

# *Geochimica del Tallio: sorgenti, problematiche ambientali ed effetti biologici di un contaminante emergente*

*Pisa, 1 Marzo 2018*

## **LA MINIERA DISMESSA DI SALAFOSSA (VENETO NE): PRESENZA, ACCUMULO E MOBILITA' DEL TALLIO IN DIVERSE MATRICI AMBIENTALI**

**Stefano Covelli<sup>1</sup>, Elena Pavoni<sup>1,2</sup>, Gianpiero Adami<sup>2</sup>,  
Elena Baracchini<sup>2</sup>, Roberto Cattelan<sup>3</sup>, Matteo Crosera<sup>2</sup>,  
Andrea Emili<sup>1</sup>, Davide Lenaz<sup>1</sup>, Pablo Higuera<sup>4</sup>, Elisa Petranich<sup>1</sup>,**

<sup>1</sup>Dipartimento di Matematica e Geoscienze - Università di Trieste

<sup>2</sup>Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche - Università di Trieste

<sup>3</sup>Veritas Laboratori S.p.A. - Venezia Fusina

<sup>4</sup>Istituto Geologia Aplicada, Universidad de Castilla-La Mancha, Ciudad Real (España)



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI DI TRIESTE



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI TRIESTE

Dipartimento di  
Scienze Chimiche e Farmaceutiche

## LA MINIERA DI SALAFOSSA

Il giacimento piombo-zincifero

- Blenda ZnS (482.000 t)
- Galena PbS (92.000 t)
- Pirite, Marcasite FeS<sub>2</sub>

Il TI è spesso presente come componente secondario dei minerali sulfurei ed è particolarmente mobile

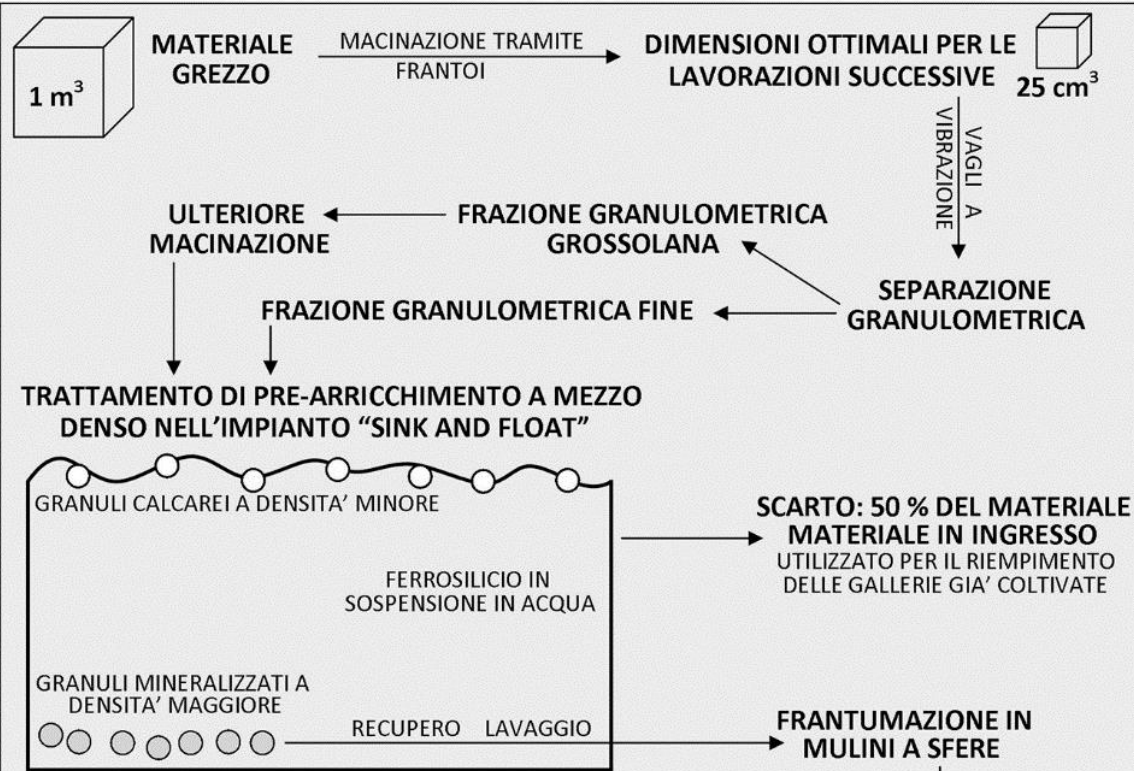
Le aree minerarie dismesse come sorgenti puntuali di contaminazione



