



Studio preliminare sulle dinamiche della contaminazione da drenaggi acidi minerari nel bacino del torrente Baccatoio (sintesi) e nota sul potenziale inquinante della discarica di sterili della miniera di M.te Arsiccio

Contesto geologico e idrologico

Il bacino idrografico del torrente Baccatoio si sviluppa tra quello del fiume Versilia a nord-ovest e quello del torrente Camaiole a sud-est. In estrema sintesi, nella sua parte più alta il bacino è caratterizzato da una complessa sequenza di litotipi, costituiti in particolare dalle rocce metamorfiche appartenenti all'Unità delle Apuane (Autoctono e Parautoctono) che affiorano in finestra tettonica circondate dalle Unità della Falda Toscana, stratigraficamente e fisiograficamente al di sopra, e costituite da Calcare Cavernoso (Norico) e dai Calcari a *Rhaetevaicula contorta* (Retico). Le sequenze metamorfiche (in particolare filladi e grezzoni), fino al contatto tettonico con le sovrastanti Unità della Falda Toscana, ospitano una complessa serie di mineralizzazioni che è stata oggetto di un'intensa attività estrattiva in passato.

Nel tratto a valle di Valdicastello, il torrente Baccatoio incide le proprie alluvioni costituite in prevalenza da ciottoli e ghiaie in matrice sabbiosa; più a valle il torrente scorre su depositi dapprima di conoide, poi alluvionali, caratterizzati da livelli sabbiosi e ghiaiosi intervallati da orizzonti limo-argillosi.

Per la sua posizione nell'area delle Alpi Apuane e per le sue caratteristiche fisiografiche, il bacino è caratterizzato da una piovosità abbastanza elevata. Le caratteristiche idrogeologiche dei litotipi presenti, inoltre, permettono una cospicua circolazione idrica sotterranea, specialmente a livello delle formazioni carbonatiche poste alle quote più elevate, con numerose scaturigini, talora captate per usi idropotabili, in corrispondenza del contatto con i litotipi meno permeabili sottostanti.

Principali mineralizzazioni ed implicazioni ambientali

Le mineralizzazioni coltivate nell'area in esame consistono in una serie di ammassi e corpi filoniani di barite, magnetite, limonite ed ematite associate a masse cospicue di pirite. Quest'ultimo minerale, non essendo economicamente sfruttabile, è rimasto in buona parte nel sistema mineralizzato e affiora estesamente nelle gallerie minerarie dismesse. Gli studi condotti dagli scriventi hanno rivelato che questa pirite è fortemente tallifera, con concentrazioni di questo metallo fino a 1100 mg/kg. Il tallio, insieme a altri metalli tossici o potenzialmente tossici (principalmente ferro, arsenico, antimonio, piombo, zinco e cadmio), viene trasferito dal sistema solido (le rocce fortemente mineralizzate a pirite) al sistema acquoso attraverso una serie di complesse reazioni chimiche tra ossigeno, acqua e pirite. Tali reazioni sono fortemente accelerate dalla presenza di estese colonie di batteri ferro-ossidatori (es. *Acidithiobacillus ferrivorans*), come vedremo di seguito.



Contaminazione delle acque da elementi tossici e potenzialmente tossici

Nell'alto corso le acque del torrente Baccatoio ricevono una serie di effluenti acidi (pH compreso nell'intervallo tra 1.1 e 2.9) che costituiscono i drenaggi dalle gallerie delle zone minerarie dismesse e che costituiscono la principale sorgente di contaminanti. Le caratteristiche chimiche dei drenaggi in diverse stazioni di campionamento (indistinte) per una serie di elementi di interesse ambientale sono mostrate graficamente nella figura 1:

