



Oggetto: lettera aperta dei Comitato Tallio Valdicastello e del Comitato Tallio Pietrasanta del 27 maggio 2015. Comunicazione

Al Sindaco Comune di Pietrasanta

Al Direttore Agenzia Regionale per la Sanità

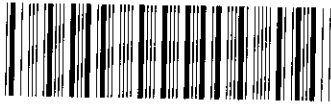
Al Direttore Laboratorio di Sanità Pubblica di Siena

Al Direttore ICCOM CNR

Al Presidente Comitato Tallio Valdicastello

Al Presidente del Comitato Tallio Pietrasanta

Asl 12 Protocollo n.13907 del 12/06/2015



Con riferimento alla lettera aperta, si invia, per doverosa informazione, quanto sarà riportato sul sito dell'Azienda USL 12 precisando che l'affermazione "a partire dal 23 maggio 2013 GAIA S.p.A, ARPAT Versilia e USL 12 di Viareggio erano a conoscenza di valori di Tallio superiori ai limiti USEPA all'interno delle acque delle sorgenti Molini di Sant'Anna utilizzate per l'acqua potabile" non corrisponde, per quanto attiene la USL 12, alla realtà dei fatti.

Si precisa infatti che il 23 maggio 2013 questo Dipartimento ha ricevuto una mail da ARPAT avente per oggetto "Baccatoio" (i cui contenuti sono meglio descritti nella nota allegata) in cui non si fa alcun riferimento alle acque potabili.

Il Direttore
Dott.ssa Ida Aragona

**DIPARTIMENTO DI
PREVENZIONE**

55045 Pietrasanta
Via Martiri di Sant'Anna. 12

Direttore
Dott. Ida Aragona
Tel. 0584 6058910 - 6058911
Fax. 0584 6058864
i.aragona@usl12.toscana.it

sito internet:
www.usl12.toscana.it

C.F. - P.Iva 00523180461

IBAN IT 6920 6260 2460 1100 0003
0000 2

Per dovere di trasparenza si riporta, di seguito, la cronologia degli eventi relativi alla problematica Tallio.

Cronologia degli eventi che hanno coinvolto l'Università di Pisa

La scoperta della presenza di tallio nell'acquedotto di Valdicastello è correlata agli studi effettuati dai ricercatori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa .

La relazione del Prof. Riccardo Petrini, nel corso del Consiglio Comunale aperto del 19 novembre 2014, scandisce con estrema precisione il succedersi degli eventi ed i diversi soggetti che sono stati informati ed aggiornati sui risultati delle ricerche (vedi Allegato 1 paragrafo "Cronistoria essenziale") di seguito riportata.

28 marzo 2013: viene richiesto un incontro con l'Assessore Regionale all'Ambiente per illustrare i risultati preliminari, allertare sui potenziali rischi, e proporre un progetto di ricerca relativo alla grave contaminazione da tallio rilevata nei drenaggi minerari e nelle acque del torrente Baccatoio. La segreteria dell'Assessore predispone una riunione con ARPAT.

21 maggio 2013: riunione presso ARPAT (Firenze) alla presenza del Direttore Generale, del Responsabile Settore Indirizzo Tecnico delle Attività, del Responsabile Settore Laboratorio, del Responsabile Settore Versilia Massaciuccoli, in cui si illustrano i risultati preliminari delle analisi. In data 23 maggio viene inviata una sintetica memoria scritta ad ARPAT per informare l'Assessore all'Ambiente.

12 giugno 2013: incontro con Assessore all'Ambiente e un funzionario dell'Ufficio Ambiente del Comune di Pietrasanta per illustrare la problematica.

24 agosto 2013: conferenza pubblica a Mulina di Stazzema, alla presenza dell'Assessore all'Ambiente del Comune di Pietrasanta e del vice-sindaco del Comune di Stazzema in cui si evidenzia tra l'altro il potenziale impatto ambientale dei drenaggi ad elevatissime concentrazioni di tallio.

10 giugno 2014: riunione con l'Assessore all'ambiente del Comune di Pietrasanta per illustrare gli esiti di nuove indagini. Alla luce dei dati esposti, l'Assessore si impegna a proporre alla Regione un cambio di destinazione di un finanziamento regionale destinato al Comune di Pietrasanta per la bonifica della discarica della miniera di M. Arsiccio, ritenuta non risolutiva del problema e ritenendo opportuno un approfondimento delle conoscenze prima di eventuali interventi.

1 settembre 2014: nell'ambito delle attività ordinarie di ricerca nella zona, su insistenti richieste di cittadini, vengono effettuati campionamenti e analisi dell'acqua per uso idropotabile in 4 fontanelle di Valdicastello. Si misurano concentrazioni di tallio comprese tra 1,77 µg/l e 7,66 µg/l. Viene contattato telefonicamente l'Assessore all'Ambiente del Comune di Pietrasanta e richiesto un incontro con il Sindaco e Gaia S.p.A.

10 settembre 2014: Le analisi di campioni dalle stesse fontane prelevati il 9 settembre forniscono tenori di tallio tra 2,76 µg/l e 10,13 µg/l.

11 settembre 2014: viene contattato l'Istituto Superiore di Sanità e su esplicita raccomandazione scritta da parte di questo Ente, che sottolinea il carattere di urgenza, viene inviata via p.e.c. la segnalazione di contaminazione da tallio delle acque idropotabili all'AUSL 12 Viareggio e p.c. a Comune di Pietrasanta, Ministero della Salute (Direzione Generale della

Prevenzione), Istituto Superiore di Sanità (Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria).

13 e 21 settembre 2014: nuovi campionamenti con risultati analoghi (tallio superiore a 2 µg/l).

28 settembre – 2 ottobre 2014: nuovi campionamenti e tenori di tallio particolarmente elevati (fino a 79,5 µg/l nella parte alta del paese di Valdicastello).

2 ottobre 2014: su rinnovata raccomandazione scritta dell'Istituto Superiore di Sanità, viene inviata via p.e.c. una seconda segnalazione di contaminazione da tallio delle acque idropotabili all'AUSL 12 Viareggio e p.c. a Comune di Pietrasanta, Ministero della Salute (Direzione Generale della Prevenzione), Istituto Superiore di Sanità (Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria).

Cronologia degli eventi che hanno interessato l'Azienda USL 12

23 maggio 2013: USL 12 riceve una mail da ARPAT avente per oggetto "Baccatoio". Nella mail ARPAT riferisce di un incontro avvenuto presso la Direzione Generale dell'Agenzia con i ricercatori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa. Viene precisato che i ricercatori hanno rilevato sia nei residui dei corpi mineralizzati che nei torrenti nei quali confluiscono i drenaggi acidi delle vecchie miniere concentrazioni elevate di Tallio. ARPAT comunica che "per quanto ci riguarda cercheremo di inserire il nuovo parametro nei vari monitoraggi".

