

PRIN 2017

Paolo BALLIRANO, Andrea BLOISE e Alessandro PACELLA

Unità Sapienza Università di Roma



SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

29 giugno 2021

Attività 2021

- Unità Sapienza Università di Roma:
- Paolo Ballirano
- Caterina De Vito
- Silvano Mignardi
- Alessandro Pacella
- Andrea Bloise

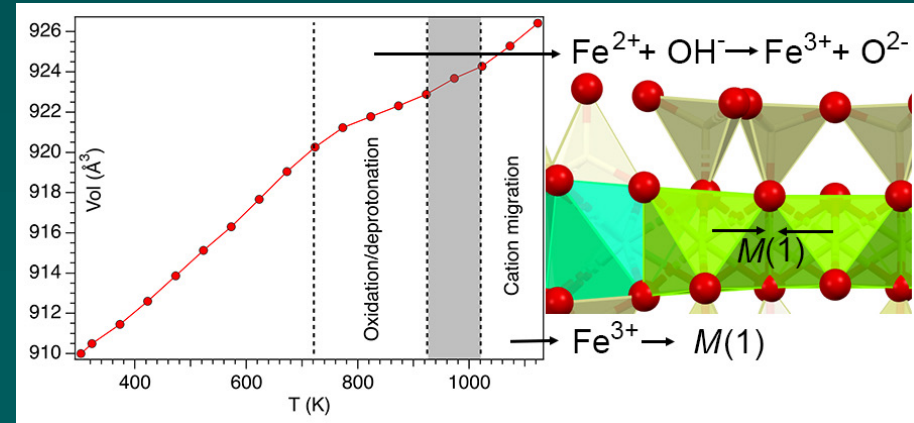


SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

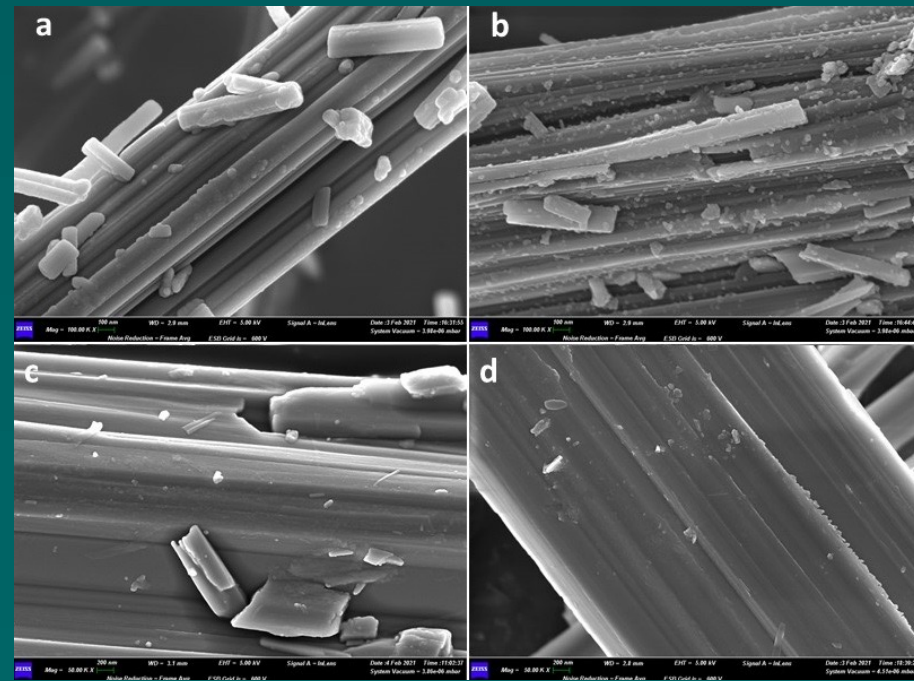


Attività 2021

- Stabilità termica di tremolite fibrosa contenente Fe^{2+}

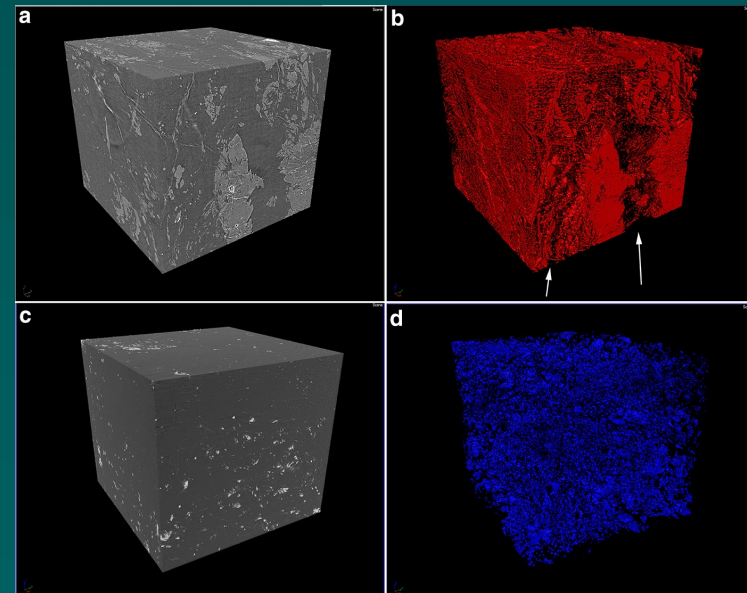


- Dissoluzione di crocidolite e tremolite fibrose in MGS, a pH acido

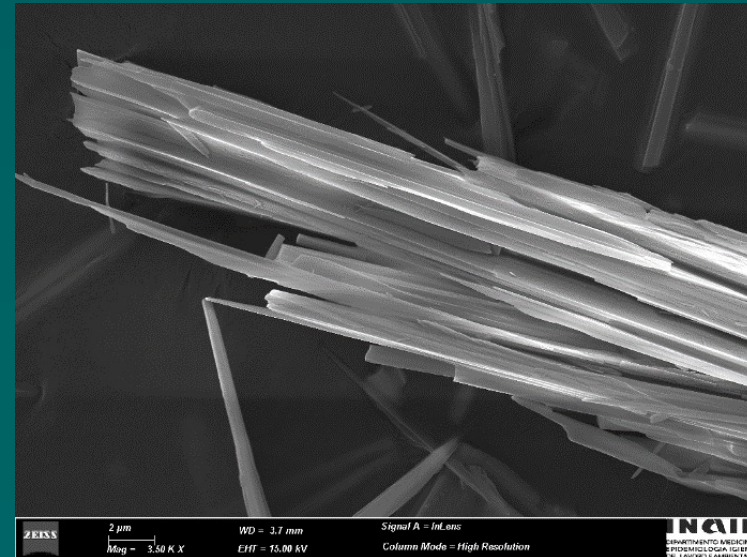


Attività 2021

- Caratterizzazione NOA da serpentiniti Spagnole

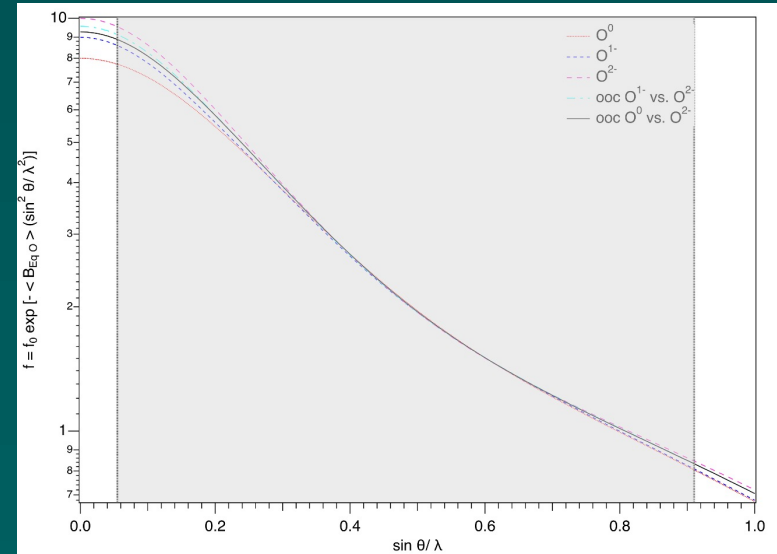


- *Caratterizzazione NOA (tremolite) da ofioliti Calabria*



Attività 2021

- *Ottimizzazione delle procedure SREF e Rietveld per anfiboli*



Stabilità termica tremolite



Mineralogical Magazine (2020), **84**, 888–899
doi:10.1180/mgm.2020.89

CAMBRIDGE
UNIVERSITY PRESS



Article

Towards a detailed comprehension of the inertisation processes of amphibole asbestos: *in situ* high-temperature behaviour of fibrous tremolite