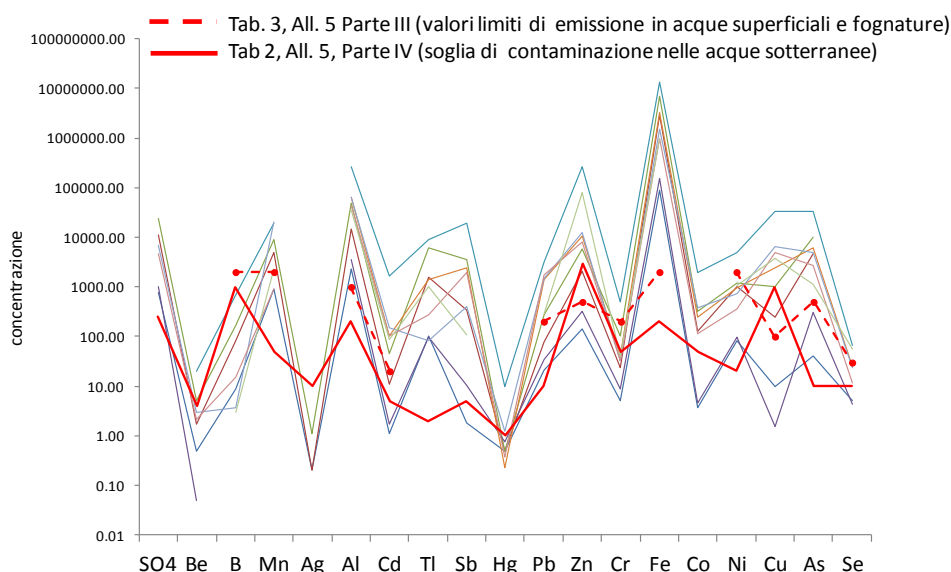


Figura 1. Distribuzione di una serie di elementi nei drenaggi minerari nelle diverse stazioni di campionamento (indistinte per esigenze di sintesi). In rosso i riferimenti normativi relativi al D.Lgs. 152/06, come indicato in figura.

Si nota come le acque siano caratterizzate da concentrazioni, anche estremamente elevate, di una serie di contaminanti inorganici; in particolare, si notano gli elevati tenori in tallio (in aggiunta a ferro, arsenico, antimonio ed altri).

Un'analisi del chimismo evidenzia come la sorgente della contaminazione sia da ricercarsi nei processi di ossidazione dei solfuri presenti nelle gallerie minerarie, descrivibile in termini di concentrazione di ferro e pH per varie tipologie di drenaggi (figura 2):

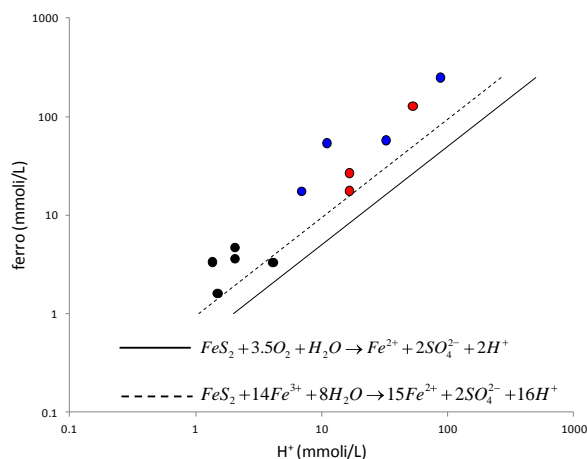


Figura 2. Correlazione tra la concentrazione di ferro (in mmoli/litro) e la concentrazione di protone (ovvero espressione del pH) in una serie di drenaggi minerari comprendenti effluenti (cerchi neri), pozze (cerchi rossi) e stillicidi (cerchi blu). I campioni comprendono l'area mineraria di M.te Arsiccio e Pollone. Le linee continue ed a tratteggio si riferiscono rispettivamente al processo di ossidazione della pirite ad opera dell'ossigeno (abiotico) e del ferro trivalente (mediato dalla attività batterica).

E' tuttavia da notare come il processo sia meglio rappresentato dalla ossidazione del solfuro ad opera del ferro trivalente $[Fe^{3+}]$ piuttosto che da parte dell'ossigeno, con una produzione maggiore di acidità. Ciò richiede un meccanismo di continua riconversione di Fe^{2+} in Fe^{3+} , ed è prodotto dalla attività batterica diffusa all'interno delle gallerie.

L'analisi del chimismo delle acque del torrente Baccatoio evidenzia come l'impatto dei drenaggi acidi sia comunque efficacemente mitigato da processi di abbattimento naturale dei contaminanti, associato essenzialmente all'aumento del pH e alla conseguente precipitazione di idrossidi di ferro ed altri composti (es. schwertmannite) che rimuovono una serie di elementi tossici e potenzialmente tossici trasferendoli dalla fase acquosa al sedimento. Ciò è evidenziato dalla figura 3, in riferimento a varie stazioni di campionamento lungo il corso del Baccatoio in regime di magra e piena, a titolo di esempio.

