



Università degli Studi della Basilicata
Scuola di Dottorato di Ricerca

Dottorato di Ricerca in
“Metodi e Tecnologie per il Monitoraggio Ambientale”

MONITORAGGIO E TRATTAMENTO DI DRENAGGI DI MINIERA MEDIANTE FILTRAZIONE LENTA

Settore Scientifico-Disciplinare
ICAR/03

Coordinatore del dottorato

Prof.ssa Aurelia Sole

Dottorando

Ing. Enrico Tesser

Tutors scientifici

Prof. Ing. Claudio Lubello

Prof. Ing. Salvatore Masi

ANNI ACCADEMICI 2009 - 2012 CICLO XXV

Alla mia famiglia

RINGRAZIAMENTI

Prima di tutto desidero ringraziare i miei genitori, Ada e Luigi, e la mia compagna, Giulia, per avermi sempre sostenuto in questi anni.

Ringrazio Syndial S.p.A. per avermi concesso la possibilità di svolgere le mie attività all'interno dei loro impianti e per avermi messo a disposizione il materiale utile per la stesura di questa tesi; devo esprimere il mio riconoscimento a tutti i responsabili e addetti agli impianti ed in particolare a: Maurizio Leuci, Michele Corò, Stefano Innocentini, Stefano Neri, Ing. Salvatore Terrana e Ing. Roberto Ialuna.

Ringrazio Next Technology Tecnotessile Società Nazionale di Ricerca r.l. per la fornitura di materiale utile alla stesura della presente tesi e nello specifico l'Ing. Solitario Nesti, l'Ing. Luciano Moncini e il Dott. Enrico Fatarella. Ringrazio anche il Dott. Massimo Rolla con il quale ho avuto modo di confrontarmi e di condividere numerose esperienze di ricerca che hanno arricchito le mie conoscenze.

Un sentitissimo “grazie” va a Mauro Gioli e Muzio Mascherini, instancabili e disponibilissimi tecnici del laboratorio di Idraulica del Dipartimento di Ingegneria Civile e Ambientale dell'Università di Firenze, perché senza il loro aiuto non avrei potuto realizzare molte delle mie sperimentazioni e non avrei portato a termine questo dottorato.

Un sincero ringraziamento va al Prof. Ing. Claudio Lubello, al Prof. Ing. Salvatore Masi e al Prof. Ing. Riccardo Gori per i loro insegnamenti, la loro disponibilità e gli utili suggerimenti che mi hanno aiutato in questi anni di studi e ricerche.

Un ringraziamento va anche a tutto il gruppo di ricerca dei “Sanitari”: Alberto, Lucia, Manuela, Maria Chiara, Mariangela, Cecilia, Giulio e il Prof. Ing. Piero Sirini, con i quali mi sono potuto confrontare trovando spunti e consigli per le mie attività.

Ringrazio infine i miei compagni: Giovanni, Michele, Lorenzo, Valentina, Rosaria, Laura, Enrica e Guido per avermi aiutato, sopportato e sostenuto in questi anni passati assieme; le nostre strade si dividono ma avrò sempre un ricordo fantastico.

INDICE

1. INTRODUZIONE.....	1
1.1. Breve storia mineraria della Toscana.....	1
1.2. Bonifica dell'area mineraria delle Colline Metallifere.....	3
1.3. Il drenaggio di miniera e gli aspetti ambientali.....	5
1.4. Il trattamento dei drenaggi di miniera.....	10
1.5. Obiettivi dello studio.....	12
2. SITI DI INTERESSE.....	13
2.1. Area mineraria di Niccioleta.....	15
2.2. Area mineraria di Boccheggiano.....	18
2.3. Il torrente Carsia e il fiume Bruna.....	21
2.4. Area mineraria di Gavorrano.....	24
2.4.1. La miniera di Gavorrano.....	32
2.5. Il fosso Rigiolato.....	35
2.6. Area mineraria di Scarlino.....	36
2.6.1. Attività paleoindustriale.....	37
2.6.2. Attività industriale.....	38
2.7. Chimismo delle acque delle Colline Metallifere.....	41
3. METODICHE ANALITICHE.....	44
3.1. Campionamento e analisi delle acque.....	44
3.2. Campionamento e analisi delle sostanze particolate.....	45
4. MONITORAGGIO E CARATTERIZZAZIONE.....	47
4.1. Regime pluviometrico dell'area di interesse.....	47
4.2. Portata - pioggia - chimismo.....	50
4.2.1. Niccioleta.....	50
4.2.2. Boccheggiano.....	56
4.2.3. Il torrente Carsia.....	60
4.2.4. Gavorrano.....	67
4.2.5. Il fosso e la vasca San Giovanni.....	72

4.2.6. Scarlino.....	80
5. IMPIANTI SPERIMENTALI E RISULTATI DEL MONITORAGGIO.....	88
5.1. Geotessili.....	93
5.1.1. TNT e sabbia impiegati nei test di filtrazione lenta.....	97
CULLSAN®.....	97
Viledon Cooltexx 9215®.....	97
Viledon Novatexx 2481®.....	98
Secutex 151-GRK 3C®.....	99
TNT UFI Filters.....	100
5.1.2. TNT e polimeri.....	100
5.1.2. TNT a confronto.....	103
5.2. Test di filtrazione lenta in laboratorio.....	107
5.2.1. Risultati dei test di laboratorio.....	111
5.2.2. Rimozione di Fe e Mn.....	116
5.2.3. Rimozione di As.....	121
5.2.4. Rimozione di As con prodotti commerciali.....	124
5.3. Test di filtrazione lenta su sabbia in situ.....	127
5.4. Test di filtrazione lenta su TNT in situ.....	136
5.5. Test di laboratorio per il trattamento attivo del drenaggio di Niccioleta.....	144
6. IPOTESI DI TRATTAMENTO E COSTI.....	158
6.1. Niccioleta.....	159
6.2. Boccheggiano.....	161
6.3. Gavorrano.....	163
6.4. Scarlino.....	165
7. CONCLUSIONI.....	170
8. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI.....	173
9. PUBBLICAZIONI.....	180
10. ALLEGATI.....	181
10.1. Scheda tecnica polielettrolita anionico DRYFLOC 203/PT.....	181
10.2. Scheda tecnica polielettrolita anionico REINFLOCK EA 70.....	182
10.3. Scheda tecnica dell'adsorbente FerrIX.....	183
10.4. Scheda tecnica dell'adsorbente Bayoxide E33P.....	186

1. INTRODUZIONE

1.1. Breve storia mineraria della Toscana

La storia mineraria della Toscana (Cipriani & Tanelli, 1983) iniziò già in età paleolitica con i “ciottoli scheggiati” delle culture pre-Archeulane e le quarziti e i diaspri utilizzati per realizzare gli strumenti da caccia durante l’Archeulano Medio.

Nel Neolitico l’attività si estese alle selci, alle argille per le terrecotte e alle terre bolari del senese e del grossetano. Iniziò anche l’estrazione del cinabro amiatino, così come l’utilizzo degli (ossi-)idrossidi di Fe e Mn della Toscana marittima e delle Alpi Apuane.

Fra 2500 e 800 anni prima di Cristo, varie culture, quali: Appenninici, Liguri, Proto- e Villanoviani, impiegarono Cu, Sn, Pb, Sb, Ag e Fe, ma la Toscana assunse un ruolo primario nel mondo allora conosciuto con l’avvento degli Etruschi, i quali, con molta probabilità, trovarono qui parte dell’oro di cui erano abili artigiani.

Il sopravvento dei Romani portò a una forte riduzione dell’attività mineraria toscana a causa dei giacimenti spagnoli e sardi, quindi la risorsa mineraria fiorì nuovamente nel Medioevo, tra il XII e XIV secolo, con le miniere di Ag di Montieri e i giacimenti di Ag e Cu di Massa Marittima. Nel 1300 pestilenze e malattie malariche generarono un nuovo disinteresse per le risorse toscane; solo durante il XVI secolo lo sfruttamento delle miniere elbane e la riattivazione delle Argentiere del Bottino e Sant’Anna (Alpi Apuane) e delle miniere di Campiglia Marittima e del massetano (Fiumi, 1943) portarono nuovamente in auge l’attività mineraria.

Nel periodo rinascimentale, le potenti famiglie toscane si interessarono principalmente ai materiali litoidi per la costruzione delle opere monumentali, che sono oggi un’attrattiva turistica mondiale, mentre nella seconda metà del 1800 capitali francesi, belgi, inglesi e tedeschi diedero nuova vita all’attività estrattiva con 23 miniere attive (Savi, 1851). In Maremma, Valdarno, Casentino, Mugello e Garfagnana iniziò lo sfruttamento della lignite (picea e xiloide) e agli inizi del 1900 la centrale geotermica di Larderello permise di accendere per la prima volta una lampada elettrica. A Gavorrano,

dove veniva estratta la pirite, iniziò la produzione di ferro affiancando quella di acido solforico, mentre il distretto minerario mercurifero dell'Amiata diventò il quarto produttore mondiale di "argento vivo" (mercurio).

I giacimenti minerari presenti in Toscana consistono principalmente di depositi di solfuri poli-metallici di Fe, Cu-Pb-Zn, Ag, Sb, Hg, Sn, cui si vanno ad aggiungere quelli di baritina, lignite e salgemma. Ha avuto e ricopre un ruolo importante anche l'estrazione del vapore geotermico dapprima per la produzione di acido borico e in seguito per la produzione di energia elettrica.

L'Isola d'Elba e le Alpi Apuane sono caratterizzate dalla presenza delle principali mineralizzazioni a ossidi di ferro, mentre i giacimenti delle Colline Metallifere in Maremma sono ricchi di pirite e mineralizzazioni a Cu, Pb e Zn, alcune delle quali sono presenti anche nella zona apuana. I giacimenti più importanti ad antimonio e mercurio sono localizzati nella fascia che va dalla zona del Monte Amiata a quella di Capalbio-Monti Romani.

La Toscana è tra le regioni a livello mondiale con una lunga e importante storia mineraria, che va dal paleolitico all'epoca industriale per terminare nei primi anni '90 del secolo scorso. Ciò che rimane ai giorni nostri sono i reperti archeologici e storici e i segni sul territorio di: sterili, scorie di lavorazione e drenaggi di miniera, i quali sono evidenti soprattutto nella Toscana meridionale all'interno del distretto minerario delle Colline Metallifere, che ha cessato definitivamente l'attività nel 1996. Tale distretto comprendeva trentaquattro aree minerarie e ottanta insediamenti metallurgici, che sono stati convertiti a parchi e musei, ma gli interventi di risanamento attuati ad oggi sono ancora pochi rispetto alle numerose fonti di inquinamento presenti.

1.2. Bonifica dell'area mineraria delle Colline Metallifere

In seguito alla cessazione delle attività minerarie negli anni '90, si è presentato il problema della gestione ambientale e territoriale dell'area delle Colline Metallifere, la quale necessita di interventi di messa in sicurezza e di bonifica ambientale.

Dopo un lungo periodo di trattative la Regione Toscana e gli enti locali hanno firmato nel 2009 l'“Accordo per la bonifica delle Colline Metallifere” con Syndial S.p.A., azienda del gruppo ENI, titolare delle concessioni minerarie. Tale accordo prevede il risanamento del territorio delineato dal Piano provinciale delle bonifiche di Grosseto.

Con l'Accordo per la bonifica dell'area delle Colline Metallifere e di Scarlino sono state stabilite procedure, tempi e responsabilità per la bonifica e per la messa in sicurezza di numerosi ex-siti minerari distribuiti tra le Colline Metallifere e la piana di Scarlino. In particolare sono oggetto d'interesse:

- 35 siti inquinati: discariche, roste, bacini di decantazione dei fanghi, siti industriali, già compresi nel piano regionale e provinciale delle bonifiche;
- 4 concessioni minerarie ancora attive (per le quali Syndial ha presentato alla Regione istanza di rinuncia): Accesa Serrabottini, Fenice Capanne e Niccioleta nel Comune di Massa Marittima, Gavorrano-Rigoloccio nel Comune di Gavorrano;
- 3 gallerie di scolo di acque di miniera: Niccioleta, Fenice-Accesa, Ballarino (Boccheggiano).

Gli interventi di bonifica di alcuni siti sono già conclusi ed è in corso il monitoraggio post-operam, mentre altri sono in fase di esecuzione.

Tra gli interventi più significativi c'è la messa in sicurezza e la bonifica ambientale dei bacini di decantazione dei fanghi presenti nelle concessioni di Niccioleta, Fenice-Capanne e Gavorrano. Gli interventi consisteranno nel rinforzo statico degli argini di contenimento, nella realizzazione di opere d'impermeabilizzazione, regimazione delle acque superficiali e rinaturalizzazione. Sarà previsto il trattamento delle acque che eventualmente usciranno dagli argini drenanti.

Una parte dell'Accordo ha affrontato il problema delle acque di miniera e ha previsto la realizzazione di due studi concernenti le acque che fuoriescono dalle gallerie di scolo:

- il primo studio di caratterizzazione ambientale, geologica ed idrogeologica dell'area, con la presentazione da parte di Syndial di 2 proposte per il riuso delle acque di miniera (prima o dopo l'eventuale trattamento di depurazione);
- il secondo è relativo allo studio qualitativo delle acque che fuoriescono dalla miniera di Gavorrano, per verificare le possibilità di un eventuale uso termale.

Le proposte per il riutilizzo delle acque di miniera interesseranno anche l'area di Merse-Campiano.

1.3. Il drenaggio di miniera e gli aspetti ambientali

Uno dei principali problemi connessi all'attività mineraria è quello di favorire la produzione di drenaggi di miniera (MD) esponendo solfuri metallici all'azione di acqua e ossigeno in maniera più massiccia rispetto a quanto avverrebbe naturalmente (Figura 1.1). Per descrivere il fenomeno di generazione del drenaggio di miniera viene considerato il processo di ossidazione della pirite (FeS_2), perché il ferro è il metallo più abbondante all'interno della Terra e costituisce il 34.6% della massa del nostro pianeta e il 4.75% della crosta terrestre, quindi nella maggior parte dei casi è proprio la pirite il minerale coinvolto nella generazione di drenaggi.

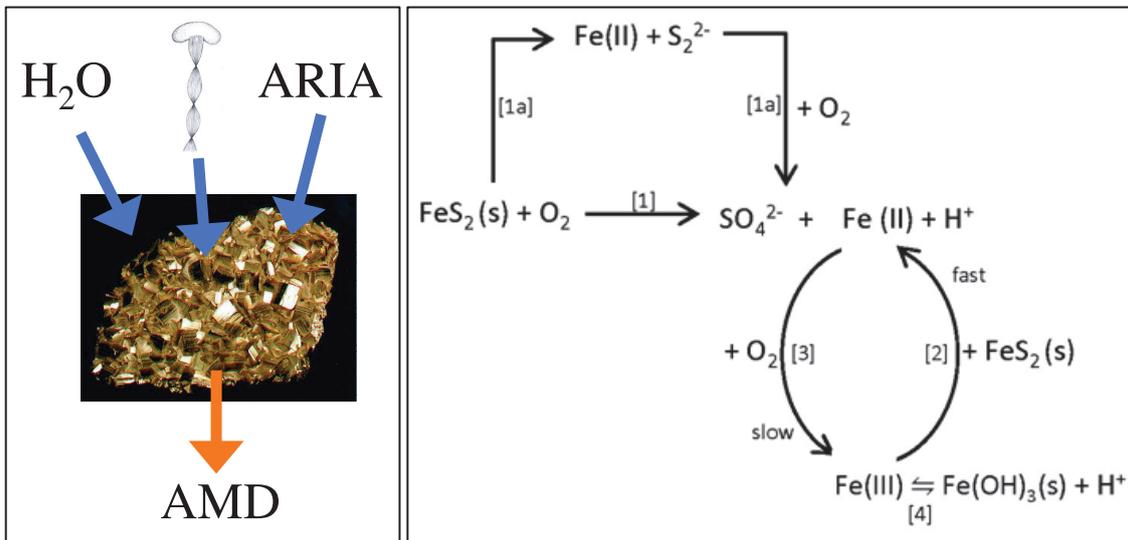


Figura 1.1 - La generazione di drenaggi di miniera dovuta a fenomeni di ossidazione della pirite (mediati biologicamente) da parte di ossigeno e acqua (INAP, 2012).

- [1] $\text{FeS}_2 + 7/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 2 \text{H}^+$
- [2] $\text{FeS}_2 + 14 \text{Fe}^{3+} + 8 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 15 \text{Fe}^{2+} + 2 \text{SO}_4^{2-} + 16 \text{H}^+$
- [3] $\text{Fe}^{2+} + 1/4 \text{O}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 1/2 \text{H}_2\text{O}$
- [4] $\text{Fe}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}^+$
- [5] $\text{FeS}_2 + 15/4 \text{O}_2 + 7/2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_3 + 2 \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+$

Come illustrato in Figura 1.1, l'ossidazione della pirite, che può essere mediata biologicamente, necessita di tre componenti fondamentali: pirite, acqua, ossigeno. La reazione [1] rappresenta il processo complessivo di ossidazione della pirite, la quale può anche essere disciolta per idrolisi e in seguito ossidata come nella reazione [1a] dello schema di Figura 1.1. Nella maggior parte dei casi l'ossidazione avviene ad opera dell'ossigeno atmosferico piuttosto che dell'ossigeno disciolto in acqua, che presenta una solubilità limitata. Inoltre, una volta ossidato, il ferro ferrico (trivalente) può ossidare la pirite secondo la reazione [2] con ratei di ossidazione 2 - 3 volte maggiori rispetto alla reazione [1] con l'ossigeno e generando più acidità per mole di pirite ossidata. Tuttavia tale processo è limitato ad ambienti con quantità significative di ferro ferrico disciolto come ad esempio in ambiente acido ($\text{pH} < 4.5$). Riassumendo l'ossidazione della pirite inizia in ambiente neutrale o basico secondo la reazione [1] e prosegue secondo la reazione [2] se e quando il pH si attesta a valori pari o inferiori a 4.5 unità (Figura 1.2).

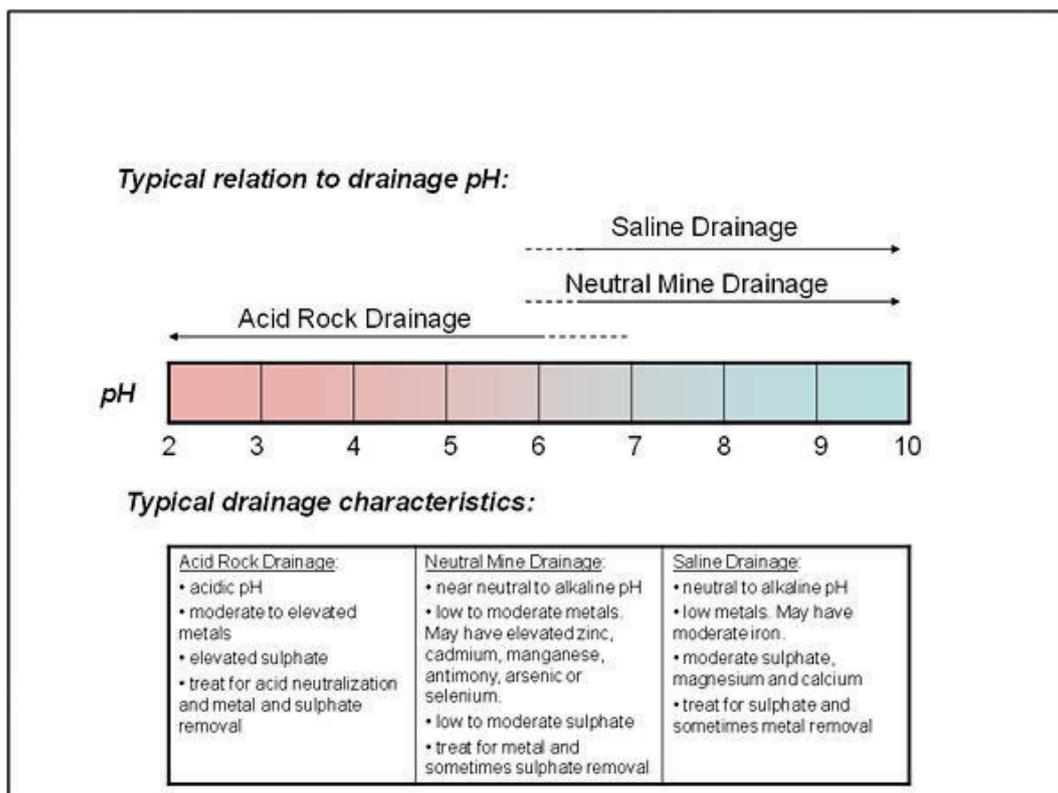


Figura 1.2 - Tipi di drenaggio generati dall'ossidazione di solfuri (INAP, 2012).

La reazione [3] di ossidazione del ferro ferroso è necessaria per generare e rifornire il ferro ferrico e sottolinea la necessità della presenza di ossigeno per l'intero processo di generazione del drenaggio acido. Inoltre i microrganismi che possono catalizzare la reazione, i quali appartengono generalmente al gene *Acidithiobacillus*, sono aerobi obbligati, quindi è fondamentale la presenza di ossigeno: maggiormente nel caso dell'ossidazione abiotica rispetto a quella biologica, che è molto più rapida soprattutto in ambiente acido (Figura 1.3).

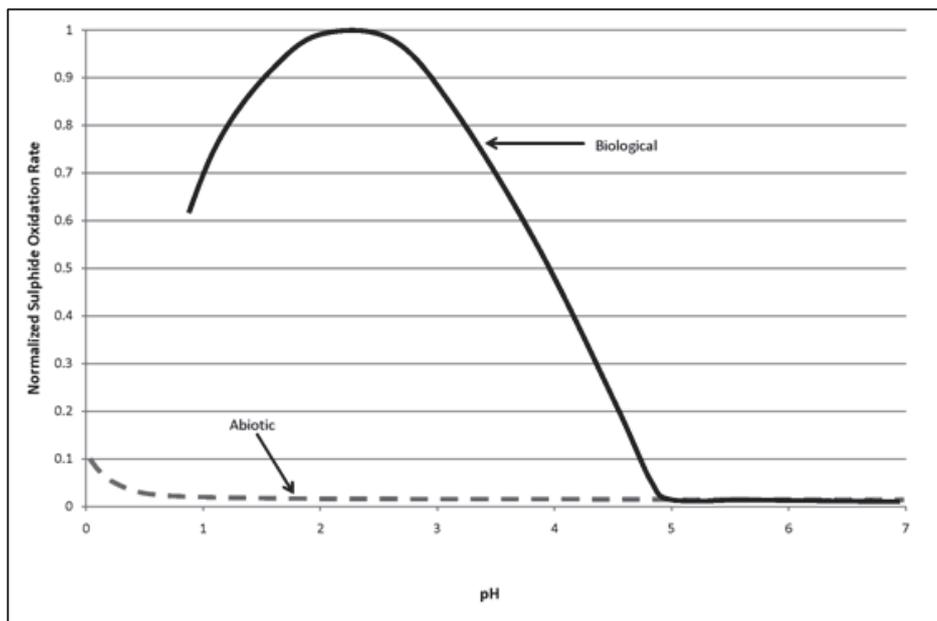


Figura 1.3 – Illustrazione schematica dei tassi normalizzati di ossidazione di solfuri con e senza catalizzazione batterica (Robertson e Broughton, 1992)

Un ultimo aspetto riguarda il destino del ferro ferroso disciolto, il quale può essere rimosso dalla soluzione sia in condizioni leggermente acide che alcaline attraverso un processo di ossidazione, idrolisi e precipitazione sotto forma di (ossi-)idrossido ferrico relativamente insolubile. Un esempio è la relazione [4], dove è riportata la reazione di precipitazione dell'idrossido ferrico $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Se le reazioni [1] e [4] si combinano, come può avvenire in ambiente a pH superiore a 4.5, l'ossidazione della pirite genera il doppio dell'acidità rispetto a quanto riportato nella reazione [1], come illustra la reazione [5].

Discariche e depositi di: sterili, scarti di lavorazione (Figura 1.4), minerali, materiali lisciviabili e soprattutto cave e miniere sotterranee rappresentano le principali fonti di generazione di drenaggi (Figura 1.5), che sono caratterizzati da alte concentrazioni di solfati, ferro, manganese, arsenico, alluminio, zinco, rame e altri metalli (INAP, 2012).



Figura 1.4 - Le roste (resti della lavorazione del rame) lungo il fiume Merse (SI).

Essi possono avere un impatto negativo sui corpi idrici recettori, sulla falda acquifera e sul suolo, sia se presentano un pH acido (drenaggi acidi di miniera, AMD) letale per fauna e flora, ma anche nel caso in cui presentino un pH da neutrale a basico. In tal caso sono definiti drenaggi neutrali (NMD) o salini (SD) sulla base del chimismo delle acque e delle specie metalliche presenti (Plumee et al., 1999) e sono caratterizzati da una forte torbidità dovuta alla precipitazione di composti metallici (principalmente ossidi e idrossidi), che hanno un effetto negativo perché ostacolano l'attività fotosintetica della flora e ricoprono i fondali dei corpi idrici recettori privando la fauna di fonti di nutrimento (Figura 1.6).

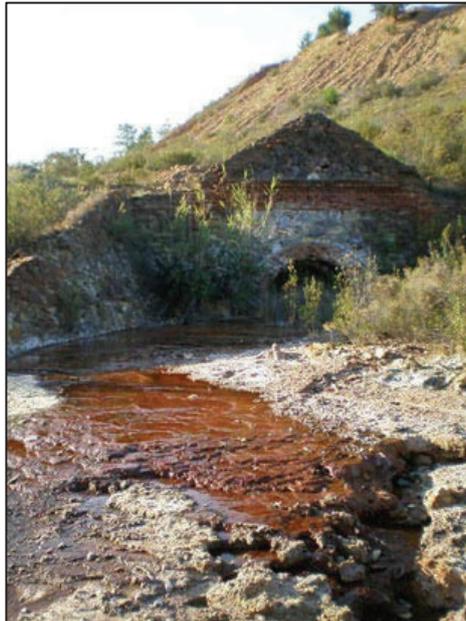


Figura 1.5 - Antico portale romano con fuoriuscita di drenaggio acido di miniera (INAP, 2012).



Figura 1.6 - Il torrente Carsia dopo aver ricevuto il drenaggio della miniera di Niccioleta (GR).

1.4. Il trattamento dei drenaggi di miniera

Per il trattamento dei drenaggi di miniera esistono due tipologie d'intervento riconosciute a livello mondiale (INAP, 2012): i trattamenti attivi e passivi. I primi prevedono la realizzazione d'impianti di tipo chimico-fisico, dove i drenaggi sono trattati con reagenti chimici, mentre i secondi consistono di ambienti confinati realizzati con lo specifico scopo di favorire lo sviluppo di processi chimico-biologici naturali.

I processi attivi utilizzano sistemi di aerazione, agenti ossidanti e sostanze alcaline (calce, soda caustica, carbonato di calcio o sodio, ammoniaca) per aumentare il pH, neutralizzare l'acidità (ove necessario) e favorire la precipitazione dei metalli sotto forma di ossidi e idrossidi all'interno di impianti di coagulazione - flocculazione - sedimentazione (Figura 1.7).

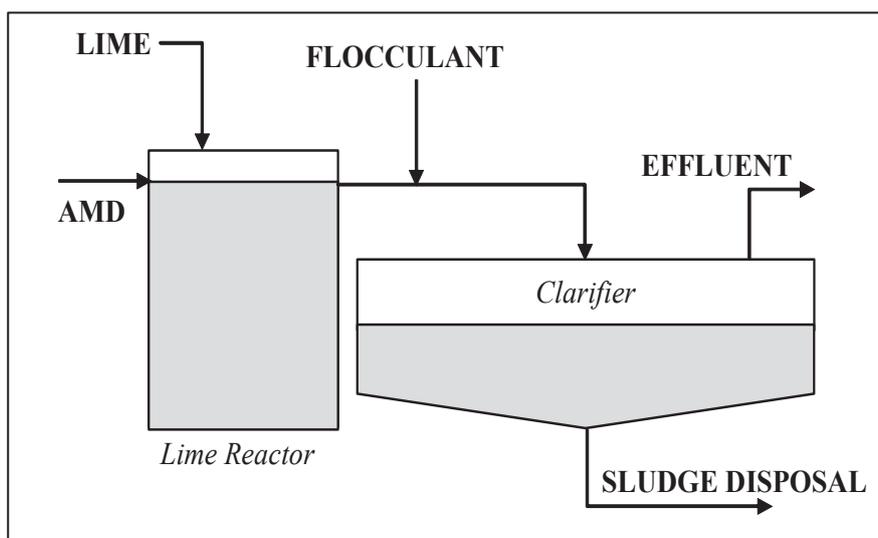


Figura 1.7 - Schema di un impianto di trattamento attivo (Aubé et al., 2003).

In alternativa sono utilizzati impianti a osmosi inversa, a elettrodialisi, resine a scambio ionico, zeoliti naturali e reattori anaerobici contenenti batteri solfato-riduttori in grado di generare alcalinità e di rimuovere contemporaneamente metalli e solfati. Questa classe di trattamenti è efficace ma anche molto costosa perché richiede la realizzazione di impianti tecnologici complessi, l'utilizzo di manodopera specializzata e di grossi quantitativi di reagenti chimici. Inoltre, lo sversamento di MD può avere durata molto

lunga o addirittura non avere un termine, quindi i trattamenti di tipo attivo sono utilizzati solitamente durante il periodo di attività delle miniere quando i costi che ne derivano possono essere coperti agevolmente.

Al contrario, nel caso in cui si debbano trattare delle acque provenienti da miniere dismesse, si cerca di utilizzare sistemi passivi quali: aree umide artificiali (aerobiche, anaerobiche e a flusso verticale, Figura 1.8), bacini di sedimentazione, letti liscivianti calcarei e a scorie, dreni calcarei anossici, canali aperti calcarei, pozzi di derivazione, bacini calcarei e trattamenti con sabbie calcaree.



Figura 1.8 - Area umida artificiale.

Ognuno di questi trattamenti produce un effluente differente e si presta a essere utilizzato solo in determinate condizioni dell'inflente, quindi è necessario individuare il trattamento più adatto per un determinato drenaggio sulla base: del carico idraulico e d'inquinanti, dei requisiti di qualità richiesti per l'effluente, della facilità di esecuzione (in relazione al luogo), dei costi, ecc. (Gusek, 2008; PIRAMID consortium, 2003; Hedin et al., 1994a). In ogni caso i costi derivanti da un processo passivo sono generalmente più contenuti rispetto a quelli di un trattamento attivo.

1.5. Obiettivi dello studio

Gli obiettivi della presente attività di ricerca sono il monitoraggio della qualità dei drenaggi provenienti dalle ex-miniere di pirite di Niccioleta, Boccheggiano/Ballarino e Gavorrano all'interno del parco delle Colline Metallifere e l'individuazione di un trattamento passivo che permetta di ridurre il loro impatto sui corpi idrici recettori.

In secondo luogo si intende valutare l'opportunità di utilizzo dei fanghi (Zhaohui et al., 2011; Mohan e Pittman, 2007; Toshihiko et al., 2004) derivanti dal trattamento del drenaggio di Gavorrano per la bonifica delle acque di falda della piana di Scarlino (cittadina a 10 km da Gavorrano), le quali sono contaminate da arsenico a causa del dilavamento di sterili e scarti di lavorazione della pirite depositati sul suolo senza la realizzazione di un'opportuna discarica. In questo modo si desidera definire un ciclo integrato di trattamento, che vada a ridurre l'impatto complessivo dell'attività mineraria nell'area delle Colline Metallifere.

2. SITI DI INTERESSE

Le miniere dell'area di Gavorrano, insieme a quelle di Boccheggiano, Campiano e Niccioleta, furono particolarmente attive e produssero circa 80 milioni di tonnellate di pirite durante il secolo scorso. Le stime effettuate delle riserve di giacimenti a pirite indicano valori di circa 50 - 60 milioni di tonnellate (Capperi et al., 1996). Questi dati annoverano la Toscana meridionale tra i più importanti giacimenti a pirite del mondo, al livello di Spagna, Canada, Norvegia e Giappone (Lattanzi & Tanelli, 1985).

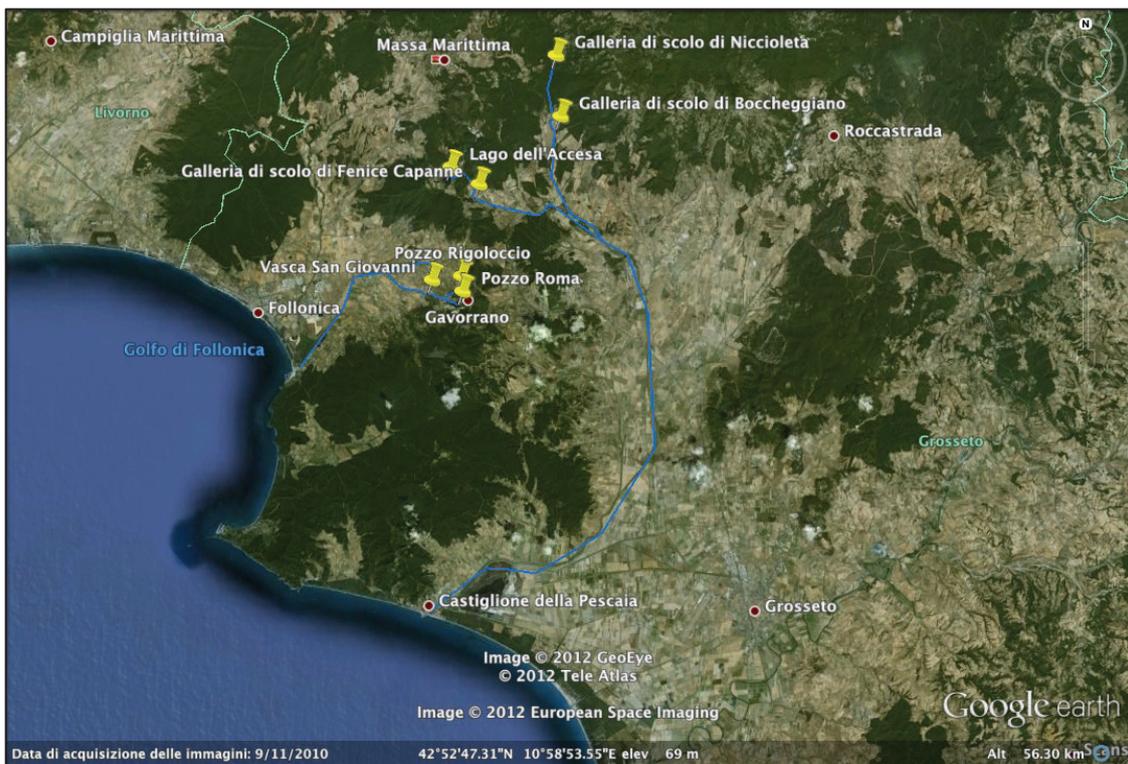


Figura 2.1 – Veduta da satellite dell'area oggetto di studio (Google Earth).

Durante il secolo scorso il grande polo minerario delle Colline Metallifere incise significativamente sul paesaggio e sull'ambiente circostante. I resti dell'attività svolta sono presenti sul territorio sotto forma di: gallerie, pozzi, aree industriali, discariche di sterili e scarti di lavorazione, ex-bacini di sterili di arricchimento, gallerie di drenaggio.

Spesso il lavoro di estrazione in miniera dovette far fronte a venute di acqua che ostacolarono l'escavazione, quindi, quando esistettero le condizioni orografiche e idrauliche opportune, la migliore soluzione per la raccolta e lo scarico delle acque fu la realizzazione di gallerie di drenaggio alla base delle miniere. Tali tunnel di scolo furono realizzati per creare un cono di depressione nella superficie della falda acquifera e permettere uno sfruttamento maggiore dei giacimenti senza l'ostacolo d'infiltrazioni d'acqua. In alternativa furono utilizzati pozzi di emungimento dotati sistemi di pompaggio ad alta prevalenza.

Le acque di Niccioleta e Boccheggiano/Ballarino sono riversate tuttora nel torrente Carsia senza subire alcun trattamento, mentre le acque di Gavorrano sono scaricate in un bacino di sedimentazione ed in seguito in un canale. In tutti i casi non sono rispettati i limiti riportati in tabella 3 dell'allegato V alla parte terza del D. Lgs. n°152 del 2006 per lo scarico su corpi idrici o sul suolo, quindi risulta necessario effettuare un trattamento al fine di migliorare la qualità delle acque.

2.1. Area mineraria di Niccioleta

La miniera di Niccioleta ricade nell'omonima concessione mineraria, ancora attiva, all'interno del comune di Massa Marittima. L'attività della miniera, che sfruttava due masse a pirite nei cantieri di Valdaspra e Niccioleta, iniziò nel 1905 e si concluse nel 1992. In questo sito minerario sono presenti quattro principali discariche, nelle quali prevalgono quantitativamente materiali a grana fine derivanti dal trattamento per flottazione del minerale. Lo sviluppo massimo della miniera è di circa tre chilometri in senso N-S e di circa 500 - 600 m in senso E-O. L'andamento in altezza dei lavori minerari ha interessato le quote da circa 400 a circa 50 m s.l.m.

Sono presenti diverse tipologie giacimentologiche:

- mineralizzazioni a ossidi e idrossidi di ferro (goethite, limonite, ematite) incluse nel calcare cavernoso. Sono le più superficiali (vanno dall'affioramento ad alcune decine di metri di profondità) e si estendono per circa 1.5 km in direzione NNO-SSE e inclinazione verso NNE;
- mineralizzazioni a solfuri e calaminari (Pb, Zn, Cu, Ag) nel calcare cavernoso in corrispondenza di tasche e/o fratture. Sono mineralizzazioni piuttosto superficiali e di modesta entità;
- mineralizzazioni a pirite al contatto calcare cavernoso-filladi. Seguono il contatto fra le due formazioni e risultano dislocate da una serie di faglie che conferiscono loro un aspetto a gradinata. Sono ubicate a quote intermedie, intorno ai 250 - 300 m s.l.m.;
- mineralizzazioni a pirite nelle filladi, in stretta relazione con due livelli solfato-carbonatici intercalati alle filladi stesse. Si trovano a quote più profonde, dai 50 m ai 230 m s.l.m.

In seguito alla chiusura dell'attività mineraria sono stati eseguiti tutti i lavori di messa in sicurezza delle strutture minerarie.

Galleria di scolo di Niccioleta	
Anno di inizio lavori	1936
Anno di conclusione lavori	1939
Lunghezza	6,200 m
Quota di partenza	173 m s.l.m.
Quota di arrivo	165 m s.l.m.
Sezione trasversale galleria (h x l)	2.00 m x 2.50 m
Rivestimento galleria	Calcestruzzo
Canale al piede della galleria	Sì
Sezione canale	Trapezia: 2.10 m x 1.70 m x 1.00 m
Rivestimento canale	Su tutta la lunghezza
Tipologia rivestimento	Calcestruzzo coperto con traverse
Località di arrivo	Zona Perolla
Corso d'acqua recettore	Torrente Carsia
Portata edotta	280 l s ⁻¹
Rocce attraversate (dall'imbocco esterno):	
a) Flysch liguride (argilliti, calcari silicizzati, marne fogliettate): m 303	Praticamente impermeabile a livello di complesso
b) Diabase: m 304	Poco permeabile (per fratturazione)
c) Flysch liguride (argilliti, calcari silicizzati, marne fogliettate): m 1303	Praticamente impermeabile a livello di complesso
d) Formazione di Burano (anidriti, dolomie, calcari dolomitici): m 1272	Praticamente impermeabile a livello di complesso. Locale permeabilità per fratturazione del carsismo
e) Filladi con livelli di anidrite: m 3018	Poco permeabile (per fratturazione)

Tabella 2.1 - Dati tecnici della galleria di scolo di Niccioleta.

Nel 1936, per far fronte ai problemi di venute d'acqua in miniera, fu progettata una galleria di scolo che partendo da una quota di 165 m s.l.m. in località Perolla sulla sponda destra del torrente Carsia, doveva arrivare alla base del Pozzo Mezzena a 173 m s.l.m. e proseguire fino all'estremo nord della miniera per una lunghezza di 6,200 m. I lavori furono terminati nel 1939. Partendo dalla miniera la galleria arriva all'uscita attraversando tutta la serie toscana ridotta, cioè: filladi del basamento-formazione di Burano-Flysch liguride.

La galleria è rivestita per lunghi tratti in calcestruzzo ed è dotata su tutta la lunghezza di un canale centrale al piede a sezione trapezoidale, particolari che si possono notare nella fotografia dell'epoca di Figura 2.2.

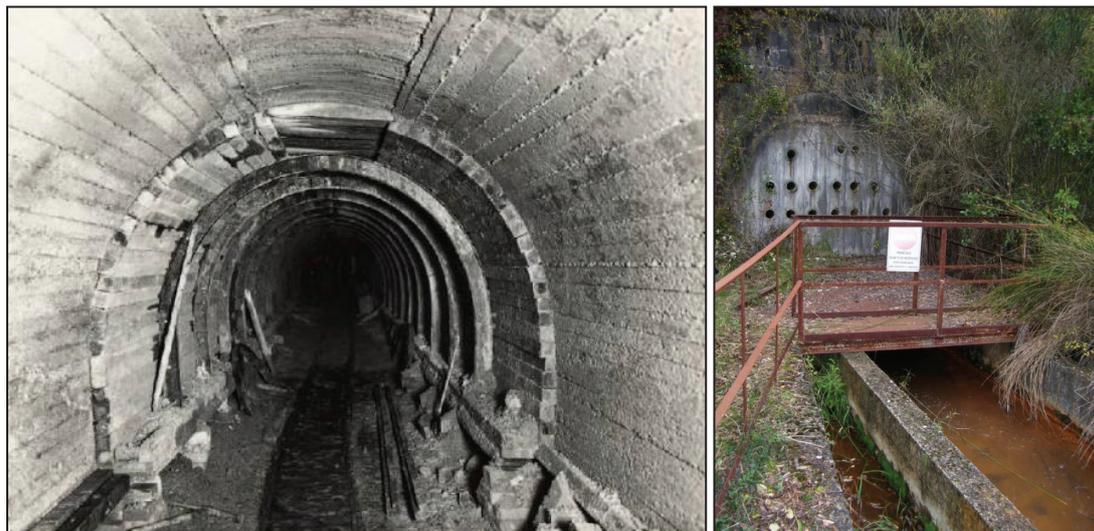


Figura 2.2 - Veduta dell'interno della galleria in fase di realizzazione e dello sbocco allo stato attuale.

Attualmente la portata media drenata dalla galleria è di 280 l s^{-1} circa, valore simile a quello registrato durante la fase di attività della miniera. Si presume che la miniera di Niccioleta sia drenata dalla quota di 175 m verso l'alto, e allagata da quota 50 m a quota 175 m s.l.m.

2.2. Area mineraria di Boccheggiano

L'area mineraria di Boccheggiano si trova nel territorio del comune di Montieri all'interno del perimetro dell'omonima concessione mineraria rinunciata. Tale zona è caratterizzata da una mineralizzazione a pirite massiva e mineralizzazioni filoniane a solfuri misti.

Nello specifico sono stati interessati due precisi contesti geologici: la faglia di Boccheggiano e il contatto stratigrafico/tettonico tra le filladi e il calcare cavernoso. Lungo la faglia furono attive le miniere di Merse (rame), Bagnolo e Campiano (pirite), mentre al contatto tra le filladi e il calcare cavernoso furono attive le miniere di Rigagnolo, Molognoni, Botroni, Baciolo e Ballarino (pirite).

I lavori presso la miniera cuprifera di Merse iniziarono nel 1888 e terminarono nel 1910. In seguito l'estrazione interessò un'altra serie di cantieri minerari disposti lungo l'asse N-S in cui era coltivata pirite. L'attività cessò completamente nel 1996 con la chiusura della miniera di Campiano.

Dal punto di vista idraulico i cantieri di Botroni, Baciolo e Ballarino interessano un unico giacimento stratiforme, quindi costituivano un'unica grande miniera articolata su 17 livelli da quota 550 m s.l.m. a quota 170 m s.l.m. Per coltivare le mineralizzazioni al di sotto della quota di 345 m s.l.m., nel 1951 fu iniziato lo scavo di una grande galleria di scolo che aveva la funzione di abbassare il livello idrostatico e consentire la prosecuzione dei lavori (Tabella 2.2). Lo scavo terminò nel 1956. Questa galleria sbocca in località Perolla a 82.5 m s.l.m. e sversa le acque sulla sponda sinistra del torrente Carsia, circa 3.5 km più a sud rispetto allo sbocco della galleria di Niccioleta. La sua lunghezza è di 9,014 m fino al pozzo Ballarino, poi prosegue in direzione NE, per ulteriori 1,750 m. Partendo dall'imbocco di Perolla, la galleria attraversa le seguenti formazioni: argille e conglomerati miocenici, Flysch liguride, formazione di Burano, filladi, Flysch. Attualmente la portata media drenata dalla galleria è di 100 l s⁻¹ circa. La galleria è rivestita di calcestruzzo nel tratto scavato nelle argille, mentre nel tratto scavato nelle filladi sono presenti centine di ferro bullonate alla roccia.

Galleria di scolo di Boccheggiano	
Anno di inizio lavori	1951
Anno di conclusione lavori	1956
Lunghezza T	10,764 m
Quota di partenza	92 m s.l.m.
Quota di arrivo	82.5 m s.l.m.
Sezione trasversale galleria (h x l)	2.40 m x 2.40 m
Rivestimento galleria	Nei conglomerati e nei flysch: in cls (cm 30-35) continuo; nelle filladi: con centine metalliche bullonate alla volta della galleria; in anidriti: senza rivestimento perché molto stabili.
Canale al piede della galleria	Sì
Sezione canale	Rettangolare: 2.40 m x 2.40 m
Rivestimento canale	Su tutta la lunghezza
Tipologia di rivestimento	Calcestruzzo coperto con traverse
Località di arrivo	Zona Perolla
Corso d'acqua recettore	Torrente Carsia
Portata edotta	100 l s ⁻¹
Rocce attraversate (dall'imbocco esterno):	
a) Argille e conglomerati miocenici: m 1400	Poco permeabile
b) Flysch ligure (argilliti, calcari silicizzati, marne fogliettate): m 4200	Praticamente impermeabile a livello di complesso
c) Formazione di Burano (anidriti, dolomie): m 1508	Praticamente impermeabile a livello di complesso. Locale permeabilità per fratturazione del carsismo
d) Filladi: m 3364	Poco permeabile (per fratturazione)
e) Formazione di Burano (anidriti, dolomie): m 284	Praticamente impermeabile a livello di complesso. Locale permeabilità per fratturazione del carsismo
f) Flysch ligure (argilliti, calcari silicizzati, marne fogliettate): m 8	Praticamente impermeabile a livello di complesso

Tabella 2.2 - Dati tecnici della galleria di scolo di Boccheggiano.

La galleria (Figura 2.3) è dotata di un canale centrale a sezione rettangolare, completamente rivestito in calcestruzzo e coperto con traverse.

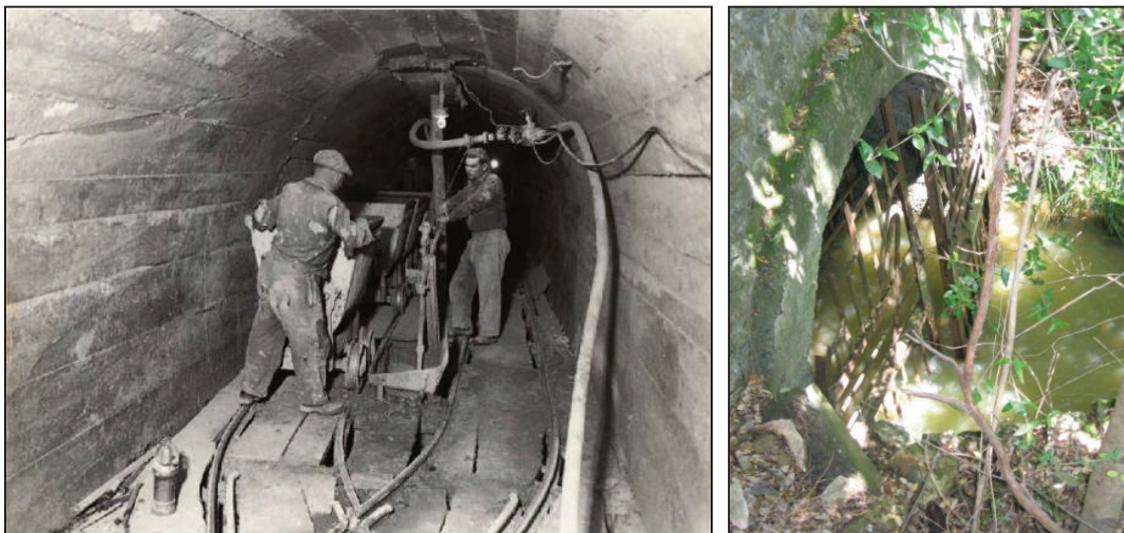


Figura 2.3 - Veduta dell'interno della galleria in fase di realizzazione e dello sbocco allo stato attuale.

È possibile affermare che la vasta area mineraria presente a sud-est di Boccheggiano sia drenata interamente dalla galleria di scolo, dai livelli più alti a quota 550 m fino a circa 90 m s.l.m.

2.3. Il torrente Carsia e il fiume Bruna

Le gallerie di scolo di Niccioleta e Boccheggiano sversano le loro acque nel torrente Carsia, che confluisce successivamente nel fiume Bruna (Figura 2.4).

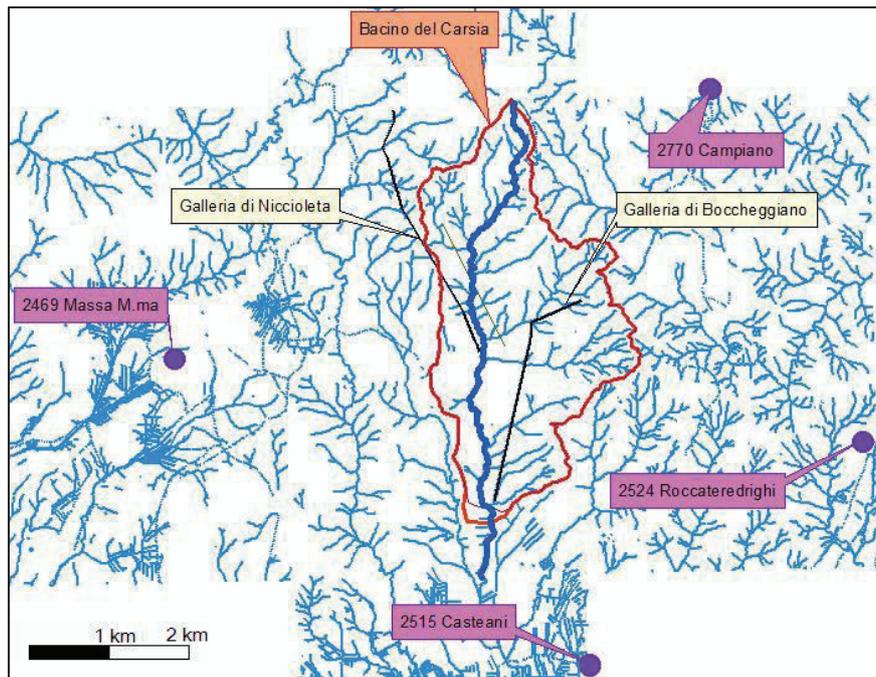


Figura 2.4 - Veduta d'insieme dell'assetto idrologico dell'area; sono riportate in colore nero le gallerie di scolo di Niccioleta e Boccheggiano, in azzurro la rete idrografica, in rosso il bacino del torrente Carsia (con sezione di chiusura a valle dello sbocco di Boccheggiano/Ballarino), in viola i quattro pluviometri considerati per la successiva analisi delle piogge.

Il torrente Carsia ha una lunghezza complessiva di circa 18 km e scorre interamente nei comuni di Gavorrano e Massa Marittima. Affluente di sinistra del fiume Bruna, riceve le acque della galleria di scolo di Niccioleta ad una quota di 165 m s.l.m. e, circa 3.5 km più a valle, quelle della galleria di scolo di Boccheggiano ad una quota di 80 m s.l.m. Il corso d'acqua scorre in un'area di piana (Pian di Perolla), dove è presente, sotto le limitate alluvioni quaternarie recenti, un deposito di tipo fluvio-lacustre formatosi nel Miocene superiore, costituito da conglomerati poligenici più o meno cementati con presenza di lenti argilloso-sabbiose. Si tratta di un deposito che in origine doveva avere uno spessore stimabile intorno ai 300 m, mentre ora, in seguito all'azione erosiva

operata dal torrente Carsia e dagli altri corsi d'acqua presenti nell'area, il suo spessore dovrebbe variare da 0, nelle zone di monte, a 100 – 150 m nella parte centrale della piana di Perolla, all'altezza dello sbocco della galleria di scolo di Boccheggiano.



Figura 2.5 - Immagine del torrente Carsia prima di ricevere le acque delle gallerie di scolo.



Figura 2.6 - Immagine del torrente Carsia dopo aver ricevuto l'acqua della galleria di Niccioleta.

Per quanto riguarda la presenza di falde acquifere, esiste sicuramente la falda superficiale alimentata dal torrente e ricollegabile allo stato alluvionale quaternario. Nel sottostante deposito lacustre-miocenico, viste le sue caratteristiche litologiche, è

possibile solo la presenza di piccole falde sospese che non sono state individuate. L'acqua captata dalle coltivazioni minerarie non influisce con le eventuali falde acquifere tra la miniera e lo sbocco delle gallerie di scolo e, dopo la fuoriuscita, si può ipotizzare una correlazione solo con la falda superficiale di subalveo che segue l'andamento del torrente Carsia.

