



Pisa, 24 novembre 2014

**Oggetto: proposta progettuale per una caratterizzazione integrata geologico-mineralogica, idrogeologica, geochimica, microbiologica e agronomica nell'area del torrente Baccatoio (Comune di Pietrasanta); prospettive per interventi di risanamento e bonifica delle matrici ambientali con particolare riferimento alla contaminazione da tallio**

La presente proposta progettuale riguarda uno studio integrato multidisciplinare, della durata di due anni, che coordina competenze mineralogiche, idrogeologiche, geochimiche, biologiche e agronomiche sulle diverse matrici ambientali che caratterizzano il bacino del torrente Baccatoio, anche attraverso l'applicazione di metodi di indagine innovativi.

Obiettivo principale del progetto è la definizione delle dinamiche di rilascio e destino di elementi tossici, in particolare il tallio, dalle aree minerarie dismesse che insistono sul bacino del torrente Baccatoio, allo scopo di definire il quadro evolutivo della contaminazione nelle diverse matrici ambientali, in particolare acque e suoli, valutarne l'impatto sull'ecosistema e sul biota, porre le basi per interventi di risanamento e fornire indicazioni utili per la corretta gestione delle risorse idropotabili.

In particolare, il progetto si propone di:

- approfondire le conoscenze sul sistema idrogeologico del bacino attraverso la caratterizzazione delle idrostrutture, delle aree di infiltrazione e dei tempi di residenza tramite analisi idrologiche, idrogeologiche e idrogeochimiche per le diverse sorgenti presenti nel bacino, allo scopo di definirne la qualità delle acque, i circuiti di alimentazione e le possibili interazioni con la componente mineralizzata. Questo con lo scopo primario di ottenere informazioni essenziali sia per la caratterizzazione dell'area, sia per la valutazione della vulnerabilità delle risorse idropotabili;
- precisare le caratteristiche idrochimiche degli effluenti contaminati da elementi tossici e potenzialmente tossici dalle zone minerarie, includendo in particolare i processi di rilascio dalle rocce mineralizzate alla fase acquosa, nella prospettiva del contenimento dei fenomeni anche con tecniche innovative basate sulla riduzione dell'attività di ferrobatteri presenti nelle gallerie minerarie;
- approfondire il ruolo di sorgenti secondarie di rilascio di contaminanti (sedimenti presenti nell'alveo del torrente, materasso alluvionale e suoli) per processi di adsorbimento-desorbimento in funzione delle variazioni delle caratteristiche chimico-fisiche del sistema, con particolare riferimento al rilascio alle acque di falda, di poro e al biota, anche attraverso esperimenti pianificati, per lo studio del trasferimento di nutrienti ed elementi tossici nel sistema acqua-suolo-pianta e come premessa per fitodepurazione;
- guidare lo sviluppo di applicativi a scala di prototipo per la rimozione di specifici contaminanti, in particolare tallio, rappresentando il bacino del torrente Baccatoio un sito-pilota di particolare interesse a livello nazionale ed internazionale.

Le modalità di esecuzione prevedono le seguenti azioni:

**- Fase conoscitiva e raccolta dati esistenti:**

- definizione dell'area di indagine: l'area d'investigazione è definita in base alle finalità del progetto e alle informazioni esistenti
- georiferimento: sulla base dei dati esistenti



- valutazione caratteristiche: in base alle caratteristiche desunte dalla documentazione, verranno individuati i siti considerati di interesse per le fasi successive
- impostazione campagne di rilevamento, prelievo e analisi: ricostruite le informazioni disponibili verranno impostate le campagne di rilevamento idrogeologico, di prelievo dei campioni per le analisi geochimiche, biologiche, agronomiche e di analisi di laboratorio

**- Campagne di rilevamento e acquisizione nuovi dati.**

Sull'impostazione definita in fase di acquisizione avrà luogo un'attività ragionata di indagine che comprenderà le seguenti azioni:

Geologico/Mineralogiche (Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Pisa):

