



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE

DST

DIPARTIMENTO DI
SCIENZE DELLA TERRA



Regione Toscana

Sorgenti puntuali e sorgenti diffuse di contaminanti: impatto dell'area mineraria di Abbadia San Salvatore sul bacino del fiume Paglia.

COSTAGLIOLA P., RIMONDI V., CHIARANTINI L., COLICA A.,
BARDELLI F., BENVENUTI M., DI BENEDETTO F., GRAY J.J.,
LATTANZI P., NANNUCCI M., PAOLIERI M., RINALDI M., SALVADORI
A.

Firenze 24 settembre 2015



IS MINING POLLUTION NECESSARILY A POINT SOURCE?



RIO TINTO RIVER (SPAIN)



WATER QUALITY AND MINING

As much as 90% of the total metal load in mining area is transported by sediment particles (HUDSON-EDWARDS, 2003)

Riverine suspended particulate matter: controls the biogeochemistry of rivers, lakes and seas. Long range transport



MERCURY

Mercury geoavailability in the environment depends on its *speciation* ...

Cinnabar
(α -HgS)



$$K_{ps} \sim 10^{-53}$$

Metacinnabar
(β -HgS)



Metallic Hg
(Hg⁰)



Calomel
(Hg₂Cl₂)



$$K_{ps} \sim 10^{-18}$$

Increasing solubility



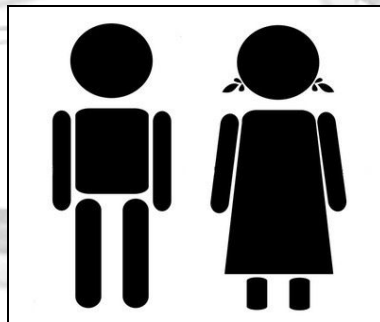
CICLO BIOGEOCHIMICO

Formazione di composti organici: metil-Hg (MMHg),
dimetil-Hg (DMHg)



Bioaccumulazione

Le reazioni di metilazione occorrono principalmente nei sedimenti (solfobatteri) e sono favorite in ambienti riducenti



TOSSICITÀ METIL-HG

Disturbi neurologici (Minamata disease)

Perdita di quoziente intellettivo (1.5 IQ)
nei bambini per concentrazione di metil-Hg
nel cordone ombelicale oltre i $5.8 \mu\text{g L}^{-1}$



EPA: consiglia di limitare il consumo di
alcune specie di pesci marini (es. pesce
spada): 340 g/settimana per bambini e
donne in età fertile

Sorgenti di mercurio

1. Attività vulcanica e geotermica

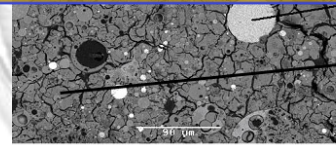


2. Utilizzo combustibili

fossili

Emissione diretta di 10-20 t/anno di Hg in atmosfera a causa dell'attività mineraria

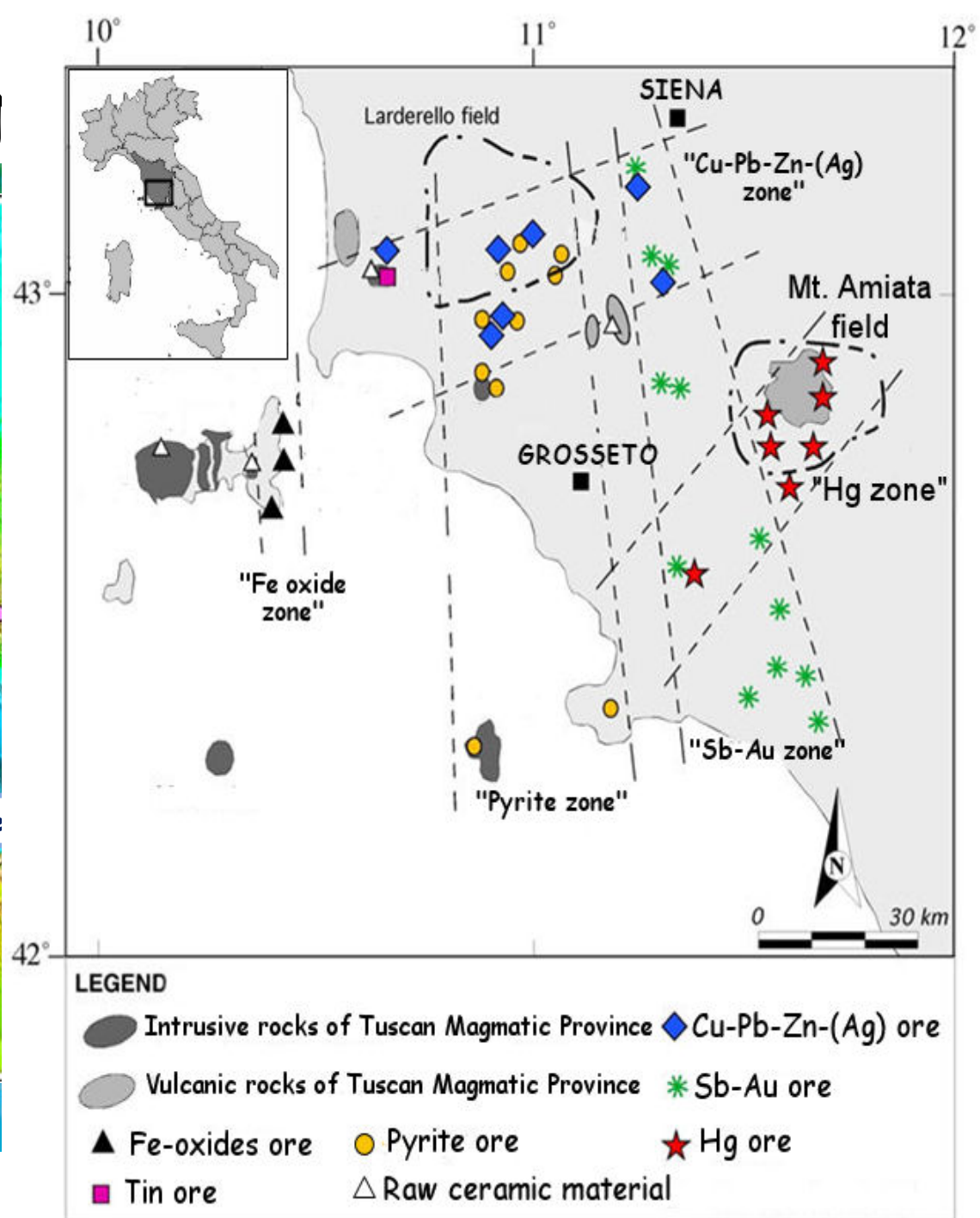
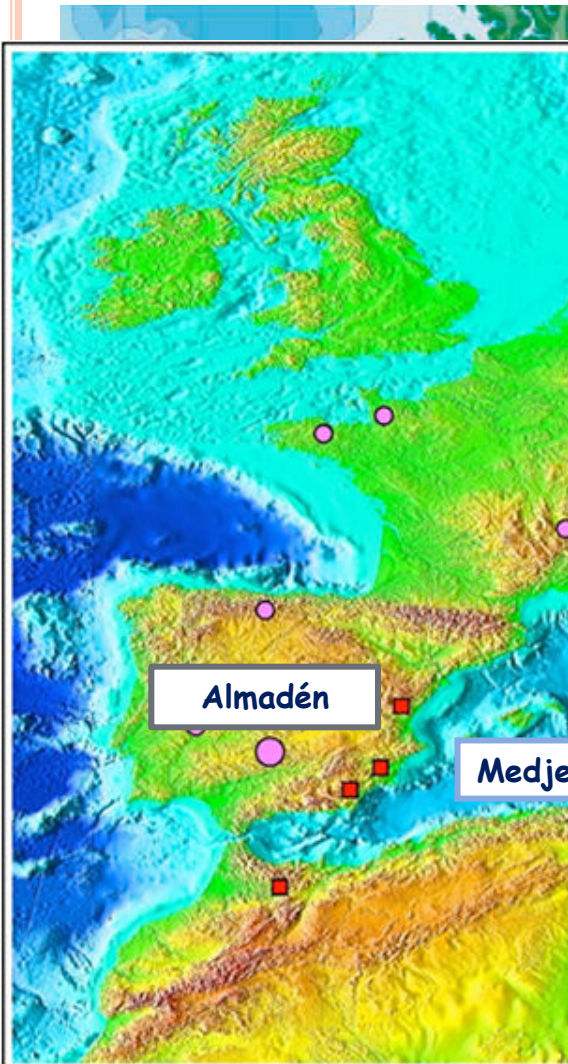
4. Amalgame dentali



5. Rifiuti industriali e ATTIVITÀ MINERARIA



CI



mesozoic to
nean region.