Il fiume Bruna ha origine dal Lago dell'Accesa ad una quota di circa 160 m s.l.m. Dopo circa 2.3 km, in località Forni dell'Accesa a quota 96 m s.l.m., il fiume riceve le acque della galleria di scolo della miniera di Fenice-Capanne sulla sponda sinistra. Il corso d'acqua scorre per i primi 2 km nella formazione del flysch liguride e dopo la confluenza con la galleria di Fenice-Capanne scorre su formazioni rocciose del tutto analoghe a quelle descritte per il torrente Carsia, giacché si tratta dello stesso deposito miocenico ricoperto da un sottile livello di alluvioni quaternarie recenti.

Il fiume Bruna sfocia poi nel mar Tirreno in località Castiglione della Pescaia, dopo un tragitto di circa 70 km, durante il quale riceve le acque dei torrenti: Asina, Carsia e Possa, lungo la sponda sinistra, e Sovata, lungo la sponda destra.



Figura 2.7 - Il fiume Bruna nei pressi di Castiglione della Pescaia.

2.4. Area mineraria di Gavorrano

L'area mineraria di Gavorrano si trova nel territorio dell'omonimo comune e comprende le miniere di Gavorrano, Ravi Marchi, Ravi Montecatini, Rigoloccio e Valmaggione (Arisi Rota et al., 1971). Queste miniere furono sfruttate da fine '800 fino al 1981.



Figura 2.8 - Foto satellitare dell'area mineraria di Gavorrano (Google Earth).

La zona in cui sono dislocate le miniere del gruppo di Gavorrano è costituita, dal basso verso l'alto, dalle seguenti serie di tipi litologici (Capperi et al., 1996):

- Trias Medio-Superiore. Carnico: filladi e scisti quarzoso-micacei, con lenti e noduli di quarzo; gli affioramenti si trovano a nord e a sud della massa granitica di Gavorrano; gli scisti sono metamorfosati in cornubianiti in prossimità del contatto con la quarzomonzonite. Norico: calcare cavernoso (calcari, calcari dolomitici brecciati e lenti evaporitiche). Retico: dolomie e calcari dolomitici, che passano a

marne ed argille nerastre; nella zona di Gavorrano-Ravi, si presenta metamorfosato in calcare cristallino biancastro, con intercalazioni di scisti bituminosi vicino al contatto con la quarzomonzonite;

- Lias-Giura: giace con continuità di sedimentazione sulla sottostante formazione evaporitica e sul cavernoso; l’affioramento ad ovest di Gavorrano e Ravi è rappresentato da calcari grigio-chiaro e biancastri; l’affioramento a sud di Gavorrano è formato dal cosiddetto “Rosso ammonitico” (costituito da calcari stratificati rossi con selce e resti di ammoniti).
- Cretaceo-Eocene: è rappresentato da marne laminate e argilloscisti rosso-vino (Scaglia rossa), in serie continua sui sottostanti sedimenti giurassici.
- Oligocene: poggia con continuità di sedimentazione sulla serie Cretacico-Eocenica; è rappresentato dalla formazione del “Macigno” oligocenico. Questo consta di arenarie siliceo-calcaree a grana variabile, con sottili intercalazioni di argilloscisti verdastrici e brecciole nummulitiche.

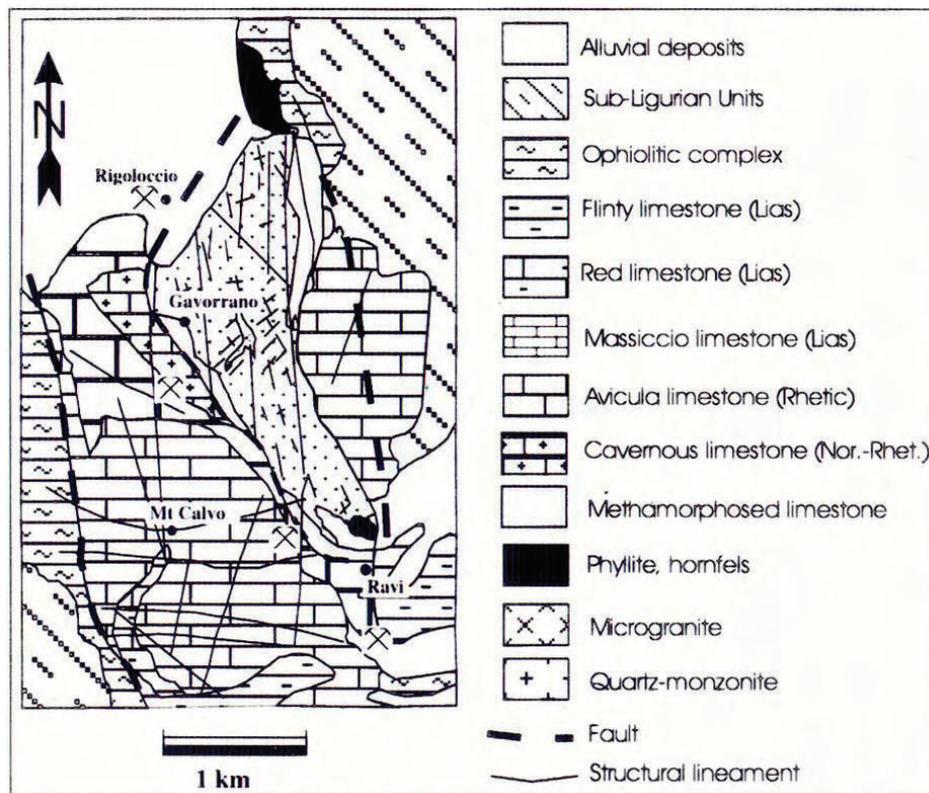


Figura 2.9 - Carta Geologica dell’area mineraria di Gavorrano (Barsuglia & Garzonio, 2005).

Nella zona di Gavorrano, l'intrusione quarzomonzonitica ha interessato solamente terreni della Serie Triassica (filladi quarzifere e dolomie); il contatto tra la roccia magmatica e le formazioni mesozoiche verso est rimane tettonico fino a grandi profondità e non viene interessato da mineralizzazioni di particolare interesse; verso ovest diviene tettonico solo in prossimità della superficie. La faglia che definisce questo contatto, immergendosi verso ovest, viene a interessare le dolomie e le filladi del Trias Superiore e conserva indisturbata, a letto della zona di scorrimento, una parte dell'originario contatto magmatico tra il granito e le rocce incassanti.

Il giacimento di pirite di Gavorrano si è formato in questo lembo di rocce mesozoiche situato nel letto della faglia. Intorno al paese di Gavorrano sono sorte, a partire dal 1891, varie miniere per l'estrazione della pirite. Procedendo da nord verso sud si incontrano le miniere di Rigoloccio, Gavorrano, Ravi Marchi, Ravi Montecatini, Valmaggione, impostate lungo la faglia di Gavorrano; altre faglie, di minore importanza mineralogica, sono quelle di Palaie e di Monticello. In quest'area affiora per 2.5 km di lunghezza e 500 - 800 m di larghezza la parte più elevata di un piccolo plutone di natura quarzomonzonitica, attraversato da alcuni filoni di microgranito, al quale sono connessi alcuni accumuli di pirite, ora completamente esauriti, ed una ristretta fascia di rocce metamorfiche di contatto. Tale massa intrusiva a forma di dicco, il cosiddetto "granito" è principalmente formata da una roccia quarzomonzonitica, di colore grigio chiaro o biancastro con zone rossastre per ossidazione; nella massa di fondo, che risulta di consistenza molto incoerente per alterazione superficiale, si isolano grossi cristalli di ortoclasio facilmente asportabili (Tanelli, 1977). All'osservazione in sezione sottile, la roccia mostra struttura porfirica olocristallina; tra i fenocristalli si notano, in ordine di abbondanza, andesina, quarzo, ortoclasio e biotite. Questi minerali si trovano anche nella massa di fondo associati a muscovite, tormalina, cordierite; i minerali accessori sono apatite, zircone, magnetite, titanite e clorite. A nord-est dell'abitato di Gavorrano si incontra un filone di microgranito tormalinifero entro la quarzomonzonite; un altro filone è localizzato nella parte occidentale dell'intrusione, al contatto tra questa ed il calcare cavernoso.

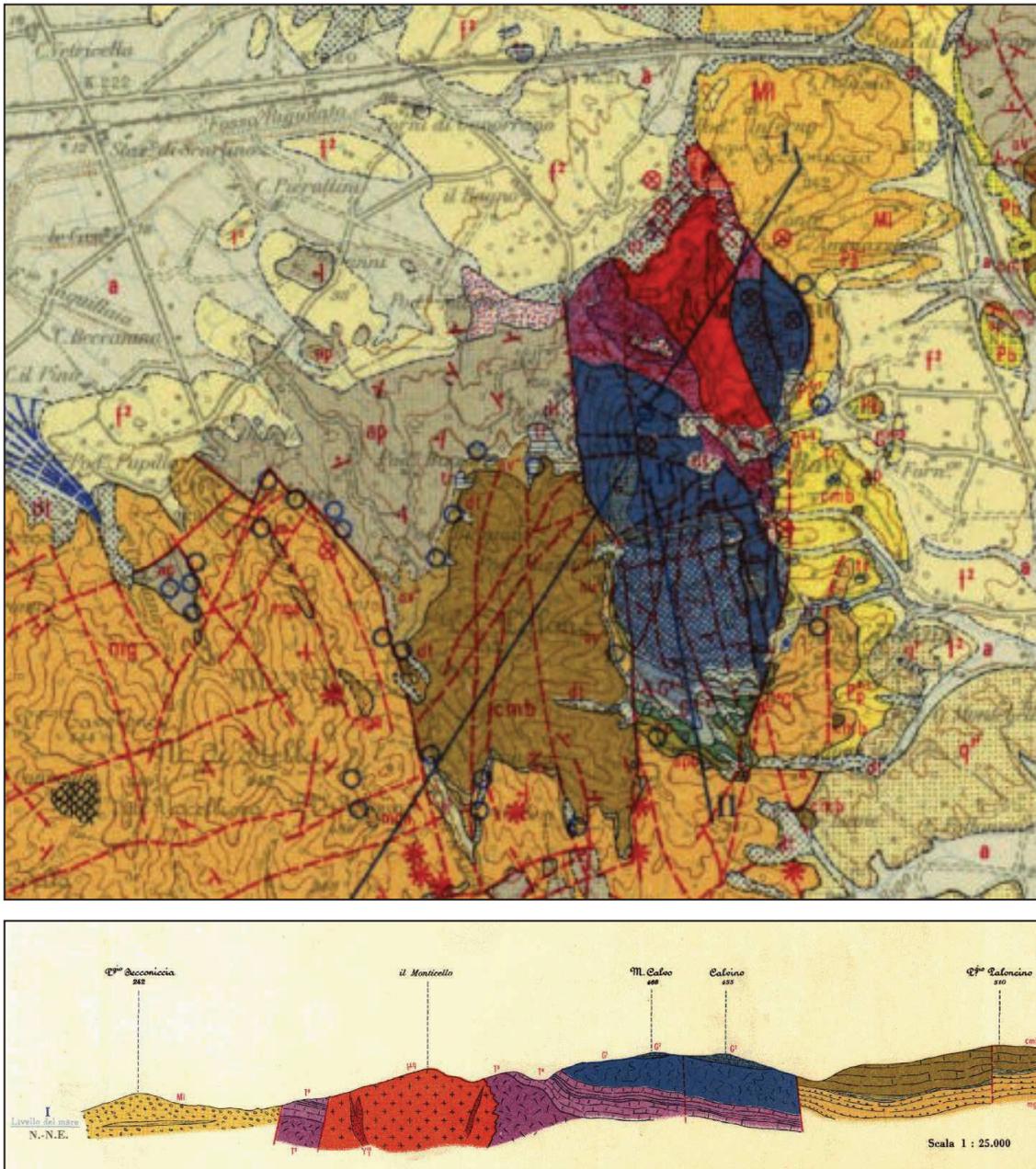


Figura 2.10 - Carta geologica e sezione dell'area mineraria di Gavorrano.

Le concentrazioni utili di minerale sono racchiuse tra il granito e la roccia incassante: esse hanno forma di lenti, si infiltrano sia nel granito che nei terreni sedimentari e spingono lingue anche a notevole distanza dal contatto, dando luogo a filoni-strato o ad incassamenti filoniani entro i calcari (Cavinato, 1952).

La faglia di Gavorrano ha un andamento ad arco con pendenza di 50 - 60° verso ovest; a sud essa viene incrociata ed interrotta dalla faglia di Monticello, che pende verso est di circa 40°. Lungo questa faglia si rinvennero tracce di minerali di bassa termalità (fluorite, marcasite, barite, realgar, quarzo, antimonite) (Arisi Rota et al., 1971).

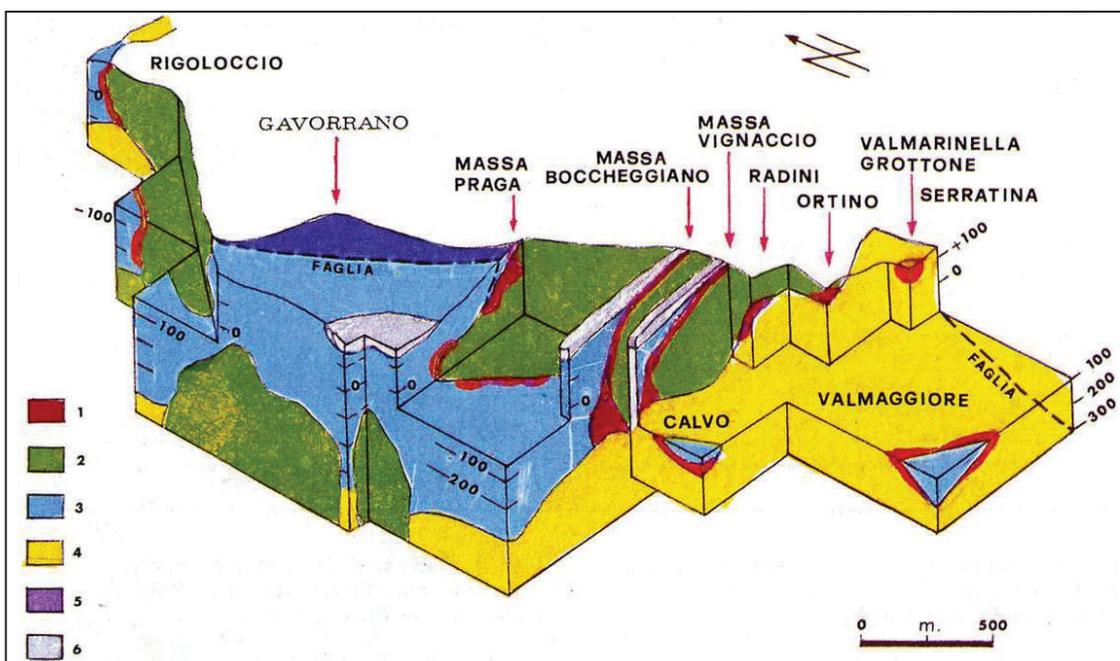


Figura 2.11 - Rappresentazione delle mineralizzazioni dell'area di Gavorrano (disegno di M. Capperi). Legenda: 1 - mineralizzazioni a pirite; 2 - granito; 3 - calcare cavernoso; 4 - verrucano e filladi; 5 - calcare cavernoso metamorfosato; 6 - calcare a "Rhaetavicula" parzialmente metamorfosato.

Fin dall'inizio dei lavori la miniera di Gavorrano risultò interessata da venute di acque sia meteoriche che di falda anche di natura termale, di conseguenza gli impianti di eduazione furono adeguati per estrarre volumi sempre maggiori di acqua con il progredire dell'escavazione in profondità.

Il primo importante impianto di pompaggio presso pozzo Roma risale agli anni '20 del secolo scorso; mediante l'utilizzo di pompe centrifughe esso era in grado di estrarre una portata massima di 42 l s⁻¹. Ci fu un adeguamento a fine anni '40 con una stazione di pompaggio da 71 l s⁻¹ e una prevalenza di 300 m, che permetteva di convogliare le acque dalla quota -80 m s.l.m. fino all'esterno. Nel 1951 iniziarono i lavori di costruzione di una galleria di scolo che avrebbe collegato i cantieri della miniera in zona pozzo Roma a quota 70 m s.l.m. al bacino di decantazione in località San Giovanni

(Figura 2.14). Tale galleria, terminata nel 1953, attraversa formazioni di calcare retico, calcare massiccio e flysch ligure (argille scagliose), è armata con centine per tutta la sua lunghezza pari a 1,700 m ed è dotata di una canaletta al piede rivestita di calcestruzzo. L'aumento progressivo della captazione delle acque portò all'esaurimento della fonte termale in località Bagno di Gavorrano nel 1955.

A fine anni '60 il sistema di pompaggio raggiunse la capacità di 100 l s^{-1} con una prevalenza di 300 m captando le acque con due distinte stazioni alle profondità di -200 e -140 m s.l.m. In tale periodo venivano convogliati 60 l s^{-1} di drenaggio nella galleria di scolo.

Negli anni '90 furono attivi due pozzi di emungimento: pozzo Roma e pozzo Impero, mentre la coltivazione procedette in profondità fino a quota -100 m s.l.m.

Nel 1995 iniziò il parziale allagamento del sotterraneo (galleria a -200 m) che collega le miniere di Rigoloccio, Gavorrano e Valmaggione. Il battente idraulico raggiunse inizialmente i 60 m e, nel luglio 2005, i 90 m (-110m s.l.m.) allagando totalmente la galleria e realizzando un'unica struttura dal punto di vista idraulico. In seguito l'allagamento del complesso di gallerie proseguì fino al raggiungimento del livello -80 m s.l.m.



Figura 2.12 - Vedute del pozzo Roma (sinistra) e del pozzo Rigoloccio n°3 (destra).

Attualmente i drenaggi di miniera vengono edotti da due impianti di pompaggio presso pozzo Roma e pozzo Rigoloccio (n° 3), che sono uno la riserva dell'altro ma possono

lavorare in parallelo. Normalmente viene utilizzato pozzo Rigoloccio e la portata prelevata per mantenere il livello delle acque nelle cavità alla quota -80 m s.l.m. è pari a circa 70 l s⁻¹. Il monitoraggio del livello idrico interno al sito minerario deve essere costante al fine di evitare problemi di stabilità strutturale ed il possibile allagamento della cittadina di Bagno di Gavorrano (Barsuglia & Garzonio, 2005).

Galleria di scolo di Gavorrano	
Anno di inizio lavori	1951
Anno di conclusione lavori	1953
Lunghezza T	~1,700 m
Quota di partenza	62 m s.l.m.
Quota di arrivo	70 m s.l.m.
Sezione trasversale galleria (h x l)	2.40 m x 2.40 m
Rivestimento galleria	Con centine metalliche
Canale al piede della galleria	Sì
Località di arrivo	Zona San Giovanni
Corso d'acqua recettore	Torrente Rigiolato
Portata edotta	70 l s ⁻¹
Rocce attraversate (dall'imbocco esterno):	
a) Flysch ligure (argilliti, calcari silicizzati, marne fogliettate)	Impermeabile a livello di complesso
b) Calcari a Rhaeticula	Locale permeabilità per fratturazione del carsismo
c) Calcare massiccio	Locale permeabilità per fratturazione del carsismo

Tabella 2.3 - Dati tecnici della galleria discolo di Gavorrano.

Le acque captate dal pozzo Roma sono convogliate nella relativa galleria di scolo a valle della quale giungono, per mezzo di una tubazione, anche le acque provenienti dal pozzo Rigoloccio (n° 3). In seguito le acque entrano in un canale che giunge al bacino di decantazione in località San Giovanni e successivamente nell'omonimo fosso, che più a valle sfocia nel fosso Rigiolato. In alternativa il drenaggio emunto dal pozzo Rigoloccio (n° 3) può essere sversato attraverso un piccolo torrente direttamente nel fosso Rigiolato in una sezione a monte della confluenza con il fosso San Giovanni.



Figura 2.13 – Veduta da satellite dell’area mineraria di Gavorrano (Google Earth).



Figura 2.14 - Canale di afflusso al bacino di decantazione di S. Giovanni, attuale sistema di trattamento dei drenaggi di miniera di Gavorrano.

Dal 2007 fino a marzo 2010 le acque di Gavorrano confluirono attraverso una tubazione allo stabilimento di Scarlino per subire un trattamento di abbattimento dei metalli disciolti, poiché, in conseguenza all’allagamento progressivo fino a quota -80 m s.l.m.

ed al contatto dell'acqua con "nuove" formazioni di solfuri, si era verificato un aumento della concentrazione di ferro fino a 300 - 400 mg l⁻¹.

2.4.1 La miniera di Gavorrano

Già nel 1452 si conosceva nei dintorni di Gavorrano l'affioramento di un "brucione" di ossidi di ferro, che era la parte sommitale di un grosso giacimento di pirite del quale si ignorava l'esistenza; vennero avviate attività di estrazione e di utilizzo del minerale ma si esaurirono in breve tempo.

La storia mineraria di Gavorrano e dei suoi dintorni inizia in modo vero e proprio nel 1898, quando quattro gavorranesi iniziarono ad effettuare scavi in profondità entro il "brucione" portando alla luce, dopo pochi metri, il minerale lucentissimo e cristallino. Era la sommità di un giacimento di dimensioni colossali, che nessuno aveva mai ipotizzato.



Figura 2.15 - Miniera di pirite di Gavorrano (Rivista del TCI, 4/39, foto di G.Brizzi).

Venne contattata la ditta Praga di Roma, la quale effettuò studi e ricerche approfondite. Nel 1908 la miniera produceva già 24,000 t all'anno di pirite, per giungere a 300,000 t

annue nel 1930. Il rapido sviluppo della miniera fu dovuto, oltre che alla conformazione favorevole del giacimento, alla posizione geografica limitrofe al mare e ad un paese ben servito da strade e dalla ferrovia Roma-Pisa. Ciononostante, il trasporto del minerale fino alla stazione di Scarlino, eseguito con carri a trazione animale, assorbiva fino ad un quarto del prezzo del minerale. Per questo nel 1912 tutti gli impianti di frantumazione furono collegati alla stazione di Scarlino con un sistema di teleferiche lungo 5.8 km (Figura 2.16), che venne poi prolungato di altri 9 km fino allo scalo marittimo di Portiglioni (Puntone, Figura 2.13).

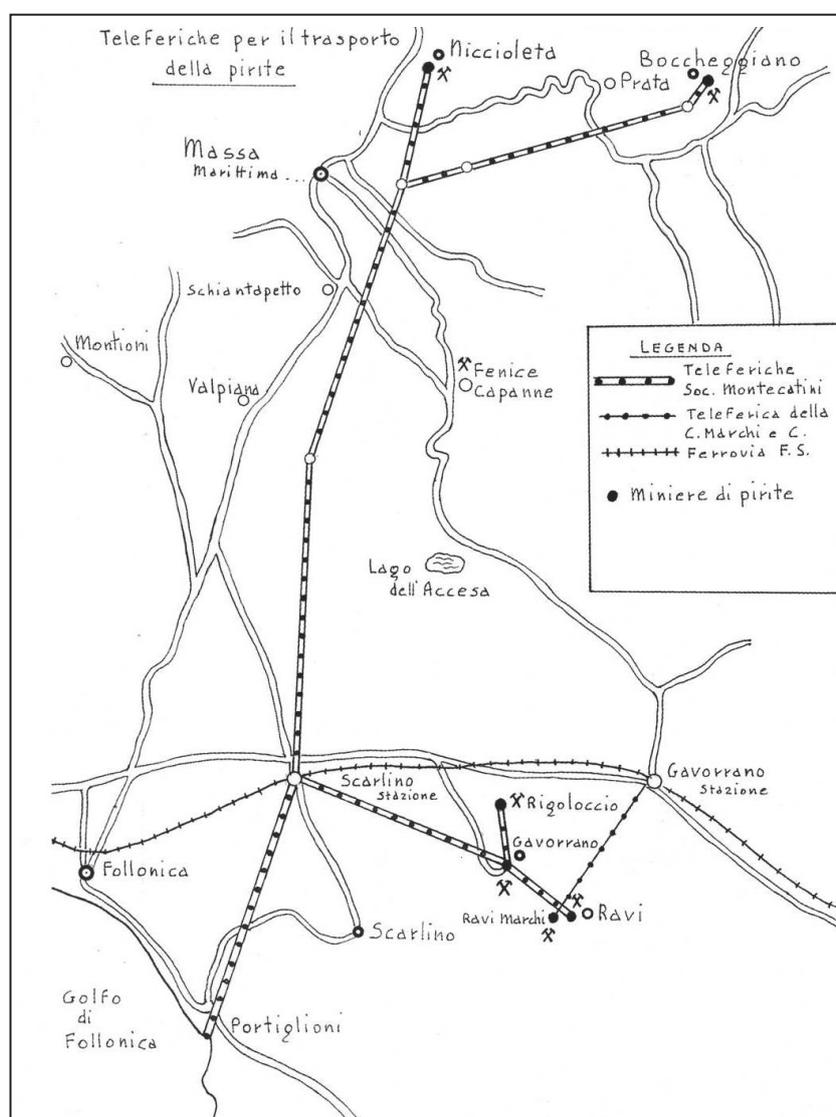


Figura 2.16 - Cartina topografica della zona rappresentante la rete di teleferiche per il trasporto della pirite (da Neri M. 1987, ridisegnata da M. Capperi).

La pirite estratta dalle varie miniere della zona veniva trasportata con treni o navi a stabilimenti italiani ed esteri per la successiva trasformazione in acido solforico. La società Montecatini (allora esercente delle miniere) costruì all'inizio degli anni '60 in località "Casone" nei pressi di Scarlino un grande impianto per la produzione in loco dell'acido solforico. Da allora le teleferiche furono abbandonate e sostituite da trasporti con camion.

La Solmine, subentrata alla Montecatini nel 1982, introdusse anche un sistema di recupero delle ceneri ferrose derivate dalla cottura della pirite, mediante trattamento con argille bentonitiche per la produzione di agglomerati (pellets) da utilizzare nelle industrie siderurgiche.

Nel 1981 tutte le miniere del gruppo di Gavorrano furono definitivamente chiuse per esaurimento.



Figura 2.17 - Esempio di pirite di Gavorrano, aggregato di cristalli ad abito complesso di 2 - 4 cm con calcite.

2.5. Il fosso Rigiolato

Le acque di miniera di Gavorrano sono convogliate attraverso il fosso San Giovanni nel fosso Rigiolato: un piccolo corso d'acqua a carattere torrentizio che per buona parte dell'anno si presenta per sua natura in secca o con un minimo flusso di sub-alveo. Il corso d'acqua scorre su un sottile letto alluvionale che si appoggia sulla formazione del Flysch liguride impermeabile. La falda eventualmente presente è limitata all'immediato intorno del corso d'acqua ed al suo sub-alveo e solo questa può essere interessata dall'apporto idrico riconducibile all'eduzione delle acque di miniera. Le acque del fosso Rigiolato raggiungono il mar Tirreno presso il porto del Puntone di Scarlino (Figura 2.18).

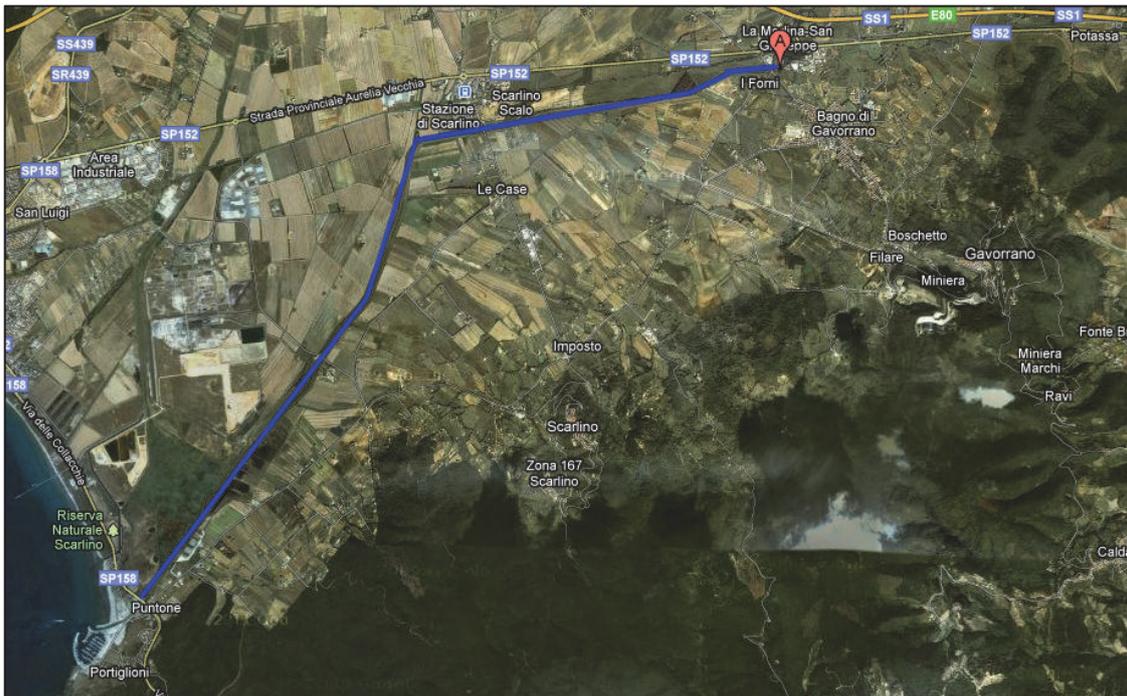


Figura 2.18 - Il fosso Rigiolato: il percorso è evidenziato con il colore blu.

2.6. Area mineraria di Scarlino

Nella piana di Scarlino si riscontra una marcata presenza di arsenico, in suoli ed acque, a causa della concomitante azione di fattori naturali ed antropici. Scarlino si colloca nella parte pianeggiante del bacino idrografico del fiume Pecora, un'ampia area che si estende tra Follonica a sud, Gavorrano e Massa Marittima a est, Monte Arsenti a nord e Montioni ad ovest. La fascia collinare che limita il bacino del Pecora si raccorda con gradualità all'area di fondovalle. Quest'ultima si presenta ampia e pianeggiante nella parte bassa, più stretta nella parte medio-alta del bacino. I corsi d'acqua più importanti del bacino idrografico della Val di Pecora sono due: il fiume Pecora ed il canale allacciante (fosso Rigiolato, Figura 2.13), che hanno un alveo pensile sulla piana di Scarlino. Il fiume Pecora nasce dal monte Arsenti ad una quota di circa 400 metri s.l.m. e dopo un percorso di circa 25 km in direzione sud-ovest sfocia nel Padule di Scarlino. Il canale allacciante raccoglie le acque provenienti dal versante Gavorrano-Scarlino e sfocia in mare presso la località Puntone (Figura 2.19, Tanelli et al., 2003).

Il contenuto medio di As nei suoli della piana di Scarlino è significativamente superiore (fino a due ordini di grandezza) al contenuto medio della crosta terrestre (1.5 mg kg^{-1}). In particolare, i tenori della zona mediana della piana superano generalmente i limiti normativi del D.M. 471/99 fissati a 20 mg kg^{-1} per i suoli destinati a verde pubblico, privato e residenziale, e a 50 mg kg^{-1} per i suoli destinati ad uso commerciale ed industriale. Tale anomalia geochimica è documentata da numerosi lavori effettuati da strutture pubbliche, preposte al controllo ambientale (ARPAT, ASL), e dalle società Aquater, Ambiente, Nuova Solmine, legate alla gestione del complesso industriale del Casone dove, dal 1962 al 1995, furono prodotti acido solforico e ossidi di Fe.

Sulle cause che hanno determinato l'inquinamento, sono state formulate due ipotesi. La prima individua la causa dell'anomalia in fenomeni naturali legati alle alluvioni del fiume Pecora, particolarmente arricchito in sali di arsenico insolubili depositati ed inglobati nei sedimenti argillosi (Nuova Solmine, 1999); la seconda introduce come concausa le attività industriali di lavorazione della pirite e le attività paleo-industriali (ARPAT, 2001; Tiezzi, 2002).

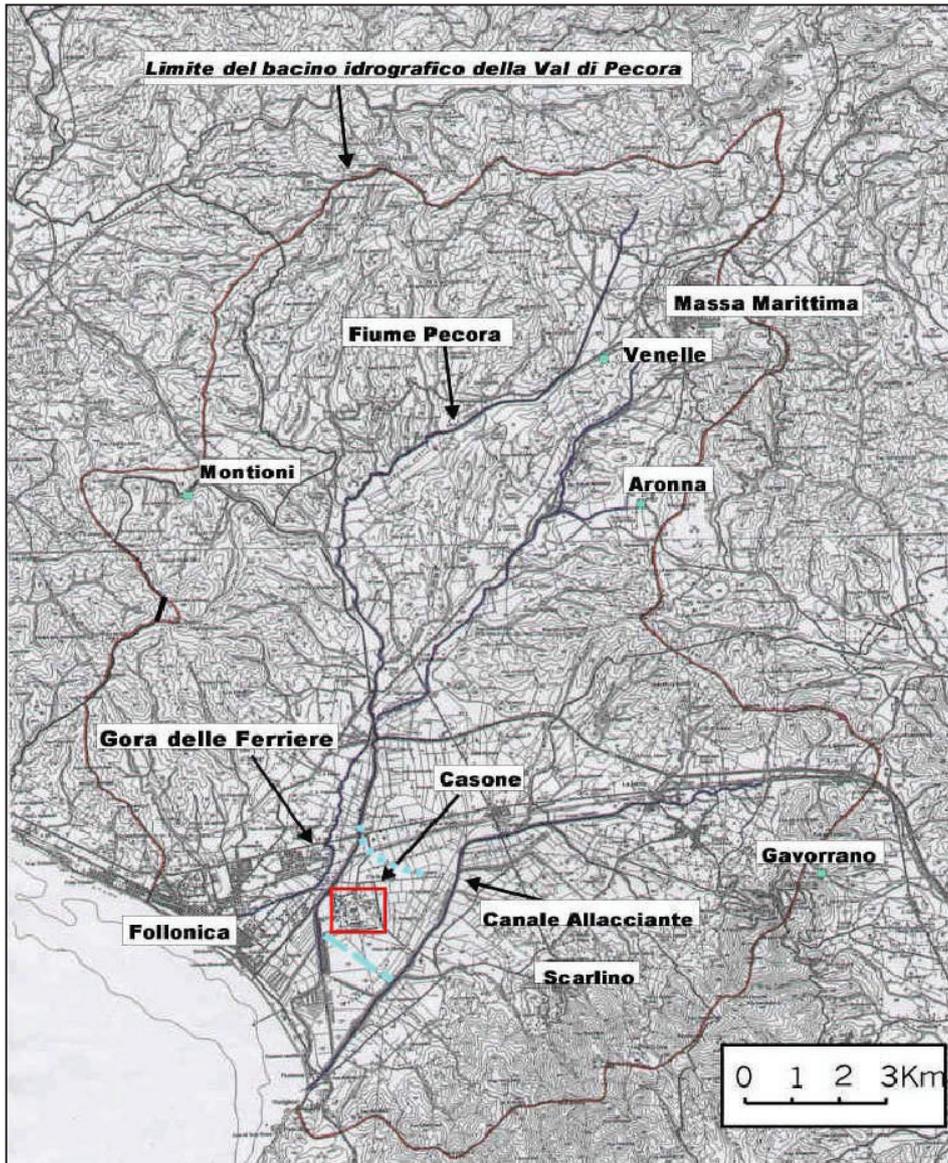


Figura 2.19 – Bacino idrografico del fiume Pecora (Tanelli et al., 2003).

2.6.1 Attività paleoindustriale

Il territorio delle Colline Metallifere è stato interessato da attività minerarie e metallurgiche fin dai tempi antichi ed in particolare, durante i periodi etrusco-romano e medievale, sono state prodotte notevoli quantità di scorie di lavorazione metallurgica che oggi si possono rinvenire in varie località. Nella Val del Pecora furono lavorati principalmente l'ematite dell'Isola d'Elba e le mineralizzazioni a solfuri misti del Massetano. Sulla base dei rilevamenti archeologici si possono distinguere due aree:

- zona della metallurgia del rame, del piombo e dell'argento, corrispondente all'alto e medio bacino del Pecora;
- zona della metallurgia del ferro, corrispondente alla bassa valle del Pecora.

Nel bacino del fiume Pecora sono segnalati numerosi accumuli di scorie e resti del trattamento di minerali di ferro, rame e piombo argentifero risalenti al periodo etrusco, etrusco-romano e medievale. Gli accumuli di scorie presenti nell'alta valle del Pecora sono prevalentemente riconducibili a resti della metallurgia antica su minerali a rame, piombo ed argento provenienti dai limitrofi giacimenti a solfuri misti. Il contenuto in As nei resti della metallurgia del ferro è relativamente basso, compreso tra 7 e 22 mg kg⁻¹, così come nelle scorie a rame (17 e 35 mg kg⁻¹). Si presenta invece molto alto nelle scorie a piombo (158 mg kg⁻¹).

2.6.2 Attività industriale

Dal 1905 a circa la metà degli anni '60, Scarlino Scalo divenne il centro di stoccaggio e spedizione della pirite estratta nei giacimenti maremmani.

Nei primi anni '60 la Montecatini realizzò lo stabilimento del Casone, e dalla pirite s'iniziò a produrre acido solforico e pellets di ossidi di ferro, trattando il minerale proveniente da Gavorrano, Ravi, Boccheggiano e Niccioleta. La pirite subiva un processo di arrostitimento che consisteva essenzialmente nel sottoporre il minerale ad una temperatura di 900°C, in ambiente ossidante, con conseguente decomposizione della pirite in ossidi di ferro (ceneri di pirite) e SO₂ ($2\text{FeS}_2 + 11/2 \text{O}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$). Dalla SO₂ si otteneva per ossidazione SO₃ e quindi acido solforico attraverso un processo catalitico di conversione a quattro stadi (Processo Monsanto - De Nora). Le ceneri di pirite, costituite essenzialmente da ematite, subivano quindi un processo di riduzione, arricchimento magnetico e pellettizzazione che portava alla formazione di pellets di magnetite (tenore fino al 67% in ferro) usati per la produzione del metallo nell'impianto siderurgico di Piombino, e di materiali di scarto denominati impropriamente "sterili di pirite". Il ciclo produttivo prevedeva la frantumazione e l'arricchimento mediante flottazione del minerale grezzo a piè di miniera e quindi il trasporto dei concentrati di

pirite con automezzi fino allo stabilimento del Casone. Ciò comportò la progressiva dismissione del centro di stoccaggio a Scarlino Scalo. Nel 1970 vi fu la fusione tra Montecatini ed Edison (Montedison). Nel 1973 le attività chimico-minerarie della Montedison passarono all'ente statale EGAM che costituì la società Solmine per la gestione del comprensorio delle Colline Metallifere. Nella prima metà degli anni '80 ebbe inizio la chiusura delle miniere di Gavorrano, Boccheggiano e Niccioleta e l'entrata in produzione della nuova miniera di Campiano. Sempre nello stesso periodo (1982) venne edificato nell'area dello stabilimento un impianto per la frantumazione e l'arricchimento del minerale grezzo realizzando così in loco il ciclo produttivo completo della pirite. Negli anni 1984-85 venne interrotto il processo di pellettizzazione e venne demolito l'impianto.

Le ceneri di pirite iniziarono quindi ad essere stoccate a piè di fabbrica e successivamente commercializzate nel settore dei cementifici. Nel 1987, a seguito di sopraggiunte riaggregazioni societarie, la Solmine passò sotto il controllo ENI che ne modificò la denominazione in Nuova Solmine.

Negli anni 1994-95 si riscontrò la chiusura delle miniere di Campiano e contemporaneamente si procedette alla risistemazione dell'impianto per la produzione di acido solforico utilizzando quale materia prima zolfo di raffineria. Nel 1997 subentrò un altro passaggio societario, la Nuova Solmine fu privatizzata ed assorbita dal gruppo SOLMAR SpA, mentre all'ENI rimasero in gestione alcuni impianti ed i laboratori di analisi attraverso la società Ambiente SpA (oggi ENIChem).

Il ciclo produttivo della pirite espletato dal 1962 al 1995 comportava la formazione di varie tipologie di rifiuti (acque torbide, fanghi, gas, materiali fini, sterili e ceneri di pirite) che in varia forma e misura necessitavano di idonei processi di controllo, purificazione e smaltimento ai fini della salvaguardia ambientale. Alla fine degli anni '80 si provvide quindi alla bonifica della zona, dove erano localizzate le casse per gli sterili ed il bacino dei fanghi. Vi sono tuttora luoghi in cui sono presenti scorie del trattamento industriale, che saranno oggetto di prossima bonifica. In questo senso risulta di particolare rilievo la situazione del cosiddetto "panettone" (Figura 2.20) formato da circa 1.5 milioni di tonnellate di ceneri di pirite ed alcune decine di migliaia di

tonnellate di fini, i quali, nel corso degli anni, hanno subito fenomeni di subsidenza e dilavamento entrando a contatto diretto con le acque della falda superficiale.

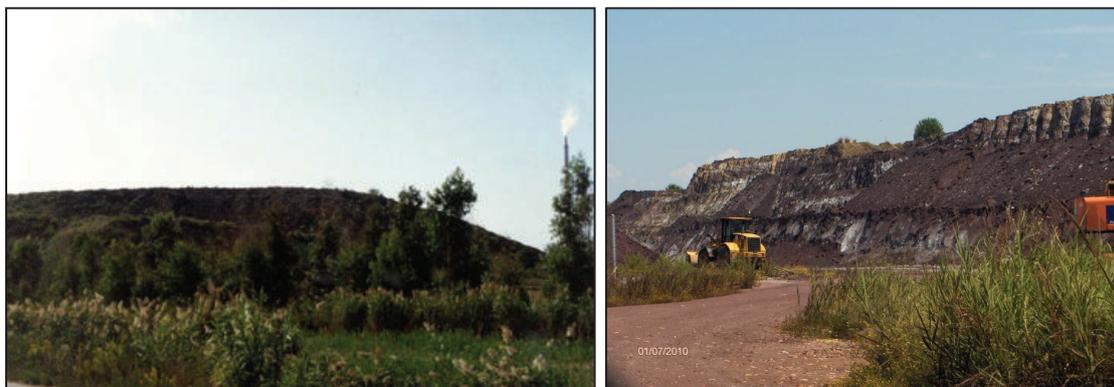


Figura 2.20 – Cumulo di ceneri di pirite, detto “il panettone”.

In Tabella 2.4 sono riportati i contenuti in As e in metalli di base dei materiali di scarto derivanti dalla lavorazione della pirite, mentre in Tabella 2.5 sono riassunte le caratteristiche di tali materiali.

Materiali	As [mg/kg]	Cu [mg/kg]	Pb [mg/kg]	Zn [mg/kg]
Pirite ^a	320	170	1940	1560
Fini di pirite ^a	310	249	1791	1349
Ceneri di pirite ^a	420	275	1080	1385
Sterili di pirite ^a	320	148	39	376
Pellets ^c	260	Nd	1300	1400
Fanghi di decantazione ^c	1000-2000	nd	1000	1000

Tabella 2.4 - Contenuto medio in As, Cu, Pb, Zn della pirite e dei materiali prodotti dallo stabilimento di Scarlino

(Fonti: ^{a,c} Nuova Solmine, 2002; ^b Aquater, 1985)

SCORIE INDUSTRIALI	
Sterili di pirite	Scorie di riduzione delle ceneri ematiche a pellets di magnetite. Prodotti dal 1962 al 1984, sono stati variamente utilizzati per pavimentazioni stradali dentro e fuori lo stabilimento, rilevati stradali, basamenti di pozzi e di piazzali
Fini di pirite	Materiali derivanti dalla frantumazione ed arricchimento del minerale grezzo non idonei al ciclo produttivo per la loro bassa granulometria
Ceneri di pirite	Materiali ematici derivanti dall'arrostimento della pirite. Sono stati utilizzati fino agli anni 1984-1985 per la produzione di ferro. In seguito sono stati accumulati nel cosiddetto “panettone”, che contiene anche minori quantità di fini di pirite

Tabella 2.5 – Tipologie di materiali di scarto derivanti dal ciclo produttivo della pirite (Tanelli et al., 2003).

2.7. Chimismo delle acque delle Colline Metallifere

La particolarità geochimica dell'area delle Colline Metallifere è confermata anche dalla qualità delle acque sotterranee.

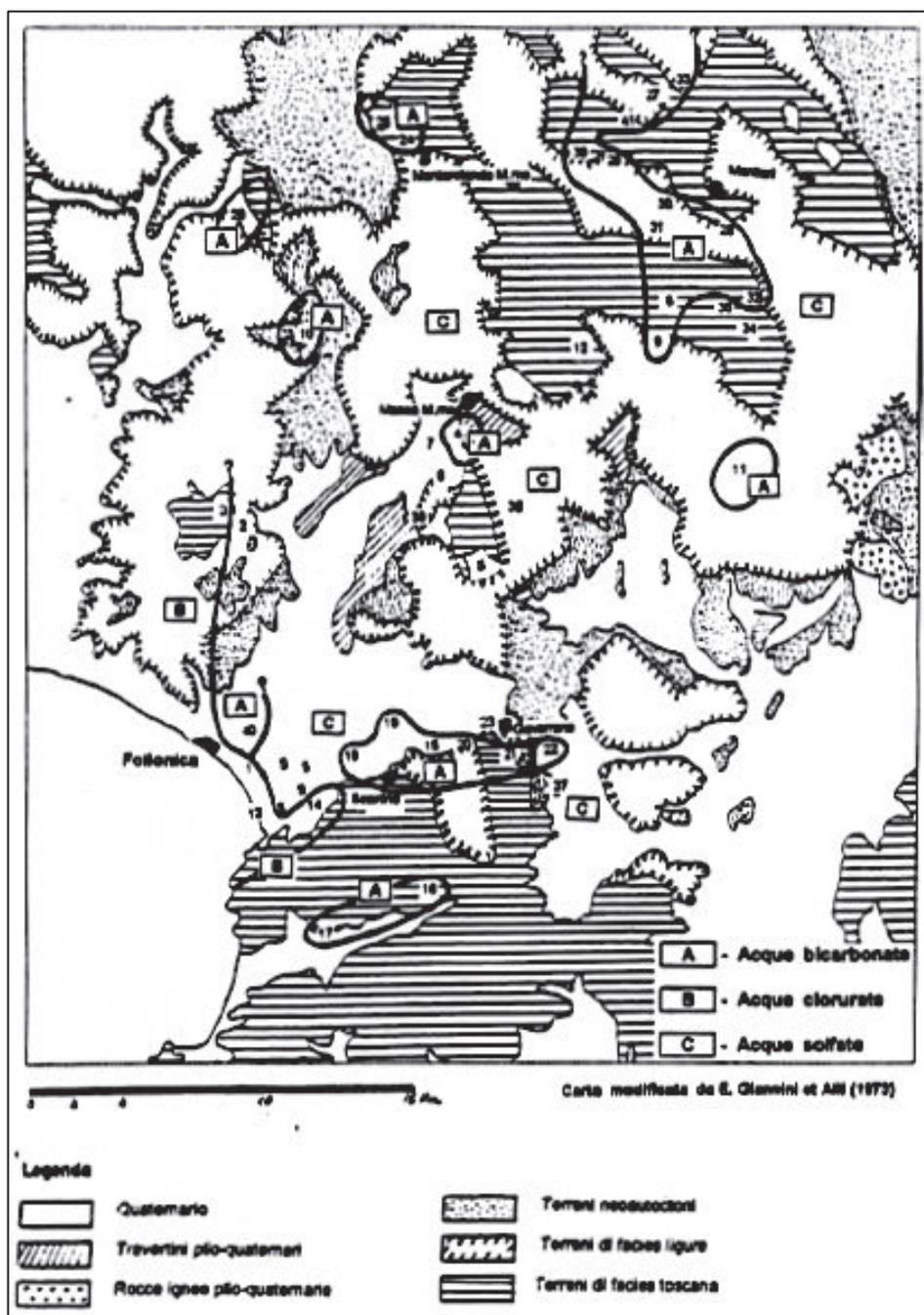


Figura 2.21 - Famiglie di acque dell'area di studio.

Le acque dell'area possono essere classificate in sei famiglie:

- Acque Solfate. Hanno probabilmente un'origine profonda dalle filladi di Boccheggiano e attraversano la formazione del Calcere Cavernoso, dove si arricchiscono di calcio. Si suddividono in:
 - solfato-magnesiache: sono da ritenere le acque solfate madri per Campiano, Niccioleta e Gavorrano e provengono dalla formazione delle filladi di Boccheggiano. La venuta più profonda di Campiano ha una temperatura di 72°C.
 - solfato-calciche: sono le acque di Mezzena, Fenice, Rigoloccio, Valmaggiore, Carrareccia, Venelle, Accesa, Aronna, Baciocca, Pozzi Solmine e della galleria di Niccioleta.
- Acque Clorurate. Queste acque occupano una fascia ben definita di territorio che va da Montioni (Follonica) alla zona di Meleta – Botrona di Scarlino, passando per la fascia costiera. Sono in maggioranza di origine profonda. Si distinguono in:
 - clorurato-bicarbonato: caratterizzano le acque dei pozzi del comune di Follonica, del pozzo Piper, della Carlona, di Radina e di Chiarine (a Scarlino).
 - clorurato-solfate: sono le acque delle fonti di Montioni, della Casa Rossa di Scarlino e di alcuni pozzi di Follonica.
- Acque Bicarbonate. Occupano zone ben delimitate, generalmente in corrispondenza degli affioramenti calcarei della serie toscana. Tranne che per Bagnolo di Monterotondo M.mo, dove esiste un circuito termale nei calcari profondi, le acque bicarbonate ricevono un forte contributo dall'infiltrazione superficiale anche se in molti casi vi è un apporto di acque profonde. Le acque bicarbonate si classificano in:
 - bicarbonato-clorurato: caratterizzano Viviano, Botrona, Alma, Cianella, Fontino, Acquaviva (Scarlino), San Giorgio, Cesi (Gavorrano), i canali

di Massa M.ma, Casalnacchi, Canaluzzo (Montieri), Pratini alti e bassi e Bagnolo.

- bicarbonato-solfate: si ritrovano a Frassine (Monterotondo M.mo), Mulignoni, Piano della Folavento, Lanciatoio, Sempione (Montieri), Canalecchia e Muccaia Tanelle.

Da rilevare come le acque solfato-calciche occupino la maggior parte del territorio delle Colline Metallifere. Le acque solfate sono tutte caratterizzate da anomalia termica a dimostrazione del forte contributo delle acque calde profonde provenienti dal basamento metamorfico; sono acque che hanno avuto un tempo abbastanza lungo di contatto con la formazione del Calcere Cavernoso, che le ha ulteriormente arricchite di solfato e calcio.

3. METODICHE ANALITICHE

Nel presente lavoro sono state utilizzate diverse metodiche di analisi allo scopo di caratterizzare i drenaggi di miniera, i prodotti di precipitazione dei drenaggi ed i geotessili (tessuti non tessuti) utilizzati per la loro filtrazione.

3.1. Campionamento e analisi delle acque

Le concentrazioni di metalli presenti nei drenaggi di miniera sono state determinate utilizzando la metodica della spettroscopia di emissione atomica (ICP-OES) e nello specifico uno spettrofotometro Perkin Elmer Optima 2000 Oes DV. Il contenuto totale di metalli è stato determinato su campioni tal quali sottoposti a stabilizzazione con acido nitrico (HNO_3) e opportunamente conservati, come indicato dalla metodica ufficiale IRSA-CNR (Capri et al., 2004), mentre la frazione disciolta è stata determinata su campioni filtrati con membrane di nitrato di cellulosa dotate di pori di $0.45 \mu\text{m}$ e in seguito stabilizzati. Questa convenzione è ampiamente utilizzata e riconosciuta a livello mondiale, tuttavia è possibile che all'interno di drenaggi di miniera si creino composti metallici di dimensione inferiore a $0.45 \mu\text{m}$ e portino a indicazioni fuorvianti riguardo alla speciazione dei metalli. La frazione particolata è stata determinata come differenza tra il contenuto totale e la frazione disciolta.

Per determinare i solfati e gli anioni presenti in soluzione è stata utilizzata la metodica della cromatografia ionica (o a scambio ionico, IC). I campioni sono stati analizzati con un cromatografo ionico Metrohm 761 Compact IC dotato di colonna di adsorbimento anionica.

Per valutare il contenuto totale di alcalinità e acidità, i drenaggi di miniera sono stati campionati facendo attenzione a non lasciare spazio libero di testa all'interno dei contenitori per evitare lo strippaggio dell'anidride carbonica. Come indicato dagli standard methods (APHA, AWWA, WEF, 1998), l'alcalinità totale è stata determinata mediante titolazione con acido solforico fino a pH 4.5, mentre l'acidità totale è stata determinata mediante titolazione con soda caustica fino a pH 8.3 o utilizzando la formula proposta da Hedin et al. (1994) e Rose & Cravotta (1998):

$$Acidità_{calcolata} = 50 \cdot \left[1000 \cdot (10^{-pH}) + \frac{2 \cdot (Fe^{2+})}{56} + \frac{3 \cdot (Fe^{3+})}{56} + \frac{2 \cdot (Mn)}{55} + \frac{3 \cdot (Al)}{27} \right]$$

Equazione 3.1 - Acidità totale calcolata.

Successivamente, facendo la differenza tra le due, è stato possibile determinare se i drenaggi fossero nettamente alcalini o nettamente acidi:

- $Alcalinità_{totale} > Acidità_{totale} \rightarrow$ MD nettamente alcalino;
- $Acidità_{totale} > Alcalinità_{totale} \rightarrow$ MD nettamente acido;

In alcuni casi è stata utilizzata anche la metodica denominata 'Hot Acidity' (APHA, AWWA, WEF, 1998), la quale permette di determinare l'alcalinità netta della soluzione con un'unica titolazione (Kirby & Cravotta, 2005a, 2005b).