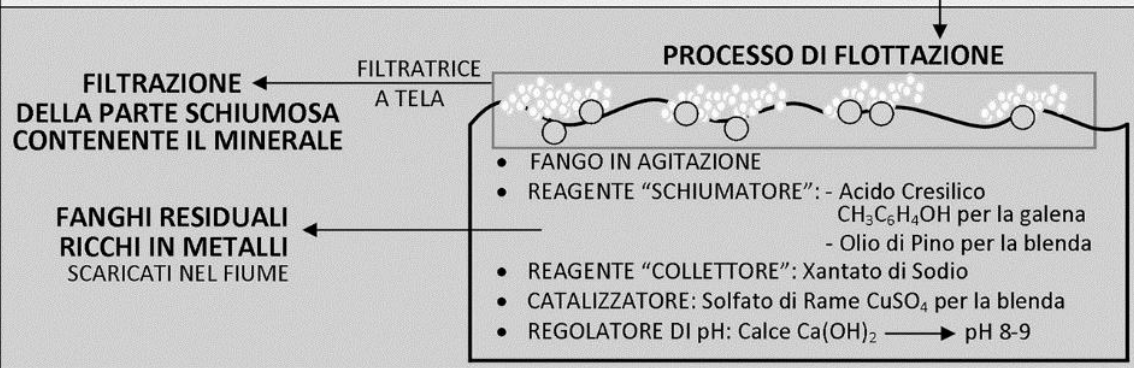


# LA MINIERA DI SALAFOSSA

## Processi di lavorazione



PROCESSI FISICI



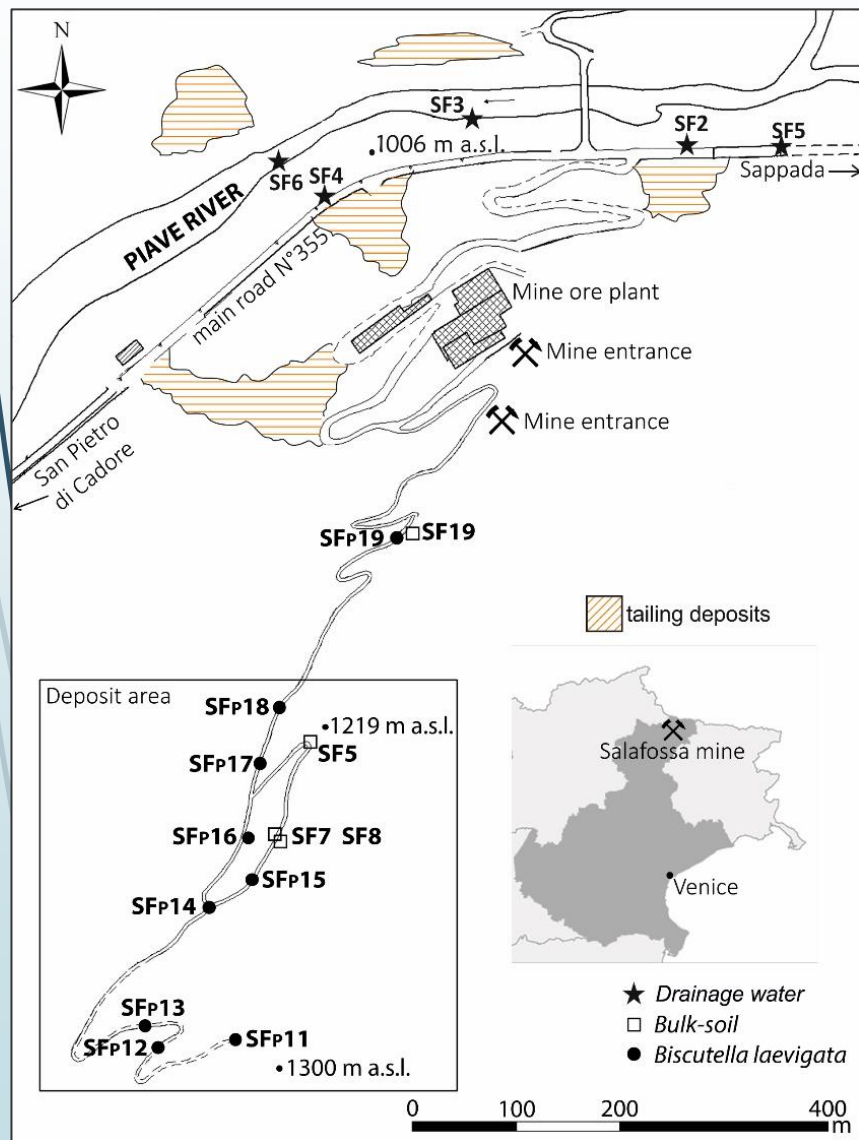
PROCESSI CHIMICI





# L'AREA ESTERNA ALLA MINIERA

## Campionamento

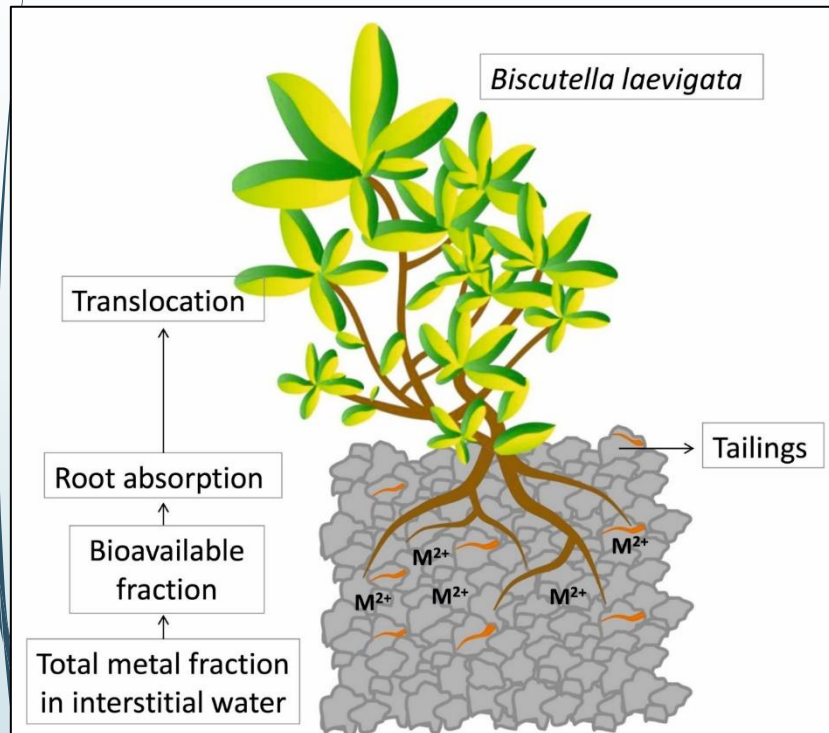


- Suoli e residui di lavorazione
- Acque di drenaggio



# L'AREA ESTERNA DELLA MINIERA

## Campionamento: suoli e vegetazione



- Metallofita facoltativa
- Specie iperaccumulatrice di TI

(Bulk) suolo —————> totale e frazione biodisponibile nel suolo

Rizo-suolo —————> totale e frazione biodisponibile per l'assorbimento

Radici —————> assorbimento radicale

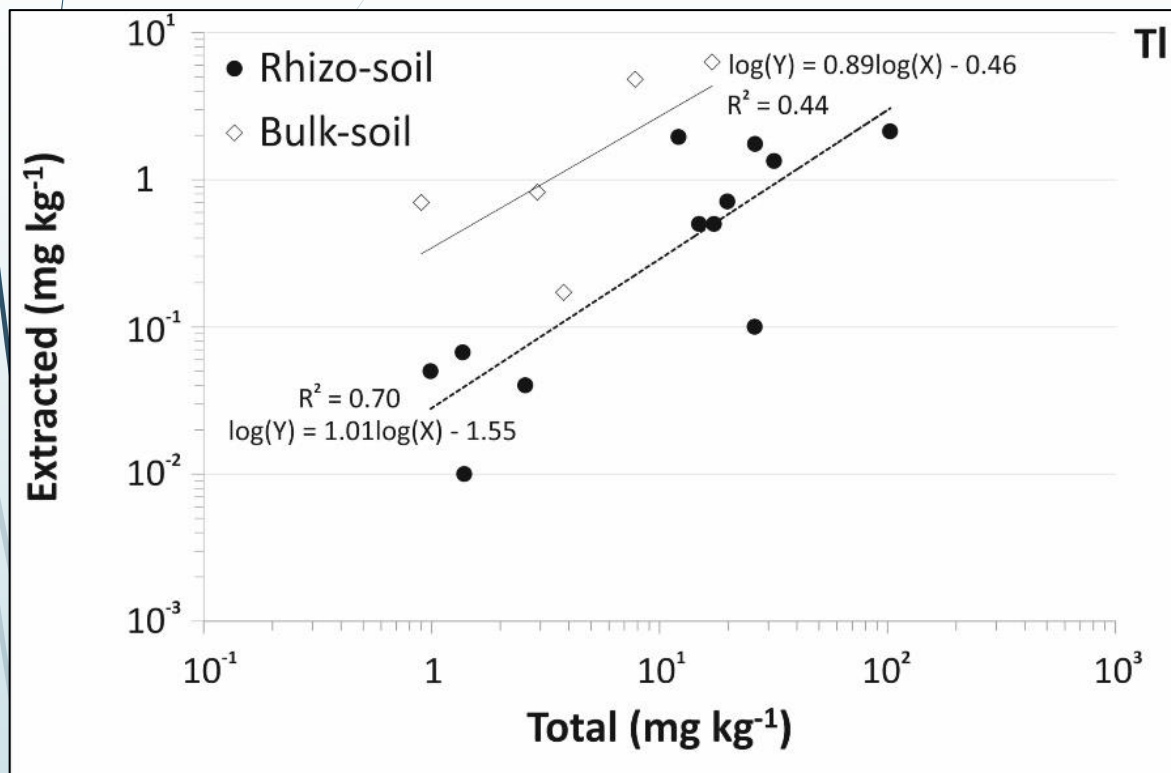
Foglie —————> traslocazione parti aeree



# L'AREA ESTERNA DELLA MINIERA

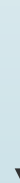
## Biodisponibilità del Tl in suolo e rizo-suolo

ESTRATTO vs TOTALE



DTPA (0.005 M)  
Soluzione estraente

	<u>Suolo (Bulk)</u>	<u>Rizo-suolo</u>
<u>Total</u> (mg kg <sup>-1</sup> )	<lod-17.0	1.0-102.8
<u>Extr.</u> (mg kg <sup>-1</sup> )	<lod-6.3	<lod-2.0



La relazione tra concentrazione totale ed estratta del metallo è più significativa nei campioni di rizo-suolo (percentualmente meno ricchi di Tl estraibile): la *B. laevigata* favorisce l'assorbimento radicale del Tl.