2003)

Mt. Amiata Hg district

Italy, Southern Tuscany: 400 km²

**4th (3th) largest Hg producing
district worldwide**

Industrial exploitation lasts for about 100 years
(1897-1980): total production of Hg exceeds
103,000 tons

The Hg mining centre of Abbadia San Salvatore was
one of the largest and most productive in Europe



La miniera di Abbadia S. Salvatore



wise

Bacino F. Paglia

Obiettivi

→ Stima masse di Hg nonpoint sources

→ Diffusione
in compar

Miniera Abbadia
San Salvatore
(ASSM)

T. Pagliola

Cacarello C.

Mt. Amiata

Ministrone C.

Senna C.

Siele C.

Stridolone C.

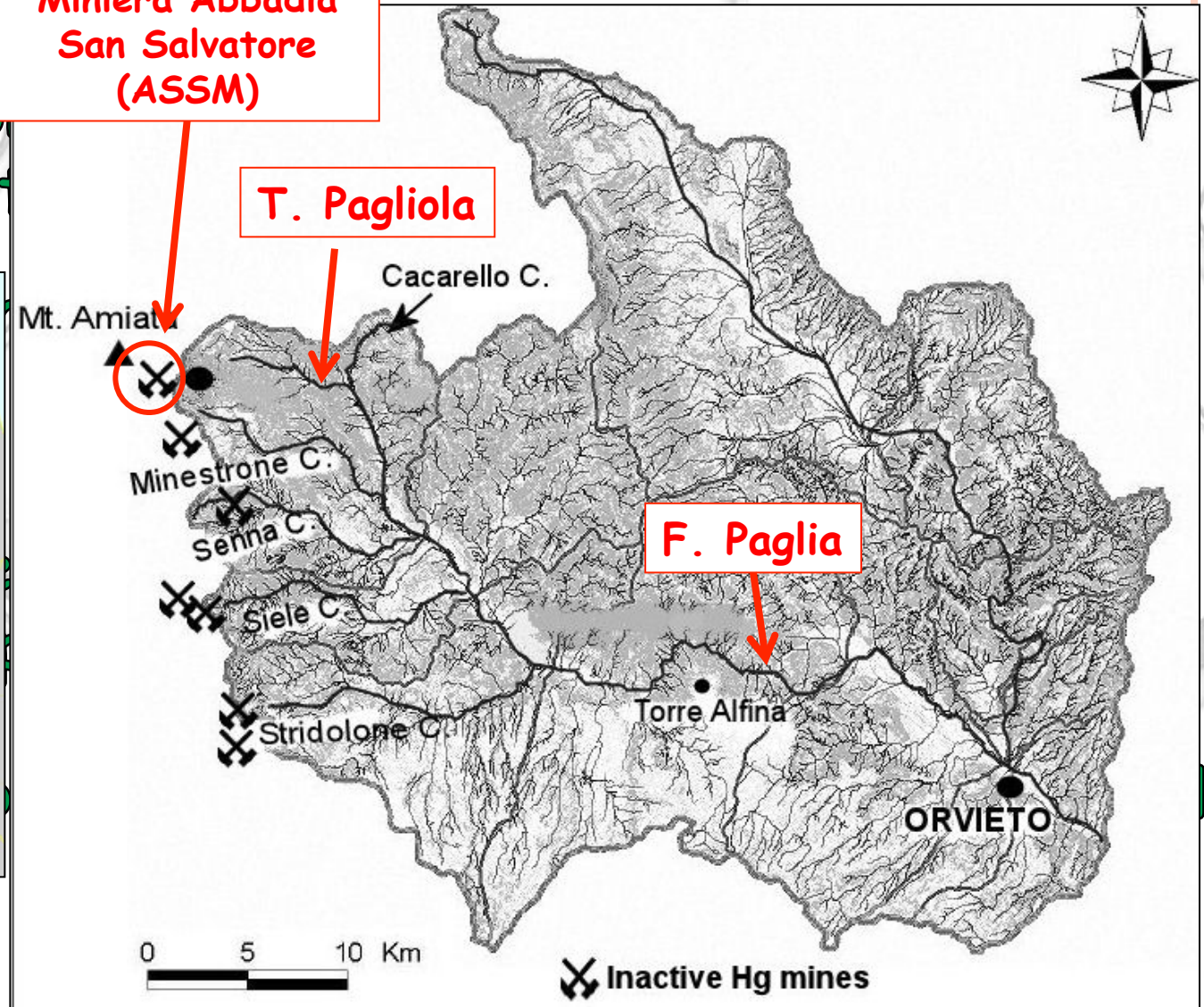
F. Paglia

Torre Alfina

ORVIETO

0 5 10 Km

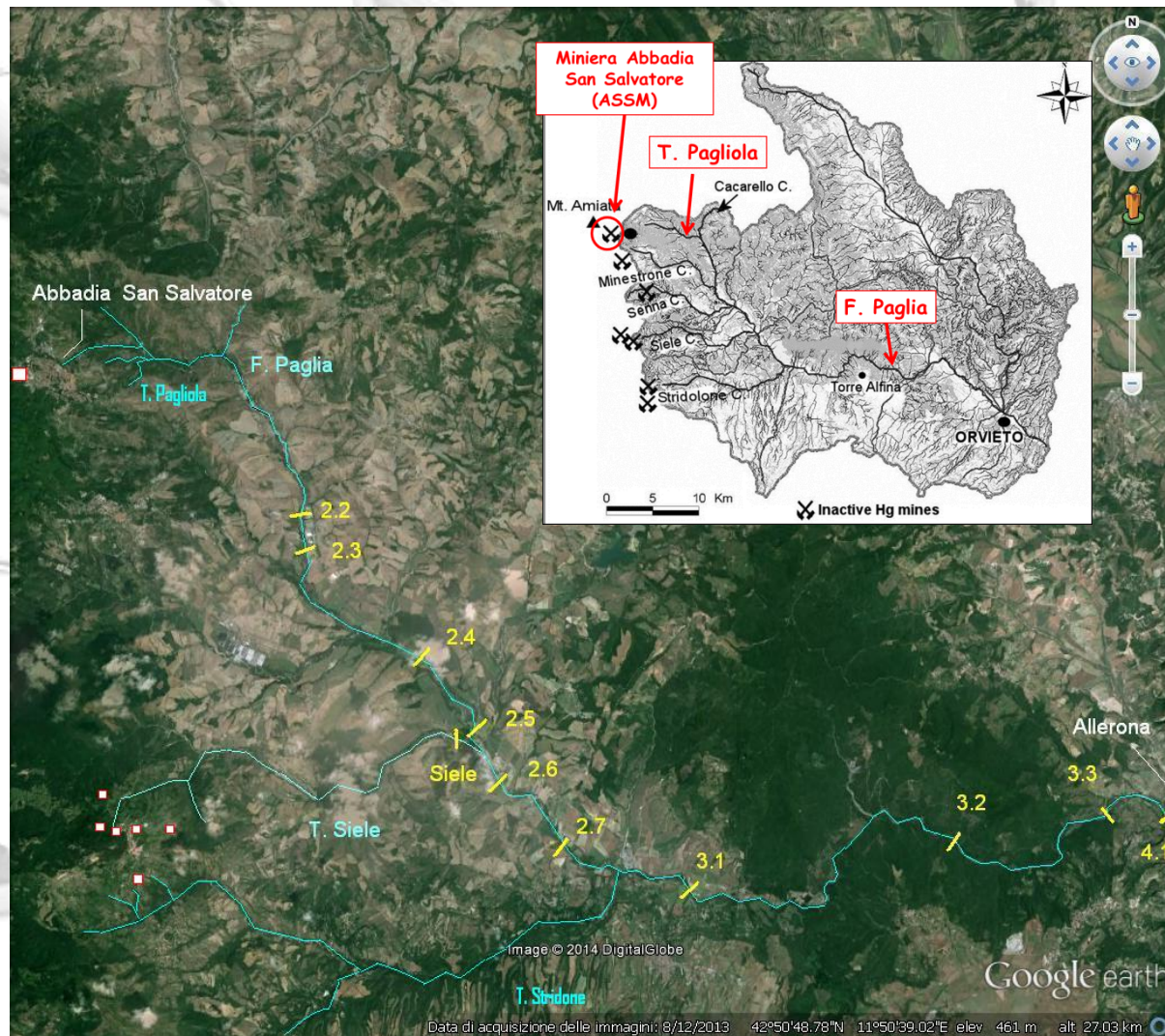
Inactive Hg mines



RETORTING: HG MASSES

- Total production: 102 000 tons Hg
- Average recovery rate: 70%
- 146 000 tons Hg as total mineral charge
- 30% lost in calcines and atmosphere
- About 10 000 tons Hg in atmosphere
- About 34 000 tons Hg in calcines (a significant portion of calcine have been remediated)