Le misure di pH, potenziale redox (ORP), temperatura (T) e ossigeno disciolto (DO) sono state condotte con uno strumento portatile Hach-Lange HQ40d e le relative sonde. Il pH-metro è stato calibrato a pH 4.01 e 7 in condizioni di quiete con soluzioni tampone Hamilton certificate. Il misuratore di ORP è stato calibrato a 228.5 mV (@ 20°C) con una soluzione standard Zobell di Hach-Lange sottoposta ad agitazione. La sonda a luminescenza (LDO) per la misura di DO è stata calibrata in aria come indicato dal produttore.

La torbidità (Torb) è stata misurata con un torbidimetro portatile Hach-Lange 2100P calibrato con soluzioni standard StablCal® Hach-Lange a <0.1, 20, 100 e 800 NTU.

I solidi sospesi totali (SST) sono stati determinati seguendo le linee guida dei metodi ufficiali IRSA-CNR (Capri et al., 2004).

3.2. Campionamento e analisi delle sostanze particolate

I sedimenti, i prodotti di precipitazione dei drenaggi e i cake al termine delle prove di filtrazione sono stati caratterizzati mediante le tecniche di: diffrazione dei raggi X (XRD), spettrofotometria alla fluorescenza dei raggi X (XRF), analisi BET e microscopia elettronica a scansione (SEM). Tramite queste metodiche è stato possibile ricavare informazioni sulla composizione elementare dei campioni, sulle fasi cristalline presenti, sullo stato di cristallizzazione e sulla superficie specifica.

Tutti i campioni sono stati sottoposti in primo luogo a filtrazione su membrana (in nitrato di cellulosa con pori di 0.45 μm) per ridurre il contenuto d'acqua, in seguito essiccati in forno a 80°C per 72 ore e infine conservati in essiccatore.

Terminata la preparazione, i campioni sono stati analizzati con la radiazione Cu-K α di un diffrattometro XRD Bruker D8 Advance. I valori di 2θ sono variati da 10° a 80° con un passo di 0.05° della durata di 1 s oppure da 18° a 60° con un passo di 0.03° della durata 2 s. I diffrattogrammi ricavati sono stati interpretati mediante il confronto con: il database PDF-2 dell'International Centre for Diffraction Data (ICDD), spettri di riferimento di altri studi (Das et al., 2011; Hui et al., 2007; Cornell & Schwertmann, 2004; Ristić et al., 2007) e un database mineralogico libero (webmineral.com).

L'analisi alla fluorescenza dei raggi X è stata condotta con la radiazione al rodio (4 kW) di uno strumento WD-XRF Rigaku Primus II. Questo ha permesso di condurre un'analisi SQX-XRF semi-quantitativa e determinare quindi la composizione chimica percentuale dei particolati. I risultati sono stati in seguito confrontati con quelli derivanti dall'analisi di spettrometria di emissione atomica a generazione di idruro (HG-ICP-OES) dei medesimi campioni preventivamente sottoposti a fusione alcalina.

Le misure di superficie specifica sono state condotte con un analizzatore Coulter SA-3100, che misura l'area mediante l'adsorbimento di azoto gassoso e fitta i dati con l'equazione BET (Brunauer, Emmet & Teller, 1938).

I composti metallici ed i cake sono stati analizzati anche con un microscopio elettronico a scansione PHENOM della FEI Technologies. La tecnica SEM è stata utile anche per acquisire immagini ad alta risoluzione della superficie dei TNT sia vergini che dopo il loro utilizzo nelle prove di filtrazione.

4. MONITORAGGIO E CARATTERIZZAZIONE

4.1. Regime pluviometrico dell'area di interesse

In questo paragrafo saranno analizzate le precipitazioni, che interessano il bacino del torrente Carsia e le aree minerarie di Niccioleta e Boccheggiano, con l'obiettivo di individuare il regime pluviometrico e le eventuali correlazioni con le portate e il chimismo dei drenaggi.

Lo studio delle piogge all'interno dell'area d'interesse è stato effettuato per mezzo dei dati di quattro pluviometri:

- Pluviometro n°2469 – Massa Marittima, gestito dal Servizio Idrologico Regionale;
- Pluviometro n°2515 – Casteani, gestito dal Servizio Idrologico Regionale;
- Pluviometro n°2524 – Roccatredrighi, gestito da A.R.S.I.A.;
- Pluviometro n°2779 – Campiano, gestito dal Servizio Idrologico Regionale.

Per lo studio pluviometrico è stato preso in esame il periodo gennaio 2005 - giugno 2009. Questo periodo comprende parte delle campagne effettuate per monitorare la portata e il chimismo delle acque delle gallerie oggetto di studio.

L'analisi con il metodo dei poligoni di Thiessen (Figura 4.2) evidenzia che il bacino del torrente Carsia è in posizione centrale rispetto ai pluviometri selezionati (Figura 4.1) e, mentre la miniera di Boccheggiano ricade interamente nell'area d'influenza del pluviometro 2779-Campiano, la miniera di Niccioleta ricade nell'area d'influenza dei pluviometri 2469-Massa Marittima e 2779-Campiano (Figura 4.1, Figura 4.2).

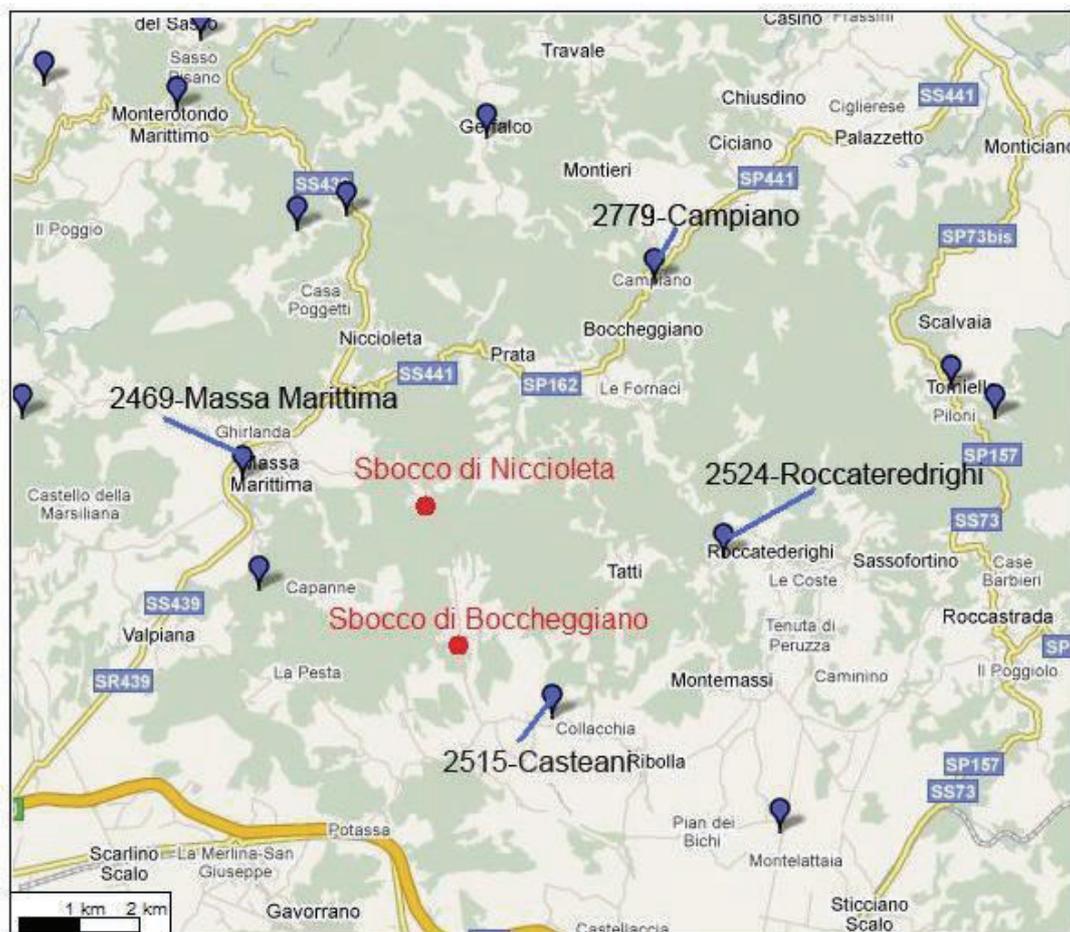


Figura 4.1 - Pluviometri.

La galleria di scolo di Niccioleta attraversa il bacino idrografico del Carsia e di altri due torrenti locali, mentre la galleria di Boccheggiano si trova interamente all'interno del primo; tuttavia questa informazione non è rilevante ai fini dello studio delle correlazioni tra piogge e portate, perché le gallerie di scolo sono dotate di rivestimento in calcestruzzo e sono pressoché impermeabili alle infiltrazioni superficiali.

L'analisi della piovosità nel bacino del Carsia ha considerato i dati di tutti i pluviometri evidenziati in Figura 4.1 ed ha permesso di verificare come l'area in esame presenti un regime pluviometrico molto irregolare, come la maggior parte della Maremma Grossetana. Il grafico in Figura 4.3 illustra l'andamento delle precipitazioni cumulate mensili con picchi durante i mesi autunnali/invernali e piovosità ridotte durante il periodo estivo. Le precipitazioni cumulate annuali sono variate da un minimo di 668 mm nel 2007 ad un massimo di 1,243 mm nel 2008 (Tabella 4.1).

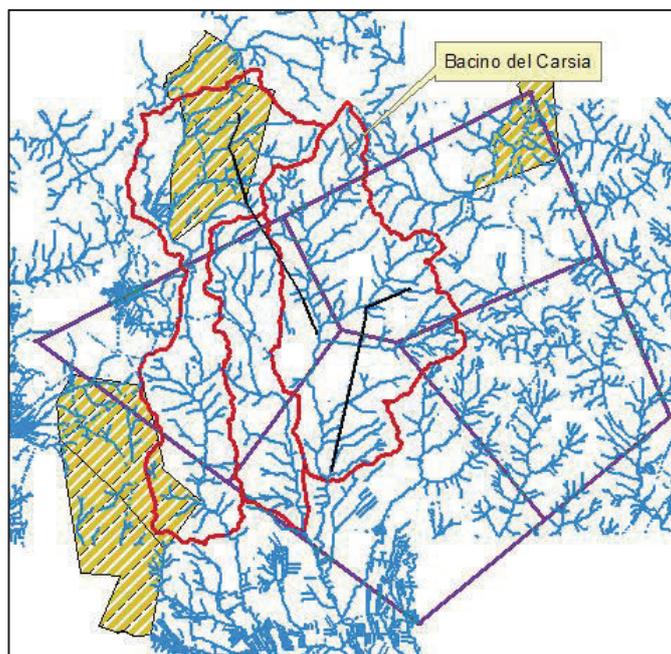


Figura 4.2 - Aree di influenza dei pluviometri.

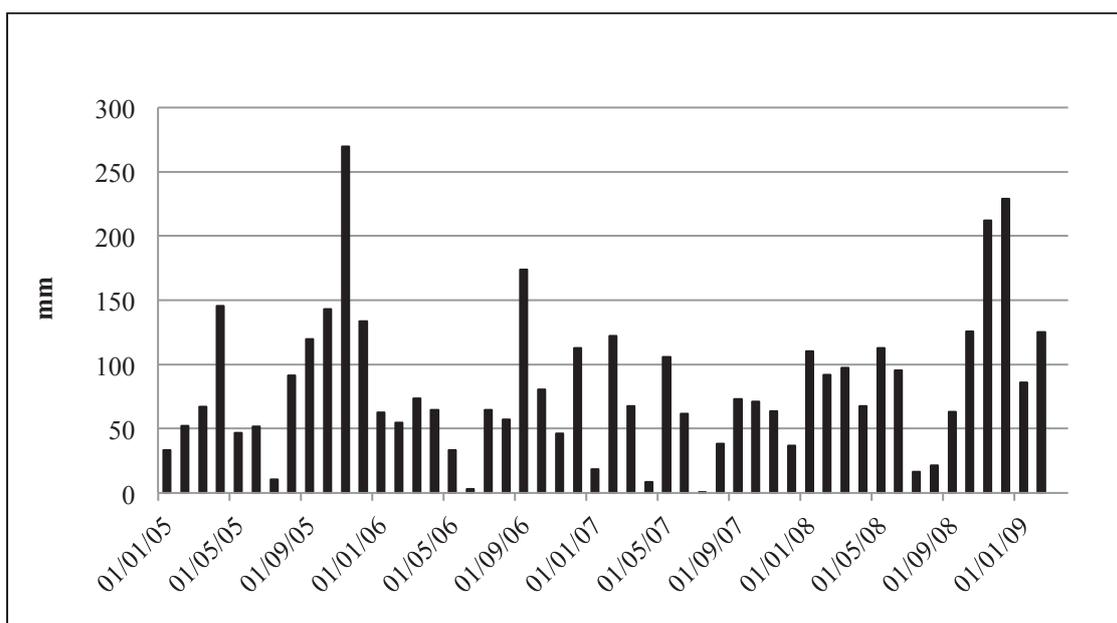


Figura 4.3 - Andamento delle precipitazioni cumulate mensili dal 01/01/05 al 15/06/09.

ANNO	2005	2006	2007	2008
Precipitazione cumulata (mm)	1,164	827	668	1,243

Tabella 4.1 - Precipitazioni cumulate annuali dal 2005 al 2008.

4.2. Pioggia - portata - chimismo

4.2.1. Niccioleta

La portata della galleria di scolo di Niccioleta è stata oggetto di un monitoraggio mensile per una durata di circa tre anni, dal mese di maggio 2006 fino al giugno 2009. Le misure sono state eseguite in corrispondenza dello stramazzo all'uscita della galleria di scolo (Figura 4.4) utilizzando la formula di Poleni:

$$Q = \mu LH \sqrt{2gH}$$

Equazione 4.1 – Equazione di Poleni.

Dove: μ è pari a 0.411 trattandosi di uno stramazzo con parete sottile, L è la larghezza dello stramazzo, H il carico (altezza costante) a monte dello stramazzo e g l'accelerazione di gravità (9.82 m s^{-2}).



Figura 4.4 - Stramazzo della galleria di scolo di Niccioleta.

I valori ricavati variano intorno alla media di 270 l s^{-1} ($16.2 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$), con minimi di 210 l s^{-1} ($12.6 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$) e massimi di 340 l s^{-1} ($20.4 \text{ m}^3 \text{ min}^{-1}$). Il grafico di Figura 4.5, che riporta in ascissa i valori di portata e in ordinata i dati di piovosità, non evidenzia

una correlazione diretta tra le due grandezze; infatti per il medesimo valore di portata sono stati riscontrati valori molto variabili di precipitazione cumulata mensile e viceversa.

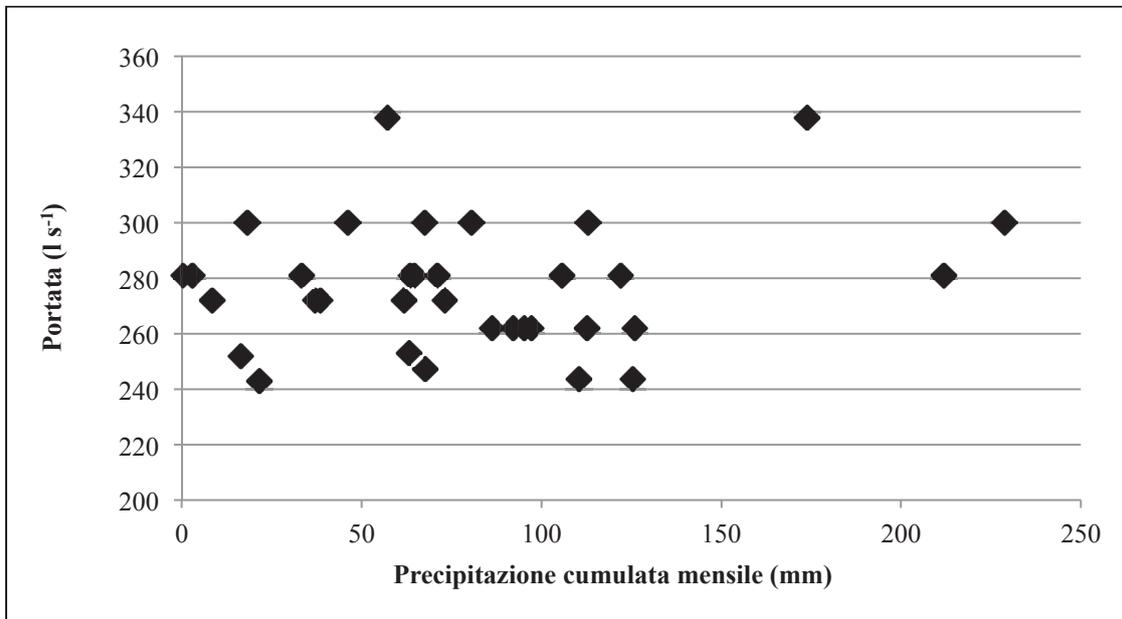


Figura 4.5 - Portate e precipitazioni.

Tuttavia, l'analisi dei loro andamenti (Figura 4.6) ha permesso di riscontrare una lieve influenza della piovosità sulla portata, ma l'entità delle variazioni è ridotta e non sempre evidente. Ciò fa supporre che l'area di ricarica della falda drenata dalla galleria di Niccioleta sia più ampia rispetto a quella considerata.

Analizzando l'andamento della concentrazione di Fe (metallo con la concentrazione più elevata, Tabella 4.2) nel periodo 2005 – 2009 non sono state rilevate evidenti correlazioni con le piogge cumulate mensili e la portata (Figura 4.6). Ma, se gli andamenti delle concentrazioni di Al, Fe e Mn riportati in Figura 4.7 (Tabella 4.2) vengono confrontati con i valori di pioggia cumulata annuale, è evidente che in seguito ad annate particolarmente piovose come il 2005 e il 2008 (Tabella 4.1), si è verificato un aumento considerevole dei metalli in soluzione; ciò è dovuto al dilavamento di solfuri (non ancora coinvolti nel processo di generazione dell'NMD) al di sopra della falda acquifera. Questa ipotesi è confermata dal pH che, nel 2006 e nel 2009 è diminuito

rispetto agli anni precedenti, a seguito dell'aumento del contenuto di Fe, Mn e Al, cioè dell'acidità "metallica" (vedi acidità calcolata, Equazione 3.1) del drenaggio.

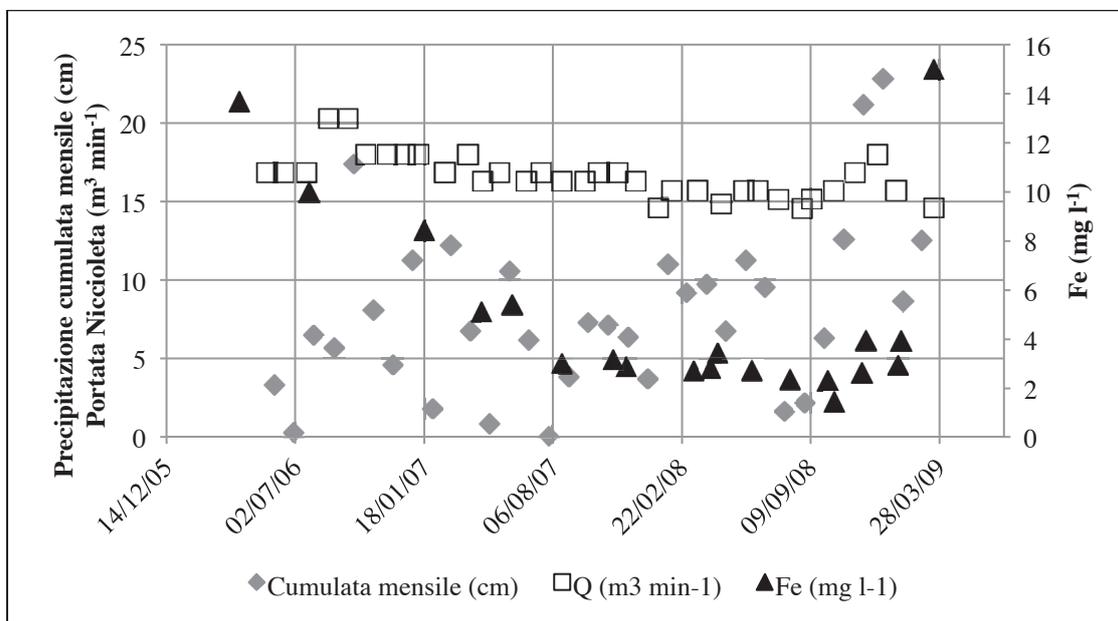


Figura 4.6 - Andamento delle precipitazioni cumulate mensili, della portata e della concentrazione di ferro nell'NMD di Niccioleta.

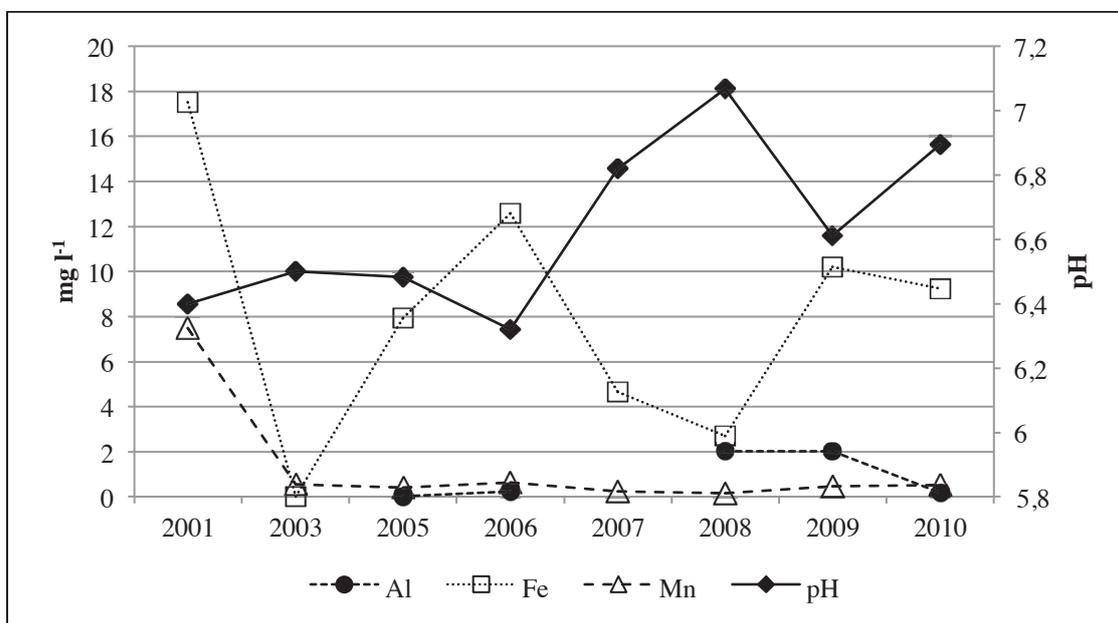


Figura 4.7 - Andamento delle concentrazioni di Al, Fe, Mn e del pH nell'NMD di Niccioleta.

Le analisi chimiche riportate in Tabella 4.2 evidenziano che l'NMD di Niccioleta è nettamente alcalino ($\text{alcalinit\grave{a}}_{\text{totale}} > \text{acidit\grave{a}}_{\text{totale}}$) ed è caratterizzato da un contenuto

elevato di Al, As, Ca, Fe, K, Mg, Mn, SiO₂, Sr e SO₄²⁻. Esso contiene anche: Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, St, Ti e V in tracce e 24.8 mgCl⁻ l⁻¹ in media (Tabella 4.2).

NICCIOLETA	2001	2003	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Campionamenti	1	1	3	3	5	9	14	2
pH	6.4	6.5	6.5	6.3	6.8	7.1	6.6	6.9
DO (mg l⁻¹)							4.9	
ORP (mV)							105.4	
Conducibilità (mS cm⁻¹)							2.1	
T (°C)							16.4	
Alcalinità_{tot} (mgHCO₃⁻ l⁻¹)							219.5	232
Acidità_{tot} calcolata (mgHCO₃⁻ l⁻¹)							86.7	23.7
Al (mg l⁻¹)			0.023	0.23		2.03	2.04	0.19
As (mg l⁻¹)	0.012	0.03	0.01	0.009	0.01	0.011	0.025	0.02
B (mg l⁻¹)			0.063	0.01		3.03	0.09	0.05
Ba (mg l⁻¹)			0.016	0.02		5.90	0.26	0.02
Ca (mg l⁻¹)							335.6	411.4
Fe (mg l⁻¹)	17.50	0.01	7.93	12.58	4.66	2.70	10.22	9.24
K (mg l⁻¹)							2.02	2.55
Mg (mg l⁻¹)							130.13	85.3
Mn (mg l⁻¹)	7.5	0.54	0.41	0.64	0.25	0.16	0.45	0.52
SiO₂ (mg l⁻¹)							8.47	9.6
SO₄²⁻ (mg l⁻¹)	1,200	1,258	1,211	1,188.7	1,177.2	1,121.9	1,203.2	1,171.2
Sr (mg l⁻¹)							7.01	6.6
Zn (mg l⁻¹)	0.05	0.05	0.16	0.19	0.06	0.5	0.16	0.06

Tabella 4.2 - Analisi chimiche dell'NMD di Niccioleta dal 2001 al 2010.

Normalmente i drenaggi di miniera sono caratterizzati da un intenso colore ocra mentre tale NMD presenta solo una leggera sfumatura biancastra all'uscita della galleria di scolo. Per spiegare questo fenomeno i valori di pH/ORP allo stramazzo sono stati inseriti nel diagramma di Pourbaix del Fe, che illustra i campi di stabilità in soluzione acquosa del metallo (Figura 4.8).

È evidente che le condizioni medie dell'NMD al punto di sversamento nel torrente Carsia sono tali per cui il Fe presente è disciolto come ione ferroso e può precipitare solo in seguito lungo il corso d'acqua, come si vedrà nel paragrafo 4.2.3. Tale fenomeno è confermato dal cambiamento di aspetto di un campione di NMD nell'arco di qualche

ora, come testimonia la Figura 4.9. Il colore leggermente bianco è dovuto all'alluminio presente nel drenaggio, che alle medesime condizioni si presenta sotto forma di idrossido particolato (Figura 4.10), mentre lo Zn (Figura 4.14) è uno ione in soluzione.

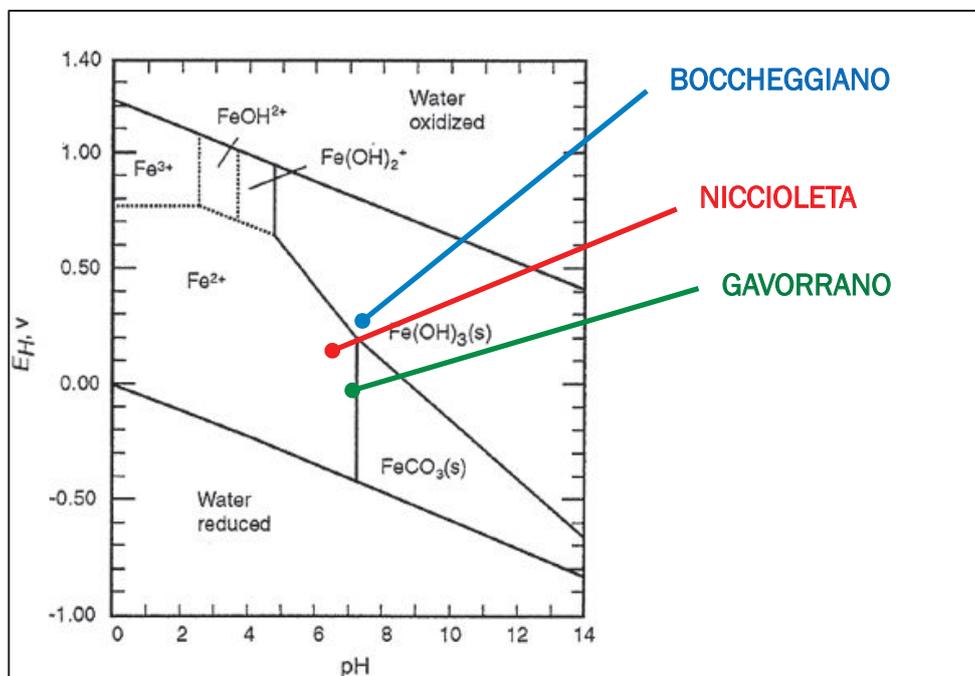


Figura 4.8 – Diagramma di Pourbaix del ferro in soluzione acquosa con le caratteristiche medie degli NMD al punto di scarico.



Figura 4.9 - Campione di NMD di Niccioleto "fresco" (sinistra) e il giorno successivo (destra).

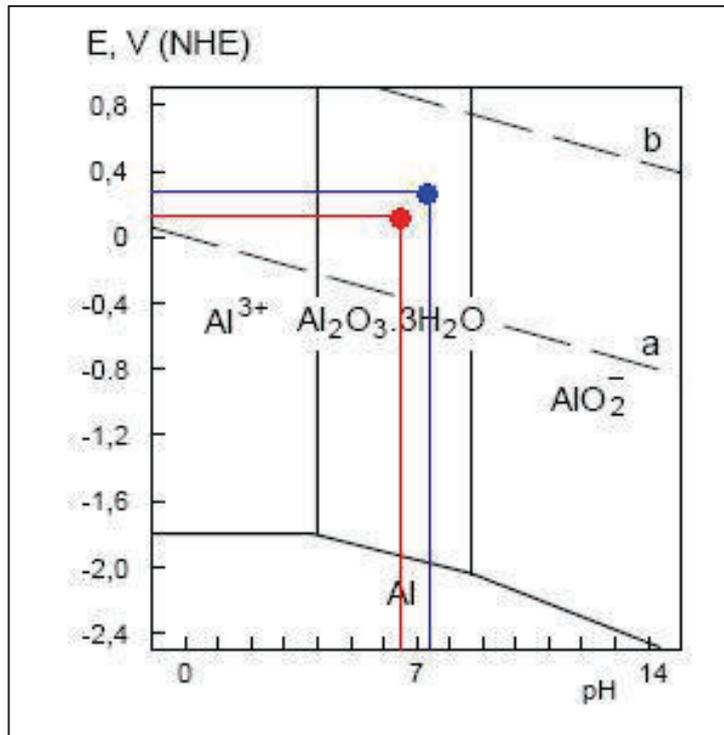


Figura 4.10 - Diagramma di Pourbaix dell'alluminio in soluzione acquosa con le condizioni medie degli NMD al punto di scarico: Niccioleta – rosso, Boccheggiano - blu.

4.2.2. Boccheggiano

Nel caso della galleria di Boccheggiano non è stato possibile eseguire uno studio della correlazione tra le piogge e le portate a causa dell'assenza di una campagna di misure di portata. L'unico dato disponibile tra i documenti forniti dalla Regione Toscana riguardava un valore di portata media pari a 80 l s^{-1} . Di conseguenza tale valore è stato verificato mediante alcune misure con mulinello idrometrico ("AquaCount", JBS Instruments) lungo il tratto più regolare del corso d'acqua creato dallo scarico della galleria. In Figura 4.11 e Figura 4.12 sono riportate: le sezioni, i punti di misura con il mulinello e, a titolo d'esempio, uno dei profili di velocità ricostruiti.



Figura 4.11 - Sezioni di misura della portata lungo il canale di scolo della galleria di Boccheggiano.

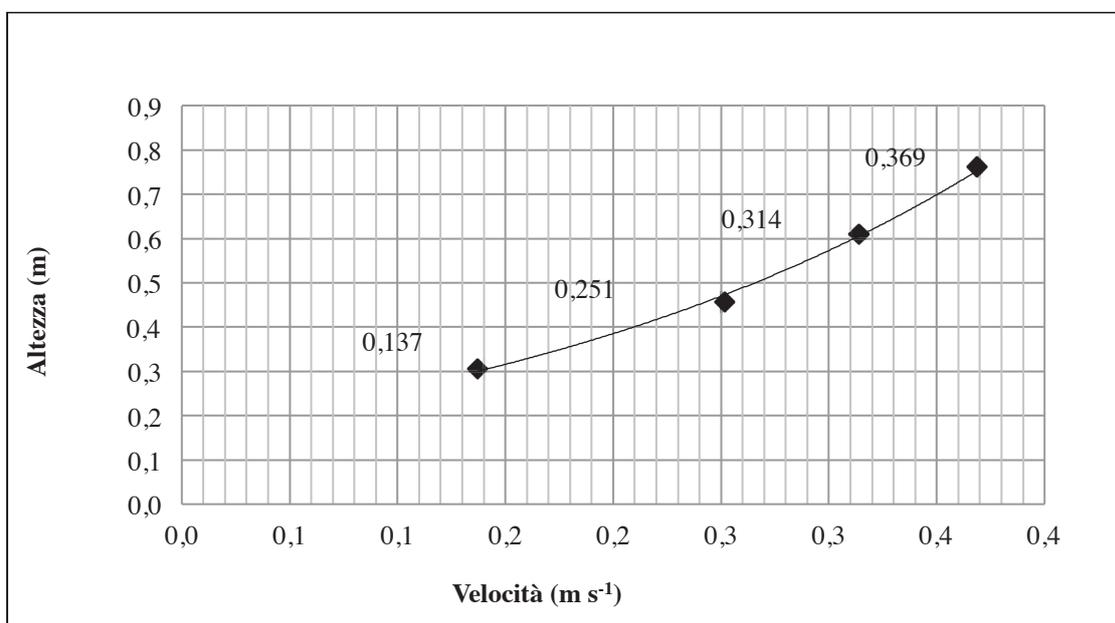


Figura 4.12 – Esempio di profilo di velocità.

In primo luogo la portata è stata stimata mediante l'integrazione dei profili di velocità lungo l'altezza e la larghezza delle sezioni. Successivamente tali valori sono stati verificati misurando la velocità della corrente al centro del canale ad un'altezza pari al 40% del battente idrico; tale velocità rappresenta la media nel caso di un profilo logaritmico tipico di una corrente a pelo libero, quindi, moltiplicando il suo valore per l'area della sezione, si è ottenuta la stima della portata complessiva.

I valori di portata sono risultati compresi tra 100 e 140 l s⁻¹, cioè superiori al valore fornito dalla Regione Toscana; tale differenza è dovuta sicuramente al fatto che le misure sono state effettuate nel mese di febbraio 2009 in seguito ad un periodo molto piovoso (Figura 4.3). In assenza di una campagna di misura della portata, come evidenziato in precedenza, non è stato possibile valutare gli effetti della piovosità cumulata mensile sul chimismo dell'NMD comunque il confronto della concentrazione di ferro (Figura 4.13) con la piovosità cumulata annuale (Tabella 4.1) non presenta una correlazione come nel caso di Niccioleta.

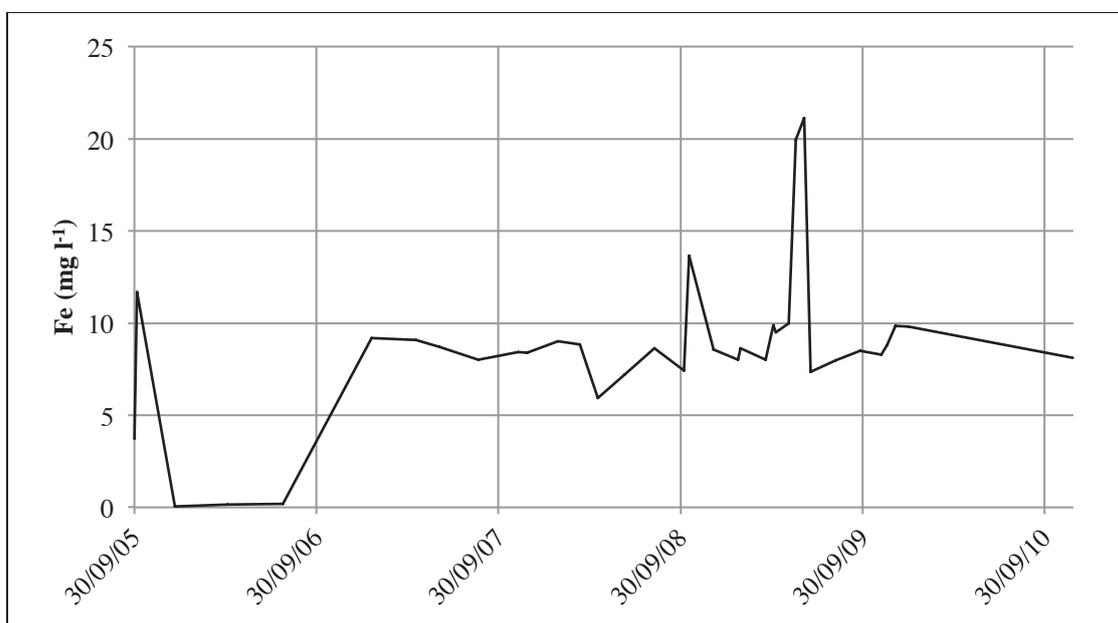


Figura 4.13 - Andamento della concentrazione di ferro nell'NMD di Boccheggiano.

L'NMD di Boccheggiano è risultato essere nettamente alcalino ($\text{alcalinit\grave{a}}_{\text{totale}} > \text{acidit\grave{a}}_{\text{totale}}$) e ricco di Al, As, Ca, Fe, K, Mg, Mn, SiO₂, Sr, Zn e SO₄²⁻. Esso contiene anche: Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, St, Ti, V in tracce e 50.5 mgCl l⁻¹ in

media (Tabella 4.4). Tale NMD si presenta torbido con una marcata colorazione ocre all'uscita della galleria di scolo, perché, come riportato in Figura 4.8, i valori di pH/ORP sono tali per cui il Fe è nella forma di (ossi-)idrossido ferrico. Questo fatto è confermato dalla speciazione dei metalli riportata in Tabella 4.3, dove Al, Fe e Zn si presentano principalmente sotto forma particolata con frazioni disciolte trascurabili.

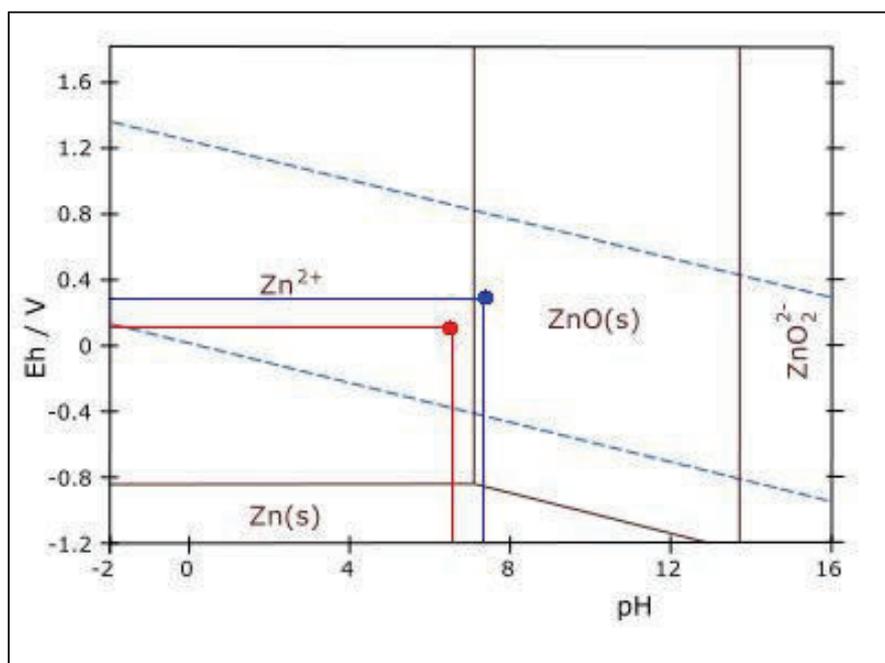


Figura 4.14 - Diagramma di Pourbaix dello zinco in soluzione acquosa con le condizioni medie degli NMD al punto di scarico: Niccioleta – rosso, Boccheggiano - blu.

Il diagramma di Pourbaix dell'Al in Figura 4.10 conferma che le condizioni dell'NMD di Boccheggiano sono tali per cui l'Al si presenta nella forma di idrossido; i medesimi valori di pH/ORP riportati nel diagramma di Figura 4.14 confermano la presenza dell'ossido di zinco.

BOCCHEGGIANO	2008		2009										2010	
	16/10		19/03		09/04		05/05		19/05		04/06		26/11/10	
	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D	P	D
Al (mg l ⁻¹)	2.21	0					12.29	0.01	2.71	0.02	3.55	0	1.53	0.1
As (mg l ⁻¹)							0	0.02			0	0.01	0	0.02
Fe (mg l ⁻¹)	13.67	0	8	0	9.5	0	9.98	0.02	19.97	0	21.15	0	8.11	0.02
Mn (mg l ⁻¹)	0.19	0.04					0.3	0.04	0.13		0.04	0.16	0.01	0.21
Zn (mg l ⁻¹)	3.14	0.13					7.28	0.09	1.47	0.23	1.21	0.21	0.19	0.6

Tabella 4.3 - Speciazione dei metalli nell'NMD di Boccheggiano: P – particolato, D - disciolto.

BOCCHEGGIANO	2005	2006	2007	2008	2009	2010
Campionamenti	3	2	6	8	15	1
pH	7.3	7.4	7.6	7.6	7.4	6.9
DO (mg l ⁻¹)					9.04	
ORP (mV)					247.8	
Conducibilità (mS cm ⁻¹)			2.29		2.06	
T (°C)					17.8	
Alcalinità _{tot} (mgHCO ₃ ⁻ l ⁻¹)					173	214
Acidità _{tot} calcolata (mgHCO ₃ ⁻ l ⁻¹)					70.4	38.1
Al (mg l ⁻¹)	0.07	0.05		2.21	1.82	1.63
As (mg l ⁻¹)			<0.01	<0.01	<0.01	0.02
B (mg l ⁻¹)	0.04	0.00		1.88	0.08	0.05
Ba (mg l ⁻¹)	0.02	0.03		2.95	0.26	0.03
Ca (mg l ⁻¹)					455.54	411.90
Fe (mg l ⁻¹)	5.14	0.17	8.64	8.66	10.38	8.13
K (mg l ⁻¹)					1.60	2.40
Mg (mg l ⁻¹)					96.81	53.10
Mn (mg l ⁻¹)	0.38	0.18	0.17	0.16	0.21	0.22
SiO ₂ (mg l ⁻¹)					7.97	11.20
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	1,308	863.5	1,324	1,304	1,241.64	1,057.8
Sr (mg l ⁻¹)					7.07	6.07
Zn (mg l ⁻¹)	0.65	0.50	0.73	0.97	1.24	0.79
SST (mg l ⁻¹)					30.67	

Tabella 4.4 - Analisi chimiche dell'NMD di Boccheggiano dal 2005 al 2010.

4.2.3. Il torrente Carsia

Nel triennio 2009 – 2011 sono state effettuate tre campagne di campionamento delle acque del torrente Carsia per verificare l'effetto degli scarichi delle due gallerie di scolo di Niccioleta e Boccheggiano.

I punti di campionamento lungo il torrente sono quattro come illustrato in Figura 4.15. Il punto 1 e 2 sono collocati rispettivamente a monte e a valle della confluenza con la galleria di Niccioleta, mentre il punto 3 e 4 sono rispettivamente a monte e a valle della confluenza con la galleria di Boccheggiano. Nella Tabella 4.5 sono riportate le concentrazioni totali di vari elementi e composti rilevate nei quattro punti.

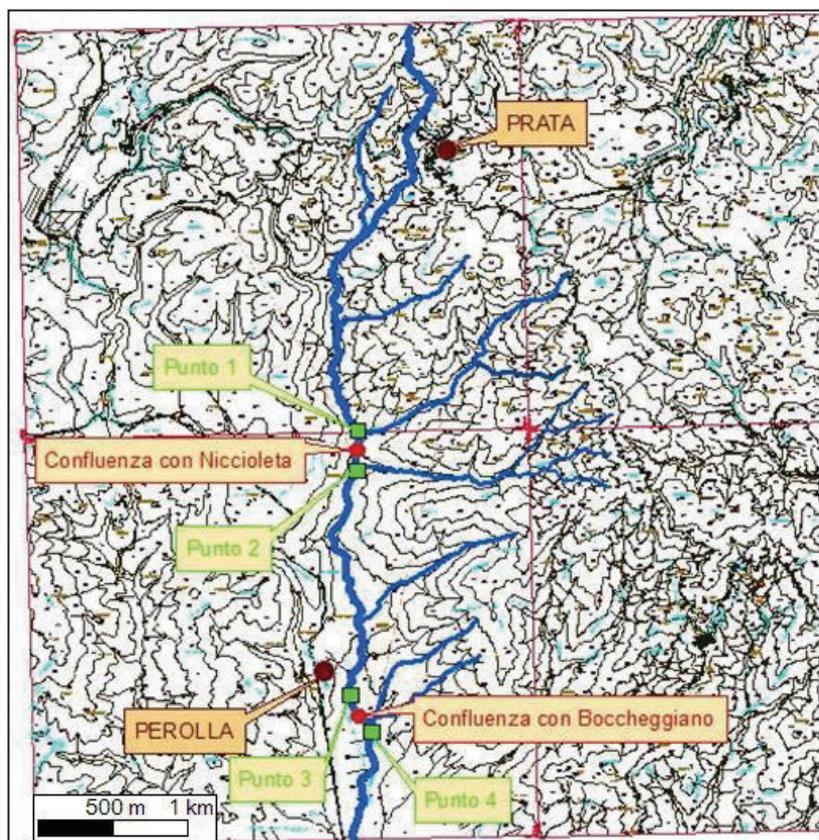


Figura 4.15 - Punti di campionamento lungo il percorso del torrente Carsia.

Passando dal punto 1 al punto 2 si nota un forte aumento di concentrazione di molti elementi, in particolare Fe e solfati. Lo stesso fenomeno si verifica passando dal punto 3 al punto 4, quando aumentano i contenuti di: Al, Fe, solfati e Zn. Al contrario, tra il

punto 2 e il punto 3 molte concentrazioni diminuiscono non essendo presenti altri sversamenti ma solo confluenze con corsi d'acqua naturali che realizzano un effetto di diluizione (Figura 4.15). Inoltre dev'essere considerato anche l'effetto della sedimentazione di parte delle sostanze presenti in forma particolata.

Media 2009 - 2011				
mg l ⁻¹	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4
Al	0.1	0.175	0.203	0.9
As	0.02	0.02	0.02	0.02
Ca	83.65	337.75	285.63	383.5
Fe	0.035	7.955	4.97	7.09
K	1.5	2	2.00	1.5
Mg	9.2	69.7	57.63	52.5
Mn	0.25	0.435	0.31	0.22
SiO ₂	9.75	9.7	9.17	8.8
SO ₄ ²⁻	48.75	919.95	745.50	984.7
Zn	0.02	0.045	0.03	0.64

Tabella 4.5 - Contenuto di varie sostanze lungo il corso del Carsia.

Si riportano in grafico gli andamenti dei principali “inquinanti”, dove sono evidenti gli effetti citati in precedenza.

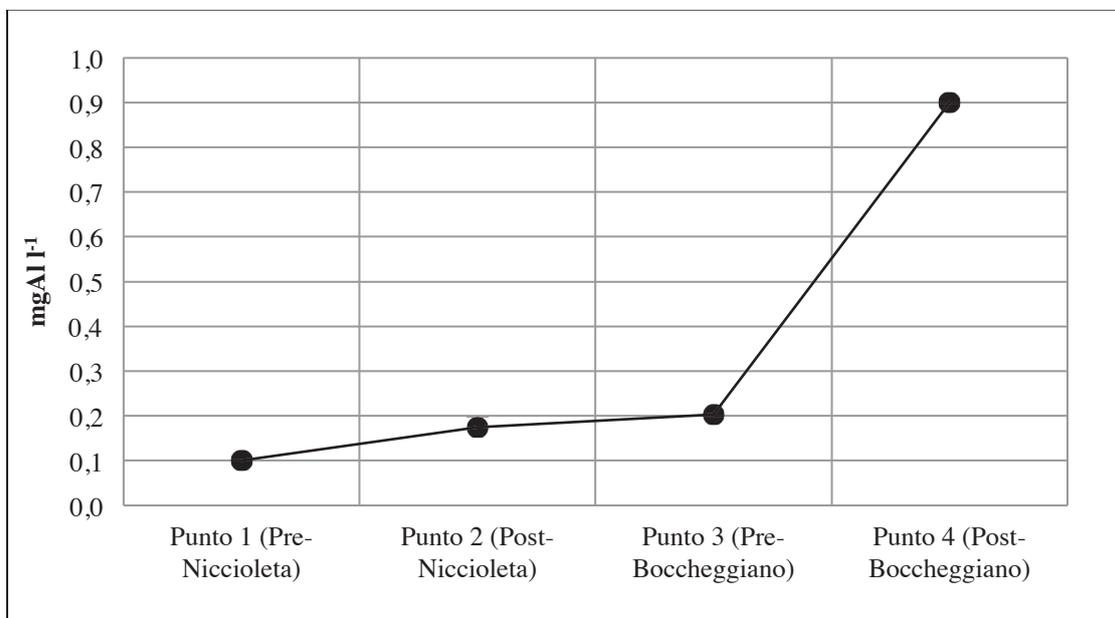


Figura 4.16 - Andamento dell'alluminio lungo il corso del Torrente Carsia.

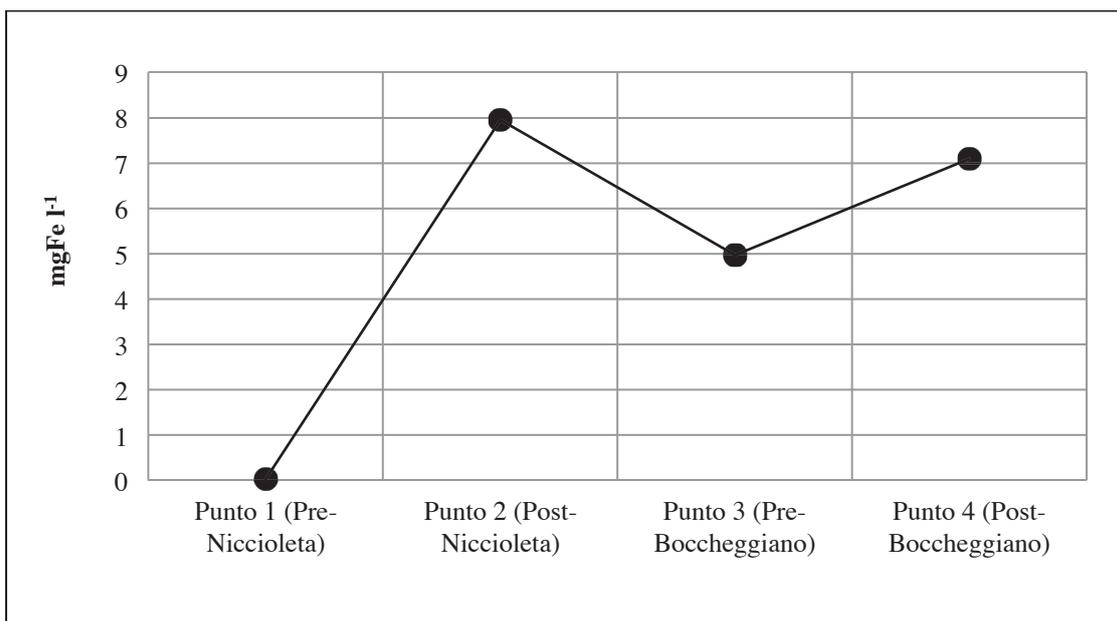


Figura 4.17 - Andamento del ferro lungo il corso del Torrente Carsia.

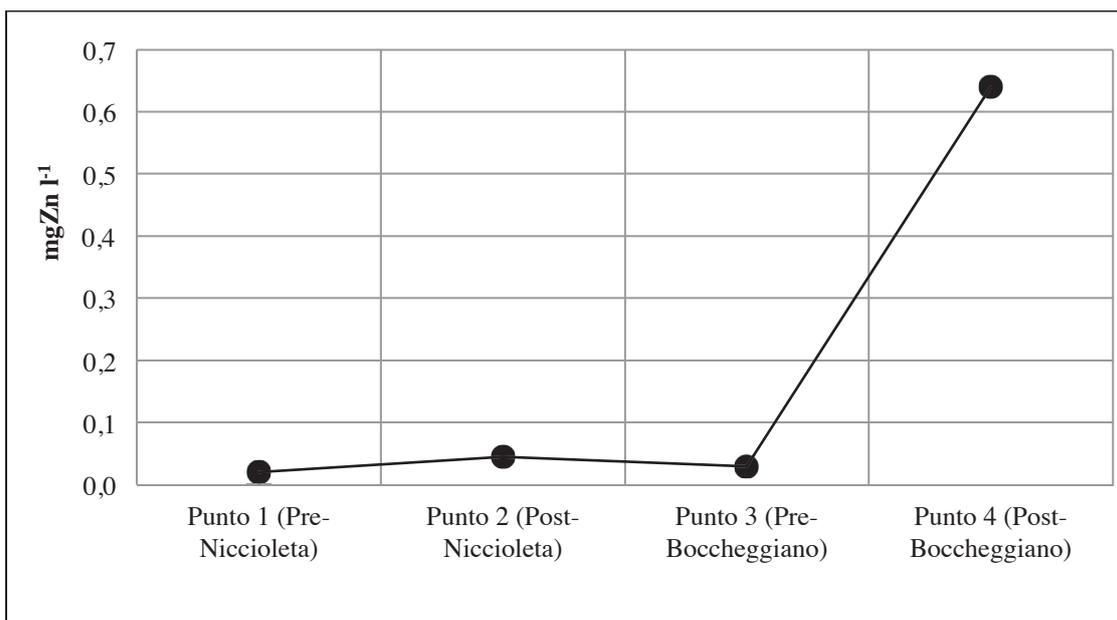


Figura 4.18 - Andamento dello zinco lungo il corso del Torrente Carsia.