Nella mail e nello studio allegato non si fa alcun riferimento alle acque potabili.

L'allegato alla mail è la pubblicazione "Mobilization of Tl – Hg – As – Sb – (Ag, Cu) Pb sulfosalt melts during low-grade metamorphism in the Alpi Apuane (Tuscany – Italy), pubblicata sulla rivista Geology del 16 maggio 2013 (Allegato 2)

Per quanto attiene il Baccatoio (oggetto della mail) USL ritiene di non dover intervenire perché su questo torrente vige dal 17 dicembre 2009 un'ordinanza di divieto assoluto d'uso emessa dal Sindaco di Pietrasanta a seguito di richiesta USL (prot. 17172 del 06 maggio 2009)

11 settembre 2014: USL 12 riceve la comunicazione dei ricercatori del Dipartimento di Scienze della Terra e si attiva per avviare campionamenti sull'acquedotto al fine di verificare i livelli di Tallio; invia inoltre una lettera al Comune di Pietrasanta, Gaia S.p.A ed ad ARPAT con richiesta di partecipare ad una riunione, fissata per il 22 settembre 2014 (prot. 22805 del 18 settembre 2014)

22 settembre 2014: viene effettuata una riunione presso la sede del Dipartimento di Prevenzione per esaminare la problematica; Arpat dichiara di aver effettuato accertamenti sul Baccatoio nel 2013 e si impegna a inviare i dati ad USL.

3 ottobre 2014: verificato che le soluzioni adottate (esclusione della Sorgente Molini di Sant'Anna ed utilizzo della Sorgente Moresco per l'approvvigionamento idrico di Valdicastello) non hanno determinato un abbassamento dei livelli di tallio USL 12 invia al Sindaco di Pietrasanta proposta di adozione di Ordinanza di non potabilità.

21 ottobre 2014: USL riceve gli esiti dei monitoraggi effettuati da ARPAT sul Baccatoio nel periodo maggio 2013 – settembre 2013.

19 novembre 2014: USL partecipa al Consiglio Comunale aperto; nel corso del dibattito ascolta quanto riferito dall'Assessore all'Ambiente del Comune di Pietrasanta in merito al

fatto che nel mese di agosto 2013 erano stati effettuati campionamenti sulla sorgente Molini di Sant'Anna, dichiarazione che viene confermata nell'intervista rilasciata dall'assessore all'Ambiente al quotidiano "Il Tirreno" del 21 novembre 2014 (Allegato 3)

25 novembre 2014: con riferimento alla relazione del Prof. Petrini ed a quanto dichiarato dall'Assessore all'Ambiente di Pietrasanta nel corso del Consiglio Comunale aperto del 19 novembre 2014 ed alla stampa locale il 21 novembre 2014, la USL, con nota prot. 29241 del 25 novembre 2014 in qualità di "Autorità Competente al controllo" (e quindi nella veste di organo di vigilanza) chiede all'Ufficio Ambiente del Comune ed a Gaia S.p.A. la documentazione relativa ai controlli effettuati nel mese di agosto 2013 sulla Sorgente Molini di Sant'Anna ed a tutte le analisi effettuate negli ultimi cinque anni sulla rete acquedottistica di Pietrasanta.

9 dicembre 2014: USL riceve risposta dal Comune di Pietrasanta (prot. 41448 del 04/12/2014) in cui si fa presente che "la documentazione richiesta non risulta agli atti dell'Ufficio Ambiente"

2 marzo 2015: Gaia (prot. 00009738 del 24 febbraio 2015) risponde alla richiesta di USL del 25 novembre 2014.

In particolare Gaia riferisce "Trasmettiamo anche le analisi eseguite nell'agosto del 2013 sulle acque delle sorgenti interessate dallo studio del Dipartimento di Scienze della terra dell'Università di Pisa e pubblicato nel maggio del 2013" Gaia aggiunge "contrariamente a quanto fino ad oggi asserito l'analisi della Sorgente Molini di Sant'Anna (di cui riferisce l'assessore all'Ambiente nel corso del Consiglio comunale aperto e dell'intervista a "Il Tirreno") presentava un valore superiore ai limiti USEPA e pari precisamente a 12µg/litro, mentre le altre avevano valori inferiori a 0,2 µg/litro" Gaia aggiunge "l'8 agosto venivano trasmessi, sempre via @mail i risultati all'ARPAT"

Gaia inoltre precisa "in data 23 maggio 2013 l'Arpat Versilia inviava a Gaia ed all'Azienda USL 12 di Viareggio una @mail con la quale segnalava la pubblicazione sopraccitata che evidenziava concentrazioni di tallio elevato nelle ex aree minerarie dei Comuni di Pietrasanta, Stazzema e Vergemoli e comunicava che ARPAT avrebbe inserito il nuovo parametro nei vari monitoraggi ambientali condotti dalla medesima agenzia nella propria attività istituzionale.

Riscontro di tallio nelle acque potabili di Valdicastello: come si evince dalla relazione del prof. Petrini (Allegato 1) il 1 settembre 2014 erano già noti al Comune di Pietrasanta gli esiti dei campionamenti effettuati sulle acque potabili di Valdicastello che evidenziavano valori di tallio tra 1,77 e 7,66 µg/l.

USL riceve la prima comunicazione dell'Università di Pisa in data 11 settembre 2014.

delegata

Testo dell'intervento del Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Pisa alla seduta del Consiglio Comunale straordinario del Comune di Pietrasanta del 19/11/2014

Buonasera. Ringrazio per l'invito a partecipare a questa seduta.

Sono il Prof. Riccardo Petrini, docente di Geochimica, e parlo a nome di un gruppo multidisciplinare di ricercatori del Dipartimento di Scienze della Terra dell'Università di Pisa, composto dal Prof. Massimo D'Orazio, docente di Petrografia e responsabile del Laboratorio ICP-MS, e dal Dott. Roberto Giannecchini, docente di Idrogeologia, che sono in sala e potranno rispondere ad eventuali domande di loro competenza. Parlo anche a nome del Dott. Graziano di Giuseppe, Dipartimento di Biologia, che ha partecipato allo studio per le sue specifiche competenze.

Sintesi degli studi

L'area di Valdicastello Carducci rientra in una zona caratterizzata da estese mineralizzazioni, coltivate sin dai secoli scorsi e fino alla fine degli anni '80 del 1900. Il gruppo di ricercatori del Dipartimento di Scienze della Terra scopre che all'interno di esse esiste una diffusa mineralizzazione a tallio. La scoperta è pubblicata nel 2013 su una prestigiosa rivista internazionale.

