

L'amianto: dall'ambiente di lavoro all'ambiente di vita. Nuovi indicatori per futuri effetti
a cura di C. MINOIA, G. SCANSETTI, G. PIOLATTO, A. MASSOLA
Fondazione Salvatore Maugeri, IRCCS, Pavia 1997 - I Documenti • 12

Amianto, la componente ambientale: dove, quali e come sono gli amianti nelle Alpi Occidentali?

E. BELLUSO, G. FERRARIS, A. ALBERICO

Dipartimento di Scienze Mineralogiche e Petrologiche, Università di Torino

Riassunto. Oltre che nella miniera di crisotilo di Balangero, minerali di amianto classificati secondo il DLvo N° 277/91 e numerosi altri silicati fibrosi si trovano abbondanti e diffusi nei potenti affioramenti di serpentiniti delle Alpi Occidentali. In particolare, sono presenti due specie asbestiformi, balangeroite e carlosturanite, di fatto ancora sconosciute alla problematica ambientale. Diverse specie fibrose sono sovente concresciute a livello submicroscopico rendendone problematica la caratterizzazione. Viene segnalato il problema del serpentino poligonale, una "varietà" di crisotilo (in realtà una specie mineralogica), che ha le stesse caratteristiche tecnologiche dell'amianto, ma che non è definito tale dalle normative vigenti (anche fuori d'Italia).

Summary. *Asbestiform minerals other than the amianthus (asbestos) defined by the Italian law N° 277/91 abundantly and widely occur in the outcrops of serpentinites of the western Alps. In particular, the two recently described fibrous silicates balangeroite and carlosturanite are still practically ignored in the literature concerning asbestos. Different fibrous species are often intergrown at submicroscopic level so that their characterization becomes difficult. Attention is drawn on the polygonal serpentine, a "variety" of chrysotile (but actually a species in its own), which bears the same technological properties of chrysotile, but is not yet classified by law (not only in Italy).*

Introduzione

Il termine amianto è considerato obsoleto dalla comunità mineralogica internazionale e sostituito con asbesto. In Italia il DLvo N° 277 del 1991 utilizza il termine amianto per indicare sei differenti minerali appartenenti alla famiglia degli anfiboli e del serpentino (actinolite, amosite, antofillite, crisotilo, crocidolite e tremolite), che hanno in comune una morfologia fibrosa, cioè un rapporto lunghezza/diametro maggiore di 3:1 (Mossman & Gee, 1989), e sono commercializzati essenzialmente per le loro proprietà di flessibilità, di leganti, di inerti acustici e termici, di stabilità chimica e incombustibilità. I termini asbestiforme e fibroso sono utilizzati per composti aventi caratteri morfologici simili agli asbesti (Ferraris, 1992).

La nocività degli asbesti è ormai riconosciuta da anni e molti studi dimostrano che le interazioni tra fibre e vie respiratorie (o, più in generale, ambiente biologico) sono sia di natura fisica che chimica (ad es. Churg, 1993). Effetti negativi per la salute umana possono essere causati anche da fibre minerali diverse da quelle classificate dalla legge N° 277/91, quali actinolite, amosite, antofillite, crisotilo, crocidolite e tremolite (ad es. Ross *et al.*, 1993) e, più in generale, da polveri minerali; basterebbe citare il caso dell'erionite (Ross *et al.*, 1993). Per un quadro più realistico delle relazioni tra cause e danno si dovrebbe però meglio tenere conto che: a) esistono molti altri minerali fibrosi che possono essere

presenti nell'ambiente, anche se non utilizzati industrialmente, la cui nocività/innocuità è ancora da studiare (Astolfi *et al.*, 1991); b) i minerali asbestiformi, ivi compresi quelli classificati amianto dalla legge, sovente contengono a livello submicroscopico (e cioè di fibrille) altre fasi fibrose (Figura 2); c) la variabilità chimica è assai cospicua. Pertanto le fibre prese in considerazione per indagini mediche dovrebbero essere individualmente caratterizzate e non indistintamente contate come avviene con la maggior parte delle tecniche utilizzate a tale scopo.

