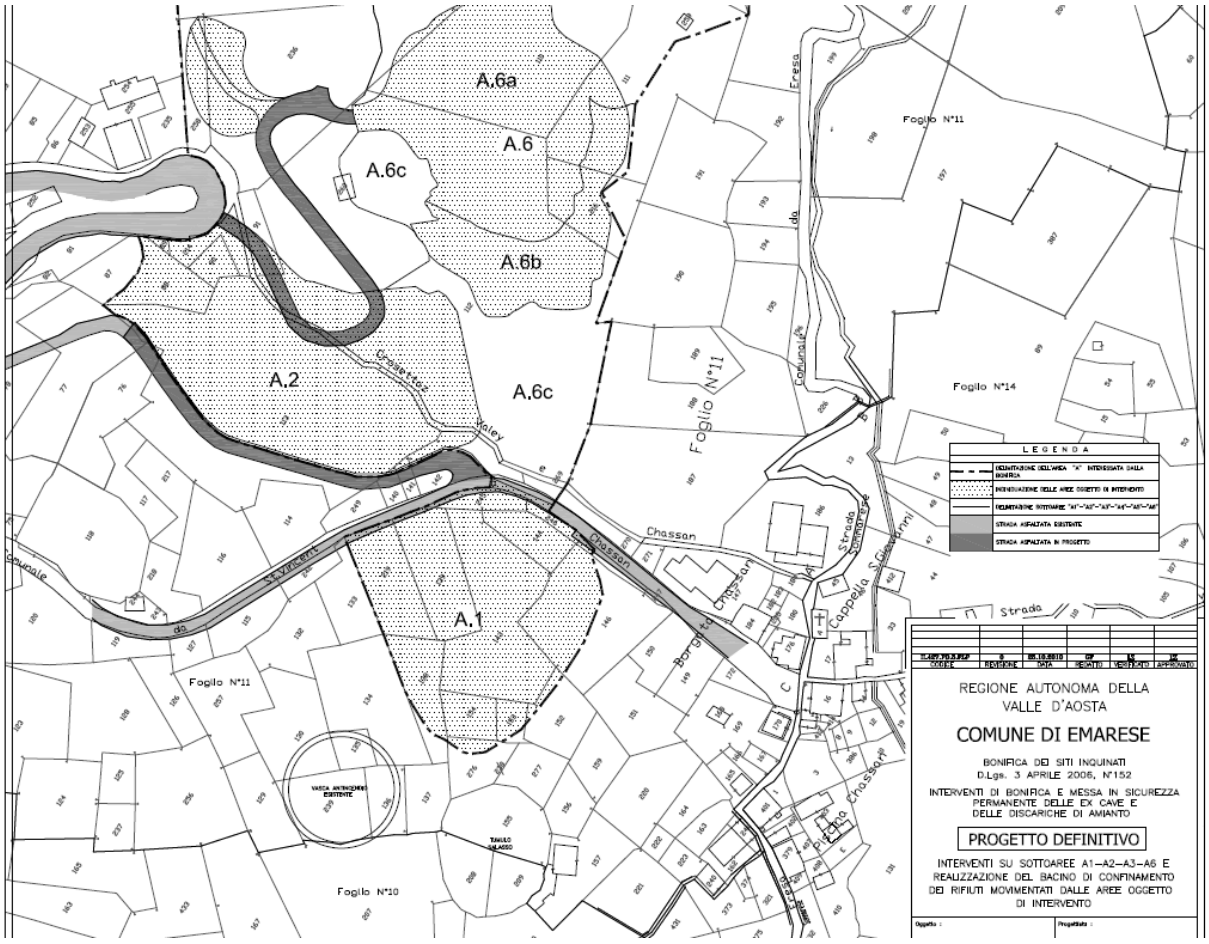


FIG. 43.: allegato al progetto di bonifica

In data 3 febbraio 2015 sono stati prelevati ad una profondità di alcune decine di centimetri dal piano campagna 1265.36 g lordi di materiale. Il foro sul cui fondo è stato prelevato tale campione è stato preparato manualmente con il supporto di un picco, successivamente il campione è stato prelevato con l'uso di una paletta da giardinaggio.

Nel corso del prelievo erano in corso gli interventi di bonifica della sottoarea A1. La discarica poggiava su uno strato torboso limoso di colore completamente diverso dallo sterile, come si evince dalla foto successiva.

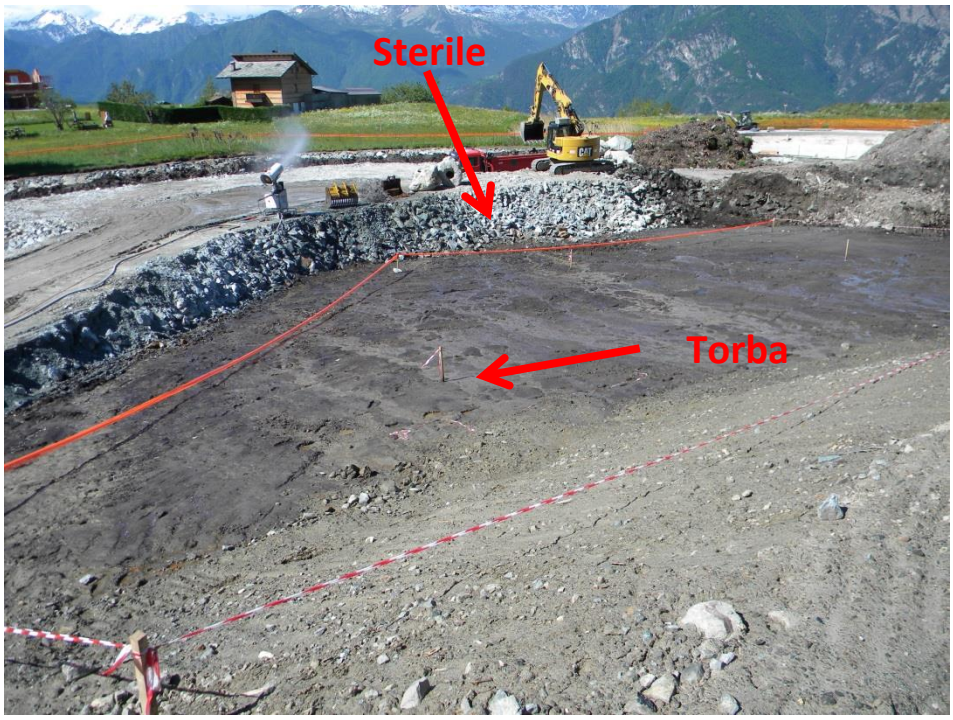


FIG. 44.: foto del bacino di contenimento

8.2. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI

Il campione, una volta prelevato e stoccato ermeticamente in un opportuno contenitore atto al trasporto in laboratorio, è stato prima quartato all'interno di una cappa a flusso laminare, dotata di filtri assoluti, e poi frantumato[17] e ridotto quindi a dimensioni prossime al millimetro.
Successivamente alcuni grammi di campione sono stati posti all'interno di due giare di carburo di tungsteno (WC) della capacità di 25 ml, assieme a delle sferette del medesimo materiale, e macinati con l'utilizzo di un micromulino Retsch MM400 impostato a 25 oscillazioni/secondo (frequenza di oscillazione) per 10 minuti (durata della macinazione).
In seguito la polvere ottenuta è stata ulteriormente macinata manualmente, con l'ausilio di un mortaio di agata, per circa 5 minuti.