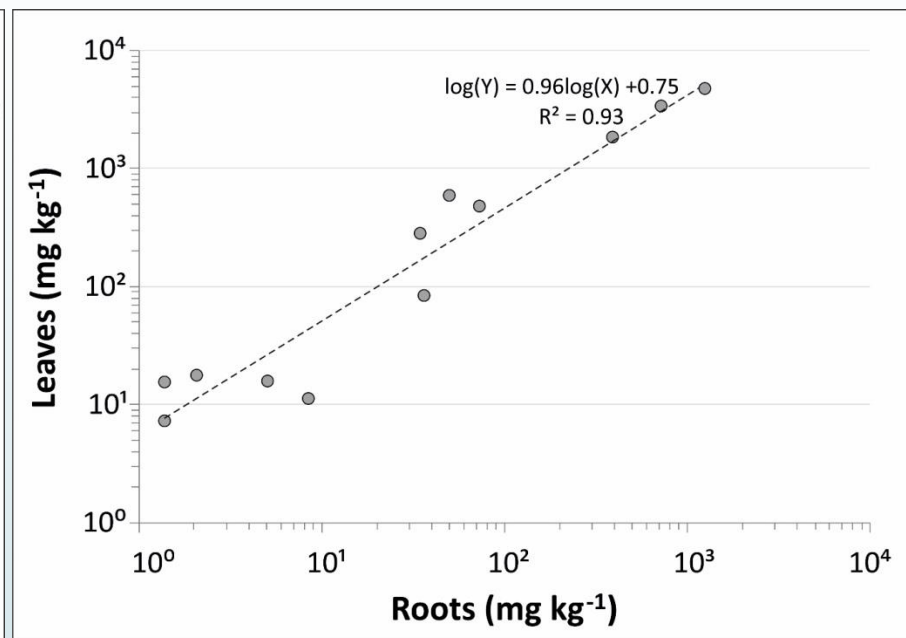
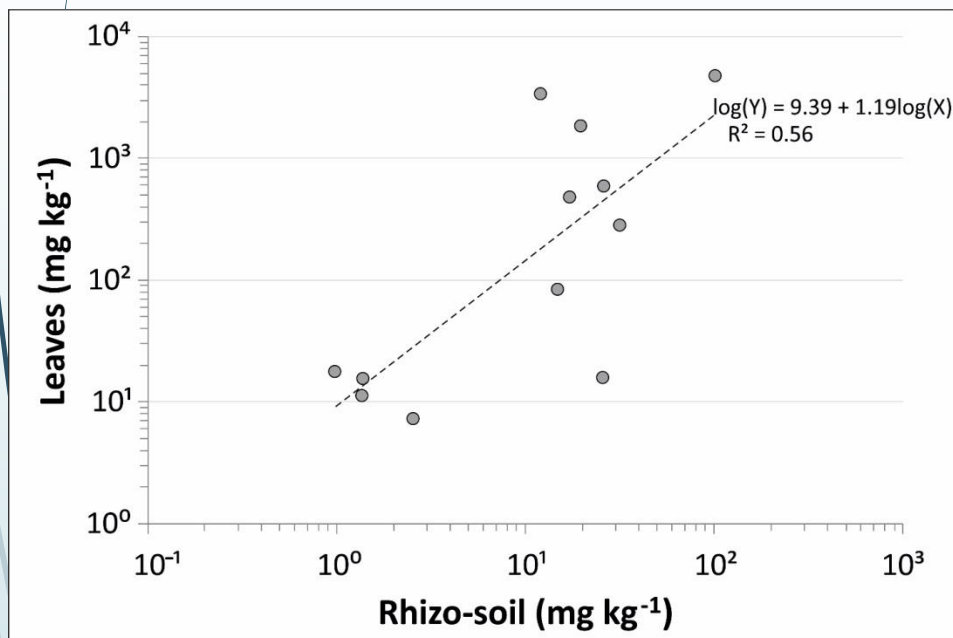
# L'AREA ESTERNA DELLA MINIERA

Rizo-suolo (estratto e totale), radici, foglie



# L'AREA ESTERNA DELLA MINIERA

## Relazione suolo - pianta



**(SF<sub>p</sub>16) Tallio max (mg kg<sup>-1</sup>) : 102.8 (Rizo-suolo), 1267 (Radici), 4657 (Foglie)**

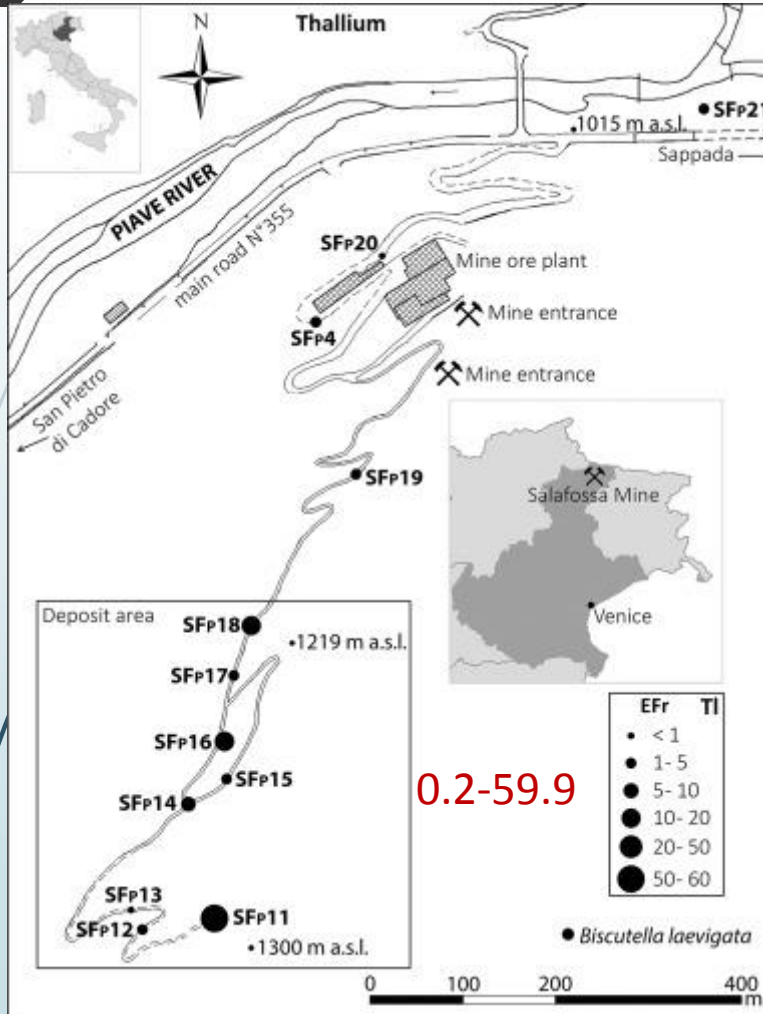
Gli elevati coefficienti di correlazione suggeriscono la tendenza della *B. laevigata* all'assorbimento, e conseguente traslocazione, del Tl presente nel corrispondente rizo-suolo.

Stesse relazioni non sono significative per il Pb (non disponibile) e solo parzialmente per lo Zn.