Paolo Ballirano^{1,2*}  and Alessandro Pacella¹ 

¹Dipartimento di Scienze della Terra, Sapienza Università di Roma, P.le A. Moro 5, I-00185, Rome, Italy; and ²Laboratorio Rettorale Fibre e Particolato Inorganico, Sapienza Università di Roma, P.le A. Moro 5, I-00185, Rome, Italy

Abstract

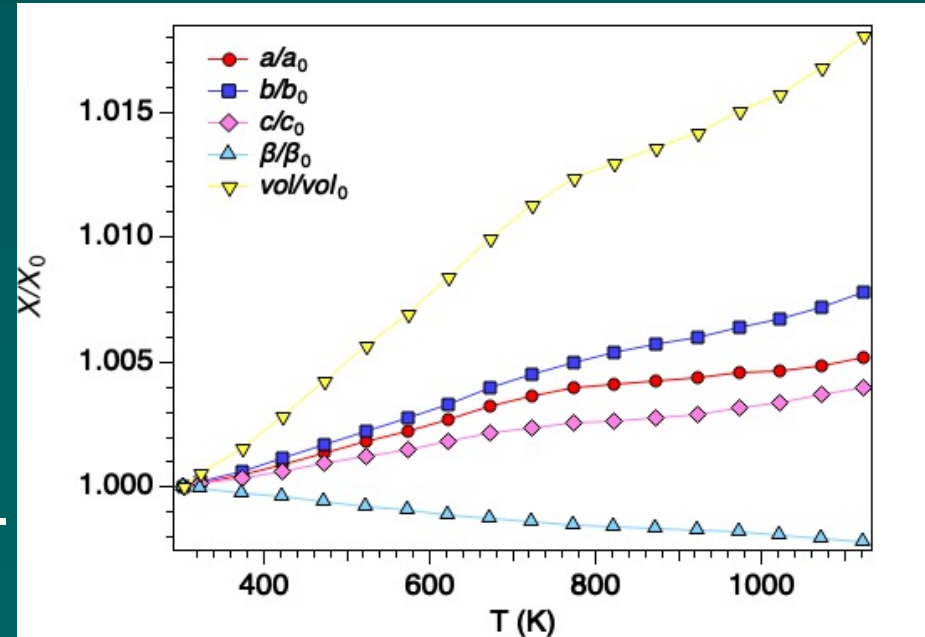
Thermal behaviour of fibrous tremolite from Maryland, USA has been investigated *in situ* up to breakdown temperature. Tremolite can be found both as primary constituent and as contaminant in Asbestos Containing Materials (ACMs). The products of breakdown are subcalcic diopside and calcium-rich clinoenstatite in a 2:1 ratio, traces of hematite plus minor silica-rich amorphous material. Thermal expansion follows a regular trend up to 723 K before the onset of Fe²⁺ oxidation/OH⁻ deprotonation which is completed at 1023 K. At 923 K the Fe³⁺ migration starts towards M(1) and the corresponding counter-migration of Mg to M(2) and M(3). At *T* close to structure breakdown, M(2) shows a significant site-scattering reduction possibly consistent with the occurrence of minor vacancies. In fully oxidised tremolite, Fe³⁺ is allocated prevalently at M(1) and subordinately at M(3). As it is well-known that M(1), along with M(2), is the most exposed octahedral site at the surface of amphiboles, most of the Fe³⁺ is available for participating in the Fenton-like reactivity of oxidised tremolite, potentially making it dangerous for human health. This point should be properly taken into account in the evaluation of the safety of thermally decomposed tremolite-containing ACMs, in particular in the case of accidentally incomplete treatments.

Keywords: tremolite, high temperature powder X-ray diffraction, iron topochemistry, thermal expansion, cations exchange, ACMs inertisation

Acknowledgements. This work was supported by the Ministero Italiano dell'Università e della Ricerca (MIUR) under Grant Progetti di Interesse Nazionale (PRIN) Italy 20173X8WA4.

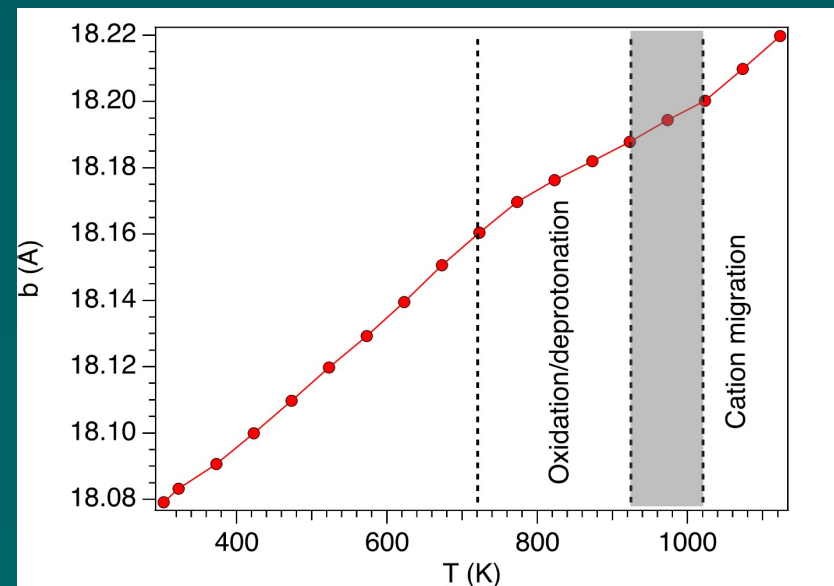
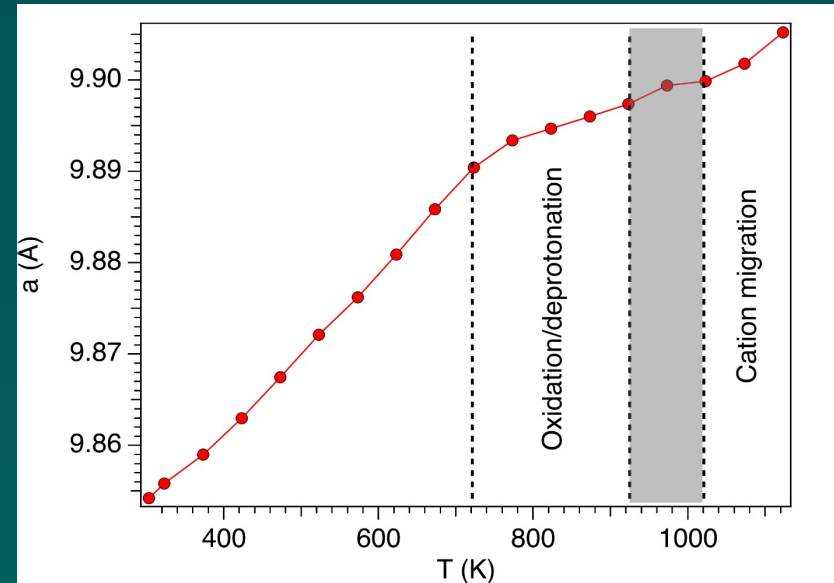
Risultati

- Studio *in-situ* mediante XRPD delle modificazioni strutturali durante riscaldamento di tremolite contenente Fe.
- Intervallo T da 30 a 850° C.
- Differenti *run* su campioni preriscaldati.
- Comportamento termico della tremolite fino a T di *breakdown*.
- Informazioni sul processo di ossidazione di Fe²⁺.
- Caratterizzazione strutturale della tremolite «completamente ossidata» a RT.