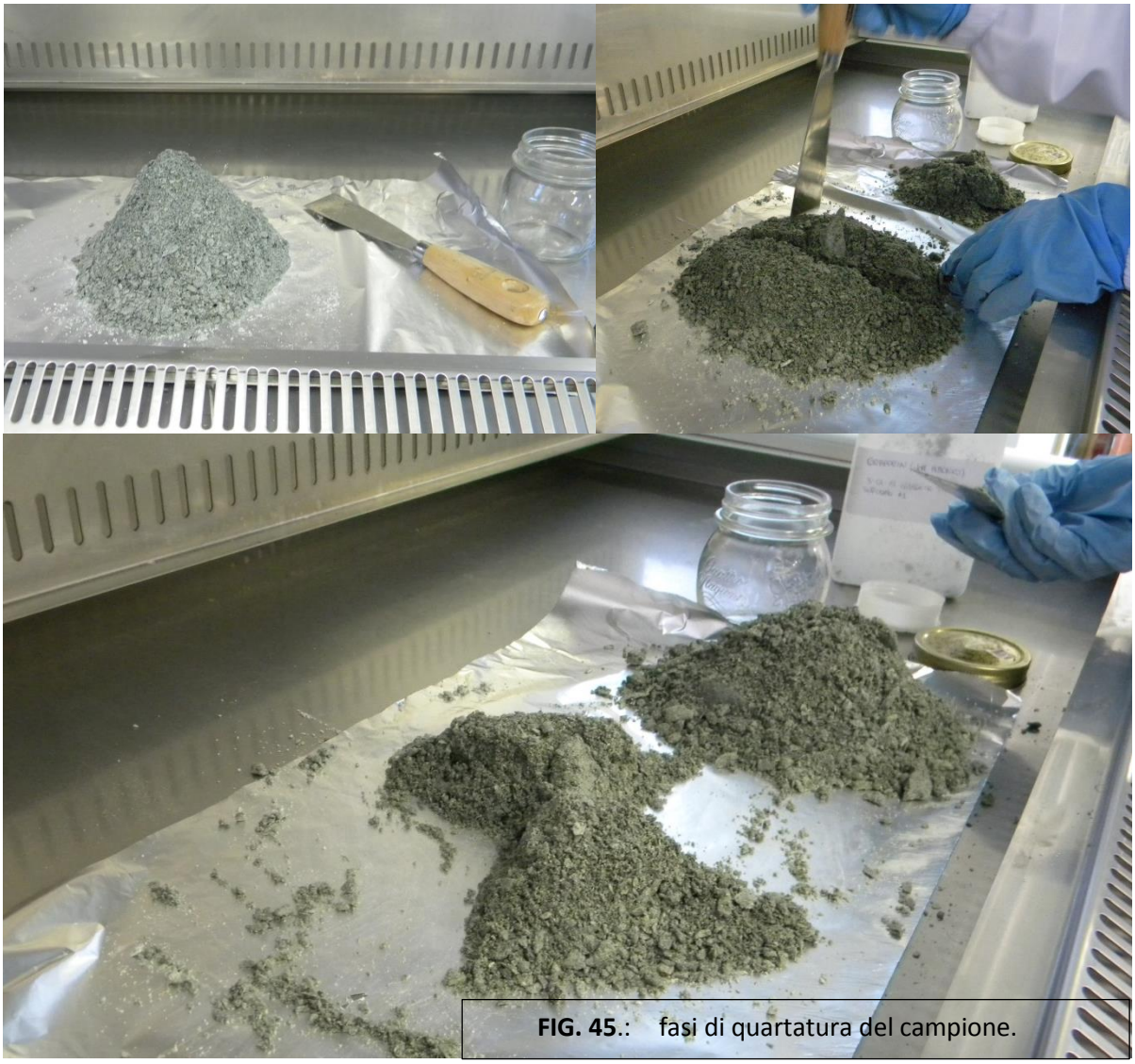


FIG. 45.: fasi di quartatura del campione.

[17] Operazione effettuata presso il Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università degli Studi di Torino con la collaborazione della professoressa E. Belluso

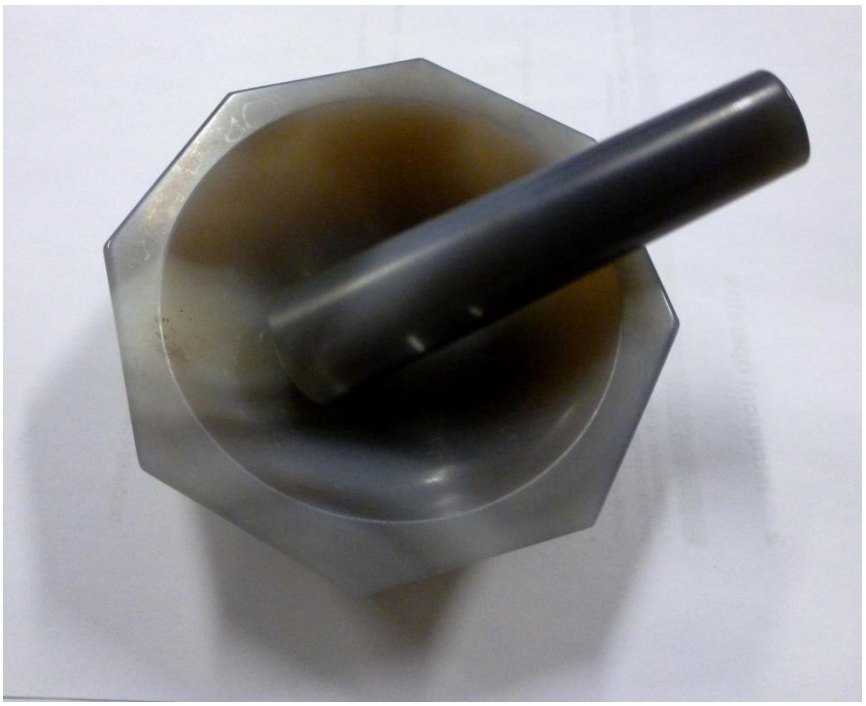


FIG. 46.: mortaio di agata.

FIG. 47: Micromulini di macinazione Retsch in dotazione all'ARPA Valle d'Aosta.

8.2.1. PREPARAZIONE DEGLI STANDARD E DEL CAMPIONE PER L'ANALISI FTIR

Per l'analisi FTIR occorre preparare delle pastiglie trasparenti o semi-trasparenti da inserire poi nel vano portacampioni dello strumento analizzatore.

Come prima operazione si procede alla preparazione delle pastiglie degli standard per la definizione delle rette di taratura.

Gli standard sono stati preparati per diluizioni progressive di una miscela di KBr[18] e crisotilo quasi puro di Emarèse.

La miscela di partenza ha la composizione seguente:

CRISOTILO (mg)	KBr (mg)	MISCELA (mg)	CRISOTILO (%wt)
200,134	1799,953	2000,087	10,00626473

Si noti ora come l'assorbanza di una miscela al 10%wt di crisotilo presenti un'assorbanza maggiore di 2, per evitare errori nella misura dovuti alla sovrassaturazione è stato necessario diluire ulteriormente la miscela preparata come sopra descritto.

Gli standard sono stati preparati con diluizioni crescenti come descritto nella seguente tabella:

STANDARD	KBr (mg)	MISCELA (mg)	CRISOTILO (mg)	PASTIGLIA (mg)	CRISOTILO (%wt)
0	200,039	0	0	200,039	0
1	199,079	1,007	0,100763086	200,086	0,050359888
2	198,151	2,25	0,225140956	200,401	0,112345226
3	196,008	4,248	0,425066126	200,256	0,212261368
4	190,363	10,247	1,025341947	200,61	0,511112081
5	180,106	20,18	2,019264222	200,286	1,008190399
6	169,968	30,052	3,007082676	200,02	1,503390999
7	159,838	40,108	4,013312657	199,946	2,007198272
8	110,722	84,181	8,42337371	194,903	4,321828658

[18] Si usa il KBr per tali analisi in quanto è un sale trasparente alla radiazione IR ed utile per evitare la saturazione in assorbanza del campione

Tutte le pesate necessarie alla preparazione della miscela di partenza e degli standard sono state effettuate con una bilancia elettronica di precisione.

La microbilancia utilizzata è il modello SARTORIUS MC 5 a sei cifre decimali. Le misure vengono eseguite in apposita camera di pesata dove temperatura e umidità dell'aria vengono mantenute costanti (relativamente 20° C $\pm$ 0.5° C e 50% $\pm$ 2%)

Le pastiglie vengono quindi preparate introducendo nella patigliatrice 300 mg di miscela (o solo KBr per lo standard 0) diluita con la quantità predefinita di KBr. La polvere compressa sotto 10ton per 5 minuti ne esce una pastiglia trasparente pronta per essere inserita nel porta campioni dello spettrofotometro.

FIG. 48.: la pastigliatrice.

8.2.2. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER L'ANALISI AL DIFFRATTOMETRO.

Il campione di sterile prelevato presso la sottoarea A1 è stato analizzato qualitativamente e quantitativamente al diffrattometro a raggi X.

Anche quando l'analisi qualitativa e/o quantitativa è condotta per via diffrattometrica, il campione in massa deve essere previamente macinato. La macinazione costituisce un passaggio analitico piuttosto delicato a causa dei due fenomeni seguenti:

1. Per qualunque sostanza cristallina la risposta diffrattometrica dipende dalla granulometria. È quindi necessario che il campione in massa sia portato, con il processo di comminuzione, ad uno spettro granulometrico vicino a quello dell'amianto puro con cui sono stati preparati gli standard della curva di taratura massa/risposta diffrattometrica;

2. La risposta diffrattometrica delle varie forme di amianto dipende fortemente dall'integrità della struttura cristallina. Il processo di comminuzione porta in genere ad una diminuzione della cristallinità dell'amianto contenuto nel campione e quindi ad un abbassamento della risposta diffrattometrica che può falsare gravemente l'analisi. Questo è vero soprattutto se il processo di comminuzione è condotto con metodi drastici (ad es. "a secco"). L'abbassamento della risposta diffrattometrica può essere contenuto se la macinazione viene effettuata "ad umido", cioè in presenza di un liquido che disperde gli accumuli locali di calore a cui in genere si attribuisce la responsabilità delle distorsioni del reticolo cristallino.[19]

Per l'analisi al diffrattometro, dunque, la polvere ottenuta dalla procedura descritta al crf 8.2. è stata agitata manualmente in provetta per 10 minuti in modo da ridurre al minimo le isorientazioni minerali.

A questo punto una frazione di tale polvere è stata inserita nell'apposito portacampioni. Si tratta di una procedura delicata da compiersi mantenendo il portacampioni in verticale ed ostruendone parzialmente il vano cavo con un vetrino, delicatamente viene poi introdotta la polvere con l'ausilio della spatola nella piccola fessura lasciata tra la cavità del portacampioni ed il vetrino.

[19] Allegato 1 D.M. 06/09/1994

Questo procedimento permette di ridurre ancora le isorientazioni residue del minerale.