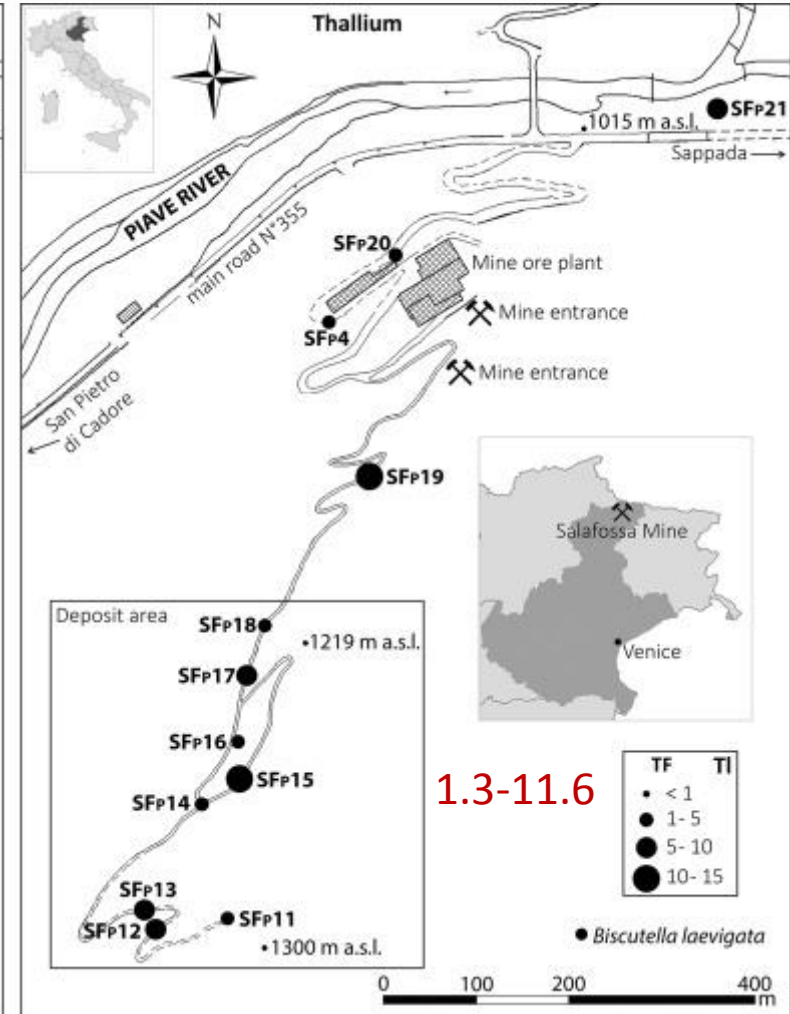
# L'AREA ESTERNA DELLA MINIERA

## TI - Enrichment Factor



$$EF_r = \frac{[TI]_{radici}}{[TI]_{rizo-suolo}}$$

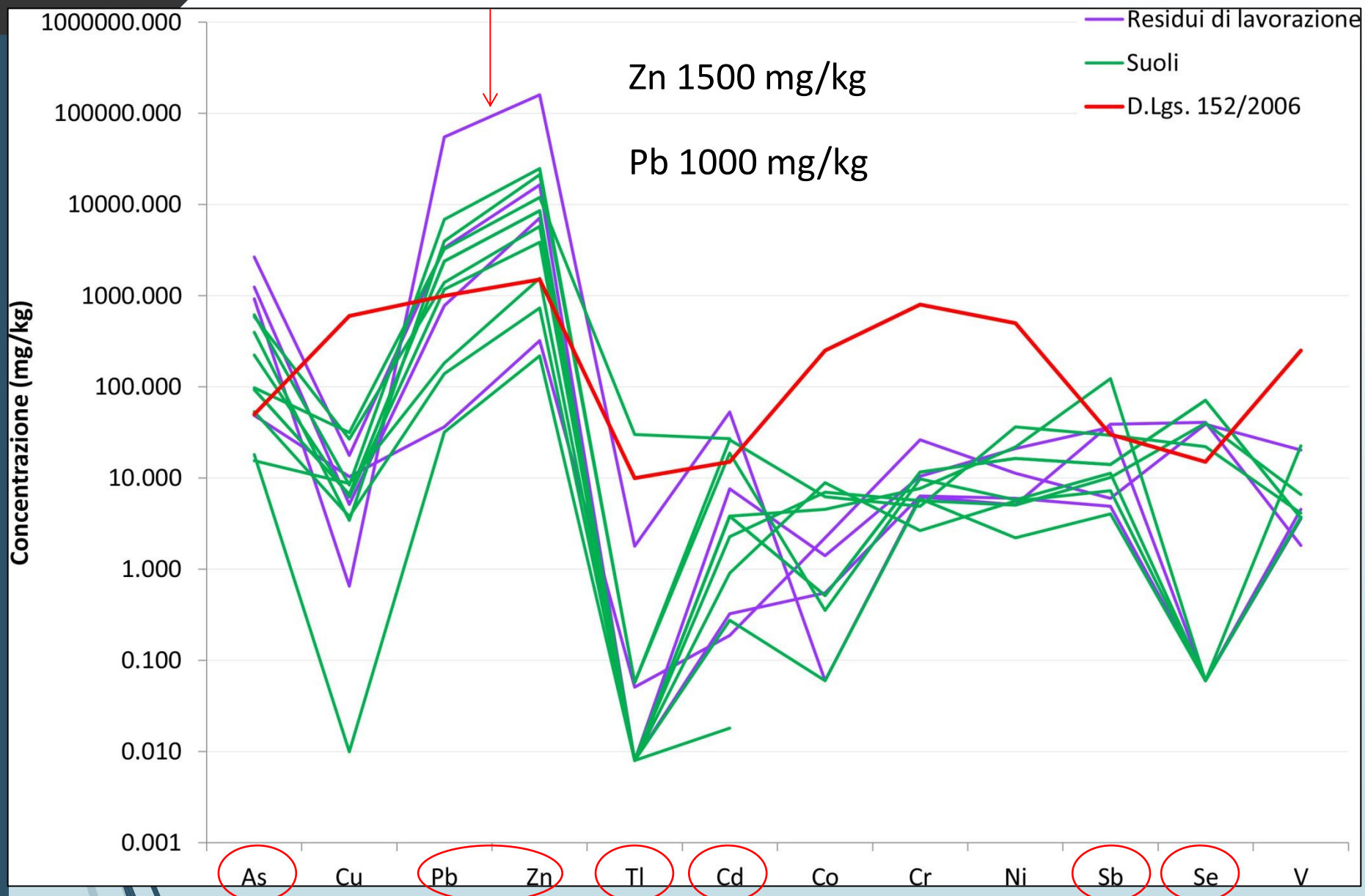
## TI - Translocation Factor



$$TF = \frac{[TI]_{foglie}}{[TI]_{radici}}$$

# L'AREA ESTERNA DELLA MINIERA

## SUOLI E RESIDUI DI LAVORAZIONE: CONFRONTO CON LA NORMATIVA



# LE ACQUE DI DRENAGGIO

## Il campionamento in miniera

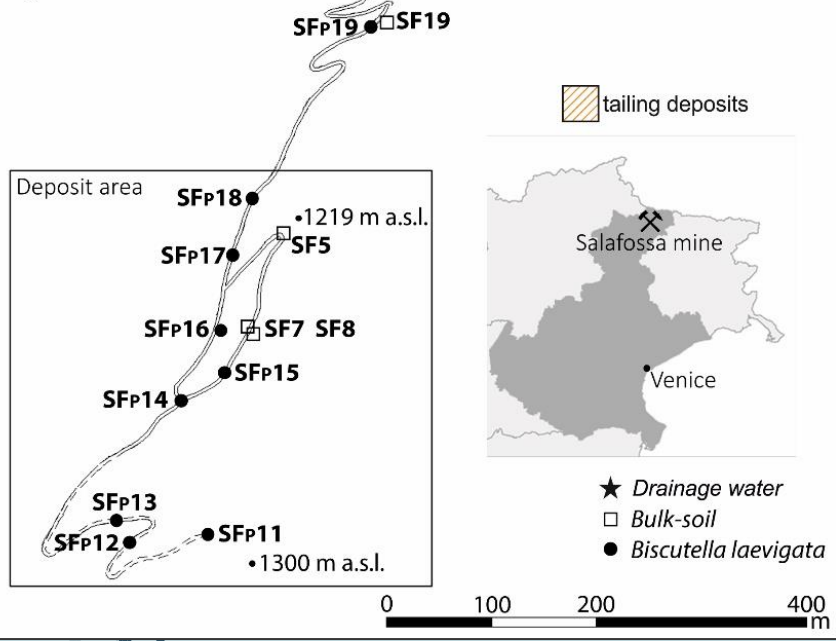
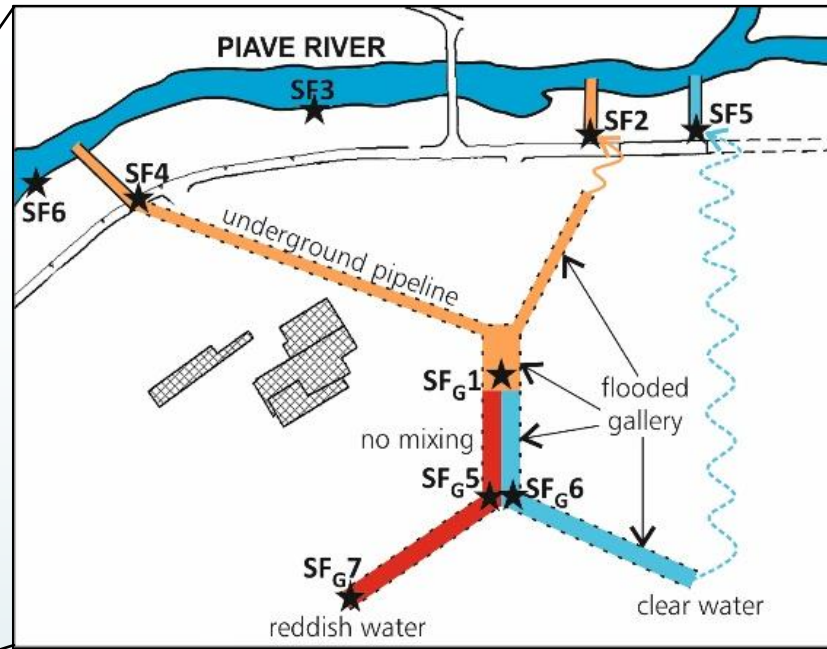
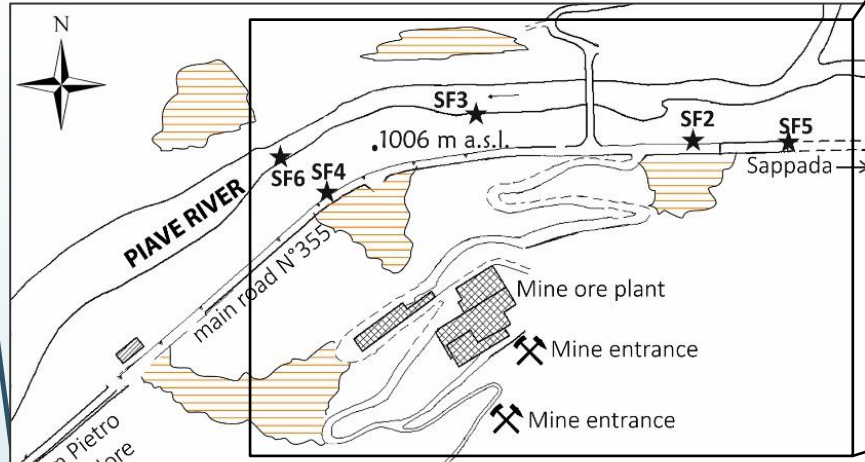
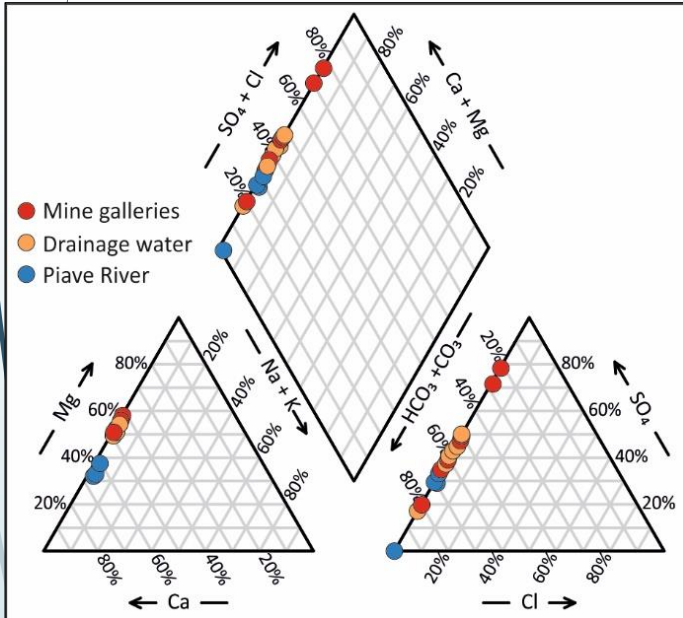


Foto S-Team, progetto Salafossa



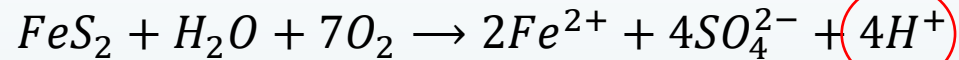
# LE ACQUE DI DRENAGGIO

## Interazione acqua - roccia

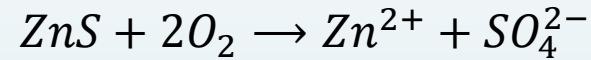