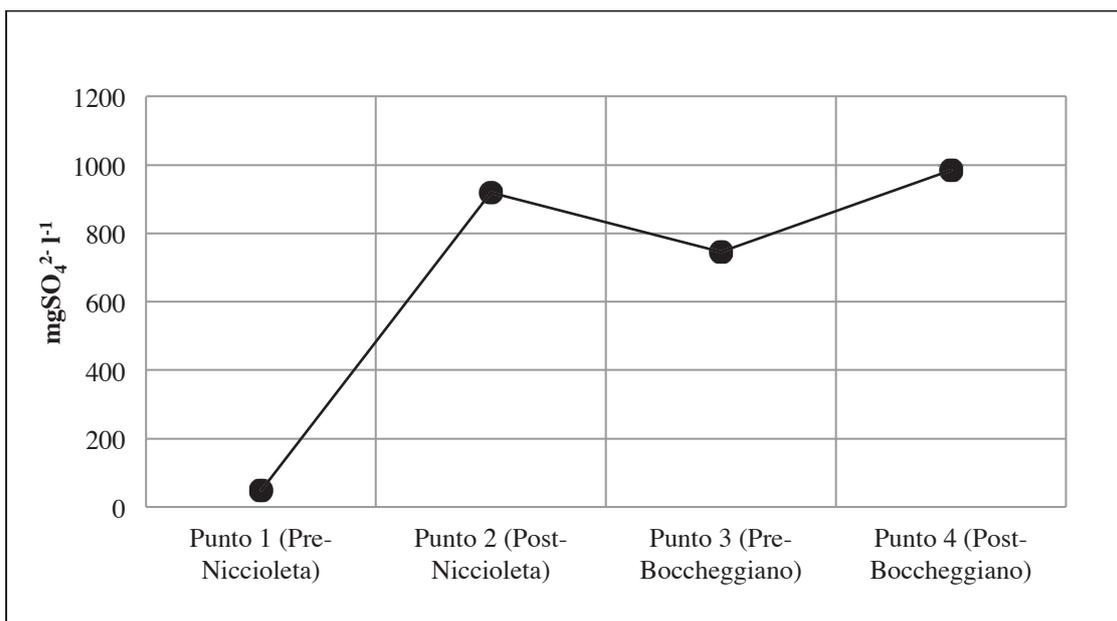


Figura 4.19 - Andamento dei solfati lungo il corso del Torrente Carsia.

Durante la campagna di campionamento è stato eseguito un rilievo fotografico per avere un riscontro diretto dell'effetto dello sversamento degli NMD sul torrente Carsia.



Figura 4.20 - Torrente Carsia a monte della galleria di scolo di Niccioleta (punto 1).



Figura 4.21 - Torrente Carsia a valle della galleria di scolo di Niccioleta (punto 2).



Figura 4.22 - Torrente Carsia a monte della galleria di scolo di Boccheggiano (punto 3).



Figura 4.23 - Torrente Carsia a valle della galleria di scolo di Boccheggiano (punto 4).

L'impatto degli NMD sul corpo idrico è evidente in quanto l'acqua si presenta limpida al punto di campionamento 1 e diventa torbida in seguito allo sversamento dei drenaggi. Confrontando la Figura 4.21 con la Figura 4.22 viene confermato che il Fe presente nell'NMD di Niccioleta precipita lungo il percorso del torrente, inoltre la Figura 4.21 mostra l'aspetto lattiginoso dell'NMD di Niccioleta dovuto al contenuto di Al e la copertura del fondale del corso d'acqua da parte di una patina oca.

In Tabella 4.6 sono riportate le analisi dei sedimenti del torrente Carsia e del fiume Bruna, tratte dal *Piano Provinciale di Bonifica Aree Inquinata* della Provincia di Grosseto (27 Agosto 2001). I punti di campionamento sono situati entrambi a valle degli scarichi di Niccioleta e Boccheggiano, cioè in località Casteani per il torrente Carsia e in località La Bartolina per il fiume Bruna. Nel presente studio è stato effettuato lo stesso tipo di analisi sui sedimenti raccolti lungo il torrente Carsia a valle del punto di sversamento dell'NMD di Niccioleta. Tale campionamento è avvenuto il 4 giugno 2009. Come si può notare i valori che superano la concentrazione soglia di

contaminazione nel suolo, come definito dalla tabella 1 dell'allegato V alla parte quarta del D. Lgs. n°152 del 2006, sono: As, Be, Cd, Co, Sb e Zn, ma gli elementi con concentrazioni più elevate sono Al, Ca, Fe, Mn e Zn, come si poteva prospettare in base alla composizione degli NMD. È stato inoltre effettuato un test qualitativo per verificare la presenza di carbonati nei sedimenti tramite l'aggiunta di acido cloridrico 1M, che ha provocato un rilascio (stripping) di CO₂ dal sedimento a conferma della presenza di carbonati.

mg kg ⁻¹	27 agosto 2001		4 giugno 2009	D.Lgs. 152/06
	Carsia a Casteani	Bruna alla Bartolina	Niccioleta	
Al	4573	9731	4428	-
As	101	53	0.0	20
B	12	11	0.0	-
Ba	30	50	80	-
Be	-	-	5.7	2
Ca	-	-	24,050	-
Cd	2	2.4	30	2
Co	30	25	36	20
Cr_{tot}	12	24	11.5	150
Cu	36	130	0.0	120
Fe	115,000	48,710	386,700	-
Hg	0.03	0.05	-	1
Mg	-	-	1,010	-
Mn	1,313	2,175	402	-
Mo			0.0	-
Ni	7.3	27	10	120
Pb	10.5	29	1.5	100
Sb	-	-	67	10
S	-	-	0.0	-
Ti	13	32	-	-
V	7.5	15	0.0	90
Zn	1,420	1,661	941	150

Tabella 4.6 - Analisi dei sedimenti (mg elemento/kg sedimento) del Carsia a Casteani, del Bruna alla Bartolina (2001) e del Carsia dopo lo sversamento del drenaggio di Niccioleta (2009).

4.2.4. Gavorrano

La miniera di Gavorrano è dotata di due pozzi di emungimento, Rigoloccio e Roma, e la loro portata è gestita in funzione del livello idrico all'interno delle cavità, che attualmente viene mantenuto a -80 m s.l.m. pompando circa 70 l s^{-1} . I tecnici Syndial riferiscono come tale portata subisca variazioni stagionali in funzione della piovosità, ma non superando mai gli 80 l s^{-1} .

Per quanto riguarda il chimismo, le analisi dei drenaggi emunti dai pozzi presentano caratteristiche molto simili essendo interconnessi idraulicamente, mentre le variazioni delle caratteristiche dell'NMD sono dovute alla piovosità e conseguentemente al livello della falda; nel caso di piogge importanti il fenomeno di generazione di NMD viene incrementato, da una parte, dall'infiltrazione superficiale delle precipitazioni e, dall'altra, dall'aumento del livello delle acque nelle cavità, che in questo modo entrano in contatto con formazioni di solfuri vergini. Le concentrazioni di Fe e Mn nell'NMD di Gavorrano confermano quest'ipotesi. Infatti, confrontando il grafico di Figura 4.24 con l'andamento delle piogge rilevate dai pluviometri attivi nell'area di Gavorrano (Figura 4.25), è evidente come il calo del tenore dei due metalli nei mesi estivi del 2010 corrisponda alla diminuzione delle precipitazioni nello stesso periodo.

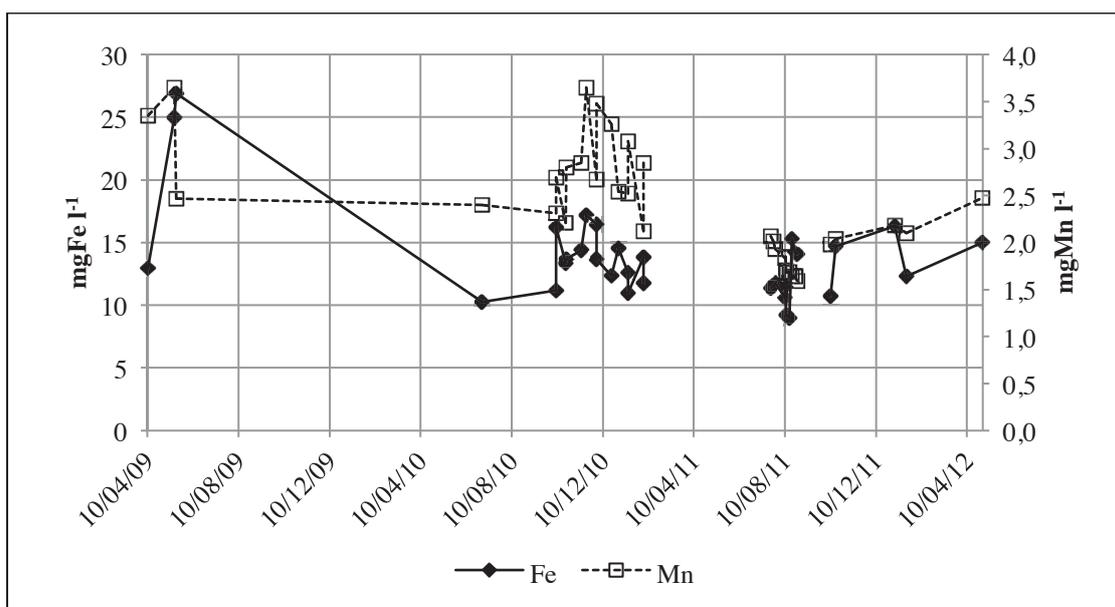


Figura 4.24 - Andamento della concentrazione di ferro e manganese nell'NMD di Gavorrano.

A conferma del fatto che l'aumento del livello di falda possa influenzare il chimismo dell'NMD, i tecnici Syndial hanno riferito che al termine degli anni '90 la concentrazione di Fe raggiunse i 300 mg l⁻¹ a seguito ad un allagamento progressivo della miniera.

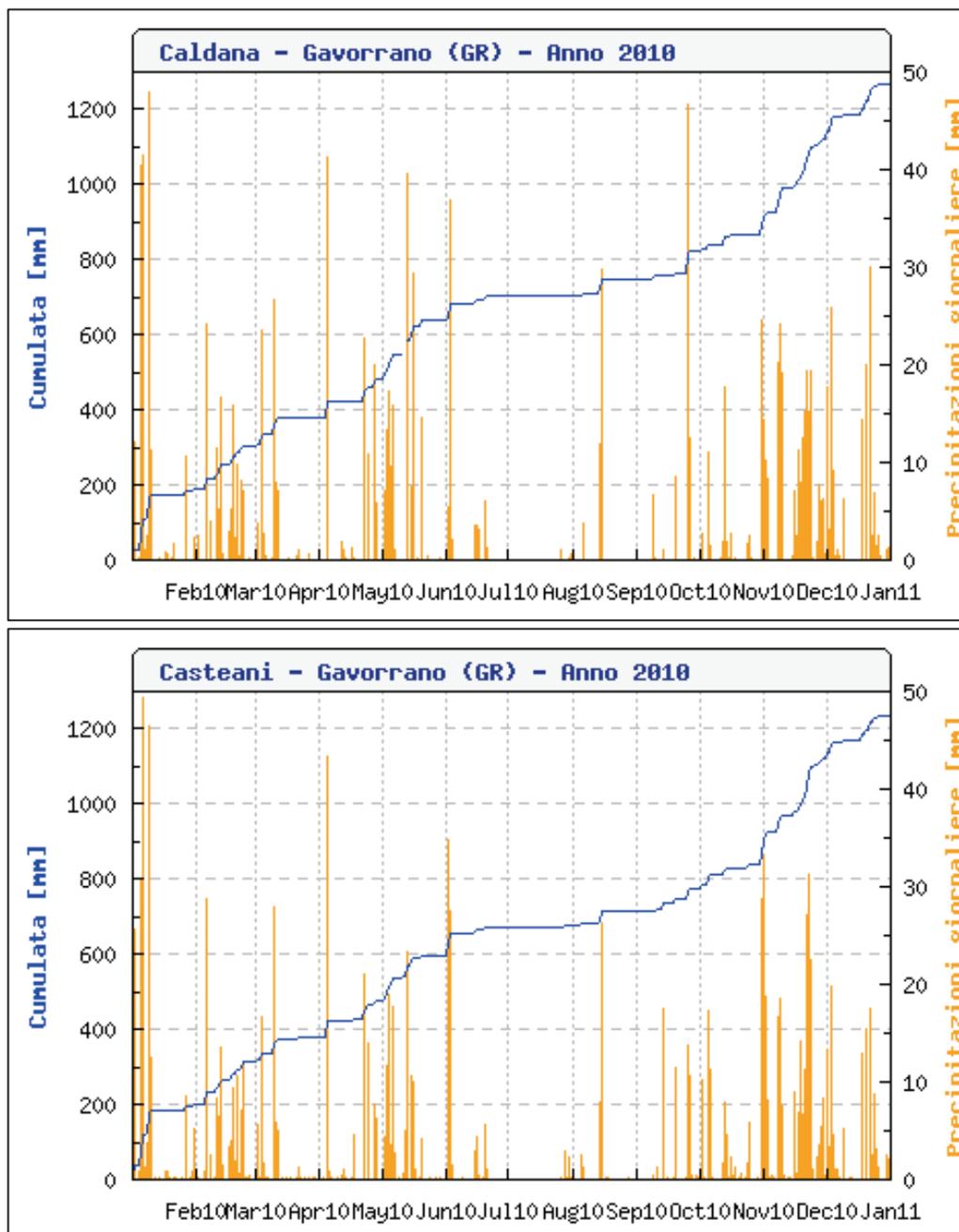


Figura 4.25 - Grafici delle precipitazioni registrate dai pluviometri Casteani e Caldana nell'area di Gavorrano (Regione Toscana – Servizio Idrologico Regionale).

L'influenza delle piogge cumulate annuali non è chiara (Tabella 4.7), tuttavia il valore del pH (Tabella 4.8) mostra un incremento nel 2012 a seguito della diminuzione delle precipitazioni dopo il triennio 2008 - 2010, risultato molto piovoso.

Anno	Prec. cumulata nel mese di giugno (mm)			Prec. cumulata annuale (mm)	
	Al 30 giugno 2012			Al 15 ottobre 2012	
	Provincia Grosseto	Bacino F. Ombrone	Bacino Toscana costa	Pluv. Casteani	Pluv. Caldana
2004	34	30.8	40.5	1,027.4	855.6
2005	30	33.6	39	905.8	884.8
2006	35.6	35.3	14.1	711.8	736.8
2007	28.1	30.9	38.1	591.4	609.8
2008	63.6	70.1	54	940.6	1,021
2009	109.2	103.6	84.1	837.4	953.6
2010	37	41.7	59.4	1,237.2	1,267.8
2011	20.6	56.6	39.4	708.2	702.2
2012	5.4	6	6.8	486.8	408

Tabella 4.7 - Distribuzione delle piogge cumulate mensili del mese di Giugno sui territori provinciali e di bacino che interessano l'area mineraria di Gavorrano (Regione Toscana, 2012) e precipitazioni cumulate annuali rilevate dai pluviometri attivi nell'area di Gavorrano (Regione Toscana).

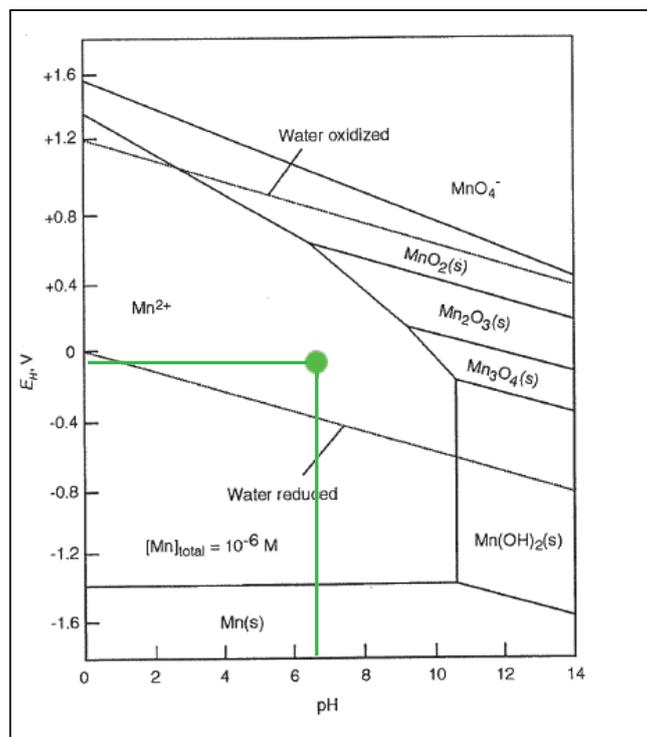


Figura 4.26 - Diagramma di Pourbaix del Mn in soluzione acquosa con le condizioni medie dell'NMD di Gavorrano.

L’NMD di Gavorrano è nettamente alcalino ($\text{alcalinit\grave{a}}_{\text{totale}} > \text{acidit\grave{a}}_{\text{totale}}$) e ricco di As, Ca, Fe, K, Mg, Mn, SiO_2 , Sr, Zn e SO_4^{2-} (Tabella 4.8). Esso contiene anche: Ag, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, St, Ti e V in tracce e 30.2 mgCl l^{-1} in media. Tale drenaggio presenta delle condizioni intermedie rispetto ai drenaggi di Niccioleta e Boccheggiano, infatti, è caratterizzato da una leggera torbidità di colore giallo alla bocca dei pozzi. Ciò è dovuto al fatto che il Fe è in fase di precipitazione come confermano i valori medi di pH/ORP dell’NMD riportati in Figura 4.8. In maniera simile lo Zn si trova al limite tra il campo di stabilità dello ione Zn^{2+} e dell’ossido ZnO (Figura 4.14), mentre il Mn si presenta totalmente sotto forma di ione manganoso Mn^{2+} (Figura 4.26).

GAVORRANO	2009	2010	2011	2012
Campionamenti	3	11	18	3
pH	6.7	6.7	6.7	6.9
DO (mg l^{-1})			0.8	0.8
ORP (mV)			-48.8	-213.9
Conducibilità (mS cm^{-1})	2.68	2.5	2.44	
T ($^{\circ}\text{C}$)			33.67	33.37
Alcalinit\grave{a} _{tot} ($\text{mgHCO}_3^{-} \text{ l}^{-1}$)			200.65	215.2
Acidit\grave{a} _{tot} calcolata ($\text{mgHCO}_3^{-} \text{ l}^{-1}$)			45.28	43.67
Alcalinit\grave{a} netta ($\text{mgHCO}_3^{-} \text{ l}^{-1}$)			155.37	171.53
Torbidità (NTU)			20.20	
Al (mg l^{-1})	0.05	0.1	0.1	0.02
As (mg l^{-1})	0.03	0.03	0.03	0.04
B (mg l^{-1})	0.11	0.09	0.10	0.14
Ba (mg l^{-1})	0.04	0.03	0.03	0.03
Ca (mg l^{-1})	460.7	451.39	438.7	445
Fe (mg l^{-1})	21.61	13.93	12.08	14.54
K (mg l^{-1})	15.35	12.81	11.53	11.6
Mg (mg l^{-1})	107.9	95.93	98.68	103
Mn (mg l^{-1})	3.16	2.81	2.03	2.25
SiO_2 (mg l^{-1})	35.45	36.91	37.1	40.5
SO_4^{2-} (mg l^{-1})	1,524	1,401.76	1,453.21	1,350
Sr (mg l^{-1})	4.03	4.41	6.28	4.31
Zn (mg l^{-1})	0.25	0.27	0.18	0.25

Tabella 4.8 - Analisi chimiche dell’NMD di Gavorrano dal 2009 al 2012.

La speciazione dei metalli riportata in Tabella 4.9 conferma che As, Fe, Mn e Zn si presentano principalmente o totalmente sotto forma di ioni disciolti ed in minima parte come (ossi-)idrossidi.

GAVORRANO	2011						2012	
	25/7		24/8		17/10		19/1	
	P	D	P	D	P	D	P	D
As (mg l ⁻¹)					0.0127	0.0448	0.0144	0.0228
Fe (mg l ⁻¹)	0.75	10.8	3.2	11	0.3	14.4	1.1	11.2
Mn (mg l ⁻¹)	0.01	2	0.09	1.55	0.04	2	0.03	2.07
Zn (mg l ⁻¹)	0.025	0.173	0.04	0.134	0.038	0.111	0.012	0.185

Tabella 4.9 - Speciazione dei metalli nell'NMD di Gavorrano: P – particolato, D - disciolto.

4.2.5. Il fosso e la vasca San Giovanni

L’NMD della miniera di Gavorrano viene sversato nel fosso San Giovanni e subisce un trattamento passivo di sedimentazione nell’omonimo bacino ($A = 2500 \text{ m}^2$; $h = 2.5 \text{ m}$; $V = 5000 \text{ m}^3$, Figura 4.27). Per valutare l’effetto del passaggio nella vasca sono stati effettuati 11 campionamenti tra il 2009 e il 2012 (Tabella 4.10).



Figura 4.27 - Il bacino di sedimentazione in località San Giovanni.

Il processo di precipitazione del Fe nella forma di (ossi-)idrossido, che avviene all’interno del bacino, permette di ridurre notevolmente il contenuto di ioni ferrosi dell’NMD da 13.7 a 0.4 mg l^{-1} in media; tuttavia la rimozione complessiva di Fe raggiunge solo il 56% ($\approx 26 \text{ gFe m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), in quanto il tempo di residenza ($\approx 20 \text{ h}$) dell’NMD e la conformazione della vasca non sono tali da far avvenire una sedimentazione massiccia dei colloidali ferrici (Tabella 4.10). La concentrazione di As dell’NMD ($0.3 - 0.4 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) risulta leggermente ridotta allo scarico della vasca, ove rimane tuttavia un contenuto residuo medio di $20 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$. Il contenuto di Mn non subisce alcuna variazione in quanto le condizioni dell’NMD sono tali per cui il metallo rimane in soluzione come Mn^{2+} (Figura 4.26); il resto degli analiti non vengono rimossi nel passaggio attraverso la vasca.

mg l ⁻¹	IN			OUT		
	D	P	T	D	P	T
pH			6.86			6.96
ORP (mV)			-19.3			
Al				0.054	0.004	0.06
As				0.01	0.01	0.02
B				0.13	0.005	0.13
Ba				0.03	0.0005	0.03
Ca				445.20	4.65	449.85
Fe	13.71	6.22	19.26	0.41	6.88	8.41
K				11.65		11.2
Mg				105.50	1.10	106.6
Mn				2.43	0.09	2.86
SiO ₂				30.25	9	39.25
SO ₄ ²⁻				1,456.55	37.45	1,524.33
Sr				6.03	0.18	6.21
Zn				0.08	0.06	0.17
SST						20.7

Tabella 4.10 - Analisi a monte e a valle del bacino di sedimentazione in località San Giovanni (valori medi risultati da 11 campionamenti tra il 2009 e il 2012): D – disciolto, P – particolato, T - totale.

I sedimenti sono stati caratterizzati al fine di valutarne la composizione chimica, la struttura cristallina e la superficie specifica; analisi simili sono state svolte anche sul primo precipitato che viene generato dall’NMD di Gavorrano. A tal fine 30 litri di NMD sono stati campionati e conservati per un mese all’interno di un contenitore a temperatura ambiente. Trascorso tale periodo, i composti depositati sul fondo sono stati raccolti mediante filtrazione a vuoto con membrane in nitrato di cellulosa dotate di pori di 0.45 µm. Da notare che i campioni prelevati dal fondo della vasca San Giovanni non sono databili in quanto il bacino raccoglie le acque della miniera da molti anni.

Il diffrattogramma ai raggi X del primo precipitato ha permesso di identificare la ferridrite a 2-linee amorfa (Fe₂O₃·½H₂O, HFO, Figura 4.28), mentre i sedimenti sono costituiti principalmente da una miscela di composti più cristallini (Figura 4.29, Figura 4.30): goethite (FeOOH, GOE), ematite (Fe₂O₃, HE) e caolinite (Al₂Si₂O₅(OH)₄, KAO).

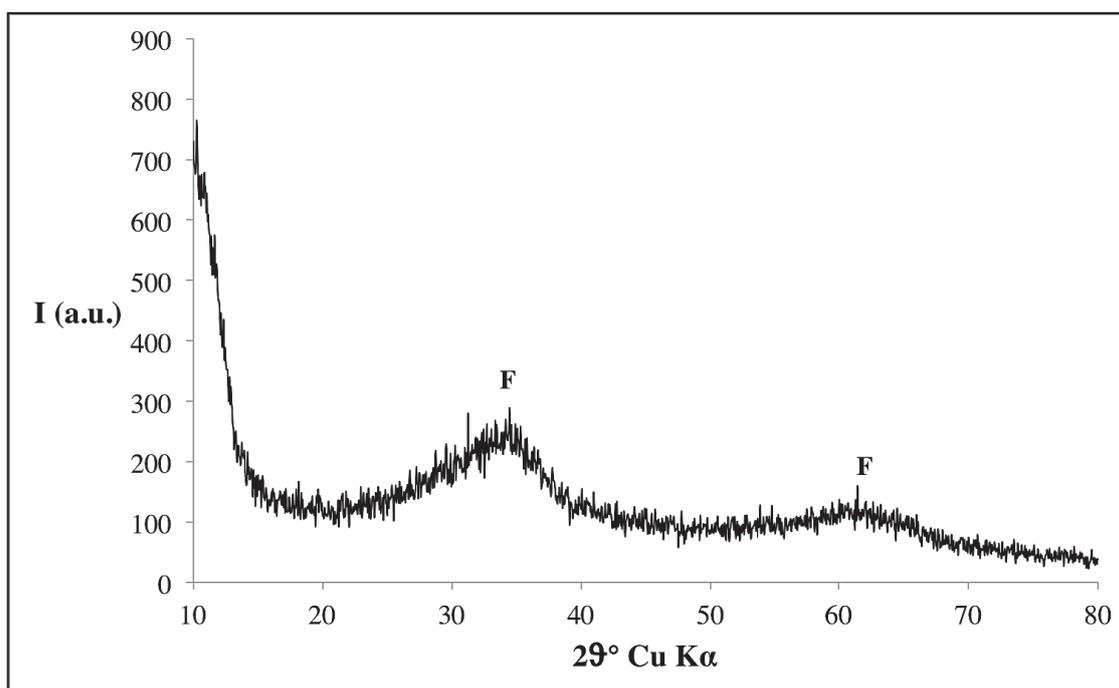


Figura 4.28 - Diffratogramma ai raggi X del primo precipitato generato dall'NMD di Gavorrano: F = picco tipico della ferridrite a 2-linee.

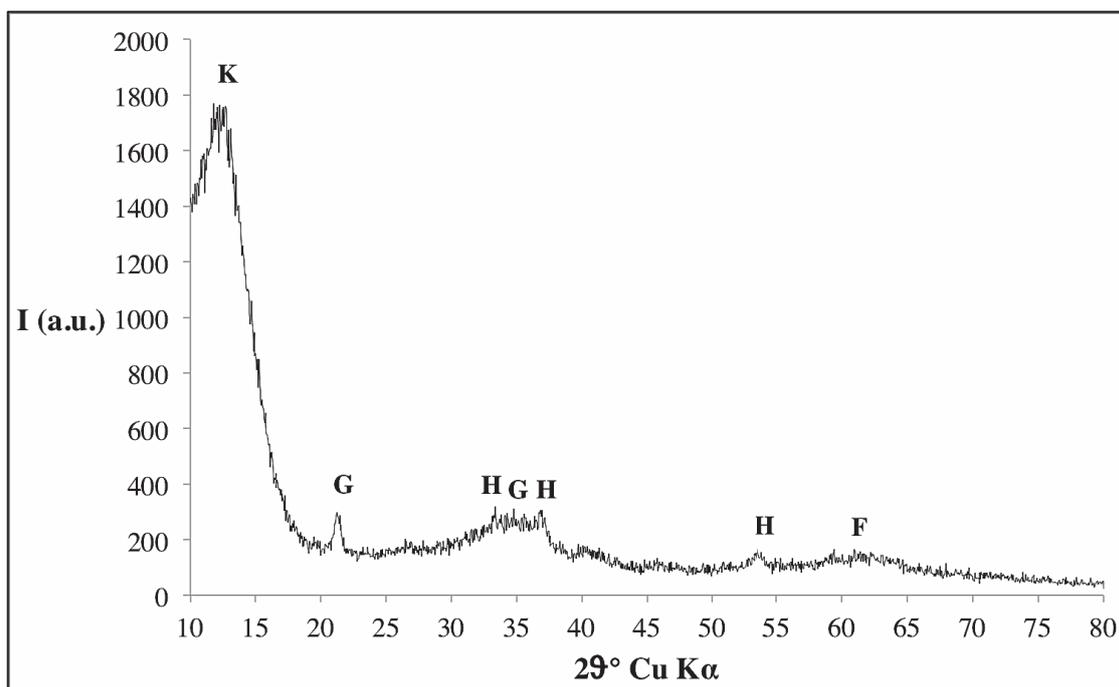


Figura 4.29 - Diffratogramma dei sedimenti all'interno della vasca di sedimentazione a Gavorrano: F, K, G, H = picco tipico della ferridrite, caolinite, goethite ed ematite rispettivamente.

Come si può notare in Figura 4.29, il diffrattogramma dei sedimenti mette in rilievo i picchi a 34 e 61 $2\theta^\circ$ Cu $K\alpha$ tipici dell'HFO, ma risultano più accentuati i picchi delle altre fasi cristalline, come evidenzia la Figura 4.30 ottenuta con uno step size (ampiezza di variazione dell'angolo del goniometro) minore ed un time step (tempo di misura) maggiore per amplificare il segnale.

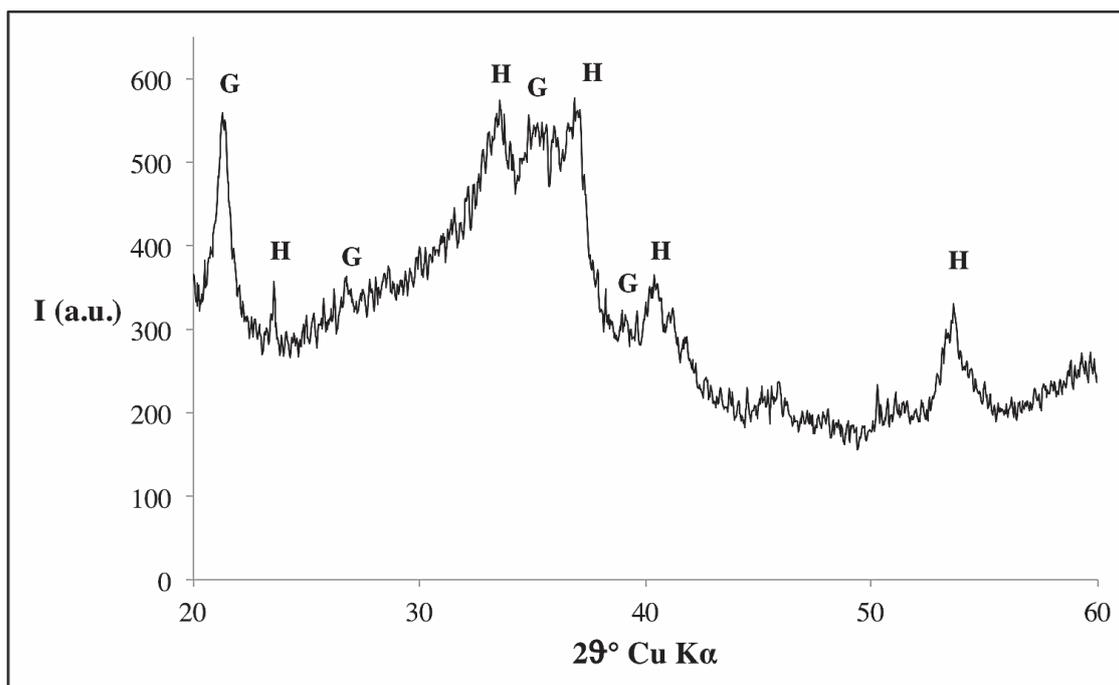


Figura 4.30 - Diffrattogramma dei sedimenti all'interno della vasca di sedimentazione a Gavorrano: G, H = picco tipico della ferridrite, caolinite, goethite ed ematite rispettivamente.

Questo risultato è in linea con studi precedenti (Park et al., 2005, Ristić et al., 2007), dove l'HFO in soluzione acquosa si trasforma in GOE ed HE attraverso un processo di cristallizzazione a 2 stadi in funzione del pH e della temperatura (Morgan et al., 2007, Das et al., 2011). Sia i sedimenti che l'HFO si presentano nella forma di polvere fine di colore oca, come confermano le immagini al microscopio elettronico a scansione ed ottico (Figura 4.31). La presenza di KAO è dovuta alla contaminazione del drenaggio da parte di argille sia lungo il canale adduttore, sia all'interno della vasca di decantazione stessa.

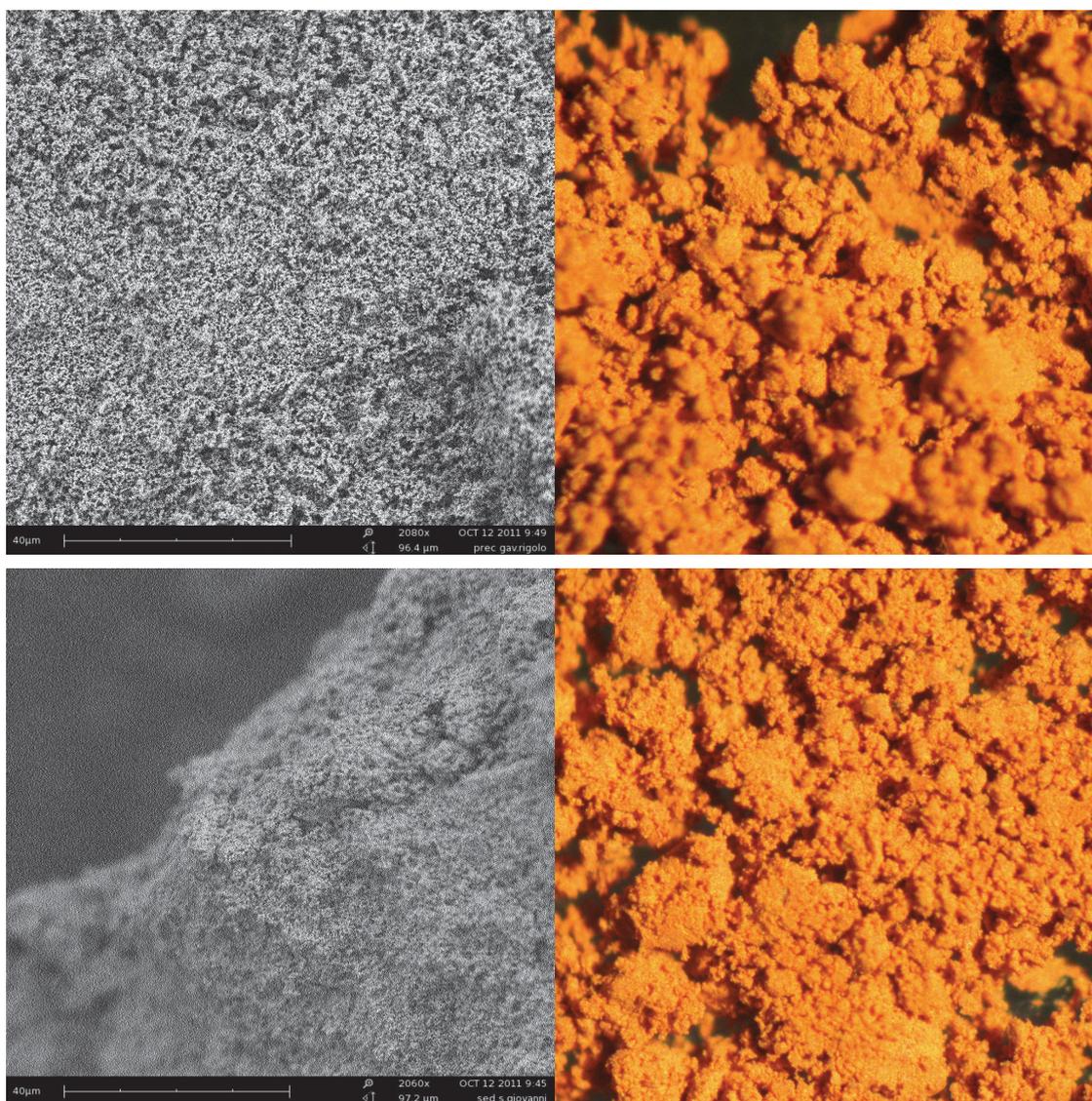


Figura 4.31 - Immagini al microscopio elettronico a scansione e ottico della ferridrite a 2-linee (in alto) e dei sedimenti (in basso).

L'HFO presenta una superficie specifica di $240 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mentre l'area dei sedimenti è di $317 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Tale risultato è in contrasto con studi precedenti, dove l'HFO amorfa presentava una superficie specifica maggiore ($200 - 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, Das et al., 2011) rispetto a GOE ed HE, che hanno mostrato un'area massima di $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (Cornell et al., 2003). La presenza di KAO e altre impurità giustifica questa differenza, che risulta positiva nell'ottica di un utilizzo dei sedimenti per la rimozione di arsenico da acque contaminate, ove i fenomeni di adsorbimento superficiale hanno un ruolo fondamentale.

Analisi	Precipitato	Sedimenti					
	HFO	GOE/HE/HFO/KAO				HG-ICP-OES	
Campione	2010	2010	2011	MEDIA	'A'	'B'	MEDIA
Elemento	massa %				mg g ⁻¹		
Al	0.061	2	1.6932	1.8466			
As	0.268	0.196	0.2049	0.19595	0.876	1.093	0.984
Ba	0.327						
Ca	3.14	3	3.257	3.1285			
Cl	0.063	0.0294	0.0271	0.02825			
Cu	0.012	0.0211					
Fe	87.6	84.9	85.1724	85.0362	438.77	422.73	430.75
K	0.023	0.0739	0.084	0.07895			
Mg	0.103	0.207	0.1836	0.1953			
Mn	0.313	0.455	0.7128	0.5839			
Nb	0.0014						
P	0.0589	0.0359	0.0372	0.03655			
Pd	0.229						
S	0.266	0.507	0.4667	0.48685			
Si	6.8	7.73	7.1855	7.45775			
Sr	0.0941	0.0763	0.0862	0.08125			
Y	0.0079	0.0138	0.0139	0.01385			
Zn	0.599	0.833	0.8755	0.83275	3.741	3.725	3.733
Fe/As (adim)	326.9	454	415.7	434	500.9	386.9	437.6
Fe/Zn (adim)	146.2	107.5	97.3	102.1	117.3	113.5	115.4

Tabella 4.11 - Analisi chimiche sul primo precipitato generato dal drenaggio di Gavorrano e sui sedimenti campionati presso la vasca San Giovanni.

I risultati delle analisi chimiche SQX-XRF semi-quantitative (Tabella 4.11) mostrano che l'HFO ed i sedimenti sono caratterizzati da un contenuto elevato di Fe ed una percentuale minima di Mn, come atteso sulla base dei ratei di precipitazione dei due metalli a pH neutro. La maggior parte degli analiti presenta concentrazioni simili nelle due sostanze particolate, mentre i sedimenti hanno una percentuale in massa di Al, Mg e Si (componenti fondamentali degli alluminosilicati) maggiore rispetto all'HFO; ciò conferma l'ipotesi della "contaminazione" dell'NMD da parte di argille e giustifica la misura dell'area specifica differente rispetto ai valori di letteratura.

Le analisi SQX-XRF sono state svolte considerando anche il contenuto di ossigeno, come riportato in Tabella 4.12, e in termini di ossidi (Tabella 4.13). Nel primo caso, i contenuti maggiori sono quelli di Al, Ca, Fe, O e Si (Tabella 4.12) e, nel secondo caso, quelli di Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, e SiO₂, a conferma del fatto che i colloidali generati dal

drenaggio di Gavorrano sono principalmente (ossi-)idrossidi ferrici ed i sedimenti contengono alluminosilicati.

Campione	Precipitato	Sedimenti		
	HFO	GOE/HE/HFO/KAO		
	2010	2010	2011	MEDIA
Elemento	massa %			
Al	0.0453	1.51	1.3914	1.4507
As	0.158	0.118	0.1455	0.13175
Ca	2.19	2.18	2.5845	2.38225
Cu	0.0073	0.0123		
Fe	56.9	57.9	63.0029	60.45145
Mg	0.0782	0.157	0.1529	0.15495
Mn	0.313	0.311	0.5395	0.42525
O	34.9	31.1	25.3185	28.20925
S	0.191	0.38	0.3758	0.3779
Si	5.01	5.8	5.8663	5.83315
Zn	0.362	0.489	0.6227	0.55585
Fe/As (adim)	360.1	490.7	433	458.8
Fe/Zn (adim)	157.2	118.4	101.2	108.8

Tabella 4.12 - Analisi SQX-XRF sul primo precipitato generato dal drenaggio di Gavorrano e sui sedimenti campionati presso la vasca San Giovanni.

Campione	Precipitato	Sedimenti	
	HFO	GOE/HE/HFO/KAO	
	2010	2010	2011
Elemento	massa %		
Al ₂ O ₃	0.0877	2.8	2.4468
As ₂ O ₃	0.218	0.15	0.1686
CaO	3.15	2.98	3.3288
CuO	0.0095	0.0149	
Fe ₂ O ₃	84.5	80.3	80.5097
MnO	0.266	0.391	0.6287
S	0.196	0.372	0.3473
SiO ₂	11	12.2	11.6522
ZnO	0.471	0.587	0.6807

Tabella 4.13 - Analisi SQX-XRF in termini di ossidi sul primo precipitato generato dal drenaggio di Gavorrano e sui sedimenti campionati presso la vasca San Giovanni.

Le analisi HG-ICP-OES sui sedimenti hanno consentito di verificare i risultati ottenuti con la metodica ai raggi X; il valore medio del rapporto Fe/As risultante dalle analisi ai raggi X dei sedimenti è pari a 446.4 (considerando i valori di Tabella 4.11 e Tabella 4.12) e prossimo al 437.6 risultante dall'analisi HG-ICP-OES. Allo stesso modo sono

stati valutati i rapporti Fe/Zn, i quali sono risultati pari a 105.4 e 115.4 con le analisi SQX-XRF e HG-ICP-OES rispettivamente.

Considerando l'eterogeneità delle sostanze, si ritiene che tali risultati siano molto soddisfacenti e confermino quindi la bontà delle analisi svolte.

4.2.6. Scarlino

Dal 1962 al 1995, l'area di Scarlino è stata teatro del ciclo produttivo della pirite che ha comportato la produzione di varie tipologie di rifiuti. Il “panettone” è formato da circa 1.5 milioni di tonnellate di ceneri di pirite ed alcune decine di migliaia di tonnellate di fini, i quali, nel corso degli anni, hanno subito fenomeni di subsidenza e dilavamento entrando a contatto diretto con la falda superficiale.

Per monitorare e controllare la contaminazione delle falda è stato effettuato un intervento di cinturazione dell'area mediante una barriera (setto bentonitico) e sono stati realizzati vari pozzi di monitoraggio.

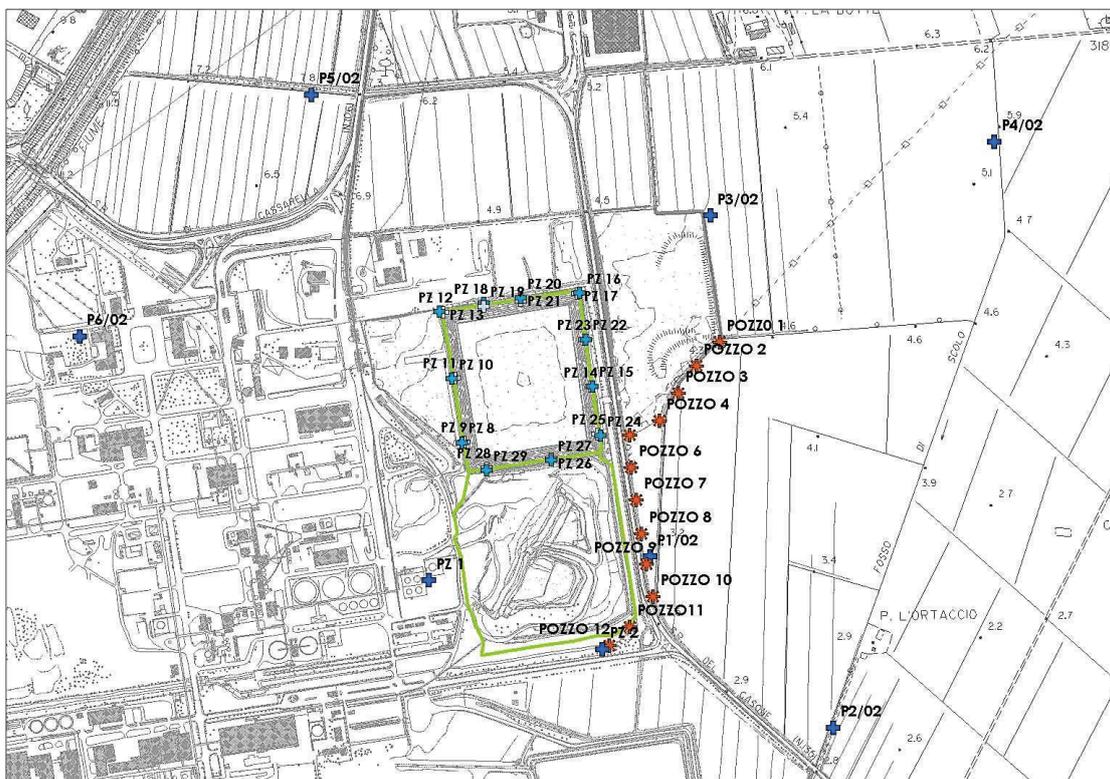


Figura 4.32 - Ubicazione dei piezometri di monitoraggio (blu) e dei pozzi barriera (rosso, a valle dell'area) nel sito GR 72 San martino – Ex impianto di frantumazione.

Nell'intento di comprendere il livello di contaminazione sono stati raccolti alcuni dati dal piano ufficiale di monitoraggio post-operam (2009) e sono stati effettuati alcuni campionamenti delle acque di falda nel 2010.

Le determinazioni analitiche svolte nell'agosto 2009 sui campioni tal quali (Tabella 4.14) stabilizzati in campo mostrano la presenza di ingenti quantitativi di As nelle acque prelevate dai piezometri denominati PZ2 e P3/02, quest'ultimo ubicato a monte idrogeologico dell'area (Figura 4.32).

Totale	Unità	CSC	PZ 1	PZ 2	P2/02	P3/02	P4/02	P5/02	P6/02
pH		-	6.84	7.05	7.11	7.13	6.83	7.01	6.88
Conducibilità	$\mu\text{S cm}^{-1}$	-	3,600	2,290	2,340	1,807	2,740	758	1,682
ORP	mV	-	91	136	218	224	216	209	198
T	°C	-	17.9	18	12.21	17.4	17.8	18.7	19.2
Al	$\mu\text{g l}^{-1}$	200	<10	98	72	77	460	416	18
As	$\mu\text{g l}^{-1}$	10	86	1,486	16	3,252	6.3	3.6	2.4
Co	$\mu\text{g l}^{-1}$	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Cr_{tot}	$\mu\text{g l}^{-1}$	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	$\mu\text{g l}^{-1}$	200	8,313	5,646	1,071	7,176	721	485	31
Mn	$\mu\text{g l}^{-1}$	50	6,713	886	986	868	248	226	1,419
Ni	$\mu\text{g l}^{-1}$	20	<2	<2	3.5	6.1	7	4.6	2.9
Pb	$\mu\text{g l}^{-1}$	10	<1	2.9	4.4	4.4	6.8	16	4.3

Tabella 4.14 - Esiti analitici acque prelevate dai piezometri in area S. Martino (agosto 2009): valori totali.

Un superamento sempre significativo della concentrazione soglia di contaminazione (CSC), ma di entità minore, è stato rilevato per le acque tal quali prelevate dal piezometro denominato PZ1. Da notare che il piezometro denominato P2/02 ha mostrato un leggero superamento della CSC nel campione tal quale (pari a $16 \mu\text{g l}^{-1}$).

Disciolto	Unità	CSC	PZ 1	PZ 2	P2/02	P3/02	P4/02	P5/02	P6/02
Al	$\mu\text{g l}^{-1}$	200	12	16	11	40	24	41	< 10
As	$\mu\text{g l}^{-1}$	10	84	632	19	2,412	5,8	3,2	2,6
Co	$\mu\text{g l}^{-1}$	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	< 5
Cr_{tot}	$\mu\text{g l}^{-1}$	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	< 5
Fe	$\mu\text{g l}^{-1}$	200	8,004	< 10	688	5,233	26	110	22
Mn	$\mu\text{g l}^{-1}$	50	6,254	868	882	822	14	106	1,214
Ni	$\mu\text{g l}^{-1}$	20	<2	<2	2,5	5,1	<2	<2	< 2
Pb	$\mu\text{g l}^{-1}$	10	<1	<1	<1	<1	<1	<1	< 1

Tabella 4.15 - Esiti analitici acque prelevate dai piezometri in area S. Martino (agosto 2009): metalli disciolti.

I risultati relativi alle aliquote filtrate (disciolto) mostrano concentrazioni generalmente inferiori rispetto a quelle dei campioni tal quali (Tabella 4.15). Rimangono comunque elevati i contenuti dell'analita As nei campioni prelevati dai piezometri PZ2 e P3/02 e,

in quantità minore, nei piezometri PZ1 e P2/02. Relativamente all'aliquota di campione tal quale, il Fe è presente in concentrazioni superiori alla concentrazione stabilita dalla normativa in quasi tutti i campioni (eccetto il P6/02) prelevati dalla rete di monitoraggio dell'area intorno a S. Martino.

I campioni filtrati mostrano generalmente concentrazioni inferiori rispetto ai campioni tal quali; in particolare, le acque dei piezometri PZ2, P4/02 e P5/02 presentano contenuti di Fe conformi alla CSC nell'aliquota filtrata. Il campione di acque sotterranee prelevato dal piezometro denominato P6/02 rispetta la CSC in entrambe le aliquote (totale e disciolto). Il Mn mostra contenuti elevati all'interno di tutti i campioni di acque sotterranee prelevati dalla rete piezometrica e, nei campioni filtrati, la concentrazione risulta inferiore al limite stabilito dalla normativa solo nel piezometro denominato P4/02.

La campagna di monitoraggio di agosto 2009 ha, inoltre, mostrato alcuni superamenti dei parametri Al e Pb. In particolare, l'Al si ritrova in concentrazioni superiori al limite normativo solo nell'aliquota tal quale dei campioni prelevati dai piezometri denominati P4/02 e P5/02; nei campioni filtrati l'alluminio è sempre presente in concentrazioni inferiori alla CSC. Il Pb presenta un unico superamento della CSC nel campione tal quale del piezometro P5/02, mentre le concentrazioni sono inferiori alla CSC normata in tutti i campioni filtrati.

Per quanto riguarda le acque prelevate nel mese di novembre 2009 dai piezometri interni ed esterni al setto bentonitico, si rilevano superamenti del parametro Mn in tutti i campioni di acque tal quali (Tabella 4.18). As e Fe sono presenti in concentrazioni superiori alla CSC in quasi tutti i campioni tal quali ad eccezione del campione prelevato nel piezometro dal PZ8 esterno; l'arsenico rispetta i limiti di legge anche nel piezometro denominato PZ26. I campioni tal quali mostrano anche diffusi superamenti della CSC di Al e Pb e, più sporadicamente, di Ni e Co.

Le concentrazioni degli analiti diminuiscono notevolmente nei campioni filtrati e stabilizzati in campo, indicando quindi la presenza di abbondante particolato nei campioni non filtrati (Tabella 4.19). A tale proposito occorre sottolineare che, in fase di campionamento, i piezometri perimetrali al setto bentonitico realizzato intorno al lotto

ex frantumazione hanno mostrato difficoltà di ricarica a seguito delle operazioni di spurgo ed i campioni prelevati sono risultati generalmente torbidi.

In particolare, nei campioni filtrati e stabilizzati in campo le concentrazioni di Al sono risultate inferiori alla CSC ad eccezione del solo campione PZ10 interno; per quanto concerne l'As, nei campioni filtrati permangono generalmente concentrazioni superiori alla CSC, ma inferiori rispetto all'aliquota tal quale fino a raggiungere la conformità in alcuni campioni. Il Mn presenta superamenti rispetto al limite normativo anche in quasi tutti i campioni filtrati e stabilizzati in campo, mentre il Pb non presenta concentrazioni elevate nei campioni filtrati tranne che per i piezometri PZ25 e PZ29. I contenuti di Ni e Co eccedono la CSC solo nei campioni prelevati dai piezometri interni PZ14 e PZ10.

Le due campagne di campionamento effettuate nel 2009 dimostrano come le concentrazioni di As, Fe e Mn siano elevate sia internamente che esternamente all'area dell'ex impianto di frantumazione.

Nel 2010 sono stati effettuati 4 campionamenti all'interno del setto bentonitico con i risultati esposti in Tabella 4.16.

Data	Fe	Mn	As	Si	Cl ⁻	SO ₄ ⁼
2010	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	µg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹	mg l ⁻¹
01-lug	11.4	1.2	964.8	9.3	426.6	904.2
13-set	8.7	1.3	926.6	7.8	408.3	859.5
21-ott	11.6	1.1	1,216.1	8.0	403.2	851.1
11-nov	11.2	1.1	827.5	8.7	400.6	847.3

Tabella 4.16 - Analisi delle acque di falda all'interno dell'area S. Martino.