Riconosciuto il potenziale impatto ambientale di tali mineralizzazioni, in particolare per l'elevata tossicità del tallio, i ricercatori iniziano una serie di studi per valutare il potenziale rilascio di questo ed altri elementi tossici e potenzialmente tossici attraverso l'analisi dei drenaggi minerari nel bacino del torrente Baccatoio, a monte dell'abitato di Valdicastello. Viene osservato che il tallio passa dalla matrice solida alla fase acquosa attraverso una complessa serie di reazioni, catalizzate da attività batterica; negli effluenti minerari raggiunge concentrazioni di 1000 µg/l e nei drenaggi all'interno delle gallerie supera 9000 µg/l. In aggiunta, gli studi dimostrano come il destino del tallio, a differenza di altri metalli e metalloidi, non risenta in maniera significativa di processi naturali di rimozione dalla fase acquosa per fenomeni di adsorbimento e precipitazione, consentendo all'elemento di disperdersi nell'ecosistema attraverso le acque.

Gli studi dimostrano che le caratteristiche idrogeologiche del bacino del torrente Baccatoio favoriscono la presenza di un'abbondante riserva idrica di acque di buona qualità, che localmente, tuttavia, interferisce con le fasce mineralizzate e interessate dalla attività antropica mineraria.

Durante i numerosi sopralluoghi effettuati e su reiterate richieste dei residenti, è stata effettuata un'analisi su alcuni campioni prelevati dalla rete idropotabile, che hanno mostrato valori compresi tra 1,77 µg/l e 10,1 µg/l, con immediata comunicazione agli enti preposti.

Si ricorda che il tallio è riconosciuto tossico dalla Agenzia Statunitense per la Protezione Ambientale (USEPA) con limite nelle acque potabili di 2 µg/l ed obiettivo 0,5 µg/l (USEPA., 2006) e in quella cinese con limite a 0,1 µg/l (CNS, 2006). La normativa italiana non lo inserisce tra gli elementi normati per le acque destinate al consumo umano (D.Lgs. 31/2001), ma ne stabilisce il limite a 2 µg/l nelle acque sotterranee (D.Lgs. 152/2006).

Cronistoria essenziale

Di seguito la cronistoria dei principali momenti dell'attività dei ricercatori in merito alla vicenda:

- **28 marzo 2013:** viene richiesto un incontro con l'Assessore Regionale all'Ambiente per illustrare i risultati preliminari, allertare sui potenziali rischi, e proporre un progetto di

ricerca relativo alla grave contaminazione da tallio rilevata nei drenaggi minerari e nelle acque del torrente Baccatoio. La segreteria dell'Assessore predispone una riunione con ARPAT.

- **21 maggio 2013:** riunione presso ARPAT (Firenze) alla presenza dei Direttore Generale, del Responsabile Settore Indirizzo Tecnico delle Attività, del Responsabile Settore Laboratorio, del Responsabile Settore Versilia Massaciuccoli, in cui si illustrano i risultati preliminari delle analisi. In data 23 maggio viene inviata una sintetica memoria scritta ad ARPAT per informare l'Assessore all'Ambiente.
- **12 giugno 2013:** incontro con Assessore all'Ambiente e un funzionario dell'Ufficio Ambiente del Comune di Pietrasanta per illustrare la problematica.
- **24 agosto 2013:** conferenza pubblica a Mulina di Stazzema, alla presenza dell'Assessore all'Ambiente del Comune di Pietrasanta e del vice-sindaco del Comune di Stazzema in cui si evidenzia tra l'altro il potenziale impatto ambientale dei drenaggi ad elevatissime concentrazioni di tallio.
- **10 giugno 2014:** riunione con l'Assessore all'ambiente del Comune di Pietrasanta per illustrare gli esiti di nuove indagini. Alla luce dei dati esposti, l'Assessore si impegna a proporre alla Regione un cambio di destinazione di un finanziamento regionale destinato al Comune di Pietrasanta per la bonifica della discarica della miniera di M. Arsiccio, ritenuta non risolutiva del problema e ritenendo opportuno un approfondimento delle conoscenze prima di eventuali interventi.
- **1 settembre 2014:** nell'ambito delle attività ordinarie di ricerca nella zona, su insistenti richieste di cittadini, vengono effettuati campionamenti e analisi dell'acqua per uso idropotabile in 4 fontanelle di Valdicastello. Si misurano concentrazioni di tallio comprese tra 1,77 µg/l e 7,66 µg/l. Viene contattato telefonicamente l'Assessore all'Ambiente del Comune di Pietrasanta e richiesto un incontro con il Sindaco e Gaia S.p.A.
- **10 settembre 2014:** Le analisi di campioni dalle stesse fontane prelevati il 9 settembre forniscono tenori di tallio tra 2,76 µg/l e 10,13 µg/l.
- **11 settembre 2014:** viene contattato l'Istituto Superiore di Sanità e su esplicita raccomandazione scritta da parte di questo Ente, che sottolinea il carattere di urgenza, viene inviata via p.e.c. la segnalazione di contaminazione da tallio delle acque idropotabili all'AUSL 12 Viareggio e p.c. a Comune di Pietrasanta, Ministero della Salute (Direzione Generale della Prevenzione), Istituto Superiore di Sanità (Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria).
- **13 e 21 settembre 2014:** nuovi campionamenti con risultati analoghi (tallio superiore a 2 µg/l).
- **28 settembre - 2 ottobre 2014:** nuovi campionamenti e tenori di tallio particolarmente elevati (fino a 79,5 µg/l nella parte alta del paese di Valdicastello).
- **2 ottobre 2014:** su rinnovata raccomandazione scritta dell'Istituto Superiore di Sanità, viene inviata via p.e.c. una seconda segnalazione di contaminazione da tallio delle acque idropotabili all'AUSL 12 Viareggio e p.c. a Comune di Pietrasanta, Ministero della Salute (Direzione Generale della Prevenzione), Istituto Superiore di Sanità (Dipartimento Ambiente e connessa Prevenzione Primaria).
- **6 ottobre 2014:** riunione in Regione alla presenza di personale della Regione (Ufficio bonifiche), ARPAT, della vice-presidente della Provincia di Lucca, dell'Assessore all'Ambiente del Comune di Pietrasanta ed altro personale. Si illustrano i risultati.

- **9 ottobre 2014**: trasmissione via p.e.c. dei risultati delle analisi sul tallio nelle acque delle fontane pubbliche di Valdicastello all'AUSL 12 su loro precisa richiesta.
- Continua l'attività di monitoraggio analitico.

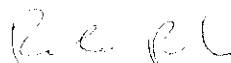
Si precisa che tutte le attività di studio e di analisi fino a questo momento sono state svolte esclusivamente con contributi dei singoli ricercatori.

Nell'immediato futuro è stato previsto un finanziamento di 191000 euro per la prosecuzione degli studi attraverso un progetto, già presentato alle Autorità competenti, che dovrà svilupparsi nel corso di due anni per la definizione del contesto della contaminazione nelle varie matrici ambientali.


I risultati forniranno i parametri essenziali per la conoscenza e la mitigazione del problema della contaminazione, presupposto per una migliore qualità della vita.