## Ossidazione dei minerali sulfurei

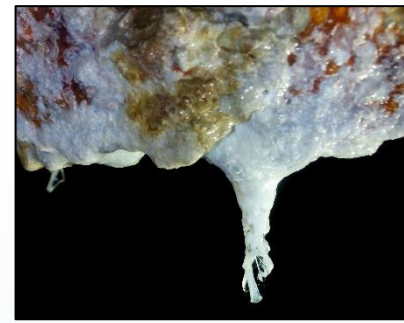
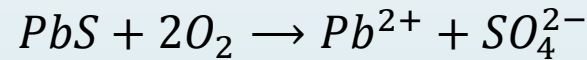
### 1. Pirite



### 2. Blenda



### 3. Galena

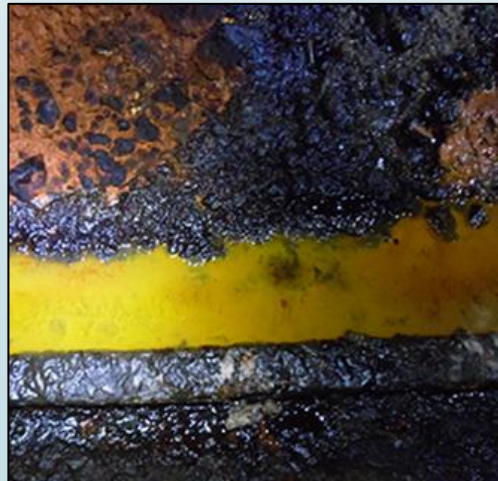


Diminuzione del pH

Rilascio del TI in soluzione



Foto S-Team, progetto Salafossa



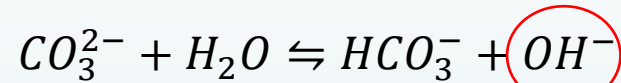
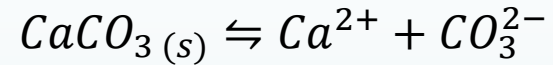
SF<sub>G</sub>4 acqua stagnante

- pH = 2.24
- [TI] = 310 µg L<sup>-1</sup>

# LE ACQUE DI DRENAGGIO

## Interazione acqua - roccia

Reazione di dissoluzione del carbonato di calcio



**Effetto tampone dei bicarbonati**

Non sempre acque drenanti depositi minerali presentano pH acido

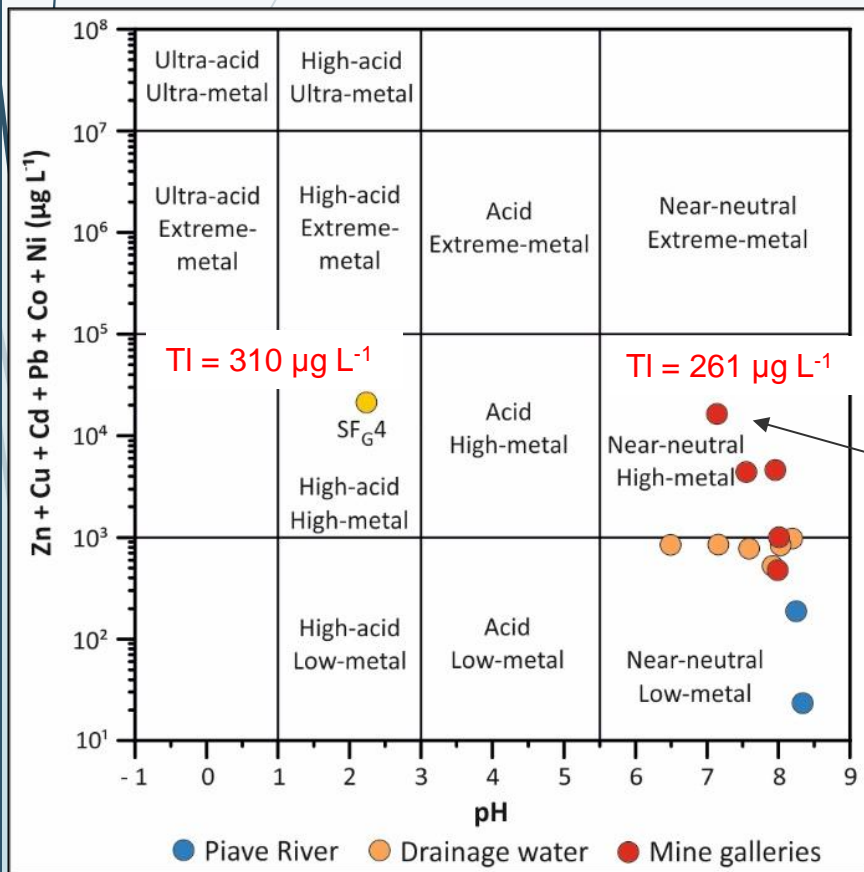


Diagramma di Ficklin (Plumlee, 1999)