Tali analisi confermano come i contenuti di As, Fe e Mn siano piuttosto elevati e costanti nel tempo. Per concludere si riportano in Tabella 4.17 le condizioni medie rappresentative delle acque di falda della piana di Scarlino.

pH	ORP	As _{tot}	Fe	Mn	Zn	Cl ⁻	Si	SO ₄ ²⁻
unità	mV	µg l ⁻¹	mg l ⁻¹					
7.7	120.6	965	11.4	1.2	0.01	427	8.2	905

Tabella 4.17 - Condizioni medie rappresentative delle acque di falda della piana di Scarlino.

	CSC	PZ																
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	29	28				
$\mu\text{g l}^{-1}$																		
pH	-	6.67	7.57	7.01	6.51	6.77	6.21	6.78	7.08	7.49	6.57	7.13	6.5	7				
Conducibilità ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-	4,676	4,750	4,893	744	1,933	2,715	4,190	6,164	1,203	6,184	2,784	10,230	7,980				
ORP (mV)	-	125	122	122	117	109	110	121	112	122	123	118	119	120				
T (°C)	-	18.98	19.34	18.1	19.3	18.01	17.09	18.57	17.96	18.7	18.45	18.2	18.06	17.8				
Al	200	63	223	148	122	119	179	1025	85	11	40	88	168	53				
As	10	288	113	25	27	29	32	69	35	293	233	8.2	271	225				
Co	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	9.1	13	5.3	115	79				
Cr _{tot}	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5				
Fe	200	6,738	757	703	831	874	1,021	2,807	1,736	21,730	30,410	1,058	58,240	48,050				
Mn	50	2,001	1,160	4,257	5,158	4,924	5,063	3,338	13,570	12,620	16,420	1,167	9,790	7,509				
Ni	20	9.2	<2	<2	2.6	2.3	<2	14	<2	7.1	4.1	<2	23	19				
Pb	10	115	64	53	53	52	53	61	52	<1	49	46	47	<1				

	CSC	PZ							
		8	9	11	10	12	13	15	14
$\mu\text{g l}^{-1}$									
pH	-	7.09	6.93	6.77	6.55	6.66	6.81	6.5	6.66
Conducibilità ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	-	4,286	6,410	3,860	4,514	5,290	4,210	5,218	9,630
ORP (mV)	-	116	124	117	142	100	127	116	111
T (°C)	-	19.04	18.87	18.73	18.99	18.63	18.92	19.06	18.46
Al	200	93	92	260	2330	152	1,488	64	465
As	10	7.6	17	31	60	75	484	75	150
Co	50	<5	<5	5.5	208	<5	<5	5.4	108
Cr_{tot}	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	200	173	682	855	2,958	4,981	6,738	18,040	25,060
Mn	50	261	475	5,467	14,420	4,129	6,334	6,747	14,240
Ni	20	<2	5.2	3.1	424	<2	8.7	6.1	27
Pb	10	47	64	49	76	39	44	40	47

Tabella 4.18 - Esiti analitici acque prelevate dai piezometri in area S. Martino (novembre 2009): valori totali.

µg l ⁻¹	CSC	PZ												
		16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	29	28
Al	200	<10	24	177	141	140	148	22	15	14	39	10	89	43
As	10	256	77	30	27	28	28	9.2	39	3.7	5.2	8.7	53	7
Co	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	12	<5	<5	<5	<5	6.4	5.4
Cr _{tot}	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	200	5,836	121	1,046	800	866	810	64	1,645	178	<10	1,058	2,578	241
Mn	50	1,938	1,135	4,472	4,704	4,718	5,247	2,927	11,600	12	47	1,185	1,370	1,354
Ni	20	5.6	<2	7.7	4.4	4.6	4.6	11	4.6	<2	3.8	3	<2	5.5
Pb	10	7.2	3.9	5.1	4.6	4.7	4.9	<1	<1	<1	49	<1	51	1.1

$\mu\text{g l}^{-1}$	CSC	PZ							
		8	9	11	10	12	13	15	14
Al	200	16	12	43	1,390	18	44	16	19
As	10	5.2	9.9	10	12	22	375	71	39
Co	50	<5	<5	7.1	195	<5	<5	<5	94
Cr _{tot}	50	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Fe	200	29	159	117	165	2,767	3,588	17,040	18,040
Mn	50	215	405	5,731	13,430	3,965	5,882	6,204	14,020
Ni	20	2.4	5.2	14	147	16	6	7.8	32
Pb	10	<1	<1	<1	1.4	<1	<1	<1	<1

Tabella 4.19 - Esiti analitici acque prelevate dai piezometri in area S. Martino (novembre 2009): metalli disciolti.

5. IMPIANTI SPERIMENTALI E RISULTATI DEL MONITORAGGIO

Le miniere oggetto di studio, come noto, hanno cessato la loro attività da diversi anni. Per questo motivo, la tipologia di trattamento cui sottoporre i loro drenaggi ricchi di ferro e manganese è stata necessariamente ricercata tra i trattamenti di tipo passivo.

I sistemi che prevedono l'utilizzo di materiale calcareo sono stati esclusi a priori perché i drenaggi indagati presentano un pH prossimo alla neutralità e, soprattutto in tali condizioni (Maree & du Plessis, 1994), il carbonato di calcio ha un'efficienza di neutralizzazione bassa, compresa tra il 30 e il 50 % (percentuale di utilizzo del reagente; INAP, 2012). Inoltre, i drenaggi sono nettamente alcalini (Kirby & Cravotta, 2005a, 2005b), quindi possiedono una capacità tampone tale per cui il loro pH tende a mantenersi neutrale o a diventare basico; ciò ha consentito di escludere anche l'utilizzo di aree umide anaerobiche, che permettono di trattare solo drenaggi nettamente acidi (Wildeman et al., 1993; Eger, 1994). Di conseguenza l'attenzione si è rivolta alle aree umide aerobiche, le quali permettono di rimuovere un massimo di $10 - 20 \text{ gFe m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e $0.5 - 1 \text{ gMn m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ (Hedin et. al, 1994), ma, essendo elevati i carichi di Fe e Mn dei drenaggi indagati e contenuto lo spazio a disposizione, è stata esclusa la possibilità di un loro utilizzo. In conseguenza di ciò è stato ricercato un trattamento con un'impronta minore rispetto alle aree umide ed ai bacini di sedimentazione, cioè un processo che fosse in grado di accelerare la precipitazione di Fe e Mn sotto forma di ossidi e idrossidi e ne favorisse la sedimentazione.

La ricerca bibliografica ha permesso di individuare il reattore a flusso verticale (Vertical Flow Reactor, VFR) ideato da Sapsford et al. (2005) (Figura 5.1, Figura 5.2). Questi prese spunto dai risultati della sperimentazione di Dey & Williams (2000) su un'area umida anaerobica progettata per rimuovere il Fe sotto forma di solfuro, dove, in realtà, fu riscontrato che buona parte della rimozione avveniva in superficie attraverso l'accumulo di un precipitato di colore ocre. Concetti simili erano stati sviluppati da Jarvis & Younger (2001) e modellizzati da Burke & Banwart (2002), i quali si riferirono

ai risultati sperimentali di Best & Aikman (1983). Essi testarono “filtri sgrossatori” (Younger, 2000) dove le acque di miniera passavano attraverso reattori contenenti del materiale ad alta superficie specifica (supporti in PVC per la biomassa), che permetteva di rimuovere il ferro fungendo da nucleo di precipitazione per una patina ocra costituita principalmente da ossidi e idrossidi di ferro e manganese.

Sapsford et al. (2005) semplificarono il processo escludendo l’utilizzo di un materiale di supporto per l’accumulo della patina ocra sull’intero volume del reattore e scelsero, basandosi sulle evidenze sperimentali di Dey & Williams (2000), di favorire lo sviluppo di un cake su uno strato di supporto composto di ghiaia (Figura 5.2, Figura 5.3). Il risultato è il VFR, cioè un filtro dove il cake ocra (OC, Figura 5.3) svolge due azioni principali di filtrazione delle particelle di (ossi-)idrossido metallico presenti in soluzione e di catalisi dell’ossidazione/precipitazione degli ioni ferroso (Fe^{2+}) e manganoso (Mn^{2+}) sulla superficie degli (ossi-)idrossidi pre-esistenti. Questa ossidazione è definita eterogenea (Park & Dempsey, 2005; Barnes et al., 2009; Geroni & Sapsford, 2011) e presenta ratei maggiori rispetto all’ossidazione omogenea del Fe^{2+} ad opera dell’ossigeno disciolto in acqua (Stumm & Lee, 1961; Barak & Ori, 2007).

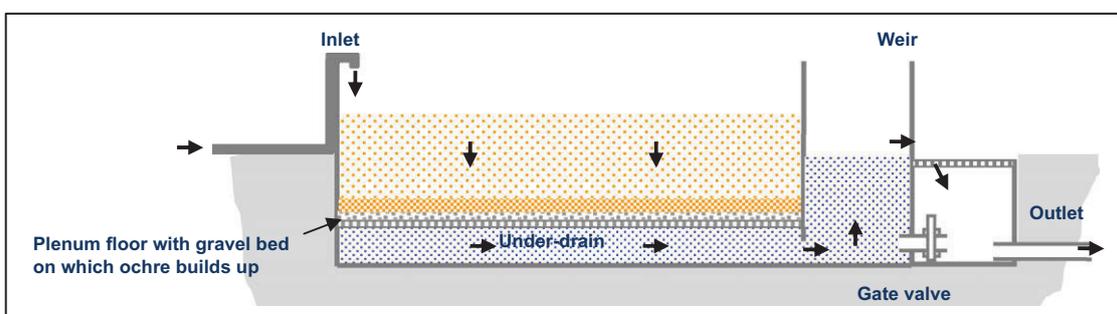


Figura 5.1 - Schema del Vertical Flow Reactor (VFR) (Sapsford et al., 2008).

Le prime esperienze di Sapsford et al. (2005) a scala di banco diedero ottimi risultati, quindi fu realizzato un impianto pilota con un letto filtrante alto 100 mm, composto di ghiaia con una dimensione caratteristica pari a 20 mm. I primi risultati a scala pilota (Sapsford et al., 2006) non furono molto soddisfacenti a causa di fenomeni di passaggio preferenziale del drenaggio in prossimità della parete interna del reattore e ciò fu sicuramente favorito dalla pezzatura della ghiaia. Di conseguenza la struttura del letto

filtrante fu modificata per evitare i fenomeni di short-circuiting, che avevano interessato il sistema in precedenza. Al letto pre-esistente venne perciò sovrapposto uno strato di 100 mm di ghiaia con una dimensione media pari a 6 mm e lungo i bordi, a contatto con la parete interna del reattore, venne disposto uno strato di 300 mm di sabbia da costruzione (Sapsford et al., 2007) (Figura 5.2).



Figura 5.2 - VFR in funzionamento (sopra) e dopo la modifica del letto filtrante (sotto).

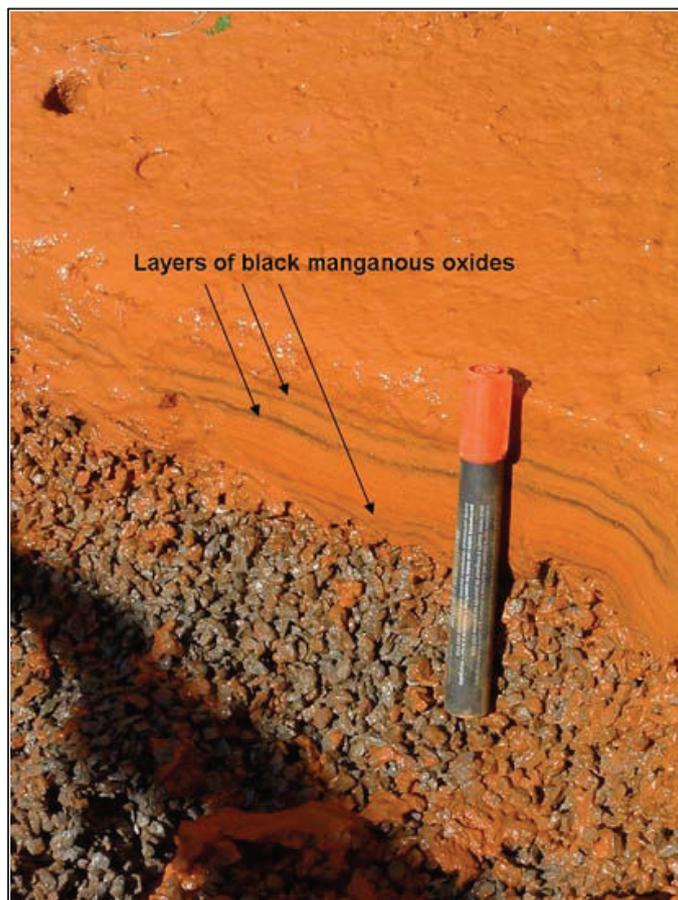


Figura 5.3 - Cake ocra accumulato nel VFR.

In questo modo raggiunsero un'efficienza di rimozione del ferro prossima al 100 % con un rateo massimo pari a $70 \text{ gFe m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Le prestazioni del VFR furono peggiori solamente durante i periodi nei quali la velocità di filtrazione superò i $3 - 4 \text{ m d}^{-1}$; le possibili cause furono identificate nel tempo di residenza più contenuto del drenaggio all'interno dell'OC, a scapito della cinetica di ossidazione del Fe^{2+} , e nel rilascio di porzioni di cake nell'effluente. Anche la rimozione di manganese raggiunse il 100 % in alcuni periodi ma si dimostrò mediamente più contenuta e meno stabile. Infatti, la cinetica di ossidazione dello ione manganoso (Mn^{2+}) ad un pH circum-neutrale con un basso contenuto di Mn^{2+} ed un tenore di Fe^{2+} superiore a 1 mg l^{-1} è lenta (Rose et al., 2003). Il drenaggio trattato dal VFR presso la miniera di Taff Merthyr aveva un pH pari a 6.7 unità ed un contenuto medio di Fe e Mn pari a 7.2 e 0.7 mg l^{-1} rispettivamente, tuttavia il sistema permise di rimuovere fino a $2.2 \text{ gMn m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ grazie all'effetto

combinato della catalisi eterogenea e microbica all'interno dell'OC (Sapsford et al., 2009). Ne consegue che il VFR permette potenzialmente di ridurre del 50% l'area necessaria al trattamento di NMD rispetto alle aree umide aerobiche.

I risultati sperimentali delle esperienze di Sapsford et al. (2009) hanno permesso di individuare nella filtrazione lenta il trattamento passivo più adatto a trattare i drenaggi circum-neutrali oggetto di studio.

L'attenzione si è quindi rivolta alla scelta di un supporto filtrante differente da quello utilizzato nel VFR al fine di prevenire il rilascio di parte del cake accumulato e permettere il suo riutilizzo, sia per il trattamento di NMD, che per la bonifica di acque di falda contaminate da arsenico. In questa fase sono stati selezionati e testati in laboratorio cinque tessuti non tessuti (TNT, geotessili) e sabbia quarzifera. Parallelamente, a Gavorrano (GR) sono stati installati un filtro lento a sabbia e un impianto pilota di ossidazione/filtrazione su TNT per valutarne le prestazioni senza alterazioni del drenaggio, che presenta concentrazioni di Fe e Mn superiori a quelle del drenaggio della miniera di Taff Merthyr in Galles.

Infine due adsorbenti commerciali e due TNT esausti, risultati migliori nel trattamento di NMD, sono stati utilizzati nelle prove di filtrazione lenta di una soluzione sintetica di arsenico, che simulava la composizione delle acque di falda di Scarlino.

5.1. Geotessili

I geotessili fanno parte della più vasta famiglia dei geosintetici, che raggruppa un'ampia gamma di prodotti dell'industria: tessile, della gomma, delle materie plastiche, delle membrane bitume-polimero e della bentonite; prodotti che trovano specifico impiego in applicazioni d'ingegneria civile, geotecnica, ambientale, idraulica e dei trasporti. I geotessili sono materiali fondamentalmente bidimensionali realizzati con fibre sintetiche e sono solitamente utilizzati per assolvere funzioni di: separazione, filtrazione, protezione meccanica e rinforzo, drenaggio, contenimento di fluidi/gas, di controllo dell'erosione o una combinazione di essi (Figura 5.4).

Le caratteristiche dei materiali sono determinate dal tipo di polimero utilizzato per realizzare le fibre e dal tipo di lavorazione. I polimeri utilizzati per questi materiali sono:

- poliestere (PES);
- polipropilene (PP);
- poliammide (PA);
- polietilene (PE).

dove i primi due sono i materiali di gran lunga più impiegati.

I geotessili si distinguono in due grandi categorie secondo il tipo di lavorazione:

- geotessili tessuti (woven);
- geotessili non tessuti (non woven), comunemente detti “tessuti non tessuti”(TNT).

Per geotessili tessuti si intendono tutti quei manufatti o materiali che presentano fibre intrecciate disposte in direzioni perpendicolari fra loro: i fili di ordito, paralleli alla direzione di produzione, e i fili di trama perpendicolari ai primi. L'intreccio dei fili consente di ottenere aperture regolari e di piccole dimensioni.

		Funzioni									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Materiali naturali	Miscela terreno-bent.	●				●					
	Argilla	●				●					
	Sabbia		●	●		●	●		●	●	●
	Ghiaia		●	●	●		●		●	●	●
Materiali sintetici	Geomembrana	●									
	Geotessile		●		●	●	●	●	●	●	●
	Georete			●	●		●	●		●	●
	Geogriglia				●			●			
	Geocomposito bentonitico	●				●	●				
	Geocom. drenante		●	●	●	●	●		●	●	●

Figura 5.4 – Funzioni dei geosintetici in confronto con i principali materiali naturali. I geotessili sono particolarmente adatti ad assolvere funzioni di protezione meccanica, separazione e filtrazione dell'acqua.

I tessuti non tessuti sono strutture piane composte di fibre disposte “casualmente”, accoppiate e saldate con metodi meccanici, termici e chimici.

Storicamente il termine "tessuto non tessuto" è stato ideato per designare un prodotto ricavato con un metodo particolare di lavorazione della carta, ottenendo un succedaneo dei tessuti economico e pratico. Ora il termine identifica un prodotto industriale simile ad un tessuto ottenuto attraverso particolari procedimenti, che vedono l'impiego di resine e fibre sintetiche non tessute. Tali fibre, sottoposte a complessi e ripetuti procedimenti, consentono di ottenere un prodotto finito particolarmente adatto a vari campi e applicazioni specifiche.

Un metodo largamente utilizzato per realizzare i TNT è il procedimento di agugliatura, dove un numero elevatissimo di aghi penetra ripetutamente uno strato di fibre intrecciandole; un altro metodo è il processo termico di termosaldatura, nel quale si

portano a fusione le fibre in modo da realizzare la saldatura di queste nei punti di contatto. Altri metodi di saldatura prevedono l'utilizzo di getti d'acqua o d'aria (meltblown) per intrecciare le fibre durante la filatura, oppure ultrasuoni o reagenti chimici in grado di fondere o legare chimicamente le fibre.

La categoria dei TNT include anche prodotti piuttosto semplici, realizzati con materiali in fibre naturali o sintetiche, quali il cotone (ovatta) e il feltro, tuttavia l'interesse scientifico e industriale è rivolto ai prodotti che consentono gli utilizzi tecnici.

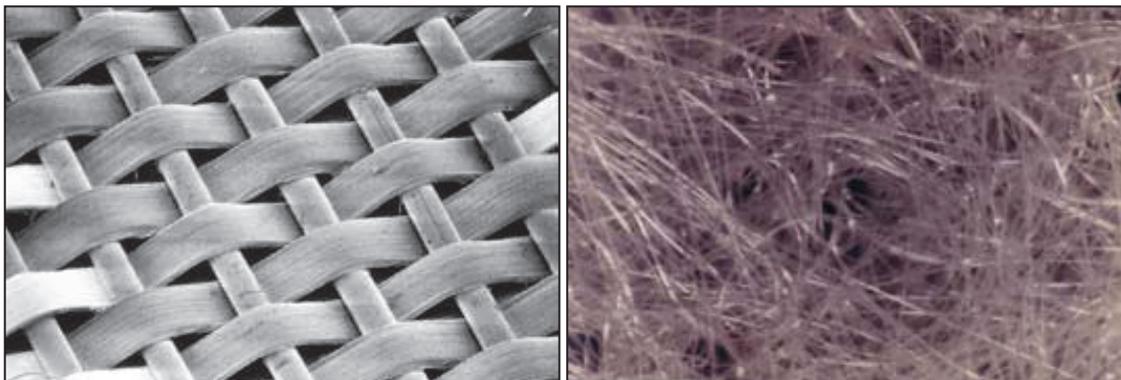


Figura 5.5 – Geotessile tessuto (a sinistra) e geotessile non tessuto (a destra) (da “Geotextiles Handbook”, by T.S. Ingold and K.S. Miller, Thomas Telford London, 1988).

Oltre che per la metodologia di accoppiamento i geotessili non tessuti si distinguono per la lunghezza delle fibre utilizzate e sono detti:

- ‘da fiocco’ nel caso di fibre corte;
- ‘a filo continuo’ (spunbonded o meltblown) quando la lunghezza delle fibre risulta continua lungo tutto il materiale.

Le differenze sostanziali fra le categorie dei geotessili tessuti e non tessuti, sono principalmente la resistenza a trazione e gli allungamenti relativi: nei geotessili tessuti risulta molto elevata la prima e sono impediti i secondi, mentre per i TNT si verifica il contrario (Figura 5.6). Questo determina campi d'impiego molto differenti.

I geotessili tessuti in funzione delle caratteristiche delle fibre utilizzate e della loro quantità possono avere una resistenza a trazione eccezionale, che, insieme al peso specifico ridotto, li rende particolarmente adatti per opere di rinforzo.

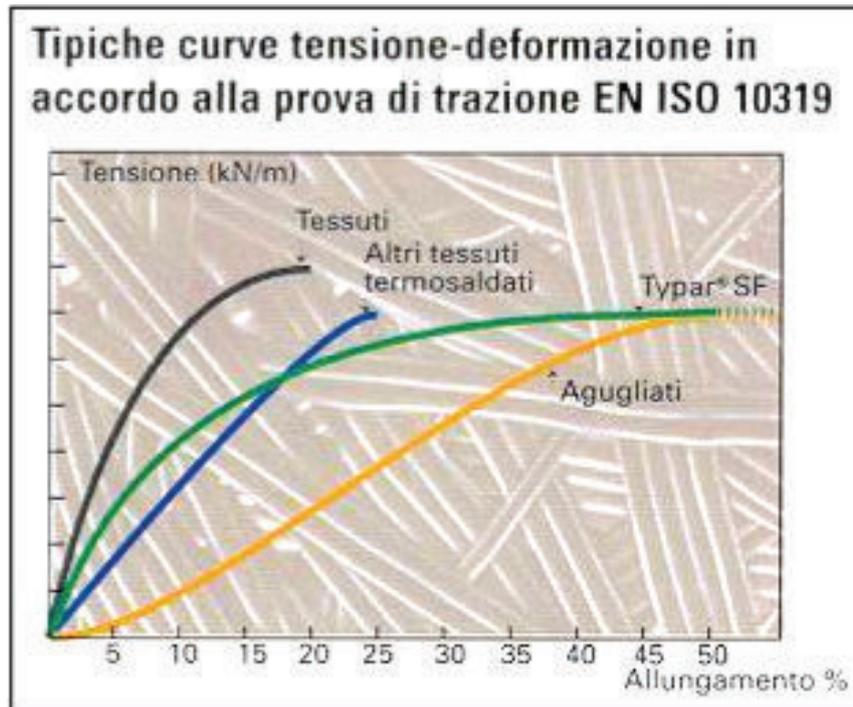


Figura 5.6 – Curve tensione-allungamento % a rottura per i geotessili tessuti (in nero) e per alcuni esempi di geotessili non tessuti. La risposta alle tensioni dei TNT termosaldati, risulta più prossima a quello dei geotessili tessuti, rispetto a quella dei TNT agugliati.

I TNT si caratterizzano anche per un'elevata idrorepellenza, una forte resistenza alle escursioni termiche e all'esposizione a temperature sia basse sia elevate, quindi sono utilizzati di frequente per:

- rinforzo dei sottofondi stradali e piazzali;
- rinforzo di base dei rilevati;
- strati di filtrazione e separazione;
- difese di spondali;
- drenaggio e rinforzo delle fondazioni;
- filtrazione/separazione terreni sotto pavimentazioni;
- piste di cantiere;
- bonifiche.

Materiali	Applicazioni			
	Separazione e rinforzo	Rinforzo fondazioni	Separazione filtro	Lavori marini
Geotessili tessuti in poliestere ad alto modulo	☐	☐	☐	☐
Geotessili tessuti in polipropilene a nastro		☐	☐	
Geotessili non tessuti a filo continuo termosaldato			☐	

Tabella 5.1 – Applicazioni usuali dei geotessili tessuti in poliestere ad alto modulo, dei geotessili in polipropilene a nastro e dei geotessili TNT a filo continuo.

5.1.1. TNT e sabbia impiegati nei test di filtrazione lenta

Le prove di filtrazione lenta svolte nell'ambito del presente studio hanno previsto l'utilizzo di sabbia e 6 TNT caratterizzati da differenti porosità, spessore, proprietà idrauliche e meccaniche. Nello specifico sono stati utilizzati:

- sabbia e ghiaia CULLSAN® prodotti dalla Culligan Italiana S.p.A.;
- il TNT Viledon Cooltexx 9215® prodotto dalla Freudenberg & Co. KG;
- il TNT Viledon Novatexx 2481® prodotto dalla Freudenberg & Co. KG;
- il TNT Secutex 151-GRK 3C® prodotto dalla Naue GmbH & Co. KG;
- 3 TNT prodotti dalla UFI Filters S.p.A.

CULLSAN®

La sabbia e la ghiaia CULLSAN® sono composte di silice priva di carbonati, un materiale inerte di lunga durata che è utilizzato normalmente nel trattamento di acque potabili. La sabbia presenta una dimensione caratteristica (ϕ) di 0.6 x 0.8 mm, mentre la ghiaia, che è stata utilizzata come sotto letto sia per la sabbia che per i TNT, ha una grana (ϕ) di 2 x 3 mm.

Viledon Cooltexx 9215®

Il Viledon Cooltexx 9215® prodotto dalla Freudenberg & Co. KG è un TNT agugliato composto da poliestere (PES), le cui fibre sono saldate mediante un processo combinato di agugliatura (meccanico) e termosaldatura. L'utilizzo previsto dal produttore è la

filtrazione di emulsioni da oli minerali, oli, petroli, emulsioni parzialmente o totalmente sintetiche, solventi, acque reflue e liquidi di processo.

Sulla base della dimensione delle particelle che è in grado di trattenere e del materiale di cui è composto il Viledon Cooltexx 9215® sarà di seguito denominato PES25.

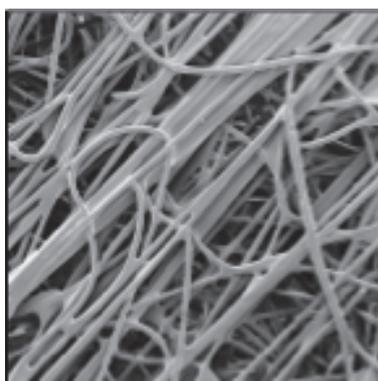


Figura 5.7 - Immagine SEM del Viledon Cooltexx 9215®.

Dati tecnici	Metodica del test	Unità di misura	Valore
Peso per unità d'area	EN 29073T.1	g m^{-2}	150
Spessore	EN 29073T.2	mm	1.1
Permeabilità all'aria a 100 Pa	DIN EN ISO 9237	$\text{l s}^{-1} \text{m}^{-2}$	715
Massima resistenza a trazione (md/cmd)	EN 29073T.3	N / 5 cm	160 / 200
Allungamento a massima resistenza di trazione (md/cmd)	EN 29073T.3	%	15 / 55
Dimensione minima delle particelle trattenute	EN ISO 12956	μm	20
Dimensione particelle con un'efficienza di arresto del 50 %		μm	25
Dimensione particelle con un'efficienza di arresto del 90 %		μm	40
Capacità di accumulo di polvere		g m^{-2}	450

Tabella 5.2 - Dati tecnici del Viledon Cooltexx 9215® (md = machine direction; cd = cross machine direction).

Viledon Novatexx 2481®

Il Viledon Novatexx 2481® prodotto dalla Freudenberg & Co. KG è un TNT spunbonded composto da polietilene tereftalato/polibutilentereftalato (PET/PBT), le cui fibre sono saldate mediante un processo di termosaldatura.

Dati tecnici	Metodica del test	Unità di misura	Valore
Peso per unità d'area	EN 29073T.1	g m^{-2}	100
Spessore	EN 29073T.2	mm	0.15
Permeabilità all'aria a 200 Pa	DIN EN ISO 9237	$\text{l s}^{-1} \text{m}^{-2}$	120
Massima resistenza a trazione (md/cmd)	EN 29073T.3	N / 5 cm	270 / 180
Allungamento a massima resistenza di trazione (md/cmd)	EN 29073T.3	%	25 / 30

Tabella 5.3 - Dati tecnici del Viledon Novatexx 2481® (md = machine direction; cd = cross machine direction).

Tale TNT è realizzato per svolgere un ruolo di supporto/rinforzo di membrane polimeriche e di drenaggio con un'ottima capacità filtrante. Esso può essere utilizzato per filtrare liquidi in campo alimentare, medicale e farmaceutico.

Secutex 151-GRK 3C®

Il TNT Secutex 151-GRK 3C® prodotto dalla Naue GmbH & Co. KG è un TNT agugliato composto da polipropilene ad alta densità (PP), le cui fibre sono saldate mediante un processo meccanico di agugliatura e calandratura.

Dati tecnici	Metodica del test	Unità di misura	Valore
Peso per unità d'area	EN ISO 9864	g m^{-2}	150
Spessore	EN ISO 9863-1	mm	1.0
Massima resistenza a trazione (md/cmd)	EN ISO 10319	kN/m	7 / 11
Allungamento a massima resistenza di trazione (md/cmd)	EN ISO 10319	%	50 / 30
Resistenza a punzonamento	EN ISO 12236	N	1670
Dislocamento a forza di punzonamento statica	EN ISO 12236	mm	30
Dimensione dell'apertura caratteristica	EN ISO 12956	μm	80
Permeabilità all'acqua: - indice VI_{H50} - Flusso $_{H50}$	EN ISO 11058	m s^{-1} $\text{l s}^{-1} \text{m}^{-2}$	9.0×10^{-2} 90
Portata d'acqua nel piano a 2 kPa $(h/h_0=1)$	EN ISO 12958	$\text{l m}^{-1} \text{s}^{-1}$	4×10^{-3}

Tabella 5.4 - Dati tecnici del Secutex 151-GRK 3C® (md = machine direction; cd = cross machine direction).



Figura 5.8 – TNT Secutex 151-GRK 3C®.

Questo TNT è stato ideato per essere utilizzato in opere di ingegneria civile, idraulica e geotecnica e nella costruzione di strade e tunnel.

Sulla base della dimensione dell'apertura caratteristica e del materiale di cui è composto, il Secutex 151-GRK 3C® sarà di seguito denominato PP80.

TNT UFI Filters

I TNT prodotti dalla UFI Filters sono stati realizzati per ottenere una porosità ridotta e definita, adatta alla filtrazione di liquidi. Questi TNT, prodotti accoppiando TNT spunbonded e meltblown, rientrano nella categoria spun-melt. Essi sono composti da PP ed hanno una dimensione media dei pori pari a 10, 15 e 50 μm , quindi vengono denominati PP10, PP15 e PP50.

Dati tecnici	Unità di misura	PP10	PP15	PP50	Metodica del test
Spessore	mm	0.65	0.25	0.55	EN ISO 9863-1
Dimensione dei pori					
Media	μm	9.5247	15.1656	49.7782	Porosimetria a flusso capillare
Deviazione standard		6.5243	12.1807	42.5107	
Rugosità: Sa (Sq)					
Strato filtrante	μm	51.8 (67.2)	38.7 (50.4)	83 (106)	EUR15178 EN
Strato di supporto		19.6 (27.4)	23.5 (31)	52.8 (76.8)	

Tabella 5.5 - Dati tecnici dei TNT prodotti dalla UFI Filters (Sa: media aritmetica della deviazione dal valore medio dell'altezza della superficie di riferimento; Sq: errore quadratico medio di Sa).

Le misure di rugosità riportate in Tabella 5.5 sono state condotte con un profilometro Altisurf 500, che utilizza l'aberrazione del colore per determinare il profilo di una superficie. I valori sono definiti mediante il confronto dei valori registrati per i campioni di TNT con una superficie standard.

5.1.2. TNT e polimeri

I TNT utilizzati sono composti di polipropilene ad alta densità (PP), poliestere (PES) o polietilene (PE). Questi polimeri sono adatti al trattamento di drenaggi di miniera perché possiedono temperature di fusione e di degradazione maggiori di 140°C e 400°C rispettivamente (Tabella 5.6), oltre ad un'elevata resistenza ad ambiente estremamente acido. Provini di 50 (10 x 5) cm² di TNT sono stati esposti per un periodo di 16 ore ad una soluzione di acido nitrico 1 molare, con un pH minore di 2 unità, ed una temperatura di 60°C (metodica estrapolata da ISO1817 "Rubber, vulcanised: determination of the effects of liquid") per una successiva valutazione degli effetti mediante:

- analisi gravimetrica: misura del peso di campioni di TNT, condizionati per 24 h a 20°C e un'umidità relativa del 65%, prima e dopo il trattamento;
- misure di resistenza meccanica e allungamento mediante Standard Test (ASTM D638);
- analisi termica con calorimetro a scansione differenziale (DSC) per verificare eventuali modifiche nella struttura cristallina dei polimeri. L'analisi è stata effettuata con uno strumento Mettler Toledo Star e le misure sono state eseguite sotto flusso di azoto con una rampa di temperatura di 10 K min⁻¹.

I risultati hanno mostrato solo variazioni trascurabili di peso (Figura 5.9), resistenza meccanica (Figura 5.10) e della struttura cristallina confermando la possibilità di utilizzo di tali TNT per il trattamento di MD.

Inoltre le poliolefine (PP, PE) presentano una capacità di assorbimento d'acqua minore rispetto al PES, che presenta dei gruppi polari sulla catena principale in grado di coordinare l'acqua. Tuttavia le capacità di assorbimento sono contenute e ciò è positivo nell'ottica dell'utilizzo come mezzo filtrante.

Polimero	Bagnabilità (% peso)	Temperatura di fusione (°C)	Temperatura di degradazione (°C)
Polipropilene (PP)	66.11	168	442.96
Poliestere (PES)	76.91	260	411.68
Polietilene (PE)	63.31	140	453.21

Tabella 5.6 - Caratterizzazione della bagnabilità e resistenza termica di PP e PES.

I valori riportati in Tabella 5.6 sono stati ricavati utilizzando uno strumento Mettler Toledo TGA – STDA 851° con flusso di azoto e una velocità di riscaldamento pari a 10 K min⁻¹.

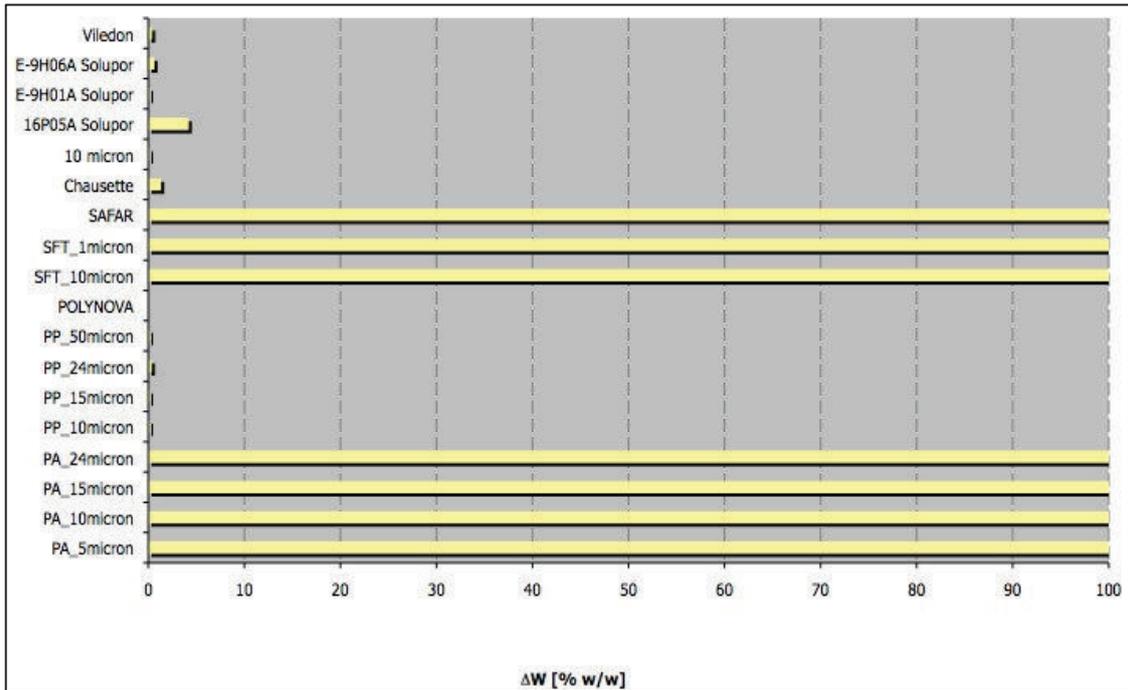


Figura 5.9 - Diminuzione in peso dei TNT a seguito dell'esposizione a pH < 2.

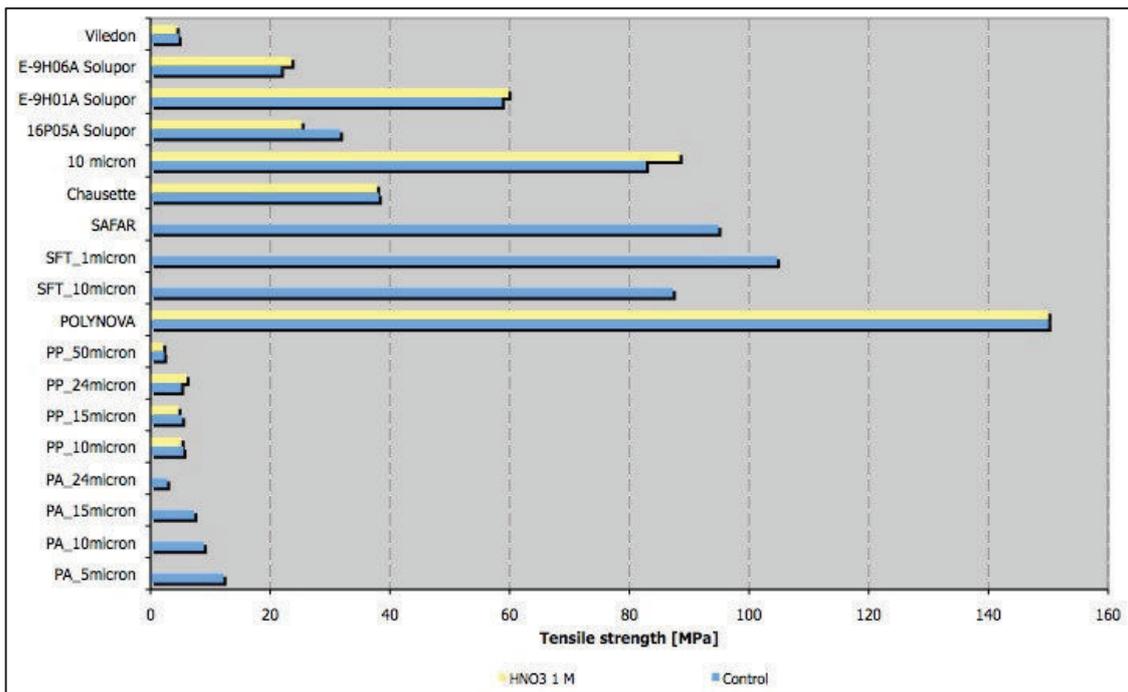


Figura 5.10 – Variazione della resistenza meccanica dei TNT a seguito dell'esposizione a pH < 2.

5.1.3. TNT a confronto

I TNT testati nelle prove di filtrazione lenta di NMD in laboratorio sono distinti sulla base delle loro strutture, infatti, come si può vedere in Figura 5.11, mentre i TNT spun-melt (TNT SM: PP10, PP15 e PP50) presentano una struttura a due strati: uno di supporto ed uno filtrante, i TNT agugliati (needle-punched, TNT NP: PES25, PP80) presentano un unico strato filtrante con una rugosità più pronunciata. L'analisi della rugosità ha evidenziato come tale valore sia strettamente correlato con la densità del TNT, quindi a strutture più compatte corrispondono rugosità del campione più contenute. Tale parametro è rilevante se dev'essere separato un quantitativo consistente di particolato dall'MD, poiché valori elevati di rugosità possono essere correlati ad una maggiore tendenza all'occlusione dei pori con perdita di efficienza filtrante.

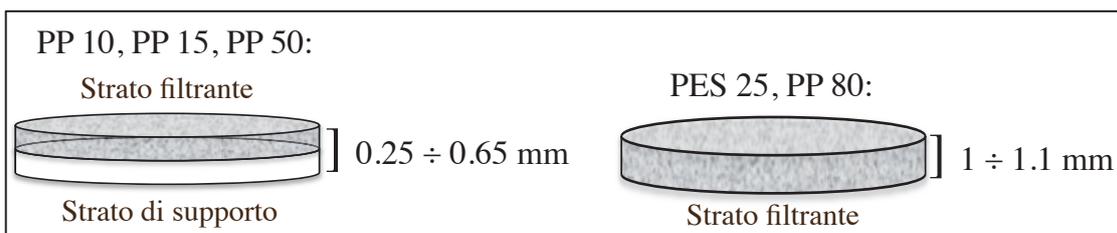


Figura 5.11 - Strutture e spessori dei TNT utilizzati nelle prove di filtrazione lenta.

Un altro importante parametro di confronto dei TNT è la porosità. La dimensione dei pori dei TNT SM è stata valutata con la metodica della porosimetria a flusso capillare, basata sull'equazione di Washburn, che determina la dimensione in funzione della pressione di un gas inerte (azoto) per rimuovere un liquido (Galvic) dal poro, che è supposto essere di forma cilindrica. Diversamente l'apertura caratteristica dei TNT NP è stata valutata misurando le dimensioni del materiale passante (metodica EN ISO 12956) dopo aver utilizzato i TNT come vaglio per una soluzione contenente materiale granulare graduato.

Considerando la loro manifattura e analizzando la loro struttura mediante le immagini al microscopio elettronico a scansione (Figura 5.12, Figura 5.13, Figura 5.14, Figura 5.15, Figura 5.16), risulta evidente che i TNT SM non hanno pori cilindrici e l'apertura caratteristica dei TNT NP non può essere considerata come una dimensione media dei

pori. Di conseguenza è necessario considerare una porosità in volume piuttosto che dei pori di dimensione definita. La struttura dei TNT SM (Figura 5.12, Figura 5.13, Figura 5.15) è caratterizzata da una maglia indefinita di fibre con diametro variabile, mentre i TNT NP (Figura 5.14, Figura 5.16) presentano delle fibre di diametro definito e costante con una tessitura più omogenea.

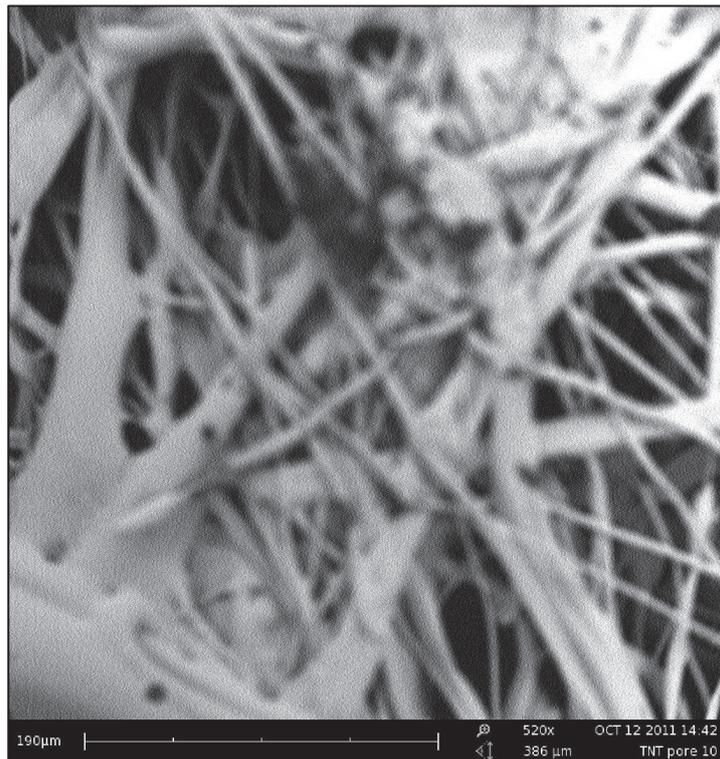


Figura 5.12 - Immagine al SEM del TNT PP10 vergine (520x).

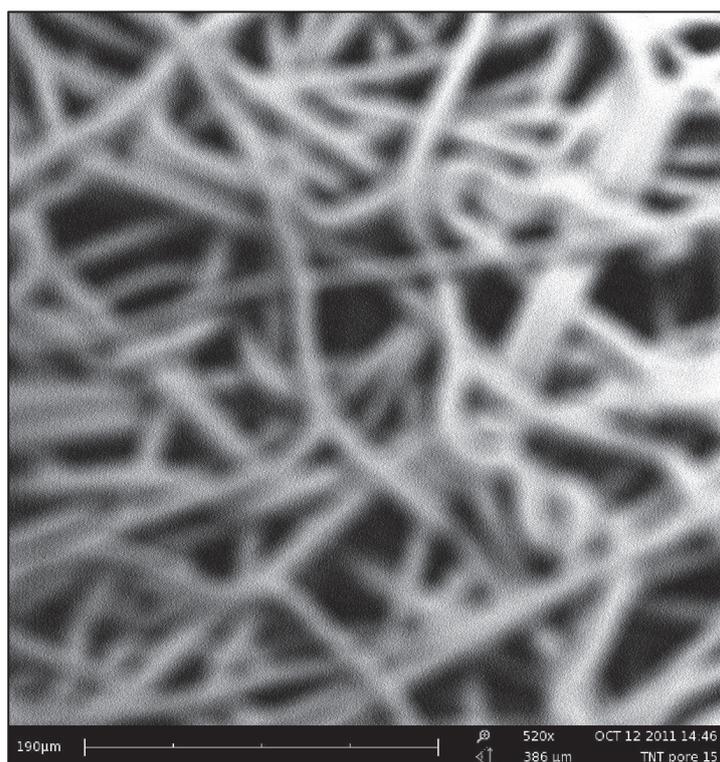


Figura 5.13 - Immagine al SEM del TNT PP15 vergine (520x).

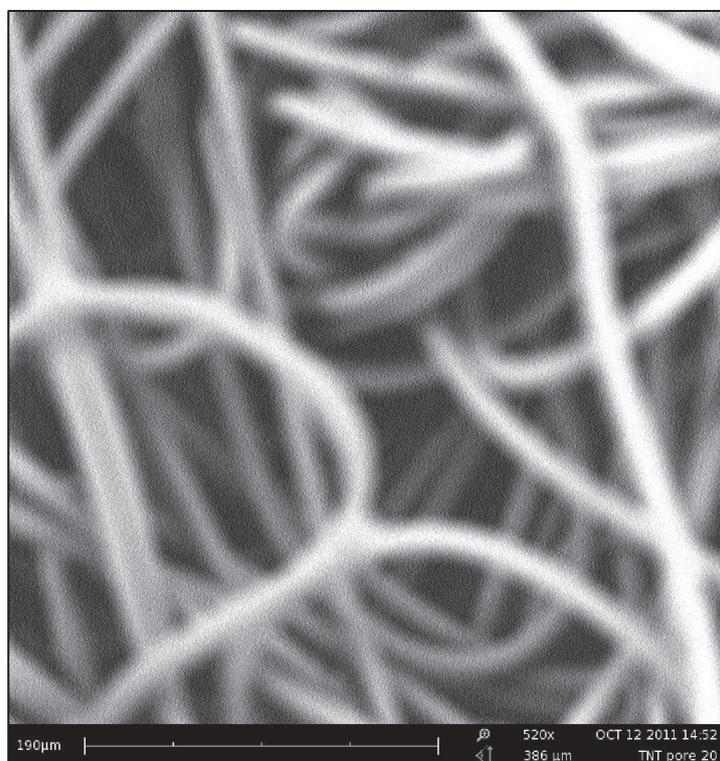


Figura 5.14 - Immagine al SEM del TNT PES25 vergine (520x).

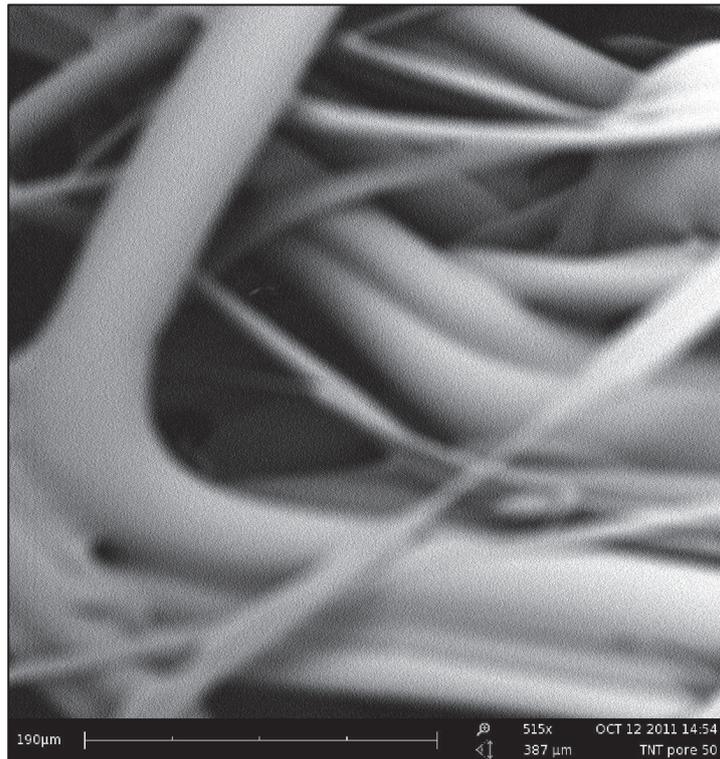


Figura 5.15 - Immagine al SEM del TNT PP50 vergine (515x).

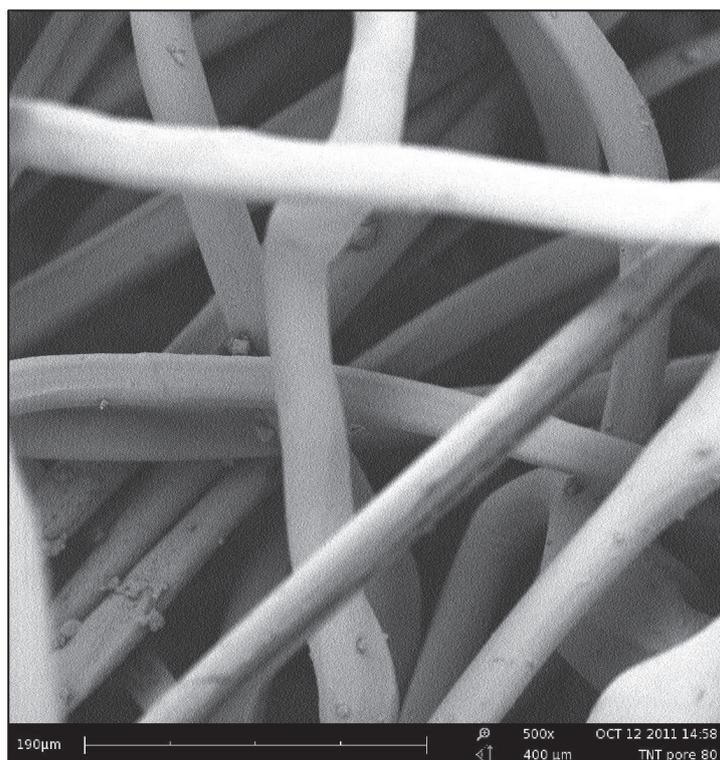


Figura 5.16 – Immagine al SEM del TNT PP80 (500x).

5.2. Test di filtrazione lenta in laboratorio

Il processo di filtrazione lenta è stato testato in laboratorio per il trattamento dell’NMD proveniente dalla miniera di Gavorrano e delle acque della falda di Scarlino contaminate da arsenico.

I TNT e la sabbia quarzifera sono stati posti alla base di colonne di plexiglass alte 2 m con un diametro interno di 8 cm, che sono state alimentate con pompe peristaltiche. I filtri a sabbia sono stati realizzati disponendo la ghiaia (sottofondo) e la sabbia direttamente all’interno delle colonne, in quanto la fine granulometria della sabbia era tale da impedire fenomeni di passaggio preferenziale in prossimità della parete interna delle colonne. Mentre i filtri di TNT sono stati realizzati con fogli di neoprene forati che hanno assicurato il passaggio di tutto il flusso attraverso i TNT (Figura 5.17).

Le prove di filtrazione lenta a gravità sono state svolte con un carico idraulico superficiale costante pari a $2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, fino al raggiungimento di un carico idraulico massimo di circa 1.5 m di colonna d’acqua (Figura 5.18).