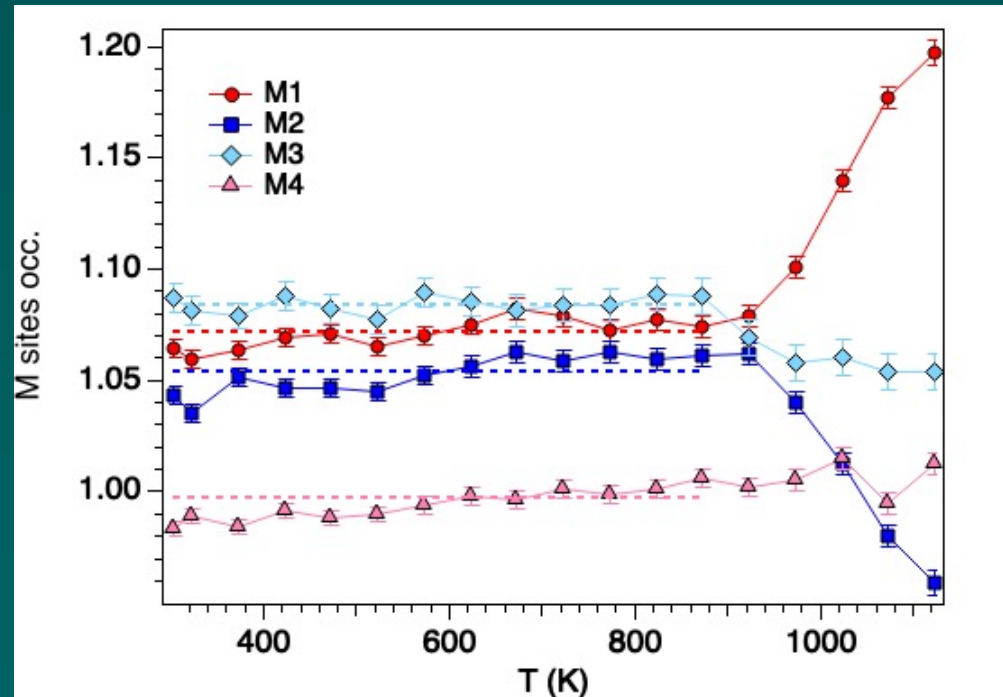
Risultati

- Prodotti di breakdown corrispondono con quelli *ex-situ* di Pacella et al. (2020) i.e. diopside subcalcico, clinoenstatite ricca in calcio e materiale amorfo ricco in SiO_2 .
- Fino a 723 K a , b e c espandono regolarmente e β contrae.
- Prima discontinuità: espansione continua ma con tasso ridotto.
- A 1023 K l'espansione riprende il trend pre-discontinuità a 723 K.



Risultati

- L'analisi delle distanze M-O indicano che a partire da 723 K inizia il processo di ossidazione Fe^{2+} /deprotonazione OH.
- A 873 K si osserva l'onset di un processo di migrazione cationica con $\text{Fe}^{3+} \rightarrow M(1)$.
- Esposizione superficiale rilevante di $M(1)$ rende disponibile Fe^{3+} per chimica di Fenton nel caso di ACM trattati termicamente.



SURFACE AND BULK MODIFICATIONS OF AMPHIBOLE ASBESTOS IN MIMICKED GAMBLE'S SOLUTION AT ACIDIC PH

Alessandro Pacella^{1*}, Paolo Ballirano¹, Marzia Fantauzzi², Antonella Rossi², Elisa Nardi³, Giancarlo Capitani⁴, Lorenzo Arrizza⁵, and Maria Rita Montereali⁶

¹ Dipartimento di Scienze della Terra and Laboratorio Rettorale Fibre e Particolato Inorganico, Sapienza Università di Roma, P.le A. Moro 5, I-00185, Rome, Italy

² Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche, INSTM research unit, Centro Grandi Strumenti Università di Cagliari, I-09042 Monserrato, Cagliari, Italy

³ Istituto Superiore per la Protezione e la Ricerca Ambientale (ISPRA), via Vitaliano Brancati 48, 00144 Roma, Italy

⁴ Dipartimento di Scienze dell'Ambiente e di Scienze della Terra, Università degli Studi di Milano-Bicocca, Piazza della Scienza 4, 20126, Milano, Italy

⁵ Centro di Microscopie, Università degli Studi dell'Aquila, Via Vetoio (Coppito 1, Edificio "Renato Ricamo"), 67100, Coppito, L'Aquila, Italy

⁶ ENEA, C.R. Casaccia via Anguillarese 301, I-00123 S. Maria di Galeria, Roma, Italy

ABSTRACT

This study aimed at investigating the surface modifications occurring on amphibole asbestos (crocidolite and tremolite) during leaching in a mimicked Gamble's solution at pH of 4.5 and T = 37 °C, from 1 hour up to 720 hours. Results showed that the fibre dissolution starts with the release of cations prevalently allocated at the various M- and (eventually) A-sites of the amphibole structure (incongruent dissolution). The amount of released silicon, normalized to fibre surface area, highlighted a leaching faster for the crocidolite sample, about twenty times higher than that of tremolite. Besides, the fast alteration of crocidolite promotes the occurrence of Fe centres in proximity of the fibre surface, or possibly even exposed, particularly in the form of Fe(II), of which the bulk is enriched with respect to the oxidized surface. Conversely, for tremolite fibres the very slow fibre dissolution prevents the underlying cations of the bulk to be exposed on the mineral surface, and the iron oxidation, faster than the leaching process, significantly depletes the surface Fe(II) centres initially present. Results of this work may contribute to unravel possible correlations between surface properties of amphibole asbestos and its long-term toxicity.

Acknowledgements

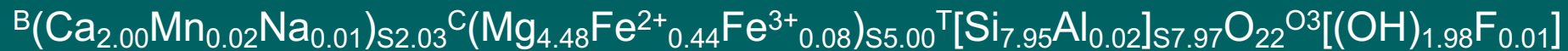
This work was supported by INAIL BRIC 2019 and Ministero Italiano dell'Università e della Ricerca (MIUR) Progetti di ricerca di interesse nazionale (PRIN) Italy 20173-BWA4. University of Cagliari (UniCA) and Fondazione di Sardegna (FdS) are acknowledged for the financial support – Project number CUP F72F20000240007 (2019): “Surface-tailored Materials for Sustainable Environmental Applications”.

Scopo del lavoro

- Caratterizzazione chimico strutturale, sia di *bulk* che di superficie, di anfiboli fibrosi immersi in una soluzione semplificata di Gamble a pH 4.5 e $T = 37^\circ \text{C}$, per tempi di incubazione **fino ad un mese**.

Soluzione: $\text{NaCl } 112.3 \text{ mmolL}^{-1} + \text{Na}_2\text{SO}_4 0.556 \text{ mmolL}^{-1}$

Maryland tremolite (surface area $\sim 3 \text{ m}^2/\text{g}$):



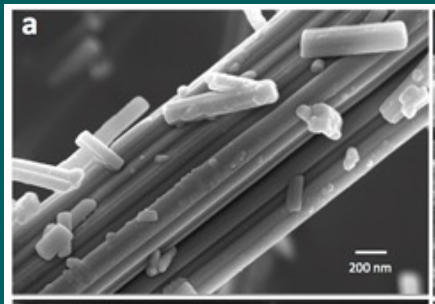
UICC crocidolite (surface area $\sim 9 \text{ m}^2/\text{g}$):



Fase sperimentale

Analisi dei cationi rilasciati mediante ICP-OES, studio di eventuali alterazioni morfologiche, chimico strutturali, sia a livello del bulk che della superficie, mediante un approccio multi-analitico