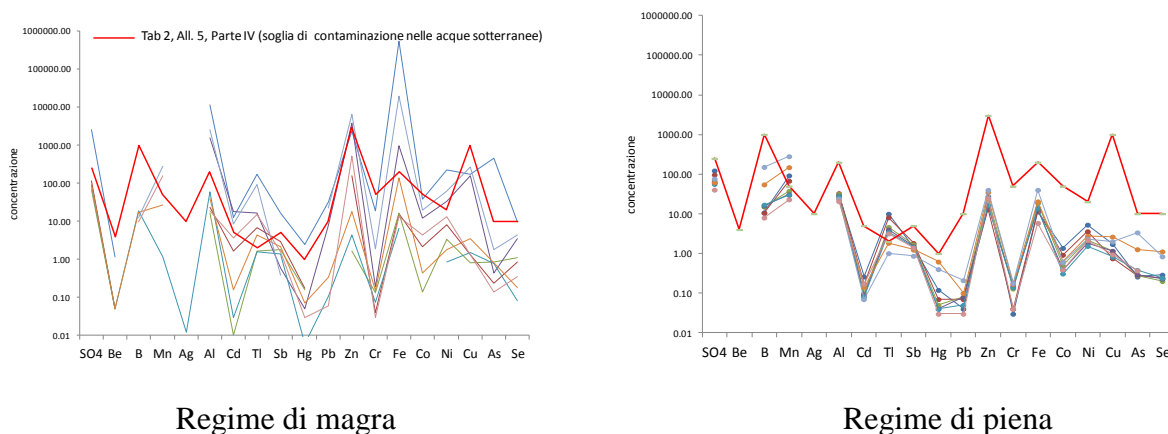


Figura 3. Distribuzione di una serie di elementi nelle acque del torrente Baccatoio nelle diverse stazioni di campionamento (indistinte per esigenze di sintesi) ed in condizioni di regime di magra e piena. In rosso il riferimento normativo (vedi figura 1) per convenienza di confronto con le acque dei drenaggi.

Si nota anche come, tra i contaminanti, il tallio permanga a valori di rilievo in numerose stazioni di misura. L'abbattimento della contaminazione avviene sia attraverso processi di abbattimento per precipitazione di idrossidi di ferro $[\text{Fe}(\text{OH})_3]$ che per diluizione delle acque contaminate con acque di buona qualità. I due processi sono evidenziati in termini delle relazioni tra pH e concentrazione di ferro nella figura 4:

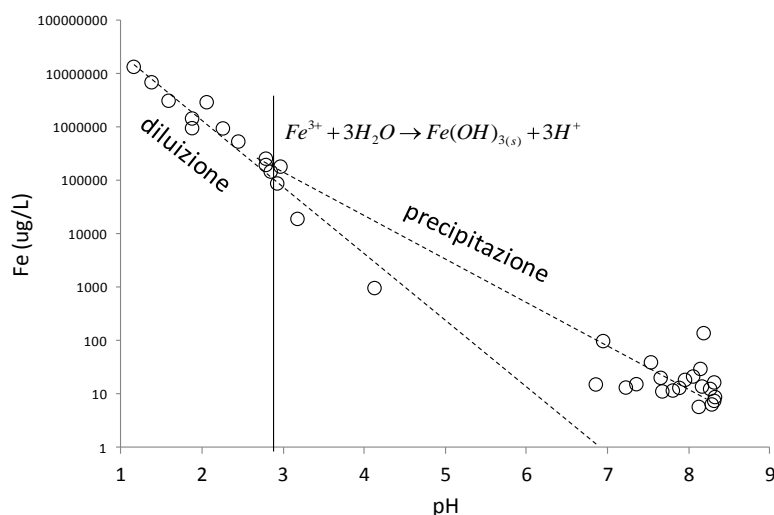


Figura 4. Andamento della concentrazione di Fe ($\mu\text{g/L}$) vs. pH per l'insieme delle acque di drenaggio e superficiali. Indicata la soglia di precipitazione degli idrossidi di Fe e gli effetti di diluizione.