Pietrasanta, 19 novembre 2014

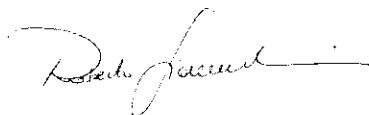
Prof. Riccardo Petrini



Prof. Massimo D'Orazio



Dott. Roberto Giannechini



Dipartimento di Scienze della Terra – Università di Pisa
Via S. Maria, 53 – 56126 Pisa
Tel. 050 2215700

Mobilization of Tl-Hg-As-Sb-(Ag,Cu)-Pb sulfosalt melts during low-grade metamorphism in the Alpi Apuane (Tuscany, Italy)

C. Biagioni¹, M. D'Orazio¹, S. Vezzoni¹, A. Dini², and P. Orlandi¹¹Dipartimento di Scienze della Terra, Università di Pisa, Via Santa Maria 53, 56126 Pisa, Italy²Istituto di Geoscienze e Georisorse, CNR, Via Moruzzi 1, 56124 Pisa, Italy

ABSTRACT

We report the discovery of an exceptional assemblage of Tl-Hg-As-Sb-(Ag,Cu)-Pb sulfosalts showing textural evidence for their mobilization as melts in the barite-pyrite-iron oxide orebodies of the Monte Arsiccio mine (Alpi Apuane, Tuscany, Italy). The relative abundance of rare thallium sulfosalts (including three new mineral species), their peculiar textural features within the orebodies (e.g., migration along matrix grain boundaries, drop-like internal textures, low interfacial angles between sulfosalts and matrix minerals), and the overall high thallium content in pyrite from the entire mining district (to ~900 ppm) make the barite-pyrite-iron oxide deposits of the Alpi Apuane a reference locality for studying low-temperature sulfosalt melts in low-grade metamorphic complexes (greenschist facies). Our study reveals how sulfosalt melting during low-grade regional metamorphism controls the redistribution of economically valuable and environmentally critical elements such as thallium in sulfide orebodies containing significant amounts of low-melting-point chalcophile elements.

INTRODUCTION

Polymetallic sulfide systems containing Ag, As, Bi, Hg, Se, Sb, Sn, Tl, and Te (the so-called low-melting-point chalcophile elements, LMCE; Frost et al., 2002) have liquid phase fields to very low temperatures (often <300 °C; e.g., Sobott, 1984; Moh, 1991). This contrasts with much more common sulfide systems dominated by Fe, Cu, Pb, and Zn that begin to melt at temperatures >510 °C (lowest melting temperature at 1 atm in the chalcocite-galena assemblage; Craig and Kullerud, 1968). Sulfide orebodies that contain significant amounts of LMCEs and have been metamorphosed during their geologic history may therefore be expected to produce sulfosalt melts even under greenschist facies (325–450 °C) conditions. Sulfosalt melts dominated by LMCEs have very low viscosities (Flaschen et al., 1960) and high densities, and may therefore be easily mobilized under the influence of tectonic stress and/or gravity (Tomkins et al., 2007). While there are several well-documented examples of sulfide ore deposits that underwent melting during amphibolite and/or granulite facies metamorphism (e.g., Broken Hill, Australia; Sparks and Mavrogenes, 2005; Frost et al., 2002; Hemlo, Canada; Tomkins et al., 2004), evidence of sulfide melts in orebodies metamorphosed under greenschist facies conditions is very rare (e.g., Lengenbach, Switzerland; Hofmann, 1994).

The Alpi Apuane massif is a metamorphic complex formed by the lowermost tectonic units of the northern Apennines (e.g., Fellin et al., 2007). These units consist of moderate-pressure greenschist facies metamorphic rocks and host numerous small polymetallic (Fe-Pb-Zn-Ag-Hg-Cu-Mn) orebodies (Lattanzi et al., 1994; Dini et al., 2001). Among the ore mineral associations in the Alpi Apuane, the barite-pyrite-iron

oxide deposits in the southern portion of the massif are of particular interest from an ore genesis and regional geology perspective, and have been the subject of several studies (e.g., Lattanzi et al., 1994, and references therein). These deposits, mainly occurring as stratiform bodies at the transition between the Paleozoic phyllitic basement and the overlying Mesozoic carbonate cover, are almost invariably associated with minor amounts of Pb-Zn-Sb-Fe-As-(Cu-Ag-Hg-Tl) sulfides and sulfosalts (e.g., Orlandi et al., 2012). The ores originated during a Permian-Triassic sedimentary-exhalative metallogenic event and were successively remobilized and metamorphosed during the Alpine orogeny (e.g., Lattanzi et al., 1994).

Careful examination of samples collected in the abandoned barite-pyrite-iron oxide mine of Monte Arsiccio (43°58'N, 10°17'E, Sant'Anna di Stazzema, Tuscany, Italy) revealed the widespread occurrence of Tl-Hg-As-Sb-(Ag,Cu)-Pb sulfosalts showing microstructures interpreted to be related to their mobilization as sulfosalt melts. In this paper we present the first mineralogical and petrographical characterization of this exceptional sulfosalt assemblage, along with whole-rock chemical data. Our findings have implications for the mobility and redistribution of LMCEs within sulfide orebodies, with the potential formation of high-grade zones. This is particularly important in the case of thallium, which is not only a metal of growing interest in industry, but is also a highly toxic substance potentially dangerous to humans and the environment (Nriagu, 1998).

MINERALOGY AND PETROGRAPHY

The Tl-Hg-As-Sb-(Ag,Cu)-Pb sulfosalts described here were found in two different occurrences just a few meters away from each

other: (1) as interstitial pockets or tiny veinlets within the barite + pyrite ore; (2) as thin veinlets within pyrite-bearing dolostone (Figs. 1A and 1B; Table 1).

The barite + pyrite ore hosting the Tl-Hg-As-Sb-Ag-Pb sulfosalts forms either conformable lenses with a coarse banded texture characterized by centimeter-sized alternating bands of barite and pyrite, or compact masses with irregularly distributed portions enriched in barite or pyrite (Fig. 1A). Barite is colorless and microgranular (200–400 μm grain size) and exhibits a well-developed polygonal texture with 120° triple junctions (Fig. DR1 in the GSA Data Repository¹). Two distinct generations of pyrite were recognized (Costagliola et al., 1990): the early generation consists of very small (5–10 μm), generally anhedral crystals, whereas the second generation is made up of various sized

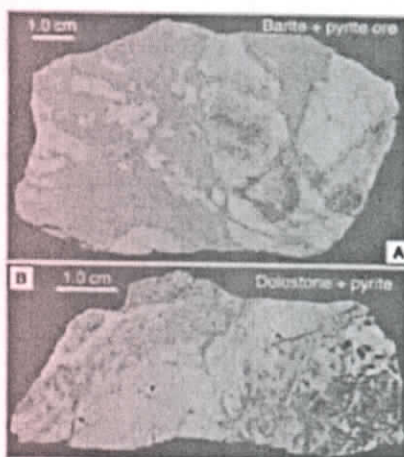


Figure 1. Slightly polished slabs of the two main lithologies hosting Tl-Hg-As-Sb-(Ag,Cu)-Pb sulfosalts. A: Barite (white) + pyrite (medium gray) ore impregnated by interstitial Tl-Hg-As-Sb-Ag-Pb sulfosalts (dark gray). B: Gray dolostone crossed by several randomly oriented veinlets of Tl-Hg-As-Sb-Ag-Cu-Pb sulfosalts (arrows).