Il Piemonte è particolarmente ricco di rocce serpentinitiche che possono essere mobilizzate indipendentemente dall'estrazione di amianto. Tali rocce sono pure ricche di minerali fibrosi non classificati amianto. Basti ricordare la scoperta, effettuata tra il 1983 ed il 1985 (Compagnoni *et al.*, 1983; Compagnoni *et al.*, 1985), di abbondante presenza di due nuovi minerali asbestiformi, carlosturanite e balangeroite. In seguito a tale scoperta, è stata effettuata una dettagliata ricerca e campionatura dei minerali fibrosi presenti nelle rocce serpentinitiche del territorio alpino occidentale, cui sono seguite adeguate indagini di laboratorio.

Materiali e metodi

Oltre 300 campionamenti di rocce serpentinitiche contenenti minerali asbestiformi sono stati effettuati nelle ofioliti metamorfiche affioranti nei territori piemontese, valdostano, e ligure (Belluso e Ferraris, 1991; Belluso *et al.*, 1994).

Campioni rappresentativi dei minerali fibrosi presenti nelle rocce raccolte sono stati separati dalla matrice al microscopio ottico e quindi esaminati in diffrattometria roentgenografica per polveri (mediante camera Guinier-De Wolff; preparazione per macinazione) e per cristallo singolo (mediante camera Weissenberg). Campioni rappresentativi delle diverse specie fibrose identificate sono stati successivamente esaminati in microscopia elettronica a scansione (SEM; preparazione come sezione lucida) e, a livello di fibre singole, in diffrazione elettronica di aree selezionate (SAED) e in microscopia elettronica in trasmissione (TEM e HRTEM; preparazione per macinazione e per assottigliamento ionico da sezioni sottili tagliate perpendicolarmente all'allungamento delle fibre). Gli stessi campioni sono stati analizzati chimicamente mediante microanalizzatori in spettrometria di dispersione di energia (EDS) annessi ai microscopi elettronici. Alcuni campioni sono pure stati caratterizzati mediante spettrometria Mössbauer (Deriu *et al.*, 1993) e EPR (Astolfi *et al.*, 1991).

Risultati

Oltre che nella miniera di crisotilo di Balangero, minerali asbestiformi sono abbondantemente e largamente presenti nelle rocce esplorate come dettagliatamente riportato in Belluso *et al.* (1994). Tali minerali sono rappresentati da 11 specie mineralogiche (Tabella 1) che, in ordine decrescente di frequenza di ritrovamento, sono: serpentino poligonale e crisotilo, antigorite, tremolite, diopside, carlosturanite, forsterite, balangeroite, sepiolite, brugnatellite, brucite. Tra queste, crisotilo e tremolite sono classicamente, commercialmente e legalmente riconosciute (secondo il DLvo N° 277/91) come amianto; diopside ed antigorite, invece, risultano per la prima volta rinvenuti con abito fibroso.

Le indagini effettuate con le varie tecniche, ma soprattutto lo studio SAED, hanno rivelato che tutti questi minerali fibrosi sono associati tramite intercrescite parallele di due o più fasi fibrose (Tabella 2). In particolare, ciascuna fase asbestiforme è spesso associata, alla scala submicroscopica (e quindi osservabile soltanto al TEM) (Figura 2), con crisotilo. Le singole fibre hanno sezione trasversale compresa tra alcune centinaia ed alcune migliaia di Å. Gli istogrammi delle Figure 3 e 4 mostrano la distribuzione delle fibre di carlosturanite, crisotilo e serpentino poligonale secondo le loro dimensioni trasversali. Mediamente, il diametro delle fibre aumenta nell'ordine: crisotilo, serpentino poligonale, carlosturanite.

