

Cosa sono le acque di drenaggio acido ? (AMD, Acid Mine Drainage)

- Acque particolarmente acide con elevate concentrazione di metalli disciolti.
- Effetto del drenaggio superficiale o profondo da aree mineralizzate a solfuri o in presenza di carbon fossile.



- Sono un problema ambientale in molte aree dove ha avuto luogo attività estrattiva mineraria.

Sorgenti di drenaggio acido

- Dove: estrazione di oro, argento, rame, ferro, zinco, piombo (o metalli combinati) e carbone
- Quando: in passato come al presente
 - Durante l'esplorazione, il periodo di attività estrattiva e la chiusura della miniera



- Per effetto di:
 - drenaggio
 - impianti di smaltimento dei residui
 - cumuli di materiale di scarto
 - innalzamento della falda acquifera dopo la rimozione dell'attrezzatura di pompaggio.

Effetti del drenaggio acido - 1

► Risorse idriche

- Incremento di acidità
- Abbassamento delle concentrazioni di ossigeno disciolto
- Incremento dell'alterazione dei minerali \Rightarrow rilascio di metalli pesanti/elementi tossici nelle acque
- Precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_3 \Rightarrow$ colore arancione brillante di acque e rocce



Effetti del drenaggio acido - 2

► Risorse biologiche

- pH basso come O_2 disciolto \Rightarrow acque non adatte alla vita
- Precipitazione di $Fe(OH)_3$
- Incremento di torbidità e inibizione della fotosintesi
- Occlusione delle branchie, soffocamento del benthos, diminuzione del cibo (catena trofica) e tossicità diretta (alghe bentoniche, invertebrati e pesci)
- Riempimento dello spazio dei pori interstiziali nell'habitat del substrato acquatico grossolano



Effetti del drenaggio acido - 3

► Risorse biologiche

- Eliminazione della flora acquatica
⇒ cambiamento delle modalità idrauliche nei corsi d'acqua
- Stress per altre specie dipendenti dall'habitat acquatico

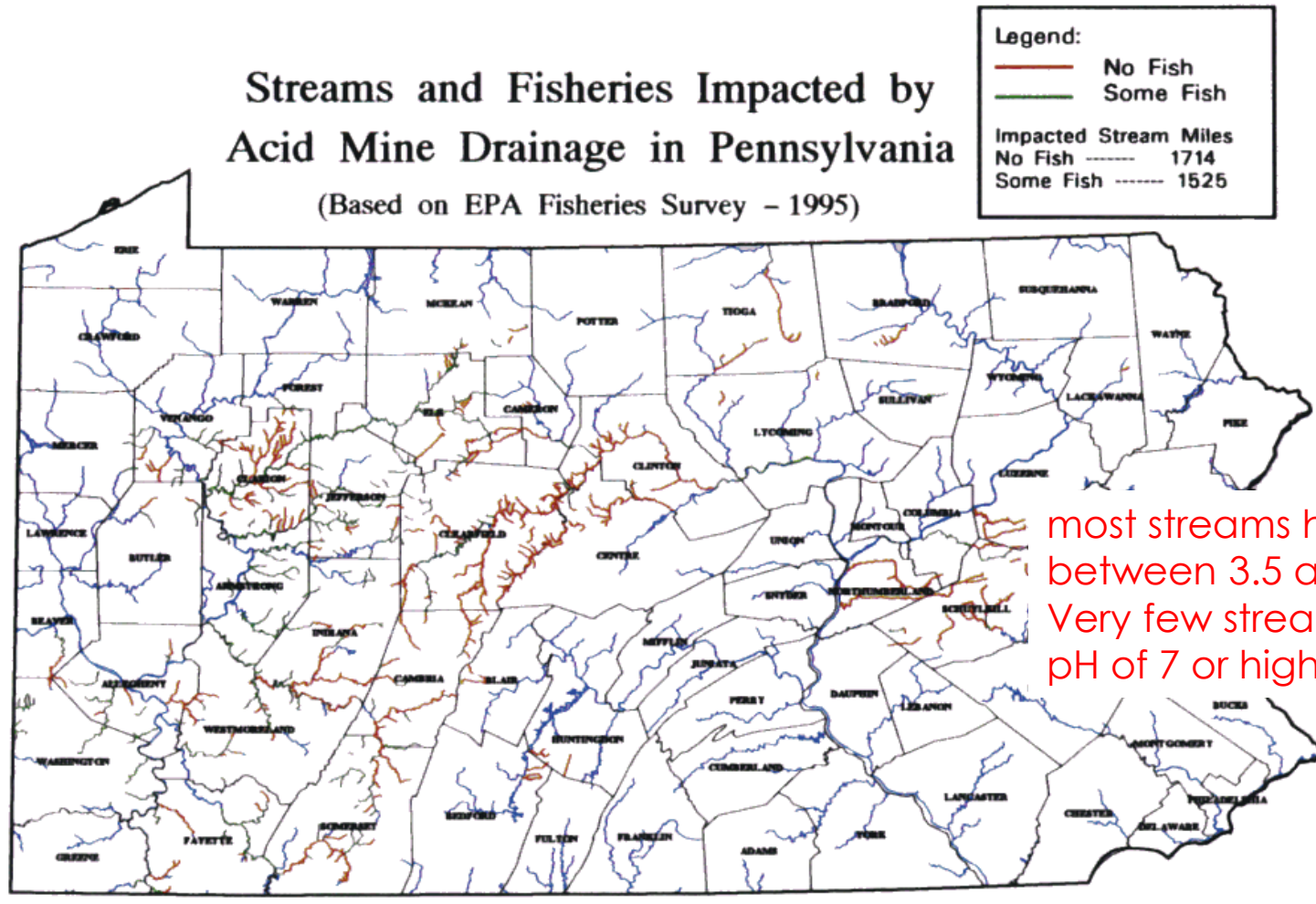


► Risorse antropiche

- Corrosione delle condotte, pompe, ponti, ecc.
- Degradazione dello stato di qualità dell'acqua destinata al consumo umano.
- Danno alla pesca