¹GSA Data Repository item 2013208, Table DR1, methods, Figures DR1 (optical microscope micrographs of host rocks from the Monte Arsiccio mine) and Figures DR2 and DR3 (scanning electron microscope images of sulfosalts from the Monte Arsiccio mine), is available online at www.geosociety.org/pubs/ft2013.htm, or on request from editing@geosociety.org or Documents Secretary, GSA, P.O. Box 9140, Boulder, CO 80301, USA.

TABLE 1. SULFIDE AND SULFOSALT PHASES IDENTIFIED IN THE BARITE-PYRITE ORE AND THE DOLOSTONE FROM THE MONTE ARSICCIO MINE

Species	Chemical formula	Brt + Py ore	Dolostone
Ag-routhierite*	Tl(Ag _{0.8} Hg _{0.2})(Hg _{0.78} Ag _{0.22}) ₂ (As,Sb) ₂ S ₈	X	-
Aktashite	Cu ₂ HgAs ₂ S ₁₂	-	X
Boscardinite [†]	TlPb ₂ (Sb,As) ₂ S ₁₈	X	X
Cinnabar	HgS	X	-
Lafittite	AgHgAsS ₃	X	X
Polhemusite	(Zn,Hg)S	X	X
Protochabournéite [†]	Tl ₂ Pb(Sb ₂₋₄ As ₁₋₂) ₂ S ₁₂	X	X
Realgar	As ₂ S ₄	X	X
Routhierite	Tl(Cu,Ag)(Hg,Zn) ₂ (As,Sb) ₂ S ₈	-	X
Sphalerite	ZnS	X	X
Stibnite	Sb ₂ S ₃	X	X
Twinnite	Pb(Sb,As) ₂ S ₄	-	X

Note: Polhemusite requires a more accurate characterization. In addition to the listed minerals, other poorly characterized phases of Tl-As-S, Tl-Sb-S, and Ag-Sb-As-S have been observed. Analytical methods are described in Table DR1 (see text footnote 1). X indicates observed; - indicates not observed.

*New mineral.

[†]Mineral whose Type locality is the Monte Arsiccio mine (Orlandi et al., 2011, 2012).

(50–500 μm) euhedral cubic crystals that are distinctly larger than the anhedral crystals. The LMCE sulfosalts occur as pockets at the junctions between polygonal barite crystals or as films and veinlets separating neighboring barite grains (Figs. 2A and 2B; Fig. DR2). The largest masses form irregular veinlets to 2 cm long and 1 mm thick. In some samples the sulfosalts abundance reaches 10 vol%. Usually the barite-sulfosalts interfaces are curved (Figs. 2A and 2B; Fig. DR2). The sulfosalts particles have smooth, rounded outlines and never form crystal faces. They can consist of a single homogeneous phase, but are usually composed of two or more

phases often arranged as roughly concentric shells, similar to those observed by Tomkins et al. (2004). The most common sulfosalts occurrences are blebs of protochabournéite (Fig. 2B); these blebs have maximum sizes of ~600 μm × 200 μm. The second most abundant type of association is formed by a multiphase assemblage consisting of an internal mass of protochabournéite sharply separated by an external rim of a new Ag-rich isotype of routhierite, hereafter provisionally called "Ag-routhierite" typically containing tiny blebs of realgar (Fig. 2A; Fig. DR2). The interfacial angles between sulfosalts and barite are generally <60°, with

Ag-routhierite–barite interfacial angles systematically smaller than protochabournéite–barite ones. Based on chemical mass balance calculations, we estimate that the weight proportions of protochabournéite, Ag-routhierite, and realgar in the barite + pyrite ore are -0.80, 0.17, and 0.03, respectively. Less commonly, we observed smaller sulfosalts aggregates consisting of Ag-routhierite and/or protochabournéite associated with cinnabar, (Zn,Hg)S (polhemusite?), laffittite, boscardinite, stibnite, sphalerite, and an Ag-(Sb,As)-S phase (Fig. DR2).

Within the light gray to dark gray dolostones the Tl-Hg-As-Sb-(Ag,Cu)-Pb sulfosalts form a network of tiny irregular veinlets 50 μm to 1 mm thick and 0.5–5 cm long (Fig. 1B), or small pockets associated with microcrystalline dolomite, pyrite, and barite and minor amounts of calcite, cymrite, and benstonite. The veinlets cut the foliation of the host rock and are truncated by a system of late-stage subvertical barite veinlets. The sulfosalts-filled veinlets rarely show any preferred orientation. Euhedral crystals of barite and dolomite line the walls of the veinlets and the small vugs filled by sulfosalts. The sulfosalts association observed in the dolostones is slightly different from that of the massive barite + pyrite ore (Table 1); it is characterized by higher Pb, Cu, and Sb contents linked to the common occurrence of aktashite, boscardinite, routhierite, stibnite, and twinnite. The most common associations are protochabournéite + routhierite ± stibnite ± aktashite ± realgar (Figs. 2C and 2D; Fig. DR3) and stibnite + twinnite.