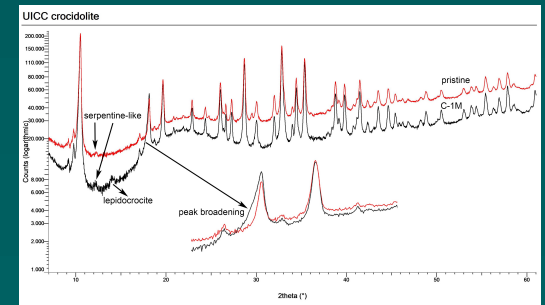
FE-SEM



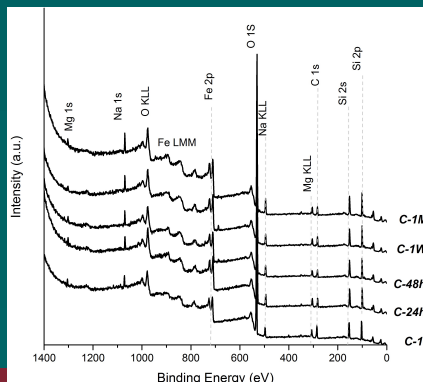
ICP-OES



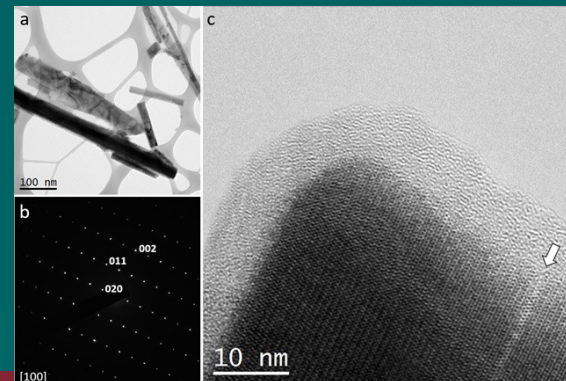
XRPD



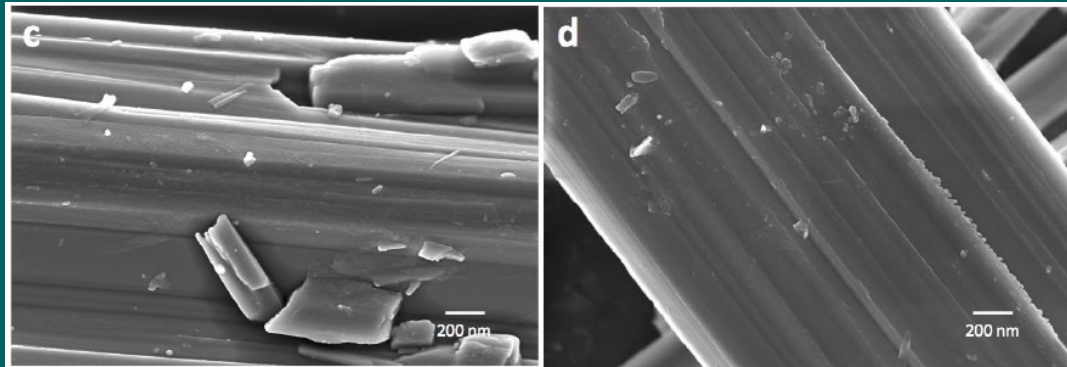
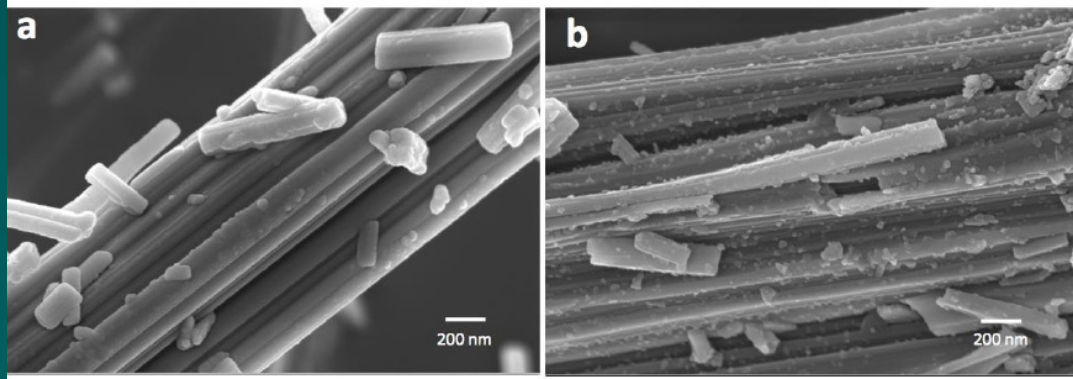
XPS



HR-TEM



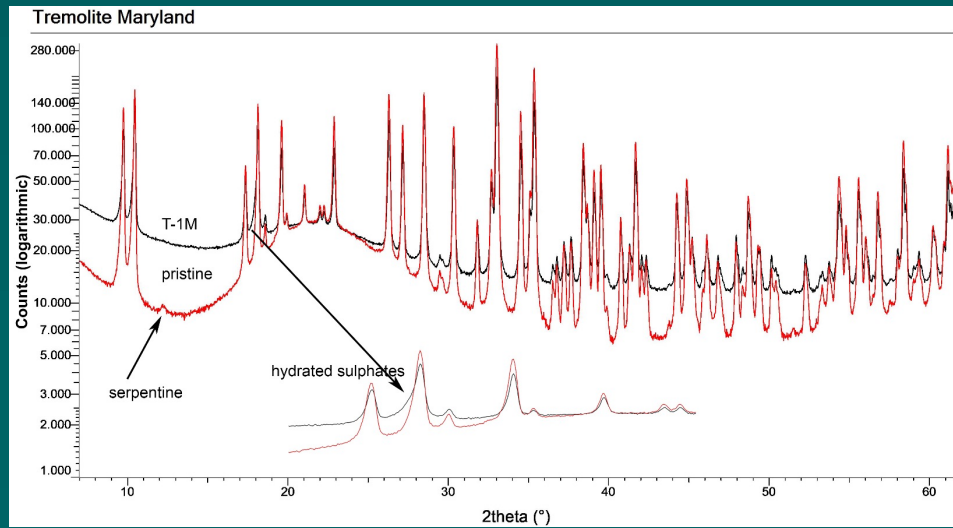
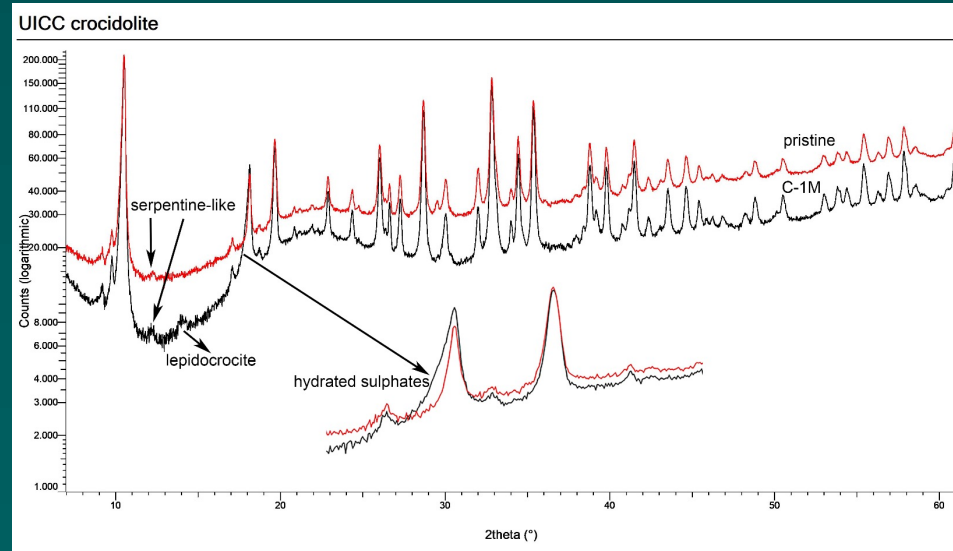
Risultati FE-SEM



- Dopo 1 mese di incubazione sulle fibre di crocidolite si osservano gli effetti del processo di dissoluzione, come la comparsa di bordi molto irregolari.
- Dopo 1 mese di incubazione le fibre di tremolite non mostrano segni significativi rispetto al campione tale quale.