Discussione

Tabella 1. Minerali fibrosi in ordine decrescente di frequenza di ritrovamento nelle serpentiniti delle Alpi Occidentali e loro composizione chimica tipica (in corsivo sono indicati gli amianti definiti dal DLvo N° 277/91).

serpentino poligonale, <i>crisotilo</i> e	
antigorite	$Mg_3Si_2O_5(OH)_4$
<i>tremolite</i>	$Ca_2(Mg,Fe)_5Si_8O_{22}(OH)_2$
diopside	$CaMgSi_2O_6$
carlostanurite	$(Mg,Fe,Ti)_{21}[Si_{12}O_{28}(OH)_4](OH)_{30} \cdot H_2O$
forsterite	Mg_2SiO_4
sepiolite	$Mg_4Si_6O_{15}(OH)_2 \cdot 4H_2O$
balangeroite	$(Mg,Fe,Mn)_{21}O_3(OH)_{20}(Si_4O_{12})_2$
brugnatellite	$Mg_6Fe(CO_3)(OH)_{13} \cdot 4H_2O$
brucite	$Mg(OH)_2$

Tabella 2. Intercrescite parallele di minerali asbestiformi (in corsivo sono indicati gli amianti definiti dal DLvo N° 277/91).

minerale principale	minerali subordinati
serpentino poligonale e <i>crisotilo</i>	antigorite, diopside, carlosturanite, forsterite, balangeroite, sepiolite
antigorite	<i>crisotilo</i> e serpentino poligonale, <i>tremolite</i> , carlosturanite
<i>tremolite</i>	antigorite
diopside	<i>crisotilo</i> e serpentino poligonale, antigorite, carlosturanite, balangeroite, brugnatellite
carlostanurite	<i>crisotilo</i> e serpentino poligonale, diopside, antigorite, forsterite, brucite
forsterite	<i>crisotilo</i> e serpentino poligonale, carlosturanite
sepiolite	<i>crisotilo</i>
balangeroite	<i>crisotilo</i> e serpentino poligonale, diopside
brugnatellite e brucite	diopside

Tra le problematiche relative all'amianto vi è la difficoltà di caratterizzare questo materiale a causa della sua morfologia. Infatti, l'identificazione a vista, o anche al microscopio ottico, è praticamente impossibile a causa della stretta somiglianza tra specie diverse; resta poi il problema della variabilità chimica per una stessa specie. Carlosturanite e balangeroite, per esempio, hanno per lo più colore ed aspetto molto simili tra loro e a quelli dell'amianto di crisotilo; a questo la balangeroite è associata in località già oggetto di coltivazione, come nella miniera di Balangero. Le stesse indagini effettuate mediante diffrazione a raggi X per polveri permettono solo di identificare le specie presenti in quantità mediamente superiore al 5% in volume. Pertanto, la determinazione di fasi presenti in quantità subordinata, come pure la completa caratterizzazione chimica e mineralogica delle fasi, richiede l'uso di tecniche più complesse, quali la microscopia elettronica con annessa microanalisi.

Ulteriori complicazioni sono costituite dalla concretescenza submicroscopica di più fasi, che tra l'altro inquina le analisi chimiche, e dalla tendenza delle fibre ad assumere orientazioni preferenziali, a causa della loro morfologia, nei campioni preparati per le analisi; quest'ultimo fatto sfalsa le intensità di diffrazione negli spettri di polvere e, in microscopia elettronica, rende difficoltosa una ispezione tridimensionale.

I dati presentati evidenziano la complessità dei problemi relativi all'amianto *l.s.* tra cui:

- 1) naturale abbondanza nelle Alpi piemontesi e quindi possibilità di mobilitazione del materiale fibroso sia a seguito di interventi umani, che di fenomeni naturali, quali erosione e trasporto;
- 2) molteplicità delle fasi fibrose presenti, tra cui numerose non contemplate dalla legge N° 277/91;
- 3) variabilità della composizione chimica sia degli amianti definiti dalla legge sia dei minerali asbestiformi associati, a cui potrebbe essere correlato un differente grado di nocività;
- 4) intercrescita a livello submicroscopico di asbesti diversi, alcuni dei quali non riconosciuti dalla legislazione, con conseguente esigenza di analisi al TEM per la caratterizzazione dei materiali contenenti amianto *l.s.*
- 5) probabile associazione di più fasi fibrose nel materiale da utilizzarsi quale standard per indagini mediche *in vivo* o *in vitro*, con la conseguente eventualità di osservare pseudo-correlazioni e di sottovalutare effetti sinergici.