Map of Rivers/Streams Affected by Acid Mine Drainage in Pennsylvania due to anthracite coal mine discharged



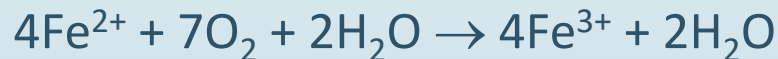
Reazioni chimiche nelle AMD - 1

Reazione 1



- ▶ alterazione della pirite in presenza di ossigeno ed acqua per produrre Fe (II), solfato e ioni idrogeno

Reazione 2



- ▶ ossidazione del Fe(II) a Fe(III)

Reazioni spontanee o mediate dall'attività batterica!

Reazioni chimiche nelle AMD - 2

Reazione 3



- idrolisi del Fe(III)
- precipitazione del Fe(III) come idrossido se $\text{pH} > 3.5$

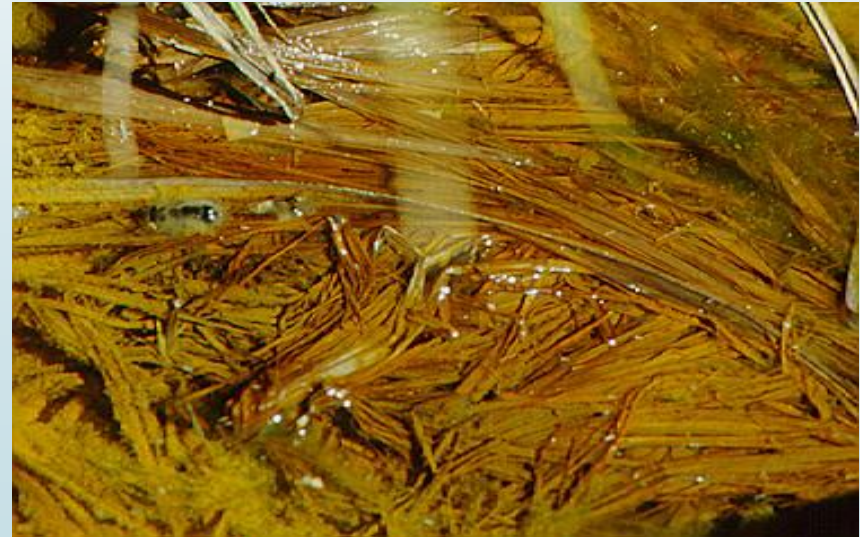
Reazione 4



- ulteriore ossidazione della pirite da parte del Fe(III) – il *ferro* agisce come agente ossidante, *non l'ossigeno*
- Reazione ciclica che si autoalimenta

Reazioni chimiche nelle AMD - 3

Reazione globale



Possibili azioni di mitigazione



Zone umide artificiali



Terreni alcalini



Canalizzazioni con substrati calcarei

Extreme Case: Iron Mountain mine, California

- ▶ Extreme pH measurements from 1.51 to -3.6 over a temperature range of 29-47°C.
- ▶ Total iron from 2.67 to 141 g/L.
- ▶ SO_4 : 14-50 g/L
- ▶ Zn: 0.058-23 g/L.
- ▶ Regulatory actions initiate to increase pH and reduce metal concentrations.



LA MINIERA DISMESSA DI SALAFOSSA (VENETO NE): PRESENZA, ACCUMULO E MOBILITA' DI METALLI POTENZIALMENTE TOSSICI IN DIVERSE MATRICI AMBIENTALI

**Stefano Covelli¹, Elena Pavoni^{1,2}, Gianpiero Adami²,
Elena Baracchini², Roberto Cattelan³, Matteo Crosera²,
Andrea Emili¹, Davide Lenaz¹, Pablo Higuera⁴, Elisa Petranich¹**

¹Dipartimento di Matematica e Geoscienze - Università di Trieste

²Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche - Università di Trieste

³Veritas Laboratori S.p.A. - Venezia Fusina

⁴Istituto 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 FeS, Marcasite FeS₂



10 x 10⁶ di ton di minerale grezzo con un tenore medio di 4,90 % di Zn e di 0,95 % di Pb

Le aree minerarie dismesse come sorgenti puntuali di contaminazione



LA MINIERA DI SALAFOSSA

Caratterizzazione geochimico-ambientale preliminare

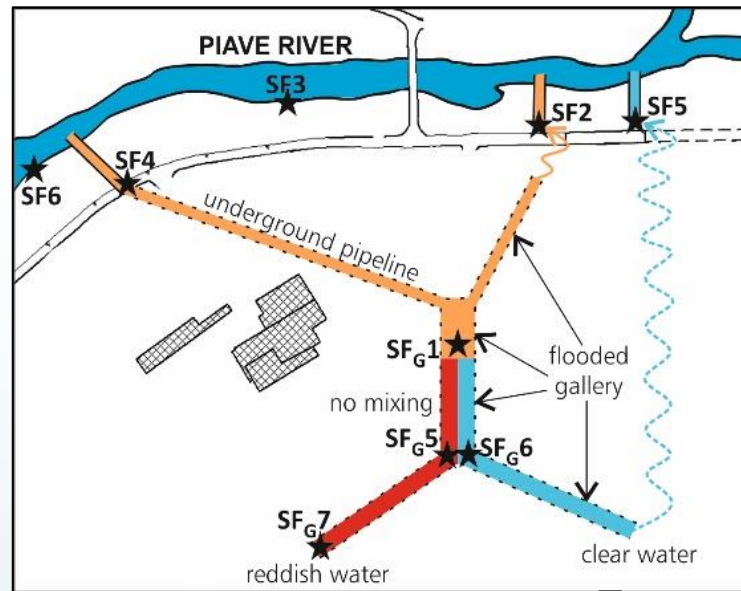
Problematiche ambientali connesse alla dismessa attività estrattiva