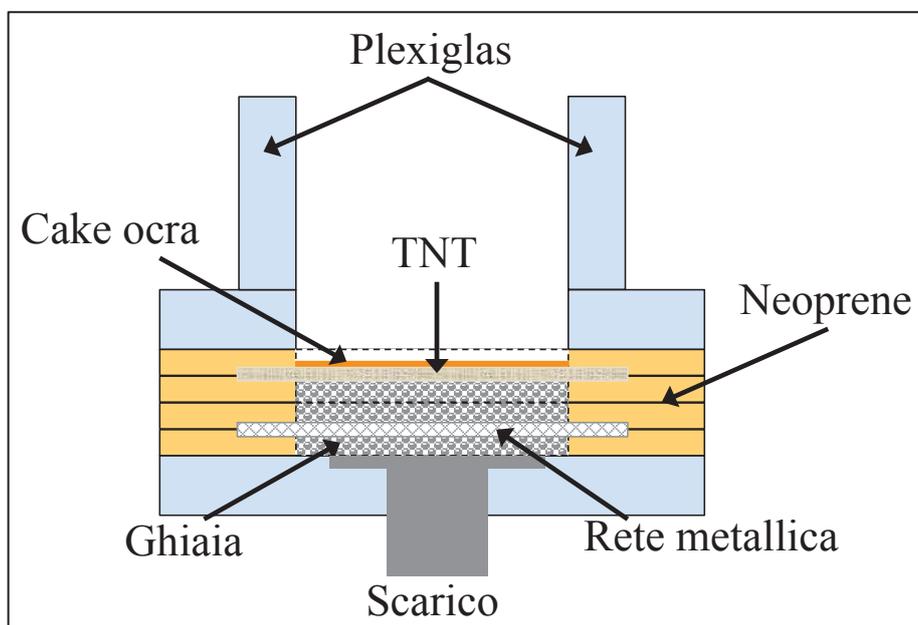


Figura 5.17 - Schema di un filtro in tessuto non tessuto.

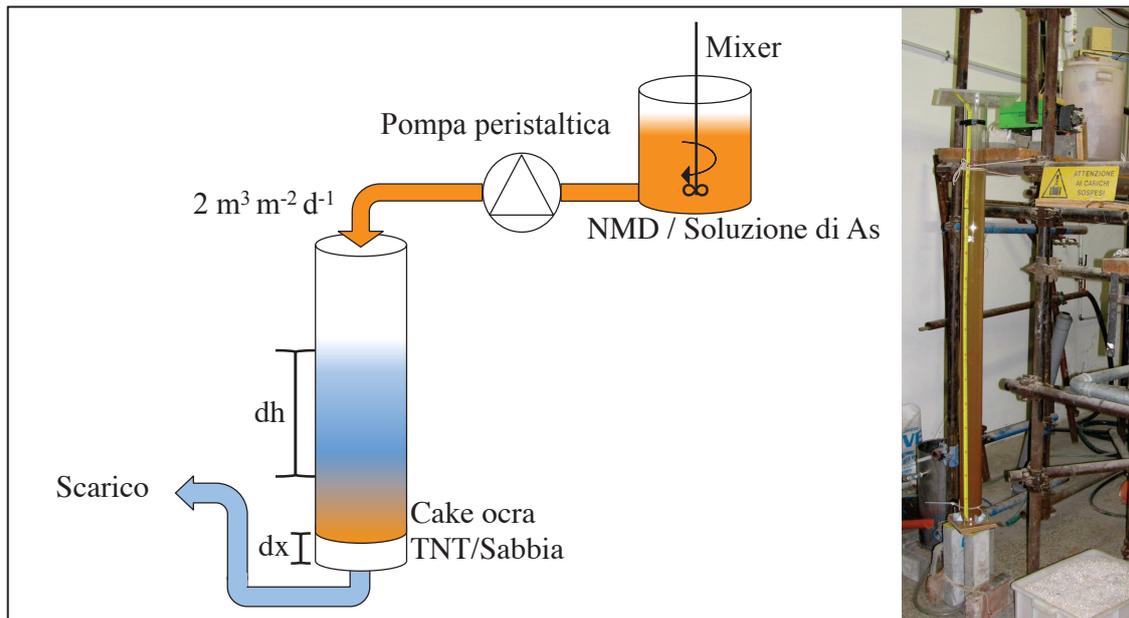


Figura 5.18 - Schema e fotografia dell'apparato di filtrazione lenta.

In primis è stata valutata la permeabilità all'acqua pulita (k_0) di ogni filtro mediante l'utilizzo del modello matematico di Darcy, che descrive il moto di un fluido in un mezzo poroso saturo.

$$Q = kAi = kA \frac{dh}{dx}$$

Equazione 5.1 - Legge di Darcy.

Dove Q è la portata complessiva, k è la permeabilità idraulica del mezzo, A è l'area filtrante perpendicolare al flusso e i è il gradiente idraulico derivante dal rapporto tra il carico idraulico (dh , Figura 5.18) e lo spessore del letto filtrante (dx , Figura 5.18).

Per ogni filtro sono state eseguite quattro prove a portate differenti, i cui risultati sono stati inseriti in un grafico con i valori di carico idraulico (Q/A) in ordinata e i valori di gradiente idraulico (i) in ascissa; la permeabilità iniziale (k_0) di ogni filtro è stata determinata mediante l'interpolazione lineare di tali valori.

In seguito sono state svolte le prove di filtrazione lenta di una miscela composta dall'NMD di Gavorrano arricchito con sedimenti campionati all'interno del bacino di sedimentazione San Giovanni, che riceve da molti anni il medesimo drenaggio. Tale accorgimento è stato utilizzato nell'intento di studiare in un breve periodo il

comportamento a lungo termine dei mezzi filtranti testati. Infatti, la composizione media della soluzione alimentata presentava un contenuto di ferro e solidi sospesi totali circa quattro volte superiori a quelli dell’NMD di Gavorrano (Tabella 5.7). Solo durante la prova con il TNT PES25 è stata utilizzata acqua di rete con sedimenti piuttosto che l’NMD. In questo modo sono state svolte sette prove di filtrazione lenta, di cui cinque utilizzando i TNT: PP10, P15, PES25, PP50 e PP80, e due utilizzando uno spessore di sabbia ($\phi = 2 \times 3$ mm) di 2 o 4 cm circa (SABBIA2, SABBIA4) disposto sopra a 2 cm di ghiaia fine ($\phi = 0.6 \times 0.8$ mm).

Una volta terminati i test di filtrazione dell’NMD, i filtri esausti, che hanno dato i migliori risultati in termini di rimozione di Fe, solidi sospesi totali e torbidità, sono stati selezionati per effettuare le prove di rimozione di arsenico mediante filtrazione.

mg l ⁻¹	NMD	Soluzione NMD			Soluzione As
pH	6.69	7.4			7.2
DO	2.21	8.8			
ORP (mV)	-47.44	211.7			340.3
Conducibilità (mS cm ⁻¹)	2.50				
T (°C)	33.5	21.5			
Alcalinità Tot (mgHCO ₃ ⁻ l ⁻¹)	189.44				
Acidità Tot (mgHCO ₃ ⁻ l ⁻¹)	81.74				
Turbidità (NTU)	20.98	441.5			
TSS	35	149.1			
Cl ⁻	30.18				400
Al	0.016				
As	0.0335				0.2
Ca	448.82	Disciolto	Particolato	Totale	
Fe	13.79	0.16	45.01	45.18	
Mg	98.73				
Mn	2.41	1.95	0.31	2.26	1
SiO ₂	37.01				20
SO ₄ ²⁻	1,432.45				900
Zn	0.22				

Tabella 5.7 – Composizione media della soluzione di alimentazione durante le prove di filtrazione lenta di NMD.

Studi precedenti (D’amato et al., 2011) avevano dimostrato che un pre-trattamento di filtrazione su sabbia o di coagulazione – flocculazione - sedimentazione era in grado di ridurre il contenuto di As delle acqua di falda (1 mgAs l⁻¹) di circa l’80 – 85%, grazie a

fenomeni di co-precipitazione ed adsorbimento ad opera del ferro presente nelle acque; di conseguenza è stata creata una soluzione sintetica contenente $200 \mu\text{gAs}_V \text{ l}^{-1}$ dissolvendo sodio arseniato eptaidrato ($\text{AsHNa}_2\text{O}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) in acqua di rete e correggendo il pH in maniera opportuna con il dosaggio di HCl (37% wt) (Tabella 5.7). La soluzione è stata alimentata ciclicamente con la medesima portata del drenaggio ($2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$), riempiendo le colonne fino alla massima capacità di immagazzinamento e lasciando drenare il contenuto prima di riattivare l'alimentazione.

Parallelamente sono state svolte alcune prove di adsorbimento in colonna con due prodotti commerciali, FerrIX e Bayoxide E33P, utilizzati per il trattamento delle acque potabili. Le prove sono state effettuate inserendo 4 e 6 g di peso secco dei due materiali adsorbenti in colonne con un volume di 14.4 o 21.6 ml (Figura 5.19) rispettivamente. Tali colonne sono state alimentate con un portata di 6 ml min^{-1} della medesima soluzione sintetica utilizzata per le prove con i TNT (Tabella 5.7), ottenendo un tempo di residenza all'interno della colonna (Empty Bed Contact Time, EBCT) di 2.4 o 3.2 minuti rispettivamente.

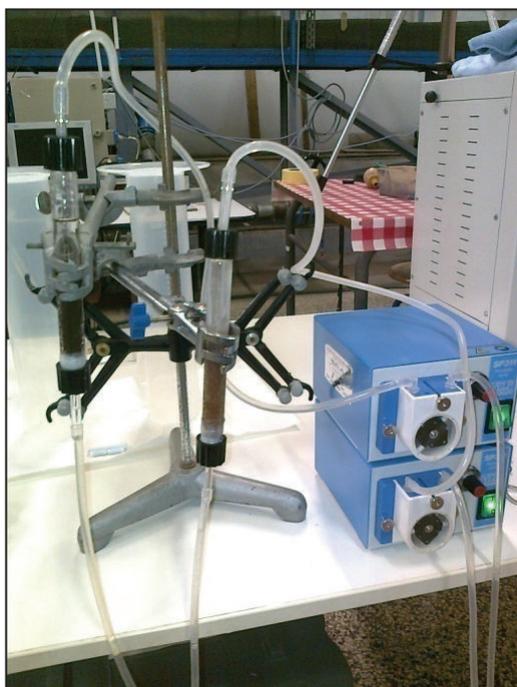


Figura 5.19 - Colonne di adsorbimento con FerrIX e Bayoxide.

Durante tutti i test sono stati monitorati i seguenti parametri all'ingresso e allo scarico dei piloti a colonna: As, Fe, Mn, SST, torbidità.

5.2.1. Risultati dei test di laboratorio

Le misure con acqua pulita hanno evidenziato che la permeabilità iniziale dei filtri a sabbia era maggiore di 40 cm min^{-1} , mentre la k_0 dei TNT presentava valori inferiori da 2 a 4 ordini di grandezza in funzione sia della tipologia (SM, NP) del geotessile che della sua porosità (Tabella 5.8).

La permeabilità iniziale dei TNT NP è risultata maggiore di 0.6 cm min^{-1} , mentre quelle del PP50 e del PP15 erano pari rispettivamente a 0.16 e 0.01 cm min^{-1} . La k_0 del PP10 non è stata determinata perché, pur alimentando il filtro a colonna con una portata costante di acqua di rete, il carico idraulico continuava a crescere senza raggiungere un livello costante in tempi ragionevoli. Ipotizzando che tale fenomeno potesse essere causato da bolle d'aria trattenute all'interno della maglia del TNT, il filtro è stato agitato, riempito e drenato repentinamente più volte fino al rilascio di tutte le bolle d'aria trattenute, ma senza ottenere alcun giovamento.

Il valore del coefficiente di determinazione R^2 diminuisce con la porosità dei TNT e nel caso del PP15 è inferiore a 0.2 (Tabella 5.8), quindi si suppone che la filtrazione su TNT con porosità ridotta non sia descritta correttamente dalla legge di Darcy a causa delle caratteristiche dei polimeri e della loro idrofobicità/idrofilicità. Questa ipotesi giustifica le difficoltà riscontrate nella determinazione della k_0 del PP10.

Filtro	SABBIA2	SABBIA4	PP10 (SM)	PP15 (SM)	PES25 (NP)	PP50 (SM)	PP80 (NP)
k_0 (cm min^{-1}) (R^2) ¹	42.1 (0.996)	47.7 (0.996)	-	0.0085 (0.197)	0.62 (0.86)	0.16 (0.885)	0.76 (0.949)
k_f (cm min^{-1})	2.09E-02	2.44E-02	8.42E-05	3.79E-05	1.52E-04	8.31E-05	1.25E-04
Solidi trattenuti (mg cm^{-2})	237	204	289	575	153	658	237
Tempo (h)	173.3	164.5	265.5	426.4	91	518.5	272
Volume trattato (l)	72.8	69.2	88.8	132.6	31.4	181.8	85.1

Tabella 5.8 – Condizioni iniziali e finali dei test di filtrazione lenta: ¹ R^2 , coefficiente di determinazione.

Analizzando i valori di Tabella 5.8, la permeabilità finale dei filtri risulta essere influenzata soprattutto dalla struttura/tipologia del filtro e con un peso minore dalla massa di solidi accumulati. Tale ipotesi è confermata dal fatto che la k_f dei filtri a sabbia è maggiore di quella dei TNT nonostante la massa del cake accumulato sia simile, come nel caso di SABBIA2 e PP80, che hanno mostrato una permeabilità finale differente di due ordini di grandezza. Inoltre ogni tipologia di filtro (sabbia, TNT SM, TNT NP) presenta permeabilità finali del medesimo ordine di grandezza e solo nell'ambito delle singole categorie esiste una correlazione tra la porosità, la quantità di cake accumulato e la permeabilità finale.

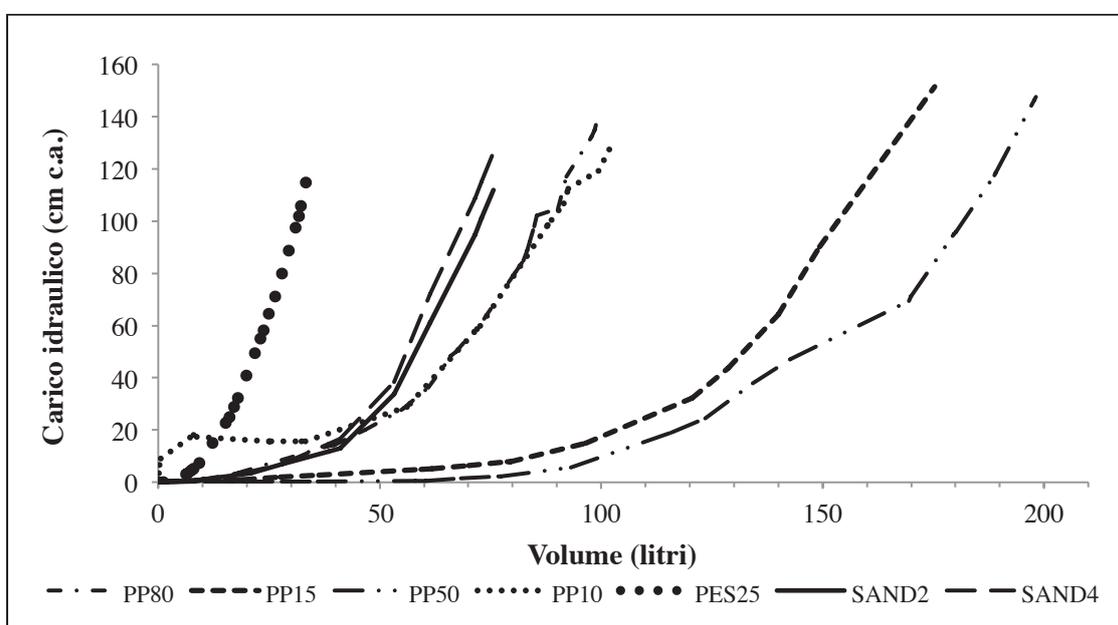


Figura 5.20 – Andamento del carico idraulico (cm di colonna d'acqua) rispetto al volume trattato.

In Figura 5.20 è riportato il grafico carico idraulico/volume trattato, dove è evidente che ad uno spessore maggiore del mezzo filtrante è corrisposto un intasamento più rapido del filtro. Infatti, a parità di carico idraulico, il filtro SABBIA2 ha permesso di trattare un volume maggiore rispetto al filtro SABBIA4 e, nell'ambito dei geotessili, i TNT NP dotati di uno spessore maggiore si sono intasati più rapidamente dei TNT SM più sottili. Inoltre, il fenomeno di clogging è stato più rapido per il PES25 (spessore = 1.1 mm) rispetto al PP80 (spessore = 1 mm), ma ciò può essere giustificato anche dalla minore porosità del PES25. Tuttavia, durante la fase finale del test con il PES25 è stato

riscontrato un rilascio massiccio dell'OC con un effluente molto torbido (160 NTU) e in maniera simile il PP80 ha rilasciato porzioni più contenute di cake, come testimonia la variazione della torbidità dell'effluente (Figura 5.21), quindi i TNT NP non sembrano essere adatti al trattamento di MD.

Dal punto di vista idraulico, i filtri più performanti sono stati quelli realizzati con TNT SM, che hanno permesso di trattare volumi maggiori di NMD all'aumentare della loro porosità (Figura 5.20).

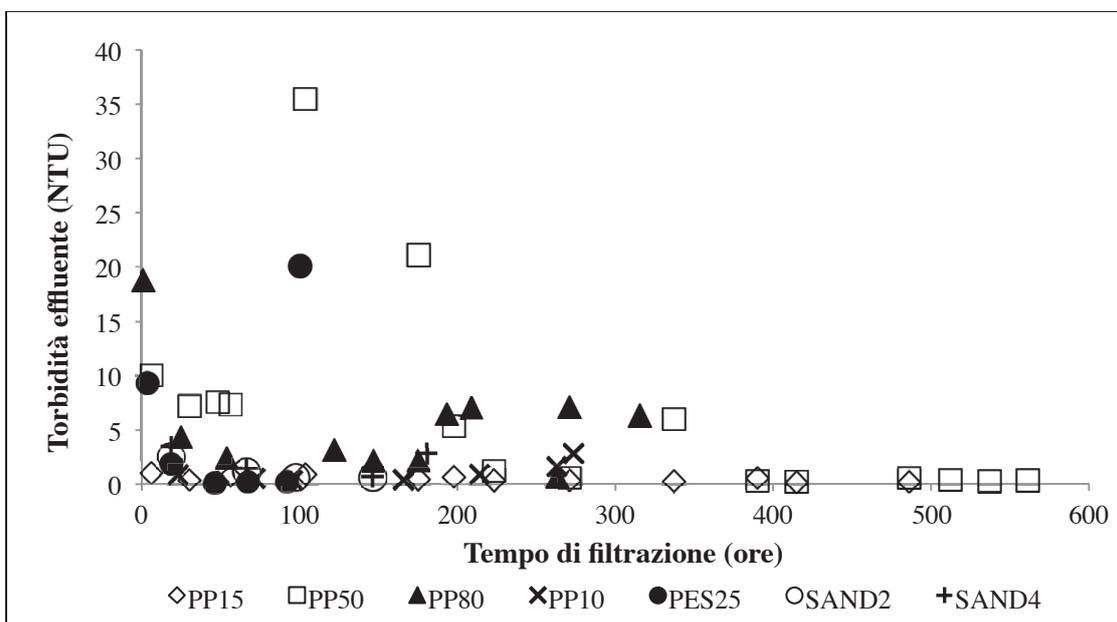


Figura 5.21 – Andamento della torbidità degli effluenti rispetto al tempo di filtrazione.

In conformità a queste evidenze sperimentali si può affermare che la filtrazione superficiale si presta meglio al trattamento di MD rispetto alla filtrazione in volume.

L'andamento ambiguo del carico idraulico (Figura 5.20) della prova con PP10 conferma le difficoltà incontrate nella determinazione della permeabilità all'acqua pulita; diversamente dagli altri trend, si è verificato inizialmente un rapido aumento del carico idraulico e solo in seguito, dopo un periodo in cui esso si è mantenuto costante, l'andamento è risultato simile a quello delle altre prove. Ciò fa supporre che la dimensione predominante dei sedimenti all'interno della soluzione fosse pari a 10 μm e che sia stato determinante l'accumulo di una certa quantità di cake per ricoprire le fibre

di PP del TNT per migliorare la permeabilità del filtro. Tuttavia sono necessarie ulteriori indagini per comprendere meglio questo fenomeno.

Altri parametri importanti per la valutazione dell'efficienza del processo di filtrazione lenta sono la rimozione della torbidità e dei solidi sospesi totali (Tabella 5.9). Le rimozioni sono state generalmente superiori al 99%, ad esclusione dei filtri PP50 e PP80, i cui effluenti avevano un contenuto medio di solidi vicino a 2 mg l⁻¹ e una torbidità media superiore a 5 NTU. Gli effluenti dei filtri a sabbia e del PES25 (prima della foratura) hanno riportato un contenuto di solidi trascurabile, mentre la torbidità allo scarico dei filtri PP10 e PP15 è risultata minore; di conseguenza, essendo la metodica per la determinazione dei solidi sospesi totali più soggetta ad errori sperimentali, quest'ultimi sono da ritenersi più adatti alla filtrazione di MD.

Filtro	SABBIA2	SABBIA4	PP10	PP15	PES25	PP50	PP80
Torbidità IN (NTU)	600.25	600.25	414.6	219.13	649.5	233.8	388.83
Torbidità OUT (NTU)	1.22	1.88	1.08	0.48	2.34	6.49	5.5
Rimozione Torb. (%)	99.8	99.7	99.7	99.8	99.6	97.2	98.6
SST IN (mg l⁻¹)	186.1	186.1	157.6	145.5	203.6	147.7	104.7
SST OUT (mg l⁻¹)	0.32	0.85	1.16	1	0.17	1.7	1.95
Rimozione SST (%)	99.8	99.5	99.3	99.3	99.9	98.8	98.2

Tabella 5.9 – Torbidità e solidi sospesi totali all'ingresso e allo scarico dei filtri.

Considerando complessivamente sia gli aspetti idraulici sia di rimozione del particolato, il filtro più performante è stato il PP15, che ha permesso di trattare un volume più contenuto rispetto al PP50 ma con rendimenti costanti, come testimonia la torbidità dell'effluente che non ha mai superato 1 NTU.

L'efficacia dei TNT nel trattamento di NMD è stata confermata anche dalle immagini al microscopio elettronico a scansione (Figura 5.24), dove si è notato come il particolato sia stato trattenuto in maniera efficace sulla loro superficie. Inoltre, non creandosi interazioni chimiche tra PP, PES e gli (ossi-)idrossidi metallici, è stata riscontrata la possibilità di rimuovere facilmente il cake ocra attraverso un processo di raschiatura (Figura 5.23, Figura 5.24). Come illustrano le immagini del PES25 e PP50, la raschiatura ha lasciato solo quantità minime di (ossi-)idrossidi, che risultano utili al successivo trattamento di NMD, dove catalizzano la precipitazione del Fe e Mn in

soluzione. Queste osservazioni permettono di affermare che i TNT sono adatti ad essere utilizzati numerose volte per la filtrazione di NMD.

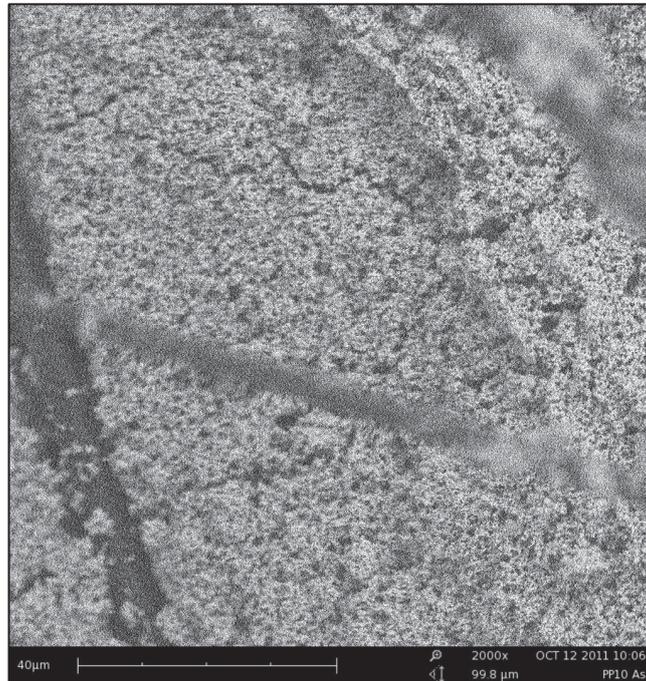


Figura 5.22 – Immagine al SEM del cake ocre accumulato sul TNT PP10 dopo la prova di rimozione di As (2000x).

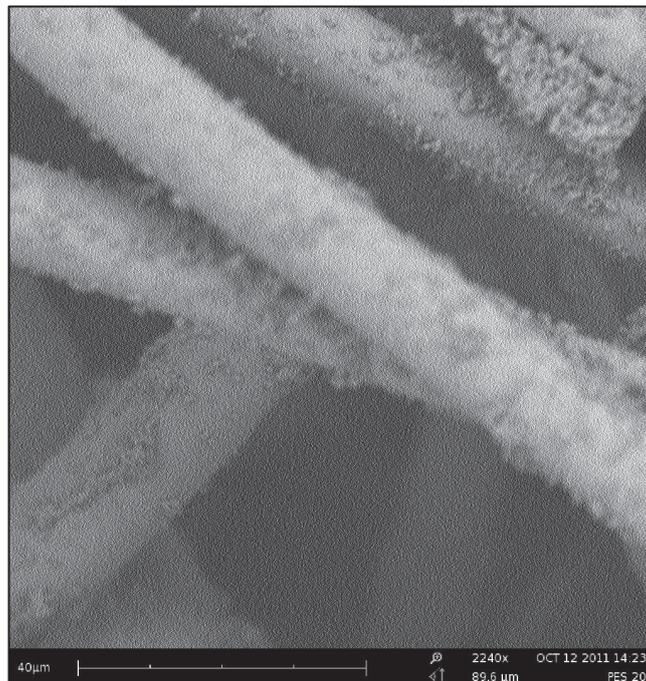


Figura 5.23 - Immagine al SEM del TNT PES25 dopo la pulizia mediante raschiatura (2240x).

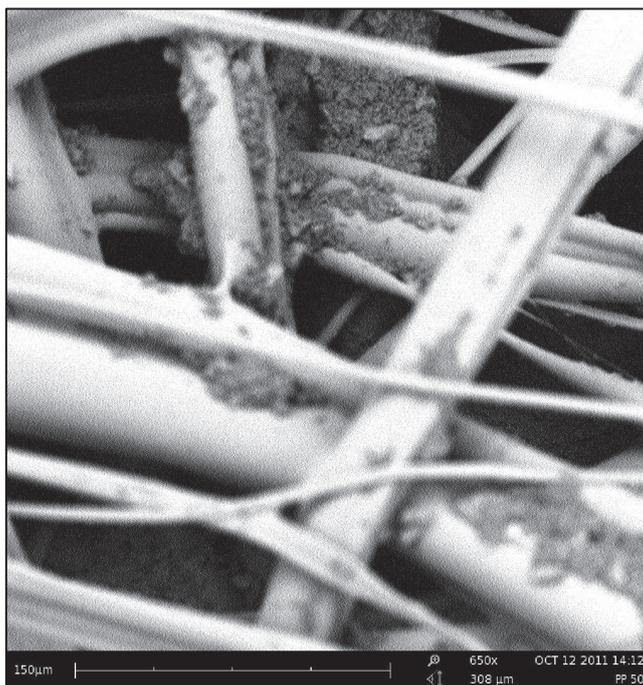


Figura 5.24 – Immagini al SEM del TNT PP50 dopo la pulizia mediante raschiatura (650x).

5.2.2. Rimozione di Fe e Mn

I test di filtrazione lenta hanno dimostrato che la sabbia e i TNT permettono di rimuovere Fe e Mn dalla soluzione acquosa mediante la cattura degli (ossi-)idrossidi (Figura 5.25) ed il loro effetto catalitico sui metalli disciolti.

Quando i filtri sono stati alimentati con la miscela di NMD e sedimenti, i contenuti di Fe_{tot} e Mn_{tot} sono stati ridotti in media del 99.6 % e del 42.7 % rispettivamente (Tabella 5.11), mentre il filtro PES25, alimentato con una soluzione di acqua di rete e sedimenti, ha rimosso il 99.8% di Fe_{tot} e il 98.6% di Mn_{tot} .

Questa differenza nel grado di rimozione del Mn trova spiegazione se si considera la speciazione di tale metallo all'ingresso e all'uscita del filtro PES25; la frazione particolata è stata rimossa completamente mentre il contenuto di Mn^{2+} (disciolto) è stato ridotto solo del 50%. In maniera simile i filtri a sabbia hanno ridotto i $0.6 \text{ mgMn}^{2+} \text{ l}^{-1}$ della soluzione di NMD alimentata dal 68% (SABBIA2) al 78% (SABBIA4) e, mentre non era presente alcuna forma di (ossi-)idrossido di Mn nell'effluente del SABBIA4, il

filtro SABBIA2 non ha trattenuto il Mn particolato (Tabella 5.11). Ciò indica che un letto di soli 2 cm di sabbia è probabilmente troppo sottile.

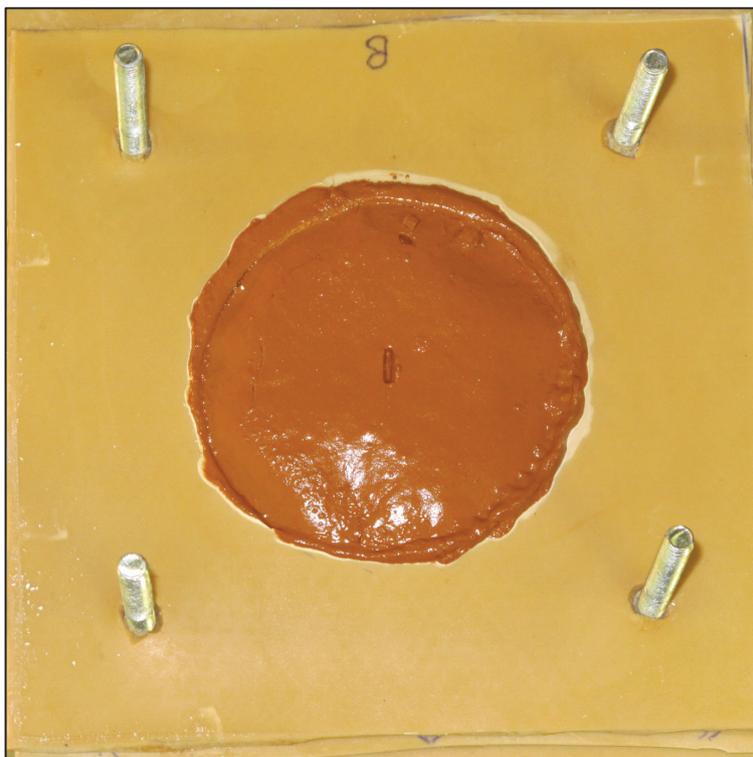


Figura 5.25 - OC accumulato su TNT.

Gli altri TNT (escluso il PES25) hanno ridotto i $2 \text{ mgMn}^{2+} \text{ l}^{-1}$ presenti nell'influento da un minimo del 5% (PP15) ad un massimo del 28.6% (PP10) e hanno prodotto effluenti con contenuti trascurabili di composti particolati di Mn.

La rimozione di Mn^{2+} è stata possibile grazie all'effetto catalitico svolto dagli (ossi-) idrossidi di Mn e Fe sull'ossidazione dello ione manganoso (Junta et al., 1992) nonostante la presenza di silice amorfa nella miscela (Tabella 4.13), che ne ostacolava l'ossidazione (Sung & Morgan, 1981). Quest'ipotesi è validata dal fatto che, alle condizioni sperimentali delle prove (Tabella 5.10), il Mn non precipita naturalmente soprattutto in presenza di Fe^{2+} (Figura 5.26) come nel caso in esame (Rose et al., 2003). Inoltre è noto che il rateo di precipitazione del Mn ad opera dell'ossigeno disciolto, che negli effluenti era prossimo alla saturazione ($\approx 9 \text{ mgO}_2 \text{ l}^{-1}$), è molto lento a pH neutro. Diem e Stumm (1984) conservarono soluzioni di Mn a pH 8.4 per un periodo variabile

da 4 a 7 anni e trovarono solo quantitativi trascurabili di (ossi-)idrossidi. Diversamente, quando il pH è compreso tra 9 e 9.5 unità, il Mn viene ossidato nell'arco di minuti e/o ore anche in condizioni abiotiche (Hem, 1964).

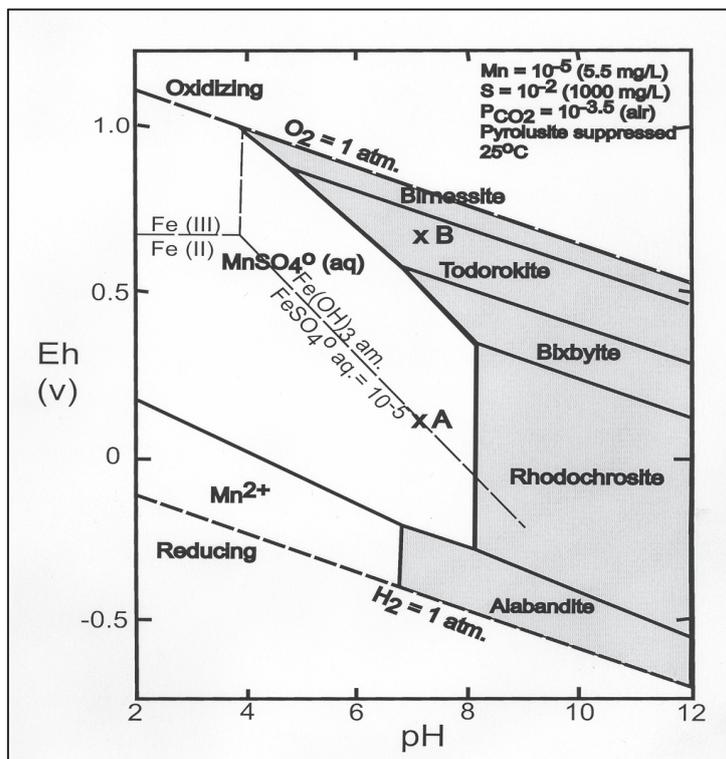


Figura 5.26 - Diagramma di Pourbaix del Mn per una miscela contenente anche Fe, solfati e carbonati in concentrazioni tipiche per molti MD (calcolato da dati del Geochemist's Workbench, Rose et al., 2003).

	pH		ORP (mV)		T (°C)	
	IN	OUT	IN	OUT	IN	OUT
SAND 2	7.28	7.76	221	197.5	26.6	24.7
SAND 4	7.28	7.86	221	206.4	26.6	24.5
PP10	7.38	7.81	193.7	170	21.8	20.5
PP15	7.45	8.02	205.2	199.4	16.8	16.5
PES25	8.06	8.34	226.3	220.9	23	21
PP50	7.45	8.01	205.2	199.4	16.8	16.5
PP80	7.72	8.02	224.3	205.9	20.5	19.6

Tabella 5.10 - Condizioni sperimentali delle prove di filtrazione lenta.

Analizzando i dati di Tabella 5.11, è possibile affermare che la rimozione percentuale di Mn_{tot} dalla soluzione sintetica di NMD è dipesa dalla speciazione del metallo e, in generale, ad una maggiore frazione disciolta è corrisposta una minore rimozione

complessiva. Diversamente dal Mn, il ferro si presenta principalmente nella forma di (ossi-)idrossido alle condizioni riportate in Tabella 5.10, quindi è stato rimosso meccanicamente come confermano i contenuti residui degli effluenti in Tabella 5.11. Tuttavia, anche in questo caso l'effetto catalitico degli (ossi-)idrossidi ferrici ha svolto un ruolo nell'ossidazione dello ione ferroso (Fe^{2+}).

		Fe (mg l ⁻¹)				Mn (mg l ⁻¹)				
		D	P	T	g m ⁻² d ⁻¹	D	P	T	g m ⁻² d ⁻¹	gMn ²⁺ m ⁻² d ⁻¹
SABBIA2	IN	0.02	91.48	91.5	183.4	0.57	0.06	0.59	0.69 (0.48-0.9)	0.77 (0.72-0.82)
	OUT	0.02	0.01	0.03		0.18	0.06	0.24		
	R (%)	0	99.99	99.97		68.14	0	58.97		
SABBIA4	IN	0.02	91.48	91.5	183.3	0.57	0.05	0.59	0.97 (0.94-1)	0.88 (0.8-0.96)
	OUT	0.01	0.09	0.1		0.13	0	0.1		
	R (%)	50	99.9	99.89		77.88	100	82.91		
PP10	IN	0.08	36.63	36.7	74.6	1.97	0.34	2.31	1.8 (1.12-2.25)	1.1 (0.6-1.44)
	OUT	0.02	0.08	0.11		1.41	0.003	1.41		
	R (%)	68.89	99.77	99.71		28.60	99	38.83		
PP15	IN	0.25	50.35	50.6	61.7	1.82	0.21	2.03	0.68 (0.3-1.22)	0.35 (0.08-0.66)
	OUT	0.03	0	0.03		1.73	0.01	1.74		
	R (%)	87	100	99.94		5.13	93.65	14.29		
PES25 (H ₂ O + sedimenti)	IN	0.18	93.02	93.2	184	0.02	0.69	0.71	1.38	-
	OUT	0.16	0.04	0.2		0.01	0	0.01		
	R (%)	11.11	99.96	99.79		50.00	100	98.59		
PP50	IN	0.25	50.35	50.6	59.2	1.82	0.21	2.03	0.99 (0.86-1.24)	0.64 (0.63-0.66)
	OUT	0.02	0.45	0.47		1.57	0	1.57		
	R (%)	94.00	99.1	99.1		13.55	100	22.5		
PP80	IN	0.09	42.73	42.81	91	2.17	0.49	2.66	1.9 (1.12-2.94)	0.94 (0.04-2.03)
	OUT	0.09	0.31	0.37		1.57	0.06	1.63		
	R (%)	0	99.28	99.13		27.61	88.51	38.81		
Media (no PES25)	R (%)	49.98	99.68	99.57	108.9	36.82	80.19	42.72	1.17	0.78

Tabella 5.11 – Speciazione di Fe e Mn e ratei di rimozione (valori medi) durante le prove di filtrazione lenta: D- dicioito, P – particolato, T – totale, R – rimozione.

	GOE/HE/HFO/KAO		OC PP10	OC PP15		OC PES25	OC PP50
	SQX-XRF	HG-ICP	SQX- XRF	SQX- XRF	HG-ICP	SQX- XRF	SQX- XRF
Elemento	massa %	mg g ⁻¹	massa %	massa %		massa %	massa %
Al	1.846		1.199	0.979		1.152	0.851
As	0.196	0.98	0.497	0.444	1.773	0.199	0.201
Ca	3.128		7.418	13.59		6.638	15.82
Fe	85.036	430.75	78.163	75.604	303.46	81.903	75.207
Mg	0.195		0.177	0.136		0.207	0.173
Mn	0.584		0.909	0.632		0.609	0.765
S	0.487		0.185	0.173		0.092	0.136
Si	7.458		7.788	6.614		6.799	5.433
Zn	0.833	3.73	3.312	1.483	6.1	1.744	1.116
Fe/As (adim)	434 (415.7-454)	437.6 (386.9-500.9)	157.3	170.4	171.1 (163.8-179.4)	411.6	374.2
Fe/Zn (adim)	102.1 (97.3-107.5)	115.4 (113.5-117.3)	23.6	50.95	49.7 (48.8-50.7)	47	67.4
Fe/As medio (adim)	435.8		157.3	170.75		392.9	

Tabella 5.12 - Risultati delle analisi SQX-XRF e HG-ICP dei prodotti di precipitazione e degli OC.

La rimozione di Mn attraverso un processo di ossidazione/precipitazione auto-catalitico è confermata anche dall'aumento, seppure contenuto, della massa percentuale di Mn degli OC rispetto ai sedimenti (Tabella 5.12). Infatti, l'unico apporto di Mn è quello dovuto all'NMD e la sua massa nel cake PES25 (0.609%), equiparabile a quella dei sedimenti (0.584%), lo conferma, in quanto è stata utilizzata acqua di rete (praticamente priva di Mn) in luogo dell'NMD. Al contrario, la massa di Fe negli OC è risultata minore rispetto ai sedimenti, ma analizzando con attenzione i dati in Tabella 5.12 si può notare che ciò è dovuto alla capacità dell'OC di trattenere/adsorbire Ca e Zn; infatti la somma delle percentuali di massa di Ca, Fe e Zn è pari al 90% della massa complessiva sia prima che dopo il trattamento della soluzione sintetica di NMD.

I ratei di rimozione areale riportati in Tabella 5.11 mostrano un valore medio di 109 gFe m⁻² d⁻¹ ed un massimo di 184 gFe m⁻² d⁻¹, pari a circa 9 volte la capacità di aree umide aerobiche combinate con bacini di sedimentazione. Tuttavia bisogna ricordare che tale risultato è stato raggiunto perché il Fe in forma solida è stato rimosso per via meccanica, quindi le prove in campo con il Fe prevalentemente disciolto permetteranno di verificare tali risultati.

Il rateo medio di rimozione di Mn_{tot} è stato pari a $1.2 \text{ gMn}_{tot} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, ma il filtro PP80 ha rimosso fino a $2.94 \text{ gMn}_{tot} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, quindi il processo di filtrazione lenta con (ossi-) idrossidi permette di ridurre l'area per il trattamento di NMD dal 17 al 66 % rispetto a quanto richiesto dalle aree umide artificiali (con una capacità di $0.5 - 1 \text{ gMn}_{tot} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$). Inoltre il filtro PP80 ha permesso di rimuovere fino a $2.04 \text{ gMn}^{2+} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, mentre il rateo medio complessivo è stato pari a $0.8 \text{ gMn}^{2+} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, quindi il processo è risultato efficace anche nei confronti della frazione disciolta del metallo.

Nel complesso i fenomeni di ossidazione, precipitazione e rimozione fisica dei composti metallici da parte dell'OC hanno permesso di rispettare i limiti per lo scarico su corpo idrico superficiale (2 mgFe l^{-1} , 2 mgMn l^{-1}) ma non quelli per lo sversamento sul terreno (2 mgFe l^{-1} , 0.2 mgMn l^{-1}) a causa del contenuto residuo di Mn.

5.2.3. Rimozione di As

Il processo di rimozione dell'arsenico ad opera di composti ferrici avviene principalmente attraverso fenomeni di adsorbimento, che sono agevolati da grandi superfici specifiche ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$) delle sostanze adsorbenti.

I filtri PP10 e PP15 sono stati selezionati per eseguire i test di rimozione dell'As, in quanto hanno prodotto gli effluenti con la minore torbidità residua (Tabella 5.9) trattenendo le particelle più fini dotate di una maggiore area specifica.

Le potenzialità dell'OC sono state valutate mediante curve di foratura ottenute plottando il rapporto tra la concentrazione di As influente ed effluente (C/C_0) rispetto al volume di soluzione trattato per grammo di Fe nell'OC (Figura 5.27) e rispetto al volume di soluzione per area filtrante (Figura 5.28). La concentrazione di foratura è stata fissata a $50 \text{ } \mu\text{gAs l}^{-1}$, equivalente alla massima concentrazione ammissibile per lo scarico sul suolo (D. Lgs. 152/06). Mentre l'esaurimento corrisponde solitamente ad un effluente con una concentrazione pari a quella influente, ma le prove in esame sono concluse prima di tale evenienza.

Come evidenziato in Tabella 5.13, il valore del potenziale ossidoriduttivo è risultato sempre positivo sia all'ingresso che allo scarico dei filtri, quindi, come confermato da precedenti studi (Chiavola et al., 2012), lo stato di ossidazione dell'arsenico era

pentavalente (As_V). Per quanto riguarda il pH è stato registrato un aumento medio di circa un'unità in seguito alla filtrazione sull'OC, mentre la torbidità allo scarico si è mantenuta sempre al di sotto del limite di rilevabilità della strumentazione confermando la capacità di trattenere i cristalli di GOE, HE, HFO e KAO.

	IN	OUT
pH	7.2	8.3
ORP (mV)	340.3	216.8
Torbidità (NTU)	-	< 0.1

Tabella 5.13 - Condizioni operative (medie) delle prove di rimozione di arsenico mediante filtrazione lenta.

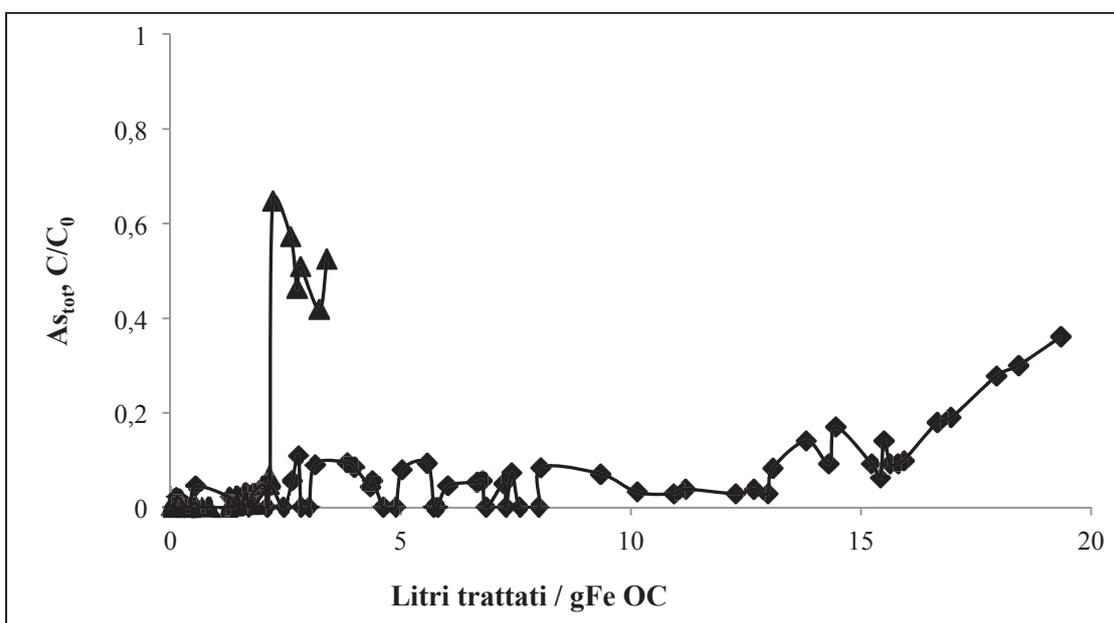


Figura 5.27 - Curve di rottura durante le prove di rimozione di As mediante filtrazione lenta (\blacktriangle PP15; \blacklozenge PP10).

I risultati hanno evidenziato che l'OC ha una buona capacità adsorbente per rimuovere l' As_V dalla soluzione (Figura 5.27). La rimozione si è mantenuta superiore al 90% ($C/C_0 < 0.1$) finché 2.2 l gFe_{III}^{-1} (20.4 l di soluzione sintetica di As) sono stati filtrati con il PP15, mentre il PP10 ha permesso di trattare fino a 13.8 l gFe_{III}^{-1} (56.3 l di soluzione sintetica di As). Nel caso del PP15 la foratura si è verificata in seguito all'adsorbimento di 0.44 $mgAs_V gFe_{III}^{-1}$ dopo il trattamento di 2.2 l gFe_{III}^{-1} , mentre l'OC accumulato sul PP10 ha adsorbito 3.46 $mgAs_V gFe_{III}^{-1}$ dopo aver filtrato 17.9 l gFe_{III}^{-1} .

Dal punto di vista idraulico i punti di foratura corrispondono al trattamento di 4 e 14.6 $m^3 m^{-2}$ con i filtri PP15 e PP10 rispettivamente (Figura 5.28). Tale differenza è dovuta

probabilmente alla capacità di ritenzione di particelle più fini da parte del PP10 dotato di aperture di dimensione minore rispetto al PP15.

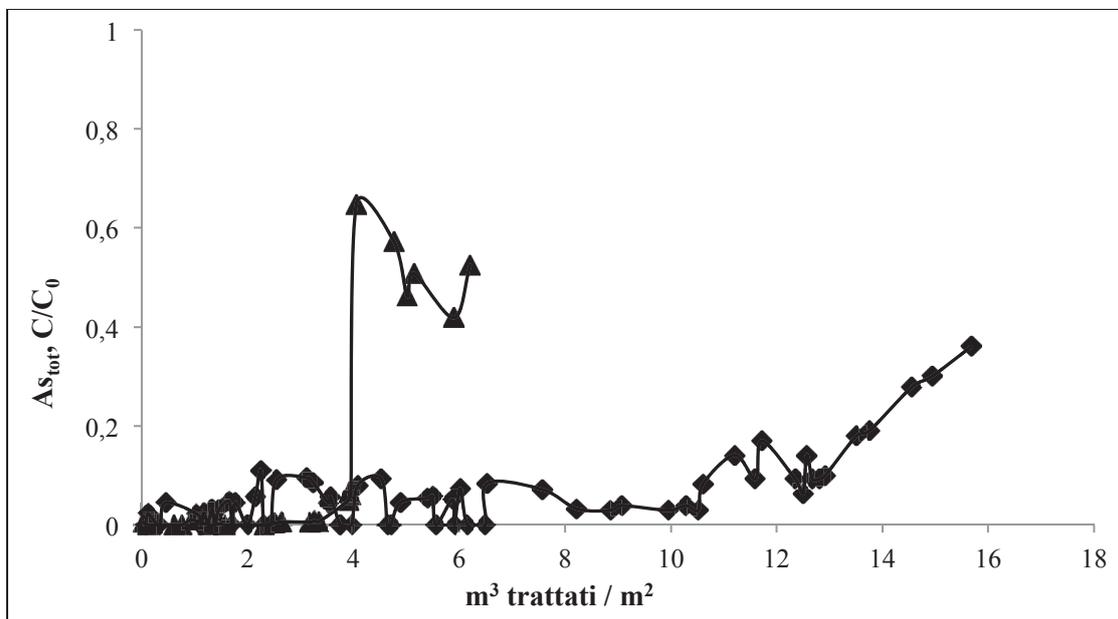


Figura 5.28 - Curve di rottura durante le prove di rimozione di As mediante filtrazione lenta (▲PP15; ◆PP10).

Al termine delle prove, i TNT ricoperti dagli OC sono rimasti immersi nella soluzione sintetica di As per alcuni giorni e in seguito sono stati analizzati per determinare la loro composizione chimica. I valori riportati in Tabella 5.12 mostrano che il rapporto medio Fe/As dei sedimenti era pari a 435.8 e tale valore si è ridotto a 157.3 nel caso dell'OC PP10 e a 170.75 nel caso dell'OC PP15. Questo significa che il grado di adsorbimento iniziale della miscela di GOE/HE/HFO/KAO era pari a circa $2.29 \text{ mgAs}_v \text{ gFe}_{III}^{-1}$ a causa del contenuto di As dell'NMD di Gavorrano, mentre la capacità finale di adsorbimento degli OC era di $6.1 \text{ mgAs}_v \text{ gFe}_{III}^{-1}$ in media. Nello specifico il PP15 ha filtrato 40 l accumulando fino a $5.85 \text{ mgAs}_v \text{ gFe}_{III}^{-1}$, mentre il PP10 ha permesso di trattare 80 l fino all'adsorbimento complessivo di $6.35 \text{ mgAs}_v \text{ gFe}_{III}^{-1}$.

Come rilevato in precedenza, le prove non sono proseguite fino all'esaurimento quindi la capacità adsorbente dell'OC è probabilmente maggiore.

5.2.4. Rimozione di As con prodotti commerciali

Durante le prove con gli adsorbenti commerciali è stato riscontrato che la concentrazione di silice di 20 mg l⁻¹ della soluzione sintetica non si è ridotta significativamente, a garanzia del fatto che la silice non influisce sulla rimozione di As. In modo simile non si sono registrate variazioni apprezzabili delle concentrazioni degli altri analiti monitorati. Per quanto riguarda il pH è stato registrato un aumento simile a quanto riscontrato con le prove con l'OC.