Quest'ultimo punto, in particolare, mette in risalto la necessità di ricerche in collaborazione tra medici e mineralisti al fine di indagare sulla nocività dei materiali in base a dettagliata conoscenza della loro natura mineralogica. Particolarmente utile si è rivelata tale collaborazione al fine di formulare una diagnosi nel caso di patologie legate alla presenza di polveri, e di asbesto in particolare, in assenza del dato anamnestico (Bellis *et al.*, 1994).

Un problema a parte riguarda il serpentino poligonale che, a stretto rigore, non è compreso nella definizione di crisotilo e pertanto potrebbe sfuggire alla definizione di amianto data dalla legge N° 277/91. Il serpentino poligonale presenta una struttura primaria (cioè a livello atomico) identica a quella del crisotilo, però invece di avvolgersi cilindricamente (e/o a spirale) come il crisotilo per formare fibre, si arrotola secondo una poligonale; i diversi settori del poligono hanno un andamento planare come la lizardite, un serpentino non classificato amianto (Figura 2; Baronnet *et al.*, 1994). Proprio in occasione del recente XXV International Geological Congress (Pechino, Agosto 1996) una ditta cinese vantava le proprietà del serpentino poligonale come nuova fibra naturale *diversa* dal crisotilo. Pertanto, un serpentino poligonale potrebbe essere commercializzato come fibra naturale con buone prospettive di sfuggire alle normative vigenti.

Ringraziamenti

Lavoro eseguito con fondi CNR e MURST (Roma) e nell'ambito dei programmi del C. S. sulla Geodinamica delle Catene Collisionali (CNR, Torino). Si ringrazia G. Martinotti per aver fornito la base geologica della Figura 1.

Bibliografia

1. ASTOLFI A., FUBINI B., GIAMELLO E., VOLANTE M., BELLUSO E. & FERRARIS G. - Asbestiform minerals associated to chrysotile from the Western Alps (Piemont, Italy): chemical characteristics and possible related toxicity. In: Brown R.C. *et al.* eds. *Mechanism in fibre carcinogenesis* NATO ASI series. New York, Plenum Press, 1991: 269-283.
2. BARONNET A., MELLINI M. & DEVOUARD B. - Sectors of polygonal serpentine. A model based on dislocations. *Phys. Chem. Minerals*, 1994; 21: 330-343.
3. BELLIS D., BELLUSO E., BURLO P., FERRARIS G., FUBINI B., VOLANTE M., BOLIS V. & MOLLO F. - Definizione etiologica di un caso di pneumoconiosi mista da silicati e carbone in assenza del dato anamnestico. *Med. Lav.* 1994; 85: 122-133.
4. BELLUSO E., COMPAGNONI R. & FERRARIS G. - Occurrence of asbestiform minerals in the serpentinites of the Piemonte Zone, Western Alps. *Giorn. Studio Ricordo Prof. S. Zucchetti*, 1995; 57-66.
5. BELLUSO E. & FERRARIS G. - New data on balangeroite and carlosturanite from alpine serpentinites. *Eur. J. Mineral.*, 1991; 3: 559-566.

6. COMPAGNONI R., FERRARIS G. & FIORA L. - Balangeroite, a new fibrous silicate related to gageite from Balangero, Italy. Amer. Mineral., 1983; 68: 214-219.
7. COMPAGNONI R., FERRARIS G. & MELLINI M. - Carlosturanite, a new asbestiform rock-forming silicate from Val Varaita, Italy. Amer. Mineral. 1985; 70: 767-772.
8. CHURG A. - Asbestos lung burden and disease pattern in man. In: Guthrie G.D. e Mossman B.T. (Eds) Health effects of mineral dusts. Reviews in Mineralogy. Chelsea, Michigan; Mineralogical Society of America. 1993; 28: 327-344.