A questo punto il disco portacampione è pronto per essere inserito nel diffrattometro per polveri.

8.2.3. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER L'ANALISI AL SEM

Una frazione polvere di campione, preparata come sopra descritto, è stata osservata al SEM ed è stata eseguita la microanalisi delle fibre presenti. La polvere è stata posta su uno stub di alluminio sul quale era stato precedentemente applicato un disco biadesivo di carbonio. Si è poi proceduto alla metallizzazione del campione con l'oro impiegando un metallizzatore manuale Agar Sputter Coater, collegato ad una pompa per il vuoto ed al rubinetto del gas Argon. Un metodo empirico, ma veloce ed efficace, per verificare se lo strato conduttivo depositato è adeguato, consiste nel porre un piccolo pezzettino di carta bianca per fotocopiatrici, piegato in due parti, assieme ai campioni da metallizzare: la deposizione sarà appropriata quando la carta avrà assunto una colorazione bronzo-pallido. Lo spessore del film depositato può essere misurato accuratamente, in funzione dei parametri sperimentali, mediante l'Agar Thickness Monitor.

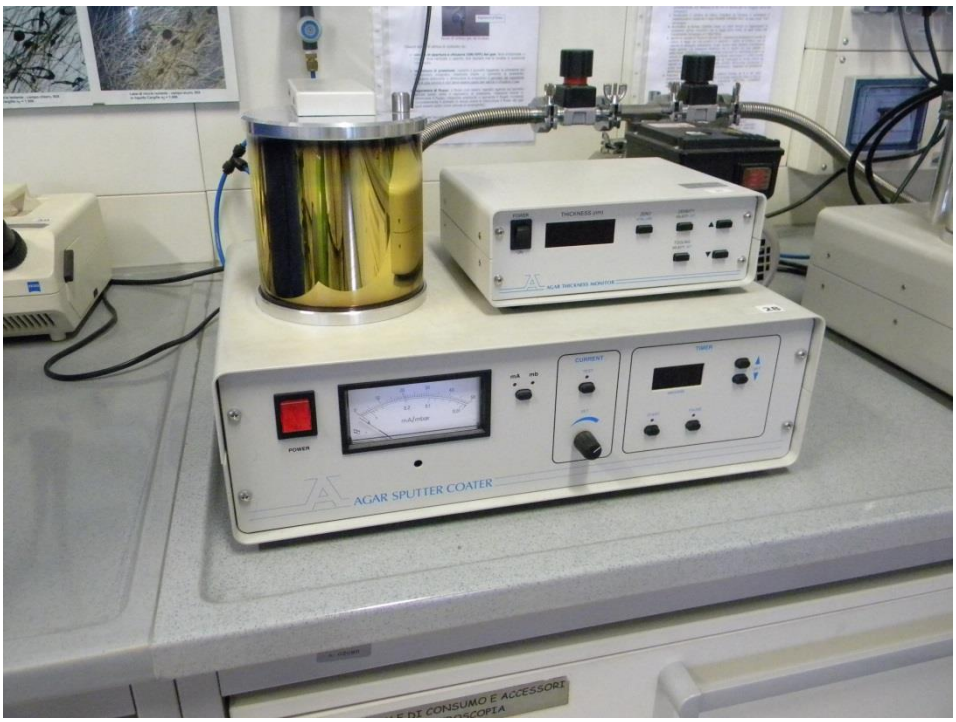


FIG. 49: Agar Sputter Coater e Agar Thickness Monitor - Agar Scientific.

8.3. ANALISI MEDIANTE FTIR

Descrizione sintetica della procedura:

Per l'analisi mediante FTIR del campione si è provveduto in prima istanza all'acquisizione degli spettri degli standard in modo da creare le opportune rette di calibrazione.

A questo proposito sono stati acquisiti gli spettri relativi alle pastiglie corrispondenti agli standard.

I parametri dell'esperimento sono stati i seguenti:

Advanced parameters	**Settings and values**
Resolution	4
Sample/Background Scan Time	32 scans
Save Data	from 4000 to 320 cm^{-1}
Result Spectrum	Absorbance
Data Blocks to be saved	Absorbance, Single Channel and background
Optics Parameter	**Settings**
Source Setting	MIR source
Beam splitter	KBr
Optical Filter Setting[a]	open
Aperture Setting[b]	6mm
Sample/Background Measurement Channel	Sample Compartment
Detector Setting	RT-DLaTGS
Scanner Velocity	7.5 kHz
Sample Signal Gain	Automatic
Background Signal Gain	Automatic
Delay Before Measurement	0
Delay before Measurement	0
Acquisition Parameters	**Setting**
Wanted High Frequency Limit	8000 cm^{-1}
Wanted Low Frequency Limit	0 cm^{-1}
High Pass Filter	On
Low Pass Filter	10 kHz
Acquisition Mode	Double Sided - Forward/Backward
Correlation Mode	OFF

FT-Parameters	Settings
Phase Resolution	32 cm^{-1}
Phase Correction Mode	Power spectrum
Apodization Function	Blackman-Harris3-Term
Zerofilling Factor	2

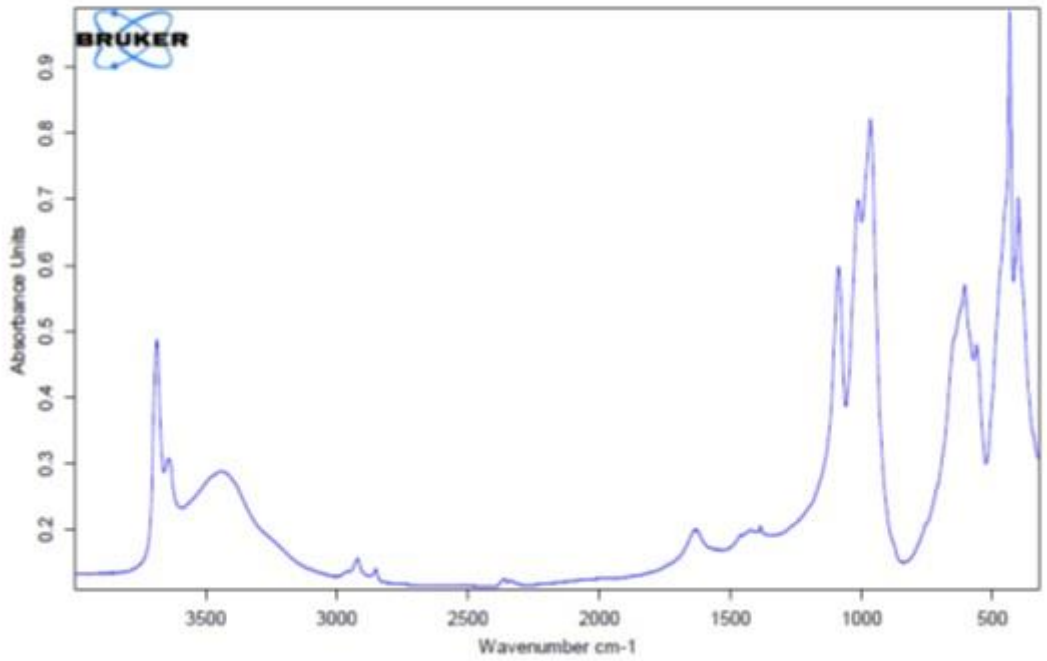


FIG. 50: Spettro IR dello standard 4 (circa lo 0.5% in peso di crisotilo). *Manuale d'utilizzo.*

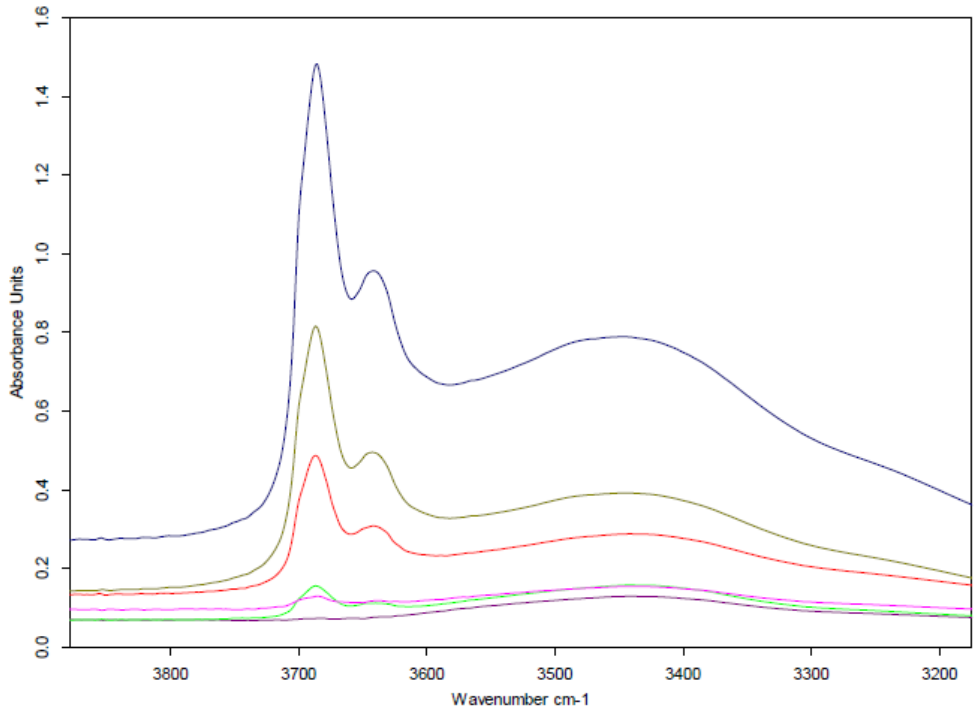


FIG. 51 Spettri IR degli standard nella regione degli stretching OH. *Manuale d'utilizzo.*

I relativi spettri sono stati sono stati deconvoluti per isolare il picco del crisotilo per l'analisi quantitativa, come mostrato nel caso dello standard 4 (il picco scelto per la quantitativa è di colore rosso).