Si nota come la precipitazione di idrossidi di ferro provochi un abbattimento molto efficace dei contaminanti, come evidenziato per l'arsenico dalla figura 5, e di come il tallio, viceversa e con un comportamento particolare, risenta poco di questi processi mantenendo concentrazioni anche elevate nelle acque a bassi tenori di ferro. E' da notare come il processo di abbattimento dei contaminanti migliori la qualità delle acque ma non necessariamente dell'ecosistema in generale, in quanto i contaminanti stessi si partizionano nei sedimenti depositati localmente dal corso d'acqua. Questi possono anche essere ripresi in carico da eventuali eventi di piena.

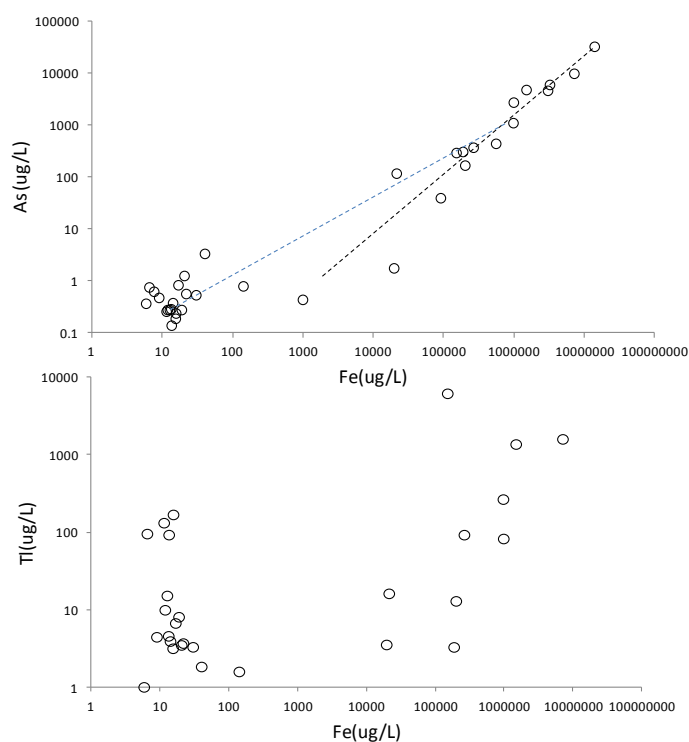


Figura 5. Andamento della concentrazione di As e Tl vs. Fe nell'insieme dei campioni. Si nota come la concentrazione di tallio rimanga a valori di rilievo nelle diverse concentrazioni di ferro, a differenza di arsenico.

Il beneficio dell'abbattimento sull'acqua può essere quantificato nell'ordine del 98% di arsenico da parte degli idrossidi di ferro, e prossimo a 0% per il tallio. Il tallio dunque diminuisce la sua concentrazione nelle acque del torrente Baccatoio quasi esclusivamente per processi di diluizione, e quindi con una forte dipendenza stagionale.

Generalizzando, si può preliminarmente concludere che la qualità delle acque del torrente Baccatoio a partire dall'abitato di Valdicastello Carducci subisce naturali processi di



abbattimento di contaminanti; si può dimostrare che questi sono efficienti a partire da valori di conducibilità elettrica (CE) misurati nelle acque inferiori a 0.8 mS/cm. I dati di conducibilità elettrica misurati nel torrente Baccatoio (stazione di Valdicastello Carducci) ad intervalli di un'ora da una sonda dedicata mostrano come queste condizioni si siano verificate nell'intero periodo 7 dicembre 2013 – 26 giugno 2014, periodo in cui la stazione di misura è rimasta attiva (figura 6):