Zn Pb As Cd Sb Tl

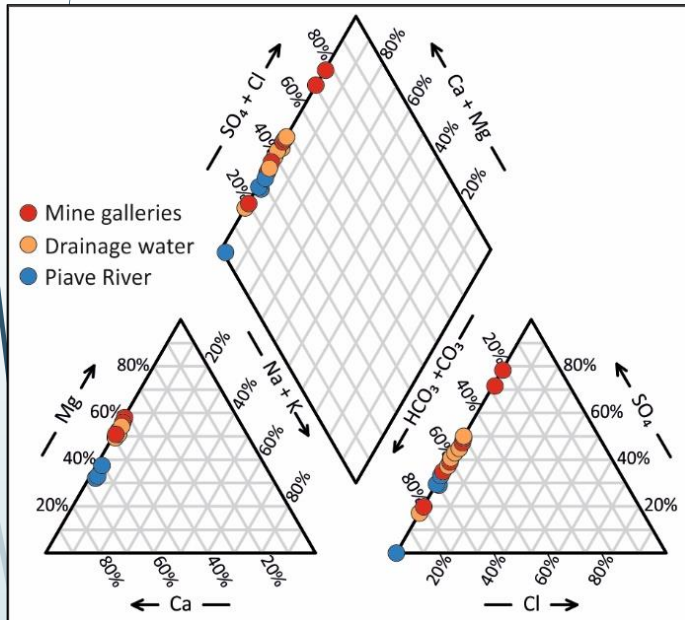
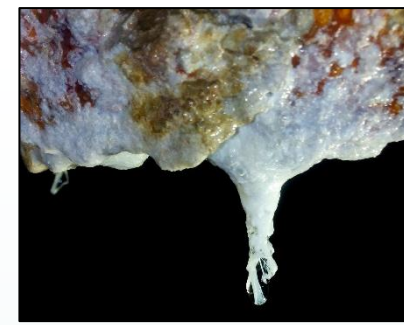
- OBIETTIVO:
- Caratterizzazione geochimica più approfondita delle acque di drenaggio
 - Studio dei processi di rimobilizzazione ed accumulo di elementi in tracce potenzialmente tossici

LE ACQUE DI DRENAGGIO



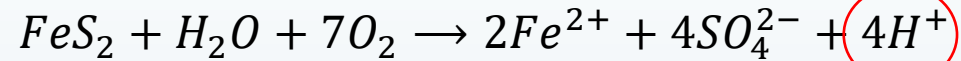
LE ACQUE DI DRENAGGIO

Interazione acqua - roccia

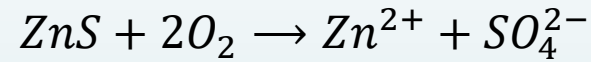


Ossidazione dei minerali sulfurei

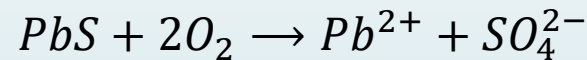
1. Pirite



2. Blenda



3. Galena



Diminuzione del pH

Rilascio del TI in soluzione

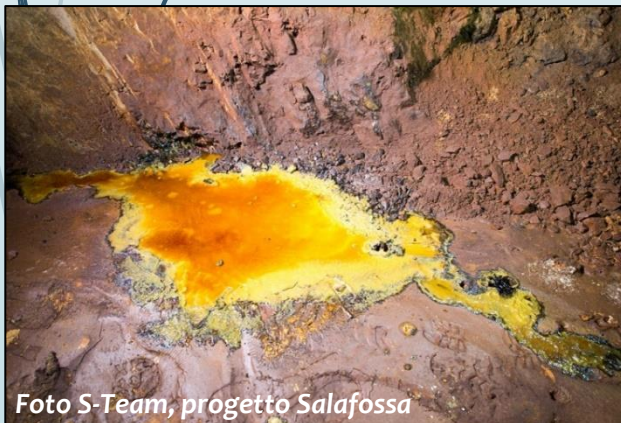
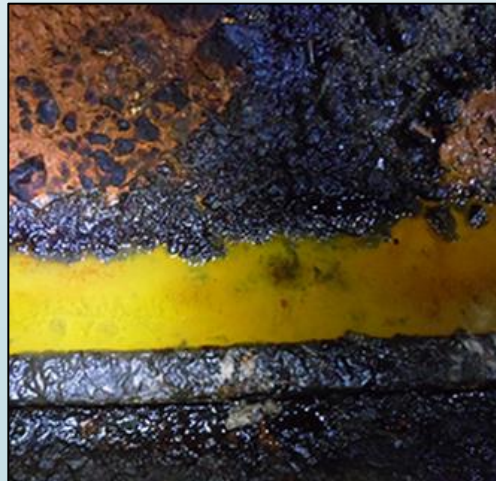


Foto S-Team, progetto Salafossa



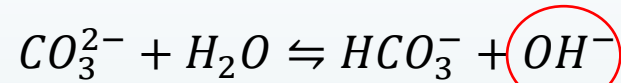
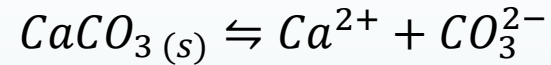
SF_{C4} acqua stagnante

- pH = 2.24
- [TI] = 310 µg L⁻¹

LE ACQUE DI DRENAGGIO

Interazione acqua – roccia: non solo zolfo!

Reazione di dissoluzione del carbonato di calcio



Effetto tampone dei bicarbonati

Non sempre acque drenanti depositi minerali presentano pH acido !

