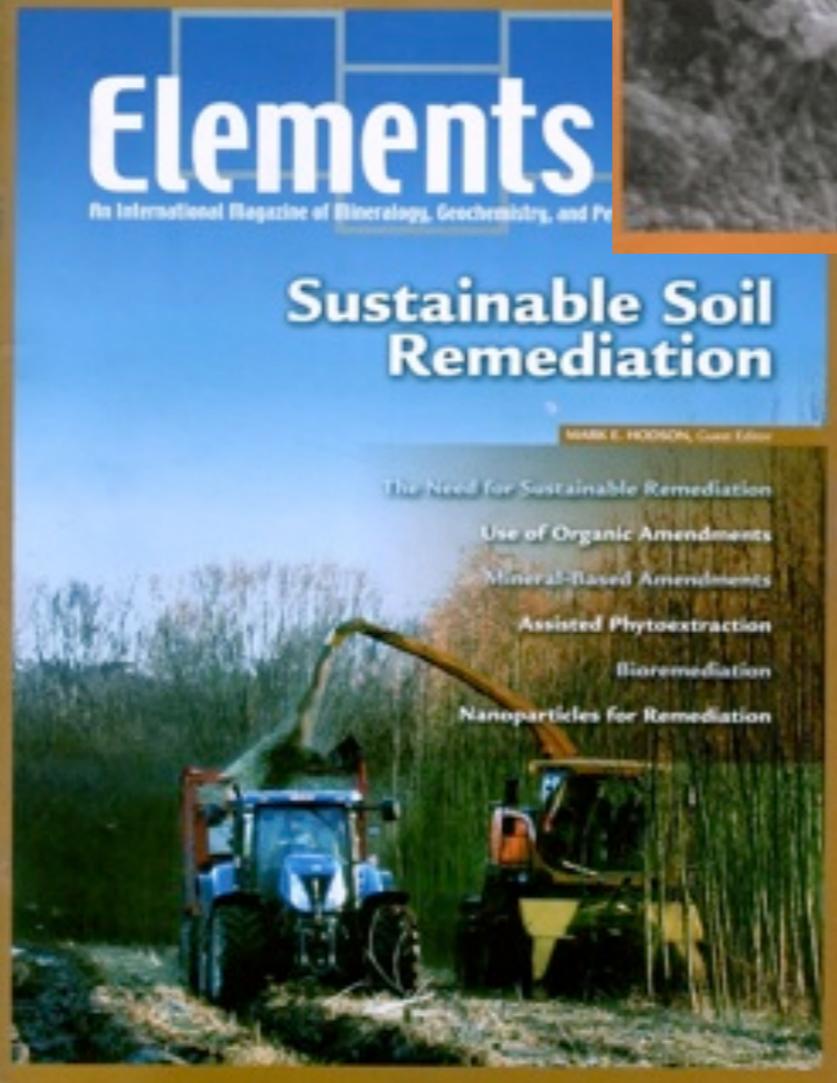
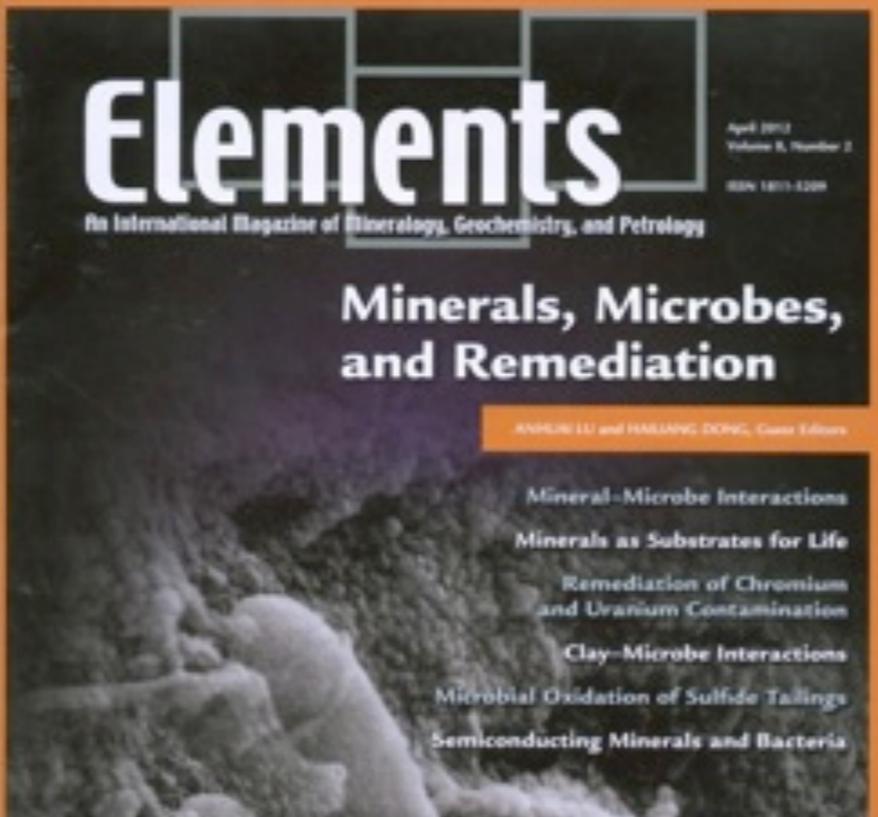
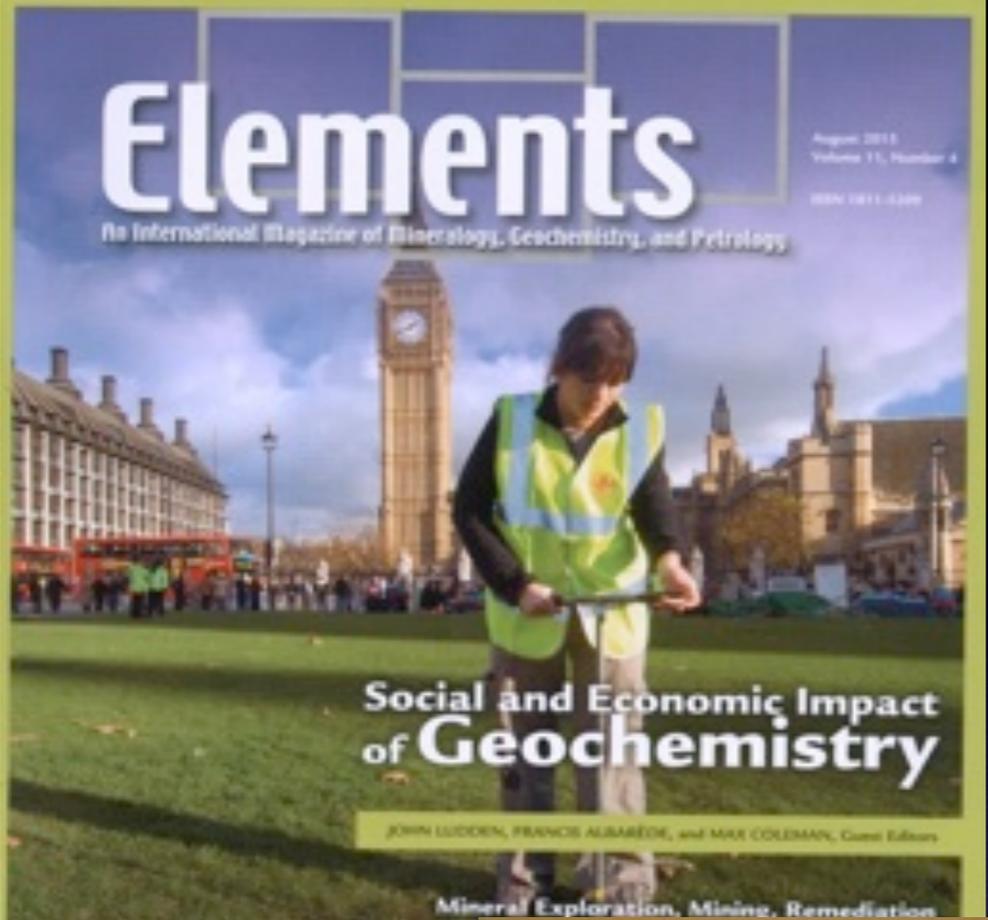




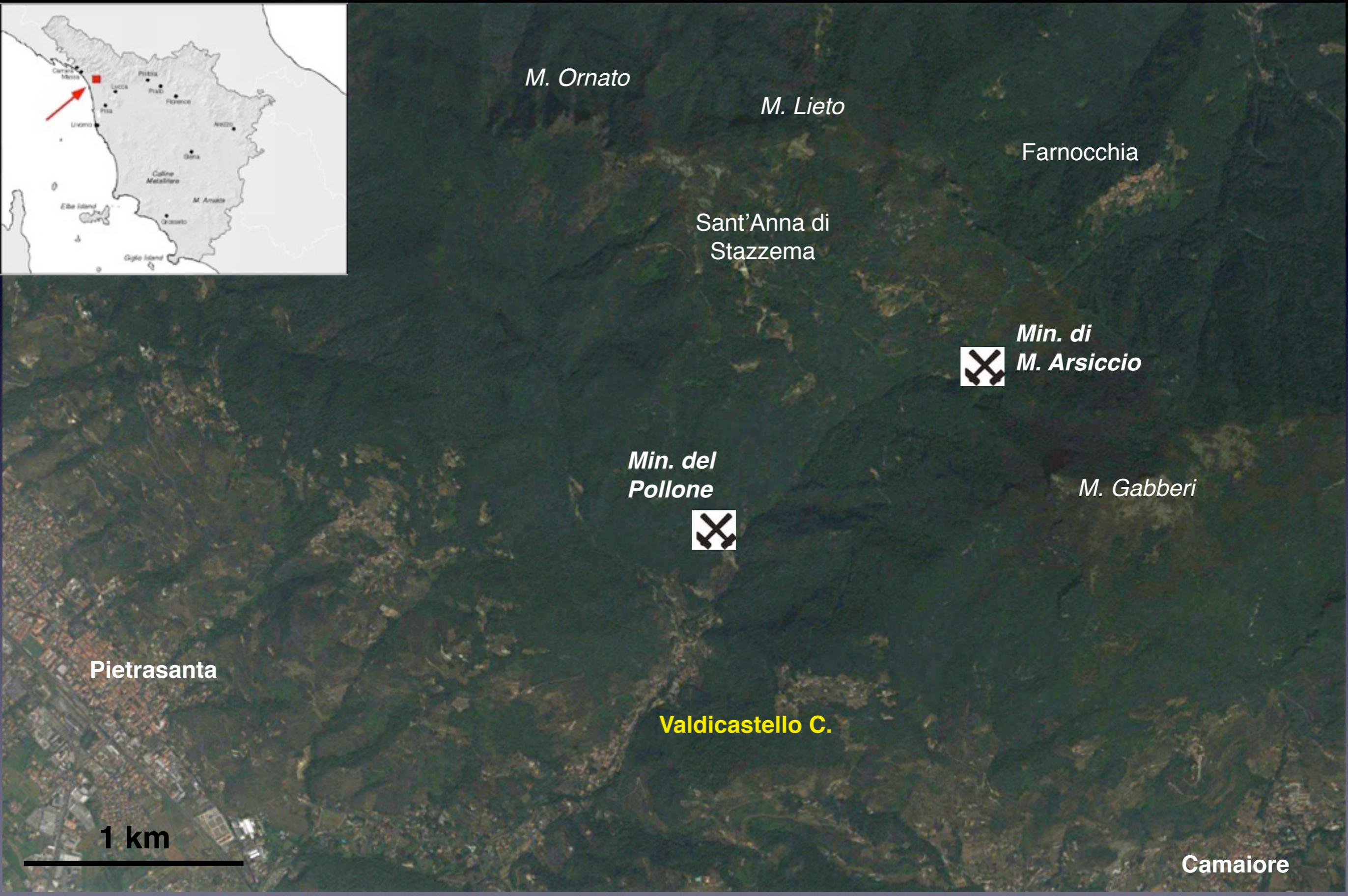
Le mineralizzazioni a tallio delle Alpi Apuane: da scoperta scientifica a emergenza sanitaria

Massimo D'Orazio
(massimo.dorazio@unipi.it)

con la collaborazione di: R. Petrini, R. Giannecchini, S. Vezzoni, C. Biagioni... e moltissimi altri



Inquadramento geografico



M. Ornato

M. Lieto

Farnocchia

Sant'Anna di Stazzema

Min. di M. Arsiccio

Min. del Pollone

M. Gabberi

Pietrasanta

Valdicastello C.