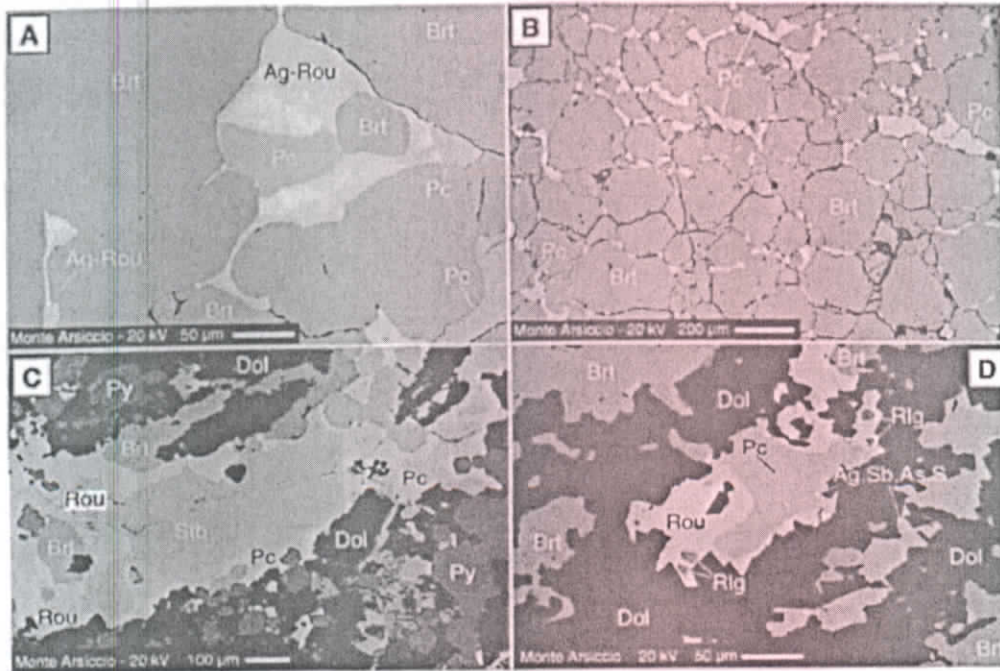


Figure 2. Backscattered electron images of Tl-Hg-As-Sb-(Ag,Cu)-Pb sulfosalts showing melt-related textures. A: Interstitial protochabournéite and Ag-routhierite association within barite crystal matrix. B: Barite ore showing interstitial protochabournéite. C: Complex sulfosalts association (stibnite + protochabournéite + routhierite) forming veinlet within dolostone. D: Dolostone with complex sulfosalts pocket consisting of protochabournéite, routhierite, realgar, and unidentified Ag-Sb-As sulfosalts (labeled as Ag, Sb, As, S). Note euhedral dolomite crystals protruding into sulfosalts pocket. Abbreviations: Ag-Rou—Ag-routhierite; Brt—barite; Dol—dolomite; Pc—protochabournéite; Py—pyrite; Rlg—realgar; Rou—routhierite; Stb—stibnite.

Within the dolostone the sulfosalts exhibiting melt textures occur just a few meters from late-stage massive or well-crystallized sulfides and sulfosalts grown in vugs. In this type of occurrence, thallium sulfosalts are very rare (Orlandi et al., 2012), but chemical data indicate that the other sulfides and sulfosalts have anomalously high contents of Tl and Hg. The occurrence of robinsonite in this assemblage suggests that at least part of the late-stage sulfosalts crystallized at temperatures >318 °C (Craig et al., 1973).

GEOCHEMISTRY

Sample MA-1 represents one of the ore materials exploited in this mine; it consists of a mixture of microgranular pyrite (~70 vol%) and saccharoidal barite (~30 vol%). This sample is free of any visible sulfosalt, yet it is rich in the LMCEs Sb, Tl, Hg, and As (Table 2). The observation of several samples of this material under the scanning electron microscope did not reveal any sulfosalt particles larger than 20–30 nm. We found that high concentrations of thallium (80–890 ppm) also characterize other barite + pyrite orebodies of the Alpi Apuane (Table 2); in the latter occurrences, the Tl-Hg-As-Sb-Ag-Pb sulfosalts found at Monte Arsiccio were not observed. Sample MA-2, representing the barite + pyrite ore with the highest content of visible sulfosalts, contains very high LMCE concentrations (Table 2). When the bulk composition of this sample is recalculated on a barite-free basis, and under the reasonable assumption that barite does not contain significant amounts of LMCEs, these elements reach concentrations of thousands of parts per million (Tl = 10300 ppm, As = 4700 ppm, Hg = 2500 ppm). The enrichment factor of LMCEs in the sulfide + sulfosalt fraction of sample MA-2 relative to sample MA-1 increases in this order: Sb, Hg, Tl, As, Pb, Ag. In terms of atomic proportions, the composition of the sulfide + sulfosalt fraction of both samples is dominated by Sb (MA-1 = 64.5, MA-2 = 51.8 atomic%), Tl (14.4, 16.8 atomic%), and As (13.1, 20.6 atomic%). Relative to sample MA-1, sample MA-2 shows not only a strong enrichment in Ag but also a marked increase in the As/Sb atomic ratio (from 0.2 to 0.4).

DISCUSSION

Experimental studies (e.g., Moh, 1991) show that thallium-bearing polymetallic sulfide systems have liquid phase fields to very low temperatures. For example, Sobott (1984) reported a large liquid phase field at 315 °C (and with reduced size at 275 °C; Fig. 3) for the Sb_2S_3 - Tl_2S - As_2S_3 pseudoternary system. At 200 °C both the Tl-Hg-S and Tl-Ag-S ternary systems have a small ternary liquid phase field on the Hg-poor and Ag-poor sides, respectively (Moh, 1991). When recalculated in terms of Sb_2S_3 - Tl_2S - As_2S_3 components, the composition of the sulfide + sulfosalts fraction of sample MA-2

TABLE 2. CONCENTRATIONS OF LOW-MELTING-POINT CHALCOPHILE ELEMENTS (PLUS Sr AND Ba) IN THE BARITE + PYRITE ORES FROM THE ALPI APUANE

Sample	MA-1	MA-2	ARS-4a	ARS-4b	FOR-1	CDR-1	CDR-2	BDV-1
Locality	Monte Arsiccio				Fornovolasco	Canale della Radice		Buca della Vena
As (ppm)	80	1062	117	77	331	95	186	24
Ag	4.6	230	5.9	5.6	0.29	1.77	0.27	48
Sb	640	4342	626	1055	1889	335	419	224
Hg	83	568	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.
Tl	240	2361	159	162	889	460	576	82
Pb	39	526	279	218	155	47	27	24
Sr	2300	4900	800	1400	<100	<100	<100	6000
Ba (wt%)	20.8	44.8	1.41	2.23	0.15	0.16	0.47	29.7
Fe (wt%)	29.6	7.2	43.4	39.0	46.3	46.3	46.1	21.1
Barite (wt%)*	35.8	77.2	2.6	4.1	0.3	0.3	0.8	51.7
Pyrite (wt%) [†]	63.5	15.5	93.3	83.8	99.7	99.5	99.1	45.2

Note: n.d.—not determined. Analytical methods are described in Table DR1 (see text footnote 1).
 *Calculated assuming that all Ba (+ Sr) forms barite.
 †Calculated assuming that all Fe forms pyrite.