Attraverso un rilievo delle gallerie ancora accessibili e al fine di guidare la realizzazione di eventuali impianti di rimozione/bonifica dei contaminanti, saranno localizzate le masse di rocce mineralizzate in cui le concentrazioni di tallio ed altri metalli tossici raggiungono i valori più elevati. Saranno studiate in dettaglio, secondo le moderne tecniche di indagine mineralogica e cristallografica, le fasi di alterazione dei minerali primari (principalmente pirite) contenenti tallio. Tali fasi (melanterite, jarosite, voltaite, etc.) sono variamente solubili in acqua e svolgono quindi un controllo fondamentale nel passaggio degli elementi tossici nella fase acquosa. A questo scopo si prevede lo studio tramite XRD, ICP-MS, EPMA e  $\mu$ -Raman di circa 30 campioni di fasi mineralogiche secondarie. Indagini mineralogico-cristallografiche saranno anche impiegate per caratterizzare le fasi solide precipitate dalle acque del torrente Baccatoio durante la loro evoluzione da condizioni acide a condizioni neutre o alcaline. E' noto infatti che queste fasi (jarosite, schwertmannite, goethite, etc.) esercitano un ruolo di sequestro di alcuni metalli pesanti tossici, ma possono a loro volta diventare una sorgente di rilascio di inquinanti. Anche per queste fasi si prevede di eseguire analisi tramite XRD, ICP-MS e  $\mu$ -Raman su circa 30 campioni. Ove possibile sarà eseguito un carotaggio dei sedimenti al fine di studiare l'evoluzione temporale delle caratteristiche del materiale precipitato.

Idrogeologiche (Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Pisa – IGG-CNR sede di Pisa):

Sulla base delle informazioni geologiche disponibili, sarà ricostruito l'assetto idrostrutturale del bacino del torrente Baccatoio, al fine di individuare le aree di alimentazione e di recapito della circolazione idrica sotterranea. A tal fine saranno censite e studiate tutte le principali sorgenti dell'area e i più significativi drenaggi minerari, e dove opportuno saranno installate delle sonde multiparametriche per l'acquisizione in continuo di alcuni parametri essenziali per la caratterizzazione e lo studio delle dinamiche.

Contestualmente, sarà effettuata una campagna idrogeologica (con acquisizione di dati piezometrici, ove possibile) riguardante sia i pozzi individuati nella vallata di Valdicastello, sia le acque superficiali (torrente Baccatoio e principali tributari), con lo scopo di caratterizzare le acque di falda e le eventuali relazioni con la rete idrica superficiale. In due punti del torrente Baccatoio saranno posizionate sonde multiparametriche analoghe a quelle collocate nei drenaggi.

I rilievi idrogeologici e i campionamenti saranno effettuati in morbida (presumibilmente aprile-maggio) e in magra (presumibilmente settembre-ottobre) delle falde acquifere per ogni anno di studio.

Geochimiche (Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Pisa – IGG-CNR sede di Pisa):

La fase acquosa rappresenta il principale ricettore e agente di dispersione dei contaminanti nell'ecosistema, a partire dai processi di interazione acqua-roccia-minerali nelle zone sorgente della contaminazione ed attraverso i processi di redistribuzione nelle varie matrici ambientali.

Si prevede l'installazione di una rete pluviometrica per l'acquisizione di dati isotopici di ossigeno e idrogeno sulle precipitazioni meteoriche con cadenza mensile. Queste analisi rappresentano uno strumento efficace nella definizione delle aree di ricarica degli acquiferi, dei processi di mescolamento



e dei percorsi sotterranei delle acque in funzione della acquisizione di contaminanti e integrano lo studio del contesto idrogeologico. I dati isotopici di ossigeno e idrogeno saranno ottenuti anche sulle acque dei drenaggi minerari per un totale di 50 campioni, sulle acque superficiali per un totale di 50 campioni e sulle acque di falda nel conoide per un totale di 50 campioni. Le caratteristiche di conducibilità elettrica delle acque sia dei drenaggi minerari che superficiali in stazioni selezionate saranno monitorate in continuo attraverso sonde CTD dedicate. Questi dati daranno informazioni dirette sul carico di contaminanti in funzione della stagionalità.