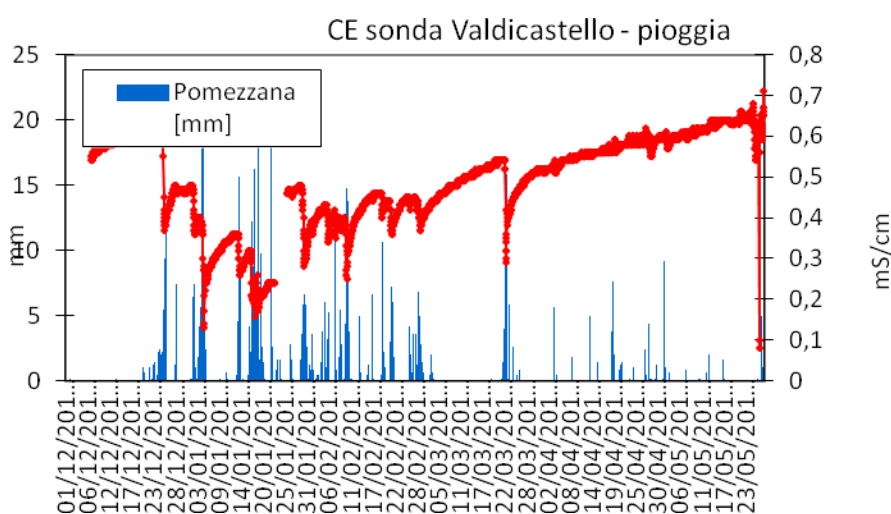


Figura 6. Andamento della conducibilità elettrica (CE, in mS/cm) del torrente Baccatoio nel paese di Valdicastello confrontato con le piogge giornaliere (dati pioggia: Servizio Idrologico regionale). I valori di CE inferiori a 0.8 indicano, in prima approssimazione, una buona qualità delle acque.

Nella stessa figura sono evidenziati gli effetti di diluizione dovuti all'apporto delle precipitazioni meteoriche, in particolare in periodi di intense piogge. Tuttavia, già l'analisi delle serie di diluizione evidenzia come il componente che diluisce sia caratterizzato da un valore di pH prossimo a 7, non consistente con il pH tipico delle precipitazioni meteoriche (mediamente 5.6) e tipico delle acque residenti in acquiferi carsici. Ciò fa supporre che le precipitazioni meteoriche abbiano un effetto indiretto sulla diluizione.

Nota sul potenziale inquinante della discarica di sterili della miniera di M.te Arsiccio

Il corpo di discarica di sterili di M.te Arsiccio si presenta come un volume di materiale abbancato in cui la copertura della vegetazione è rara o del tutto assente, che verso la base di appoggio sul substrato in prossimità della strada è sormontato da una pietraia. La discarica è costituita da materiali di dimensioni variabili che dal punto di vista litologico non hanno subito trasformazioni significative dopo il processo di estrazione; è infatti costituita



prevalentemente da scisti a quarzo-sericite-clorite-tormalina scarsamente mineralizzati e con tenori in metalli prossimi a quelle delle rocce incassanti. Proprio per questo motivo tale materiale si trova a discarica, potendo già dedurre che il suo potenziale inquinante sia paragonabile a quello del fondo geochimico naturale, come generalmente riportato nella letteratura per le discariche di sterili.

Da quanto si è potuto osservare nei rilievi sinora effettuati, avvenuti in condizioni pluviometriche rilevanti, alla base del corpo di discarica si hanno emergenze idriche in parte alimentate da ruscellamenti sulla superficie della discarica, in parte dalle acque che raccolgono gli effluenti minerari e che concorrono ad alimentare il rio che alimenta il Canale dei Molini, che corre prevalentemente nella porzione perimetrale sinistra orografica, al piede del versante. I volumi dei drenaggi ed i contributi relativi variano in funzione della disponibilità idrica, risultando assenti nella stagione estiva siccitosa e rilevanti nei periodi di intense, seppur variabili, precipitazioni meteoriche.

Obiettivo specifico di questa nota è valutare l'eventuale contaminazione derivante dalla presenza di centri di pericolo associati alla interazione delle acque meteoriche con il materiale di discarica esposto, da giustificare la copertura dell'abbancamento prevista attraverso un sistema di impermeabilizzazione (*capping*).