HG MASS ESTIMATES ALONG THE PAGLIA RIVER



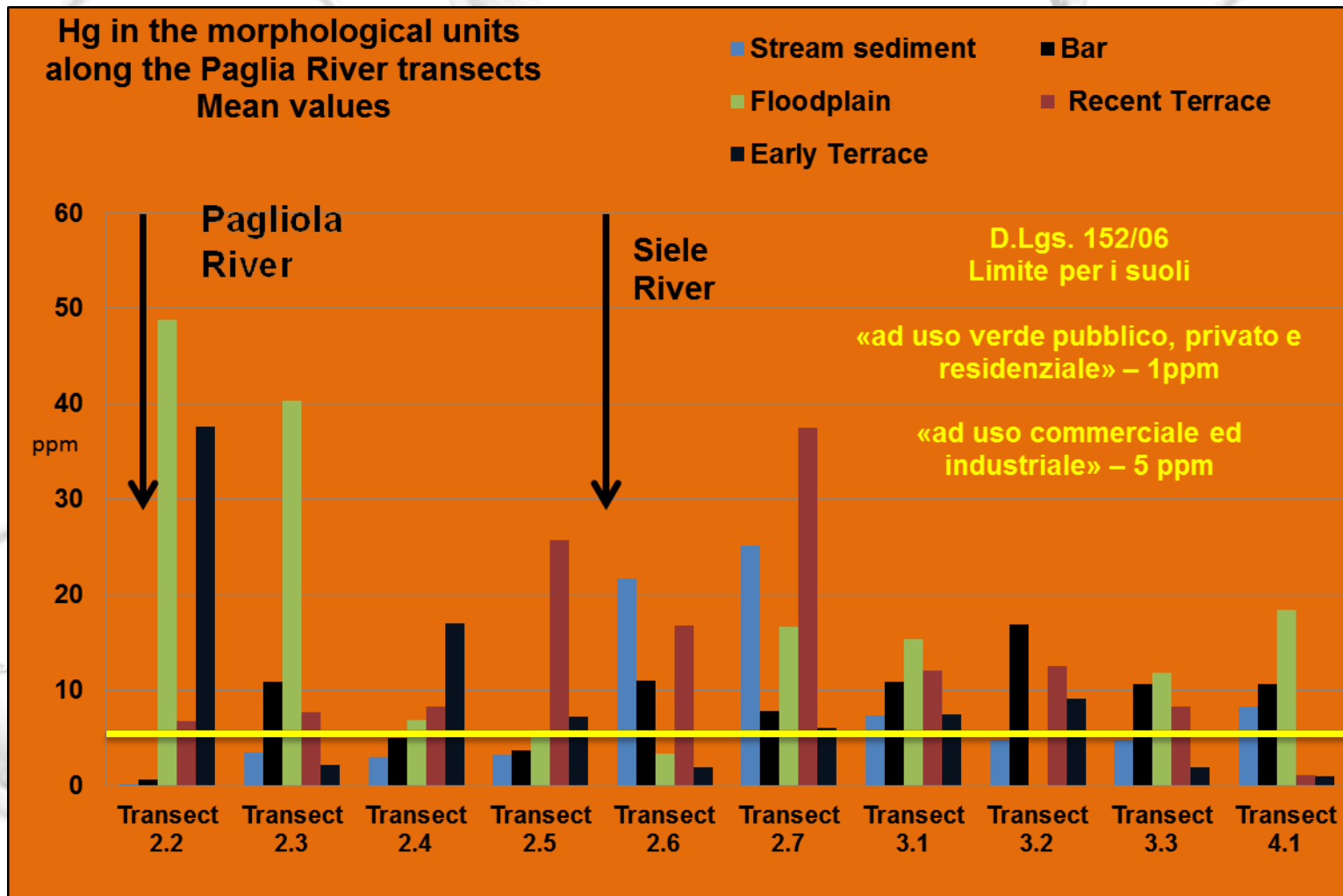
HYDROMORPHOLOGY



RIVER SECTIONS



POINT VS NONPOINT (DIFFUSE) SOURCE



MASSES

	Paglia River	Idrijca River
Length of the watercourse	43 km	60 Km
Hg production period	1870-1870 (Strappa, 1977)	1490-1995 (Žibret & Gosar, 2006)
Hg produced	102,000 Tons (Gray et al., 2014)	107,000 Tons (Žibret e Gosar, 2006)
Hg dispersed	34,000 Tons (calcine) + 10,000 Tons (atmosphere; Bombace et al. ,1973)	40,000 Tons dissipated into the environment (Mlakar,1974; Miklavčič,1999)
Hg into fluvial sediments	<u>60 Tons</u>	2029 Tons (Žibret e Gosar, 2006)
Sediment volume	<u>4.1 10⁶ m³</u>	8.7 10⁶ m³

RISULTATI 1

- 60 tonnellate di Hg nel tratto fluviale del Paglia fino ad Alleronia
- Il Paglia è quindi una sorgente secondaria (diffusa) di Hg

1- Distribuzione Hg

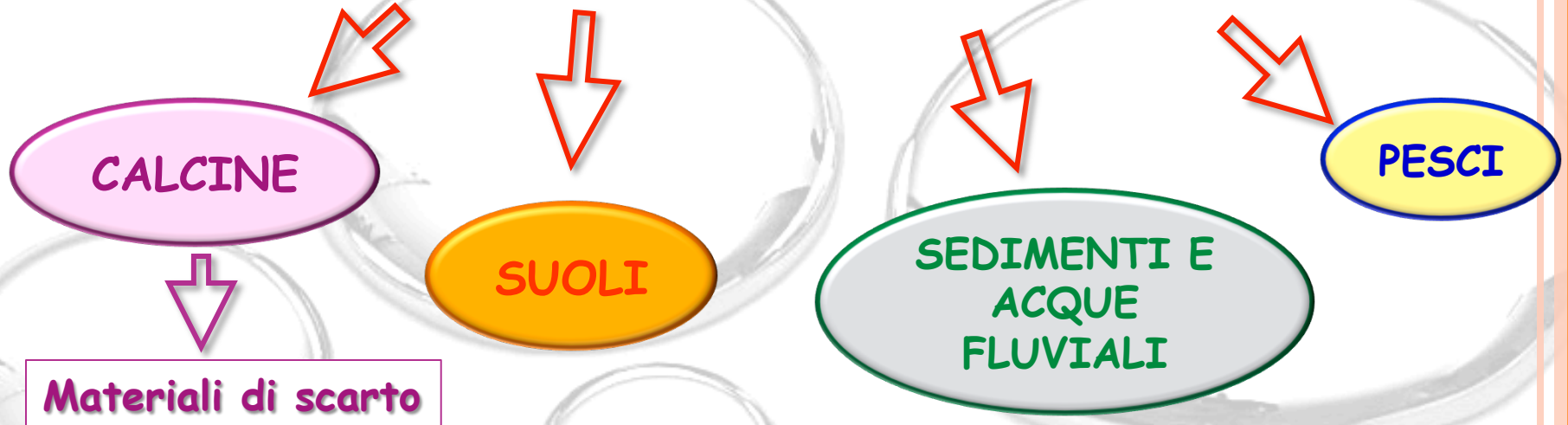
Campionamento di varie matrici ambientali