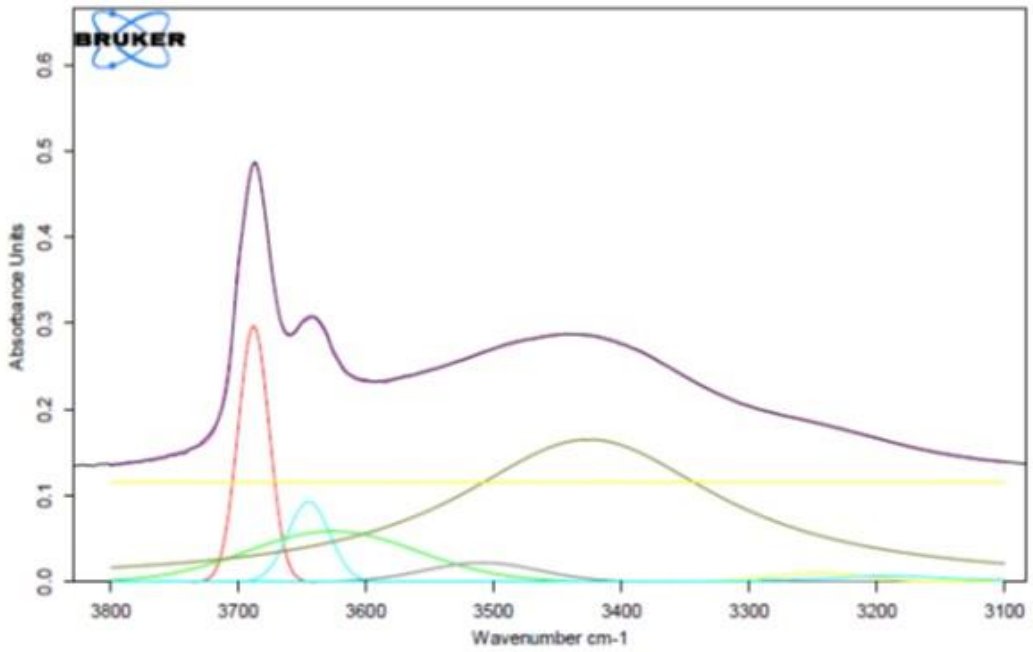


FIG. 52 Deconvoluzione dei picchi del crisotilo nella regione degli stretching OH nel caso dello standard 4.

Per ogni standard tale picco è stato integrato con i metodi di tipo A, B, H, J, K precedentemente descritti. Infine i dati ottenuti con questa procedura sono stati interpolati (in modo indipendente a seconda del tipo di integrazione) e si sono ottenute 5 rette di calibrazione relative dunque ai tipi A, B, H, J, K, come riportato nella seguente tabella:

Metodo di integrazione	Equazione della retta $y = mx + q$	Coefficiente di correlazione lineare r
A	$y = 0.061559 \cdot x - 0.025696$	1.000
B	$y = 0.062986 \cdot x - 0.02689$	0.999
H	$y = 2.0318 \cdot x - 0.037627$	0.998
J	$y = 2.0257 \cdot x - 0.038025$	0.998
K	$y = 2.0318 \cdot x - 0.037627$	0.998

Dove y (PREDICTION) è il tenore di crisotilo calcolato per mezzo della retta di calibrazione (espressa come % in peso) ed x (INTEGR.RESULT) il valore misurato dell'intensità o dell'area del picco.

Successivamente si è proceduto all'acquisizione dello spettro del campione, nelle stesse condizioni sperimentali. Successivamente lo spettro in assorbanza del campione è stato corretto (sottrazione del backround e correzione della linea di base) ed è stato isolato il picco analitico del crisotilo. Questo è stato deconvoluto (evitando così la sovrapposizione tra i picchi del crisotilo con quelli dell'antigotite) ed è stato determinato il tenore del crisotilo nel campione usando i 5 metodi precedentemente descritti (A, B, H, J, K).

Dall'analisi si sono ottenuti i valori riportati nella tabella successiva:

Metodo di integrazione	Equazione della retta $y = mx + q$	x	y	σ
A	$y = 0.061559 \cdot x - 0.025696$	11.5	0.68%	0.02
B	$y = 0.062986 \cdot x - 0.02689$	10.46	0.63%	0.04
H	$y = 2.0318 \cdot x - 0.037627$	0.31	0.59%	0.05
J	$y = 2.0257 \cdot x - 0.038025$	0.32	0.60%	0.05
K	$y = 2.0318 \cdot x - 0.037627$	0.31	0.59%	0.05

I tenori di crisotilo (y) calcolati per mezzo delle rette di calibrazione vanno moltiplicati per un fattore di diluizione che nel nostro caso è paria a 66.94.

Dopo i calcoli ottengo i tenori di crisotilo nel nostro campione:

Metodo di integrazione	y_{corr}
A	45.52%
B	42.17%
H	39.49%
J	40.16%
K	39.49%

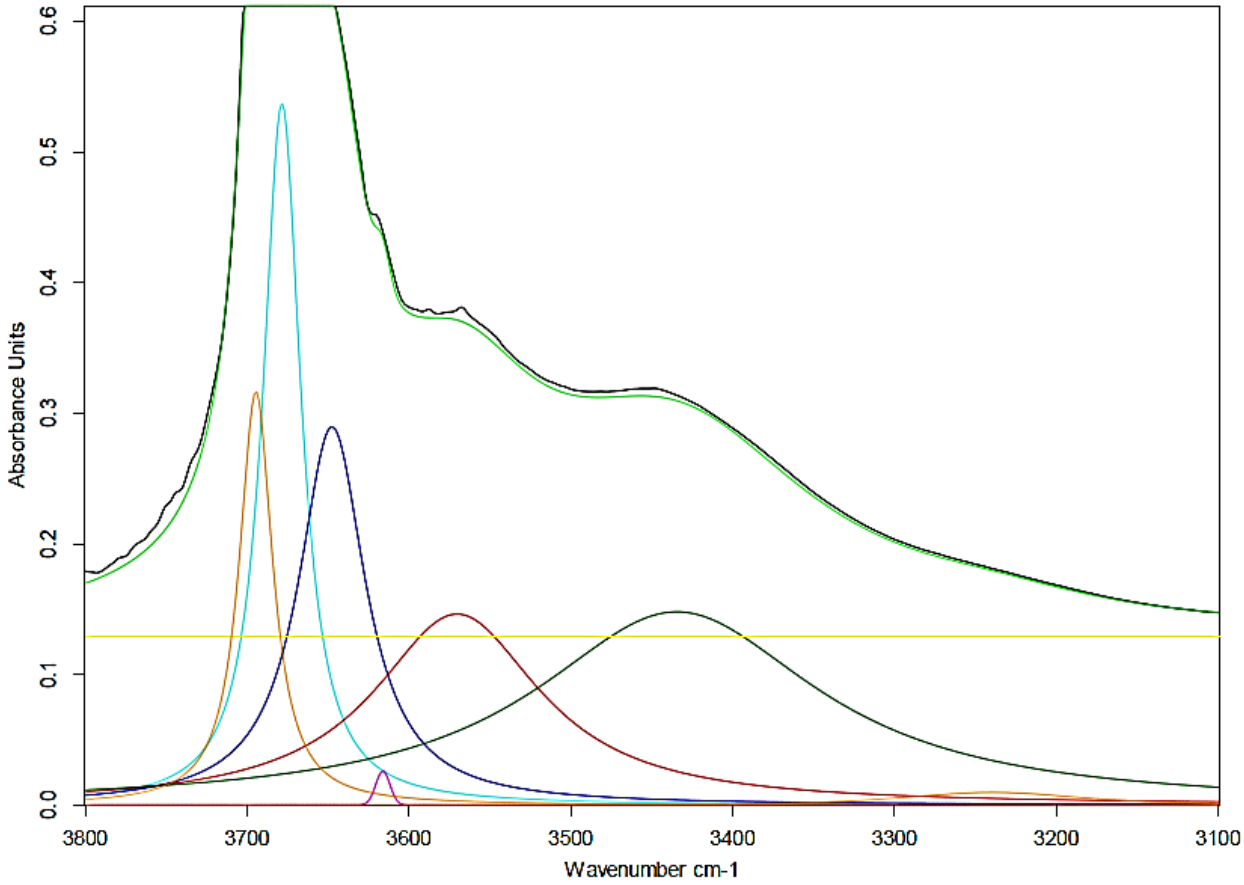


FIG. 53.: Deconvoluzione del picchi, dettaglio dell'operazione effettuata

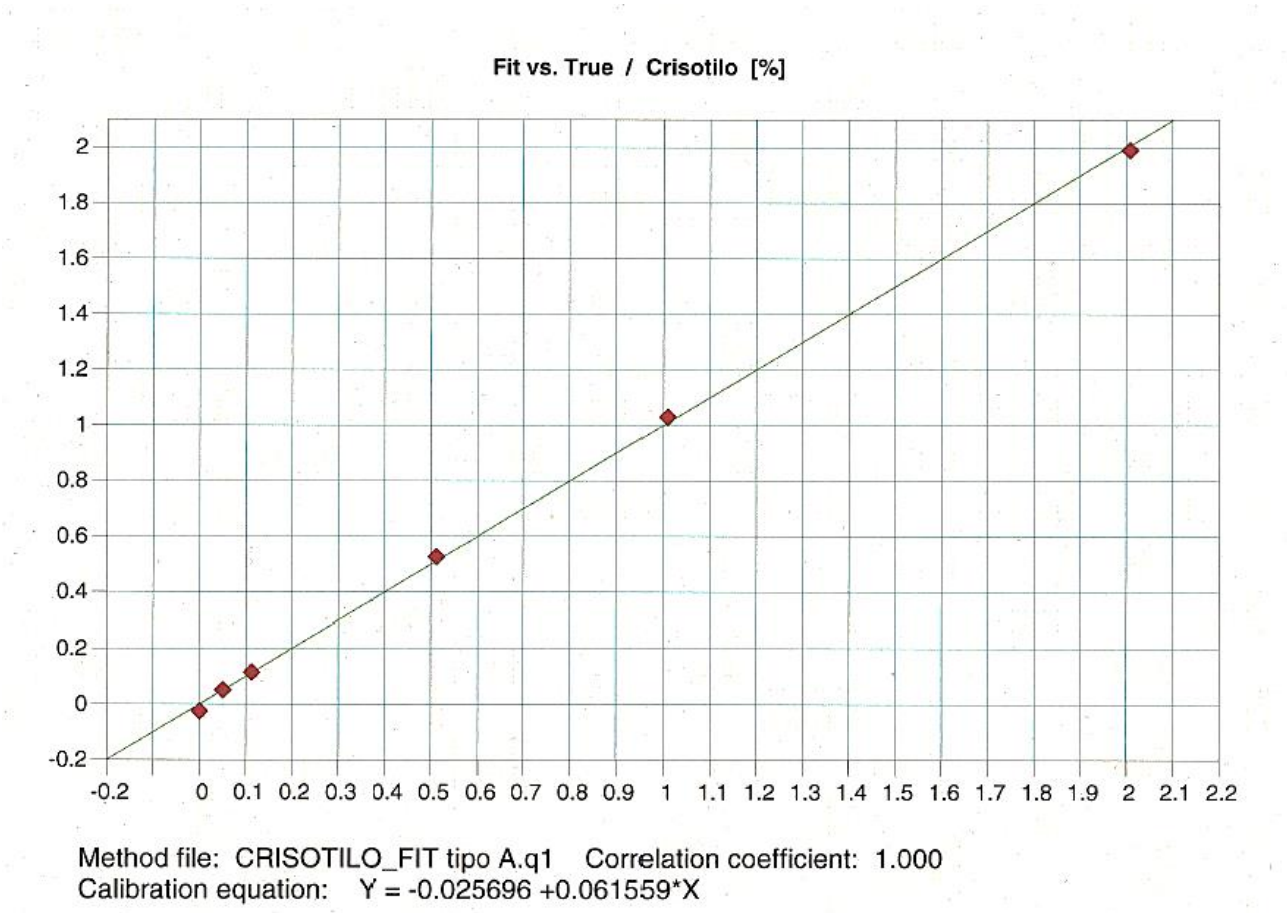


FIG. 54.: Retta di calibrazione, esempio, metodo di integrazione A

8.4. ANALISI AL DIFFRATTOMETRO

Una volta inserito il disco nell'apposito portacampioni dello strumento (precedentemente acceso e calibrato correttamente) è stata lanciata, attraverso il computer ad esso associato, una misura lunga con i seguenti parametri:

- Type: 2Th/Th locked
- Start: 4.000°
- End: 70.000°
- Step 0.020°
- Step time: 34.9s
- A temperatura ambiente

Al termine di questa misura si è ottenuto il diffrattogramma del campione il quale è stato poi analizzato con differenti software.

Una prima analisi del diffrattogramma è stata effettuata con il software Diffract Plus EVA con il quale sono state ricercate le fasi cristalline presenti, tenendo conto di quelle già individuate in campioni precedentemente analizzati e provenienti dal medesimo sito[20].

Successivamente il diffrattogramma è stato studiato con il metodo di Rietveld dal Professore A. Gualtieri del Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche dell'Università degli Studi di Modena e Reggio Emilia.

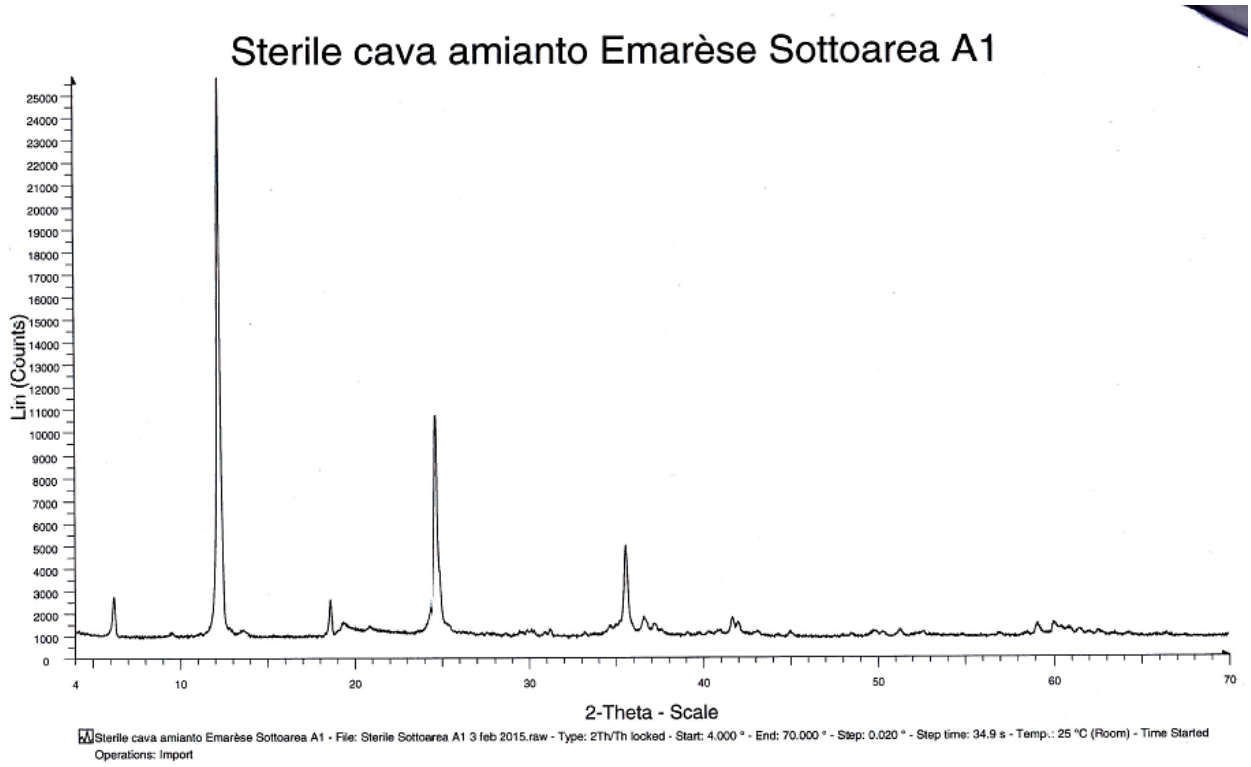


FIG. 54.: Diffrattogramma del campione analizzato.

[20] GUALTIERI A. & alii, 2014 – American Mineralogist, volume 99, pag. 1242, TABLE 4

8.5. ANALISI AL SEM[21]

Per procedere all'analisi del campione è stato necessario reintrodurre l'aria all'interno della camera e della colonna del microscopio. Si è quindi aperto la camera e si è estratto il carrello porta campioni. Si è inserito lo stub in una delle posizioni disponibili (da 1 a 9) e si è serrato con un cacciavite, usando appositi guanti. Le posizioni da 1 a 8 si trovano lungo la circonferenza del carrello mentre la 9 è al centro (nella posizione 8 c'è lo standard di cobalto). Successivamente, si è ripristinato il vuoto e si è attivata la sorgente del fascio elettronico controllando tutti i parametri operativi (Beam Current in µA, I Probe in pA, lo Spot Size, Fil I Target in A e l'E.H.T. in kV). Si è settata la luminosità ed il contrasto, controllato ed ottimizzato l'emettitore (gun align, operazione necessaria per porre la sorgente degli elettroni sull'asse ottico della colonna del SEM). Si è osservato, quindi, il campione usando il detector SE, mettendolo a fuoco prima a bassi ingrandimenti e, successivamente, ad ingrandimenti più elevati. In generale l'ingrandimento del microscopio, in assenza di distorsioni dell'immagine (caso ideale), è dato da:

$$(\text{Magnification})\text{M} = \frac{(\text{size of image})}{(\text{size of object})}$$

Dopo la correzione dell'astigmatismo, ed aver impostato la velocità di scansione, si sono acquisite alcune microfotografie a diversi ingrandimenti. Dall'osservazione del campione sono stati rilevati alcuni elementi fibrosi che la successiva microanalisi ha confermato essere di amianto crisotilo.