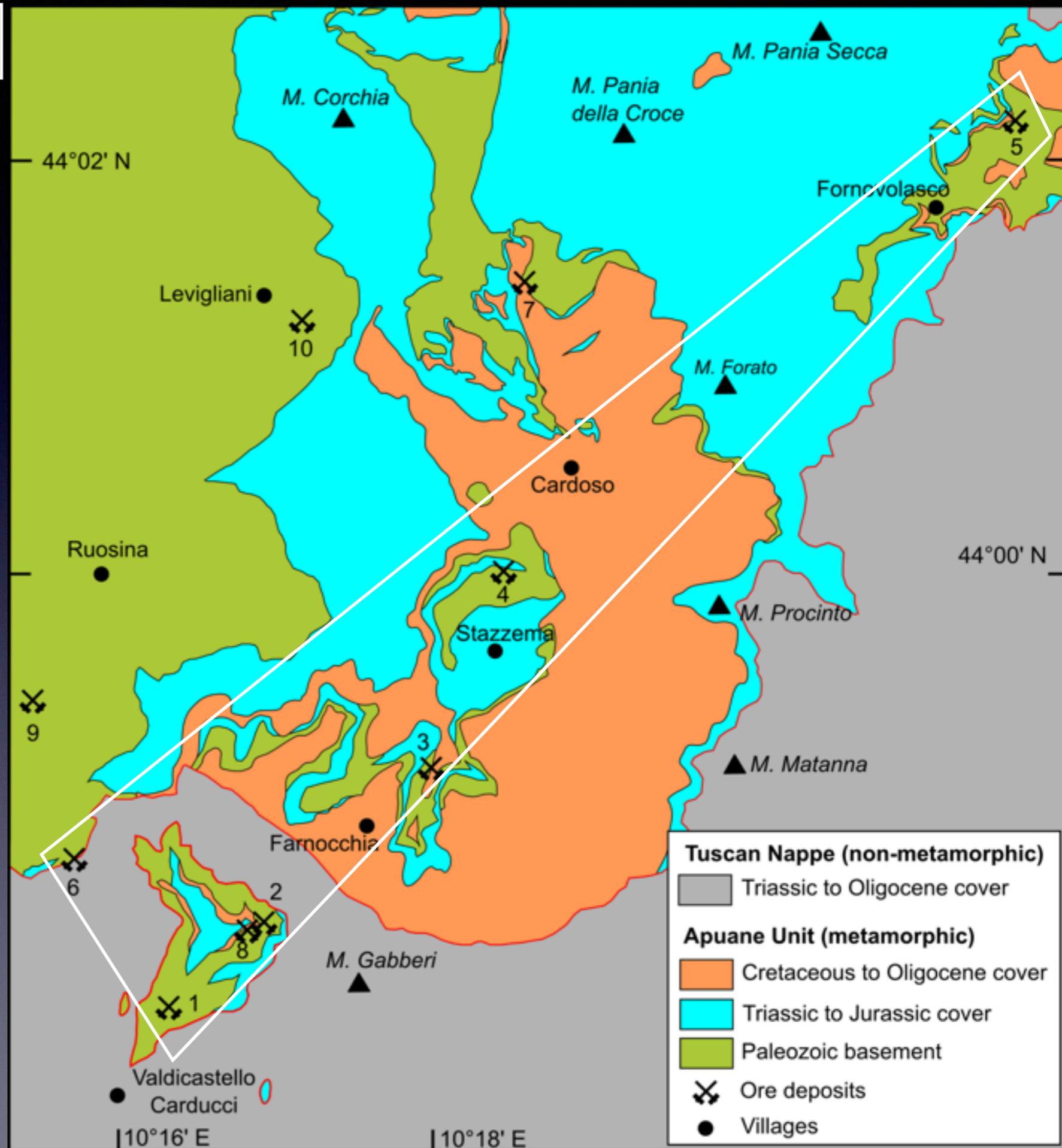
1 km

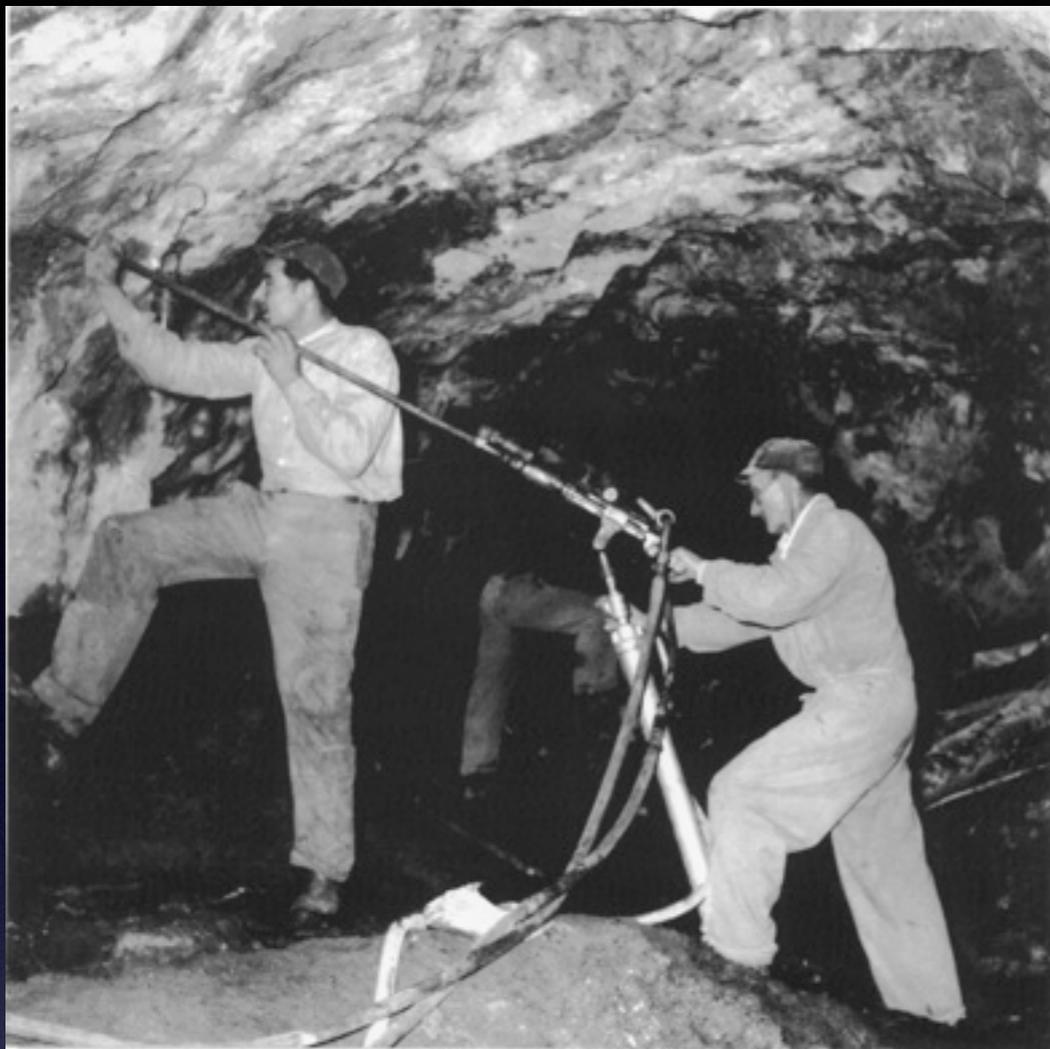
Camaione

Inquadramento geologico

Le mineralizzazioni a barite-pirite-ossidi di ferro sono associate ad una serie di “scaglie” di rocce metamorfiche sovrascorse sulle quelle del “Nucleo Autoctono Apuano”. Tutte queste rocce sono a loro volta sormontate dalle rocce non-metamorfiche della “Falda Toscana”.

I corpi mineralizzati si trovano soprattutto all’interno del basamento filladico-quarzitico Paleozoico o nella zone di contatto/transizione tra quest’ultimo e le formazioni carbonatiche Triassiche.

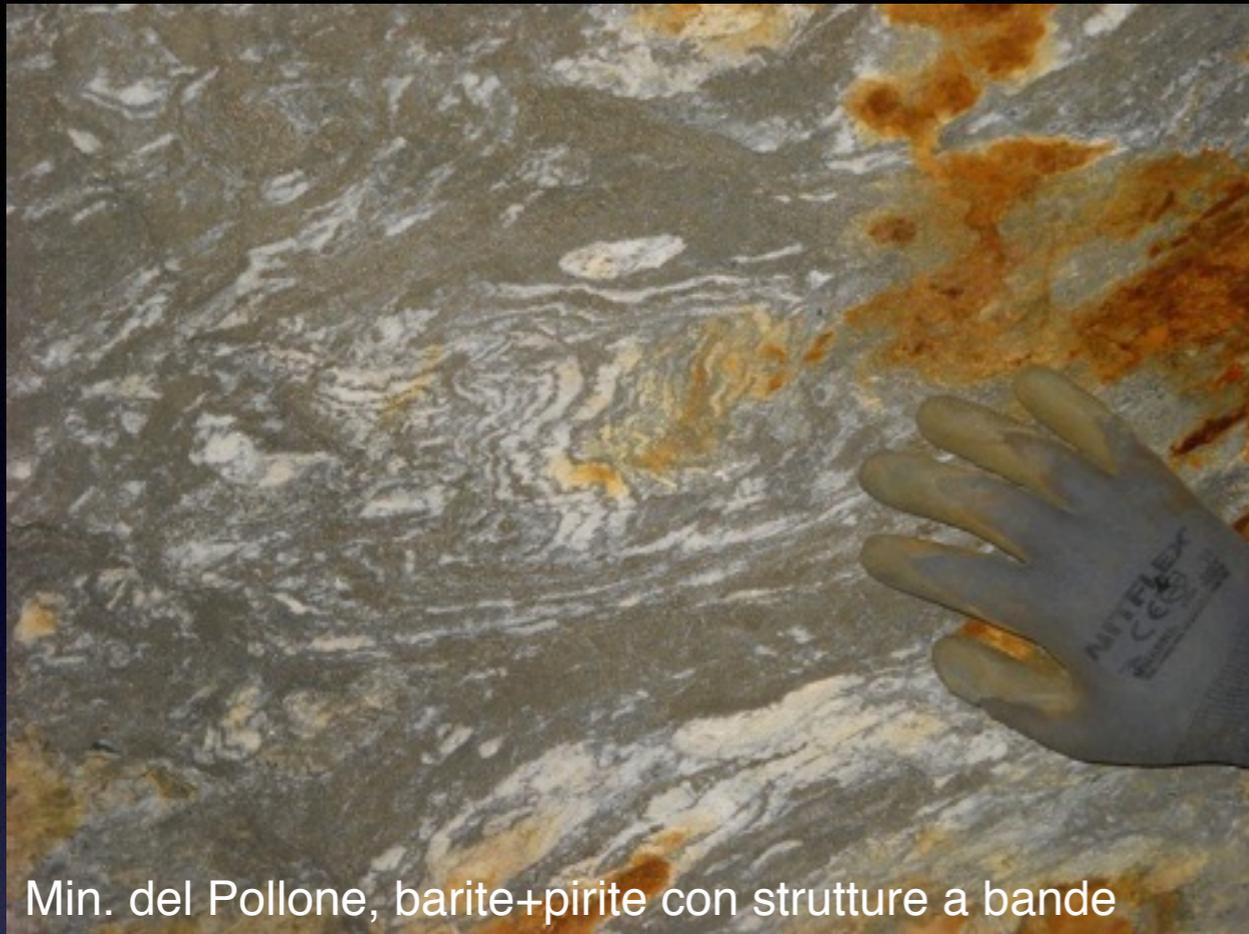




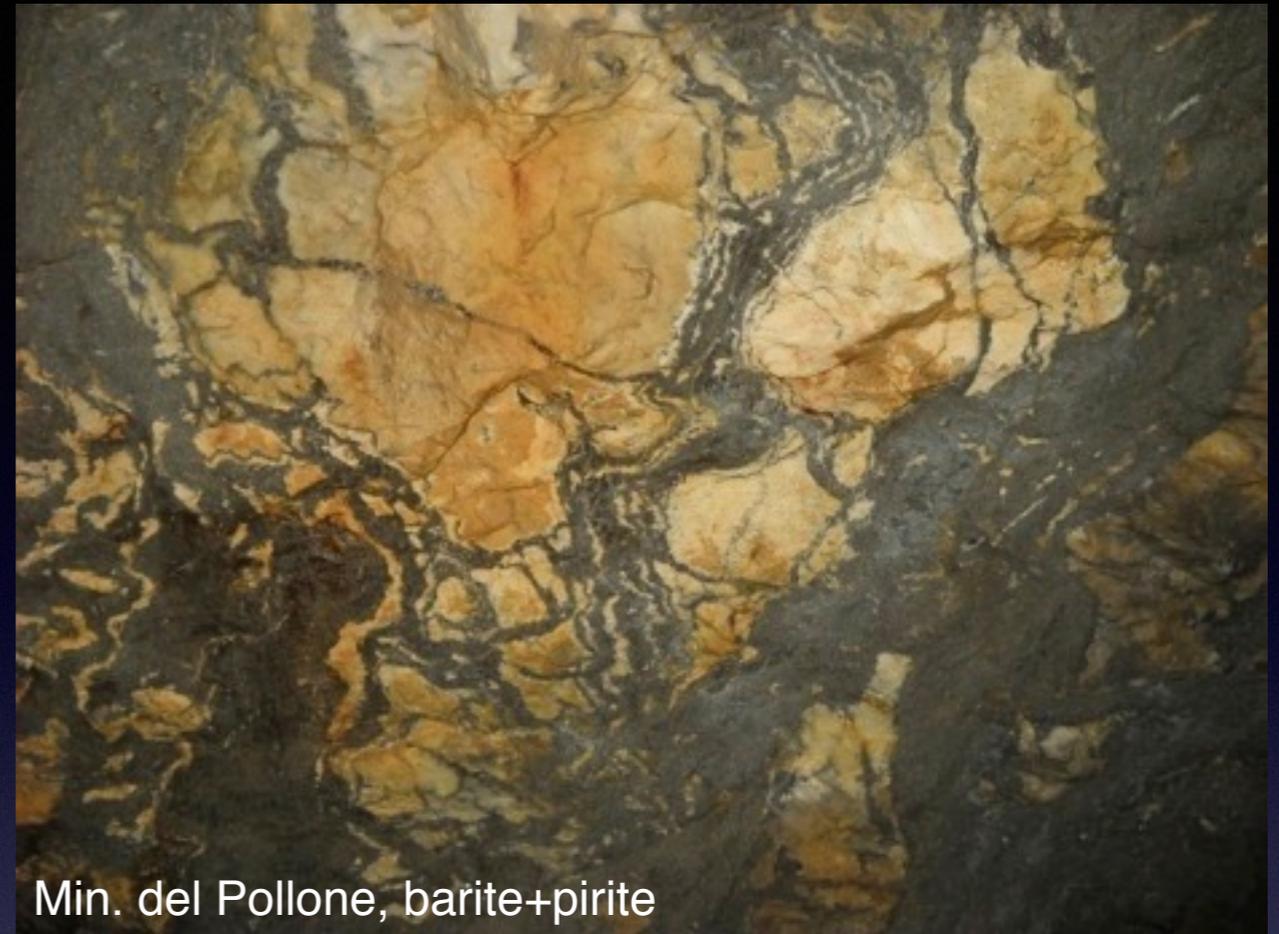
- Attività estrattiva fino al 1989
- Materiale estratto: barite o misti barite-ematite-magnetite --> preparazione di fanghi inerti ad alta densità usati nella perforazione di pozzi per idrocarburi