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
FIRENZE
DST
DIPARTIMENTO DI
SCIENZE DELLA TERRA



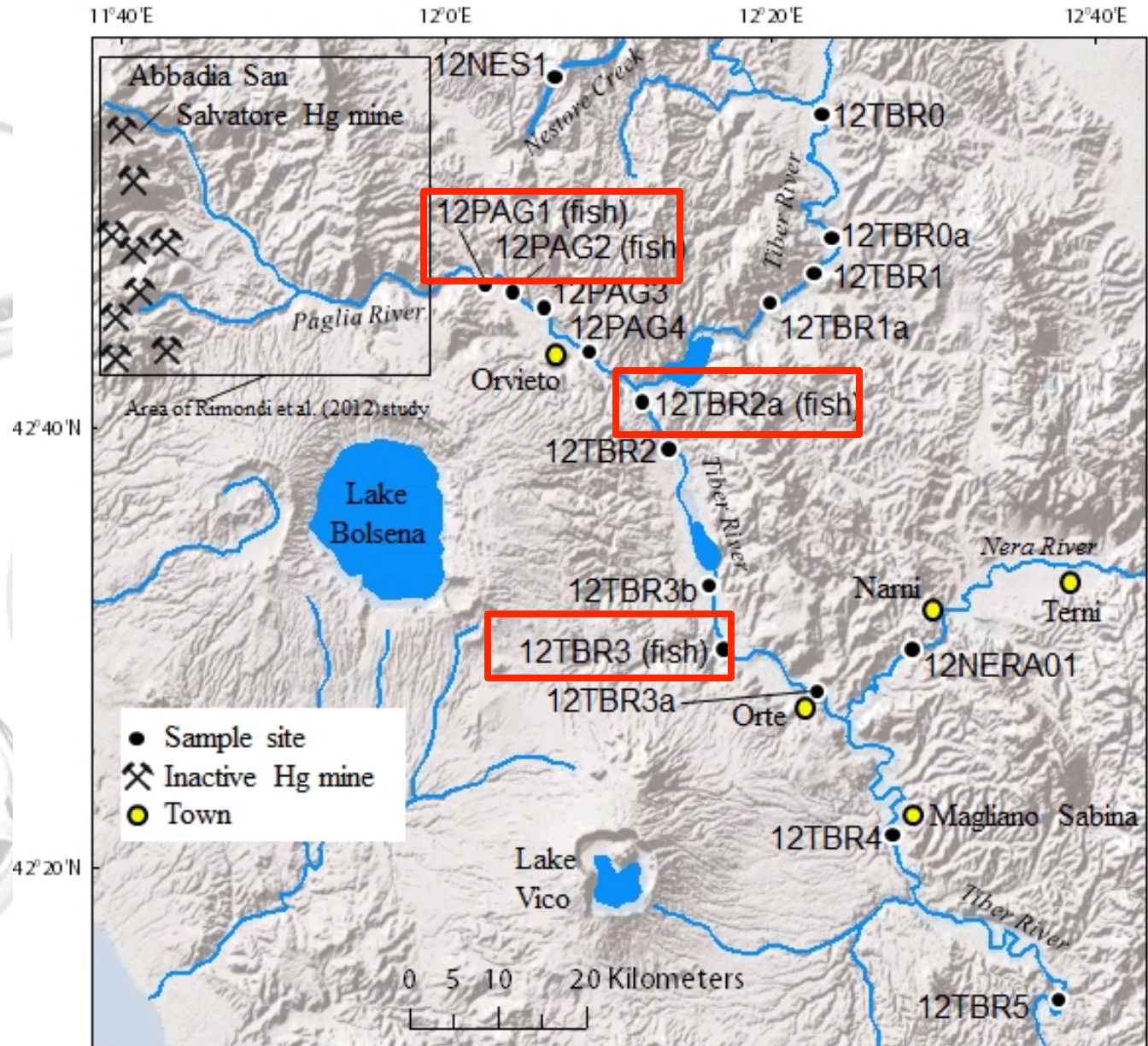
Hg e metil-Hg



- Livelli di contaminazione e biodisponibilità
- Formazione di metil-Hg

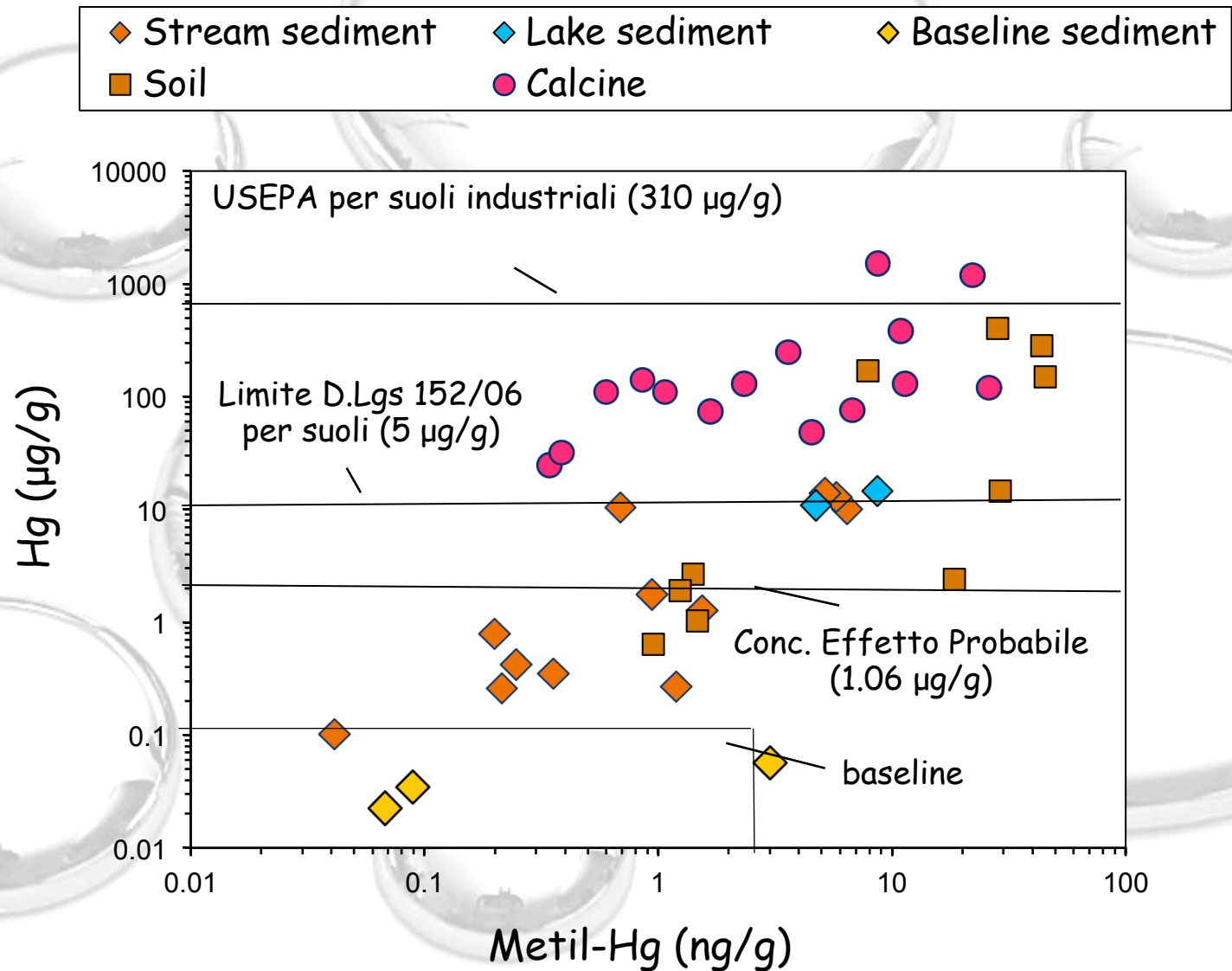


Bacino del F. Tevere

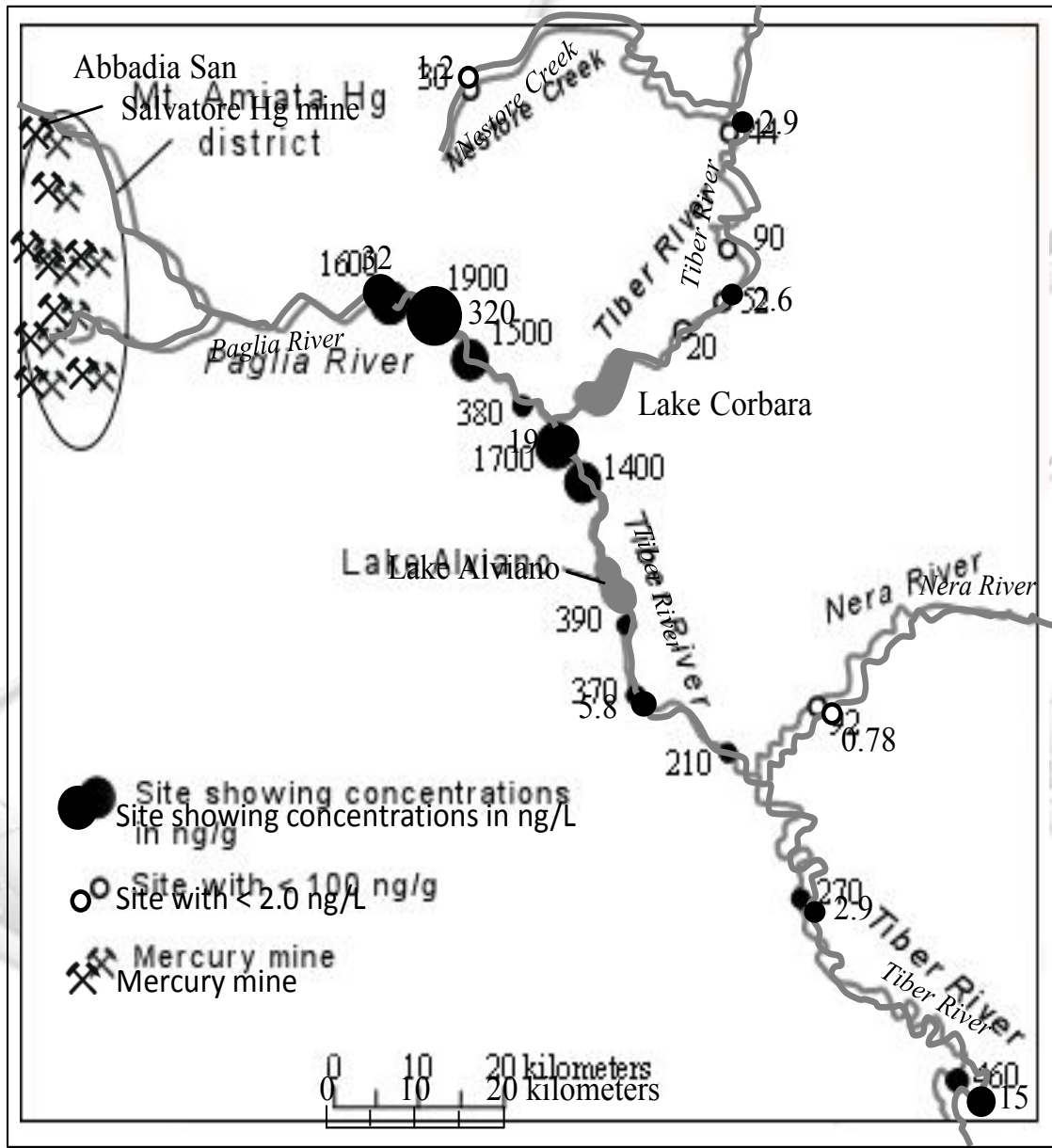


(Gray et al., EG&H 2013)

1- Distribuzione Hg