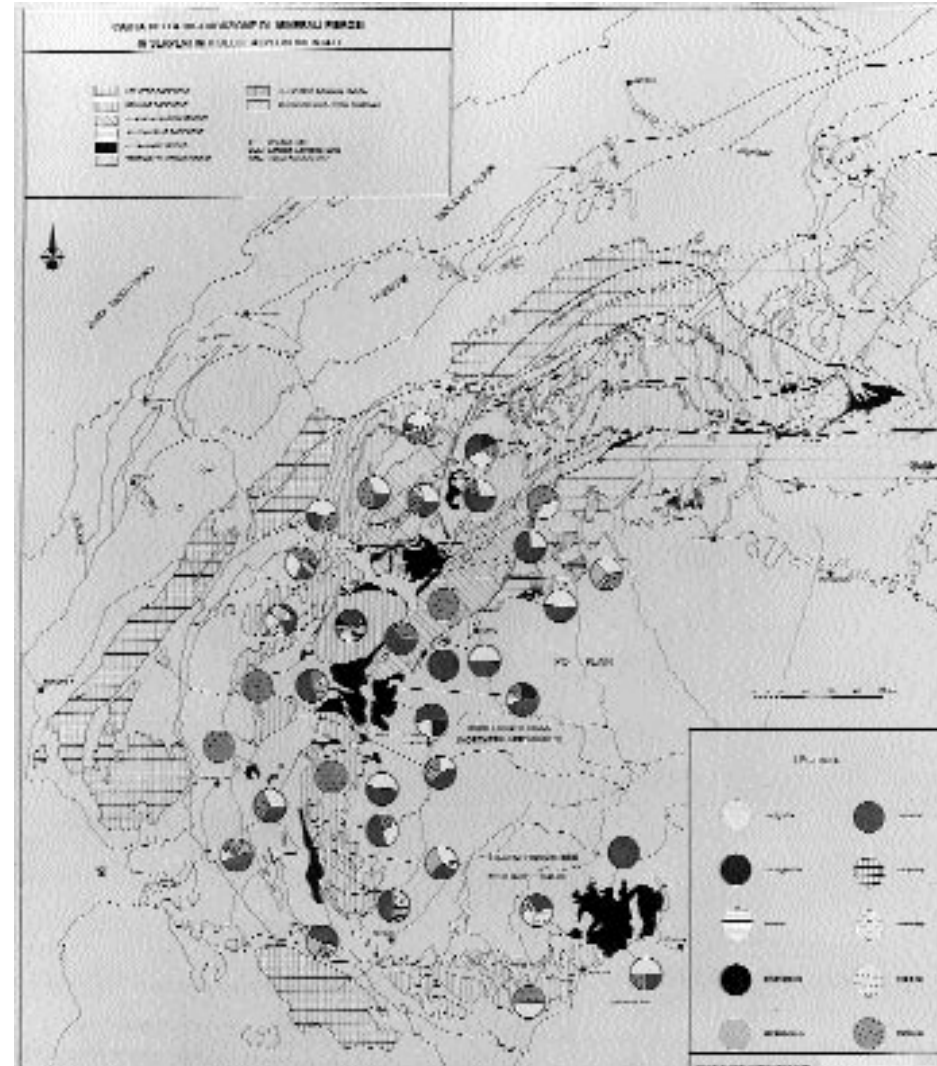


Figura 1. Carta geologica schematica delle Alpi con distribuzione dei minerali fibrosi campionati nelle serpentiniti delle Alpi Occidentali. Le aree in nero mostrano gli affioramenti di rocce ultrafemiche l.s., comprendenti le serpentiniti. Per ogni località campionata, i minerali fibrosi rinvenuti sono mostrati in un diagramma a torta da cui risulta che il minerale fibroso più abbondante è il crisotilo, seguito dall'antigorite; brugnatellite e balangeroite risultano invece i meno frequenti.