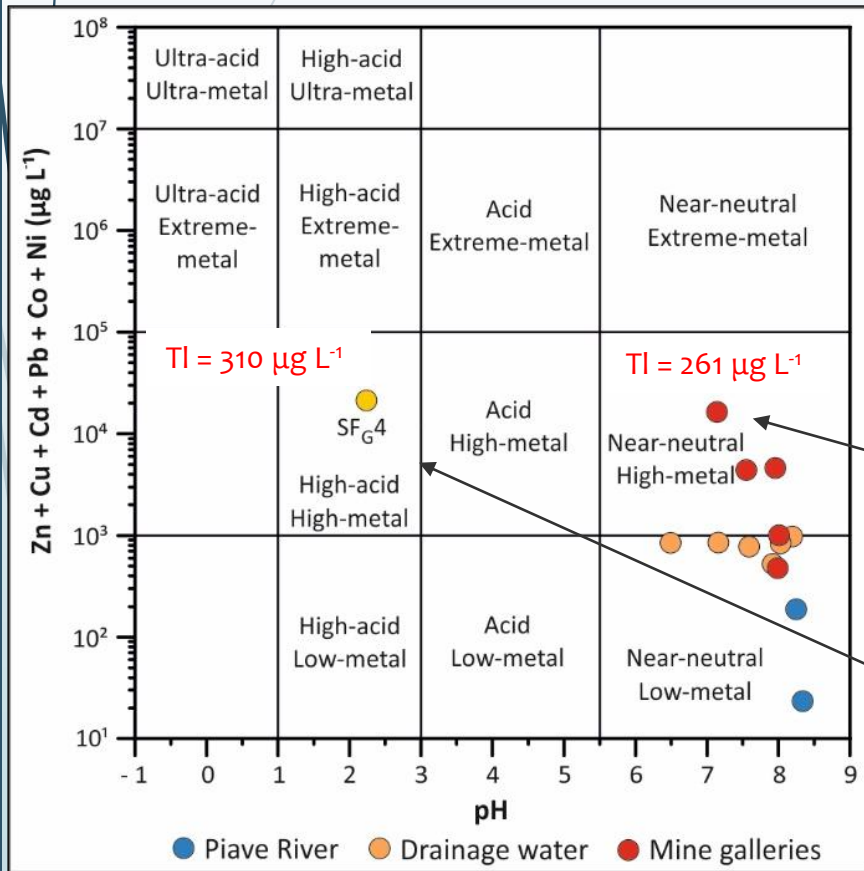
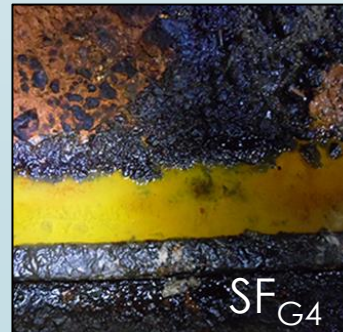


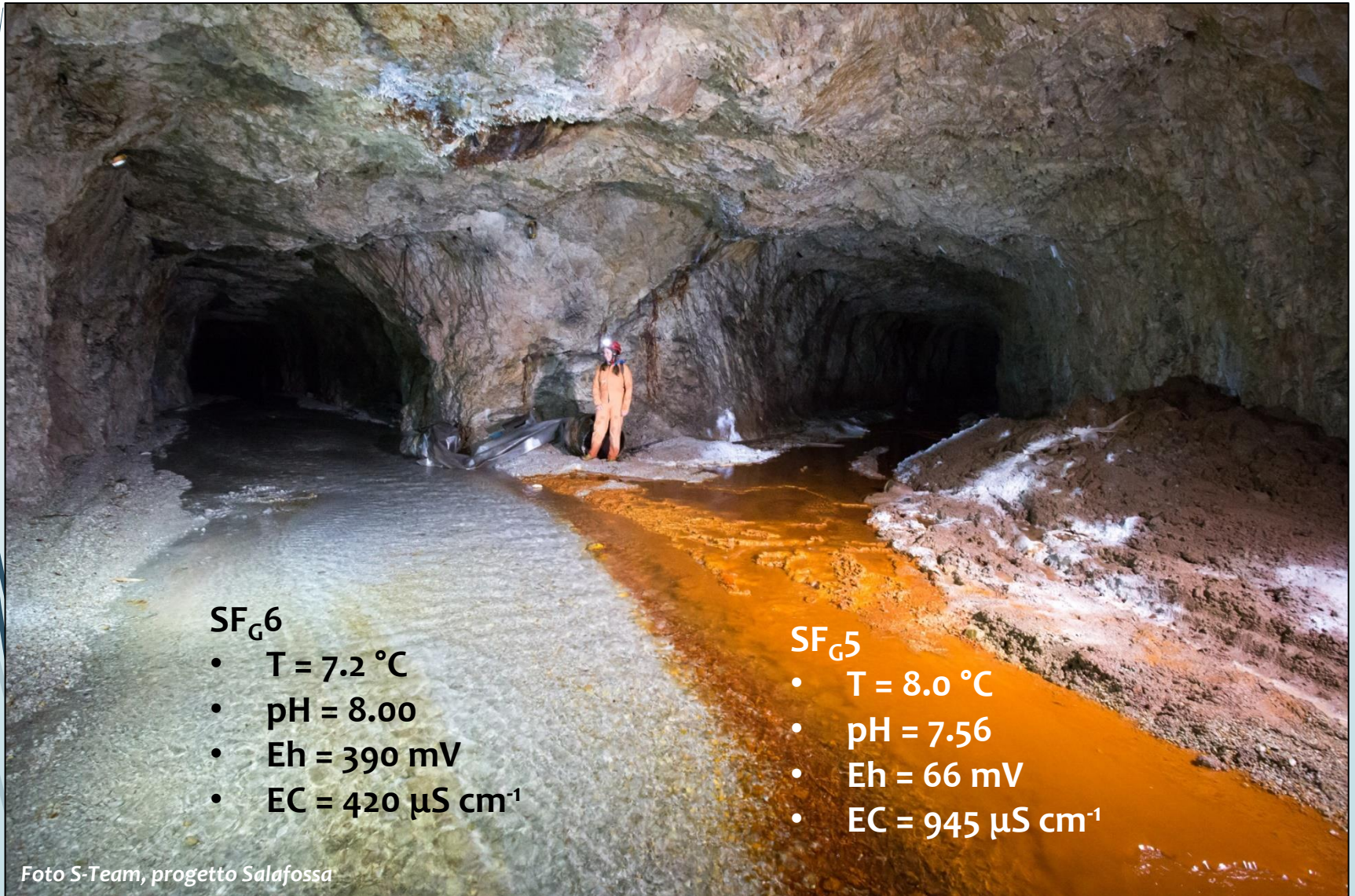
Diagramma di Ficklin (Plumlee, 1999)