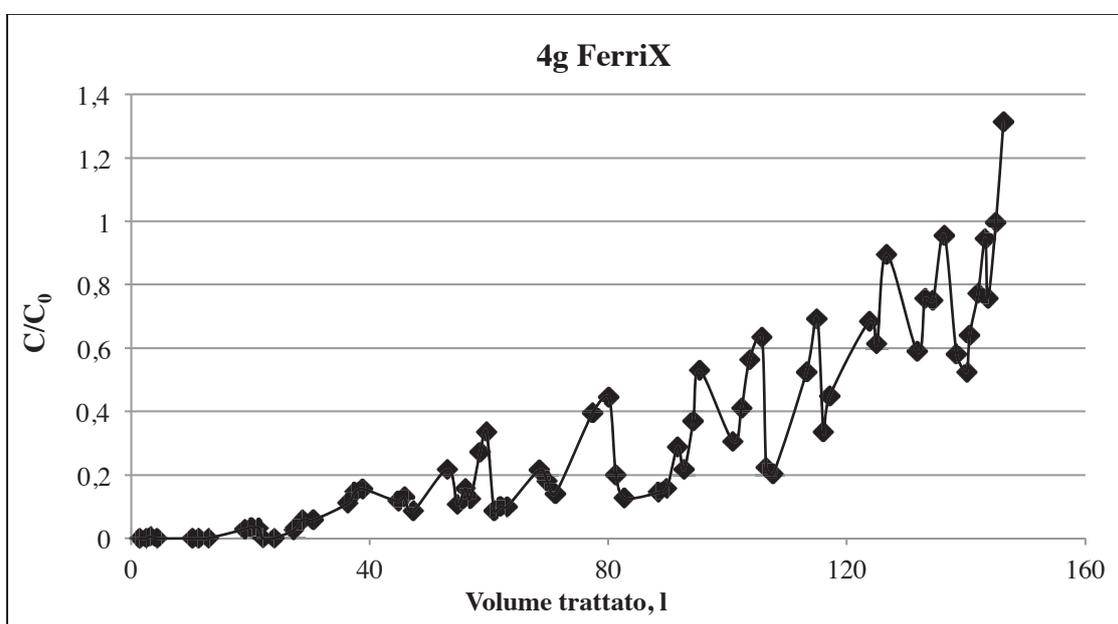
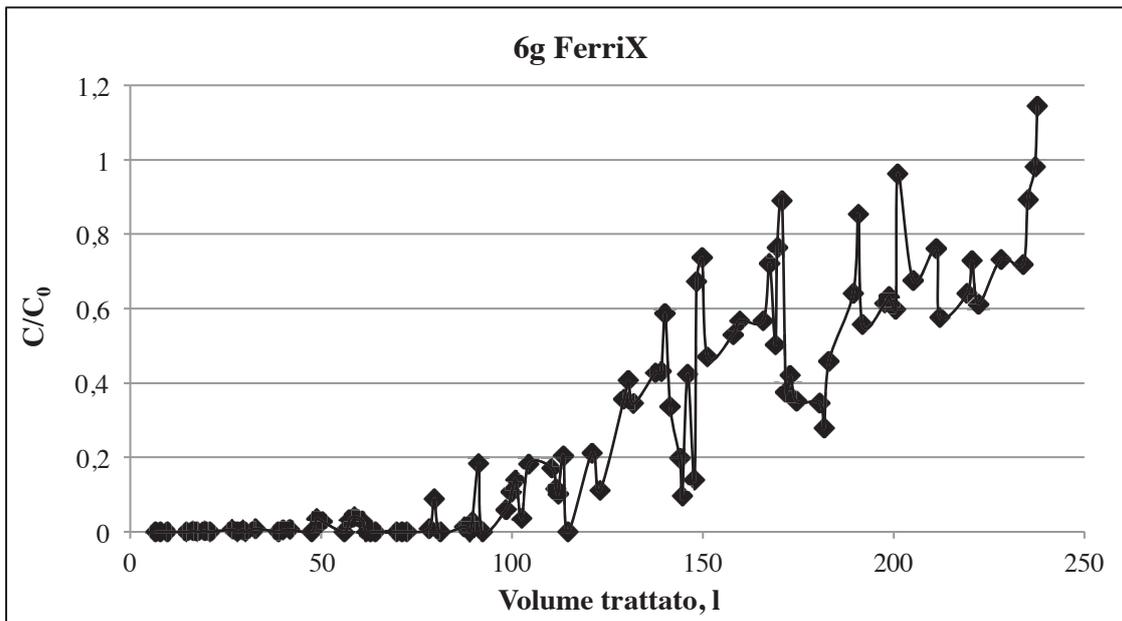
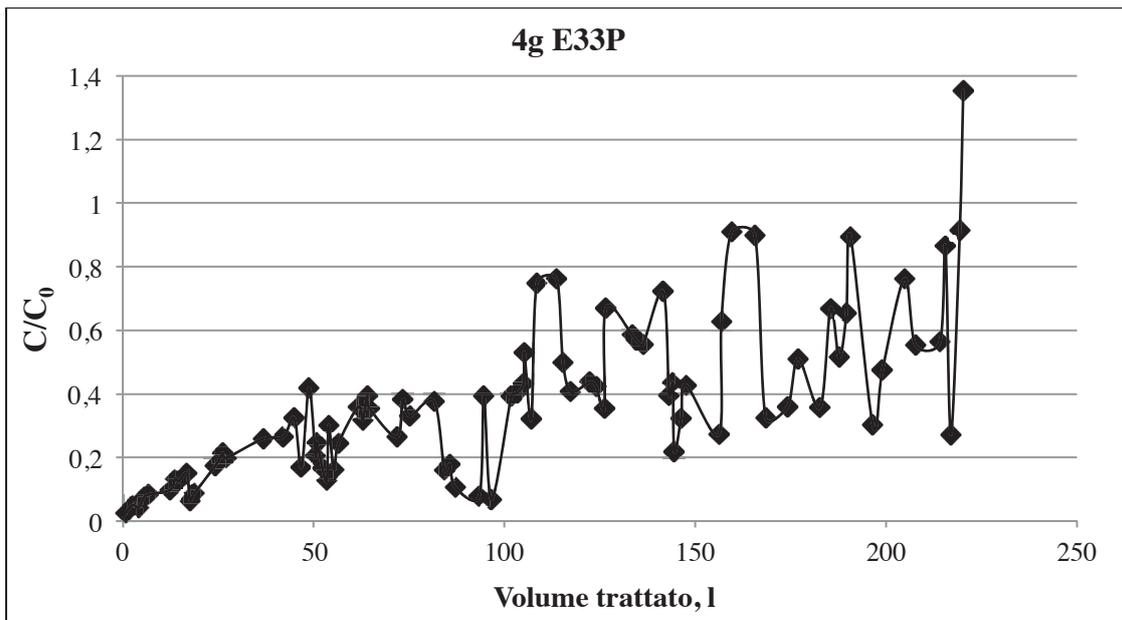


Figura 5.29 - Andamento C/C_0 nella prova condotta con 4g di FerriX.

L'andamento della concentrazione dell'arsenico per un dosaggio in colonna di 4 grammi di FerriX (Figura 5.29) ha evidenziato il superamento del limite di 50 µg l⁻¹ (foratura) intorno ai 60 l di soluzione trattata e l'esaurimento poco oltre i 145 l. Mentre la prova a dosaggio maggiore (6 grammi) ha fornito risultati ancora migliori; l'esaurimento è stato raggiunto oltre i 235 l trattati (Figura 5.30), pertanto l'aumento dell'EBCT ha permesso di sfruttare meglio la capacità adsorbente del materiale. Inoltre la concentrazione di arsenico nell'effluente è stata inferiore a 10 µg l⁻¹ fino ai 90 l.

Figura 5.30 - Andamento C/C_0 nella prova condotta con 6g di FerriX.Figura 5.31 - Andamento C/C_0 nella prova condotta con 4g di E33P.

Per le prove in colonna con Bayoxide E33P, la condizione di esaurimento è stata raggiunta intorno ai 220 l trattati quando sono stati utilizzati 4 g di adsorbente (Figura 5.31), mentre 6 g di E33P hanno permesso di trattare 360 l ad esaurimento (Figura 5.32), cioè 60 l per grammo di adsorbente.

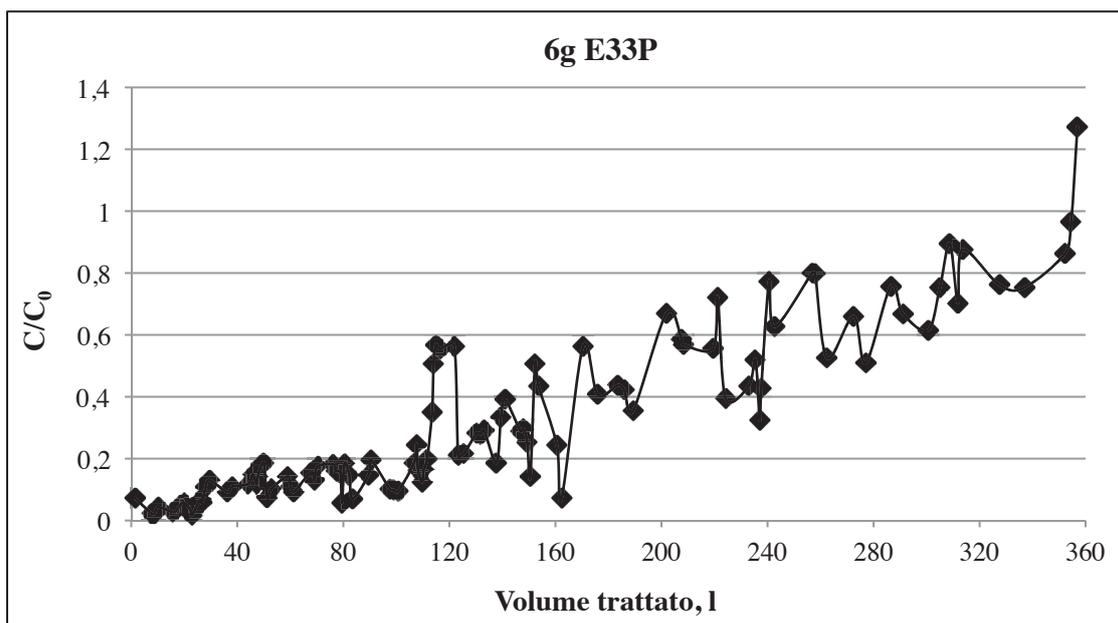


Figura 5.32 - Andamento C/C_0 nella prova condotta con 6g di E33P.

Per effettuare un confronto delle capacità di adsorbimento di As dei prodotti commerciali e dell'OC trattenuto dai TNT PP10 e PP15, si riportano in Tabella 5.14 i volumi di soluzione sintetica trattati in corrispondenza delle condizioni di foratura ed espressi in termini di Bed Volumes (BVs, volume trattato/volume del letto o di colonna).

Adsorbente	BVs @ foratura ($50 \mu\text{g l}^{-1}$)
PP10	5,800
PP15	1,620
FerrIX – 4g	4,062
FerrIX – 6g	5,800
E33P – 4g	2,550
E33P – 6g	5,200

Tabella 5.14 - Confronto delle capacità di adsorbimento a foratura di OC, FerrIX e E33P.

Come si può notare la capacità di trattamento dell'OC è paragonabile a quella degli adsorbenti commerciali.

5.3. Test di filtrazione lenta su sabbia in situ

Il processo di filtrazione lenta a sabbia è stato testato in situ, presso il pozzo n°3 in località Rigoloccio a Gavorrano, con l'intento di trattare il drenaggio alle condizioni in cui si presentava alla "fonte", cioè prima che avvenisse la precipitazione degli (ossi-)idrossidi metallici (Tabella 5.15, IN).

Il filtro è stato realizzato con tre strati sovrapposti di (Figura 5.33): ghiaia grossolana in due pezzature differenti ($\phi = 10 \times 18$ mm per $h = 2$ cm, $\phi = 6 \times 9$ mm per $h = 10$ cm), ghiaia fine ($\phi = 2 \times 3$ mm per $h = 8$ cm) e sabbia silicea ($\phi = 0.6 \times 0.8$ mm per $h = 4$ cm), contenuti in una colonna di plexiglass ($d_i = 19$ cm, $h = 2$ m). Il sistema è stato alimentato mediante una pompa peristaltica con un carico idraulico superficiale di $2 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ ed ha funzionato a gravità con carico idraulico variabile.

L'installazione del filtro è avvenuta il 1° giugno 2011 e lo stesso, a causa di problemi tecnici alla stazione di pompaggio del pozzo, ha potuto operare con discontinuità solo per 107 giorni complessivi.

Dopo le opportune correzioni, escludendo i tempi di fermo e i malfunzionamenti del pilota, si è stimato che il carico idraulico abbia raggiunto il livello massimo di 116 cm di colonna d'acqua nell'arco di circa 3 mesi (Figura 5.34).

	IN	OUT
T (°C)	29.3	17.2
pH	6.8	7.4
ORP (mV)	- 40	130
DO (mg l⁻¹)	0.8	7 - 9
Conducibilità (mS cm⁻¹ @ 25°C)	2.4	1.9
Torbidità (NTU)	130	0.9

Tabella 5.15 - Condizioni (medie) operative del filtro lento a sabbia durante la sperimentazione.

Nella specie è stato osservato un generale aumento del pH dell'effluente rispetto all'NMD, dovuto in parte allo stripping dell'anidride carbonica ed in parte alla rimozione dell'acidità metallica, mentre l'ORP è aumentato in conseguenza dell'aumento del contenuto di ossigeno disciolto del drenaggio (Tabella 5.15).

Il drenaggio neutrale evidenziava una torbidità di colorazione gialla, a testimonianza dell'avvenuta precipitazione di (ossi-)idrossidi metallici, nonostante la frazione disciolta dei metalli fosse superiore alla componente particolata, come confermato dalle analisi chimiche di Tabella 5.17 e Tabella 4.9. Tuttavia la rimozione della torbidità è stata elevata e l'effluente ha riportato una torbidità residua media di 0.9 NTU.

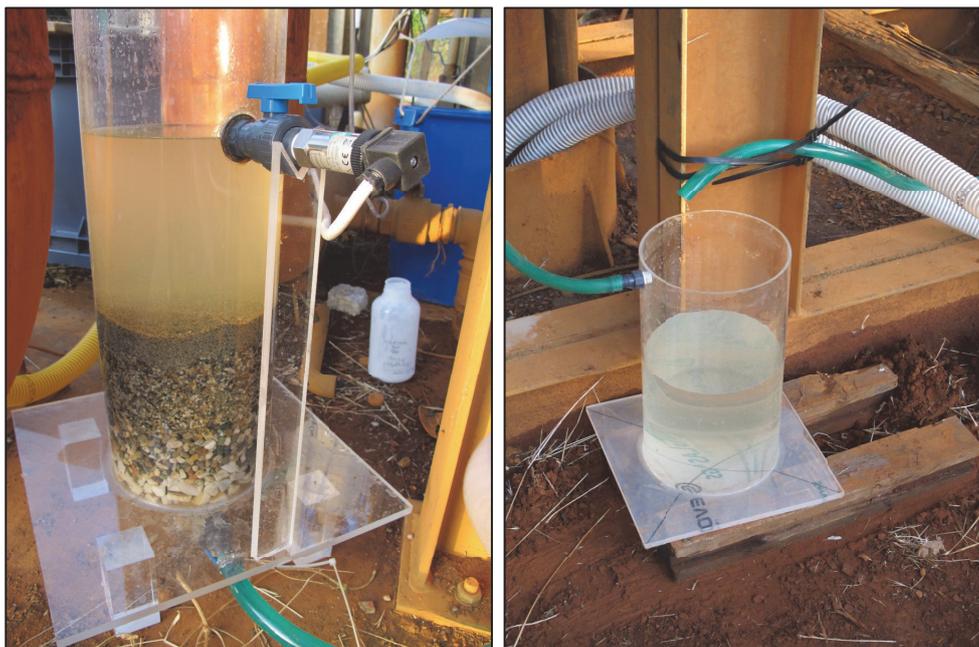


Figura 5.33 - Filtro a sabbia presso il pozzo n°3 in località Rigoloccio a Gavorrano (GR) e il suo effluente.

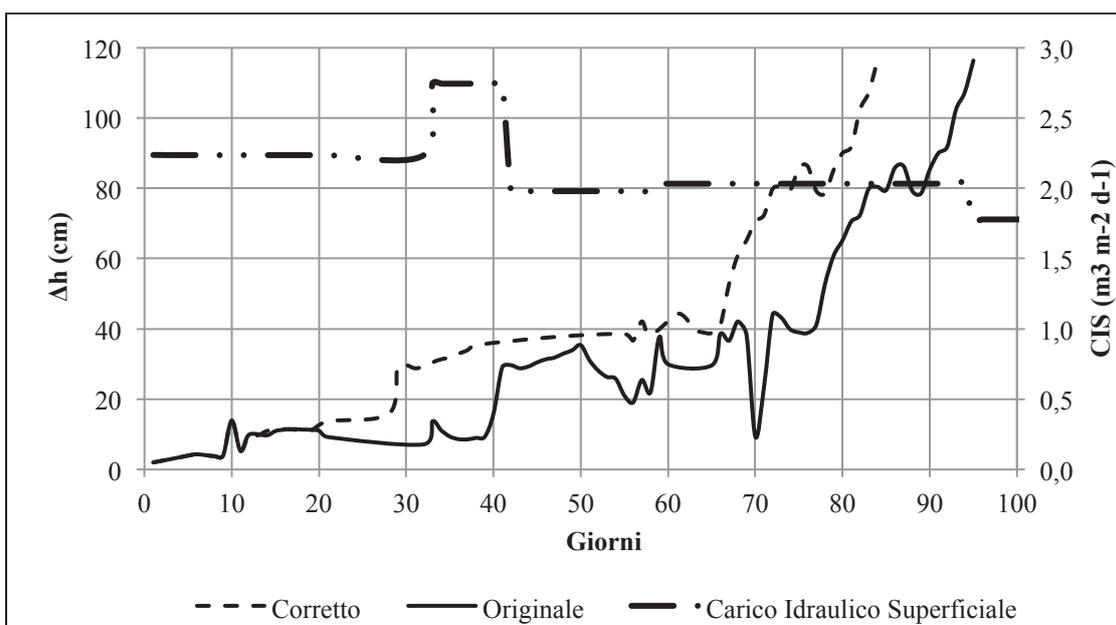


Figura 5.34 - Andamento del carico idraulico del filtro a sabbia in situ.

Di conseguenza la rimozione dei metalli nel processo di filtrazione lenta è dipesa, oltre che dallo stato di ossidazione di ogni metallo, dal loro rateo di precipitazione e da fenomeni di co-precipitazione e adsorbimento.

Le analisi dell'effluente (Tabella 5.17) evidenziano come il filtro lento abbia permesso di rimuovere As, Fe, Mn e Zn formando un cake oca sulla propria superficie, come conferma la Figura 5.35. Inoltre, osservando la Figura 5.36, si può notare come l'OC si sia accumulato principalmente sulla superficie del primo strato di sabbia, mentre solo una minima parte di precipitato si sia formata all'interno di esso. Nello strato inferiore di ghiaia fine si è notata la presenza di alghe verdi, proliferate a seguito dell'esposizione del filtro alla luce solare, piuttosto che di precipitati ocracei.



Figura 5.35 - Cake oca accumulato sul filtro a sabbia in situ.



Figura 5.36 - Dettaglio dell'OC accumulato sul filtro a sabbia in situ.

La rimozione di Fe e As si è dimostrata immediatamente efficace con percentuali superiori al 90% e prossime al 100% per quanto riguarda il ferro. Come si può vedere in Figura 5.37 e Figura 5.38, le concentrazioni di As e Fe nell'effluente sono state costanti durante tutto il periodo della sperimentazione (Tabella 5.17), nonostante le variazioni dei carichi di As e Fe in ingresso al sistema. Alle condizioni di pH/ORP dell'NMD (Tabella 5.15), il Fe ha una cinetica di precipitazione rapida soprattutto in presenza di (ossi-)idrossidi ferrici, che agevolano il processo di catalisi eterogenea; ne consegue che il ferro è stato rimosso grazie a questo processo ed ha permesso di ridurre la concentrazione di As attraverso fenomeni di co-precipitazione ed adsorbimento.

I dati in Tabella 5.16 mostrano che il rateo di rimozione areale di Fe è stato pari a $26 \text{ gFe}_{\text{tot}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ in media, mentre sono stati rimossi quasi $80 \text{ } \mu\text{gAs}_{\text{tot}} \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Inoltre anche i ratei di rimozione delle frazioni disciolte sono risultati elevati e pari rispettivamente al 70% e al 76% della rimozione complessiva di As e Fe, confermando l'influenza della catalisi eterogenea sulla precipitazione del Fe e dei fenomeni di adsorbimento dell'As sugli (ossi-)idrossidi ferrici.

	mgAs m ⁻² d ⁻¹		gFe m ⁻² d ⁻¹		gMn m ⁻² d ⁻¹		gZn m ⁻² d ⁻¹	
	T	D	T	D	T	D	T	D
Max	111.73	87.76	35.11	29.23	3.88	3.90	0.31	0.31
Medio	78.17	54.85	25.94	19.85	2.04	2.13	0.22	0.21
Min	32.85	17.43	17.53	7.54	0.18	0.40	0.09	0.15

Tabella 5.16 - Ratei di rimozione areale: T – totale, D – disciolto.

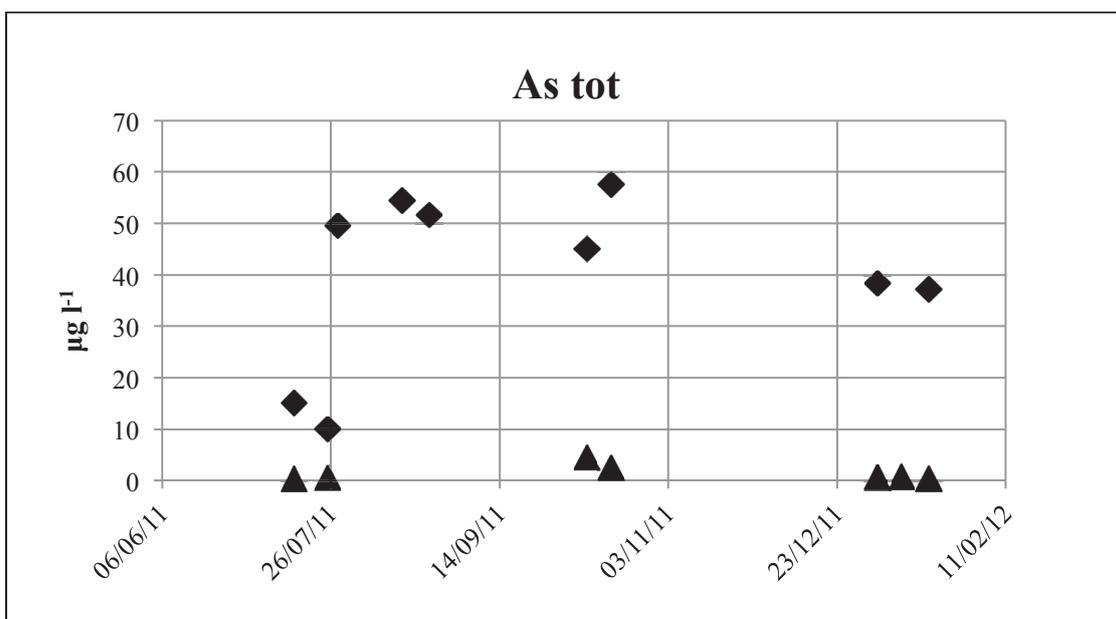


Figura 5.37 - Arsenico in ingresso (◆) e uscita (▲) dal filtro.

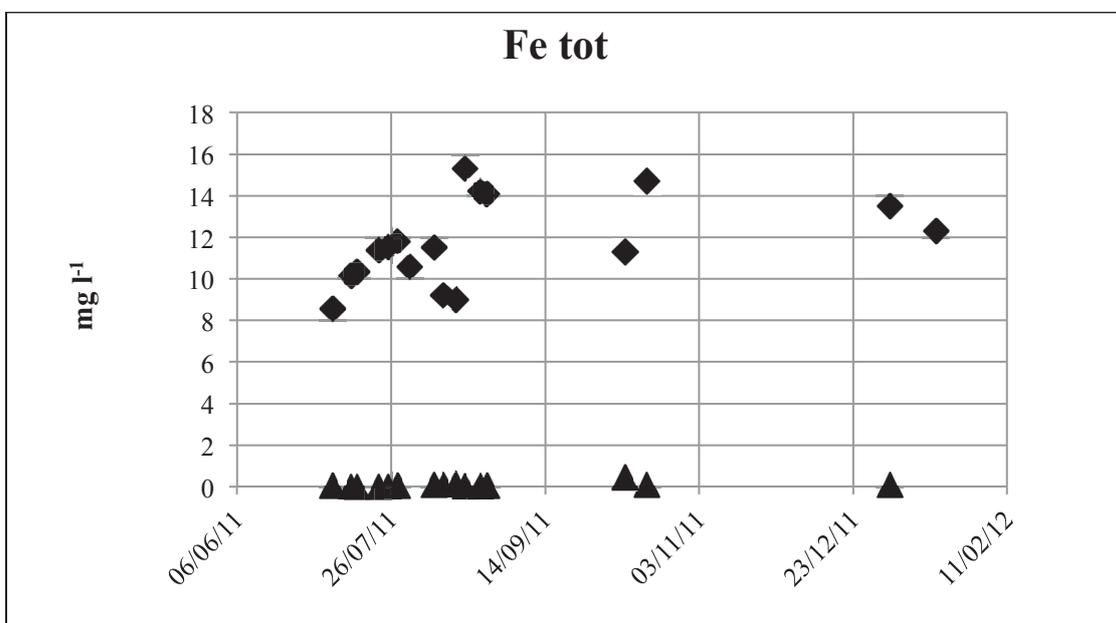


Figura 5.38 - Ferro in ingresso (◆) e uscita (▲) dal filtro.

Il rateo di rimozione del Mn è incrementato nel tempo (Figura 5.39) fino a registrare un massimo di $3.9 \text{ gMn m}^{-2} \text{ d}^{-1}$; l'accumulo di biossido di Mn e la sua azione catalitica hanno sicuramente agevolato la maturazione del filtro ed il raggiungimento di concentrazioni residue di Mn inferiori a 0.2 mg l^{-1} nell'effluente, tuttavia, considerando anche i risultati delle prove di laboratorio, è probabile che sia stata determinante l'azione svolta da microrganismi Mn-ossidanti. Il Mn può essere ossidato da numerosi batteri, funghi e lieviti (*Leptothrix*, *Metallogenium*, *Arthrobacter*, *Pedomicrobium*, *Pseudomonas*, ecc.) come hanno riportato in letteratura diversi autori (Ghiorse, 1984; Brock et al., 1994, Ghiorse and Ehrlich, 1992), ma i più probabili attori dell'ossidazione biologica sono i batteri della specie *Leptothrix Ochracea*, i quali crescono e proliferano in maniera ottimale in range di temperatura e di pH rispettivamente di $10 - 35 \text{ }^\circ\text{C}$ e $6.5 - 7.5$ unità (Nelson et al., 1999; Katsoyiannis et al., 2004), che comprendono appunto le condizioni della sperimentazione (Tabella 5.15). Quest'ipotesi è stata formulata perché è stato riscontrato un calo delle prestazioni in seguito alle pause di lavoro del filtro. Dal 26 agosto al 4 ottobre 2011 c'è stato un primo fermo del ciclo di filtrazione e la percentuale di rimozione si è ridotta dal 92 al 57%; in seguito, durante il periodo invernale, il pilota ha subito altri due fermi prolungati fino ad azzerare completamente la rimozione di Mn (Tabella 5.17, Figura 5.39). Se il metallo fosse stato rimosso grazie a fenomeni di ossidazione chimica, non sarebbero avvenuti tali cali di prestazioni del filtro o quanto meno sarebbero stati più contenuti; inoltre il manganese si presenta come ione manganoso a pH neutro e solo una catalisi biologica permette una precipitazione massiccia in tempi rapidi (Sung & Morgan, 1981; Rose et al., 2003). Durante i fermi del filtro pilota è venuto a mancare lo ione Mn^{2+} , cioè il substrato per il metabolismo della biomassa Mn-ossidante, e nel periodo invernale la temperatura è calata rispetto ai 30°C tipici del drenaggio di miniera scendendo al di sotto dei 10°C e al di fuori del range ottimale per la proliferazione della biomassa. Queste evidenze supportano l'ipotesi di un processo mediato biologicamente, tuttavia sono necessarie ulteriori indagini per comprendere al meglio tali meccanismi.

Riassumendo, il filtro ricoperto dal cake oca è riuscito a rimuovere fino a $35 \text{ gFe m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e $3.9 \text{ gMn m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, ma, prendendo in considerazione il rateo medio di rimozione del

manganese pari a $2 \text{ gMn m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, è possibile affermare che tale trattamento richiede un'area molto più contenuta rispetto ai processi passivi utilizzati abitualmente nel trattamento di drenaggi di miniera. Un altro aspetto interessante è che il rateo di rimozione della frazione disciolta di Mn (Mn^{2+}) è risultato paragonabile a quello complessivo del metallo, confermando l'importanza dei fenomeni di ossidazione/precipitazione eterogenea catalizzata.

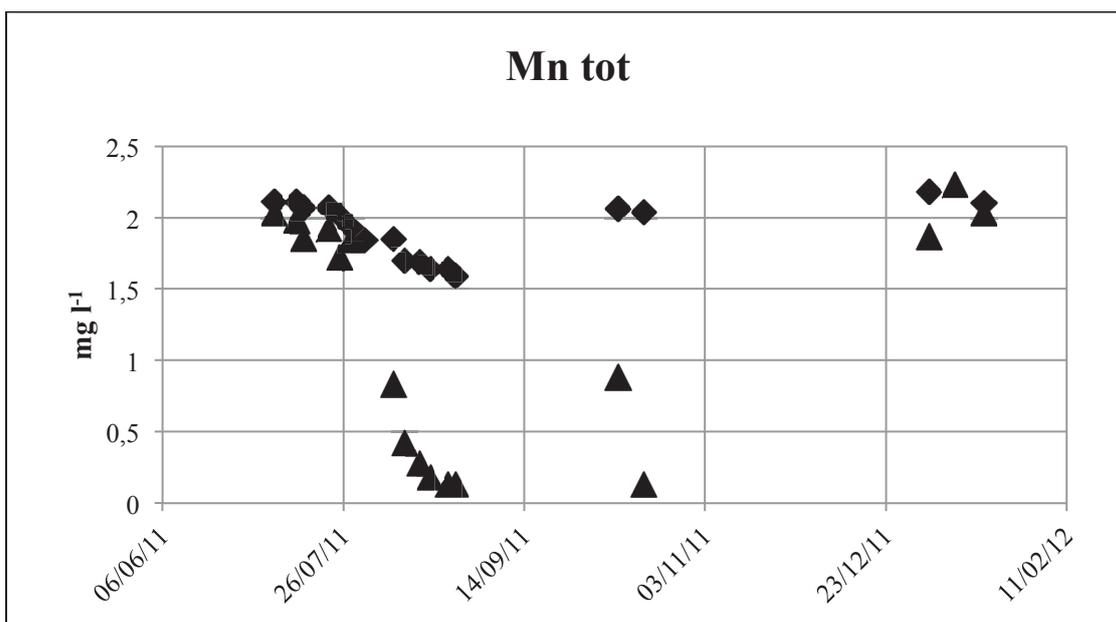


Figura 5.39 - Manganese in ingresso (◆) e uscita (▲) dal filtro.

Il contenuto di Zn è stato ridotto del 48% in media, ma tale rimozione non è stata costante come illustra la Figura 5.40. Infatti, alle condizioni di pH/ORP dell'NMD, lo zinco si presentava principalmente sotto forma di ione Zn^{2+} (Tabella 5.17) e non si sono verificati fenomeni di adsorbimento e/o scambio ionico con l'OC in grado di rimuovere più del 43% di Zn^{2+} e $0.31 \text{ gZn m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Per comprendere e migliorare la rimozione complessiva dello zinco è necessario svolgere ulteriori indagini.

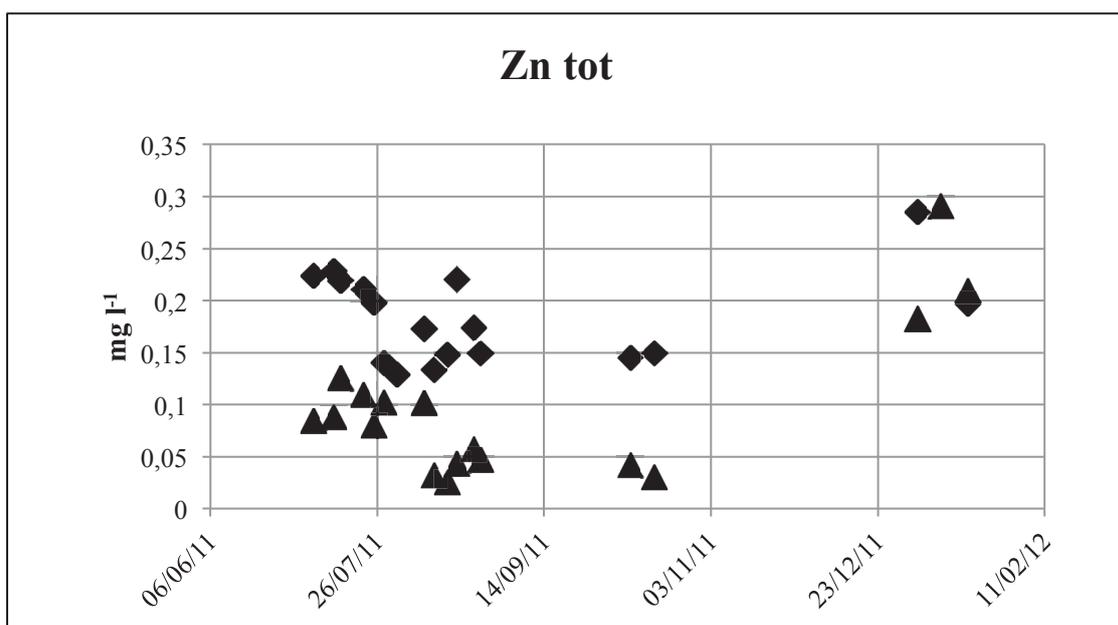


Figura 5.40 - Zinco in ingresso (◆) e uscita (▲) dal filtro.

Giorno di lavoro	As		R		Fe		Mn		R		Zn		R									
	µg l ⁻¹		%		mg l ⁻¹		mg l ⁻¹		%		mg l ⁻¹		%									
	IN	OUT	T	D	T	D	T	D	T	D	T	D	T	D								
n°	T	D	T	D	T	D	T	D	T	D	T	D	T	D								
11					8.55	7.75	0.05	0	99.4	100	2.11	2.12	2.03	1.86	3.8	12.3	0.224	0.185	0.084	0.076	62.5	58.9
14					10.2	9.55	0	0	100	100	2.11	2.1	1.98	1.89	6.2	10	0.228	0.214	0.088	0.076	61.4	64.5
16	15	7.8	0.3	0	100	100	0	0	100	100	2.07	2	1.85	1.82	10.6	9	0.219	0.209	0.125	0.117	42.9	44
20					11.4	11	0	0	100	100	2.07	2.03	1.92	1.9	7.2	6.4	0.211	0.179	0.109	0.088	48.3	50.8
20	10	0.6	0.6	0	94	100	0	0	100	100	2.01	2	1.72	1.65	14.4	17.5	0.198	0.173	0.08	0.073	59.6	57.8
21	49.5				11.8	10.4	0.05	0.02	99.6	99.8	1.93	1.89	1.84	1.51	4.7	20.1	0.14	0.122	0.102	0.056	27.1	54.1
21					10.6	9.8					1.84	1.8					0.129	0.053				
28					11.5	8.5	0.1	0.09	99.1	98.9	1.85	1.82	0.83	0.79	55.1	56.6	0.173	0.098	0.101	0.036	41.6	63.3
31					9.2	8.9	0.08	0.04	99.1	99.6	1.7	1.68	0.42	0.41	75.3	75.6	0.133	0.03	0.032	0.03	75.9	0
35	54.4				9	8.6	0.14	0.01	98.4	99.9	1.69	1.65	0.28	0.13	83.4	92.1	0.148	0.11	0.025	0.014	83.1	87.3
38					15.3	11.8	0.03	0.01	99.8	99.9	1.64	1.62	0.18	0.18	89.0	88.9	0.22	0.141	0.043	0.039	80.5	72.3
40	51.6				14.2	11	0.02	0.01	99.9	99.9	1.64	1.55	0.13	0.08	92.1	94.8	0.174	0.134	0.057	0.046	67.2	65.7
43					14.1		0.05	0.03	99.6		1.59		0.13	0.09	91.8		0.149		0.047	0.04	68.5	
50	45.1	40.1	4.5	2.4	90	94	11.3	10.7	0.45	0.02	2.06	1.98	0.88	0.49	57.3	75.3	0.145	0.126	0.042	0.04	71	68.3
54	57.5	44.8	2.5	1.6	95.7	96.4	14.7	14.4	0.09	0.01	2.04	2	0.13	0.08	93.6	96.0	0.149	0.111	0.03	0.025	79.9	77.5
79	38.4	25	0.7	0.55	98.2	97.8	13.5	11.7	0.09	0.08	2.18	2.15	1.87	1.83	14.2	14.9	0.285	0.203	0.182	0.178	36.1	12.3
86			0.7	0.6									2.23	2.22					0.291	0.287		
91	37.2	22.8	0.4	0.25	98.9	98.9	12.3	11.2			2.1	2.07	2.03	2.02	3.3	2.4	0.209	0.207	0.197	0.185	5.7	10.6
Media	39.9	23.5	1.4	0.8	96.5	96.7	11.7	10.4	0.08	0.02	1.92	1.9	1.2	1.11	37.3	41.4	0.18	0.14	0.1	0.08	47.8	42.3

Tabella 5.17 - Analisi del drenaggio influente e dell'effluente dal filtro a sabbia (d = disciolto, t = totale).

5.4. Test di filtrazione lenta su TNT in situ

Il processo di filtrazione lenta su TNT è stato testato in situ, presso il pozzo n°3 in località Rigoloccio a Gavorrano, con l'intento di valutare: la possibilità di ossidare i metalli presenti all'interno dell'NMD mediante l'insufflazione d'aria (ossigeno) e la capacità del TNT Viledon Novatexx 2481® di trattenere gli (ossi-)idrossidi.

A tale scopo è stato realizzato un impianto pilota composto di due sezioni: un reattore/ossidatore (eterogeneo) (Figura 5.44) e un filtro in TNT (Figura 5.43). Questo pilota è stato avviato il 23 novembre 2011 ed ha operato con discontinuità, per 77 giorni complessivi, fino al 15 maggio 2012. Anche in questo caso, come per il filtro a sabbia, le pause di lavoro sono state la conseguenza di malfunzionamenti della stazione di pompaggio del pozzo. In Tabella 5.18 si riportano le caratteristiche dell'impianto.

	Reattore	Filtro
Volume (l)	3.8	1
Volume liquido (l)	3	1
Superficie (m²)	0.01	0.01
Carico idraulico superficiale (m³ m⁻² d⁻¹)		7.7 (4.4 - 13.6)
Portata (m³ d⁻¹)	0.09 (0.05 - 0.13)	
Ricircolo (m³ d⁻¹)	3.24 (2.88 - 3.6)	
Rapporto di ricircolo	36 (22 - 72)	

Tabella 5.18 - Caratteristiche dell'impianto pilota di ossidazione/precipitazione e filtrazione su TNT.

Come si può notare nella Figura 5.41, l'NMD è stato alimentato alla base del reattore mediante una pompa dosatrice. Prendendo spunto dall'apparato sperimentale utilizzato da Jarvis & Younger (2001), metà del reattore è stata riempita con materiale ad elevata superficie specifica (supporti per la biomassa in PVC utilizzati nella depurazione delle acque) affinché fungesse da nucleo di precipitazione per il ferro e promuovesse la catalisi eterogenea ad opera degli (ossi-)idrossidi ferrici (Figura 5.44). Il reattore è stato dotato di uno spazio di testa, di uno sfiato per aria e CO₂ e di uno scarico a stramazzo, dal quale veniva prelevato l'NMD con una pompa (a diaframma) a portata costante. Tale pompa è stata dotata anche di una valvola di aspirazione dell'aria in mandata per

creare la miscela aerata (ossigenata), che, attraverso la regolazione della valvola a tre vie, veniva in parte ricircolata in testa all'impianto e in parte filtrata.

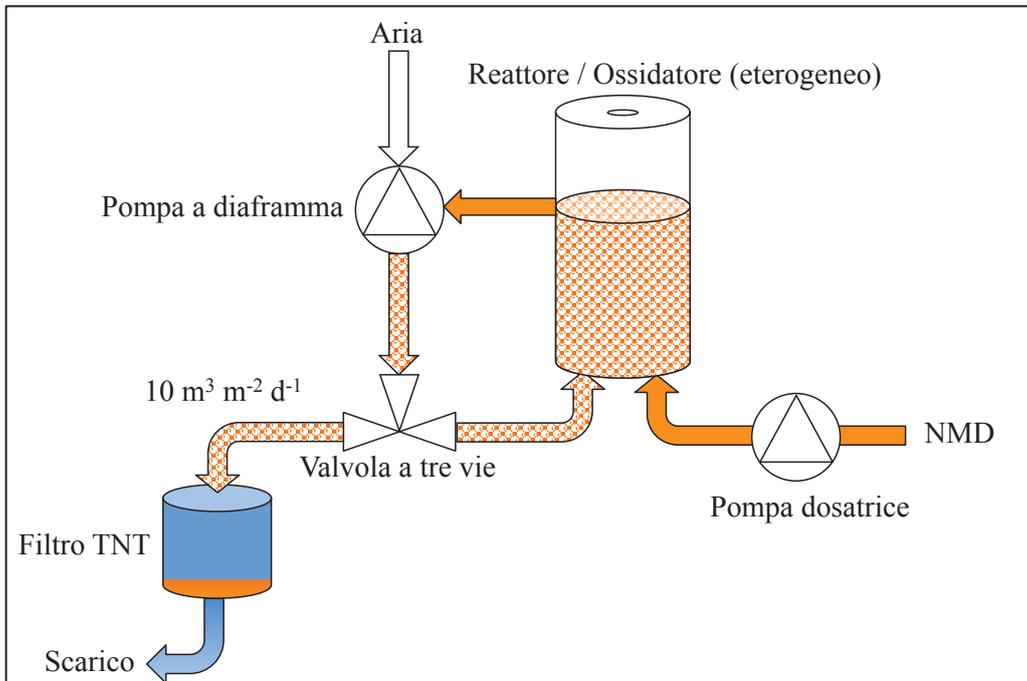


Figura 5.41 - Schema dell'impianto pilota di ossidazione/precipitazione e filtrazione su TNT.



Figura 5.42 - Impianto pilota di ossidazione/precipitazione e filtrazione su TNT.



Figura 5.43 – Filtro di TNT allo start-up dell'impianto pilota (sinistra) e dopo alcuni mesi di funzionamento (destra).



Figura 5.44 - Reattore/ossidatore allo start-up dell'impianto pilota (sinistra) e dopo alcuni mesi di funzionamento (destra).

L'impianto pilota è stato realizzato con materiali inadatti a sopportare alte pressioni, quindi è stato gestito mantenendo bassa la pressione della sezione filtrante per evitare danni e perdite al sistema. Di conseguenza, durante la sperimentazione il carico idraulico superficiale del filtro, inizialmente pari a $13.6 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, è stato ridotto fino a $4.4 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ per non eccedere la pressione di 1 bar (Figura 5.45). In maniera simile è stata ridotta la portata di alimentazione del pilota al fine di mantenere stabile il livello

idrico all'interno del reattore ed evitare sversamenti. Nonostante il rapporto di ricircolo sia variato tra 22 e 72 in funzione della portata di alimentazione e della regolazione della valvola a tre vie, non sono state riscontrate variazioni nelle performance del sistema. Infatti, l'insufflazione d'aria ha permesso di aumentare stabilmente il pH, fino ad un valore medio prossimo a 8 unità, e di raggiungere la saturazione dell'ossigeno disciolto mantenendo sempre positivo il potenziale ossidoriduttivo dell'effluente, nonostante i picchi negativi registrati in alcuni periodi (Figura 5.46, Tabella 5.19).

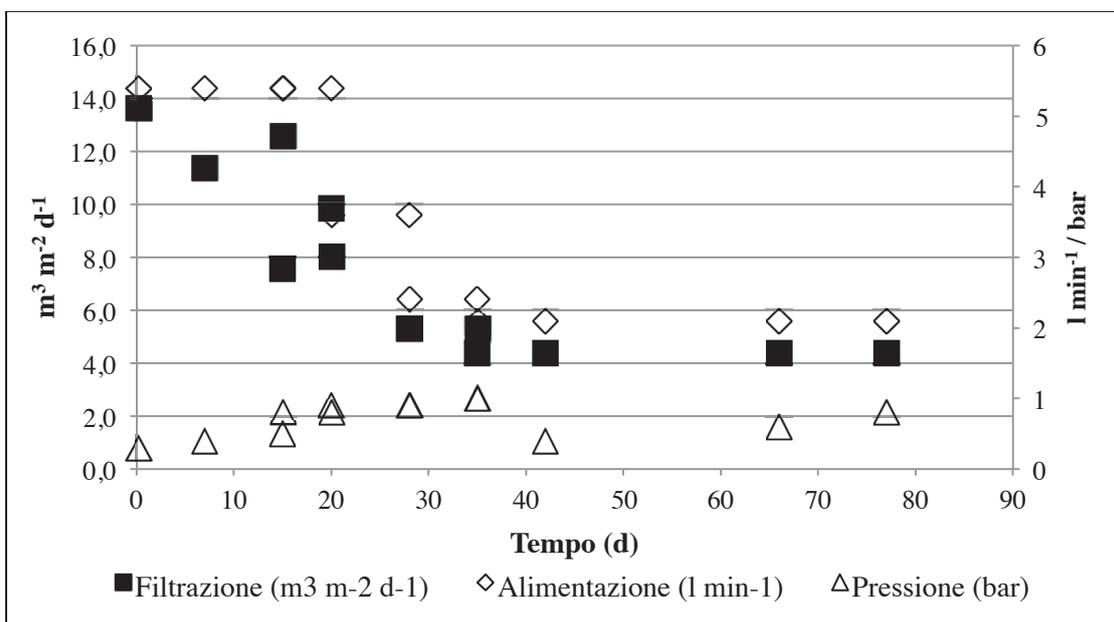


Figura 5.45 - Andamento della portata di alimentazione del pilota e del carico idraulico superficiale e della pressione del filtro.

	IN	OUT
T (°C)	27.3	18.7
pH	6.8	7.9
ORP (mV)	-171	53.4
DO (mg l ⁻¹)	0.8	9 - 10
Conducibilità (mS cm ⁻¹ @ 25°C)	2.4	1.8
Torbidità (NTU)	156	3.5

Tabella 5.19 - Condizioni (medie) operative dell'impianto pilota di ossidazione e filtrazione su TNT durante la sperimentazione.

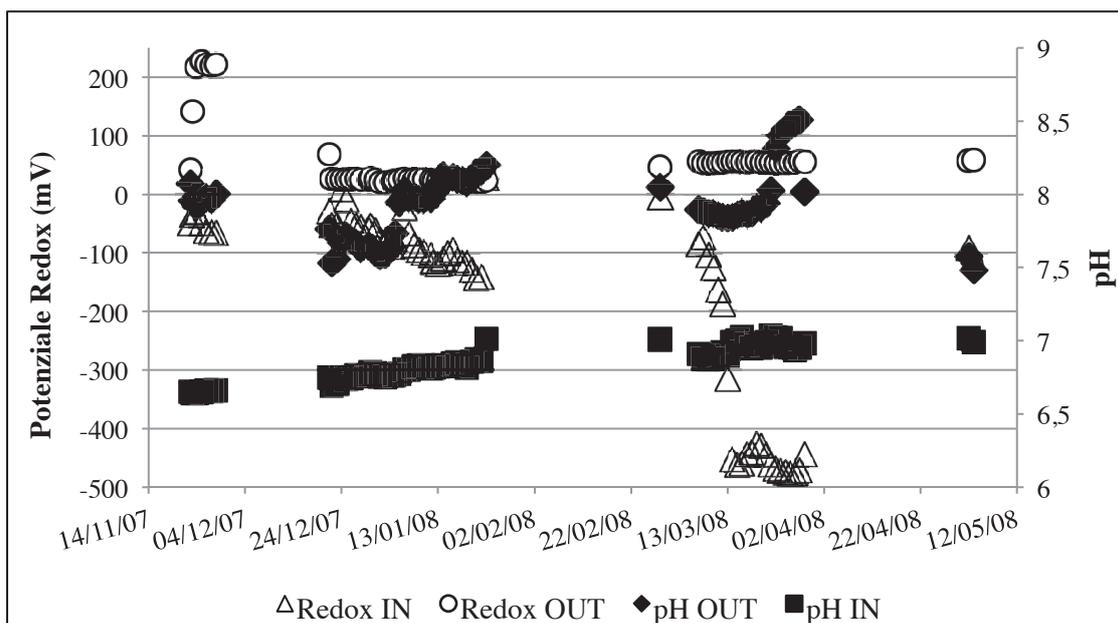


Figura 5.46 - Andamento di pH e ORP durante la sperimentazione dell'impianto pilota di ossidazione e filtrazione su TNT in situ.

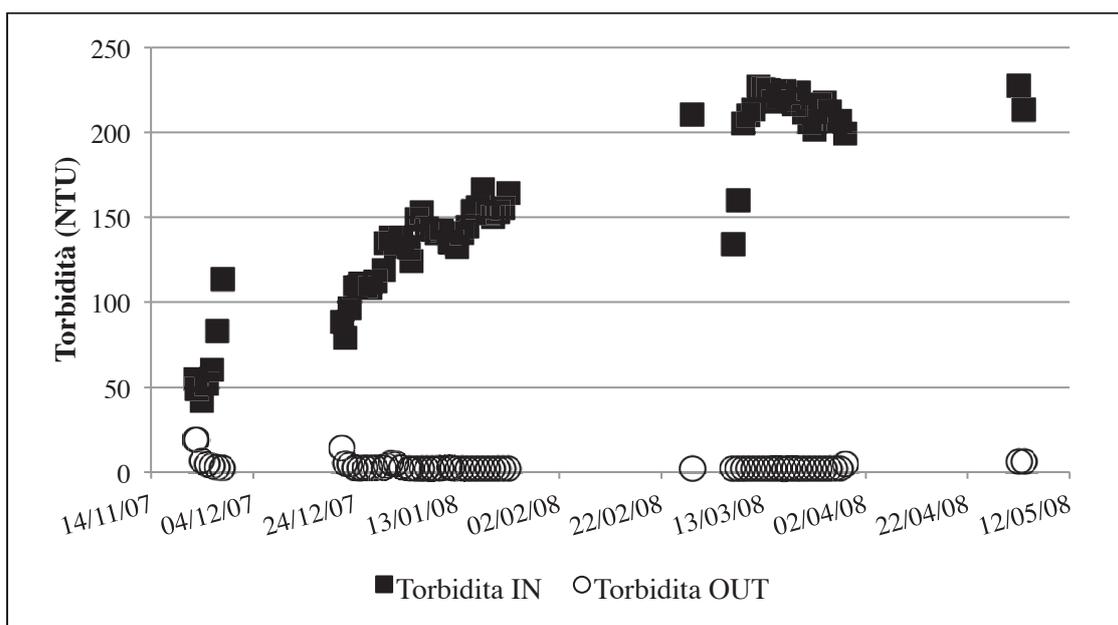


Figura 5.47 - Andamento della torbidità durante la sperimentazione dell'impianto pilota di ossidazione e filtrazione su TNT in situ.

Dal punto di vista della rimozione della torbidità, il filtro ha mostrato un'ottima capacità filtrante. Infatti, la torbidità dell'effluente è diminuita da 19 a 2.6 NTU nell'arco delle prime 24 ore di funzionamento ed ha superato i 10 NTU solo a seguito di una perturbazione del filtro dopo la prima pausa di lavoro. Nel prosieguo la torbidità

dell'effluente si è mantenuta a livelli trascurabili. Tale fenomeno è dovuto al fatto che lo spessore iniziale del cake accumulato sul TNT era ridotto ed è diventato consistente e compatto con il procedere della sperimentazione, evitando il rilascio di particelle nell'effluente in conseguenza a variazioni di pressione/portata.

Tempo		d	0.2	7	15	20	27	35
Al	Pozzo	T	0.039	0.043				0.04
		D		0.026				
	Reattore	T	0.0465	0.039	0.011	0.012	<0.01	0.033
		D				<0.01	<0.01	<0.01
	Filtro	T		0.043	<0.01	<0.01	0.064	<0.01
	As	Pozzo	T	0.039	0.055			
D				0.027				
Reattore		T	0.031	0.037	0.095	0.101	0.015	0.001
		D				0.012	<0.001	<0.001
Filtro		T		0.011	0.012	0.006	<0.001	<0.001
Fe		Pozzo	T	15.65	16.36			
	D			9.941				
	Reattore	T	8.388	7.571	22.2	23.52	4.642	1.302
		D				1.608	0.896	0.145
	Filtro	T		0.649	0.146	0.137	0.21	0.072
	Mn	Pozzo	T	2.12	2.64			
D				2.59				
Reattore		T	2.19	2.5	2.36	2.48	2.35	2.41
		D				2.39	2.28	2.25
Filtro		T		2.52	2.3	2.43	2.45	2.3
Zn		Pozzo	T	0.099	0.425			
	D			0.354				
	Reattore	T	0.525	1.357	0.253	0.24	0.22	0.11
		D				0.134	0.171	0.081
	Filtro	T		0.243	0.123	0.131	0.166	0.085

Tabella 5.20 - Analisi chimiche (mg l⁻¹) del drenaggio nelle varie sezioni dell'impianto durante la prima fase della sperimentazione: pozzo – influente del pilota, reattore – effluente del reattore, filtro – effluente del pilota.

Analizzando i risultati delle analisi chimiche riportate in Tabella 5.20 è evidente che l'impianto pilota ha rimosso Al e Zn in maniera altalenante, mentre il Fe è stato effettivamente accumulato al suo interno. Infatti, l'effluente dell'ossidatore ha mostrato tenori crescenti di Fe_{tot} e contenuti decrescenti di Fe²⁺, confermando l'effettiva

ossidazione del metallo; ciò è testimoniato anche dall'aspetto del reattore (Figura 5.44), il cui interno è stato oscurato in seguito all'accumulo degli (ossi-)idrossidi ferrici. La precipitazione ha permesso di ottenere un'ottima rimozione in seguito alla filtrazione su TNT e il contenuto di Fe dell'effluente è diminuito nel tempo fino ad ottenere un tenore residuo inferiore a 0.1 mgFe l^{-1} . I fenomeni di co-precipitazione ed adsorbimento sui composti ferrici hanno permesso di ridurre anche il contenuto di As dell'NMD fino alla sua completa rimozione.

Diversamente, il Mn non è stato rimosso perché il rateo di filtrazione (più rapido rispetto a quello utilizzato nelle altre prove di laboratorio e in situ) è stato tale da ostacolare la catalisi eterogenea nell'OC e non ha permesso di ossidare lo ione manganoso Mn^{2+} , che è stato scaricato nell'effluente.