Bacino del F. Tevere: Hg in sedimenti ed acque fluviali



✓ Le concentrazioni di Hg nei sedimenti decrescono allontanandosi dall'Amiata

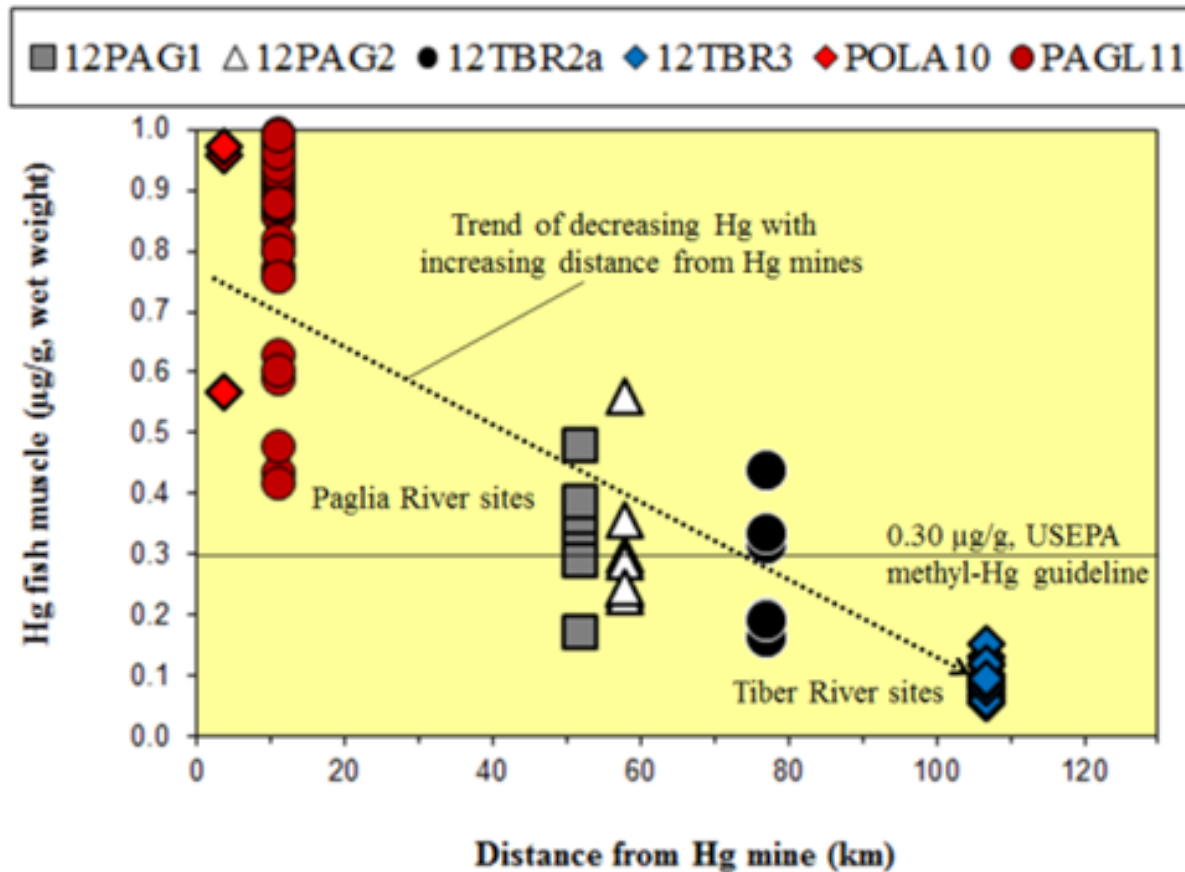
✓ La diga di Alviano (anni '60) agisce come una barriera fisica per Hg

✓ Acque presentano un simile andamento (< limiti normativi)

(Gray et al., EG&H 2013)

1. Bacino del F. Tevere e Paglia

Simile trend è osservato per i pesci...



(Gray et al., EG&H 2013)