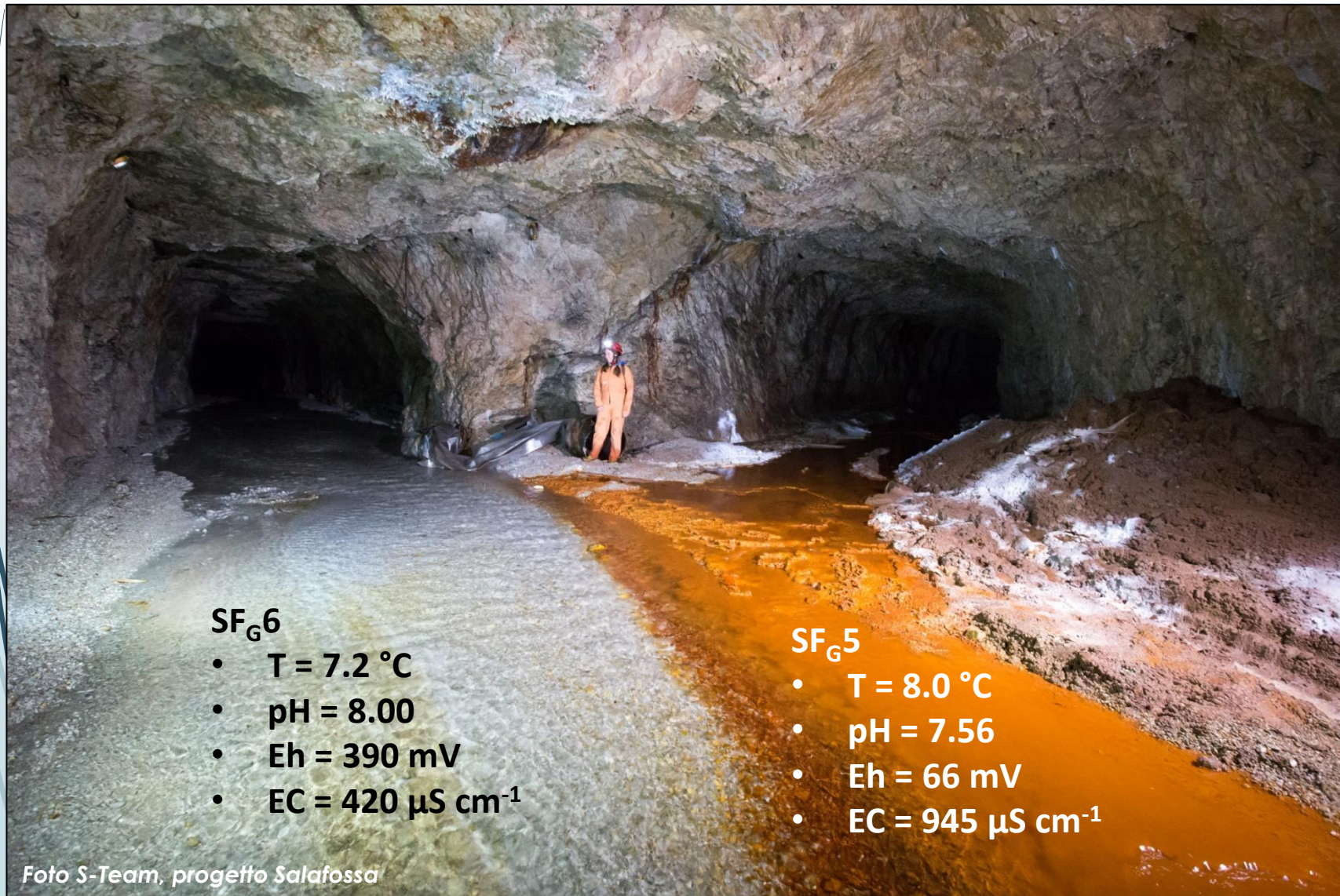
SF<sub>G</sub>7  
sorgente di metalli →





# LE ACQUE DI DRENAGGIO

## Mescolamento e diluizione



SF<sub>G</sub>6

- T = 7.2 °C
- pH = 8.00
- Eh = 390 mV
- EC = 420  $\mu\text{S cm}^{-1}$

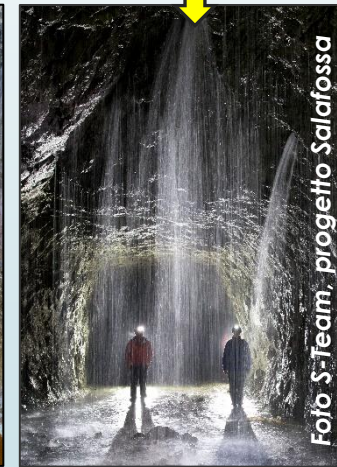
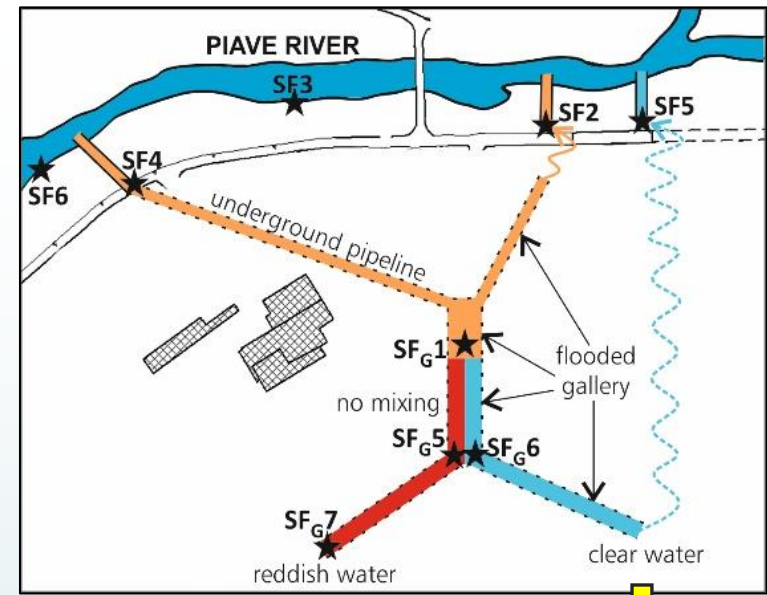
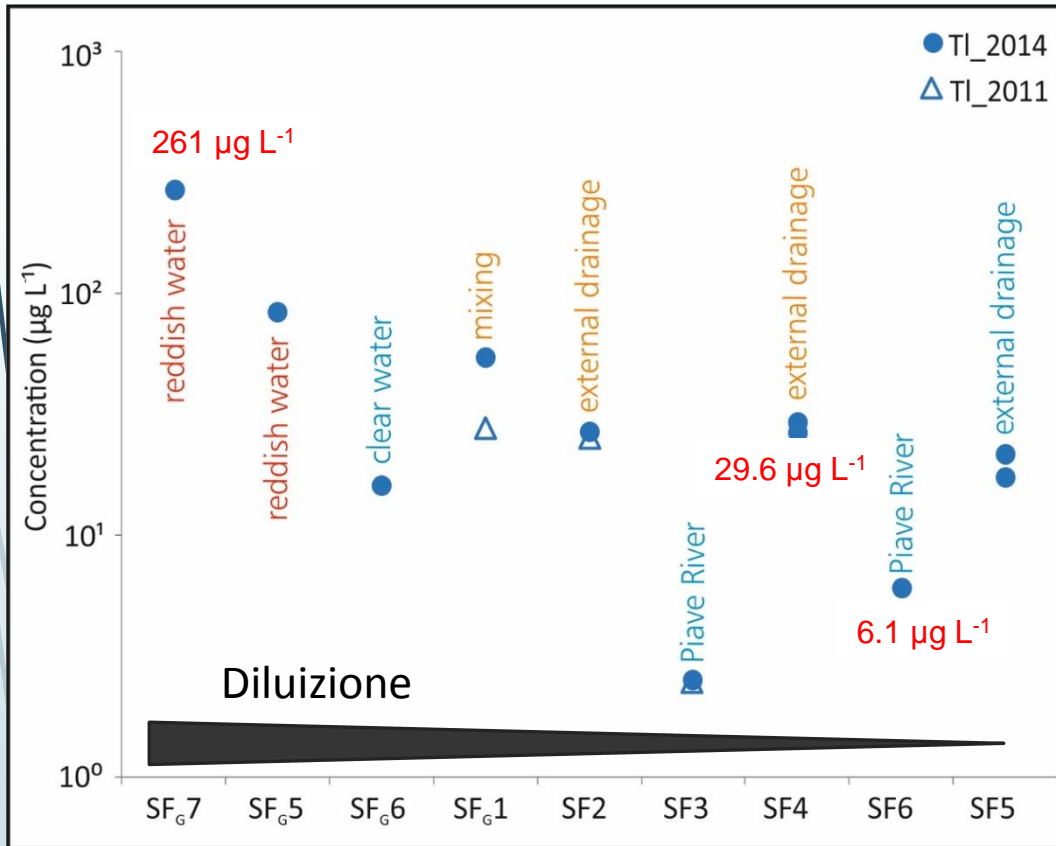
SF<sub>G</sub>5