Le mineralizzazioni



Min. del Pollone, barite+pirite con strutture a bande



Min. del Pollone, barite+pirite

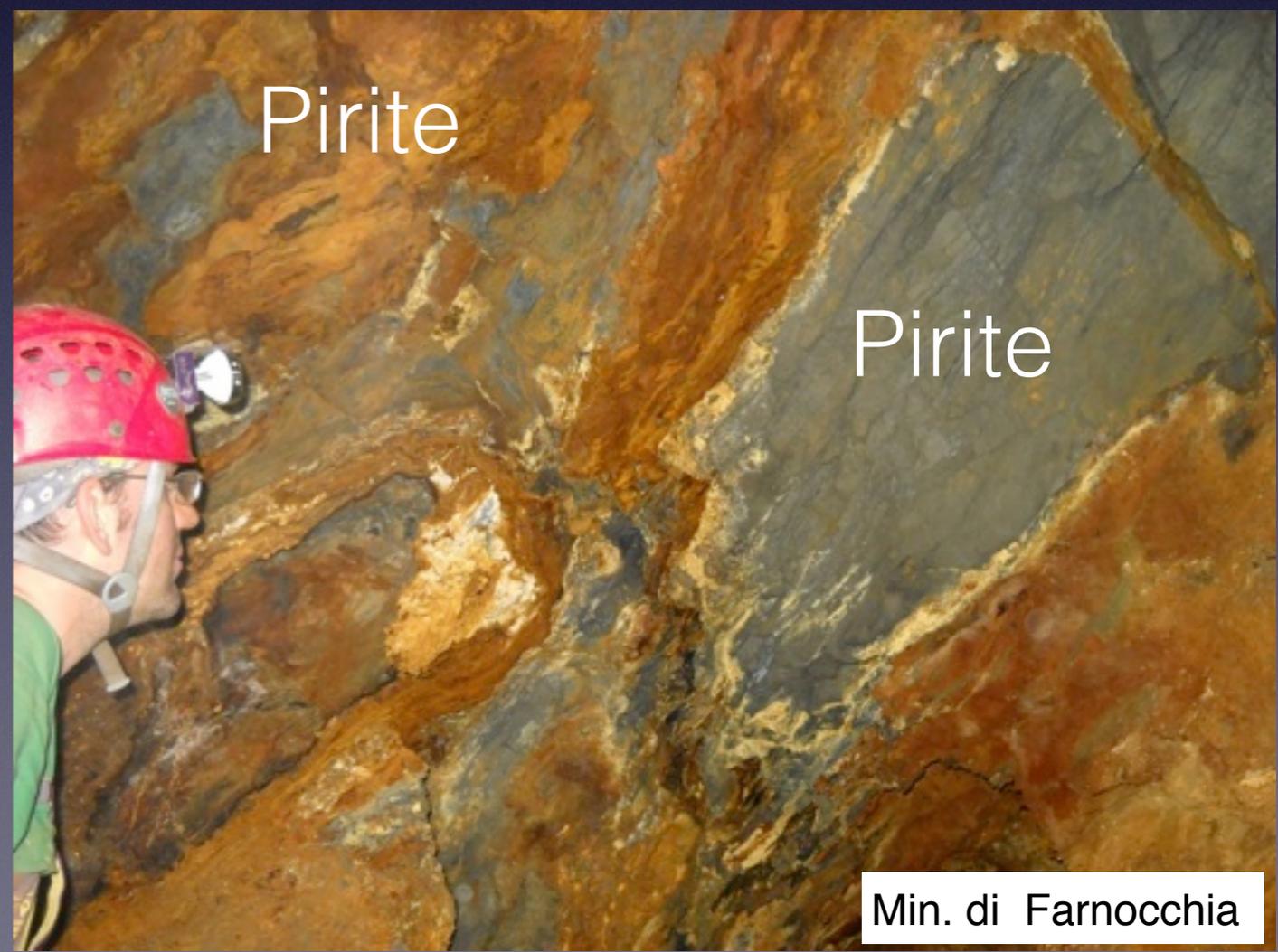


Min. di Buca della Vena, lente di magnetite



Min. di Buca della Vena, barite-ematite-magnetite con struttura a bande

La pirite residua: decine di migliaia di tonnellate



La mineralizzazione a tallio

Pirite

Routhierite



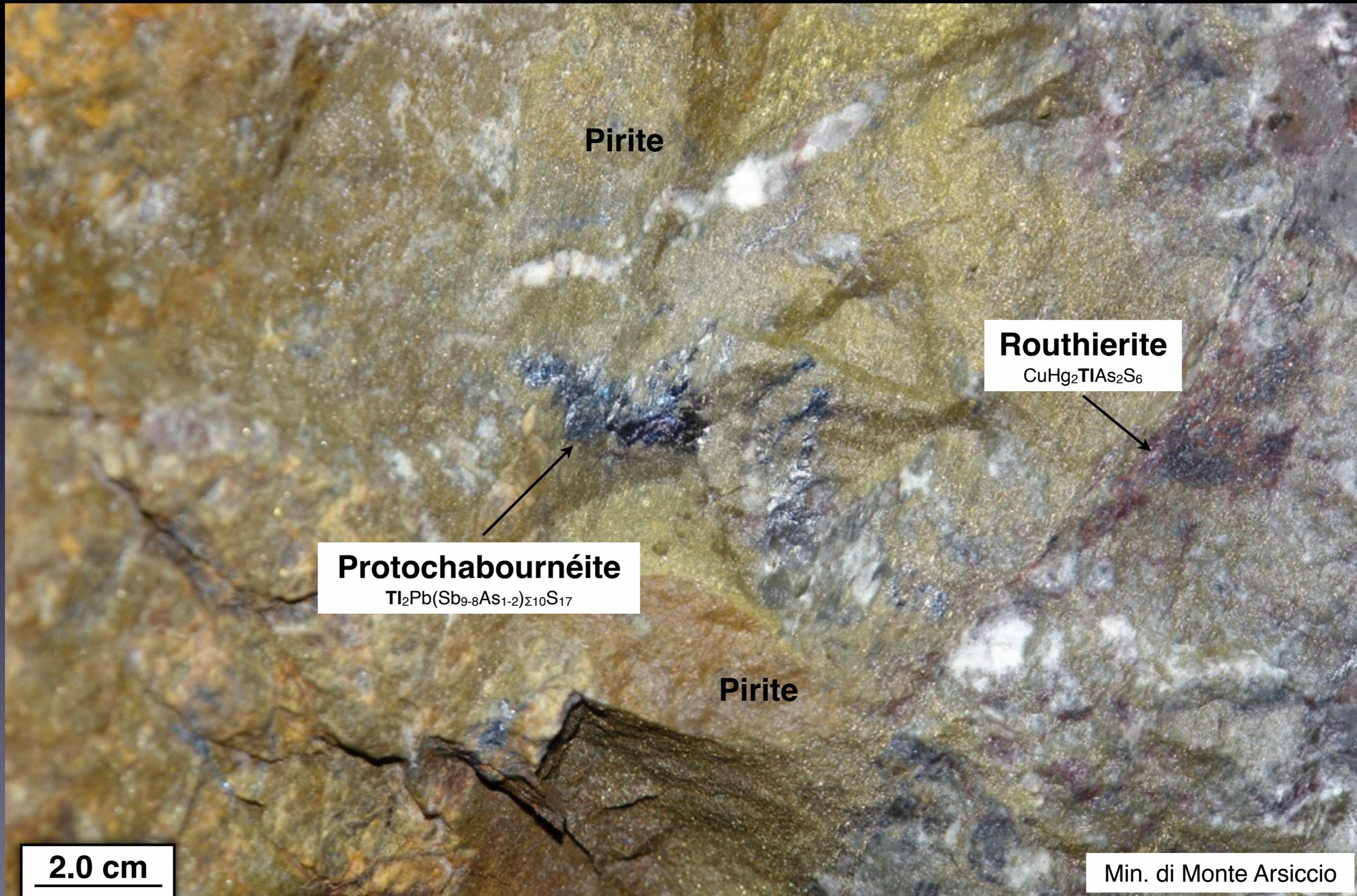
Protochabournéite



Pirite

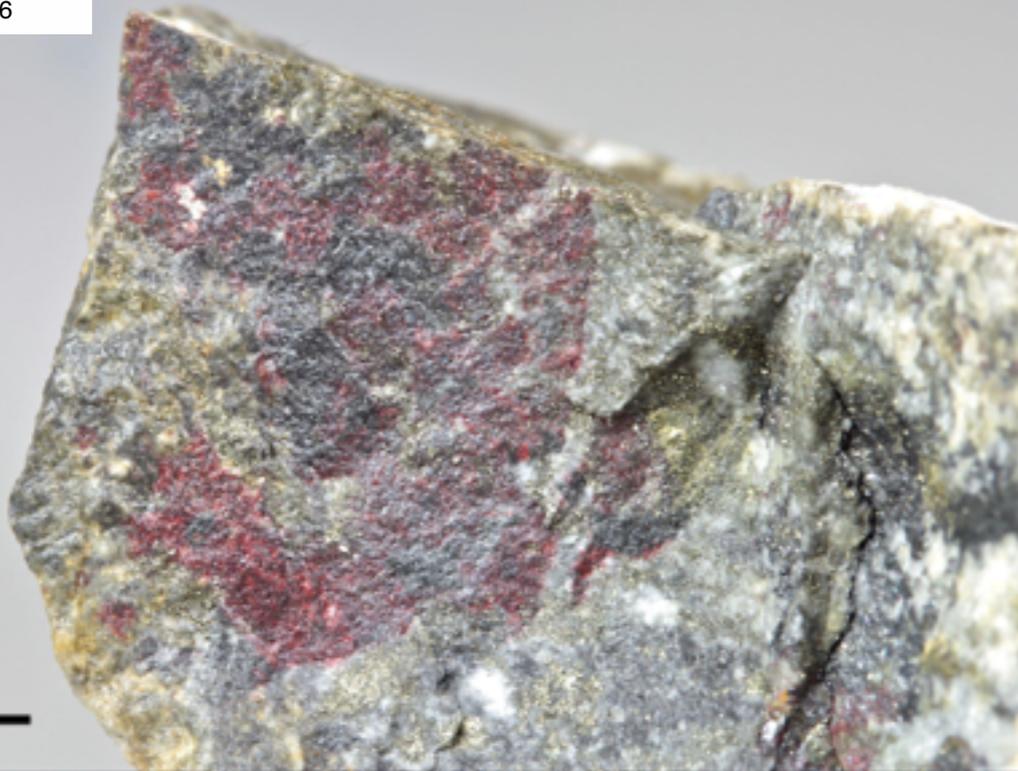
2.0 cm

Min. di Monte Arsiccio



Minerali propri di tallio

Routhierite



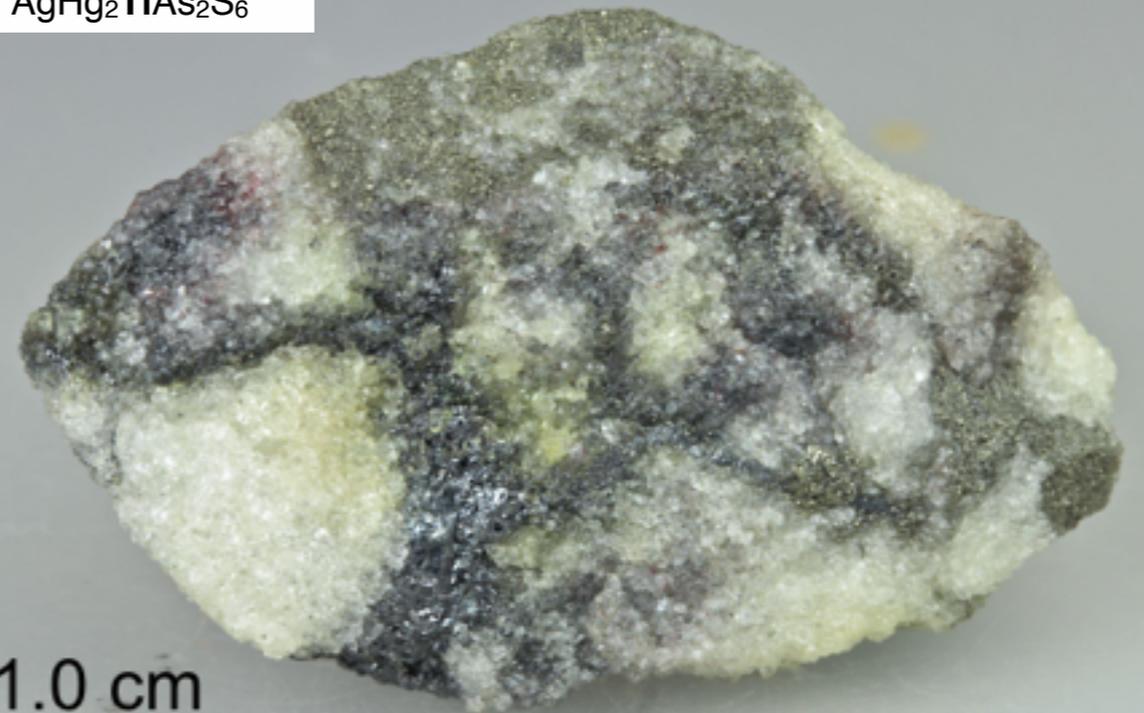
Protochabournéite



Protochabournéite



Arsiccioite

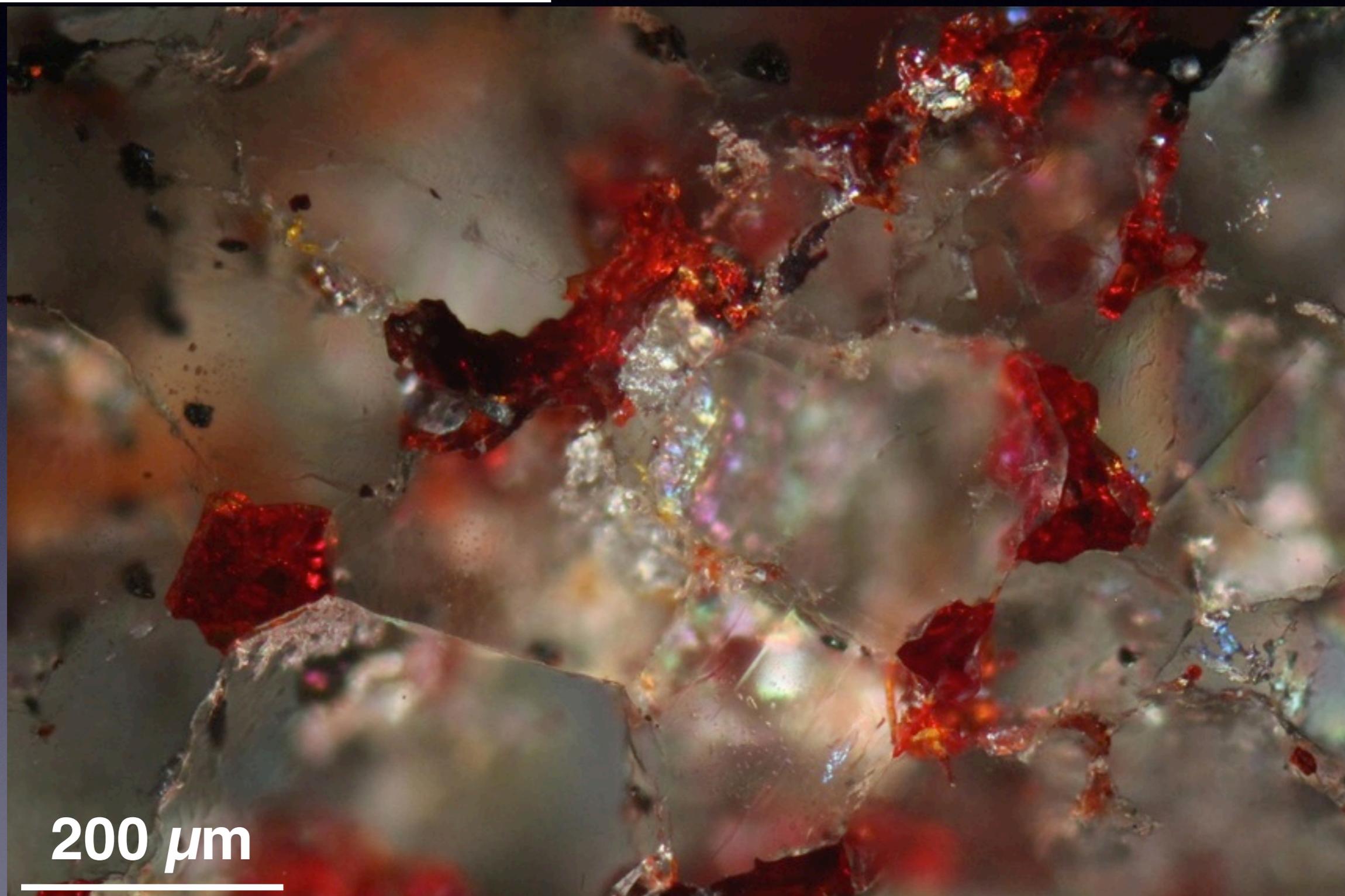


Mercury-arsenic sulfosalts from the Apuan Alps (Tuscany, Italy). II. Arsiccioite, $\text{AgHg}_2\text{TlAs}_2\text{S}_6$, a new mineral from the Monte Arsiccio mine: occurrence, crystal structure and crystal chemistry of the routhierite isotypic series