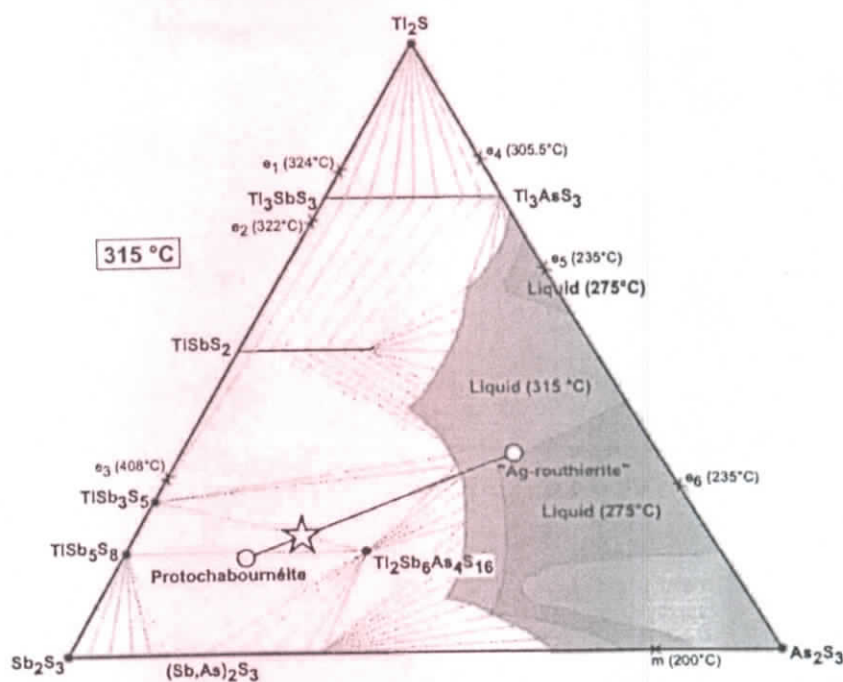


Figure 3. Phase relations at 315 °C and 1 bar in dry pseudoternary system Sb_2S_3 - Tl_2S - As_2S_3 (slightly modified from Sobott, 1984). Light and dark gray areas are liquid fields at 315 °C and 275 °C, respectively. Also shown (x) are eutectics (e_{1-6}) in Sb_2S_3 - Tl_2S and As_2S_3 - Tl_2S binary systems, and thermal minimum (m) in Sb_2S_3 - As_2S_3 binary system. Star represents bulk composition of sulfosalt melt of Monte Arsiccio mine and white circles represent composition of protochabourmérite and Ag-routhierite, recalculated in terms of three components.

(Sb_2S_3 = 58.1 mol%, Tl_2S = 18.8 mol%, As_2S_3 = 23.1 mol%) plots along the $Tl_2Sb_6As_4S_{16}$ (pierrite)- $TlSb_3S_5$ join of the Sb_2S_3 - Tl_2S - As_2S_3 pseudoternary diagram at 315 °C. The studied sulfosalt chemical system is much more complex, because it contains seven (barite + pyrite occurrence) or eight (dolostone occurrence) major elemental components (S, Sb, As, Tl, Hg, Pb, Ag ± Cu). Even though we are still unable to model the phase relationships of such

complex systems, it is conceivable that they were mostly or totally liquid at the 350–420 °C peak Early Miocene metamorphic temperatures of the Alpi Apuane massif hosting the orebody (Fellin et al., 2007, and references therein). The studied sulfosalt melts, showing <<60° interfacial angles and volume fractions to 10%, clearly wet the barite + pyrite ore, locally forming an interconnected melt network (e.g., Tomkins, 2010). Sulfosalt melts containing

significant fractions of LMCEs such as those studied in this work have extremely low viscosities ($\sim 0.1\text{--}1.0$ Pa s), even at low temperatures of 200–300 °C (Flaschen et al., 1960), and should be slightly denser than the matrix minerals (protochabournéite = $5.0\text{--}5.1$ g cm⁻³, Ag-routhierite = 6.0 g cm⁻³, pyrite = 5.1 g cm⁻³, barite = 4.9 g cm⁻³).

The existing experimental data and the physical properties of LMCE sulfosalt melts support our interpretation of the textural features observed in the Tl-Hg-As-Sb-(Ag,Cu)-Pb sulfosalts from this study. The textural features are ascribed to the mobilization of low-viscosity, dense sulfosalt melts by percolation through the barite-pyrite crystal matrix and veining in the dolostone. During the metamorphic evolution of the orebodies, sulfosalt melts could have been remobilized several times until their complete crystallization occurred concurrently, or after, the barite annealing.

Thallium-bearing ore deposits with mineral assemblages similar to that observed in the Alpi Apuane mining district are relatively rare. The most similar deposit is that of Jas Roux, Hautes-Alpes, France (Johan and Mantiene, 2000). However, no data on the possible occurrence of sulfosalt melts are reported in the literature. The only natural sulfide melt described in low- to medium-grade metamorphic rocks is from the Pb-Zn-As-Tl-Ba mineralization of Lenggenbach, Binntal, Switzerland (Hofmann, 1994).

In conclusion, the described mineral assemblages represent the lowest temperature example of sulfosalt melting during metamorphism, making the barite-pyrite-iron oxide orebodies of the Alpi Apuane a novel context for the investigation of the geological and geochemical processes involved in the transport and deposition of thallium (and other highly toxic LMCEs such as arsenic and mercury) in sulfide ore deposits. Recrystallization of pyrite and the consequent remobilization and concentration of thallium, from relatively low-grade orebodies (pyrite with as much as 900 ppm Tl) to high-grade sulfosalt veins or blebs (to 20 wt% Tl), represent an effective process during the low-grade metamorphism of the Alpi Apuane ore deposits. The increase in local concentration combined with the change in thallium speciation (from trace level substituting ion to essential constituent

element) could have strong effects on environmental release of thallium during weathering of such complex ore deposits.

ACKNOWLEDGMENTS

Research was supported by Pisa University's Fondi di Ateneo per la Ricerca 2011. We are grateful to Y. Moëlo for the electron probe microanalyses, and to P. Scardina and S. Santacesaria (SRA Instrument) for the inductively coupled plasma-mass spectrometry analysis of sample FOR-1. We thank A.G. Tomkins and D.R.M. Pattison for their constructive reviews, and W. Collins for editorial handling.