[21] Operazioni eseguite dal dott. Andrea Zanella

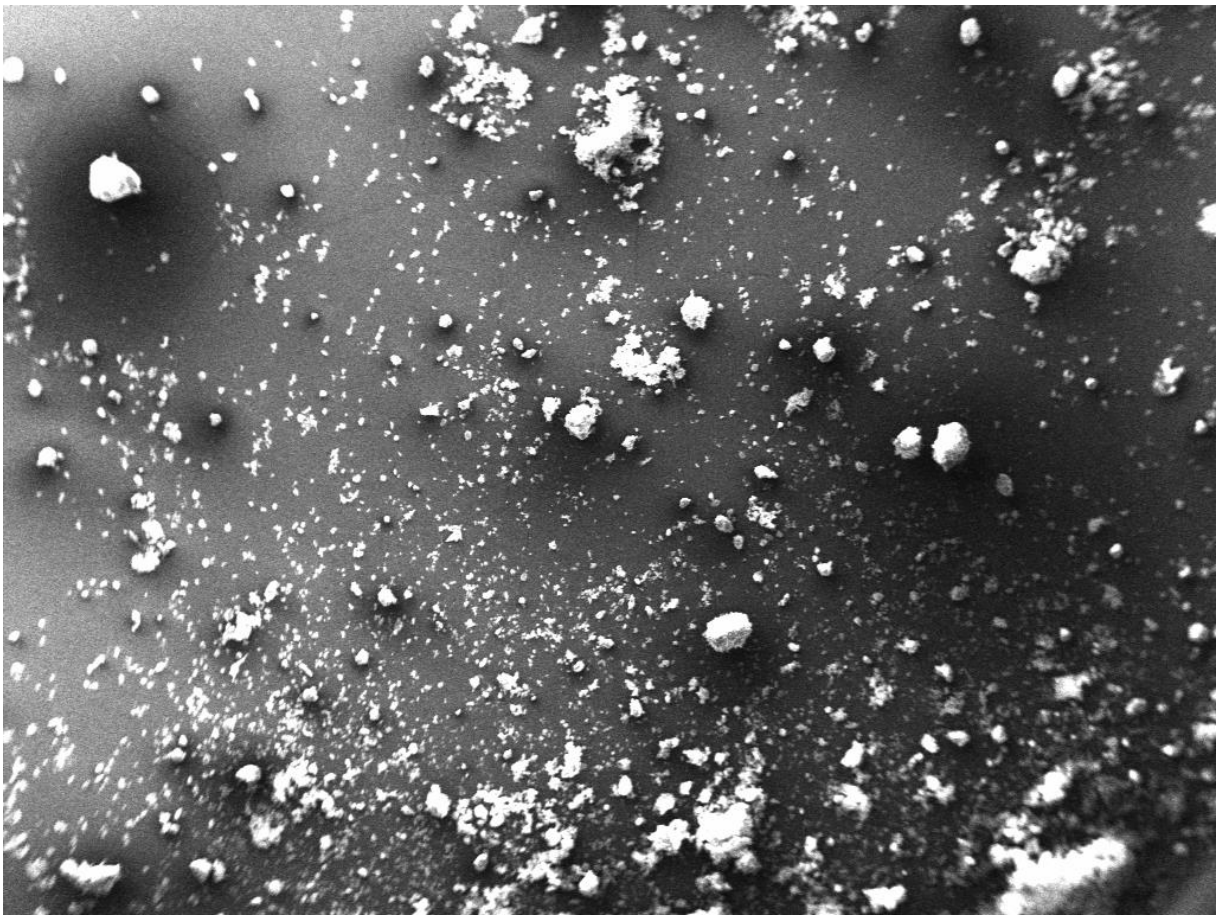
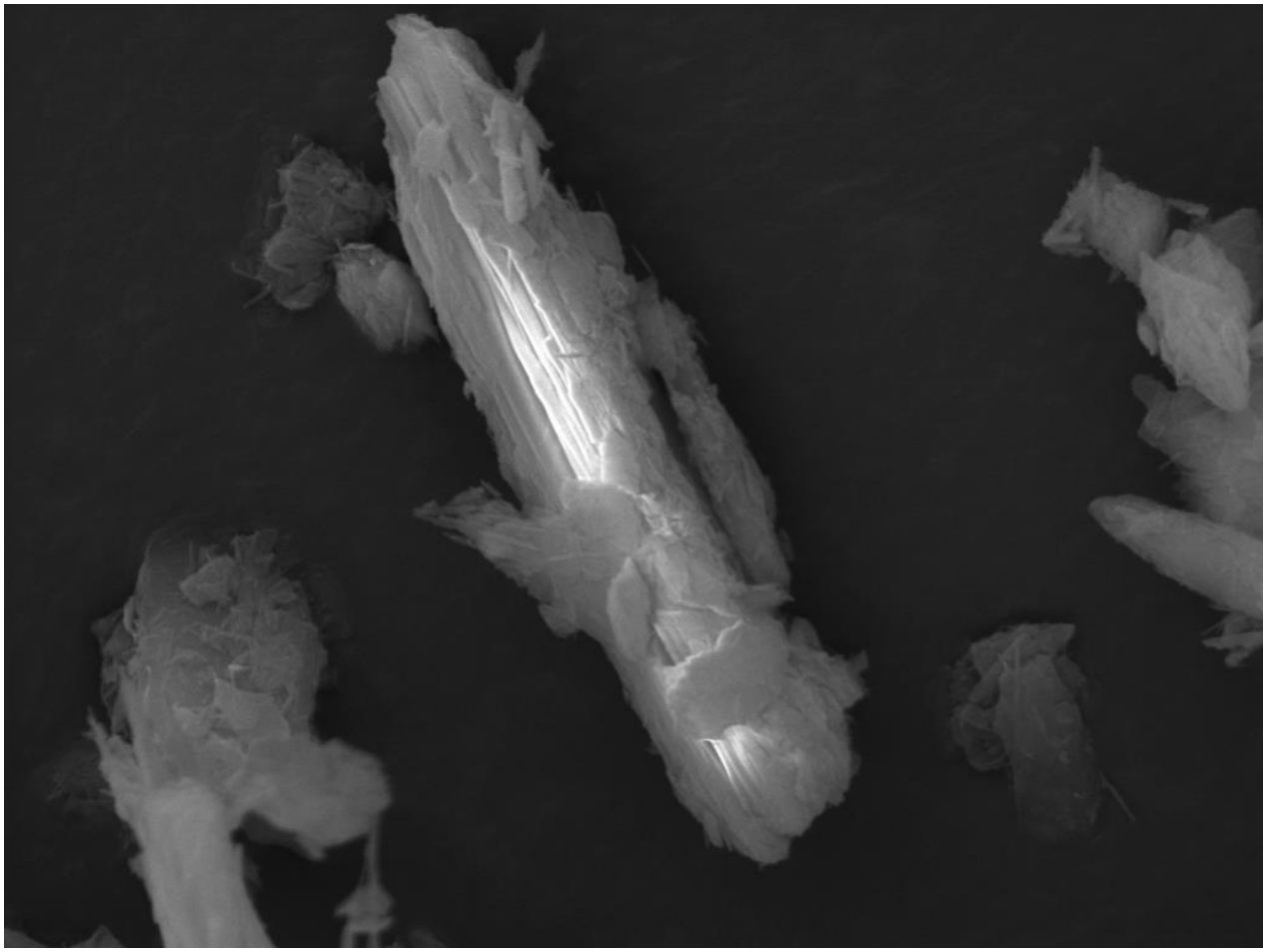


FIG. 55.: Immagine acquisita al SEM a bassi ingrandimenti.