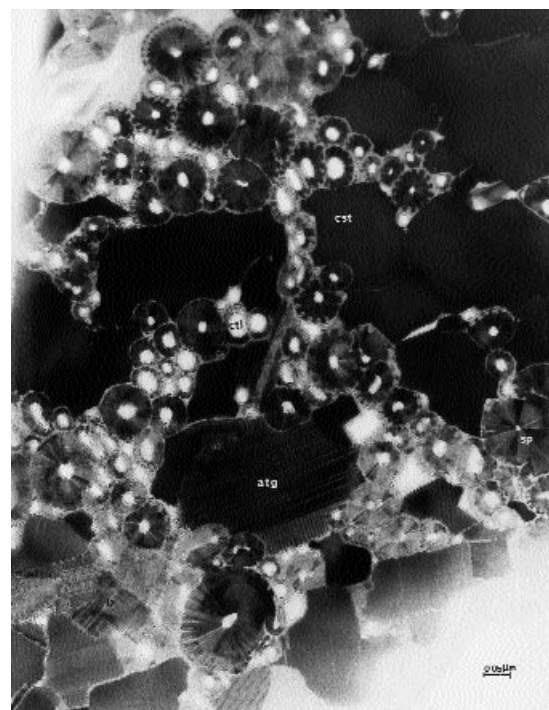


Figura 2. Immagine HRTEM (x 186.200) ottenuta da una sezione tagliata perpendicolarmente all'allungamento delle fibre di un campione di carlosturanite proveniente dalle rocce serpentitiche della Val Varaita (località Torrette, comune di Sampeyre, CN). Si distinguono le seguenti fasi fibrose (in ordine decrescente di abbondanza): carlosturanite (cst), crisotilo (ctf), serpentino poligonale (sp), antigorite (atg) e lizardite (lz).

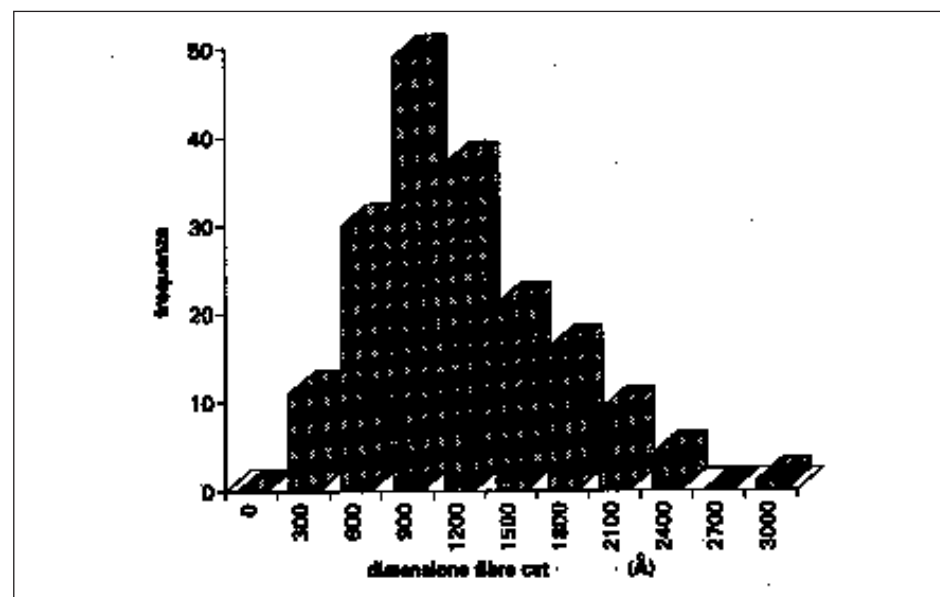


Figura 3. Istogramma delle dimensioni trasversali di fibre di carlosturanite (cst). La maggior parte delle fibre ha sezioni tra 600 e 900 Å.