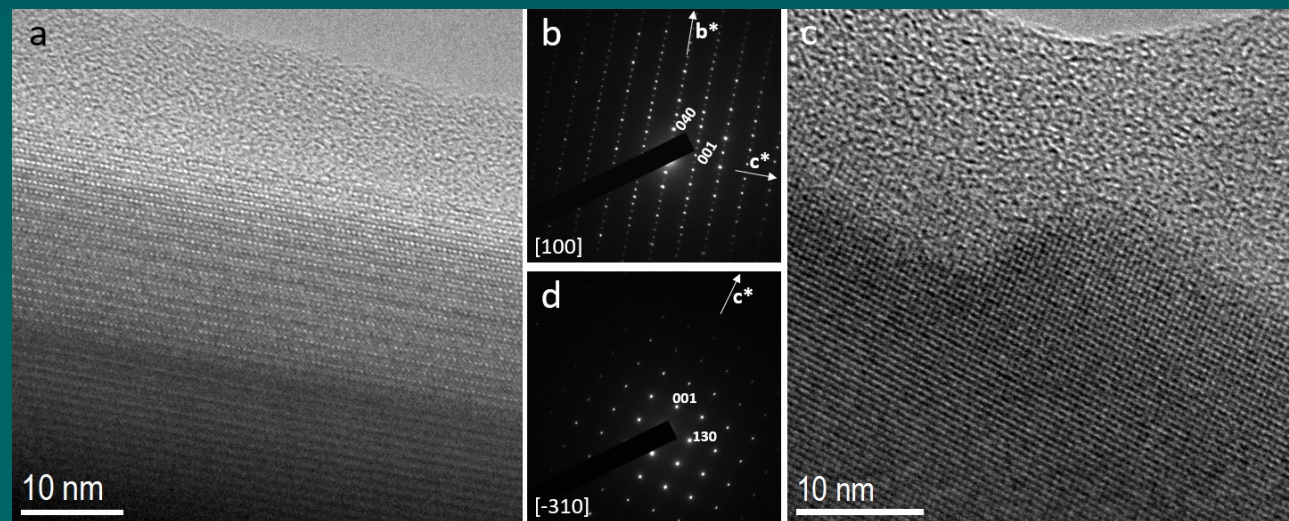
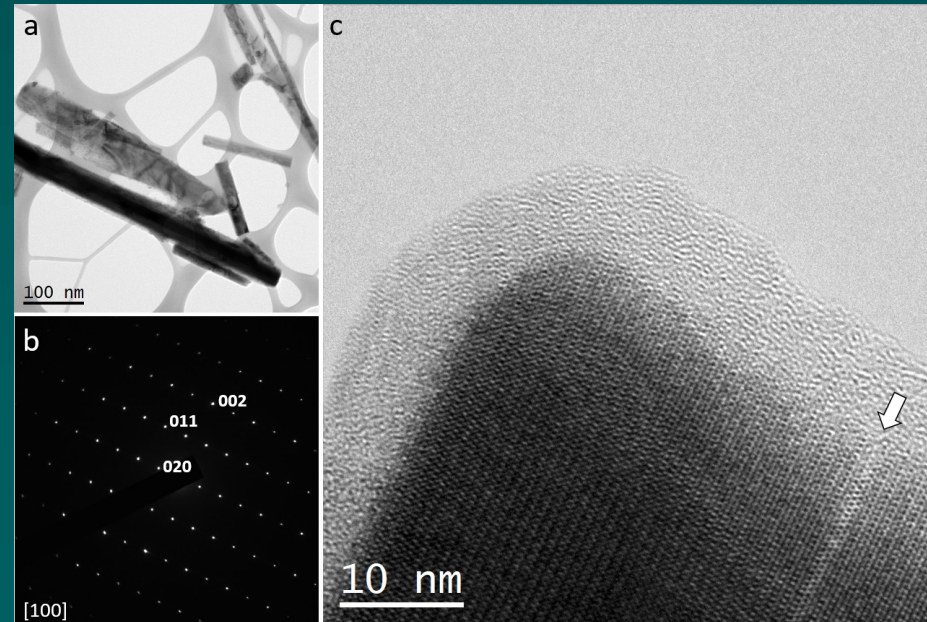
Risultati XRPD

- Non si osservano variazioni rilevanti di bulk dal punto di vista chimico-strutturale.
- Precipitazione di γ -FeOOH (crocidolite) e solfati idrati osservati anche al FE-SEM.



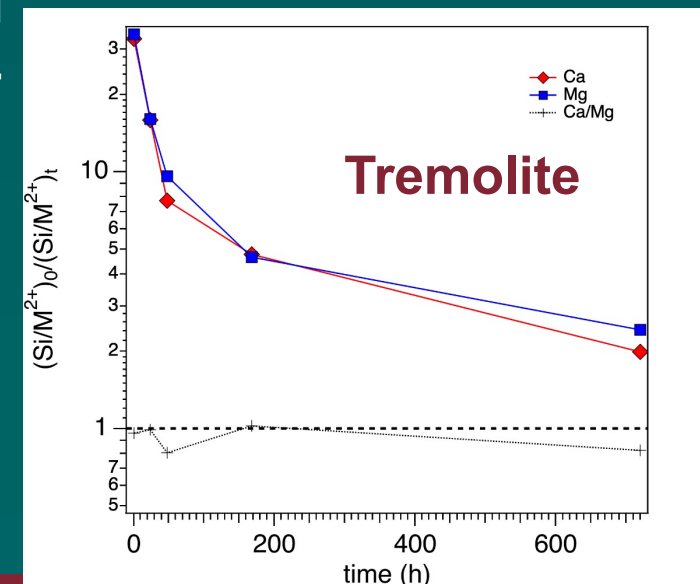
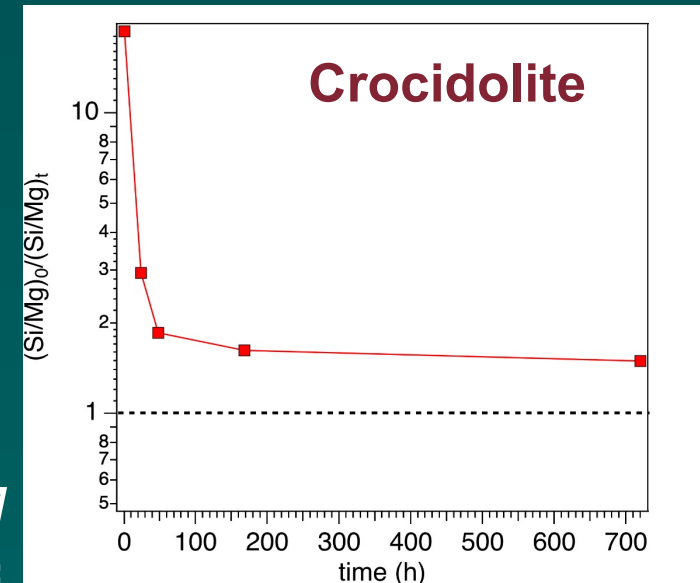
Risultati HR-TEM

- Le fibre presentano bordi amorfi che si approfondiscono quando trattate, in particolare nel caso del campione di crocidolite



Risultati ICP-OES

- Biodurabilità della tremolite 20x UICC crocidolite.
- Processo incongruente: Cationi M (Ca, Mg) rilasciati più rapidamente di Si in T; nella tremolite $M(4) > M(1,2,3)$.
- Nella crocidolite effetto ione comune.