REFERENCES CITED

- Costagliola, P., Benvenuti, M., Lattanzi, P., and Tannelli, G., 1990, The barite-pyrite-iron oxides deposit of Monte Arsiccio (Apuane Alps). Geological setting, mineralogy, fluid inclusions, stable isotopes and genesis: *Bollettino della Società Geologica Italiana*, v. 109, p. 267–277.
- Craig, J.R., and Kullerud, G., 1968, Phase relations and mineral assemblages in the copper-lead-sulfur system: *American Mineralogist*, v. 53, p. 145–161.
- Craig, J.R., Chang, L.L.Y., and Lees, W.R., 1973, Investigations in the Pb-Sb-S system: *Canadian Mineralogist*, v. 12, p. 199–206.
- Dini, A., Benvenuti, M., Costagliola, P., and Lattanzi, P., 2001, Mercury deposits in metamorphic settings: The example of Levigliani and Ripa mines, Apuane Alps (Tuscany, Italy): *Ore Geology Reviews*, v. 18, p. 149–167, doi:10.1016/S0169-1368(01)00026-9.
- Fellin, M.G., Reiners, P.W., Brandon, M.T., Wüthrich, E., Balestrieri, M.L., and Molli, G., 2007, Thermochronologic evidence for the exhumational history of the Alpi Apuane metamorphic core complex, northern Apennines, Italy: *Tectonics*, v. 26, TC6015, doi:10.1029/2006TV002085.
- Flaschen, S.S., Pearson, A.D., and Northover, W.R., 1960, Formation and properties of low-melting glasses in the ternary systems As-Tl-S, As-Tl-Se, and As-Se-S: *American Ceramic Society Journal*, v. 43, p. 274–275, doi:10.1111/j.1151-2916.1960.tb14596.x.
- Frost, B.R., Mavrogenes, J.A., and Tomkins, A.G., 2002, Partial melting of sulfide ore deposits during medium- and high-grade metamorphism: *Canadian Mineralogist*, v. 40, p. 1–18, doi:10.2113/gscanmin.40.1.1.
- Hofmann, B.A., 1994, Formation of a sulfide melt during Alpine metamorphism of the Lenggenbach polymetallic sulfide mineralization, Binntal, Switzerland: *Mineralium Deposita*, v. 29, p. 439–442, doi:10.1007/BF01886964.
- Johan, Z., and Mantiene, J., 2000, Thallium-rich mineralization at Jas Roux, Hautes-Alpes, France: A complex epithermal, sediment-hosted, ore-forming system: *Czech Geological Society Journal*, v. 45, p. 63–77.
- Lattanzi, P., Benvenuti, M., Costagliola, P., and Tannelli, G., 1994, An overview on recent research on the metallogeny of Tuscany, with special reference to the Apuane Alps: *Memorie della Società Geologica Italiana*, v. 48, p. 613–625.
- Moh, G.A., 1991, Thallium and gold: Observations and experimental contribution to mineralogy, geochemistry and crystal chemistry: *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, v. 163, p. 192–270.
- Nriagu, J.O., 1998, History, production, and uses of thallium, in Nriagu, J.O., ed., *Thallium in the environment*: New York, John Wiley and Sons, p. 1–14.
- Orlandi, P., Biagioni, C., Bonaccorsi, E., Moëlo, Y., and Paar, W.H., 2011, Protochabournéite, IMA 2011-054, in Williams, P.A., et al., *IMA Commission on New Minerals, Nomenclature and Classification (CNMNC): Mineralogical Magazine*, v. 75, p. 2888, doi:10.1180/minmag.2011.075.6.2887.
- Orlandi, P., Biagioni, C., Bonaccorsi, E., Moëlo, Y., and Paar, W.H., 2012, Lead-antimony sulfosalts from Tuscany (Italy). XII. Boscandinite, TlPb₂(Sb,As)₂S₁₁, a new mineral species from the Monte Arsiccio mine: Occurrence and crystal structure: *Canadian Mineralogist*, v. 50, p. 235–251, doi:10.3749/canmin.50.2.235.
- Sobott, R.J.G., 1984, Sulfosalts and Tl₂S-As₂S₃-Sb₂S₃-S phase relations: *Neues Jahrbuch für Mineralogie-Abhandlungen*, v. 150, p. 54–59.
- Sparks, H.A., and Mavrogenes, J.A., 2005, Sulfide melt inclusions as evidence for the existence of a sulfide partial melt at Broken Hill, Australia: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 100, p. 773–779, doi:10.2113/gsecongeo.100.4.773.
- Tomkins, A.G., 2010, Wetting facilitates late-stage segregation of precious metal-enriched sulfosalt melt in magmatic sulfide systems: *Geology*, v. 38, p. 951–954, doi:10.1130/G31263.1.
- Tomkins, A.G., Pattison, D.R.M., and Zaleski, E., 2004, The Hemlo Gold Deposit, Ontario: An example of melting and mobilization of a precious metal-sulfosalt assemblage during amphibolite facies metamorphism and deformation: *Economic Geology and the Bulletin of the Society of Economic Geologists*, v. 99, p. 1063–1084, doi:10.2113/gsecongeo.99.6.1063.
- Tomkins, A.G., Pattison, D.R.M., and Frost, B.R., 2007, On the initiation of metamorphic sulfide anatexis: *Journal of Petrology*, v. 48, p. 511–535, doi:10.1093/ptrology/egl070.

Manuscript received 8 November 2012
 Revised manuscript received 28 January 2013
 Manuscript accepted 10 February 2013

Printed in USA

I RETROSCENA

Baccatoio inquinato già nel 2013

L'assessore Viti: «Ma dai campionamenti non emersero anomalie»

PIETR SANTA

«La scoperta del tallio a Valdicastello risale al 2013». Le parole di Riccardo Petrini, ricercatore dell'Università di Pisa, rilanciate durante il consiglio comunale aperto di giovedì sera sull'emergenza tallio nell'acquedotto pubblico, alla fine sono quelle che più di altre hanno turbato, e fatto infuriare, i cittadini. «Avvertimmo l'assessore regionale della presenza del tallio nel maggio di un anno fa. La stessa informativa fu inoltrata all'assessore Italo Viti. Sollecitammo approfondimenti per quella che ritenevamo un'emergenza ambientale, ma non sanitaria, sul momento». Dunque, come certificato dai ricercatori dell'Università, di tallio a Valdicastello si cominciò a parlare ben prima del settembre di quest'anno quando, come noto, venne riscontrata una tracciabilità anomala nell'acquedotto di frazione.

«È vero, i ricercatori ci informarono di essere venuti a conoscenza della presenza del tallio mentre effettuavano le loro ricerche e, ritengo fosse il maggio del 2013, sull'argomento ci fu anche una riunione in Regione a cui non partecipai. Ma non vedo perché tanto stupore».

Forse perché, assessore Viti, avendolo saputo un anno prima, potevano essere eseguiti immediati campionamenti proprio sull'acqua di zona?

«Ma quei campionamenti

sono stati fatti. Arpat lo richiese, alla luce della comunicazione dei ricercatori, a Gaia che eseguì i controlli nell'agosto del 2013 sulle sorgenti Moresco e Mulini. I risultati? Ovviamente negativi, altrimenti avremmo adottato una serie di misure».

Insomma non c'era una situazione di allarme

«Ci sono carte, documenti e campionamenti indiretti anche da parte di Asl a confermarlo. Il tallio riscontrato un anno e mezzo fa nelle gallerie minerarie, alla pari degli altri metalli pesanti, andava a finire nelle acque superficiali del Baccatoio, fosso su cui cominciammo l'opera di caratterizzazione già nel 2011. La nostra idea era quella di arrivare alla regimazione di queste acque, dopo avere escluso una contaminazione dell'acquedotto».

Quindi si sente di respingere le accuse di chi sostiene che potevate intervenire prima e che come amministrazione avete nascosto il problema?

«Non abbiamo nascosto niente, è quasi offensivo che qualcuno lo pensi, anzi, abbiamo lavorato, sempre d'intesa con l'Università per arrivare al disinquinamento della zona».

Quella stessa zona dove 1 anno e mezzo dopo, il tallio, in dosi trascinanti, è poi stato individuato nella sorgente di paese da parte di un gruppo di ricercatori provvidenzialmente coscienziosi.