- T = 8.0 °C
- pH = 7.56
- Eh = 66 mV
- EC = 945  $\mu\text{S cm}^{-1}$



# LE ACQUE DI DRENAGGIO

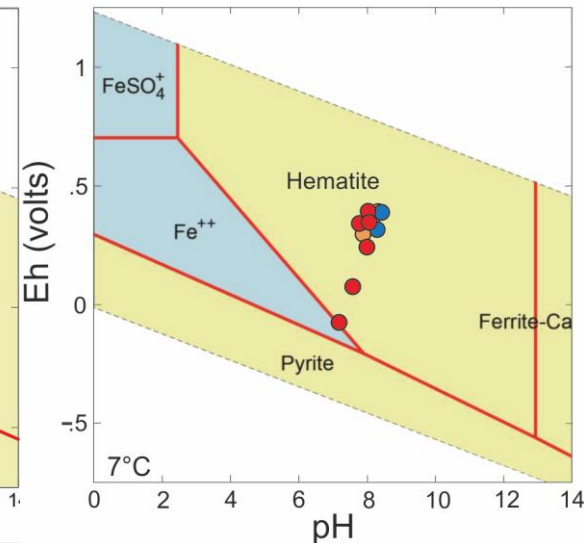
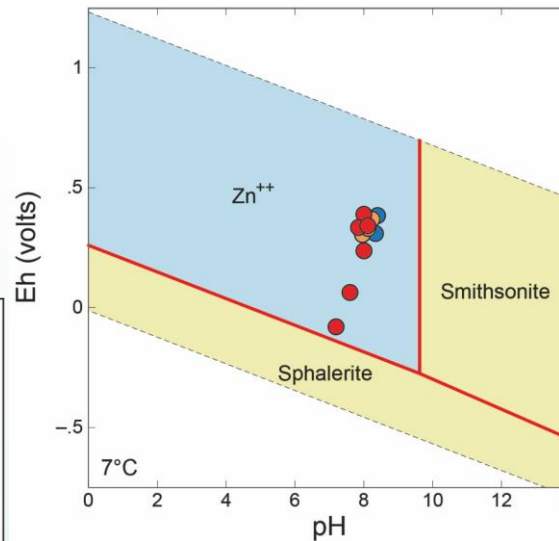
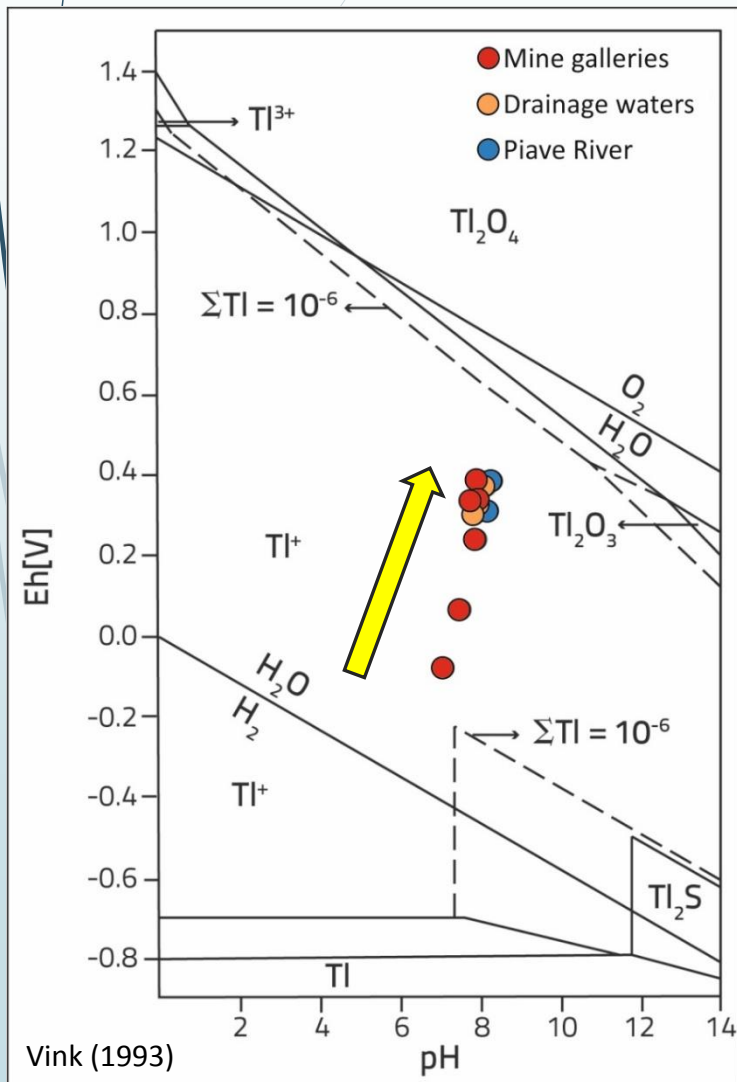
## Mescolamento e diluizione



La diluizione nelle acque fluviali del Piave rappresenta un processo di mitigazione naturale nei confronti del possibile impatto negativo delle alte concentrazioni di TI in soluzione.