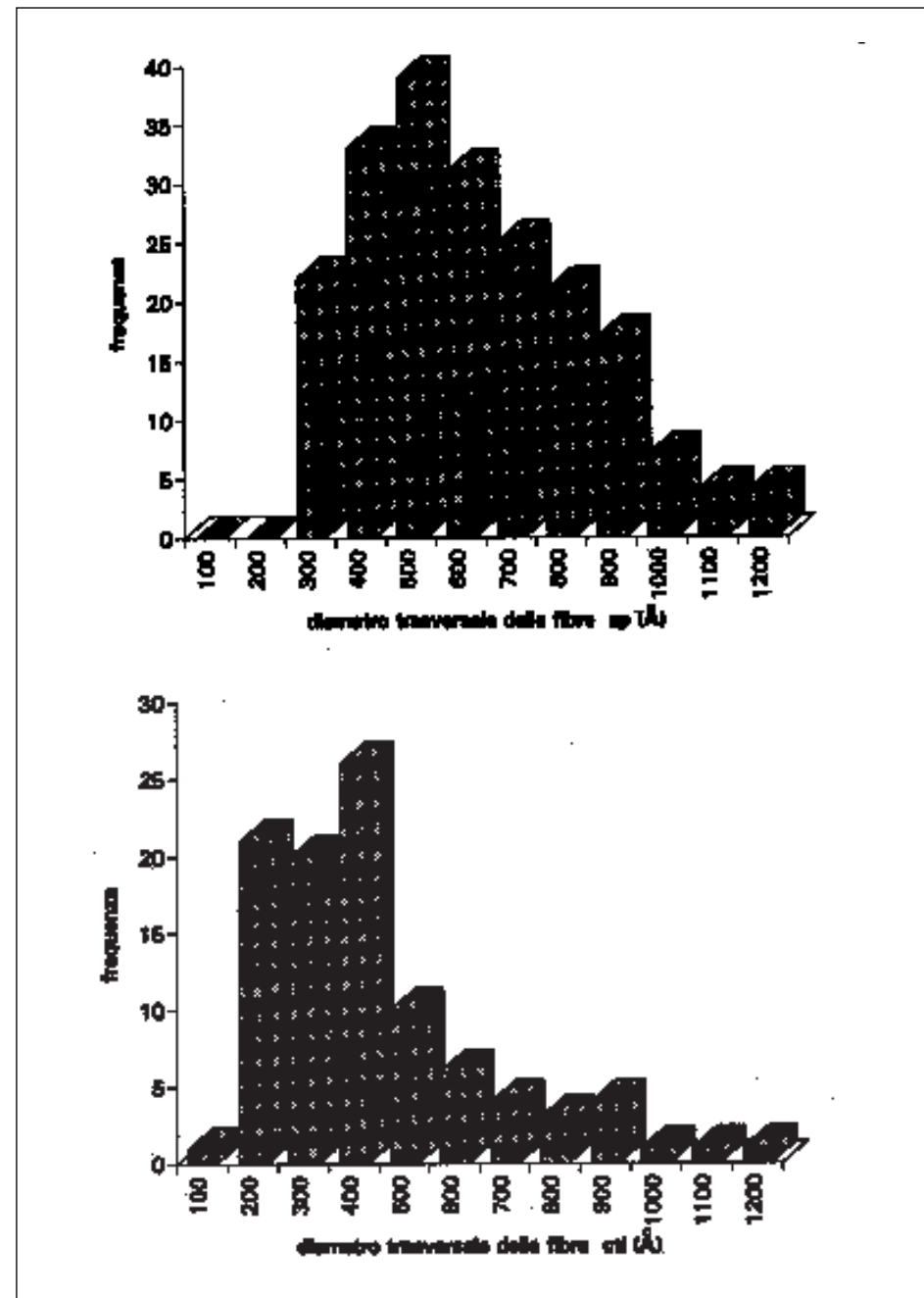


Figura 4. Istogramma delle dimensioni trasversali di fibre di: (a) serpentino poligonale (sp) e (b) crisotilo (ct). Il crisotilo presenta generalmente taglia tra 100 e 400 Å; il serpentino poligonale più frequentemente ha dimensioni attorno ai 500 Å.

9. DERIU A., FERRARIS G. & BELLUSO E. - ^{57}Fe Mössbauer study of asbestiform minerals balangerite and carlosturanite. *Phys. Chem. Minerals*, 1994; 21:222-227.
10. FERRARIS, G. - Characterization of asbestos: a review with reference to new fibrous minerals from Western Alps. *Per. Mineral.* 1992; 61: 63-75.
11. MOSSMAN B.T. & GEE M.D. - Asbestos-related diseases. *New England J. Med.*; 1989; 320: 1721-1730.
12. ROSS M., NOLAN R.P., LANGER A.M. & COOPER W.C. - Health effects of mineral dusts other than asbestos. In: Guthrie G.D. e Mossman B.T. (Eds) *Health effects of mineral dusts. Reviews in Mineralogy*. Chelsea, Michigan; Mineralogical Society of America. 1993; 28: 361-401.