SF_{G7} sorgente di metalli →



LE ACQUE DI DRENAGGIO

Mescolamento e diluizione



SF_G6

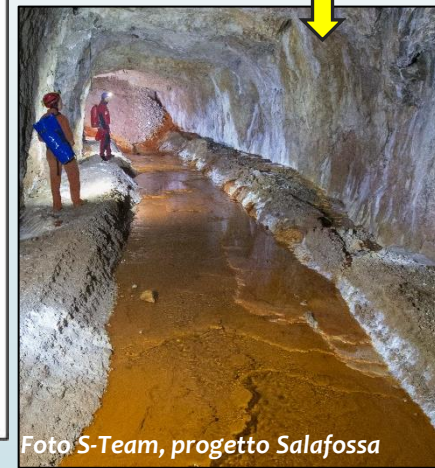
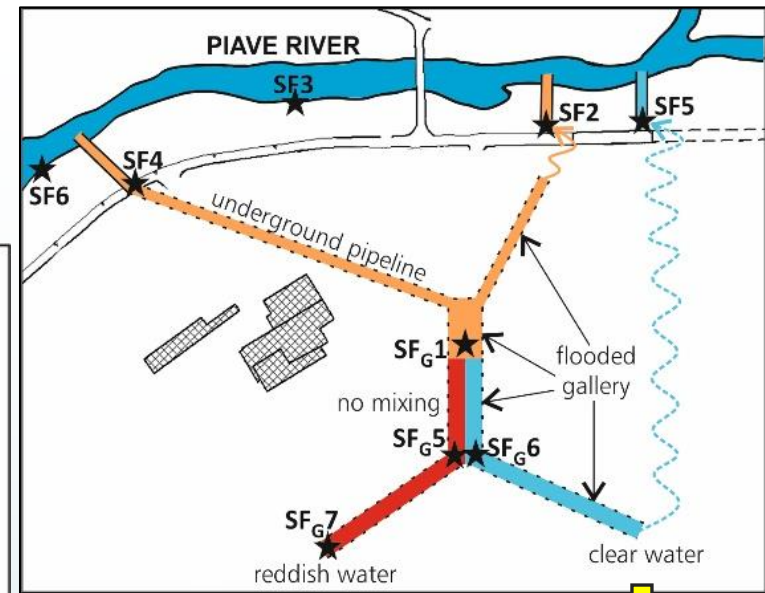
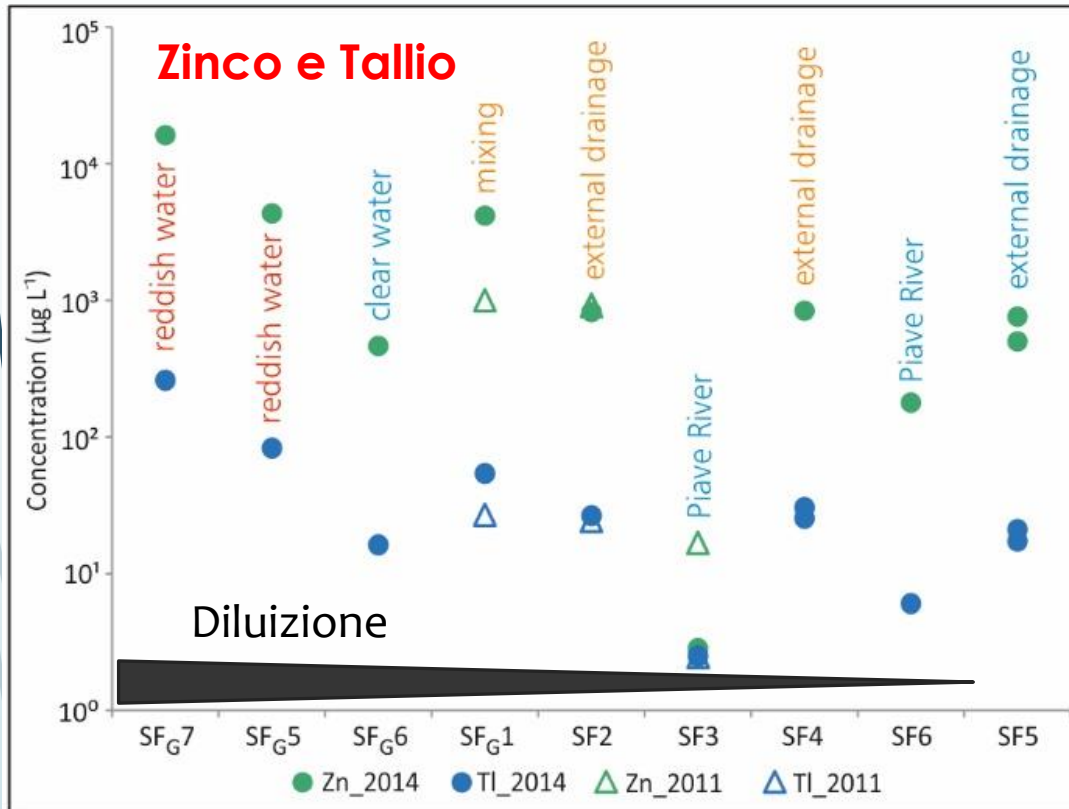
- T = 7.2 °C
- pH = 8.00
- Eh = 390 mV
- EC = 420 $\mu\text{S cm}^{-1}$