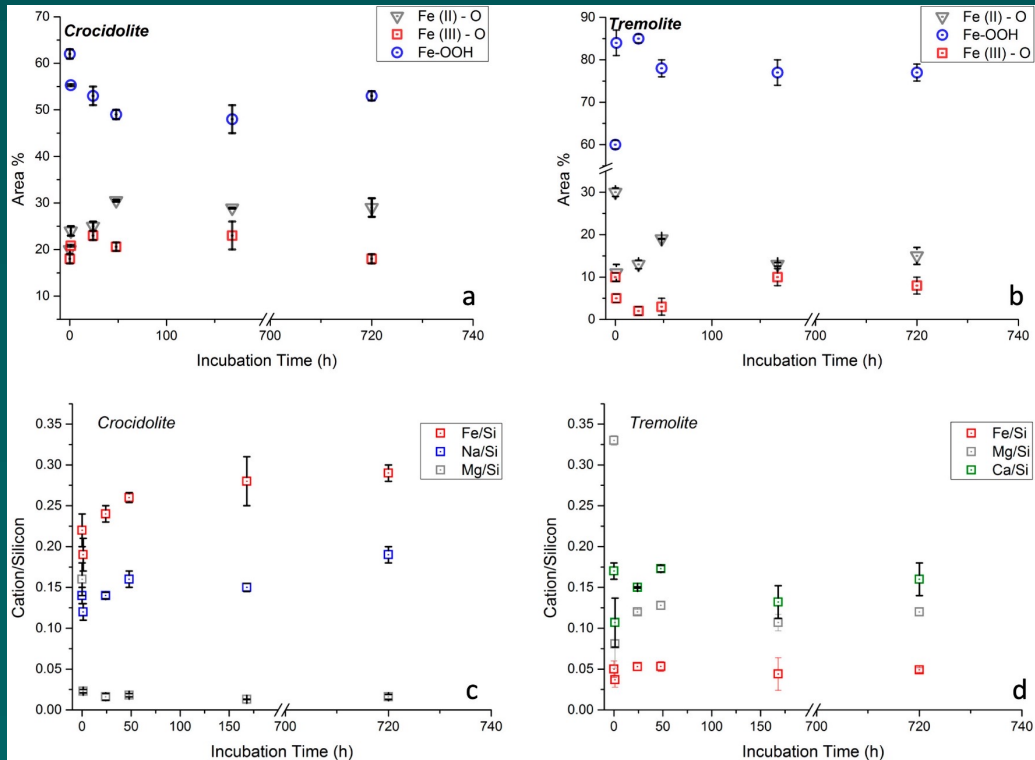
Risultati XPS

Crocidolite:

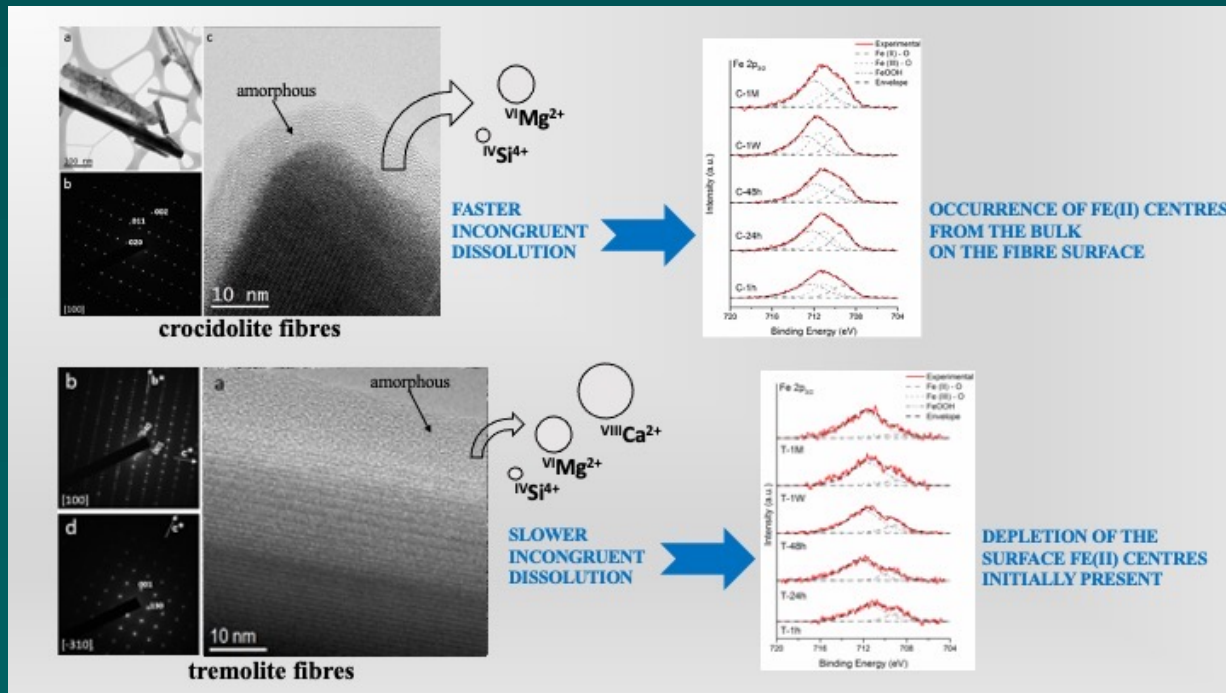
- Fe(II) aumenta nelle prime 48h mentre FeOOH diminuisce.
- Mg/Si diminuisce nella prima ora, mentre Fe/Si aumenta.

Tremolite:

- Fe(II) diminuisce nella prima ora mentre FeOOH aumenta.
- Mg/Si e Ca/Si diminuiscono nella prima ora.



Conclusioni



- La rapida dissoluzione della crocidolite espone in superficie centri Fe(II).
- Nella tremolite comportamento opposto: lenta dissoluzione che impedisce l'esposizione dei cationi del bulk e rapida ossidazione del Fe che rimuove dalla superficie i centri Fe(II) inizialmente presenti.

NOA da serpentiniti: Spagna del Sud

Environ Geochem Health
<https://doi.org/10.1007/s10653-021-00811-7>



ORIGINAL PAPER

Natural occurrence of asbestos in serpentinite quarries from Southern Spain

Andrea Bloise · Claudia Ricchiuti · Rafael Navarro · Rosalda Punturo · Gabriele Lanzafame · Dolores Pereira

Received: 11 May 2020 / Accepted: 7 January 2021
© The Author(s), under exclusive licence to Springer Nature B.V. part of Springer Nature 2021

Abstract The nevado-filábride complex (NFC) (southern Spain) is well known for its widespread mining and quarrying activities. Serpentinite and metabasite rocks are extracted, processed and traded as building and ornamental stones. Due to the possible presence of natural occurrence of asbestos (NOA) in these rocks, the aim of this paper is to conduct an in-depth characterisation of fibrous minerals. To this aim, seven serpentinite rock samples were collected in four quarries located in the Sierra Nevada and Sierra de los Filabres (South-eastern Spain), which were then analysed by X-ray powder diffraction (XRPD), scanning electron microscopy combined with energy-dispersive spectrometry (SEM/EDS), differential scanning calorimetry (DSC), derivative

thermogravimetry (DTG) and X-ray synchrotron microtomography (SR- μ CT). It is essential to investigate asbestos minerals from both scientific and legal perspective, especially for public health officials that implement occupational health and safety policies, in order to safeguard the health of workers (e.g. quarry excavations, road yards, civil constructions, building stones).