Su stazioni selezionate sia relative a drenaggi che alle acque sotterranee e superficiali saranno effettuate misure di portata in differenti condizioni stagionali e campionamenti periodici per la determinazione di ioni maggiori e tracce; particolare attenzione sarà dedicata al tallio con l'obiettivo di definirne il comportamento in fase acquosa e porre le premesse per l'abbattimento. Si prevede un totale di 150 campioni.

Per la valorizzazione e tutela delle risorse idropotabili saranno analizzati dal punto di vista isotopico e geochimico le sorgenti che drenano l'idrostruttura carsica. I dati saranno inquadrati nel modello idrogeologico di base.

Viene richiesta inoltre a GAIA SpA la disponibilità al campionamento, in particolare per analisi geochimiche e isotopiche, delle sorgenti captate.

L'insieme dei dati sarà quindi elaborato in un modello di reazione-trasporto della contaminazione.

#### Biologiche (Dipartimento di Scienze Biologiche – Università di Pisa):

Il ruolo dei microbi nella formazione dei drenaggi acidi di miniere è ben documentato. Nelle rocce e sulle pareti delle miniere dismesse possono svilupparsi comunità di più specie batteriche che, attraverso le loro reazioni metaboliche, accelerano i processi di ossidazione dei solfuri fino a diversi ordini di grandezza. Oltre ad accelerare i processi ossidativi, molte delle reazioni metaboliche condotte dai batteri provocano una diminuzione del pH, con conseguente incremento della solubilità della gran parte dei metalli e metalloidi ivi presenti.

Insieme alla componente microbica procariotica (batteri), anche quella eucariotica, costituita da microalghe, funghi unicellulari e protozoi (i cui rappresentanti sono nel complesso definiti con il termine di "protisti"), risulta coinvolta negli ecosistemi formati da drenaggi acidi di miniere. In tale contesto, i protisti svolgono un ruolo molto importante, in quanto cibandosi dei batteri coinvolti nei processi geochimici ne controllano lo sviluppo delle popolazioni. Molte microalghe, inoltre, sono in grado di alcalinizzare l'ambiente, rallentando i processi di ossidazione.

Una conoscenza approfondita della componente microbica che caratterizza l'ecosistema oggetto di studio costituisce, pertanto, il presupposto per una corretta pianificazione degli interventi di mitigazione dei rischi ambientali e sanitari.

Per il raggiungimento di tali obiettivi, il sito di studio sarà oggetto di campionamenti effettuati periodicamente in punti strategici. In particolare, saranno raccolti e analizzati circa 200 campioni di acqua, prelevati sia all'interno della miniera che in siti esterni. Allo scopo di monitorare l'andamento dello sviluppo delle popolazioni microbiche, i campionamenti saranno effettuati ad intervalli di un mese l'uno dall'altro, nell'arco di un anno. Una volta raccolti, i campioni saranno analizzati per l'identificazione della componente microbica. L'identificazione delle specie sarà condotta con l'impiego delle più recenti tecnologie di analisi molecolari: estrazione di acidi nucleici, amplificazione di marcatori genetici specie-specifici tramite *Polymerase Chain Reaction* (PCR), clonaggio e sequenziamento di geni. Tramite l'utilizzo di tecniche di coltivazione in laboratorio, le specie di protisti identificate saranno mantenute in coltura, allo scopo di poter saggiare la loro capacità ad assorbire i diversi metalli pesanti coinvolti nella contaminazione. Le specie così selezionate saranno proposte come candidati ideali per futuri interventi di biorisanamento, tramite il coinvolgimento di



gruppi di bio-ingegneria ambientale che si occuperanno della progettazione e successiva realizzazione di impianti pilota (bioreattori).