SF_G5

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

LE ACQUE DI DRENAGGIO

Mescolamento e diluizione



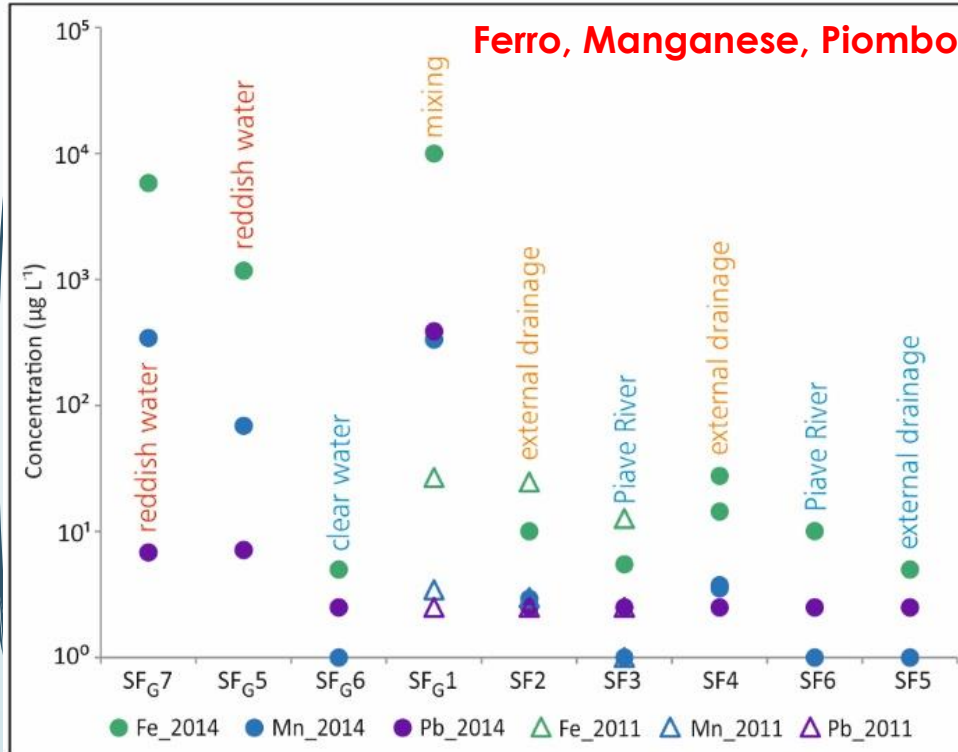
La diluizione nelle acque fluviali del Piave rappresenta un processo di mitigazione naturale nei confronti del possibile impatto negativo delle alte concentrazioni di Tallio (TI) in soluzione.

Limiti soglia acque sotterranee contaminate (D.Lgs. 152/2006)

Zn = $3000 \mu\text{g L}^{-1}$ TI = $2 \mu\text{g L}^{-1}$

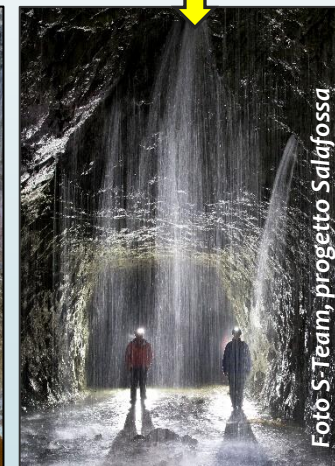
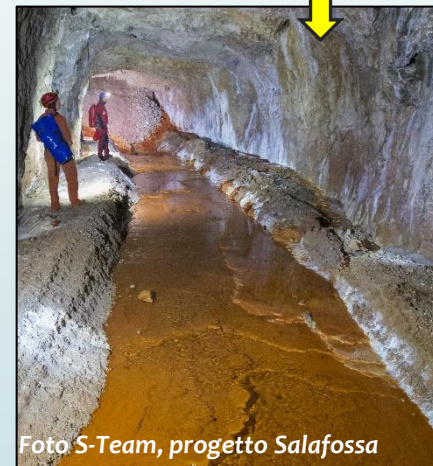
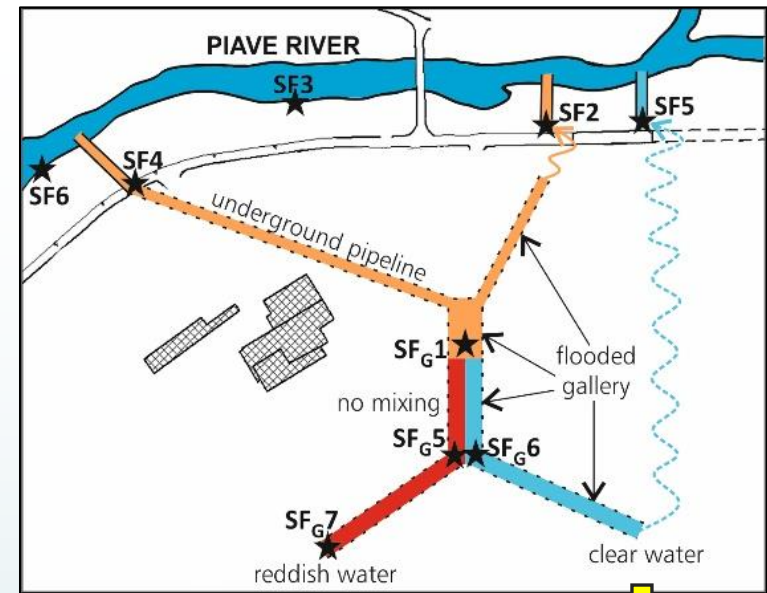
LE ACQUE DI DRENAGGIO