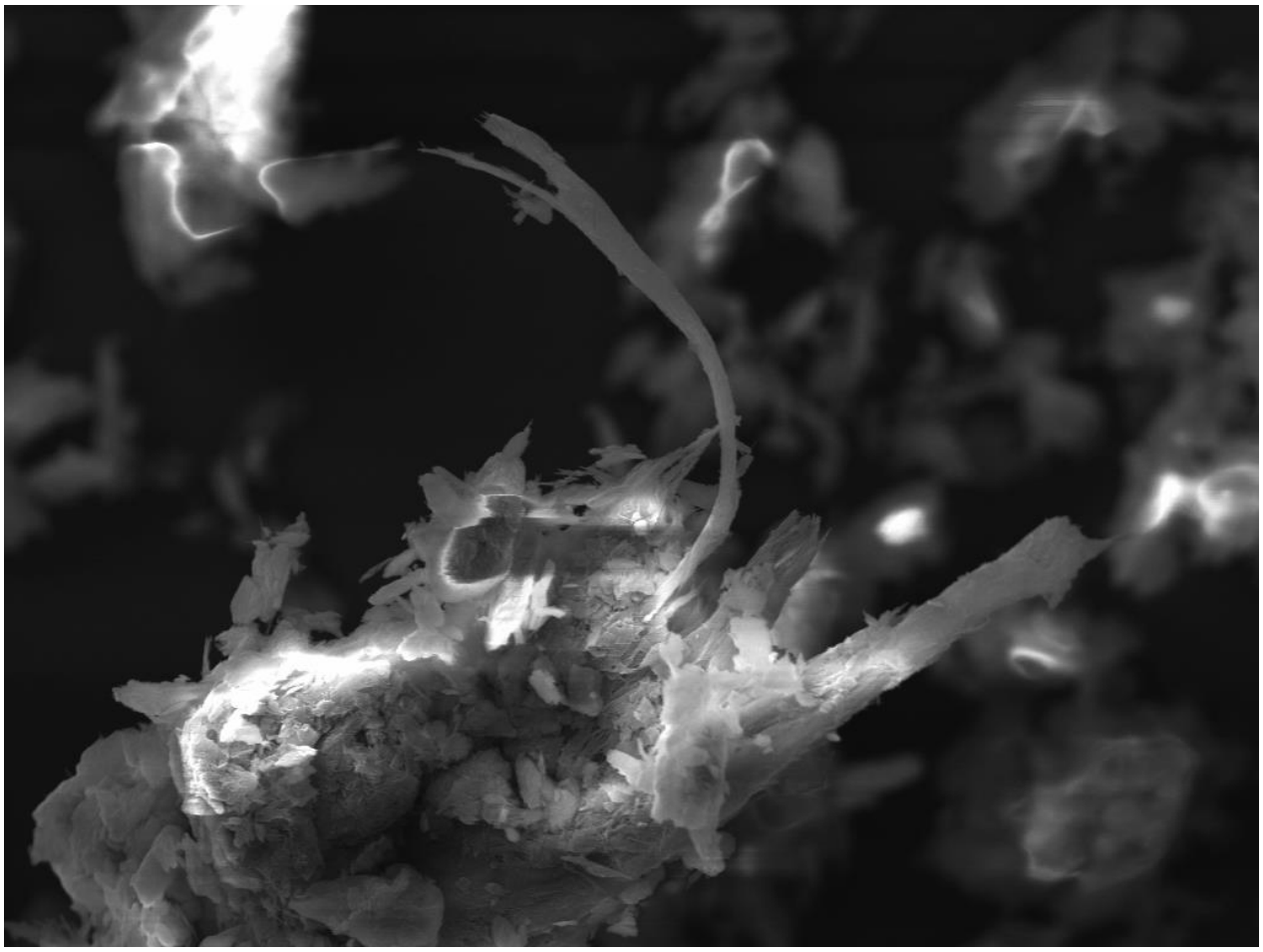


FIG. 56.: Frammenti di una fibra di crisotilo e di altri minerali. Immagine acquisita a 8910 ingrandimenti
FIG. 57.: Fibra di crisotilo e altri minerali. Immagine acquisita a 2360 ingrandimenti.

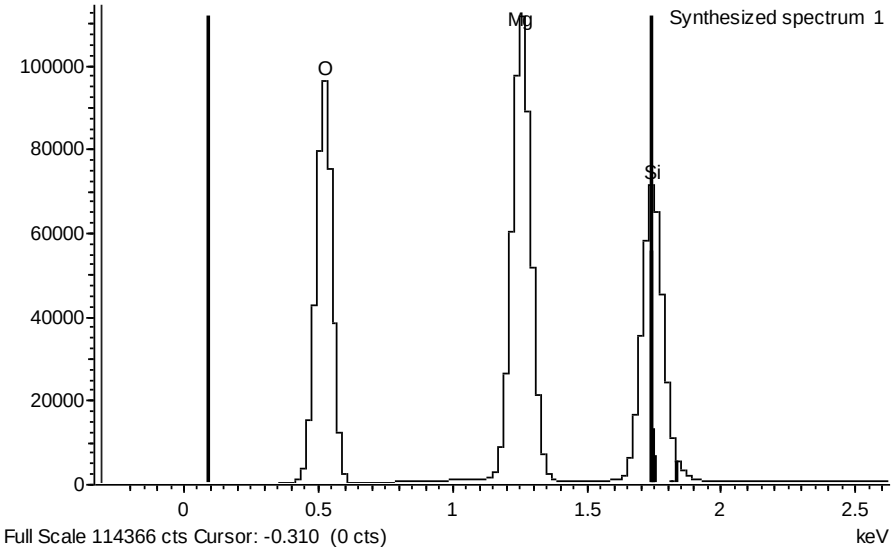


FIG. 58.: Spettro simulato (synthesized) del crisotilo, di formula ideale $Mg_3(Si_2O_5)(OH)_4$

8.6. RISULTATI E CONCLUSIONI

8.6.1. RISULTATI OTTENUTI AL FTIR

Le analisi quantitative effettuate al FTIR hanno restituito i seguenti valori: 0.49, 0.44, 0.45, 0.46, 0.45 relativi alle rette di taratura calcolate rispettivamente coi metodi A, B, H, J, K. Da questi valori si è potuto calcolare la %wt di crisotilo presente nel campione analizzato.

TIPO	PREDICTION	CRISOTILO (mg)	CRISOTILO (%wt)
A	0,49	0,9807399	32,80066555
B	0,44	0,8806644	29,45365886
H	0,45	0,9006795	30,1230602
J	0,46	0,9206946	30,79246154
K	0,45	0,9006795	30,1230602

L'area del picco del crisotilo è poi stata calcolata in separata sede usando come linea di base la congiungente dei due punti di inviluppo (metodo B). Questo valore è stato inserito, come prova aggiuntiva della correttezza dell'analisi così effettuata,

nell'equazione della retta di calibrazione proposta nella tesi di dottorato di C. Groppo[22] dando come risultato: 33,85941893 %wt

Tale retta è:

$$y = 0.2137x - 0.1244$$

8.6.2. RISULTATI OTTENUTI DAL DIFFRATTOMETRO

Dall'analisi qualitativa del diffrattogramma del campione sono state individuate le fasi cristalline presenti e l'applicazione del metodo di Rietveld[23] ha permesso, successivamente, di determinarne il loro tenore in peso, come riportato qui di seguito:

- Antigorite: 9.5 %wt
- Crisotilo: 31.8 % wt
- Clorite: 38.9 % wt
- Calcite: 3.7 %wt
- Forsterite: 7.4 %wt
- Ematite: 3.2 % wt
- Enstatite: 3.1 %wt
- Talco: 2.4 %wt

8.6.3. RISULTATI OTTENUTI DALL'ANALISI AL SEM

Come abbiamo detto l'analisi al SEM ha permesso l'indentificazione di alcune fibre di crisotilo all'interno del campione costituito da una matrice mista in cui sono presenti anche altri minerali quali, ad esempio, l'enstatite[24].

[22] GROPPO C. 2006- *Asbestos hazard in western alpspetrology, characterization and quantitative determination of fibrous minerals in the asbestos-bearing serpentinites of the Piemonte zone (susa and lanzo valleys).* Tesi di dottorato, Université Joseph-Fourier, Grenoble, pag 124

[23] Operazione effettuata da A. F. Gualtieri

[24] Non verificato

8.6.4. CONCLUSIONI

L'analisi del campione prelevato presso la sottoarea A1 del SIN di Emarèse in data 3 febbraio 2015, effettuata mediante DRX, FTIR (e SEM), ha fornito risultati coerenti e tra loro confrontabili. Tali risultati sono inoltre confrontabili con quelli ottenuti dal dott. A. F. Gualtieri e riportati in modo sintetico al paragrafo 9.3.2. Si evidenzia infine che non differiscono di molte unità nemmeno dai risultati ottenuti da studi precedenti[25].

L'analisi qualitativa del campione ha permesso di individuare nello stesso fibre di amianto di crisotilo. L'analisi quantitativa di tale campione permette di affermare che le concentrazioni di crisotilo oscillino da un valore di 29.45%wt ad un valore di 31.8%wt (da confermare)

Pertanto si può affermare che il campione risulta contaminato da fibre di crisotilo in tenori nettamente superiori alla CSC (Concentrazione Soglia di Contaminazione) riportata nella colonna A, Tab.1, Allegato 5, parte IV del D.Lgs. 152/2006 (0.1% di amianto in peso o 1000 mg/Kg sul solido secco).

[25] GUALTIERI A. F. et alii, 2014 – *Determination of asbestos mineral in highly contaminated mine tailings: an example from abandoned mine waste of Cretaz and Emarese (Valle d'Aosta, Italy).* American Mineralogist, vol 99, pp 1233-1247.

10. BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA

1) – 2011, Verbale della Conferenza dei Servizi decisoria convocata press il Ministero dell'Ambiente e della Tutela del Territorio e del Mare in data 30.06.2011, ai sensi dell'art.14 della L. n. 241/90 e sue successive modificazioni ed integrazioni
2) ALDROVANDI M., 1964 – *Guida della Regione Valle d'Aosta*. Torino, p.23
3) BENNA P, 2013 – Dispense per il corso di mineralogia. Università degli Studi di Torino.
4) BOARETTI M., 1893 – *Geologia della provincia di Torino*. Torino
5) BOERIS G., 1909-1910 - *Apunti di mineralogia valdostana: Idromagnesite e Artinite di Emarèse*. Rendiconti della Regia Accademia di Bologna, classe scienze fisiche, Bologna nuova serie, vol. XIV, pp. 182-184
6) BRUGNATELLI L., 1903 - *Idromagnesite e artinite di Emarèse (Valle d'Aosta)*. Rendiconti R. Istituto Lombardo di Scienze e Letteratura, serie II, vol. XXXVI, Milano, pp. 824-828
7) CALVINO F., 1954 – *L'industria mineraria*, 5, 407
8) CASTELLO P., 1974 - *Il giacimento d'amianto di Emarèse*. Bulletin de la Société de la Flore Valdotaine n. 28, Aosta, pp 63-66
9) DEER W. A. et alii, 2013 – *An introduction to rock-forming minerals*. The mineralogical society of London, 3edizione, Berforts Information Press, Hertfordshire, pp. 216-223
10) DE STEFANO S., CIOFFI R. & COLANGELO F., 2011- *Comparison between Two FT-IR Spectroscopy Analytical Procedures for Micrograms Determination of Asbestos Species in Bulk Materials.* American Journal of Analytical Chemistry, 2012, 3, 1-5
11) ENGASSER A., 1923 – *Minéraux de la Vallée d'Aoste collectionnés au Musée de la Société de la Flore Valdotaine*. Bulletin S :F :V : n.16, p.27 et 37.
12) FRASSy et alii, 2014 - *Mapping Asbestos-Cement Roofing with Hyperspectral Remote Sensing over a Large Mountain Region of the Italian Western Alps.*
13) GRILL E., 1922 – *Sui giacimenti d'amianto delle Alpi piemontesi*. Atti della Società Italiana Scienze Naturali, vol LX, fascicoli III-IV, Milano, pp 287-301.
14) GROPPO C., 2006- *Asbestos hazard in Western Alps petrology, characterization and quantitative determination of fibrous minerals in the asbestos-bearing serpentinites of the Piemonte zone (Susa and Lanzo valleys).* Tesi di dottorato, Université Joseph-Fourier, Grenoble, pp 22, 38, 119-121

15) GROPPO C. & COMPAGNONI R., 2007 –*Ubiquitous fibrous antigorite veins from the Lanzo Ultramafic Massif, Internal Westers Alps (Italiy): characterization and genetic condition.* Periodico di mineralogia, 76, pp 169-181.
16) GUALTIERI A. F. et alii, 2014 – *Determination of asbestos mineral in highly contaminated mine tailings: an example from abandoned mine waste of Cretaz and Emarese (Valle d'Aosta, Italy).* American Mineralogist, vol 99, pp 1233-1247.
17) NICCO G., 1947 – *Cave e miniere*. In "Repubblica Democratica", n.8, dicembre 1947, p13.
18) VESCOZ P., 1911 – *L'amiante. Nature et emploi de ce minéral*. Bulletin S.V.F., n.7, p. 105.
19) – Spettroscopia IR, slides per il corso di Chimica Organica II, Università La Sapienza
20) – Note tecniche di laboratorio, laboratorio di meccanica delle terre, Università degli Studi di Siena.

1. http://www.azisanrovigo.it/media//Dip_Prevenzione/Amiantoparliamone.pdf
2. http://www.sai-ambiente.it/info-amianto/effetti-dellamianto-sulla-salute.html (ultima consultazione marzo 2015)
3. http://www.airc.it/tumori/mesotelioma.asp
4. http://www.gammaquality.it/contenuti/bacheca/2013-workshop-sicurezza-e-dintorni/Atti%20Workshop-Amianto-Di-Pietro.pdf (ultima consultazione 4/05/15)
5. http://www.ispesl.it/amianto/amianto/analisi/analisi.htm (ultima consultazione 29/07/15)
6. http://www.arpa.emr.it/dettaglio_generale.asp?id=1381&idlivello=1133 (ultima consultazione 29/07/15)
7. http://www.fe.infn.it/u/spizzo/met_fis/10_lucidi/10_amianto.pdf (ultima consultazione 29/07/15)
8. http://www.fusione.enea.it/LABORATORIES/SuperCond/diffrattometria.html.it (ultima consultazione 29/07/15)
9. http://www.comune.emarese.ao.it/ (ultima consultazione 29/07/15)
10. http://www.bonifiche.minambiente.it/ (ultima consultazione 29/07/15)

11. INDICE

1. AMIANTO: STRUTTURA DEI MINERALI E PRESENZA NATURALE 1

1.1. INTRODUZIONE 1

1.2. L'AMIANTO DI SERPENTINO 3

1.2.1. PROPRIETA' CHIMICO-FISICHE DEI MINERALI 3

1.2.2. PRESENZA NATURALE 6

1.3. PROPRIETA' ED IMPIEGHI 7

1.4. PERICOLOSITA' PER LA SALUTE 10

1.5. PRINCIPALE NORMATIVA 14

2. I SIN: SITI DI INTERESSE NAZIONALE 18

2.1. IL SIN DI EMARESE 19

2.1.1. EMARESE 19

2.1.2. INQUADRAMENTO GEOMORFOLOGICO DELL'AREA OGGETTO DI STUDIO 20

2.1.3. IDROGEOLOGIA DEL VERSANTE 23

2.1.4. CARATTERISTICHE E DESCRIZIONE DEL GIACIMENTO 23

2.2. STORIA 26

3. BONIFICA E MESSA IN SICUREZZA DELLE EX CAVE E DELLE DISCARICHE DI AMIANTO 27

3.1. INTERVENTI DI BONIFICA E MESSA IN SICUREZZA PERMANENTE DELLE EX CAVE E DELLE DISCARICHE DI AMIANTO, INTERVENTI SULLE SOTTOAREE A1-A2-A3-A6 E REALIZZAZIONE DEL BACINO DI CONFINAMENTO DEI RIFIUTI MOVIMENTATI DALLE AREE OGGETTO DI INTERVENTO 29

3.1.1. IL BACINO DI CONFINAMENTO 34

3.1.2. LA SOTTO AREA A1 37

3.1.3. LE SOTTO AREAE A2 E A3 37

4. ANALISI DELL'AMIANTO 39

5. FTIR 41

5.1. ANALISI SPETTROSCOPICA: CONCETTI FONDAMENTALI E DESCRIZIONE DELLA TECNICA . 41

5.1.1. ANALISI ALL'INFRAROSSO 41

5.1.2. LA STRUMENTAZIONE 43

5.1.3. L'INTERFEROGRAMMA E LA TRASFORMATA DI FOURIER 44

5.1.4. ANALISI QUALITATIVA E QUANTITATIVA 48

5.1.4.1. METODO DELLA RETTA DI CALIBRAZIONE (Linear Calibration Method) 49

5.2. BRUKER TENSOR II 52

5.3. IL SOFTWARE SPETTROSCOPICO OPUS 7.5 54

5.4. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE E ACQUISIZIONE DELLO SPETTRO 59

5.4.1. PREPARAZIONE DEGLI STANDARD 59

5.5. GLI SPETTRI DEGLI AMIANTI 61
6. XRD 63
6.1. ANALISI IN DIFFRAZIONE: CONCETTI FONDAMENTALI E DESCRIZIONE DELLA TECNICA 63
6.1.1. LEGGE DI BRAGG 68
6.2. LA STRUMENTAZIONE 72
6.2.1. IL DIFRATTOMETRO PER POLVERI BRUKER ADVANCE D8 74
6.3. IL DIFFRATTOGRAMMA 77
6.4. I SOFTWARE 78
6.4.1. IL SOFTWARE DIFFRACT PLUS TOPAS 78
6.4.2. IL SOFTWARE DIFFRACT PLUS EVA 79
6.5. I DIFFRATTOGRAMMI DEL CRISOTILO E DEGLI ALTRI POLIMORFI DEL SERPENTINO 80
7. IL SEM 87
8. ANALISI QUALITATIVA E QUANTITATIVA DI UN CAMPIONE PROVENIENTE DALLA SOTTOAREA A1 94
8.1. CAMPIONATURA 94
8.2. PREPARAZIONE DEI CAMPIONI 96
8.2.1. PREPARAZIONE DEGLI STANDARD E DEL CAMPIONE PER L'ANALISI FTIR 98
8.2.2. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER L'ANALISI AL DIFFRATTOMETRO. 100
8.2.3. PREPARAZIONE DEL CAMPIONE PER L'ANALISI AL SEM 101
8.3. ANALISI MEDIANTE FTIR 102
8.4. ANALISI AL DIFFRATTOMETRO 108
8.5. ANALISI AL SEM 109
8.6. RISULTATI E CONCLUSIONI 112
8.6.1. RISULTATI OTTENUTI DAL FTIR 112
8.6.2. RISULTATI OTTENUTI DAL DIFFRATTOMETRO 113
8.6.3. RISULTATI OTTENUTI DALL'ANALISI AL SEM 113
8.6.4. CONCLUSIONI 114
9. BIBLIOGRAFIA E SITOGRAFIA 116
10. INDICE 118