Campionamenti dei drenaggi e metodi

Nell'ambito degli studi finora effettuati, i drenaggi sono stati campionati alla base del corpo di discarica in prossimità della strada comunale per S. Anna di Stazzema in due periodi di precipitazioni a gennaio e novembre 2014, particolarmente intense a gennaio. Una stazione di campionamento (stazione n. 1) è posta nella porzione in destra orografica idrografica dell'impluvio riempito dal materiale di risulta, ovvero verso il maggiore volume del materiale di discarica esposto, mentre la stazione n. 2 è posta in sinistra idrografica, prossima al fianco sinistro erboso dell'impluvio, dove in prevalenza defluiscono le acque dei drenaggi che alimentano il canale (Figura 1a, b e 2). La necessità di effettuare due campionamenti distinti si è palesata nel sopralluogo di novembre allorché la colorazione dei due deflussi idrici era marcatamente diversa, incolore nella stazione n. 1, arancione intensa e con materiale in sospensione nella stazione n. 2.



Figura 1. Campionamento di novembre 2014. a) localizzazione della stazione 1, lato destro idrografico in prossimità del maggiore volume del corpo di discarica e (b) della stazione 2 in sinistra idrografica (b).



Figura 2. Campionamento di gennaio 2014. Indicata la stazione 1

Nelle due diverse stazioni sono stati misurati in situ i parametri chimico-fisici (temperatura, conducibilità elettrica, pH e potenziale di ossido-riduzione). I campioni per le analisi in laboratorio di ioni maggiori tramite IC e di metalli e metalloidi in traccia tramite ICP-MS sono stati filtrati in situ con filtri di nylon 0.45 μm in contenitori di polietilene opportunamente condizionati, stabilizzati con HNO_3 ultrapuro quando richiesto e mantenuti refrigerati a 4 °C. I campioni per le analisi isotopiche di ossigeno e idrogeno della molecola d'acqua tramite IRMS sono stati conservati tal quali allo stesso modo. In aggiunta, sono state campionate per analisi isotopiche di O-H le piogge, con un pluviometro specifico posto ad una quota prossima a quella della discarica (S. Anna di Stazzema).

Dati geochimici e parametri-chimico-fisici

La temperatura media è di 10 °C. Il valore di pH misurato a gennaio 2014 nella stazione 1 è 2.9; misurato a novembre 2014 nelle stazioni 1 e 2 è 2.9 e 2.4, rispettivamente. Il valore di Eh misurato nella stazione 1 a gennaio 2014 è 0.47 V, non consistente quindi con le condizioni di equilibrio Fe(II)-Fe(III) verificate in alcuni dei drenaggi minerari e stazioni nella parte alta del torrente Baccatoio (Buca dell'Angina). La conducibilità elettrica nella stazione 1 a gennaio 2014 è 2020 $\mu\text{S}/\text{cm}$; nelle stazioni 1 e 2 a novembre 2014 è 960 e 2040, rispettivamente. In



termini di ioni maggiori (dati disponibili non riportati nel presente rapporto per necessità di sintesi), le acque appartengono alla facies idrochimica calcio-solfatica, tipica dei drenaggi minerali.

I dati di elementi in traccia per il campionamento di gennaio e novembre 2014 sono riportati nella tabella 1.

	novembre		gennaio
	stazione 1	stazione 2	stazione 1
Li	5.1	10.4	11.5
Be	0.10	0.26	0.44
B	< 1	< 1	na
Al	1231	4206	4273
V	0.12	6.9	9.7
Cr	0.65	6.9	6.8
Mn	571	1346	1988
Fe	12398	157273	186381
Co	6.4	7.0	12.1
Ni	28.1	119	110
Cu	14.3	46	56.3
Zn	224	628	549
As	0.29	64	311
Se	0.90	2.21	4.53
Sr	353	419	453
Mo	0.09	0.24	1.44
Ag	0.07	0.02	na



Cd	0.86	1.62	2.55
Sb	0.25	1.25	15.27
Ba	14.4	21.9	28.3
Hg	1.31	0.78	0.57
Tl	47	123	93
Pb	11.9	25.9	24.4
Th	0.19	3.23	na
U	0.57	2.51	8.06

Tabella 1. Analisi degli elementi in traccia nelle due stazioni nei due periodi (na: non analizzato).