C. BIAGIONI^{1*}, E. BONACCORSI¹, Y. MOÉLO², P. ORLANDI^{1,3}, L. BINDI⁴, M. D'ORAZIO¹ AND S. VEZZONI¹

Arsiccioite

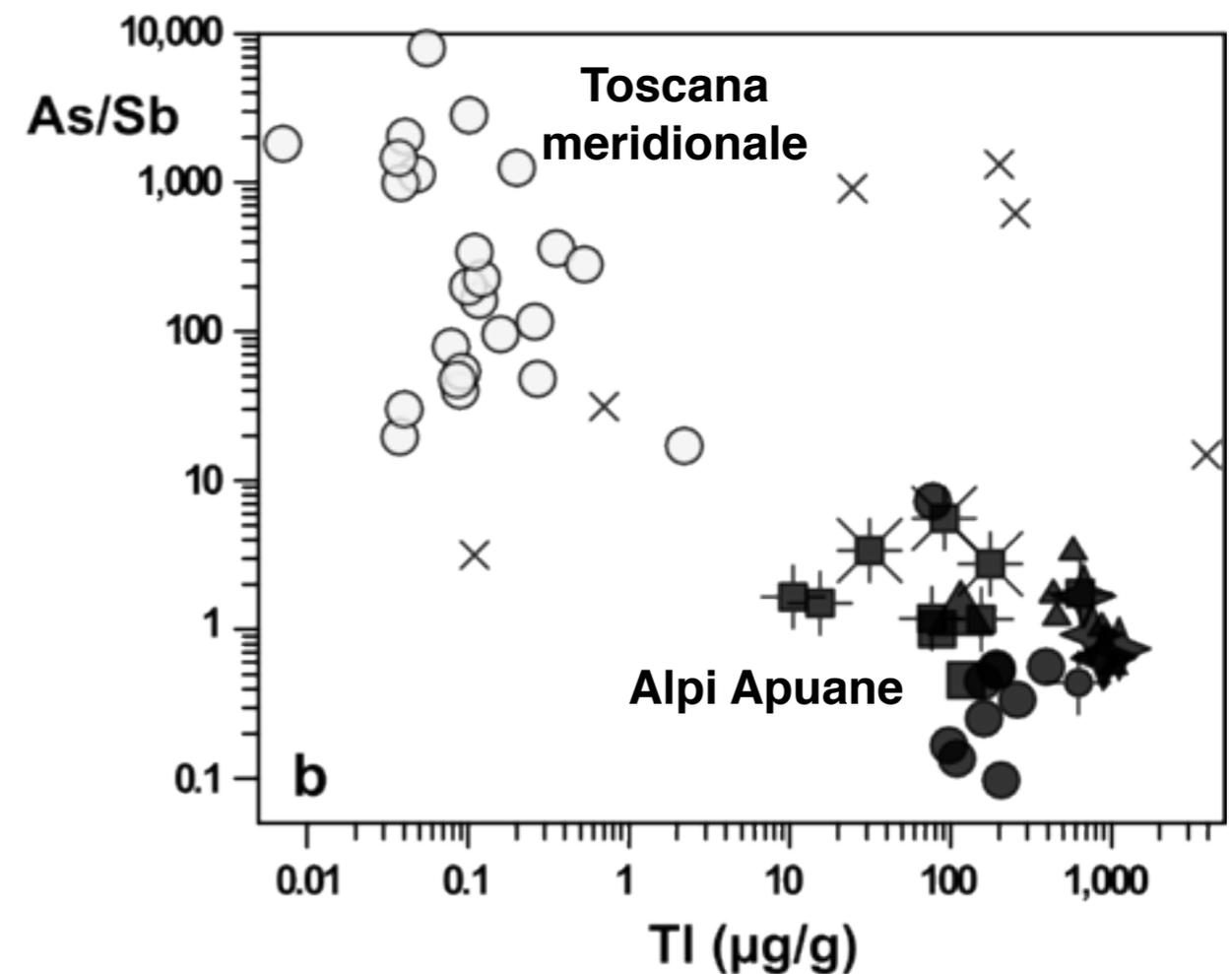
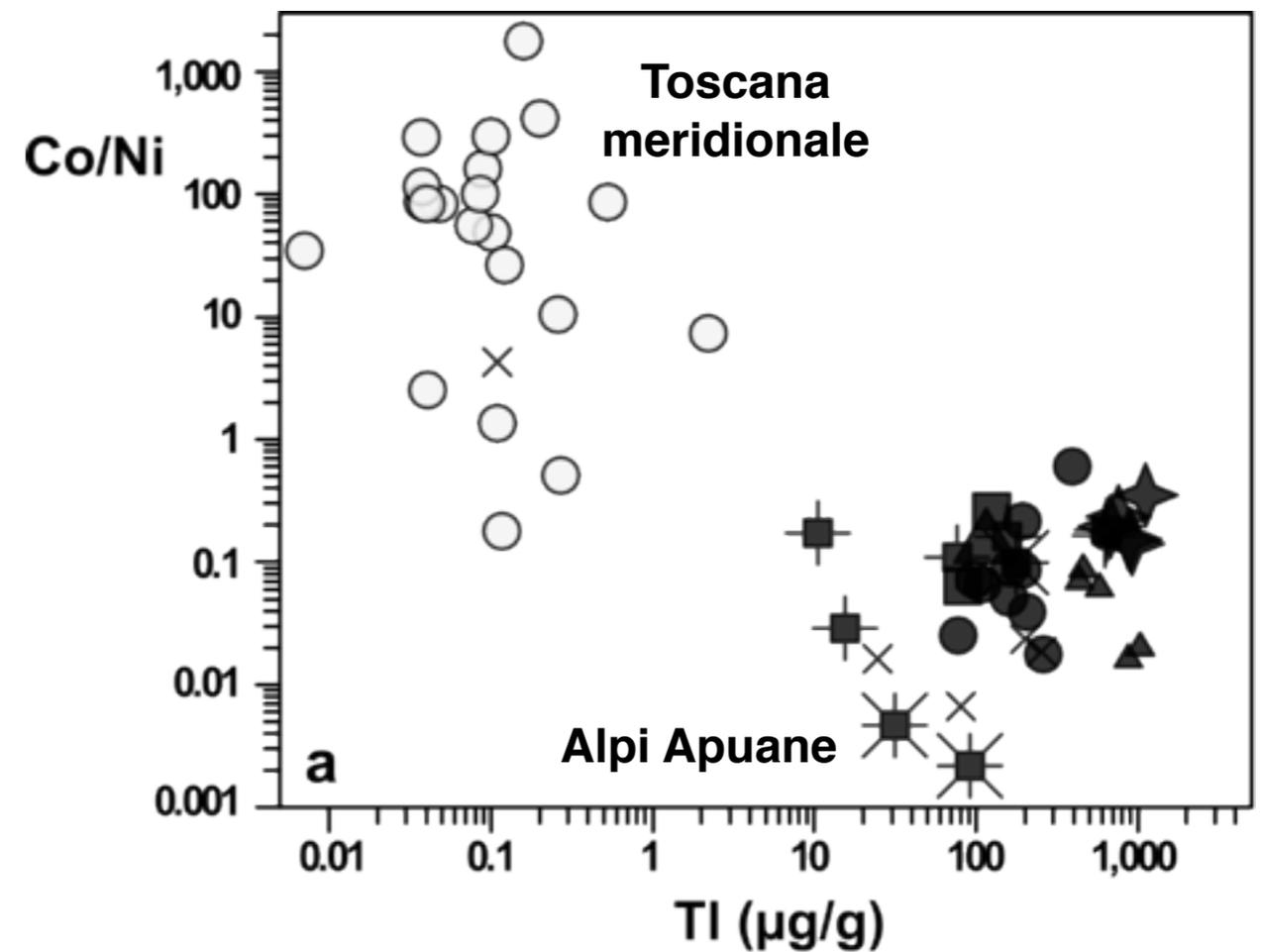
Boscardinite
Protochabournéite



La pirite tallifera delle Alpi Apuane meridionali

Il tallio è contenuto in concentrazioni alte o molto alte (10 - 1000 $\mu\text{g/g}$) nell'pirite dell'intero distretto minerario. Il tallio è associato a concentrazioni elevate o molto elevate di Sb e As. In aggiunta, i drenaggi acidi delle ex miniere sono ricchi in Fe, SO_4^{2-} , Mn, Al, Zn, Cd, Mn, Pb, Cu, Hg.

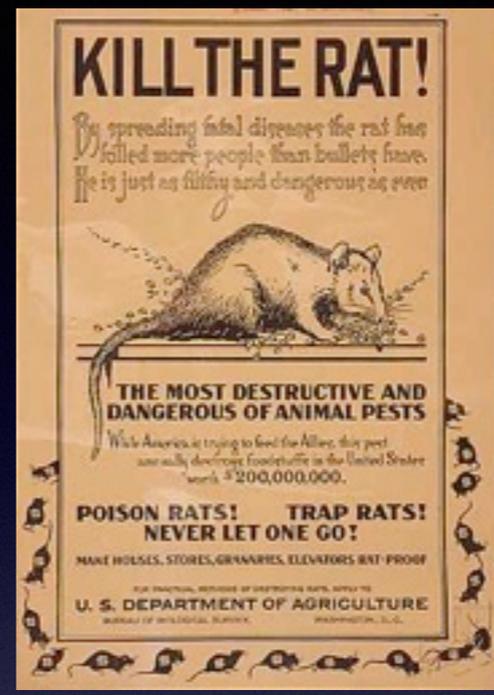
La pirite dei grandi giacimenti della Toscana meridionale (Gavorrano, Boccheggiano, Niccioleta, Campiano, Fenice Capanne), estratta in milioni di tonnellate, è invece priva di tallio.



H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr				

Thallium

Informazioni essenziali sul Tallio (Tl)



Lorandite (Allchar, Rep. Macedonia)

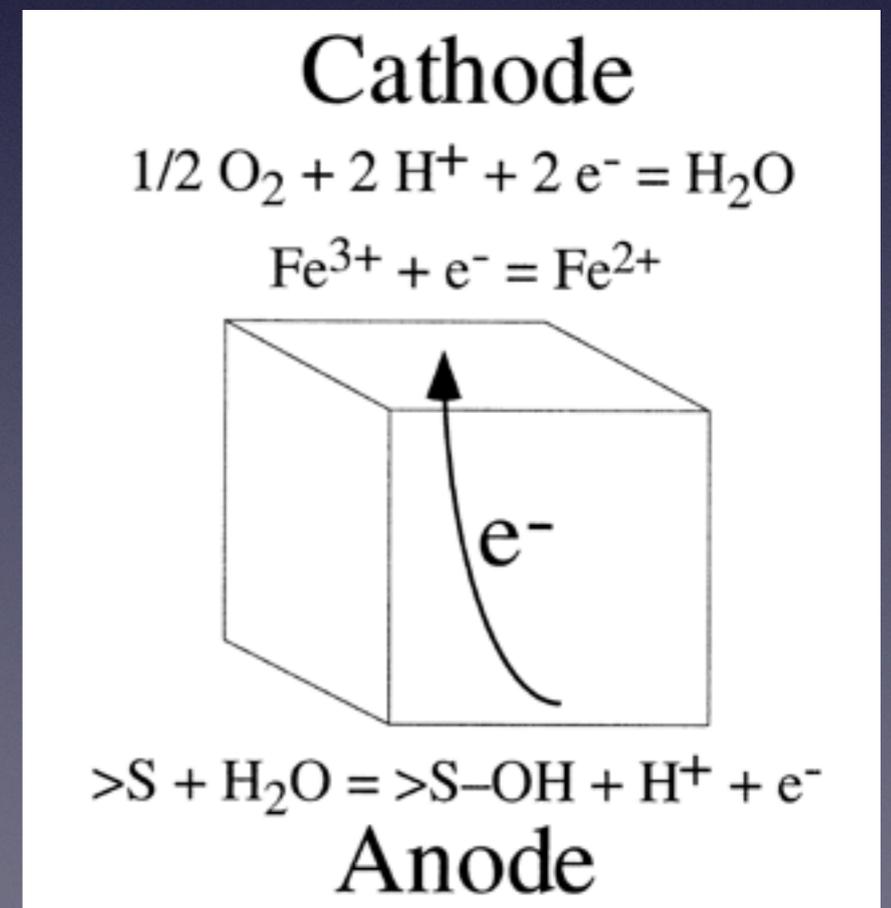
- Scoperto nel 1861 da W. Crookes
- Metallo tenero, malleabile, bianco-bluastrò. Densità = 11.83 g/cm³
- Ha due stati di ossidazione, +1 (più stabile) e +3 (meno stabile)
- Il raggio ionico del Tl⁺ (0.147 nm) è simile a quello del K⁺ (0.133 nm)
- Sulla Terra è un elemento disperso ma concentrato nella Crosta Continentale (0.49 g/t)
- Si ottiene come sottoprodotto del trattamento industriale di solfuri (es. pirite, sfalerite)
- Usato inizialmente come topicida e insetticida (+ trattamento sifilide, depilatorio), oggi è impiegato nell'industria elettronica (semiconduttori, misuratori di radioattività), ottica (lenti ad alto indice di rifrazione, colorante vetri, spettrometri infrarosso, fibre ottiche), e come colorante (es. fuochi di artificio). Produzione mondiale e costo nel 2011: ~ 10 tonnellate, 6000 \$/kg
- Elemento altamente tossico per l'uomo e per molti altri esseri viventi

Meccanismi di ossidazione della pirite

- La pirite è un semiconduttore → reazioni anodiche e reazioni catodiche
- Si può trasferire solo uno/due elettroni alla volta → processo multistep
- La velocità di reazione varia in funzione di grana, tessitura, morfologia superficiale e composizione chimica (As, Co, Ni, Cu, Sb, Au, Ag, Bi, Cd, Hg, Mo, Pb, Sb, Se, Te, **Tl**, Zn) della pirite.