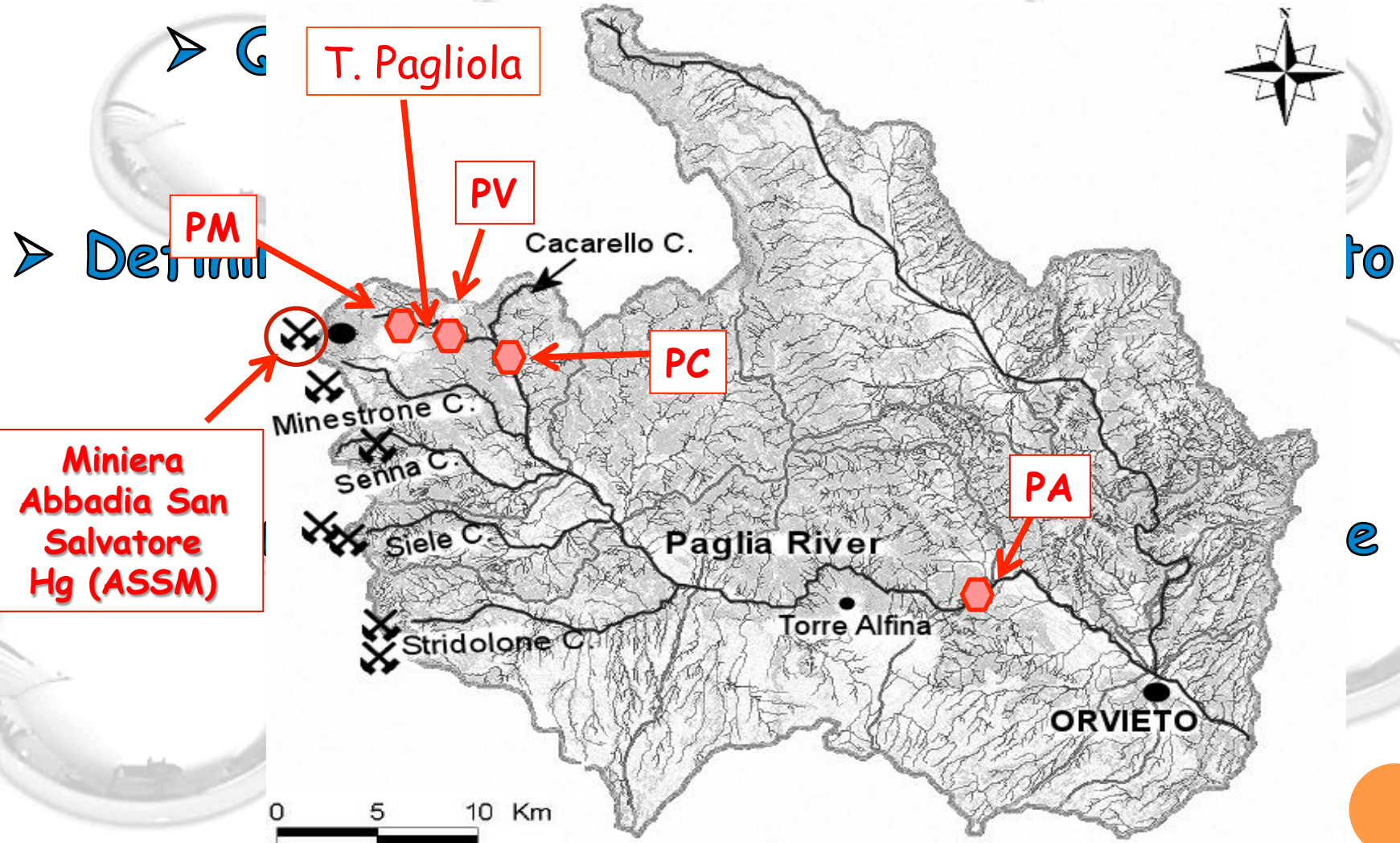
Contaminazione del F. Paglia

Distretti minerari	Sedimenti		Pesci
	Hg ($\mu\text{g/g}$)	MMHg (ng/g)	Hg ($\mu\text{g/g w/w}$)
Mt. Amiata, Italia	0.26-15	0.20-8.7	0.16-1.2
Almadén, Spagna	3.0-2,300	0.32-82	0.72-1.9
Idrija, Slovenia	0.77-1,347	0.01-11	1.1-1.8

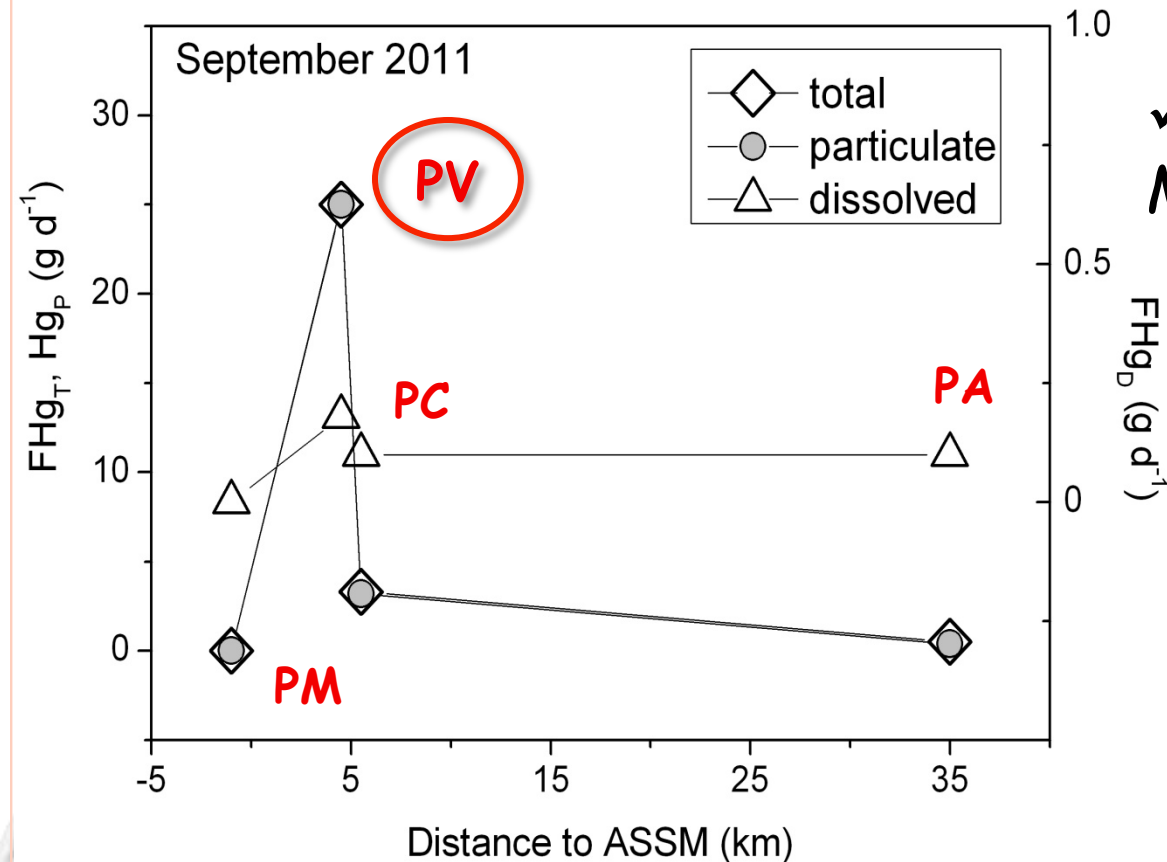
Elevata biodisponibilità di metil-Hg:
effetto marcato di bioaccumulazione di
Hg nei pesci del F. Paglia



2- Trasporto fluviale di Hg



2- Carico mercurio



✓ Carico a PV è simile a
Marzo 2011 ($\sim 30 g d^{-1}$)

Rimobilizzazione di Hg
deposto in alveo

Bilancio annuale: $11 kg yr^{-1}$

Hg può arrivare al Tevere...

Table 4 Reported total Hg loads for water draining worldwide Hg mines

Hg mine districts and locations	Daily mass load (g day ⁻¹) ^a	Annual load (kg year ⁻¹)
Abbadia San Salvatore mine (Mt. Amiata, Italy) ^b	30	11
Idrija mine (Slovenia) ^c	4,000	1,500
New Almadén mine (CCR, California) ^d	30	4–30
New Idrija (CCR, California) ^e	1.3–7	1.5
Gambonini mine (CCR, California) ^f	1.7	–
Cache Creek mines (CCR, California) ^g	–	4.5–12.5
Bonanza mine (Oregon, USA) ^h	2.0	0.73
CCR mines (California, USA) ⁱ	0.1–35 kg day ⁻¹	61–470

CCR California Coast Ranges

^a Daily loads are in g day⁻¹, unless otherwise specified

^b This study

^c Širca et al. (1999)

^d Thomas et al. (2002)

^e Ganguli et al. (2000)

^f Whyte and Kirchner (2000)

^g Domagalski et al. (2004)

^h Gray et al. (2012)

ⁱ David et al. (2009); Choe et al. (2003)

TRASPORTO MASSE Hg A CONFRONTO





Contents lists available at ScienceDirect

Science of the Total Environment

journal homepage: www.elsevier.com/locate/scitotenv



Mercury exports from a High-Arctic river basin in Northeast Greenland (74°N) largely controlled by glacial lake outburst floods



Jens Søndergaard ^{a,*}, Mikkel Tamstorf ^a, Bo Elberling ^b, Martin M. Larsen ^a, Maria Rask Mylius ^b, Magnus Lund ^a, Jakob Abermann ^c, Frank Rigét ^a

< 1,6 kg/anno di Hg !!!

Zackenbergl Research Station. Source:
Aarhus University, Department of
Bioscience



RISULTATI 2

- Diga di Alviano è una barriera fisica per Hg (ma nulla si distrugge ..)
- Rapporto MeHg/Hgtot elevati (?)
- Flussi Hg di circa 11 kg anno
- E' un flusso presumibilmente destinato a perdurare, almeno per qualche anno (forse **5000 anni** per 60 tons)



3- Speciazione Hg

Geodisponibilità Hg

Cinabro
(α -HgS)



Metacinabro
(β -HgS)



Hg metallico
(Hg⁰)



Calomelano
(Hg₂Cl₂)



Differente solubilità delle varie specie mineralogiche...