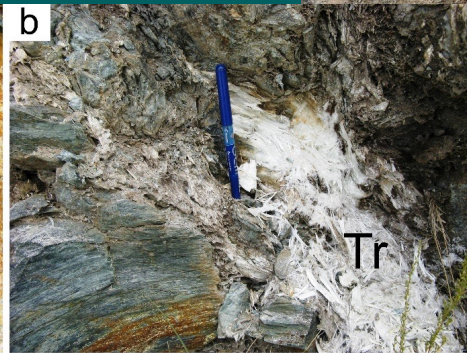
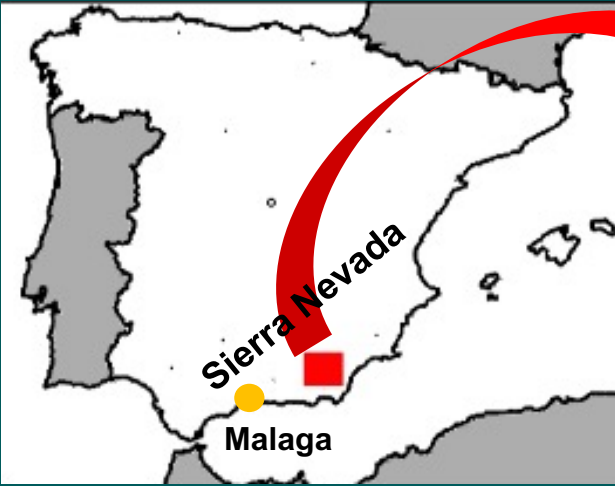
Keywords Quarries · Serpentinite · Asbestos · NOA · Spain

Introduction

Studio di sette campioni di serpentinite mediante un approccio multi-analitico (XRPD, DSC/DTG, SEM/EDS, SR- μ CT)

Funding This work was supported by Ministero italiano dell'Università e della Ricerca (MIUR) Progetti di ricerca di interesse nazionale (PRIN) Italy 20173 × 8WA4. The work has received financial support by the Italian MIUR (FFABR Fund, scientific responsible Andrea Bloise) and University of Catania (Piano Triennale della ricerca “L'amianto naturale nelle rocce e nei suoli: implicazioni ambientali e relazioni con le attività umane” scientific responsible R. Punturo).

Campionamento

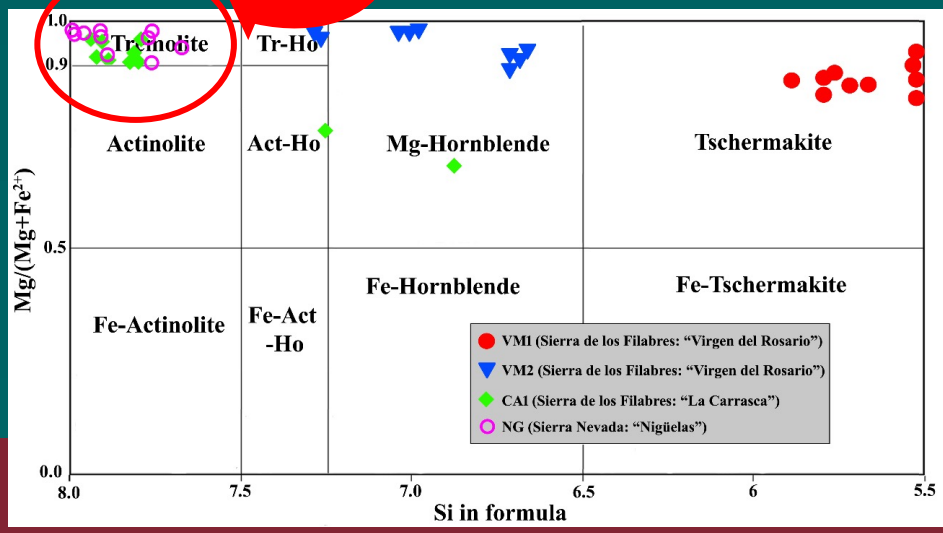
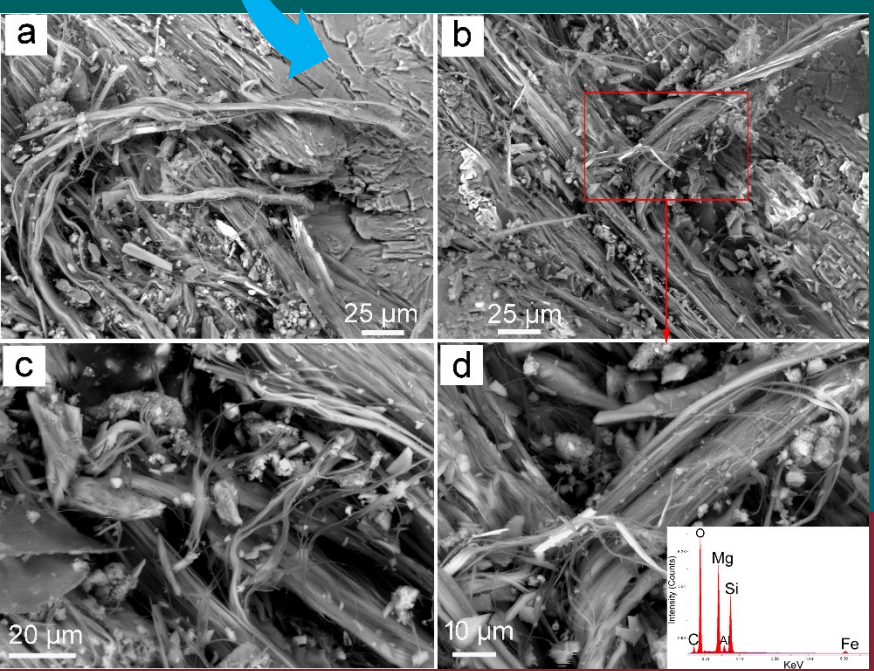
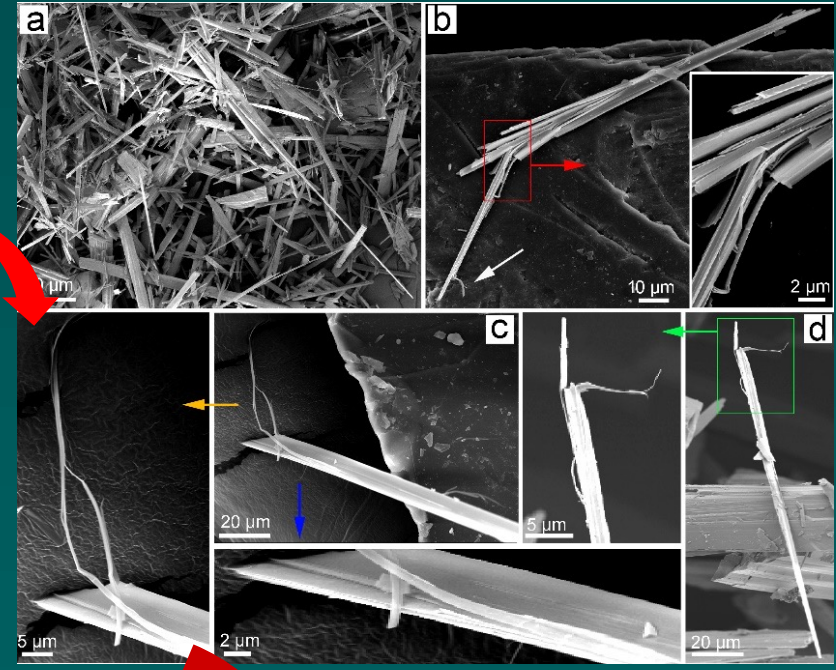
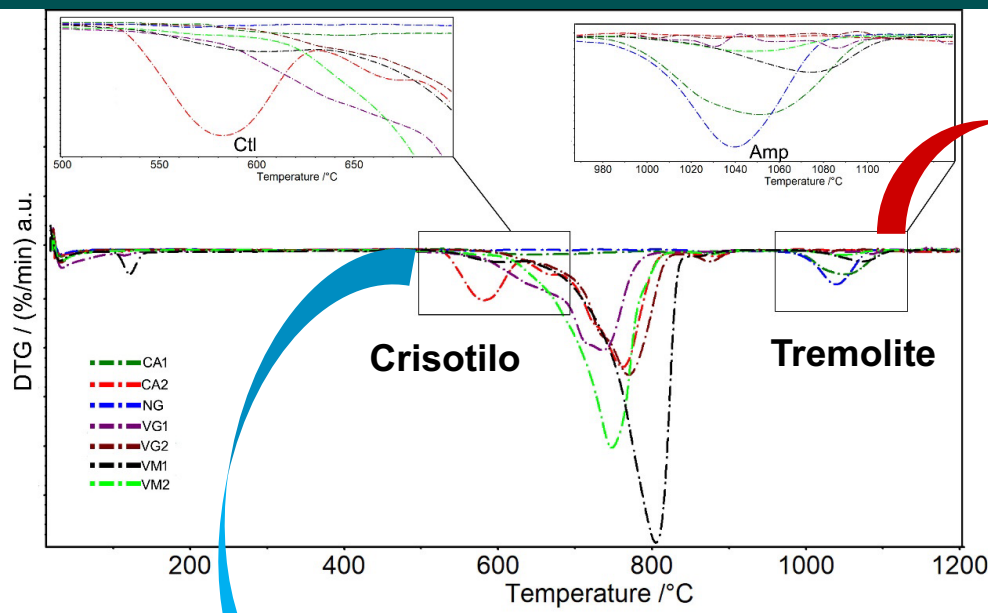