La velocità di ossidazione della pirite dipende fortemente dalla concentrazione di Fe^{3+}

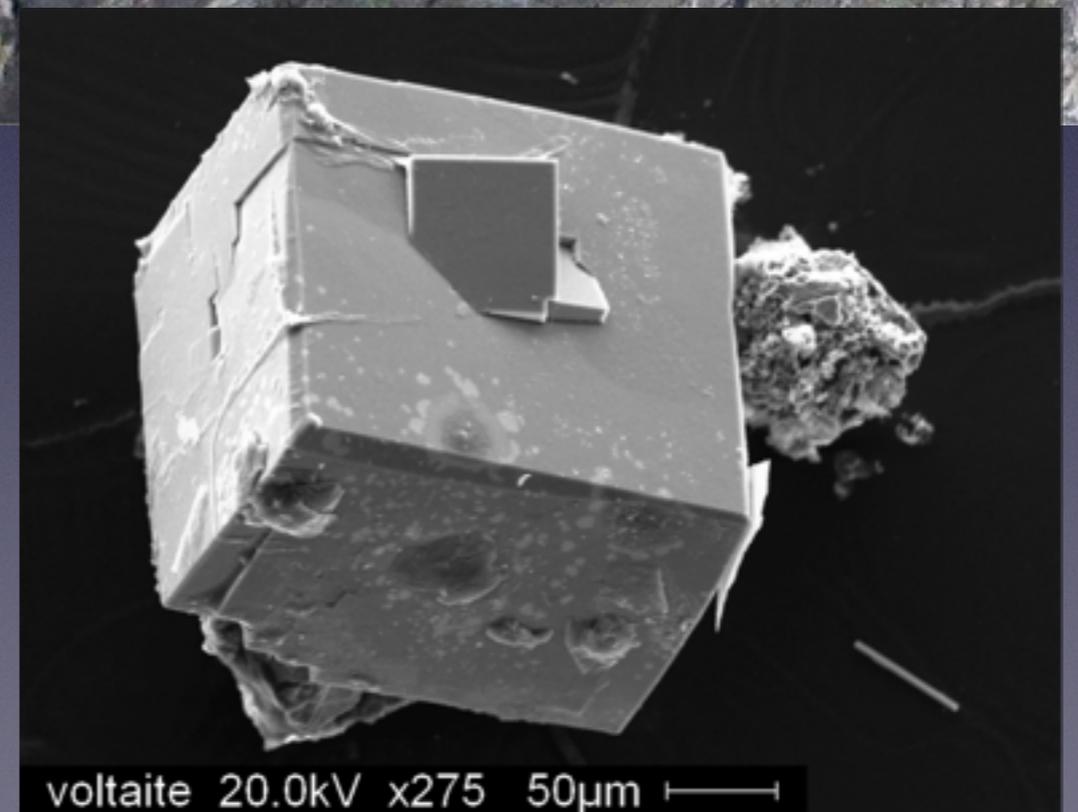
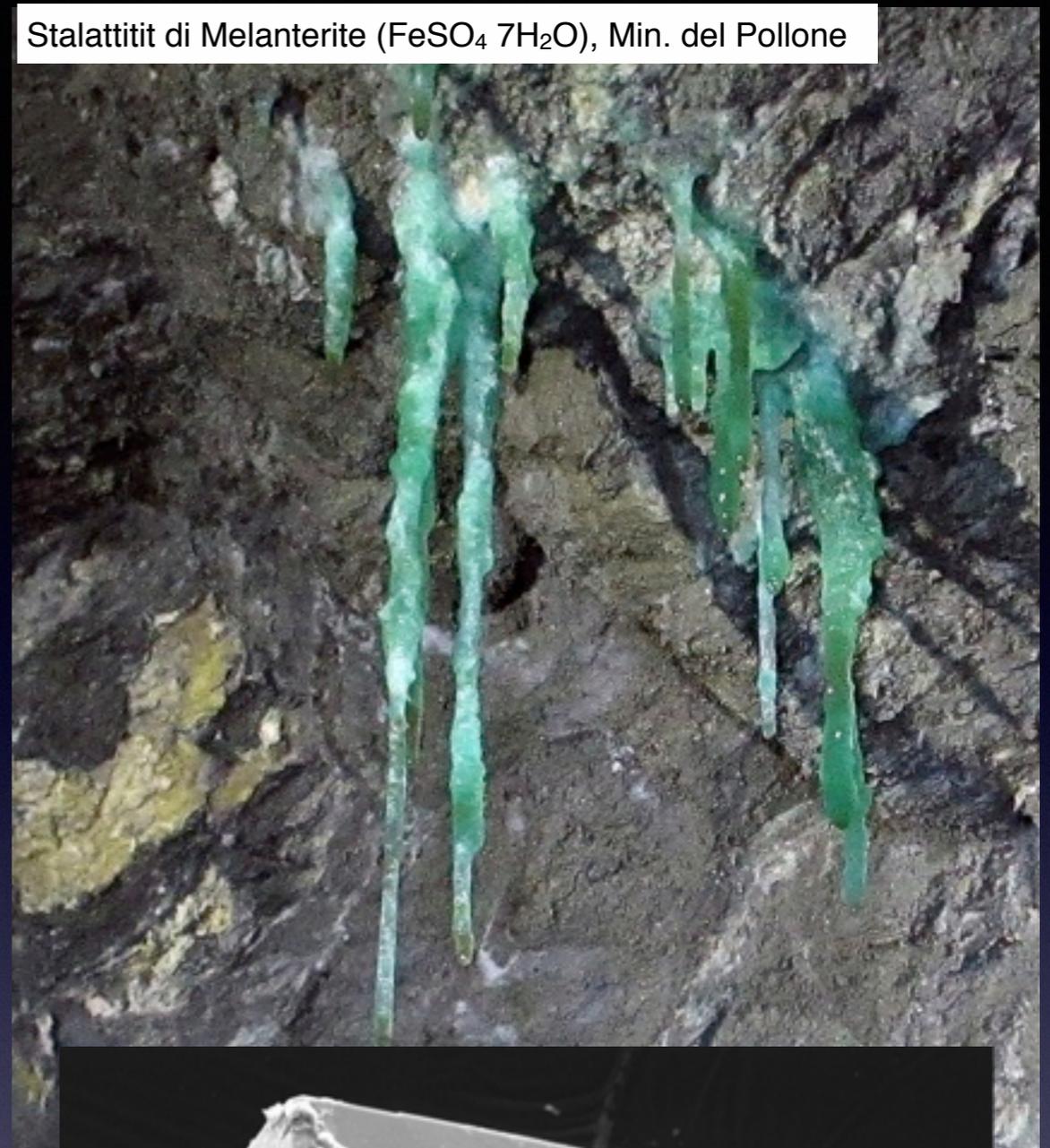


Meccanismi di ossidazione della pirite: produzione di solfati di ferro secondari

Incrostazioni di Jarosite ($\text{KFe}_3^{3+}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$), gall. Sant'Olga, Min. di Monte Arsiccio



Stalattiti di Melanterite ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Min. del Pollone



voltaite 20.0kV x275 50µm

Voltaite ($\text{K}_2\text{Fe}_5^{2+}\text{Fe}_3^{3+}\text{Al}(\text{SO}_4)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$), Min. di Fornovolasco

Voltaite: ~ 10% del sito del K occupato da TI → ~ 2 wt% TI !

Meccanismi di ossidazione della pirite: processi biotici

Abbondanza di pirite microcristallina
(grana 1-100 μm)

+

Abbondanza di acque sotterranee

Le Alpi Apuane sono una delle regioni più piovose d'Italia, più di 3000 mm/a

+

Abbondanza di carbonio organico dai suoli sovrastanti le gallerie



Proliferaazione di vita microbica (bacteria, archaea, algae, protozoa, funghi, artropoda)



Batteri “ossidatori del ferro”

Specie finora identificate nelle miniere del Pollone e di Monte Arsiccio

(G. Di Giuseppe e C. Fusi, Dipartimento di Biologia - Università di Pisa):

Acidithiobacillus ferrooxidans, Sulfobacillus, Leptospirillum



Quanto velocemente sono cresciute queste colonie
dopo la fine dell'attività mineraria ?

Produzione di acque acide ad lato contenuto di metalli



Sorgente "Vaccareccia"
Sant'Anna di Stazzema

**Sorgente presso Foce
di Sant'Anna
(771 m s.l.m.)**

**pH = 7.82
EC = 352 μ S/cm**

**SO₄ = 4.2 mg/L
Fe = 25 μ g/L
Zn = 0.7 μ g/L
Al = < 1 μ g/L**

**As = 0.2 μ g/L
Cu = 0.6 μ g/L
Mn = 0.5 μ g/L
Sb = 0.1 μ g/L
Ni = 3 μ g/L
Pb = 0.1 μ g/L
Cd = 0.01 μ g/L
Tl = 0.03 μ g/L
Co = 0.1 μ g/L
Th = < 0.01 μ g/L
U = 0.1 μ g/L**

**AMD
Min. del Pollone
(gall. di Ribasso
174 m s.l.m.)**

**pH = 1.92
EC = 4960 μ S/cm
Eh = 0.60 V**

**SO₄ = 5800 mg/L
Fe = 1092 mg/L
Zn = 62 mg/L
Al = 21 mg/L**

**As = 6700 μ g/L
Cu = 3000 μ g/L
Mn = 2300 μ g/L
Sb = 630 μ g/L
Ni = 480 μ g/L
Pb = 390 μ g/L
Cd = 390 μ g/L
Tl = 310 μ g/L
Co = 220 μ g/L
Th = 130 μ g/L
U = 80 μ g/L**



Min. del Pollone, pozza di acqua fortemente acida

Dalle miniere all'ambiente



Discarica della min. di Monte Arsiccio



Discarica della min. del Pollone



Min. di Monte Arsiccio, drenaggio acido



Min. di Monte Arsiccio, drenaggio acido

2 g/L ferro X 5 L/sec x 31.536.000 sec (= 1 anno) =

315 tonnellate di ferro all'anno \approx

80 m³ di idrossisolfati di ferro



Min. di Monte Arsiccio, ingresso gall. Sant'Olga



Min. del Pollone, drenaggio gall. di ribasso

Il Torrente Baccatoio



18 gennaio 2013



19 gennaio 2014

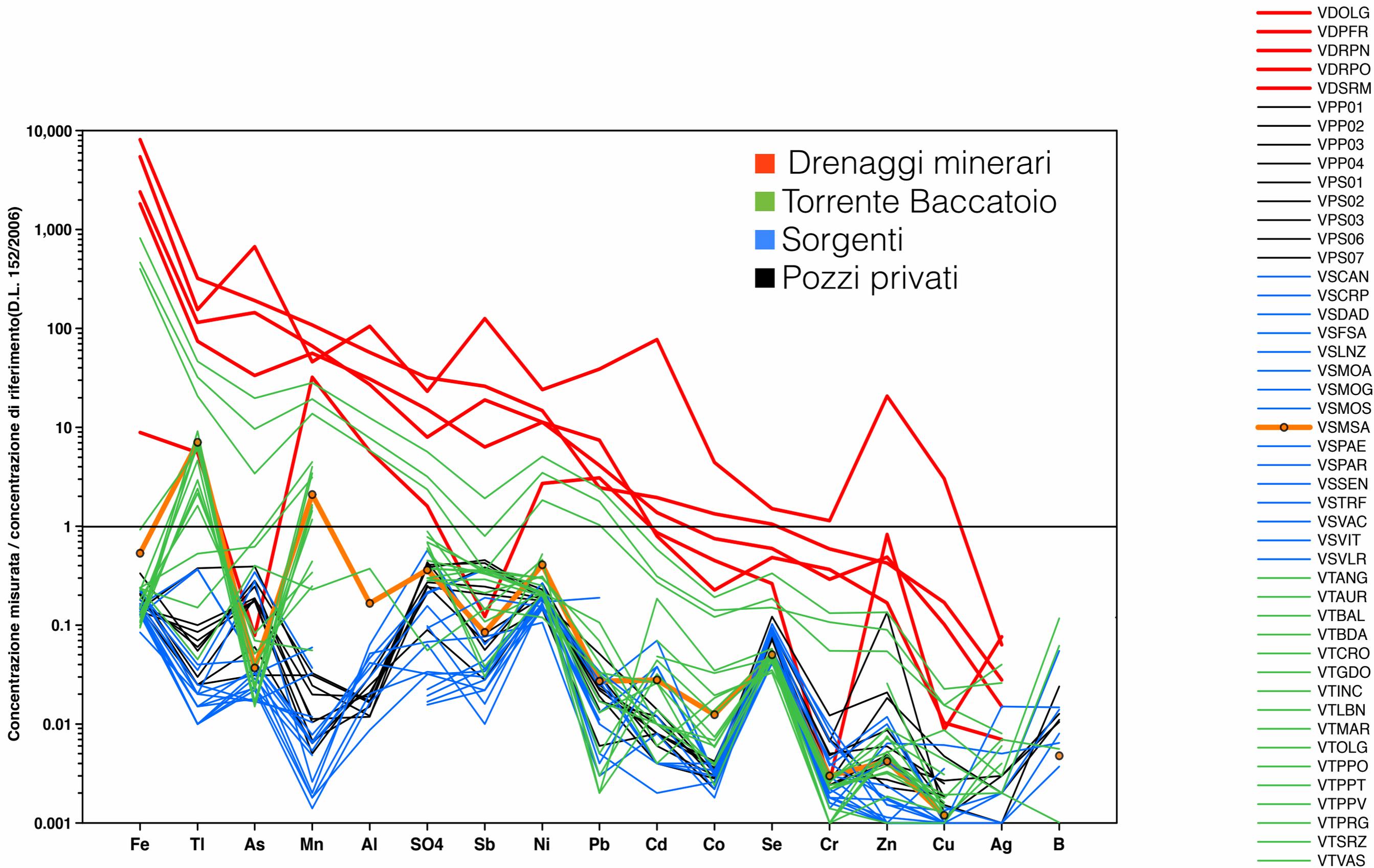


17 giugno 2014



15 settembre 2015

Contaminazione acque del bacino del Torrente Baccatoio



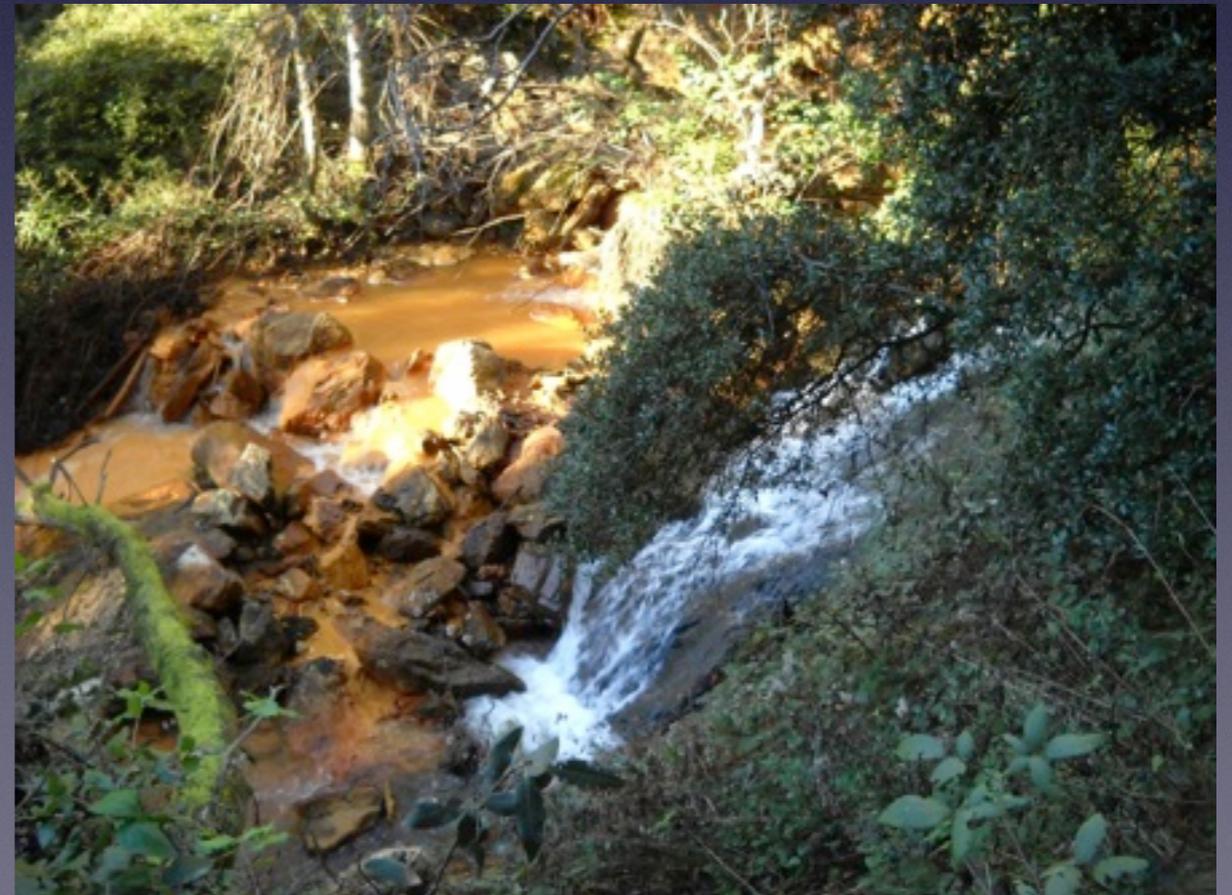
La sorgente dell'inquinamento della rete idropotabile di Valdicastello - Pietrasanta