Agronomiche (Dipartimento di Scienze Agrarie – Università di Bologna):

Il trasferimento suolo-pianta e la biodisponibilità di elementi potenzialmente tossici e tossici, tra cui il tallio, dipendono principalmente dalle caratteristiche chimico-fisiche e biologiche dei suoli e dai processi organici che intervengono nella rizosfera, mentre il contenuto può variare tra le specie vegetali. In particolare, gli ossidi di tallio solubilizzano in condizioni di leggera acidità, quindi reazioni analoghe si innescano a contatto con gli acidi organici nel suolo, prodotti dalle piante. In molti casi le concentrazioni di tallio, come di altri contaminanti, nelle piante possono superare la concentrazione nel suolo e il contenuto anche in parti commestibili di piante possono differire in modo sostanziale. In particolare, si prevede:

- individuazione di 6 transetti trasversali alla valle del torrente Baccatoio, in particolare intersecanti l'area di discarica del Rezzaio e le zone delle vasche di decantazione;
- definizione per ogni transetto di 6 siti di indagine, ciascuno caratterizzato da un differente grado di sensibilità in funzione del tipo di uso del suolo (naturale, coltivato irriguo, coltivato non irriguo) e della sua posizione in funzione del torrente Baccatoio;
- prelievo per ogni sito di campioni di suolo in superficie (Top soil = 0-10 cm) ed in profondità (Sub soil = 80-100 cm) per un totale di 120 campioni;
- prelievo per ogni sito di prodotti agricoli da coltivazioni irrigue o non irrigue nel comparto agroalimentare. I siti saranno scelti in funzione della sensibilità e vulnerabilità valutata *in situ*.
- I siti non agricoli saranno caratterizzati dal campionamento di muschi, conosciuti come bioaccumulatori e traccianti della contaminazione atmosferica. Il numero di campioni dei prodotti vegetali coltivati e dei muschi è di un totale di 100.
- Verranno determinati gli indici di bioaccumulo anche tramite sperimentazione di serra e camera di crescita, e verranno testate piante acquatiche per valutare il loro grado di fitodepurazione delle acque (lemna minor, menta acquatica, myrofillo). In questo contesto saranno eseguite prove di fitodepurazione in mesocosmi con piante erbacee a crescita rapida (*Mischantus sinensis* x *giganteus* – Miscanto, arando donax L. - Canna comune, *Phragmites australis* - Cannuccia di palude, *Carex riparia* – Carice *Helianthus tuberosus* *Typha latifolia* – Tifa).

**Prodotti**

I risultati del progetto saranno contenuti in una relazione intermedia che verrà redatta alla fine del primo anno di studio e in una relazione finale alla fine del biennio di progetto. In itinere, saranno concordati con l'Amministrazione Comunale degli incontri per illustrare gli stati di avanzamento della ricerca.

Tra i risultati del progetto si prevedono i seguenti prodotti:

- identificazione della idrostruttura principale che insiste sul bacino del torrente Baccatoio e della possibile circolazione idrica sotterranea (modello idrogeologico);
- quantificazione del grado di contaminazione da elementi potenzialmente tossici e tossici delle varie matrici ambientali, con riferimento particolare alla contaminazione da tallio, e definizione delle aree di maggiore impatto;
- modello idrogeochimico concettuale del bacino;
- modello dei processi di reazione-trasporto nel rilascio e dispersione dei contaminanti, in particolare tallio;



- analisi dei processi di trasferimento dei contaminanti, in particolare tallio, nel sistema suolo-pianta e dei livelli di accumulo in colture;
- indicazioni per interventi di rimozione del tallio e altri contaminanti dalle acque e dai suoli.

### **Enti coinvolti**

Università di Pisa – Dipartimento di Scienze della Terra

Università di Pisa – Dipartimento di Biologia

CNR-IGG – Sede di Pisa

Università di Bologna – Dipartimento di Scienze Agrarie

La collaborazione sarà estesa ad altre strutture di ricerca in funzione delle necessità.

### **Stima dei costi**

<i>Voce</i>	<i>Costo</i>	<i>Note</i>
Personale a contratto	25.000	personale a contratto da dedicare al progetto
Spese generali	40.000	analisi idrogeochimiche-mineralogiche
	30.000	attività di ricerca ed analisi microbiologica
	30.000	attività di ricerca ed analisi pedologica
Attrezzature	39.000	sonde, apparecchi per ICP, IC, altro
Missioni	7900	missioni sul sito di indagine e presso altri
		atenei per collaborazioni allo studio;
		incontri periodici comune, provincia, regione
Trattenute 10%	19.100	
TOTALE	191.000	

Responsabile del progetto

Dr. Roberto Gianecchini

Dipartimento di Scienze della Terra

Università di Pisa