Calomelano > Hg⁰ > metacinabro ≈ cinabro



3- Speciazione Hg

(1) Esperimento in luce di sincrotrone (ESRF, Grenoble): XANES

(2) Estrazioni sequenziali (SEC): 5 steps secondo Bloom et al., 2003)

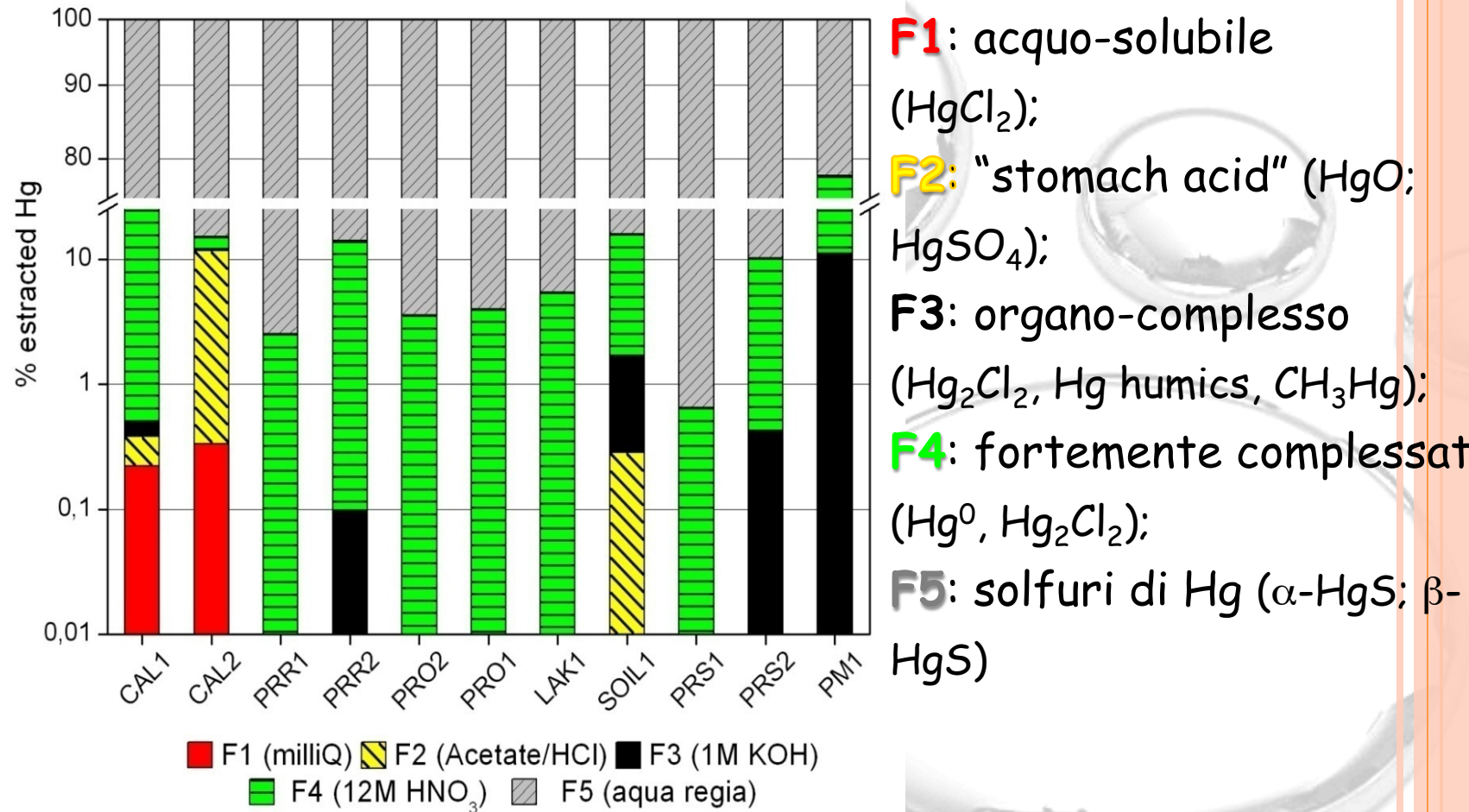
(3) Tecniche di microfascio (SEM-EDS)

Campioni

- ✓ Calcine
- ✓ Sedimenti fluviali (fossili, recenti e attuali) e lacustri
- ✓ Particolato fluviale
- ✓ Suoli

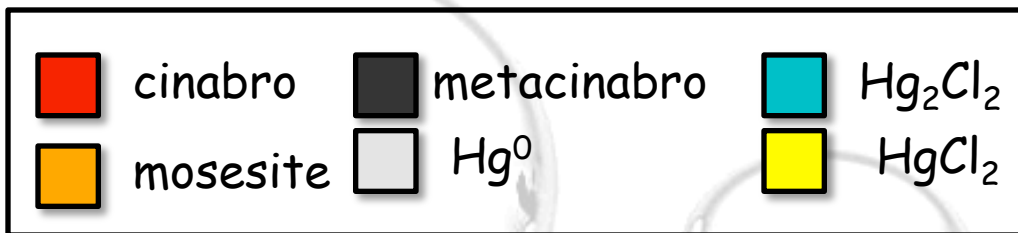


3- Speciazione Hg - SEP

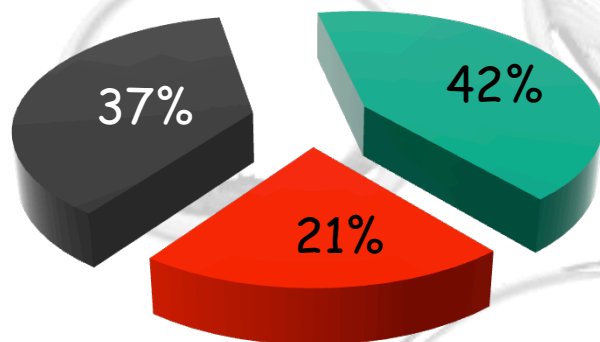


~ 80% Hg è associato a solfuri, tuttavia...
 Calcine e suoli: piccole % (< 1%) di composti solubili di Hg e Hg^0

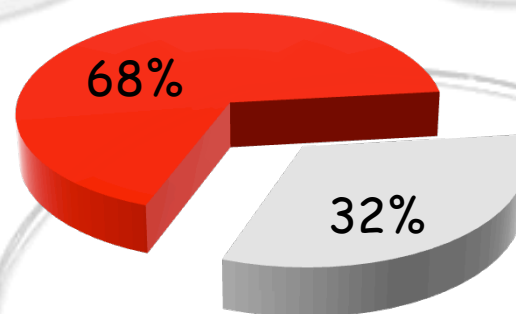
3- Speciazione Hg - XANES



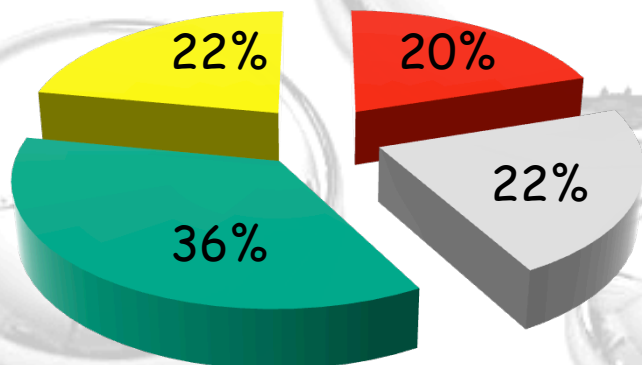
Calcine (CAL2)



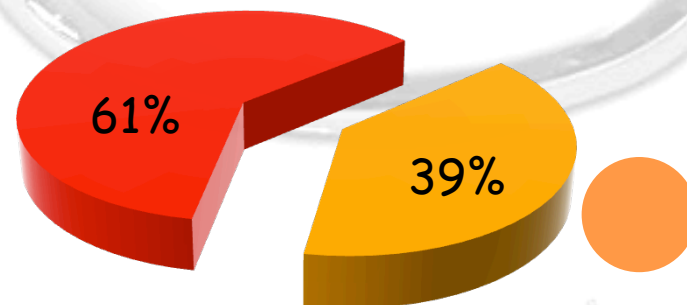
Sedimenti recenti (PRR2)



Sedimenti fluviali (PRS2)



Sedimenti fossili (PRO1)



RESULTS Hg SPECIATION

- Presence in calcine an soils of bioaccessible Hg compounds (HgCl_2 , HgO , HgSO_4): release of ionic Hg(II) , available for Hg-methylation
- Presence of **Hg-N-Cl compounds** (mosesite): interaction of Hg with urban sludges



FLOODS?