La sorgente "Molini di Sant'Anna", 12 ottobre 2014

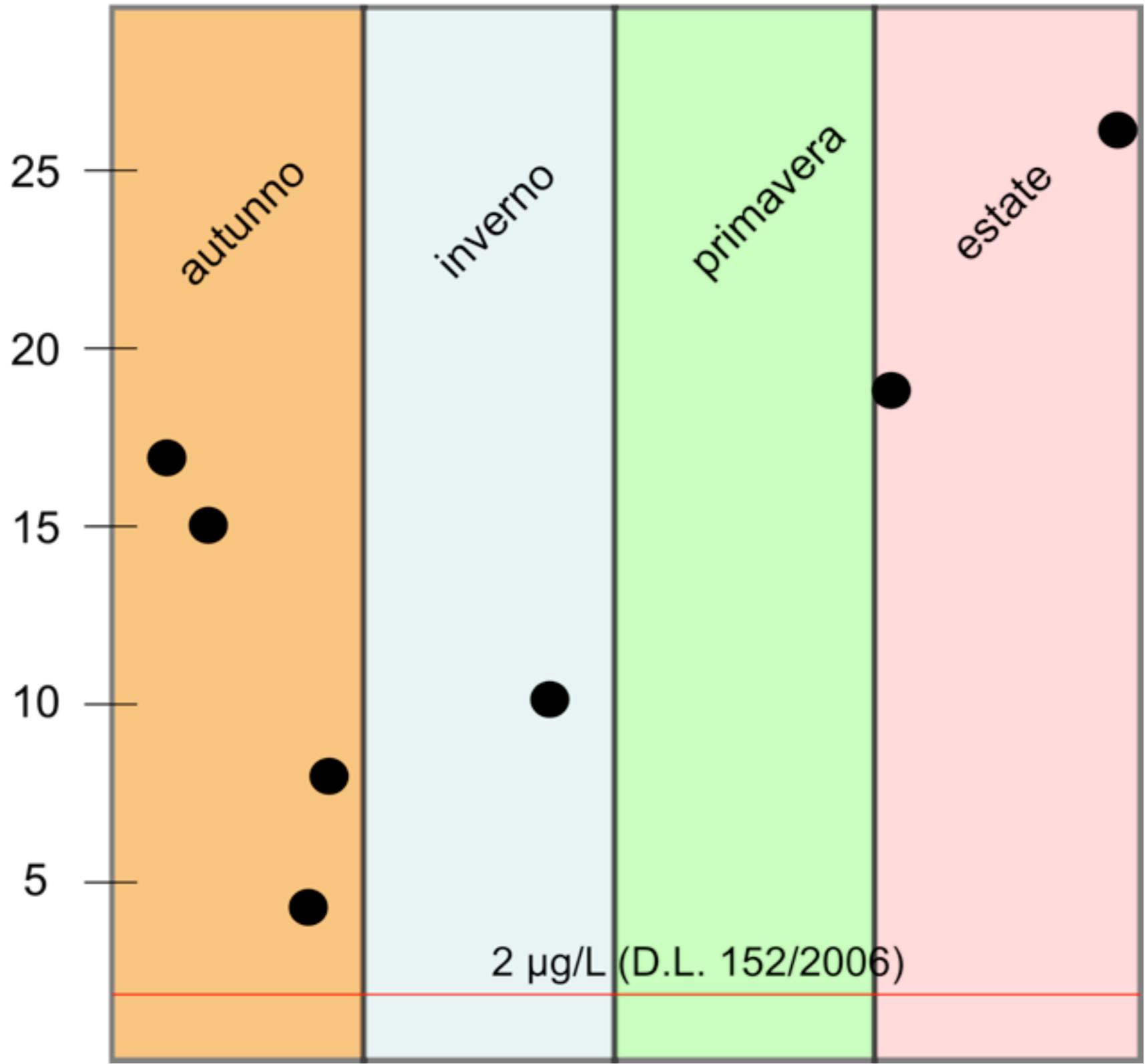


La sorgente in scarico, 9 dicembre 2014



Sorgente "Molini di Sant'Anna"

Tallio ($\mu\text{g/L}$)



100% rete di idrica di Valdicastello Carducci

10% (?) di quella di Pietrasanta

Marcato andamento stagionale con diluizione di una sorgente contaminata e più profonda con acque meteoriche superficiali

2 $\mu\text{g/L}$ (D.L. 152/2006)

L'emergenza sanitaria: le azioni intraprese

- **11 settembre 2014: segnalazione del DST-UNIPisa a ASL 12;**
- **3 ottobre 2014: ordinanza sindacale non potabilità a Valdicastello;**
- **7 novembre 2014: ordinanza sindacale non potabilità nel centro storico di Pietrasanta;**
- **inverno 2014 fino ad oggi: sostituzione tubature;**
- **inverno 2014: inizio studio epidemiologico ASL 12 Versilia - USL Siena + ICCOM-CNR Pisa**
- **primavera 2015: Accordo di Programma tra Regione Toscana - Comune di Pietrasanta e- Università di Pisa/Dipartimento di Scienze della Terra**



Sorg. "Molini di Sant'Anna", vasca di decantazione

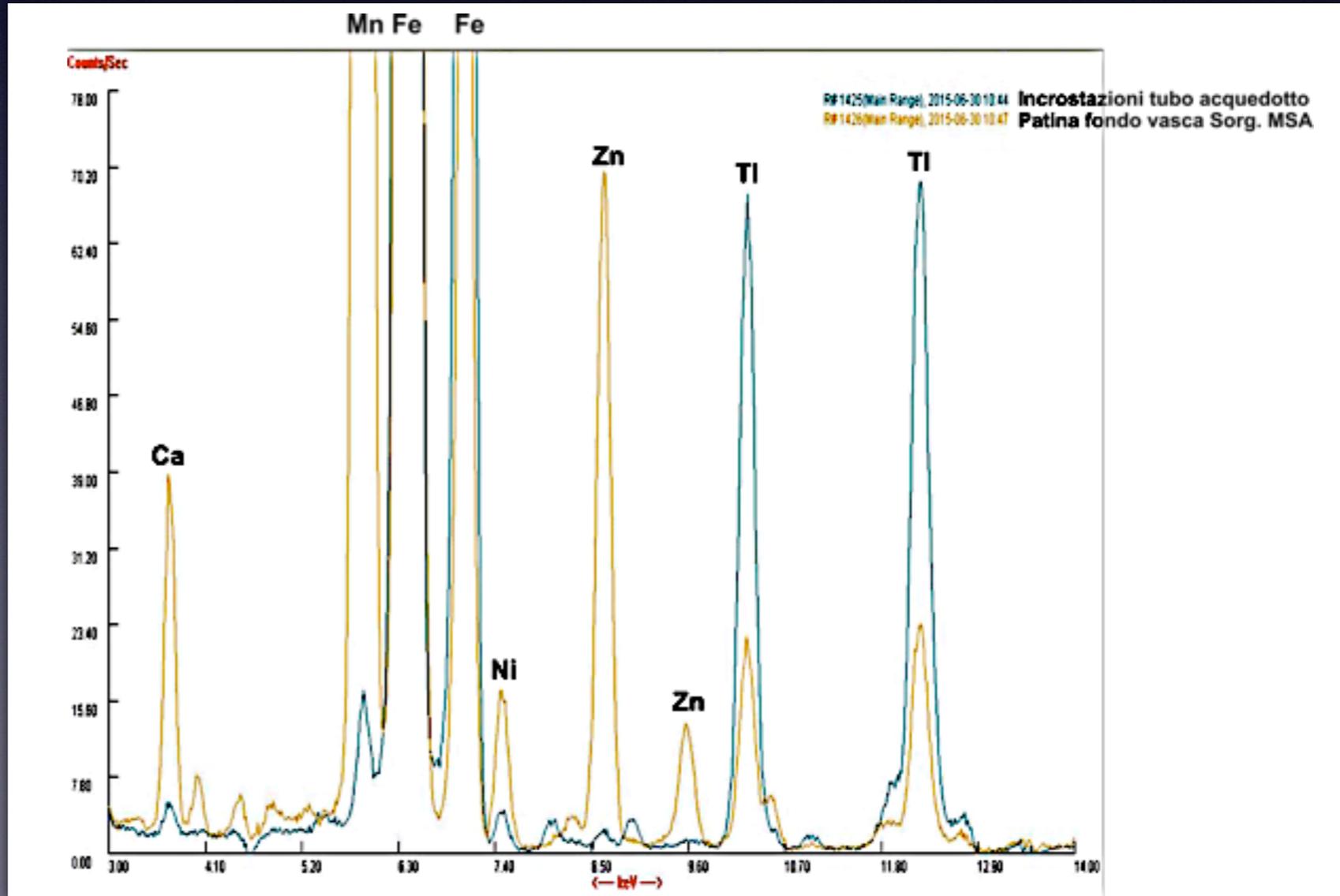


Sezione di tubo in acciaio al manganese dell'acquedotto di Valdicastello

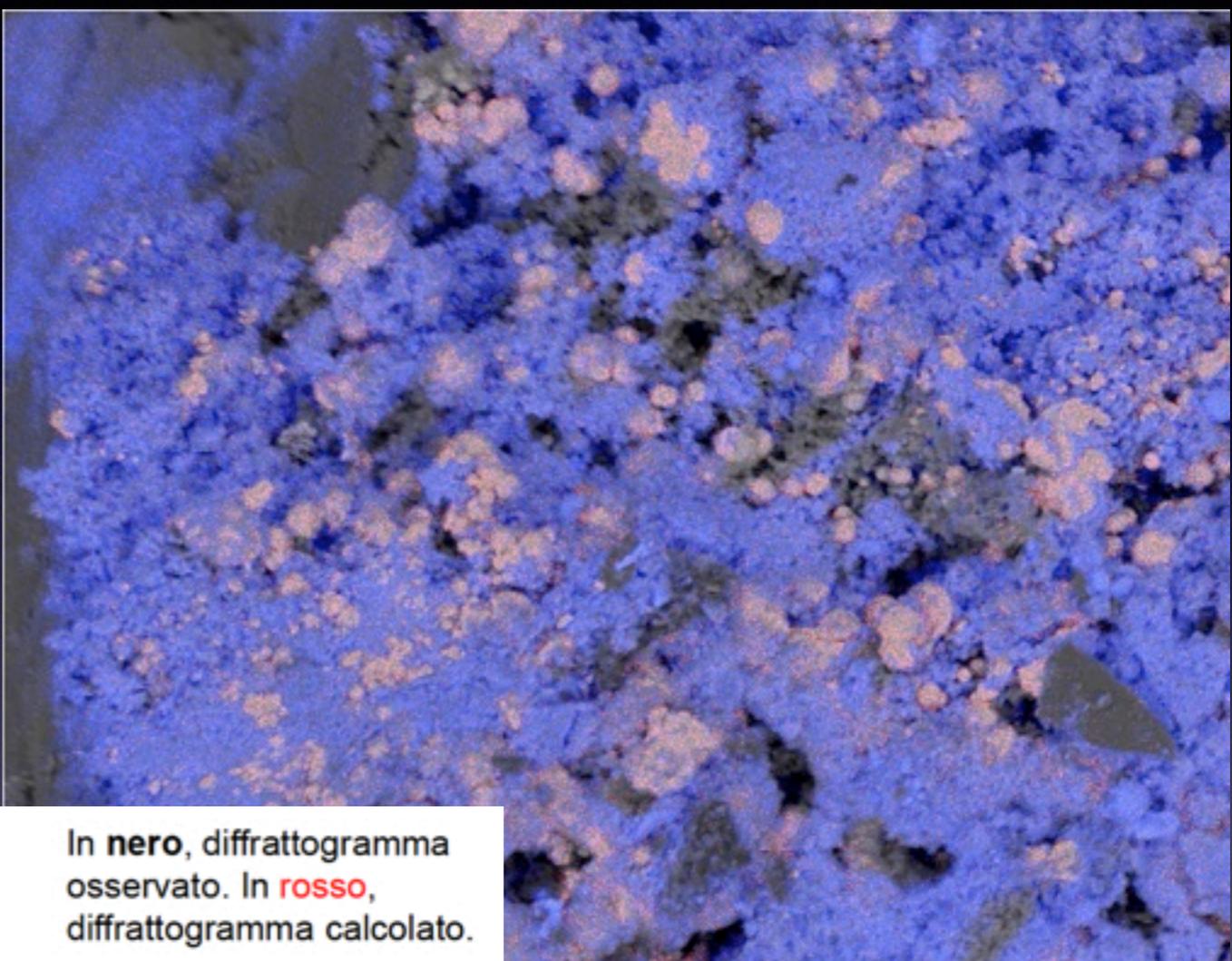
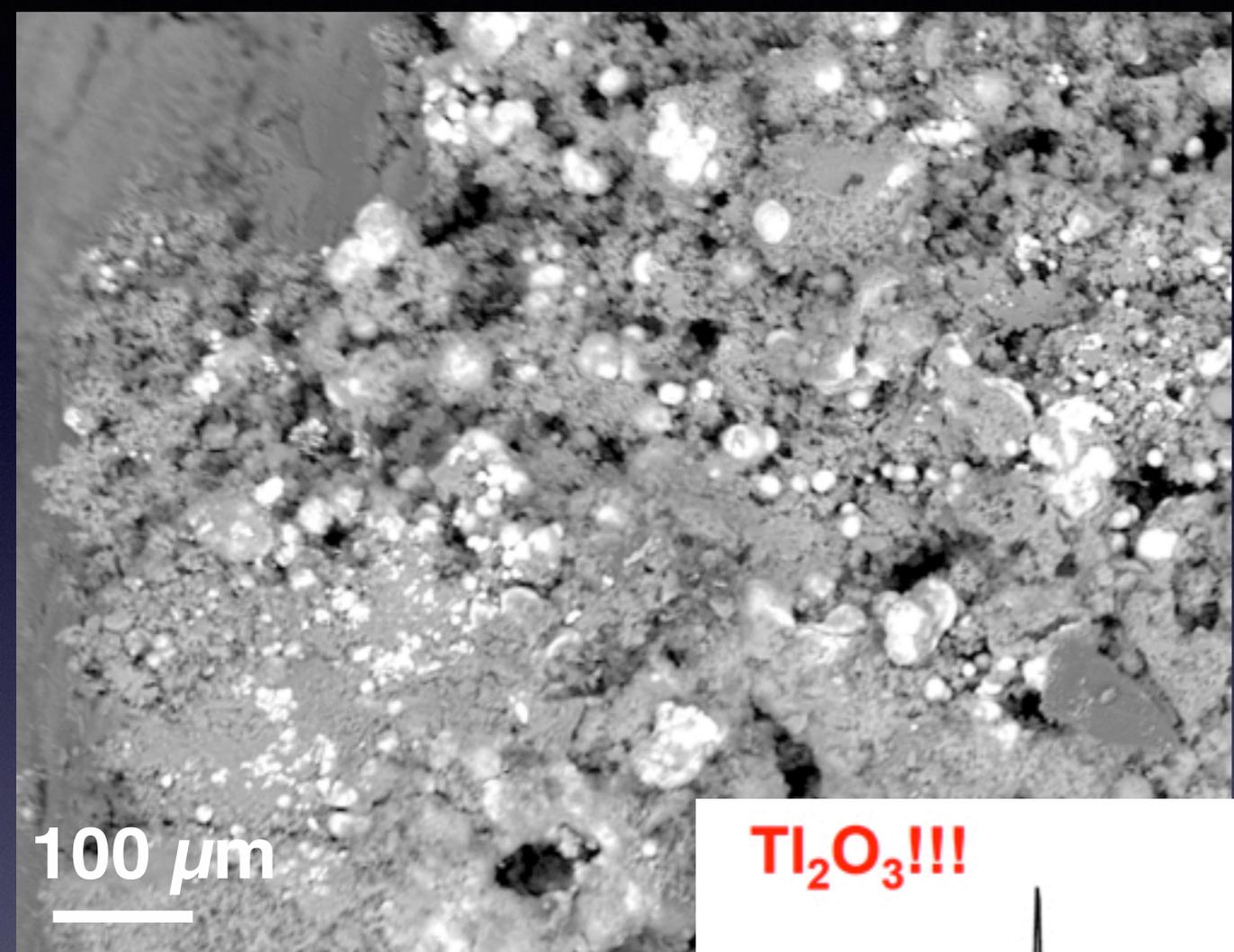
La sorgente dell'inquinamento della rete idropotabile di Valdicastello - Pietrasanta