Mescolamento e diluizione



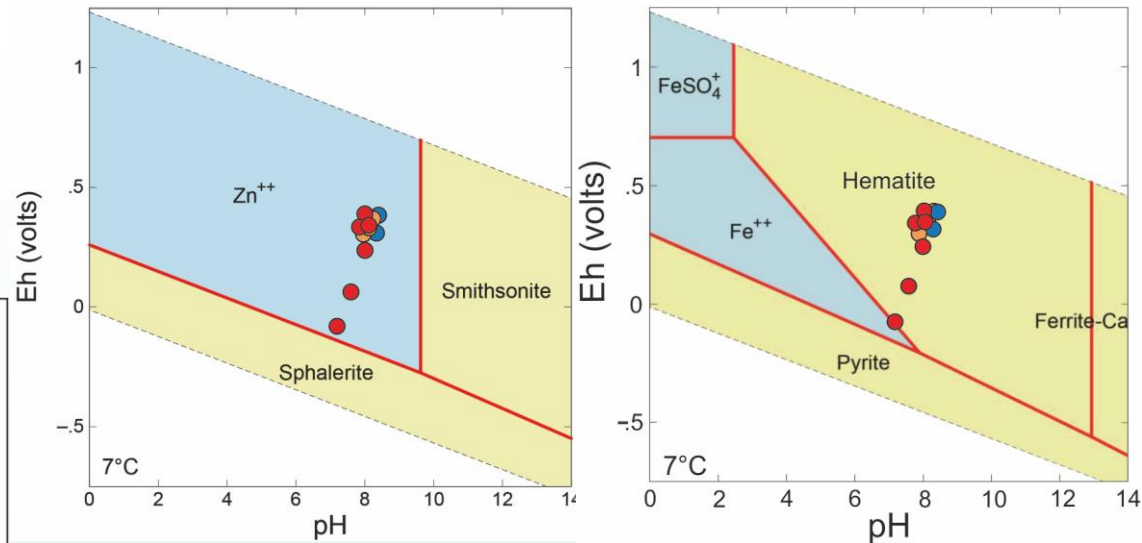
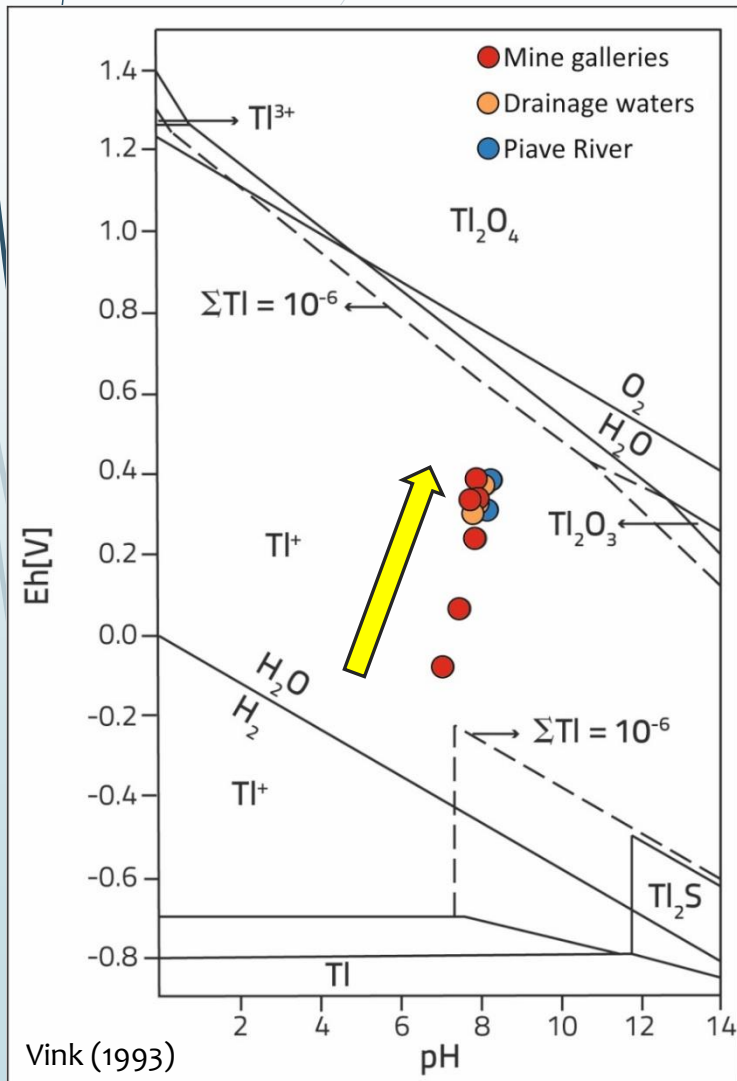
Diluizione

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 di Zn, Fe e 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
 $SF_{C5} = 73.31 \text{ mg kg}^{-1}$