# LE ACQUE DI DRENAGGIO

## Speciazione del Tl



## ELEVATA MOBILITA' DEL TALLIO

- Presente in fase acquosa come ione  $Tl^+$
- Potenziale adsorbimento sulla superficie di ossidi e idrossidi di Fe e Mn



Elevata concentrazione di Tl nei «sedimenti» rossastri della galleria  
 $SF_G 5 = 73.31 \text{ mg kg}^{-1}$



# LE ACQUE DI DRENAGGIO

Sversamento annuo stimato di Tallio nel Piave (SF4) = 60.5 kg y<sup>-1</sup>

Zn = 1771 kg y<sup>-1</sup>

Fe = 45 kg y<sup>-1</sup>

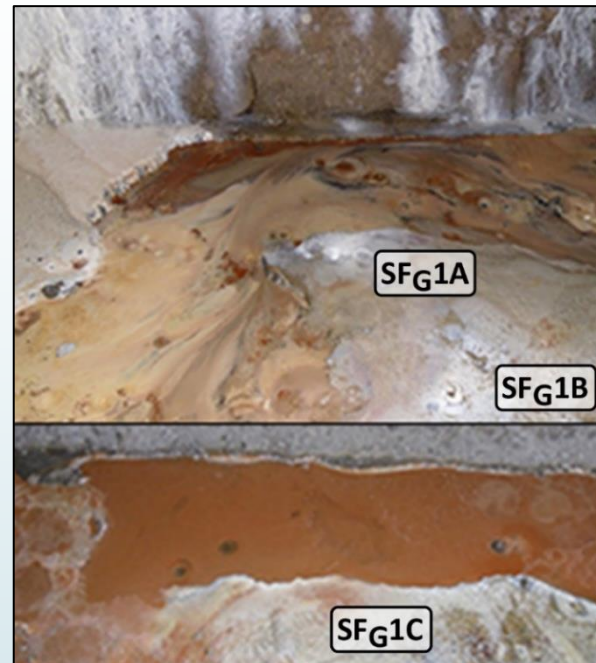
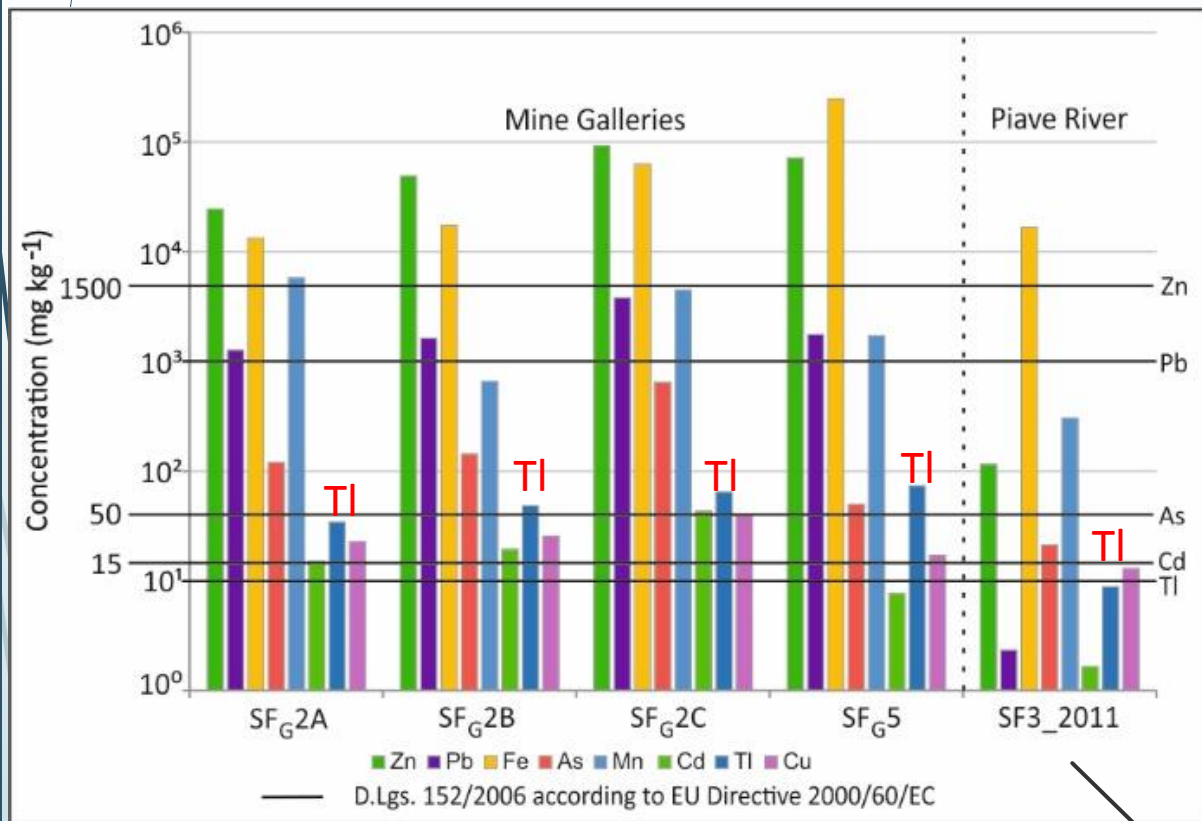
Mn = 7.7 kg y<sup>-1</sup>





# SEDIMENTI

«Sedimenti» in galleria vs sedimenti fluviali



## Concentrazioni max (mg kg<sup>-1</sup>)

Zn = 92696	Mn = 5781
Pb = 3813	Cd = 43.27
Fe = 247642	Tl = 73.31
As = 645	Cu = 39.50

# CONCLUSIONI

## ❖ MATRICI SUOLO/VEGETAZIONE

- La procedura di estrazione (DTPA) ha evidenziato che il Tl è presente nel suolo in una forma biodisponibile per l'assorbimento radicale.
- Il bioaccumulo del Tl negli individui di *B. laevigata* è significativo, ottima per monitorare l'ambiente contaminato.

## ❖ ACQUE DI DRENAGGIO

- La miniera di Salafossa non è interessata dalla presenza di drenaggi acidi, grazie all'effetto tampone delle specie carbonatiche in soluzione.
- Le elevate concentrazioni di Tl in fase acquosa sono naturalmente mitigate dai processi di mescolamento e diluizione ma anche per effetto di precipitazione in associazione a ossidi-idrossidi di Fe e Mn nel loro percorso verso il Piave.



## SVILUPPI FUTURI

- Verificare la presenza del Tl nelle acque di sorgenti e fontane, utilizzate a fini agricoli e potabili, situate negli abitati a valle della miniera per escludere implicazioni per la salute umana.
- Valutare la mobilità del Tl (e di altri metalli) associato al trasporto solido-liquido nelle acque del Fiume Piave e nei sedimenti che, nel tempo, si sono accumulati nel bacino di Centro Cadore.
- Valutare l'effetto delle reazioni biogeochimiche all'interfaccia acqua-sedimento nel bacino del Centro Cadore sul potenziale riciclo dei metalli in tracce in soluzione e possibile bioaccumulo nella catena trofica acquatica.



ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Journal of Environmental Management

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/jenvman](http://www.elsevier.com/locate/jenvman)



Research article

### Bioaccumulation of thallium and other trace metals in *Biscutella laevigata* nearby a decommissioned zinc-lead mine (Northeastern Italian Alps)

Elena Pavoni<sup>a</sup>, Elisa Petranich<sup>a</sup>, Gianpiero Adami<sup>b</sup>, Elena Baracchini<sup>b</sup>, Matteo Crosera<sup>b</sup>, Andrea Emili<sup>a</sup>, Davide Lenaz<sup>a</sup>, Pablo Higuera<sup>c</sup>, Stefano Covelli<sup>a,\*</sup>



Journal of Geochemical Exploration 188 (2018) 1–10



ELSEVIER

Contents lists available at [ScienceDirect](#)

## Journal of Geochemical Exploration

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/gexplo](http://www.elsevier.com/locate/gexplo)



### Mobility and fate of Thallium and other potentially harmful elements in drainage waters from a decommissioned Zn-Pb mine (North-Eastern Italian Alps)

Elena Pavoni<sup>a,b</sup>, Stefano Covelli<sup>a,\*</sup>, Gianpiero Adami<sup>b</sup>, Elena Baracchini<sup>b</sup>, Roberto Cattelan<sup>c</sup>, Matteo Crosera<sup>b</sup>, Pablo Higuera<sup>d</sup>, Davide Lenaz<sup>a</sup>, Elisa Petranich<sup>a</sup>



#### Si ringraziano:

- ❖ Gruppo speleologico Gruppo Grotte di Treviso
- ❖ Maria Luisa Perissinotto e Stefano Bin – Servizio Geologico Regione Veneto
- ❖ Sandro Sedran per le splendide fotografie



**GRAZIE PER L'ATTENZIONE**



*Foto S-Team, progetto Salafossa*