Cave di serpentinite abbandonate o parzialmente attive

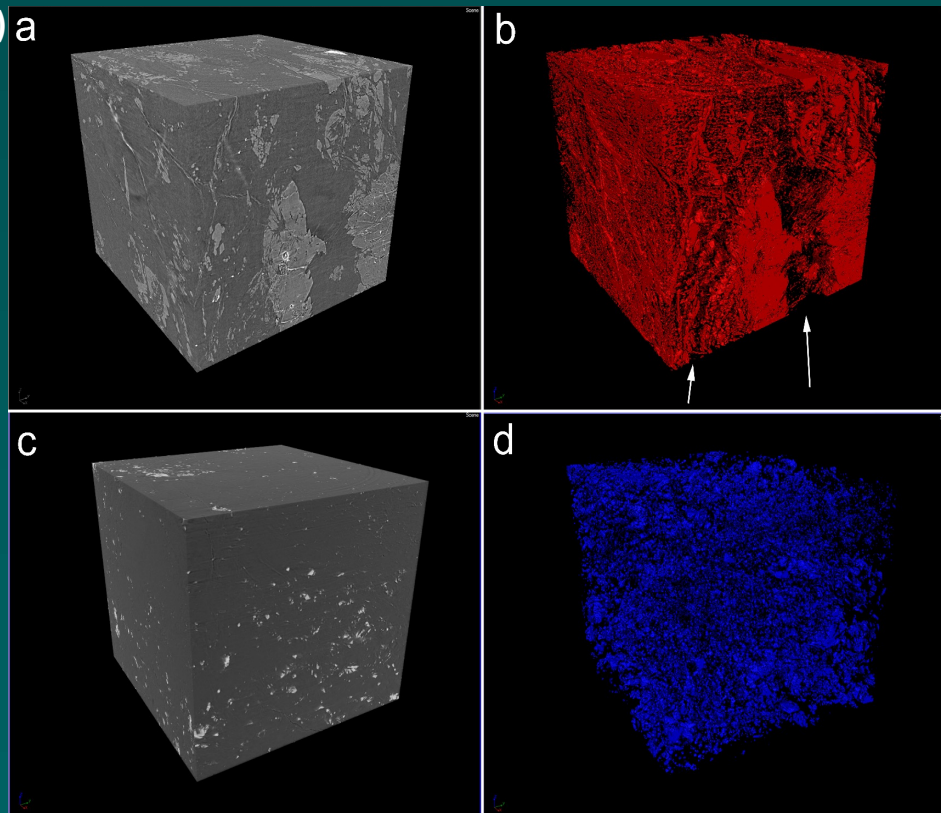
I campioni si presentavano:

- massivi;
- con presenza di vene;
- totalmente fibrosi

Risultati



Microtomografia (μ CT)



Vene e/o vuoti

crisotilo e/o

tremolite

No vene e/o

vuoti

No crisotilo e/o

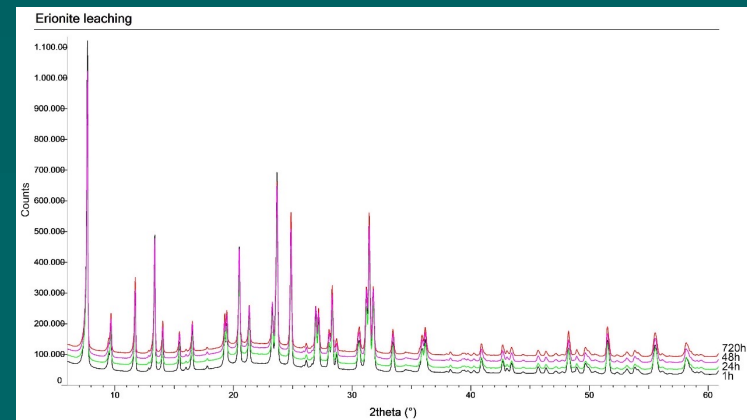
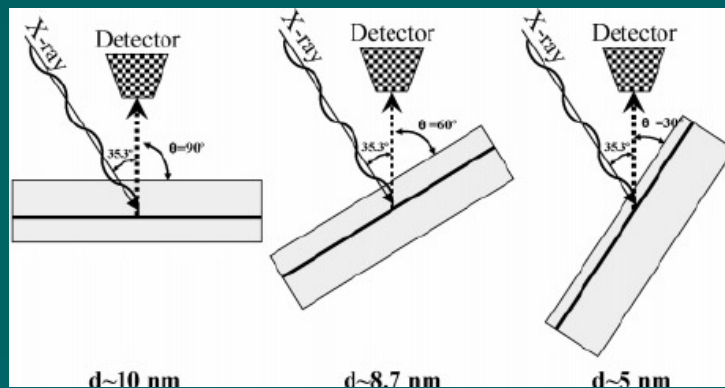
tremolite

Conclusioni

- Cinque dei sette campioni studiati presentavano minerali dell'amianto
- I minerali dell'amianto identificati sono il crisotilo e la tremolite

Lavori in corso

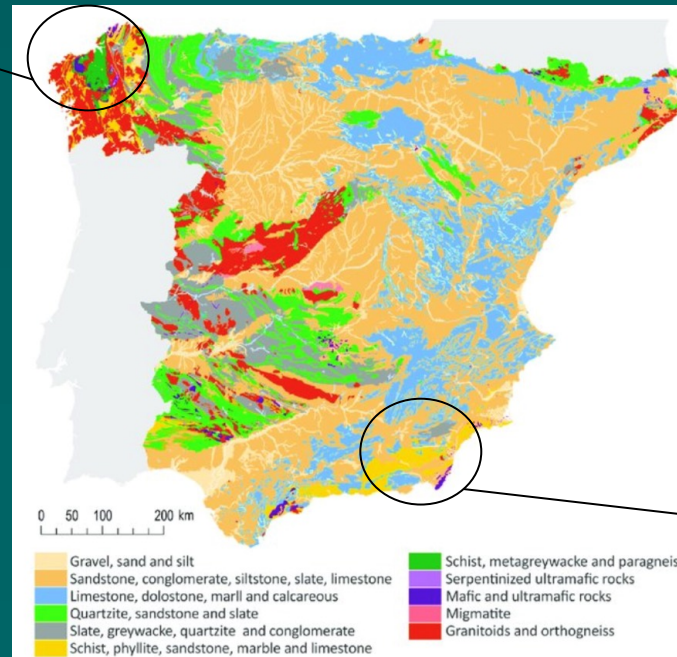
- Processo di dissoluzione di erionite fibrosa in Gamble @ pH 4.5 (XRPD, XPS, HRTEM).
- XPS tiltato su riebeckite per osservare variazioni chimico-strutturali a diverse profondità da esportare a fibre anfiboliche in dissoluzione.
- Caratterizzazione mineralogica e processo di dissoluzione di antigorite fibrosa in Gamble @ pH 4.5 (XRPD, XPS, HRTEM).
- Esperimenti di reattività campioni pre- e post-dissoluzione.



Lavori in corso

- Sintesi di Fe-tremolite e Ni-tremolite, caratterizzazione mineralogica ed esperimenti di reattività.
- Studio calorimetrico del diverso comportamento termico della tremolite.
- Elementi potenzialmente tossici (PTEs) in serpentiniti della Basilicata.
- Caratterizzazione di serpentiniti: Spagna del Nord.

Geoparco Cabo Ortegal, Galizia



Sierra Nevada, Andalusia