Significativa contaminazione da tallio anche nelle tubature dell'acquedotto

(*bulk* incrostazione tubo 1.52 wt% Tl !!!)

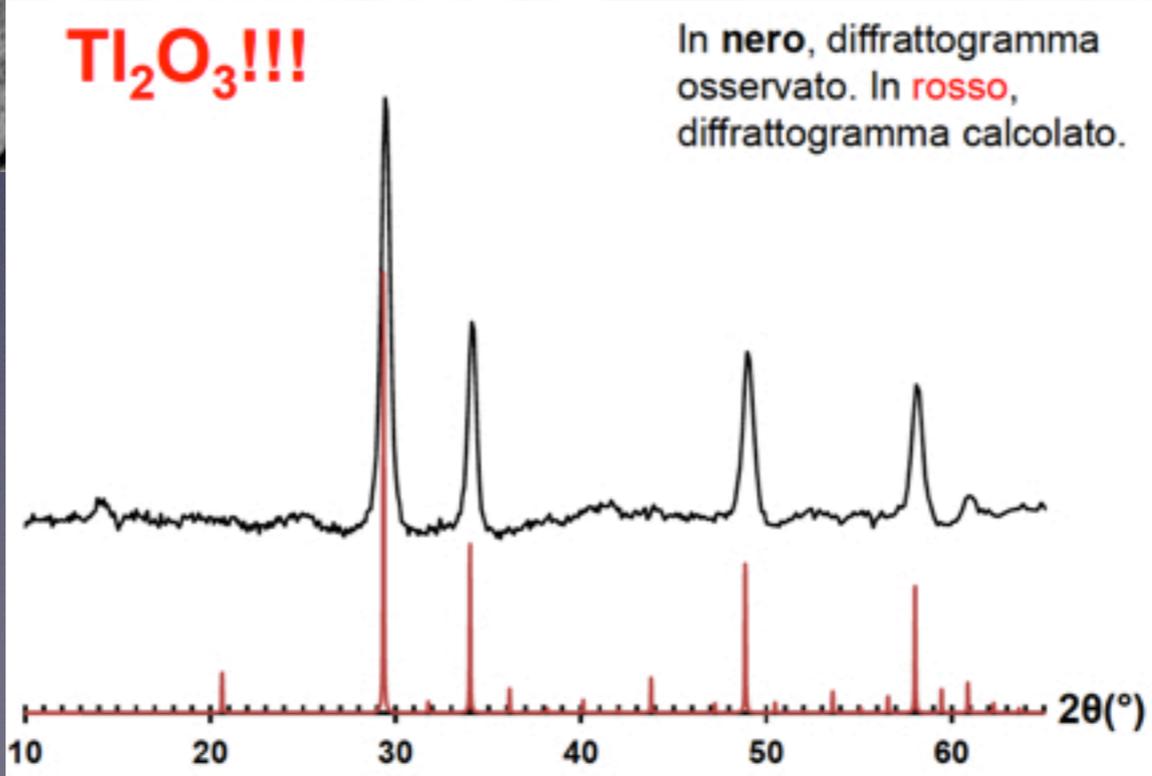


Incrostazioni all'interno delle tubazioni della rete idropotabile
di Valdicastello - Pietrasanta:
Indagini mineralogiche e chimiche



100 μm

Immagine SEM-BSE



Mappa raggi X. Rosa: tallio, blu: ferro

Avicennite

Diffrattogramma raggi X.

Dalla sorgente “Molini di Sant’Anna” acque contaminate in tallio (probabilmente sotto forma sia di specie disciolte di Tl(I) e di Tl (III) sia di micro- e nanoparticelle solide di ossido di tallio) entrano nella rete acquedottistica di Valdicastello e Pietrasanta. Inizia l’emergenza sanitaria.

Intossicazione acuta (avvelenamento per ingestione)

Disturbi:

- ✓ gastro-intestinali: dolori addominali intensi, nausea, vomito, diarrea con sangue, necrosi del fegato.
- ✓ cardiaci:
ipotensione e bradicardia, seguita da ipertensione e tachicardia, necrosi miocardica, aritmie, infarto.
- ✓ neurologici:
neuropatie del sistema nervoso periferico, paralisi ascendente, arresto respiratorio.
- ✓ renali.
- ✓ dermatologici:
perdita dei capelli.

Intossicazione cronica (ingestione/esposizione per lungo tempo)

Disturbi:

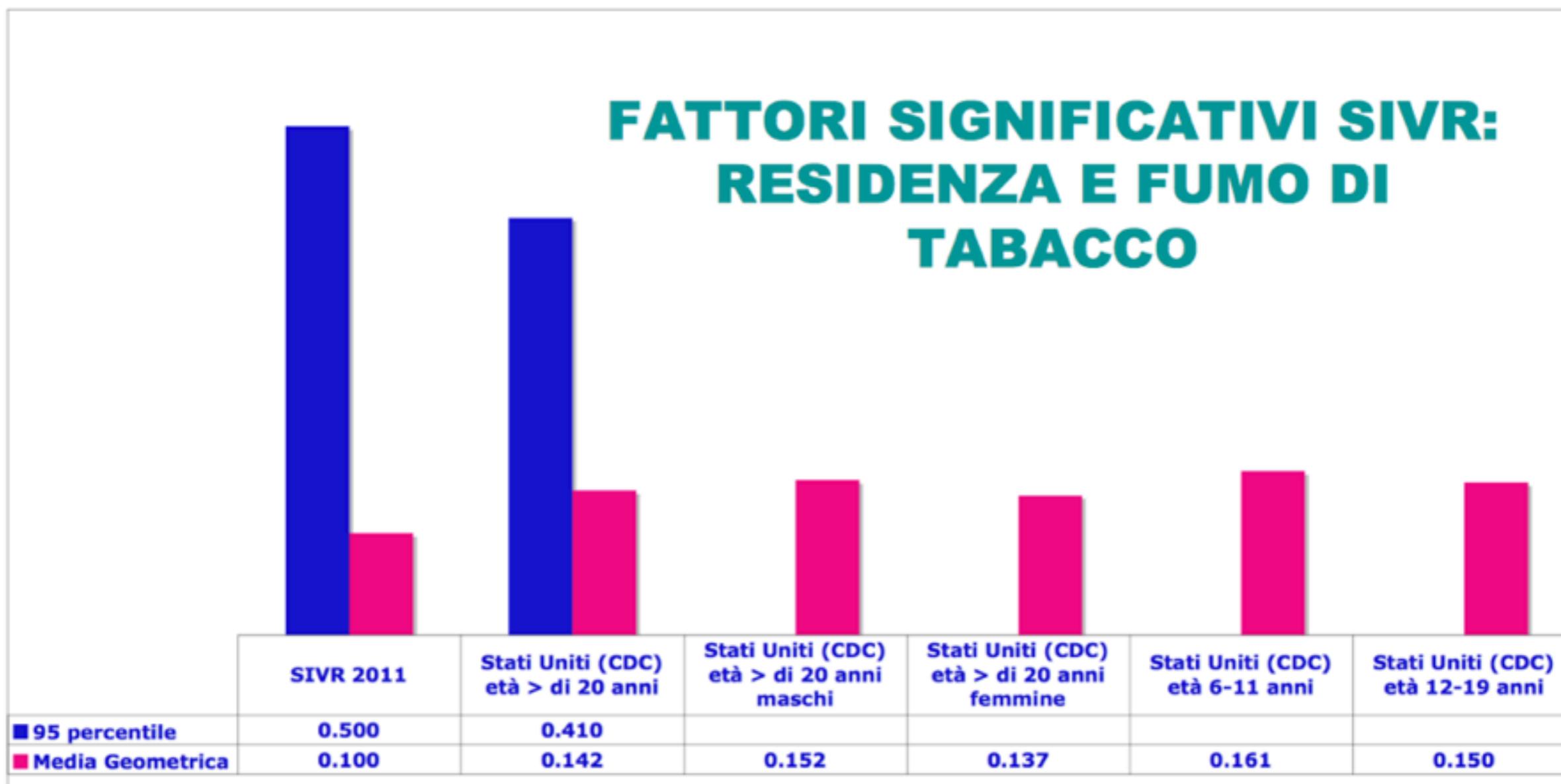
- ✓ neurologici: polineuropatia (formicolii e dolori mani e piedi), sensazioni di paralisi, debolezza, dolori muscolari e alle articolazioni, tremori, cefalea, insonnia.
- ✓ visivi: alterazione visione colori, riduzione della vista, paralisi muscoli oculari.
- ✓ psichiatrici: depressione, apatia, ansia
- ✓ dermatologici: perdita eccessiva di capelli, ciglia e sopracciglia; linee di Mee’s sulle unghie.
- ✓ gastro-intestinali: dolori addominali,
- ✓ fetali: nascita pre termine con basso peso.