(PEOPLE SIT AT THE TABLE OF A BAR IN A FLOODED ST. MARK'S SQUARE IN VENICE, ITALY, **SUNDAY, NOV. 11, 2012**. REUTERS)



FLOOD EFFECTS: 2012 FLOOD

(a)



(b)

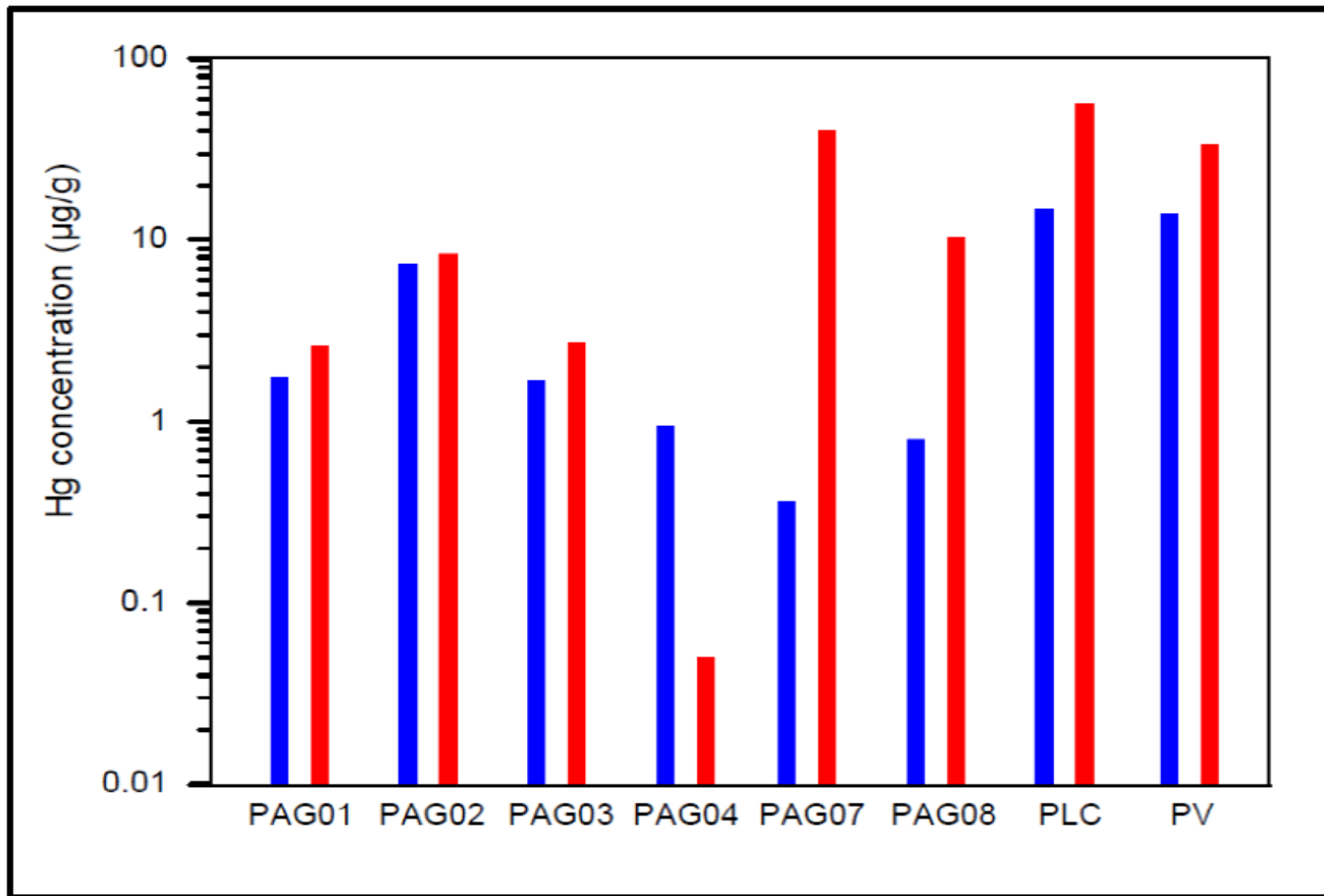


Before and after the flood



Hg in stream sediments **before** and **after** the flood

FLOOD EFFECTS: 2012 FLOOD



Increasing distance from Abbadia



wise

4- Background regionale Hg

- Ricostruzione paleo-geografica del sistema Pagliola-Paglia
- Campionamento di sedimenti considerati "pristine" (anomalia geogenica di Hg)
- Campionamento di sedimenti attuali e coevi all'attività mineraria: impatto dell'attività antropica



4- Background- Hg: in progress!!!

Media geometrica Hg ($\mu\text{g g}^{-1}$)

(Clarke: $0.056 \mu\text{g g}^{-1}$)

PS: 10 ± 4
TR: 2 ± 2

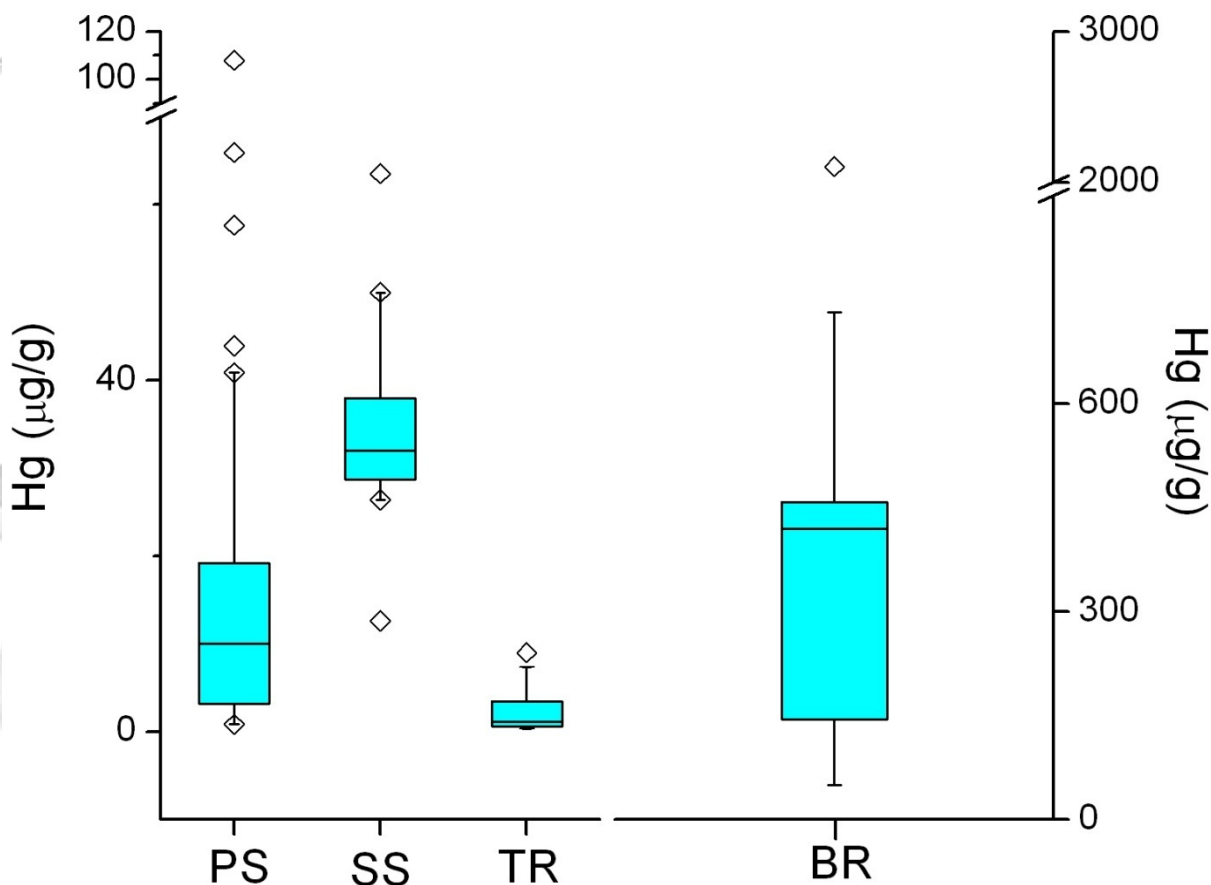


$2-6 \mu\text{g g}^{-1}$ Hg background

BR: 290 ± 3
SS: 32 ± 1



Attività
industriale



NOTE CONCLUSIVE

- Sistema Paglia Tevere: sorgente diffusa non bonificabile
- Il back ground antropico diventa quello di riferimento
- Sarà attiva nel prossimo futuro: conseguenze per la pianificazione (, sfruttamento geotermia, itticultura Tirreno?)
- Chimica e mineralogia dei fiumi come strumento di monitoraggio a vasta scala