Dalla analisi dei dati si osserva come l'entità massima della contaminazione sia riproducibile nei due periodi di campionamento. Si nota inoltre come nel novembre 2014, caratterizzato da flussi minori nei drenaggi rispetto a gennaio 2014, le minori concentrazioni di elementi tossici, potenzialmente tossici ed altri siano misurate nella stazione 1, la più prossima al corpo principale di discarica: si nota in particolare la netta diminuzione nella concentrazione di arsenico, direttamente correlata al ferro, e la significativa distinzione nei contenuti di tallio. Questi dati interpretabili come effetti variabili di precipitazione-adsorbimento e probabilmente diluizione della principale sorgente di contaminazione e sottolineano il fatto che questi processi di abbattimento dei contaminanti sono di maggiore entità verso la discarica. I dati geochimici non mostrano quindi alcuna evidenza di processi di rilascio dal cimitero di sterili.

Dati isotopici di ossigeno e idrogeno

I dati isotopici di ossigeno relativamente alle piogge e ai drenaggi negli stessi periodi di campionamento sono riportati graficamente nella Figura 3. Gli isotopi di idrogeno hanno comportamento analogo e sono omessi per semplicità di esposizione. I dati sono espressi nella consueta notazione delta, come deviazioni per mille rispetto allo standard V-SMOW. Nei sistemi in esame l'ossigeno e l'idrogeno hanno comportamento conservativo, ovvero non risentono della interazione acqua roccia e le loro caratteristiche isotopiche danno quindi una informazione diretta sulla origine dell'acqua. Questo permette di investigare che natura abbia l'acqua contaminata.

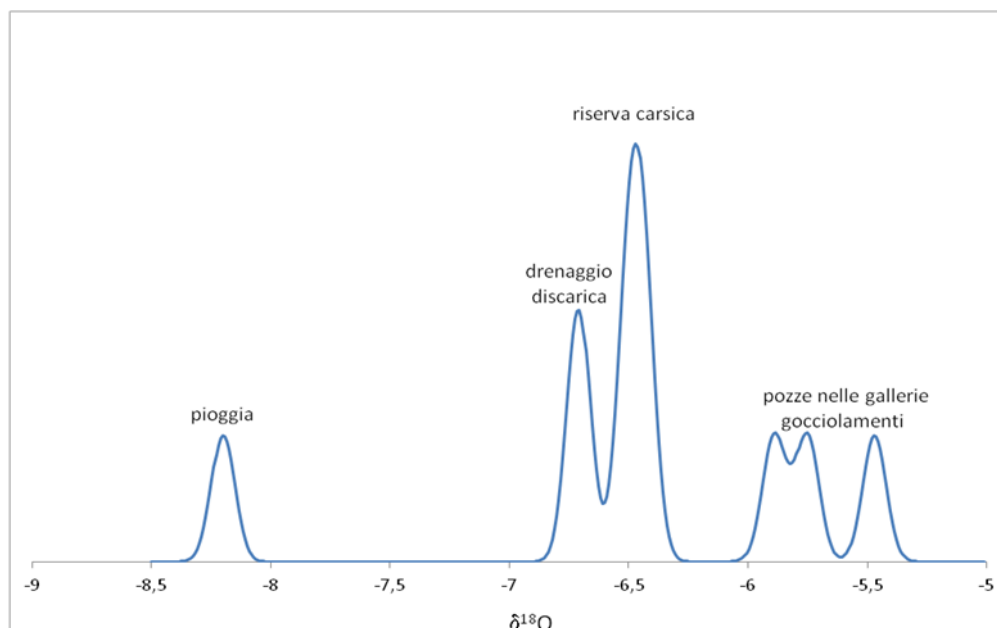


Figura 3. Dati isotopici di ossigeno nella notazione delta per piogge, drenaggi alla base della discarica di M.te Arsiccio, sorgenti rappresentative della riserva idrica in acquiferi carsici e acque di varia natura fortemente contaminate presenti nelle gallerie

I dati mettono in evidenza come l'acqua contaminata del drenaggio alla base della discarica sia isotopicamente nettamente distinta dalle piogge che insistono sulla discarica stessa. Questo indica che non sono le acque meteoriche a contaminarsi per interazione con il materiale che costituisce la discarica, e che dunque i processi di cessione di contaminanti dalla discarica alle piogge stesse sono trascurabili. Questo dato conferma quindi sperimentalmente e in maniera univoca le indicazioni che derivavano dalla analisi dei dati geochemici.