RIFERIMENTI

popolazione generale

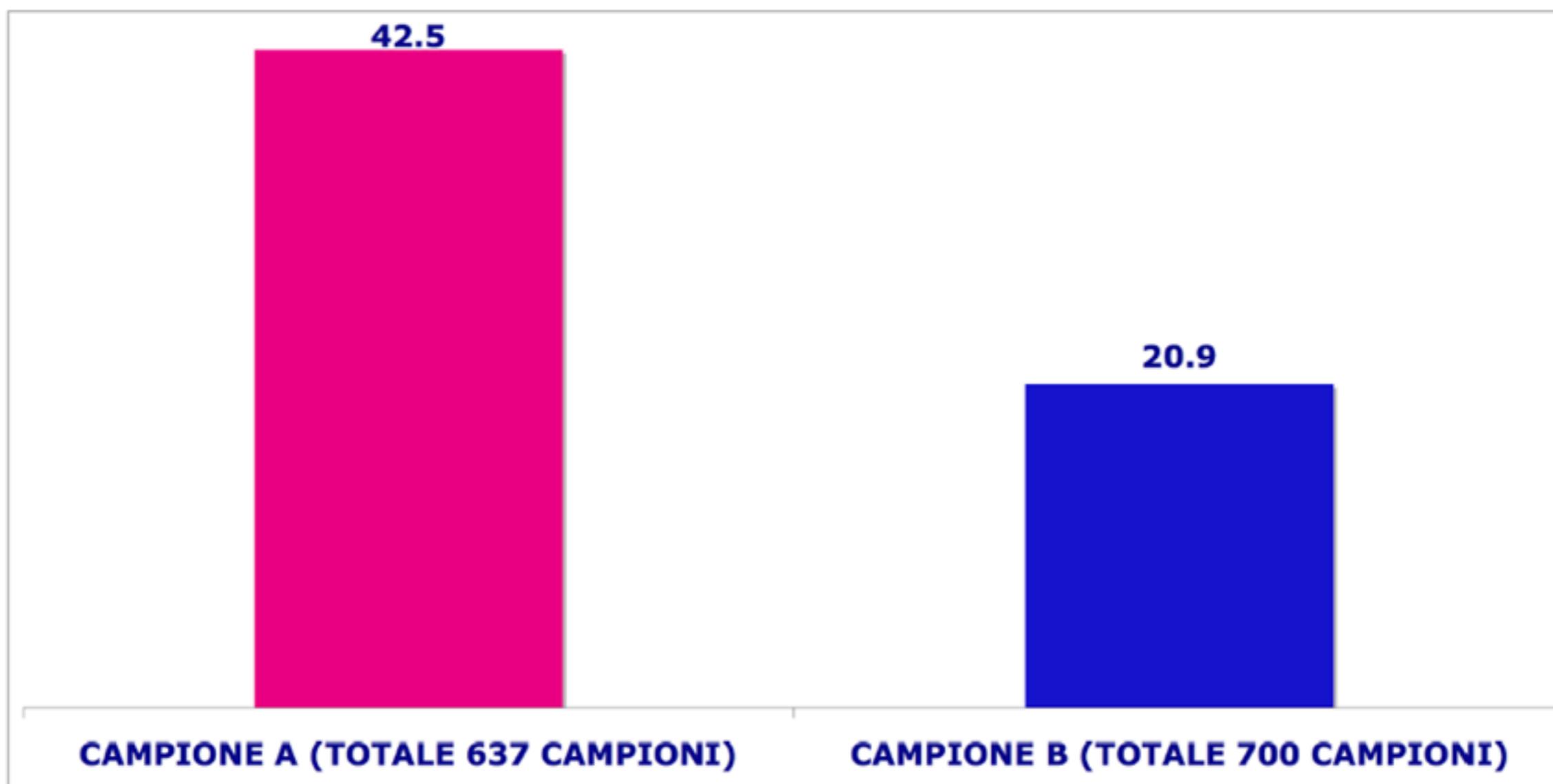
Tallio urina microgrammi/L

**FATTORI SIGNIFICATIVI SIVR:
RESIDENZA E FUMO DI
TABACCO**



Esposizione degli abitanti alla contaminazione da tallio

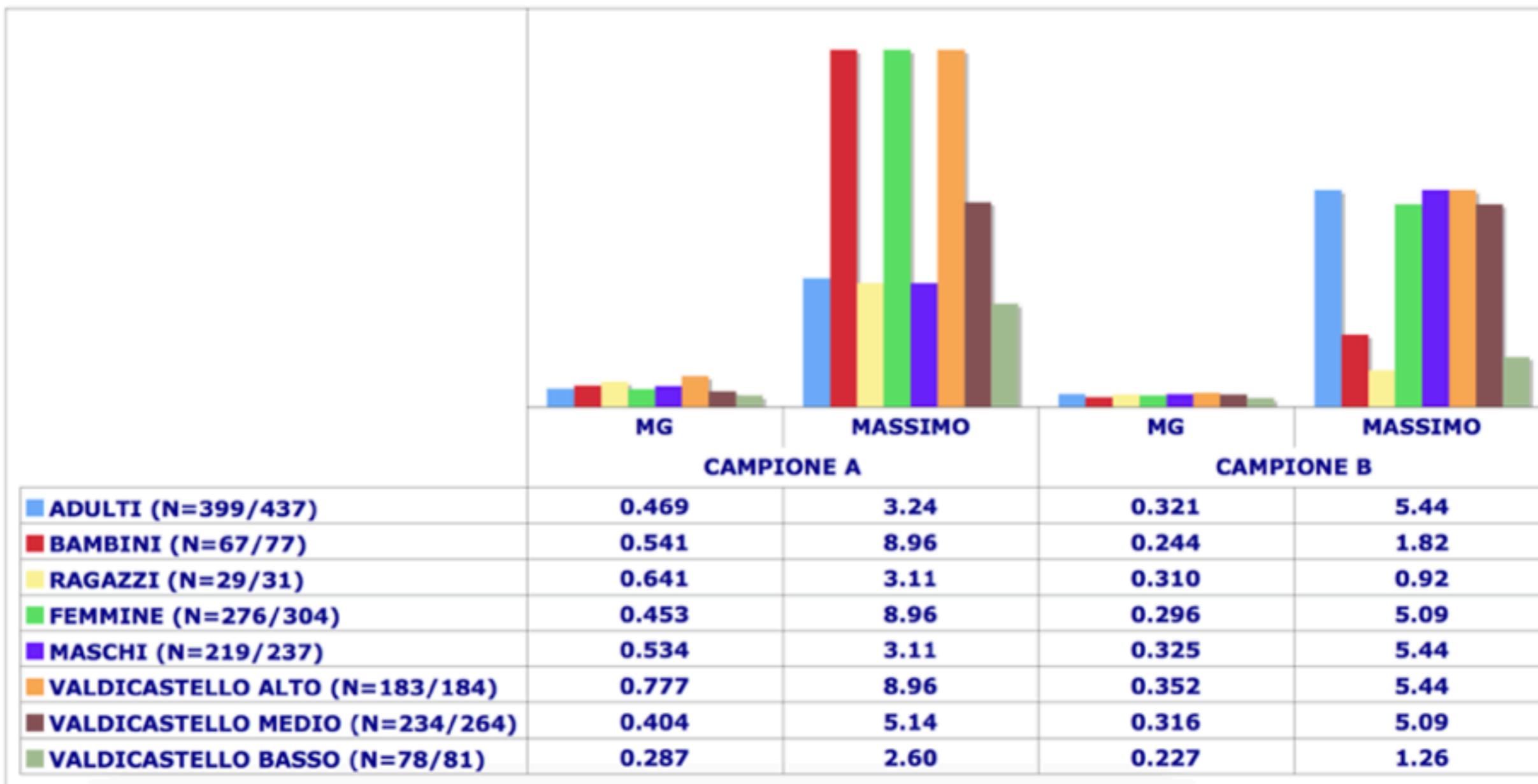
TOTALE CAMPIONI **% DATI SUPERIORE 0,5 microgrammi/L**



Dati: Aprea M.C., Sciarra G., Dipartimento Interaziendale Regionale dei Laboratori di Sanità Pubblica di Area Vasta - LSP Azienda USL di Siena

Esposizione degli abitanti alla contaminazione da tallio

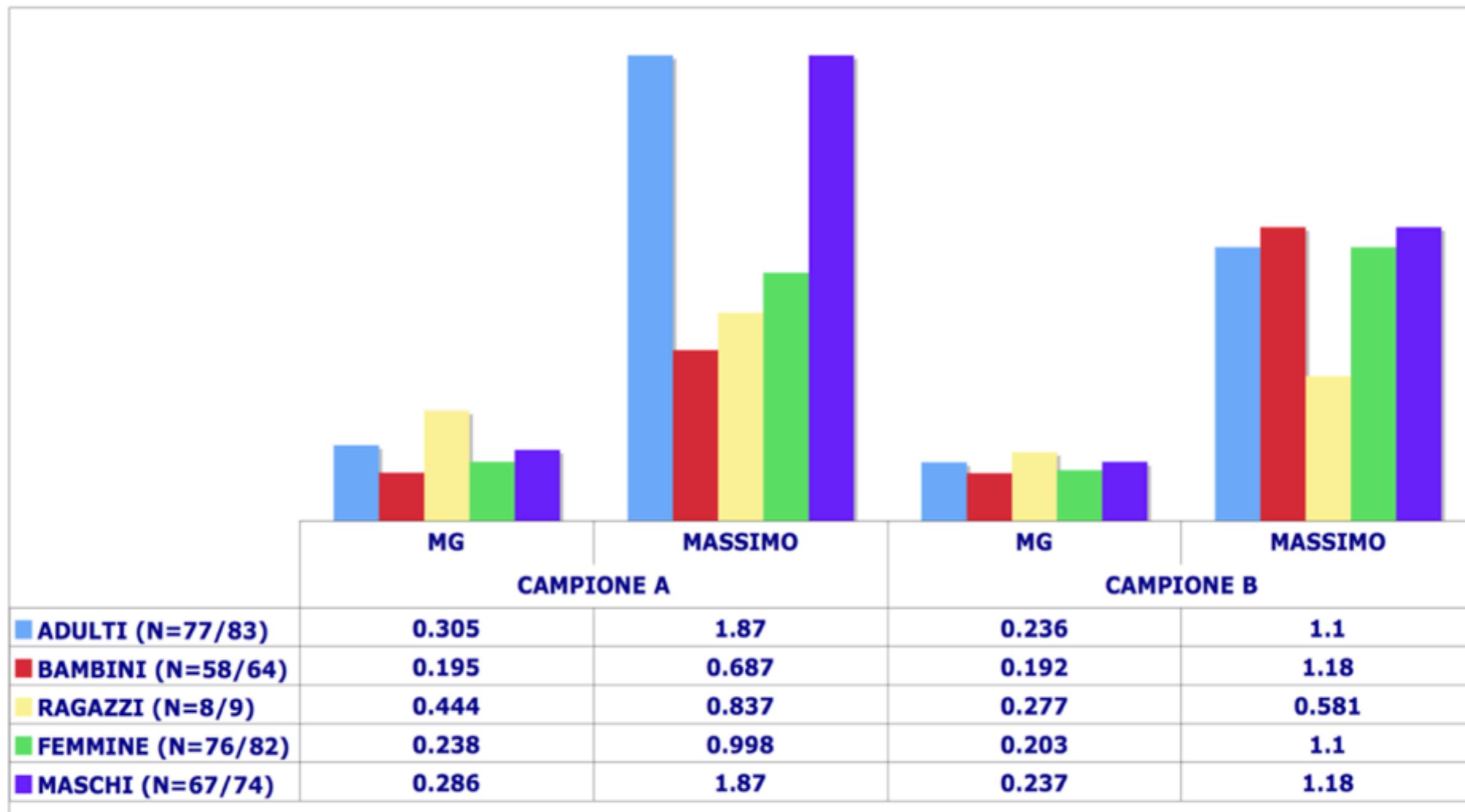
CAMPIONI VALDICASTELLO Tallio urina microgrammi/L



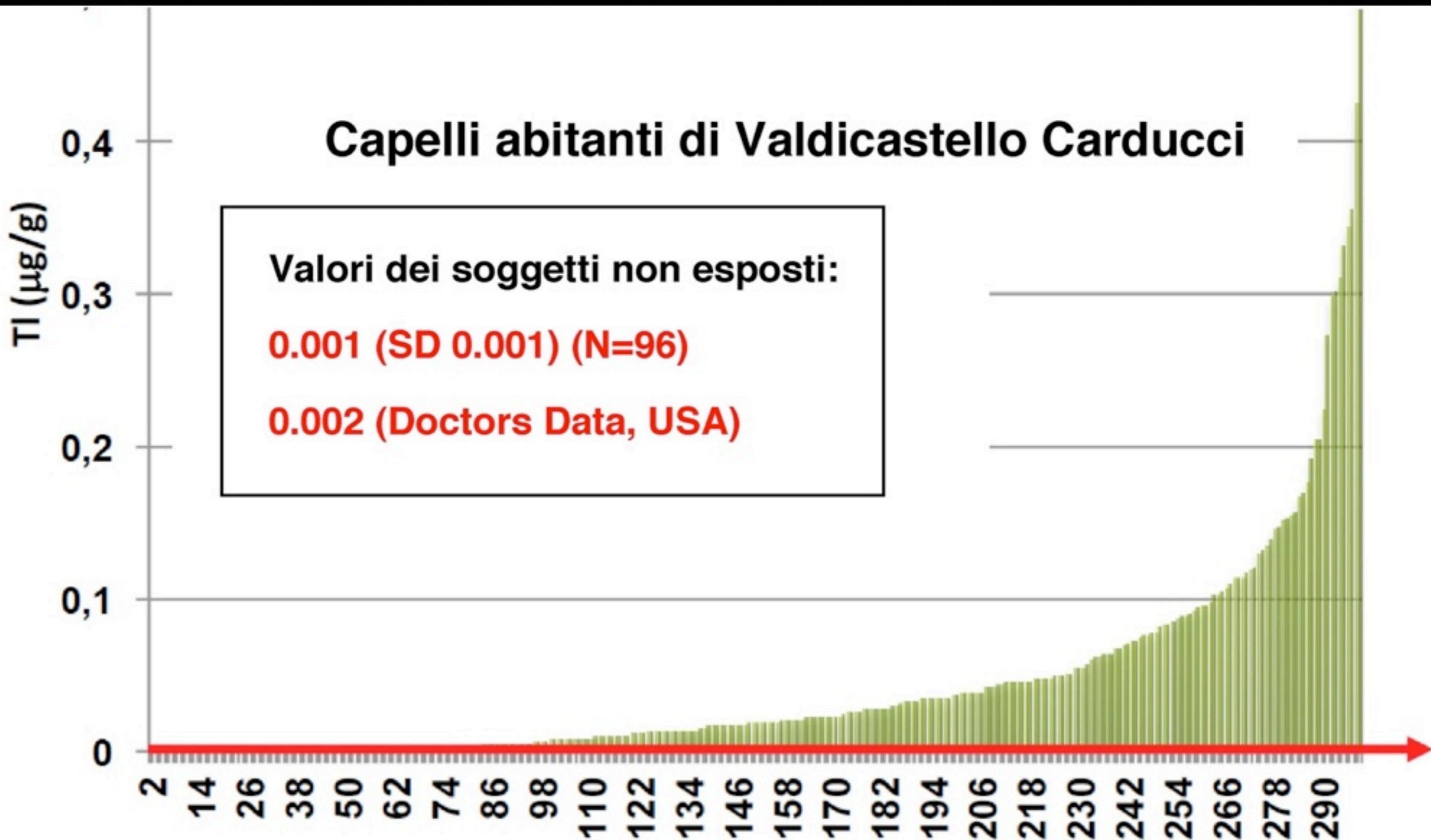
Dati: Aprea M.C., Sciarra G., Dipartimento Interaziendale Regionale dei Laboratori di Sanità Pubblica di Area Vasta - LSP Azienda USL di Siena

CAMPIONI PIETRASANTA

Tallio urina microgrammi/L



Esposizione degli abitanti alla contaminazione da tallio



Attività correnti e future

- Sostituzione di tutte le tubature contaminate da parte di GAIA S.p.A. + esperimenti di rimozione incrostazioni con $H_2O + CO_2$ a pressione;
- Attività di monitoraggio rete idrica;
- Indagine epidemiologica da parte ASL 12;
- **Accordo di collaborazione scientifica tra Regione Toscana, Università di Pisa-Dipartimento di Scienze della Terra e Comune di Pietrasanta: Studio multidisciplinare integrato geologico-ambientale nel bacino del torrente Baccatoio nell'ambito delle "Attività e interventi previsti per il superamento della contaminazione da tallio nell'acqua pubblica del Comune di Pietrasanta e per la realizzazione della bonifica delle aree minerarie "Buca della Vena" e "Monte Arsiccio"**
- **Cristian Biagioni: vincitore progetto SIR "Thalmigen- Thallium: mineralogy, geochemistry and environmental hazards"**
- **2 Borse di studio semestrali: Ilaria Cinquini, Martina Perotti**
- **1 assegno di ricerca annuale: in corso di assegnazione**
- **Tesi di Laurea Magistrale: Camilla D'Eugenio, Martina Perotti, Luca Corona**
- **Tesi di Laurea Triennale: Mattia Mannocci, Paolo Marco, Mattia Salvini, Arianna Rapiti**

Turismo in miniera: un'opportunità persa



Miniera di Monteneve/
Schneeberg, Val Ridanna,
Vipiteno (Bolzano)

Miniere del Pollone e Buca della
Vena (Lucca)

Gallerie mediche rinascimentali (tecnica manuale della sottoescavazione, minatori del Tirolo)



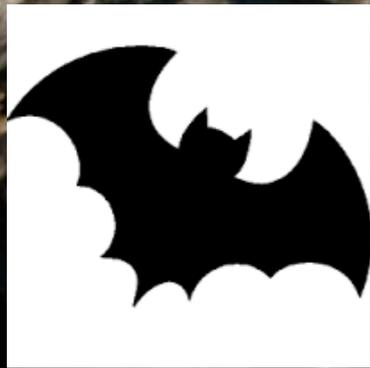
Miniera di Predoi, Valle Aurina (BZ), gall. S. Christoph



Argentiera di Sant'Anna, Sant'Anna di Stazzema (LU),
gall. del Fabbro (foto di Luca Tinagli)



Schwazer Bergbuch (1556)



Grazie per l'attenzione !!