LE ACQUE DI DRENAGGIO

Sversamento annuo stimato di Tallio nel Piave (SF4) = 60.5 kg y⁻¹

Zn = 1771 kg y⁻¹

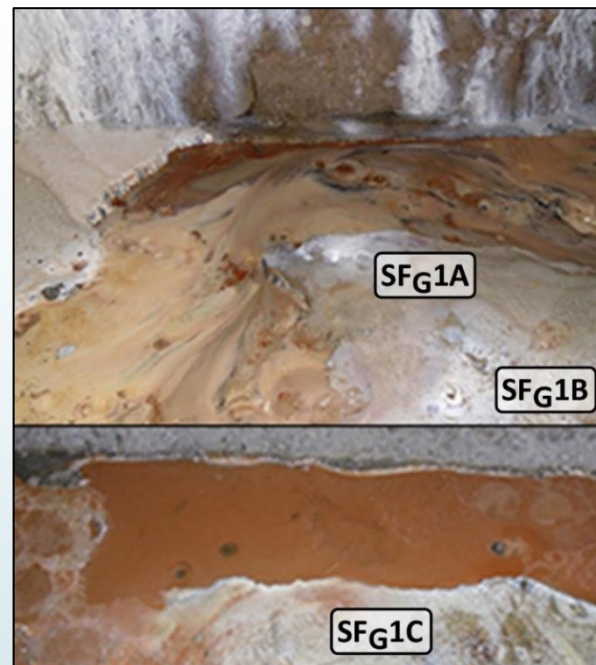
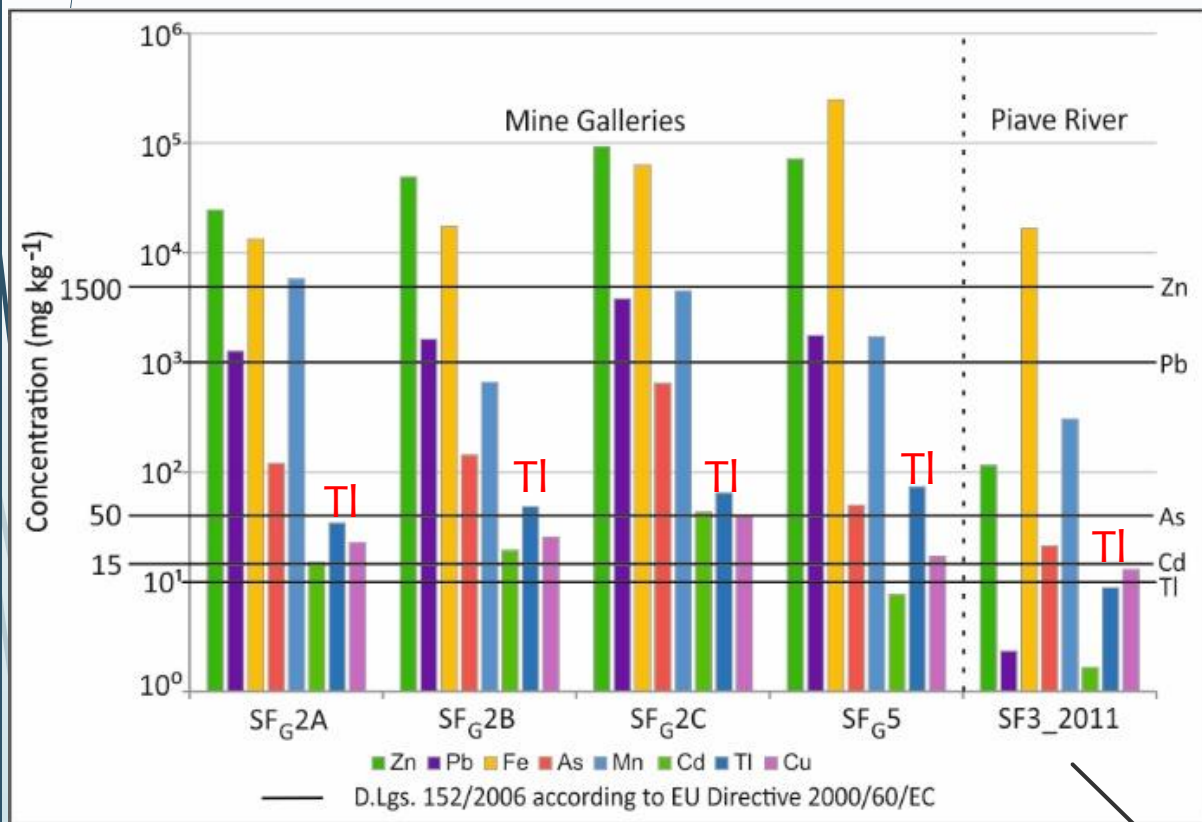
Fe = 45 kg y⁻¹

Mn = 7.7 kg y⁻¹



SEDIMENTI

«Sedimenti» in galleria vs sedimenti fluviali



Concentrazioni max (mg kg⁻¹)

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

Riassumendo....

1. Nonostante i solfuri di Zn-Pb ancora presenti non vi sono acque di drenaggio acido nelle gallerie della miniera come risultato dell'effetto tampone prodotto dalle rocce carbonatiche.
2. Zn e Tl sono presenti in soluzione soprattutto in forma ionica contrariamente al Pb meno mobile (fase solida).
3. Alcuni elementi (As, Cd, Pb, Tl, Zn) precipitano sotto forma di Fe-Mn ossi-idrossidi e carbonati accumulandosi sul fondo delle gallerie della miniera (sedimenti e concrezioni).
4. Le acque di drenaggio all'interno della miniera sono altamente arricchite in Zn (fino a 16 mg L^{-1}), Fe (fino a 5 mg L^{-1}) e Tl (fino a $260 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$).
5. Le loro concentrazioni, tuttavia, sono parzialmente diluite nella miniera a causa di una miscelazione con acque meno mineralizzate.
6. La diluizione nelle acque del F.Piave è l'unico processo naturale che attenua l'impatto dei metalli nel bacino idrografico.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Geochemical Exploration

journal homepage: 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^{a,b}, Stefano Covelli^{a,*}, Gianpiero Adami^b, Elena Baracchini^b, Roberto Cattelan^c, Matteo Crosera^b, Pablo Higuera^d, Davide Lenaz^a, Elisa Petranich^a

^a Dipartimento di Matematica e Geoscienze, Università degli Studi di Trieste, Italy

^b Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche, Università degli Studi di Trieste, Italy

^c Veritas, Chemical Laboratory Venezia Fusina, Italy

^d JGeA - Universidad de Castilla - La Mancha, Almadén, Ciudad Real, Spain