I dati disponibili mostrano inoltre come le caratteristiche isotopiche del drenaggio alla base della discarica siano isotopicamente simili alle acque sotterranee che caratterizzano il corpo idrico nell'acquifero carsico sovrastante le aree mineralizzate e coltivate, e di come i valori di $\delta^{18}\text{O}$ siano leggermente più negativi rispetto a quanto misurato nelle pozze di acque contaminate presenti nelle gallerie e ai gocciolamenti e stillicidi che le alimentano. E' da ricordare che le concentrazioni di tallio in queste acque raggiungono 6200 $\mu\text{g/L}$.

Una interpretazione comprensiva dei dati geochemici e isotopici in particolare è quella per cui nei casi di eventi meteorici intensi di precipitazione si generi un effetto pistone sulle acque che caratterizzano le riserve idriche carsiche, che si mobilita entrando in parte nelle gallerie minerarie, drena e diluisce le acque residenti nelle gallerie stesse che fuoriescono come effluenti dagli ingressi, alimentano i drenaggi superficiali e attraversano la porzione basale del



materiale della discarica. Il contributo delle acque piovane che cadono sulla discarica ed interagiscono con il materiale che la costituisce non si contaminano in maniera apprezzabile, ed anzi probabilmente contribuiscono ai processi di diluizione.

L'insieme dei dati geochimici ed isotopici definisce un quadro nel quale la contaminazione che caratterizza il drenaggio alla base della discarica di M.te Arsiccio ha origine dagli effluenti minerari drenati al di fuori delle gallerie per il carico idraulico indotto dalle piogge sulla riserva carsica sovrastante, con effetti variabili di diluizione. Gli sterili della discarica, non reattivi per la loro stessa natura geologica, non contribuiscono alla contaminazione e non rilasciano contaminanti in modo apprezzabile alle acque meteoriche.

In questo contesto i lavori di copertura del materiale di discarica non darebbero verosimilmente alcun contributo al miglioramento della qualità delle acque del torrente Baccatoio.

Note conclusive

La presente sintesi di parte dei dati disponibili identifica le mineralizzazioni a solfuri delle aree minerarie dismesse come sorgenti della contaminazione, con processi di rilascio fortemente accelerati dalla azione batterica all'interno delle gallerie, sia nell'area di M.te Arsiccio che Pollone. Evidenzia inoltre come dal momento della immissione dagli effluenti minerari nelle acque superficiali del torrente Baccatoio i contaminanti subiscano efficaci effetti di rimozione dalla fase acquosa, precipitando principalmente sotto forma di idrossidi di ferro che vengono depositati nel sedimento o variamente trasportati. Sarebbe necessario valutare la stabilità di questi precipitati in relazione a possibili processi di successivo rilascio dei contaminanti.

In queste dinamiche il tallio ha comportamento conservativo, risente scarsamente dei processi di rimozione per precipitazione e dominantemente riduce la sua concentrazione per effetti di diluizione. La sua dispersione nell'ambiente (inclusi i suoli) attraverso la fase acquosa ha quindi un carattere stagionale. Sarebbe quindi necessario sviluppare metodi specifici di rimozione per questo elemento.

Gli effetti di diluizione sono maggiori nel caso di forti eventi piovosi; tuttavia, le precipitazioni meteoriche non intervengono direttamente nel processo in maniera significativa, ma sembrano attivare per possibile "effetto pistone" una riserva idrica sotterranea attraverso l'attivazione di una serie di emergenze e fuoriuscite dalle gallerie.

I dati isotopici di ossigeno e idrogeno suggeriscono inoltre che i processi di scambio e rilascio di contaminanti tra il materiale della discarica di M.te Arsiccio, formato in prevalenza da rocce scistose scarsamente mineralizzate, e le piogge che cadono direttamente sulla discarica stessa siano trascurabili rispetto agli apporti dalle gallerie minerarie.



Si precisa infine che le considerazioni sopra esposte, per quanto utili per la definizione di una strategia di indagine, derivano da studi preliminari effettuati in un periodo di piogge particolarmente abbondanti e anomale rispetto alle caratteristiche medie dell'area di studio. Esse pertanto necessitano di adeguati e mirati approfondimenti che tengano conto anche della variabilità delle piogge.

Prof. Riccardo Petrini

Prof. Massimo D'Orazio

Dott. Roberto Gianneccchini

Dipartimento di Scienze della Terra - Università di Pisa