Ad ogni modo va sottolineato che i rendimenti sono dipesi dal carico idraulico superficiale, come testimoniano i grafici di Figura 5.48 e Figura 5.49, dove i tenori di As e Fe dell'effluente sono diminuiti al calare della portata filtrata. Quindi è necessario un ulteriore studio a scala pilota con un sistema in pressione per valutare in maniera più approfondita le performance dell'intero processo.

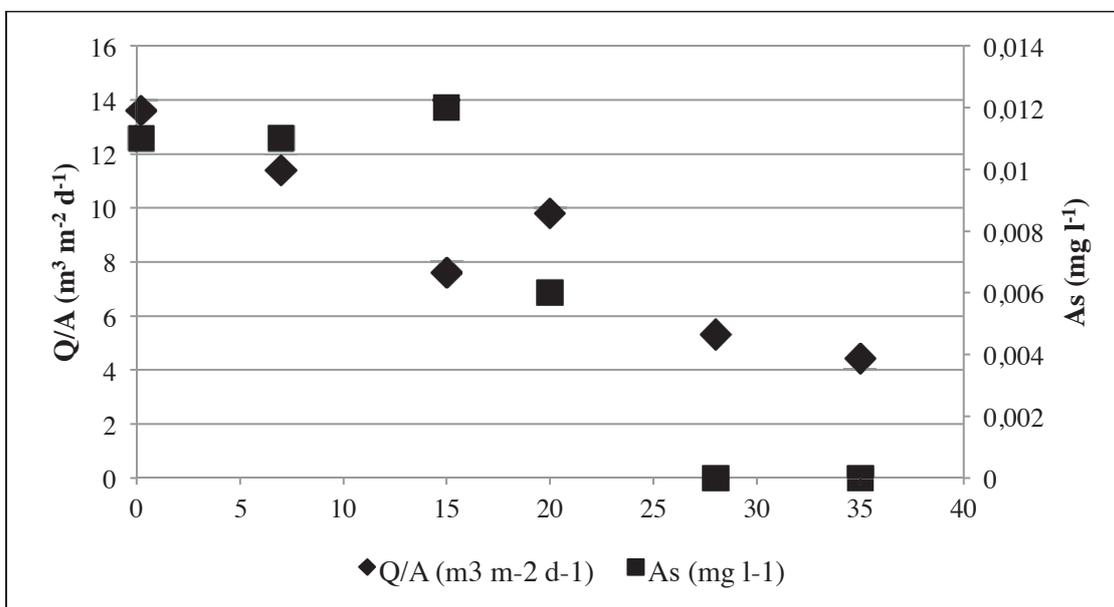


Figura 5.48 - Andamento del carico idraulico superficiale del filtro e del tenore di arsenico nell'effluente.

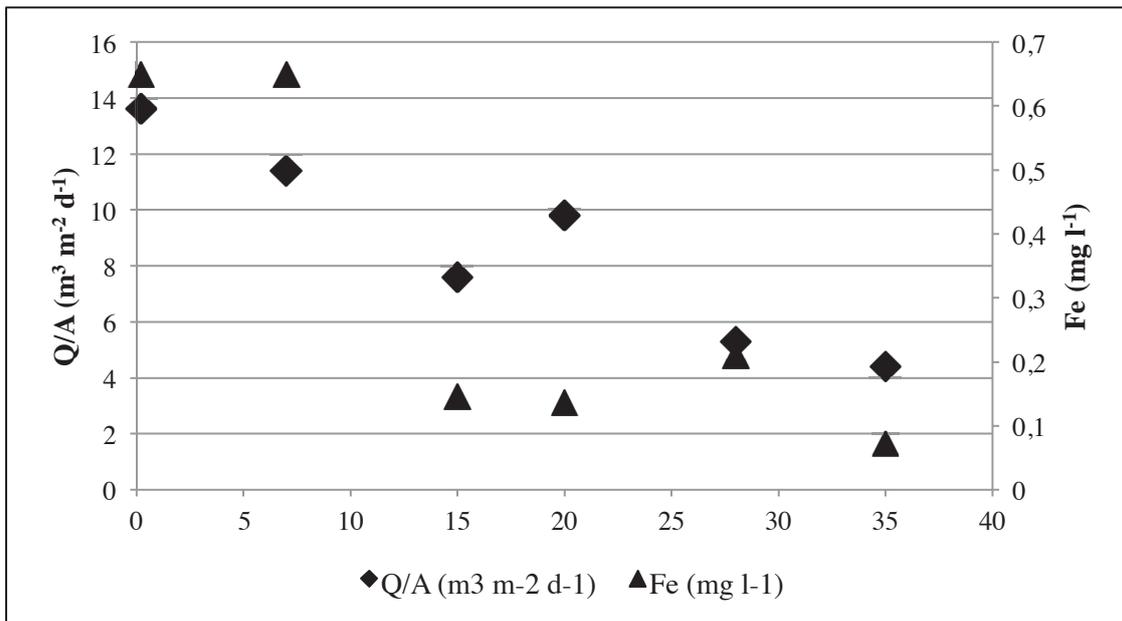


Figura 5.49 - Andamento del carico idraulico superficiale del filtro e del tenore di ferro nell'effluente.

5.5. Test di laboratorio per il trattamento attivo del drenaggio di Niccioleta

L’NMD di Niccioleta è caratterizzato da una grande portata volumetrica e necessita di un’area molto ampia (quasi 13,000 m²) per essere filtrato “lentamente”, ma essendo sversato lungo il versante di una montagna non è possibile utilizzare un trattamento di questo genere. Per migliorare la qualità delle acque è necessario utilizzare un trattamento di tipo attivo, dove il dosaggio di reagenti favorisce la precipitazione e la sedimentazione degli (ossi-)idrossidi metallici in tempi e spazi (volumi) contenuti.

Per valutare quali fossero i reagenti, i dosaggi e i tempi di trattamento più adatti, sono stati eseguiti alcuni test di laboratorio:

- prove di sedimentabilità in becher: per capire la tendenza naturale a sedimentare delle particelle di (ossi-)idrossido formate dall’NMD;
- jar test con il dosaggio di diversi tipi di chemicals (agenti alcalini e flocculanti): per individuare i reagenti, le concentrazioni e i tempi di trattamento (neutralizzazione, coagulazione, flocculazione) opportuni;
- prove di sedimentabilità statica in colonna: per studiare l’andamento della sedimentazione lungo la colonna d’acqua;
- prove di sedimentabilità dinamica in colonna con carico idraulico imposto: per individuare il massimo carico idraulico applicabile e utile al dimensionamento di un sedimentatore.

I test di sedimentabilità in becher sono stati eseguiti alcune ore dopo il campionamento dell’NMD a precipitazione (almeno parziale) degli (ossi-)idrossidi metallici avvenuta. In primo luogo il drenaggio è stato versato e agitato nel becher per distribuire i colloidi in maniera uniforme e in seguito, a intervalli definiti, sono stati prelevati dal rubinetto dei campioni per monitorare la torbidità e stimare la velocità di sedimentazione dei precipitati (Figura 5.52).

Nella Tabella 5.21 sono riportati i risultati dei test, dove si può notare che la 1° prova è stata eseguita su un campione con pH e torbidità iniziale minore, perché gli (ossi-) idrossidi non erano completamente formati.

Prova	1°			2°			3°		
pH	6.7			7			7		
Prof. prelievo (cm)	4.4			6			6.3		
Tempo (min)	Torb. (NTU)	Residuo (%)	Velocità (cm min ⁻¹)	Torb. (NTU)	Residuo (%)	Velocità (cm min ⁻¹)	Torb. (NTU)	Residuo (%)	Velocità (cm min ⁻¹)
0	105	-	-	184	-	-	179	-	-
1	105	100	4.4	178	96.7	6	177	98.9	6.3
2	104	99	2.2	167	90	3	171	95.5	3.15
4	103	98.1	1.1	158	85.9	1.5	165	92.2	1.575
8	90	85.7	0.55	134	72.8	0.75	149	83.2	0.788
16	86	81.9	0.275	113	61.4	0.375	144	80.4	0.332
32	83	79	0.147	84	45.4	0.188	120	67	0.197

Tabella 5.21 - Risultati delle prove di sedimentabilità in becher.

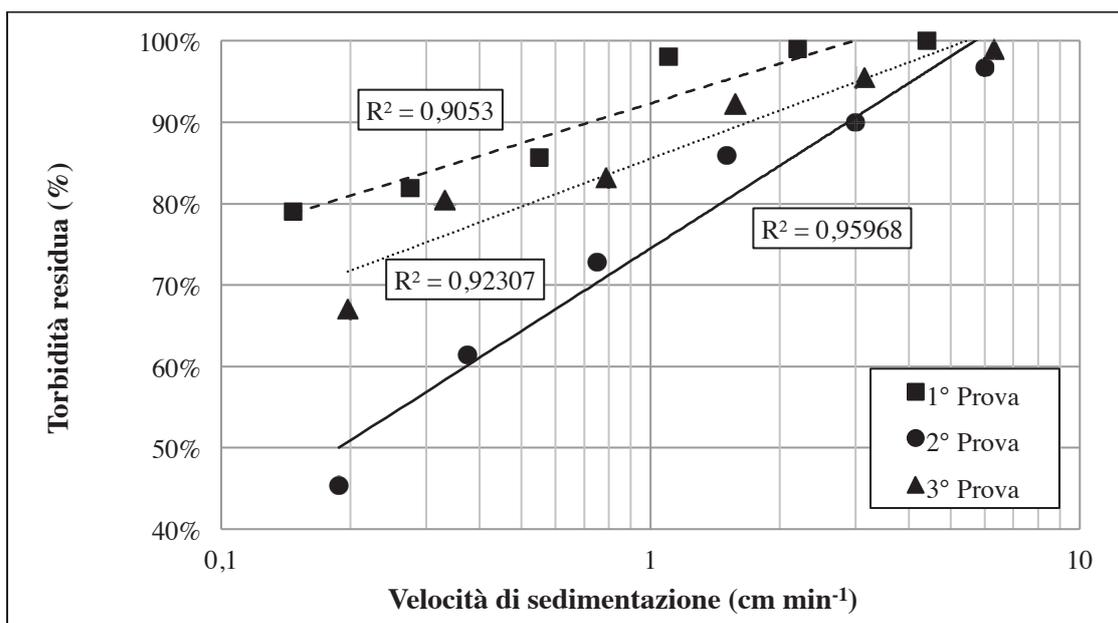


Figura 5.50 – Torbidità residua vs velocità di sedimentazione (scala logaritmica).

Conoscendo la profondità del rubinetto rispetto al pelo libero è stata calcolata la velocità di sedimentazione ed è stato ricavato il grafico di Figura 5.50, dove si può notare che la velocità di sedimentazione per ottenere una rimozione massiccia della torbidità è inferiore a 1 mm min⁻¹.

Questi risultati indicano chiaramente che le particelle dei composti metallici sedimentano molto lentamente, tanto che la torbidità media residua dopo 30 minuti è risultata superiore al 50% del valore iniziale.

Per favorire la precipitazione e sedimentazione dei colloidi è necessario dosare dei reagenti chimici in grado di formare e aggregare i fiocchi. Per lo svolgimento dei jar test sono stati utilizzati i seguenti reagenti:

- calce spenta (Ca(OH)_2);
- polielettrolita anionico: diversi prodotti commerciali.

La calce è stata utilizzata per innalzare il pH e facilitare la precipitazione dei metalli. Questo reagente è poco costoso e facilmente reperibile ma porta ad un aumento dei fanghi di supero perché rilascia Ca, che può precipitare in altre forme quale il carbonato. Il polielettrolita è stato dosato con l'intento di favorire la formazione di fiocchi di (ossi-)idrossidi di dimensioni maggiori, dotati di migliori caratteristiche di sedimentabilità. È stato dosato del polielettrolita a carattere anionico, perché gli (ossi-)idrossidi ferrici formati ad un pH inferiore al punto isoelettrico (pH_{ZPC} o pH_{IEP} , a carica superficiale nulla), normalmente compreso tra 7.9 e 8.5 (Dzombak & Morel 1990, Ajmal et al., 1993; Parks, 1966), presentano principalmente una carica superficiale positiva, quindi aggiungendo tale flocculante è possibile facilitare la loro aggregazione e sedimentazione. Al fine di verificare la suddetta ipotesi, sono stati condotti alcuni test con polielettrolita cationico, che non ha permesso un'apprezzabile aggregazione dei colloidi all'interno dell'NMD.

In primo luogo è stato valutato l'effetto del dosaggio di 20, 50 e 70 $\text{mgCa(OH)}_2 \text{ l}^{-1}$. Dopo l'aggiunta della calce nei becher, la soluzione è stata miscelata ad una velocità di 50 giri min^{-1} per 3 minuti e successivamente è rimasta a decantare in stato di quiete. Il pH iniziale del campione era di 7 unità.

Dose calce (mg l^{-1})	20	50	70
-----------------------------------	----	----	----

pH	7.5		8.5		8.7	
Torb. Iniziale (NTU)	186		201		226	
Prof. prelievo (cm)	6.5		5.9		6	
Tempo (min)	Torb. residua (%)	Velocità (cm min ⁻¹)	Torb. residua (%)	Velocità (cm min ⁻¹)	Torb. residua (%)	Velocità (cm min ⁻¹)
1	97.3	6.5	97	5.9	97.8	6
2	87.1	3.25	95	2.95	91.6	3
4	82.8	1.625	87.1	1.475	71.7	1.5
8	82.3	0.813	67.2	0.738	46.5	0.75
16	71	0.406	59.7	0.369	35.8	0.375
32	65.1	0.203	47.3	0.197	27	0.188

Tabella 5.22 – Risultati delle prove con diversi dosaggi di calce.

L'aggiunta della calce, cioè di particelle, ha determinato un aumento della torbidità iniziale rispetto a quella naturale dell'NMD, ma ha permesso anche la precipitazione di buona parte dei metalli presenti. Dosi di 20 e 50 mg l⁻¹ non sono risultate efficaci, mentre il dosaggio di 70 mg l⁻¹ ha permesso di ridurre la torbidità di oltre il 70% (Figura 5.51). In generale a dosi crescenti di calce sono corrisposte torbidità residue minori.

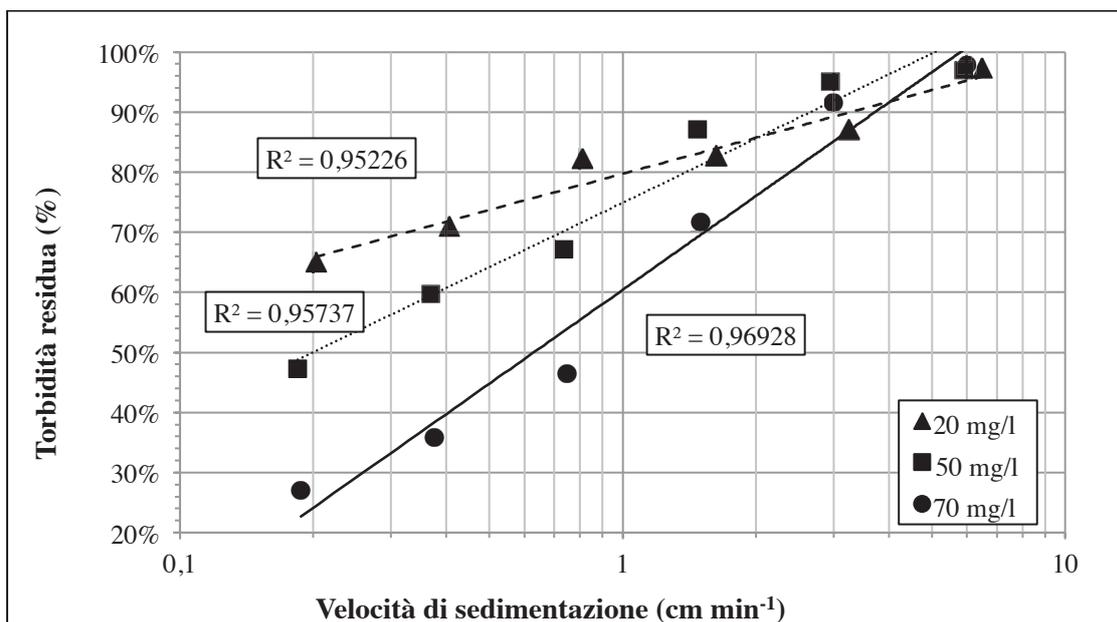


Figura 5.51 - Distribuzione delle velocità di sedimentazione in seguito al dosaggio di calce (scala logaritmica).

Successivamente sono state effettuate quattro prove dosando 0.5, 1, 2 e 5 mg l⁻¹ (di principio attivo) di una soluzione all'1‰ del flocculante Dryfloc 203/PT (acrilato di

sodio). Per favorire la flocculazione dopo l'aggiunta del polielettrolita, l'NMD è stato agitato per 4 minuti con un macchinario per jar test ad una velocità di 90 giri min^{-1} .

Dose polielettrolita (mg l^{-1})	0.5	1	2	5
Torb. Iniziale (NTU)	108	90	99	112
Prof. prelievo (cm)	6	6	4.9	6
Tempo (min)	Torbidità residua (%)			
1	83.2	52.1	60.9	93.8
2	56.7	37.7	74.3	82.9
4	53.7	33.1	41.5	78.1
8	35.6	27.6	41.4	79.2
16	30.2	23.8	35.3	69.9
30	-	21.1	32	-

Tabella 5.23 - Risultati delle prove con Dryfloc 203/PT.

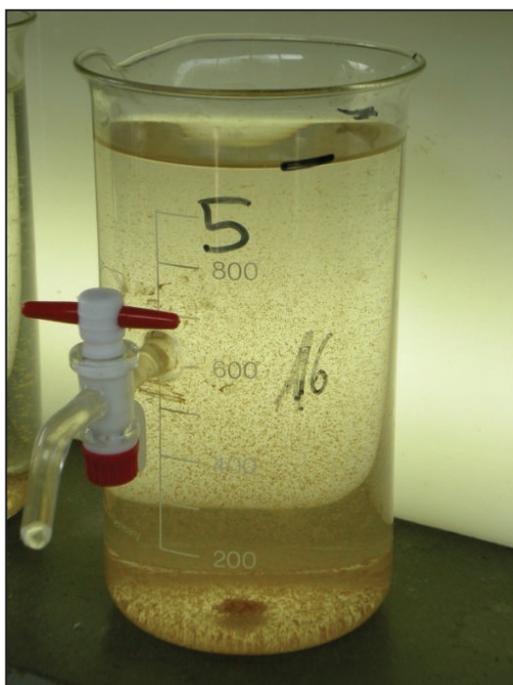


Figura 5.52 - I fiocchi di (ossi-)idrossidi dopo l'aggiunta del polielettrolita anionico.

Come si può notare dalla Tabella 5.23, i risultati in termini di rimozione della torbidità sono migliori rispetto a quelli ottenuti senza l'aggiunta di chemicals (Tabella 5.21). L'aggiunta del polielettrolita anionico ha permesso la formazione di fiocchi (Figura 5.52) e la rimozione dell'80% della torbidità con il dosaggio di 1 mg l^{-1} (Figura 5.53).

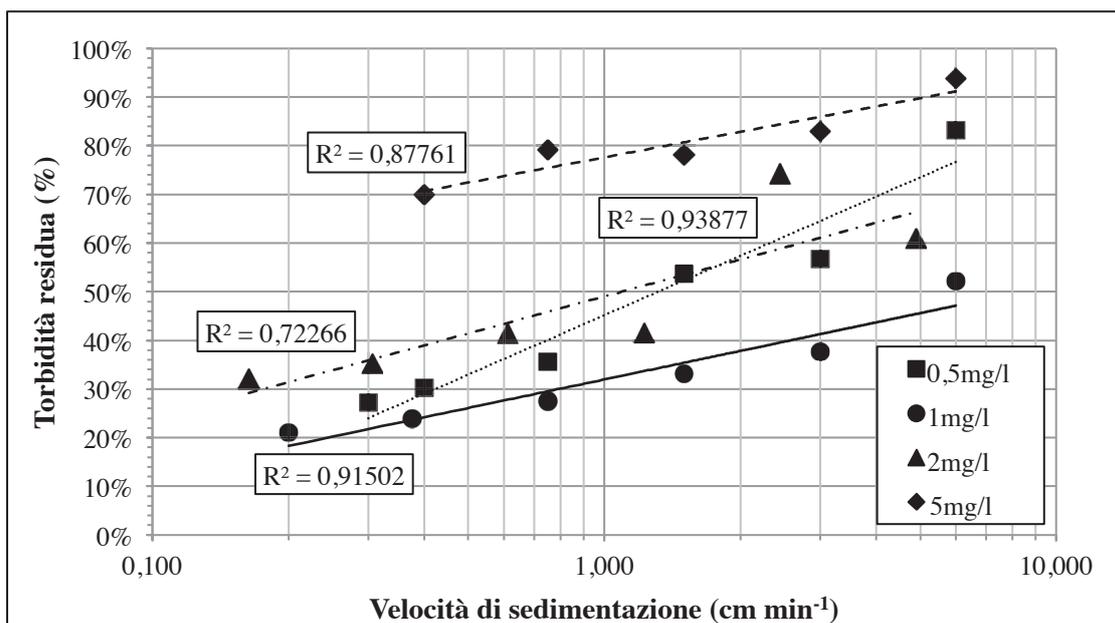


Figura 5.53 - Distribuzione delle velocità di sedimentazione a varie dosi di polielettrolita (scala logaritmica).

In seguito sono stati effettuati dei test per studiare l'azione congiunta di calce e polielettrolita. Le prove sono state effettuate variando il pH della soluzione attraverso il dosaggio di calce e dosando 1 mg l⁻¹ di principio attivo di flocculante. Nel corso delle prove è stato monitorato anche il potenziale ossido-riduttivo, che, assieme al pH, indica il più probabile stato di ossidazione del ferro.

	Dosaggio calce (mg l ⁻¹)	pH	ORP (mV)	DO (mg l ⁻¹)
NMD	-	6.7	136	7.42
1° Prova	75	8.6	198	-
2° Prova	35	7.6	74	-
3° Prova	60	8.2	230	-
4° Prova	75	8.6	198	-
5° Prova	85	8.9	220	-

Tabella 5.24 - pH e ORP dopo il dosaggio di calce.

La 1° prova è stata svolta aggiungendo prima il flocculante e in seguito la calce, fino al raggiungimento delle condizioni di precipitazione del ferro sotto forma di ossido e/o idrossido. Ma, essendo errata la sequenza d'immissione dei reagenti perché il polielettrolita svolge la sua azione sui colloidi ferrici e non sullo ione ferroso Fe²⁺, non è avvenuta la sedimentazione desiderata.

Dalla 2° alla 5° prova è stata invertita la serie d'immissione dei reagenti e, con l'aumento della dose di calce, il precipitato ha mostrato una migliore sedimentabilità; la 5° prova ha realizzato un'ottima rimozione delle particelle sospese lasciando un surnatante pressoché limpido (< 1 NTU) (Figura 5.54).

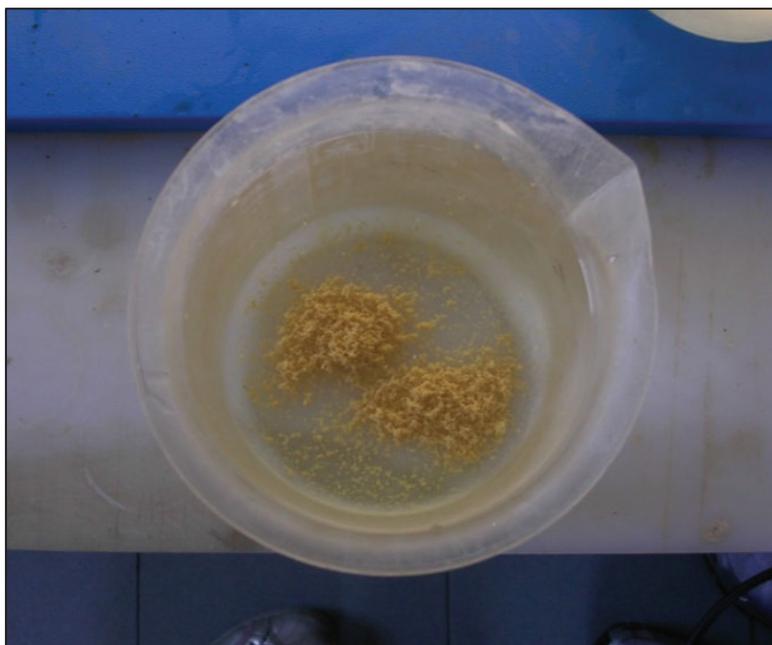


Figura 5.54 - Flocchi sedimentati al termine della 5° prova.

Per riassumere i risultati di tutte queste prove, si può affermare che l'NMD di Niccioleta deve essere neutralizzato con una dose di $80 \text{ mgCa(OH)}_2 \text{ l}^{-1}$ e deve essere sottoposto a coagulazione - flocculazione con un dosaggio di 1 mg l^{-1} di polielettrolita anionico.

Per ossidare il ferro sono state eseguite anche prove di aerazione a bolle fini dell'NMD con una portata d'aria di 1.5 l min^{-1} per 30 minuti. Trascorso tale periodo il pH era aumentato da 7.3 a 8.5 unità, l'ossigeno disciolto era prossimo alla saturazione ($9 \text{ mgO}_2 \text{ l}^{-1}$) e il potenziale ossido-riduttivo era aumentato da -20 a 80 mV, assicurando che il ferro fosse ossidato come testimonia la Figura 5.55. L'NMD aerato è stato versato in sei becher dove sono stati dosati i reagenti riportati in Tabella 5.25.

In questo caso è stato utilizzato il polielettrolita anionico Reinflock EA 70 ed i campioni sono stati sottoposti ad una coagulazione di 30 secondi a $200 \text{ giri min}^{-1}$ e una flocculazione di 30 min a 45 giri min^{-1} .

Becher	Caratteristiche della prova
1 e 2	Nessuna aggiunta di polielettrolita
3	Aggiunta di 0.25 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di coagulazione
4	Aggiunta di 0.5 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di coagulazione
5	Aggiunta di 0.25 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di flocculazione
6	Aggiunta di 0.5 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di flocculazione

Tabella 5.25 – Condizioni operative dei jar test sul drenaggio aerato.



Figura 5.55 – Prova di aerazione del drenaggio.

Nella Tabella 5.26 sono riportate le percentuali di rimozione della torbidità in funzione del tempo di sedimentazione. L'andamento della torbidità ha rispecchiato la rimozione del Fe (Tabella 5.27) ed è stato riscontrato che, sottoponendo l'NMD ad un pretrattamento di coagulazione, è possibile rimuovere dal 3 al 6% in più di Fe rispetto ai campioni sottoposti a sola flocculazione.

Campioni	Tempo di sedimentazione (min)			
	6	12	20	28
	% rimozione torbidità			
1	3.1	8.9	17.7	31.8
2	31.3	32.8	49.9	53.6
3	88.5	89.3	88.2	89.5
4	81.6	83.3	83.7	82.5
5	82.9	83.1	84.1	83.2
6	77.2	77.4	80.1	79.3

Tabella 5.26 - Rimozione della torbidità sul drenaggio aerato.

Campione	Fe (mg l ⁻¹)	% rimozione Fe
TQ	19.53	-
mix 1-2	11.73	39.94
3	0.89	95.43
4	1.27	93.50
5	1.37	92.99
6	1.82	90.68

Tabella 5.27 - Rimozione del ferro sul drenaggio aerato.

Per favorire la precipitazione degli ioni ferrosi presenti nell’NMD di Niccioleta (Tabella 5.28) è stata valutata anche l’opportunità di miscelare tale drenaggio con quello di Boccheggiano in proporzione alle loro portate medie, perché entrambi vengono sversati nel torrente Carsia.

Campione	Fe (mg l ⁻¹)	% Fe _{tot}
Niccioleta	Totale	19.53
	Disciolto	15.32
	Particolato	4.21
Ballarino	Totale	11.84
	Disciolto	0.01
	Particolato	11.82

Tabella 5.28 - Speciazione del ferro allo sbocco delle gallerie di scolo di Niccioleta e Ballarino a 4 ore dal campionamento: le condizioni possono differire leggermente da quelle in situ.

Una volta preparata la miscela, sono stati riempiti sei becher per svolgere i jar test, dove, a seguito del dosaggio del flocculante Reinflock EA 70, la fase di coagulazione a 200 giri min⁻¹ è durata 30 secondi e la flocculazione a 45 giri min⁻¹ si è protratta per 30 minuti.

Becher	Caratteristiche campione
1	Aggiunta 0.25 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di coagulazione
2	Aggiunta 0.25 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di flocculazione
3	Aggiunta 0.5 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di coagulazione
4	Aggiunta 0.5 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di flocculazione
5	Aggiunta 1 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di coagulazione
6	Aggiunta 1 mg l ⁻¹ di polielettrolita in fase di flocculazione

Tabella 5.29 - Condizioni operative dei jar test con la miscela di drenaggi.

Partendo da una torbidità media iniziale di 34.7 NTU, le percentuali di rimozione non sono state particolarmente elevate ma sicuramente più soddisfacenti rispetto a quelle dei campioni di Niccioleta (Tabella 5.30).

Campioni	Tempo di sedimentazione (min)			
	6	13	20	28
	% rimozione torbidità			
1	28.8	32.0	32.6	33.0
2	13.8	18.4	19.6	19.9
3	7.8	15.0	22.8	25.9
4	13.3	13.5	14.2	14.7
5	11.8	15.9	15.8	17.3
6	13.5	14.0	14.1	14.7

Tabella 5.30 - Rimozione della torbidità dalla miscela di drenaggi di Niccioleta e Boccheggiano.

In seguito sono state svolte le prove in colonna per valutare la velocità di sedimentazione ad una scala più significativa. Questa serie di prove ha comportato l'utilizzo di una colonna in plexiglass alta 2 m con un diametro interno di 10.5 cm. Tale colonna presenta tre rubinetti posti rispettivamente a 50, 100 e 150 cm dal fondo.

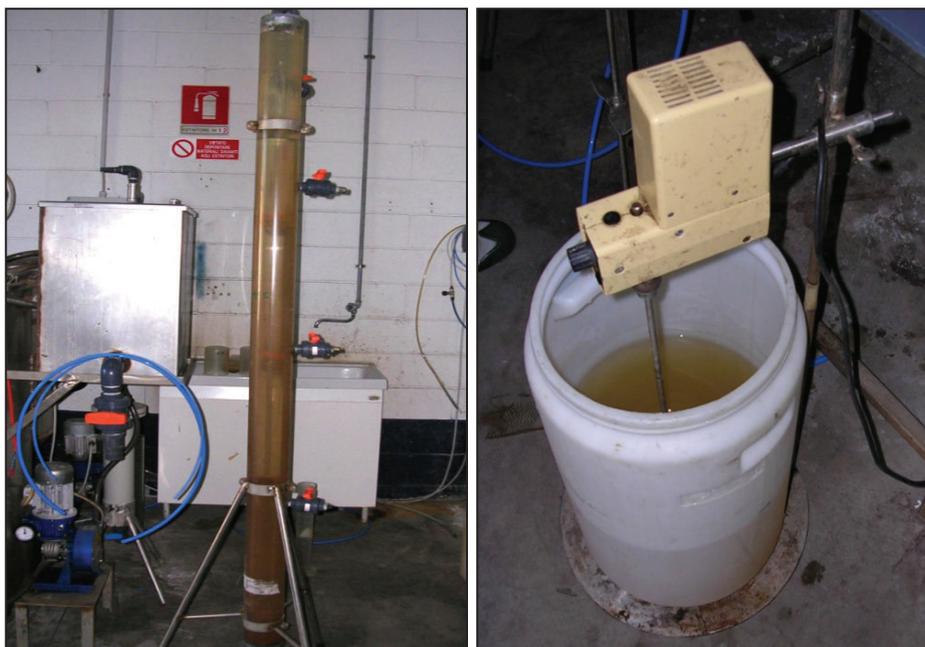


Figura 5.56 - Colonna di sedimentazione e miscelazione dell'acqua con i reagenti a mezzo di agitatore.

La procedura ha previsto una coagulazione - flocculazione dell'NMD per 15 minuti (mixer Heidolph® RZR-2000, Figura 5.56) con 1 mg l^{-1} di polielettrolita anionico Dryfloc 203/PT e il successivo riempimento della colonna con circa 15 - 20 litri di soluzione. In seguito alla fase di coagulazione - flocculazione l'NMD aveva le seguenti caratteristiche:

- temperatura: 25.2 °C;
- pH: 6.85;
- ORP: 228 mV;
- torbidità: 110 NTU.

Il drenaggio floccolato è stato introdotto nella colonna con l'ausilio di una pompa peristaltica (Watson Marlow® 503U) ed è iniziata la prova dalla durata complessiva di 45 min, durante i quali sono stati prelevati campioni da ogni rubinetto a tempi determinati (Tabella 5.31).

Tempi (min)	Rub. h = 150 cm		Rub. h = 100 cm		Rub. h = 50 cm	
	Torb. (NTU)	Rimozione (%)	Torb. (NTU)	Rimozione (%)	Torb. (NTU)	Rimozione (%)
1	85	22.7	83	24.5	105	4.5
2	83	24.5	70	36.4	100	9.1
4	70	36.4	72	34.5	98	10.9
8	67	39.1	77	30.0	85	22.7
15	56	49.1	70	36.4	90	18.2
30	44	60.0	64	41.8	75	31.8
45	23	79.1	36	67.3	68	38.2

Tabella 5.31 – Risultati della prova di sedimentazione in colonna.

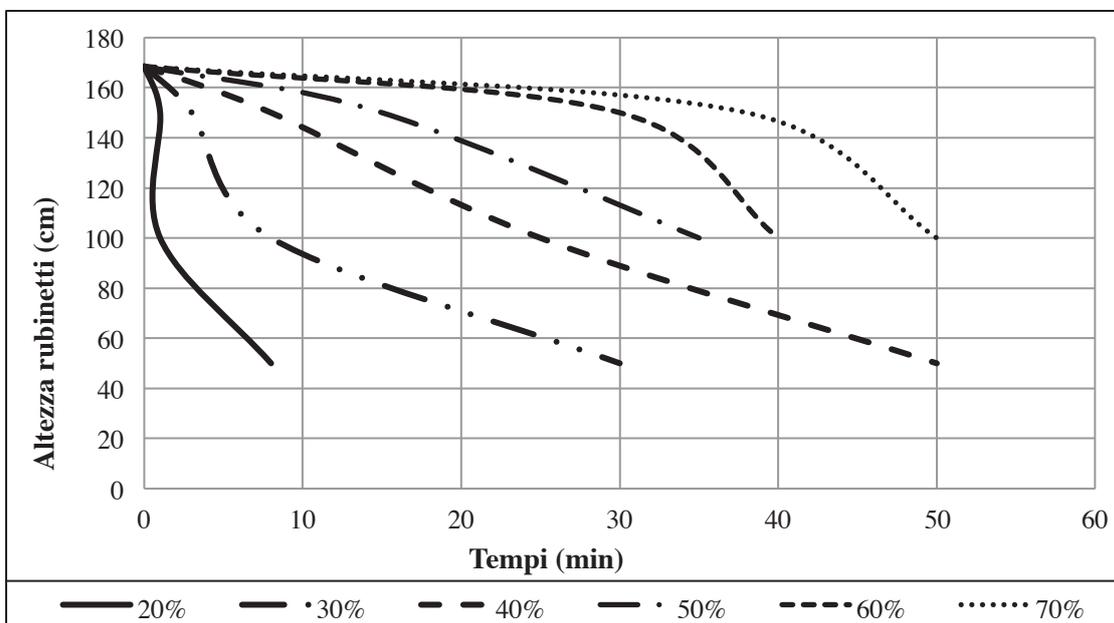


Figura 5.57 - Curve di iso-rimozione.

Dai dati della Tabella 5.31 sono state ricavate le curve di iso-rimozione (Figura 5.57), che indicano la possibilità di rimuovere il 70% della torbidità nell'arco di circa 40 minuti su un'altezza di 150 cm di colonna d'acqua.

Durante le prove a carico idraulico imposto (Figura 5.58), la colonna è stata alimentata dal fondo per creare un flusso ascensionale con il drenaggio preventivamente sottoposto a flocculazione (1 mg l⁻¹ di polielettrolita anionico Dryfloc 203/PT). Il rubinetto di campionamento sommitale è servito da scarico a stramazzo e ricircolo dell'acqua chiarificata, la quale veniva immessa nuovamente nel reattore di flocculazione per tornare in seguito all'interno della colonna di sedimentazione. Sono state effettuate prove alle seguenti velocità (carichi idraulici superficiali): 0.55, 1.40 e 3.19 m h⁻¹. Al termine delle prove sono stati prelevati campioni alla sommità della colonna d'acqua ed è stato individuato il carico idraulico da considerare nel dimensionamento di un opportuno comparto di sedimentazione.

Come si nota dai dati riportati nella Tabella 5.32, una velocità di risalita minore ha consentito di raggiungere valori di torbidità inferiori.

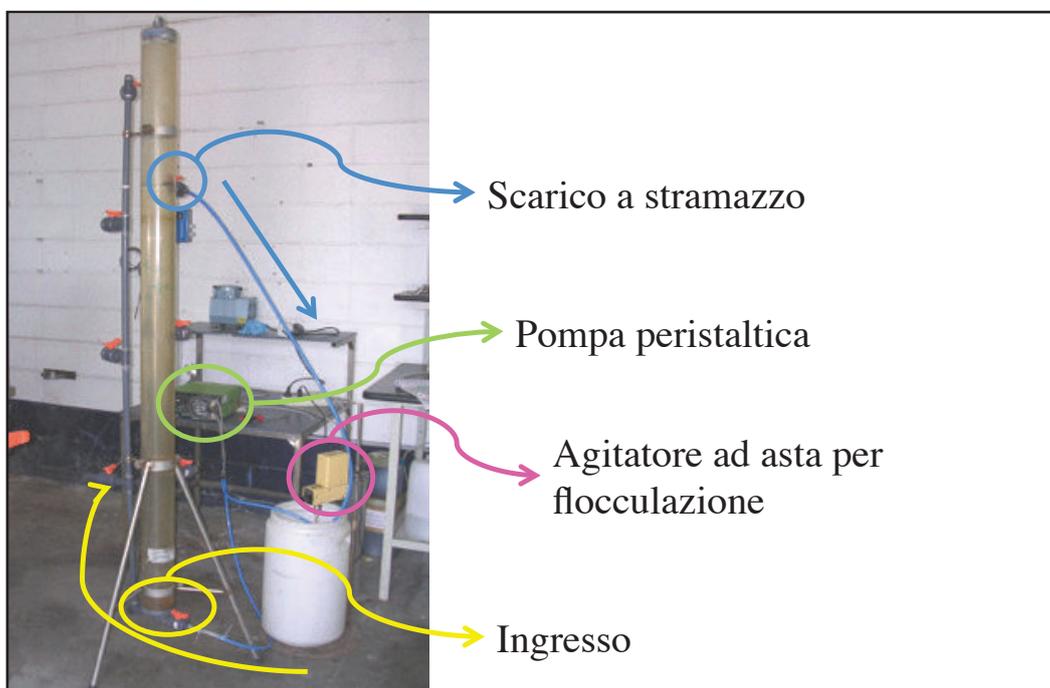


Figura 5.58 - Sistema per le prove a carico idraulico imposto.

Velocità = 0.55 m h ⁻¹		Velocità = 1.40 m h ⁻¹		Velocità = 3.19 m h ⁻¹	
Tempi (min)	Torbidità (NTU)	Tempi (min)	Torbidità (NTU)	Tempi (min)	Torbidità (NTU)
0	104	0	105	0	105
2	49	2	45	1	88
8	27	4	40	2	68
15	20	8	38	4	61
30	19	15	37	8	58
90	19	30	32	15	56
		45	25	30	51
		60	25	40	48

Tabella 5.32 - Andamento delle torbidità durante le prove a carico idraulico imposto.

La velocità di 3.2 m h⁻¹ ha portato al superamento del limite di legge per lo scarico su corpo idrico superficiale relativo al Fe (D. Lgs. 152/06), mentre gli altri carichi idraulici hanno generato un chiarificato che rispettava ogni limite (Tabella 5.33). In ogni caso la torbidità residua è rimasta piuttosto elevata (Figura 5.59).

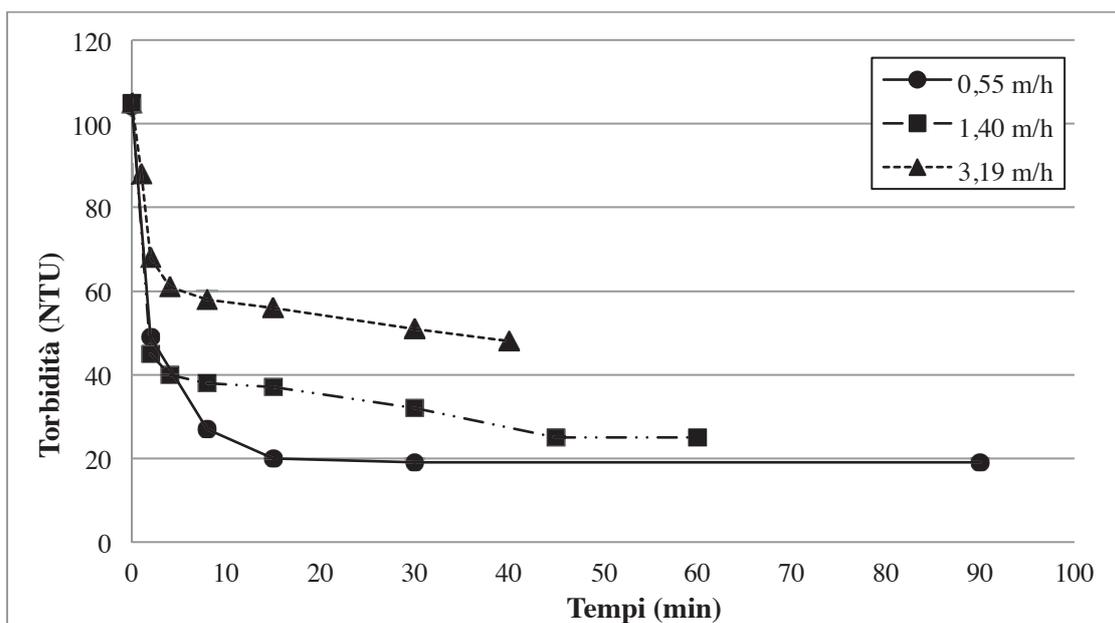


Figura 5.59 - Andamento delle torbidità durante le prove a carico idraulico imposto.

Considerando i risultati dei jar test, è stato effettuato un'ulteriore prova ad una velocità ascensionale di 3.2 m h⁻¹ con il drenaggio sottoposto, in primis, a neutralizzazione con calce (80 mgCa(OH)₂ l⁻¹) e, successivamente, a flocculazione (1 mg l⁻¹ di Dryfloc 230/PT). La dose di calce ha innalzato il pH da 6.7 a 8.8 unità e l'ORP da 136 a 191

mV. La prova di circa 30 minuti ha portato ad avere un chiarificato con le caratteristiche di Tabella 5.34.

Carico Idr. Sup. (m h ⁻¹)	0.55	1.40	3.19	Valori iniziali	D. Lgs. 152/06
Torbidità (NTU)	19	25	48	105	-
Al (mg l ⁻¹)	0.06	0.17	0.36	3.26	1
Cd (mg l ⁻¹)	0.0028	0.0022	0.0023	0.0023	0.02
Cu (mg l ⁻¹)	0.023	0.022	0.024	-	0.1
Fe (mg l ⁻¹)	0.57	1.83	4.20	37.53	2
Zn (mg l ⁻¹)	0.108	0.115	0.125	0.455	0.5

Tabella 5.33 - Risultati delle analisi sui chiarificati e valori iniziali.

Torbidità (NTU)	0.7
Ferro (mg l ⁻¹)	<< 1

Tabella 5.34 - Caratteristiche del chiarificato a seguito dell'aggiunta di calce e polielettrolita.

Questi risultati indicano che nel dimensionamento di un comparto di sedimentazione adatto al trattamento dell'NMD di Niccioleta è possibile utilizzare un carico idraulico superficiale pari a 3.2 m³ m⁻² h⁻¹.

6. IPOTESI DI TRATTAMENTO E COSTI

I risultati delle indagini sperimentali hanno permesso di effettuare alcune ipotesi di trattamento dei drenaggi in questione e di stimare i relativi costi capitali e di gestione sulla base di dati relativi ad impianti effettivamente realizzati e di letteratura (Kuyucak; Coulton et al., 2003a, 2003b; Washington St. DOH, 2003).

I costi capitali presi in considerazione comprendono: costruzione, trasporto dei materiali, equipaggiamento (neutralizzazione e sistemi di separazione solido/liquido nel caso di Niccioleta), servizi, piping, elettrico, telemetria e controlli, contingenza, progetto, ispezione e gestione della costruzione. Mentre i costi operativi analizzati si riferiscono a: reagenti, manodopera, manutenzione, materiali di consumo, energia, contingenza e smaltimento in discarica.

In merito all'origine delle quotazioni, i prezzi concernenti: reagenti, sabbia e TNT, sono di mercato o valori disponibili in letteratura (Tabella 6.1; INAP, 2011), mentre i costi di discarica sono stati valutati considerando un costo di trasporto e smaltimento di circa 120 € t⁻¹. Il quantitativo di fanghi prodotto è stato stimato considerando i metalli presenti nei drenaggi con un tenore elevato, cioè Al, Fe, Mn e Zn, ed ipotizzando una loro precipitazione sotto forma di Al₂O₃•H₂O, Fe(OH)₃, MnO₂ e ZnO rispettivamente.

Materiali	Peso	Costo
Calce idrata Ca(OH) ₂	500 kg m ⁻³	75 € t ⁻¹
Polielettrolita anionico (sol. 29%)	1.05 kg l ⁻¹	2.45 € kg ⁻¹
Sabbia	1,600 kg m ⁻³	22.5 € t ⁻¹
Ghiaia	1,500 kg m ⁻³	17.5 € t ⁻¹
Tessuto non tessuto	200 g m ⁻²	5 € m ⁻²

Tabella 6.1 - Pesi e costi di alcuni materiali e reagenti.

Per valutare l'ammortamento dei costi capitali si è considerato un tasso di interesse annuale pari al 6% sull'intero onere di costruzione.

6.1. Niccioleta

Nella Tabella 6.2 e nella Tabella 6.3 sono riportate le caratteristiche ed i costi relativi al trattamento attivo di coagulazione – flocculazione - sedimentazione (C-F-S) dell’NMD di Niccioleta.

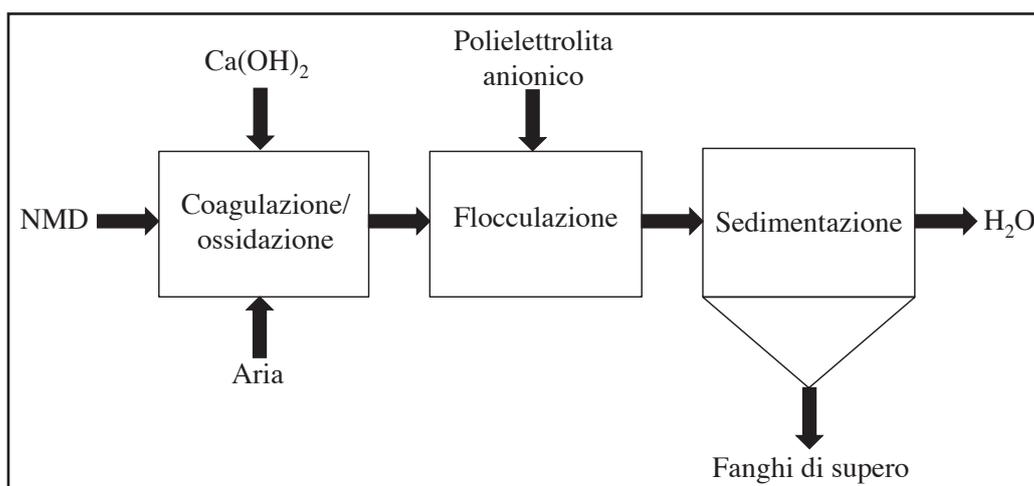


Figura 6.1 - Trattamento CFS per le acque di Niccioleta.

Portata (m³ h⁻¹)	1,080
Coagulazione/Neutralizzazione/Ossidazione	
Ca(OH)₂ (mg l⁻¹)	80
Tempo di residenza (min)	5
Volume (m³)	90
pH	8.5 - 9
Aria (m³_{aria} m⁻³_{nmd})	15
Flocculazione	
Polielettrolita anionico (mg l⁻¹)	1
Tempo di residenza (min)	30
Volume (m³)	540
Sedimentazione	
Carico idraulico (m h⁻¹)	3.2
Tempo di residenza (min)	30
Superficie (m²)	340
Altezza (m)	1.60
Volume (m³)	540

Tabella 6.2 - Dimensionamento dell’impianto C-F-S di Niccioleta.

6 – IPOTESI DI TRATTAMENTO E COSTI

Il costo di realizzazione dell'impianto C-F-S, idoneo al trattamento di circa 10 milioni di m³ all'anno di NMD, è stato stimato in circa 2 milioni di euro. Si prevede che l'impianto abbia una vita utile di 12 anni, quindi il costo per ammortamento è pari a 0.03 € m⁻³. Per i reagenti si è prevista una spesa annua di circa 136,000 € annui, mentre per i costi operativi, nel loro complesso, si è stimato un importo annuo di circa 600,000 €. La valutazione degli oneri annuali di discarica per lo smaltimento di 3,800 tonnellate di fanghi con un contenuto in secco del 5% tipico degli impianti C-F-S (Aubé et al., 2003) è stata stimata in circa 500,000 €. Ne consegue un costo unitario di trattamento durante i 12 anni di attività di 0.14 € m⁻³.

COSTI	€	€ m ⁻³
Costruzione	2,100,000	0.03
Operativi (annuale)	600,000	0.06
di cui		
Calce spenta (annuale)	56,000	0.006
Poli elettrolita (annuale)	80,000	0.008
Discarica (annuale)	460,000	0.05
Totale (€ m⁻³ – 12 anni)	0.14	

Tabella 6.3 - Stima dei costi capitali e gestionali dell'impianto C-F-S di Niccioleta.

6.2. Boccheggiano

Il drenaggio della galleria di scolo di Boccheggiano presenta caratteristiche (Tabella 4.3) tali da poter essere trattato con un filtro lento a sabbia, le cui specifiche sono riportate nella Tabella 6.4.

STRUTTURA FILTRO	cm
Sabbia	20
Ghiaia fine	10
Ghiaia	10
Ghiaia grossolana	5
Altezza idrica filtro	200
CARATTERISTICHE	
Portata (m ³ d ⁻¹)	7,776
Carico idraulico (m ³ m ⁻² d ⁻¹)	2
Area filtrante (m ²)	3,900
Ciclo di filtrazione (d)	90
n° filtri	4
Area filtro (m ²)	975
Dimensioni filtro (m)	31 x 31

Tabella 6.4 - Caratteristiche del filtro a sabbia per trattare il drenaggio di Boccheggiano.

Per una gestione ottimale dell'impianto è necessario suddividere l'area filtrante complessiva in 4 sezioni, così da poter alternare le operazioni di manutenzione senza sovraccaricare eccessivamente le sezioni che rimangono attive, mantenendo la velocità di filtrazione prossima a 2 m d⁻¹ (m³ m⁻² d⁻¹). Come riportato nella Tabella 6.4, si prevede di eseguire 4 operazioni di pulizia dei filtri all'anno con una rimozione parziale del letto di sabbia (5 cm) unitamente al cake ocra.

Il costo di realizzazione di questo filtro, per il trattamento di circa 3 milioni di m³ all'anno di NMD, è stato stimato in circa 2.3 milioni di euro. Prevedendo una vita utile di 20 anni, ne deriva un costo di ammortamento pari a 0.07 € m⁻³. La stima dei costi operativi è stata individuata in circa 100,000 € annui, mentre i costi di scarica, per lo smaltimento di 300 tonnellate di fanghi con un contenuto in secco del 20% unitamente a

6 – IPOTESI DI TRATTAMENTO E COSTI

2,000 tonnellate di sabbia (secco al 60%), sono stati quantificati in circa 300,000 € annui. Il costo unitario di trattamento che deriva da tale compendio è di 0.21 € m⁻³ considerando una vita utile dell'impianto di 20 anni.

Costi capitali			
	m³	€	€ m⁻³
Costruzione		2,246,000	
sabbia (m³)	778	28,000	
ghiaia (m³)	972	26,000	
Totale		2,300,000	0.07
Costi operativi (annuali)			
Manutenzione		23,000	0.01
Personale		50,000	0.02
Sostituzione sabbia		30,000	0.01
Discarica		300,000	0.1
Totale (€ m⁻³ – 20 anni)			0.21

Tabella 6.5 – Stima dei costi capitali e gestionali dell'impianto di filtrazione lenta su sabbia del drenaggio di Boccheggiano.

6.3. Gavorrano

La sperimentazione presso il pozzo in località Rigoloccio a Gavorrano ha dato ottimi risultati in termini di rimozione di As, Fe, Mn e Zn. Per questo si ritiene che un filtro lento a sabbia delle dimensioni riportate in Tabella 6.6 sia in grado di ridurre sensibilmente il carico metallico dell’NMD. Per gestire in maniera ottimale l’impianto, come è stato previsto nel caso di Boccheggiano, è necessario suddividere l’area filtrante complessiva in 4 sezioni. In questo modo è possibile mantenere la velocità di filtrazione prossima a 2 m d^{-1} ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$) anche durante le operazioni di manutenzione ordinaria. Come esposto nella Tabella 6.6, si prevedono 4 operazioni di pulizia del filtro all’anno.

STRUTTURA FILTRO	cm
Sabbia	20
Ghiaia fine	10
Ghiaia	10
Ghiaia grossolana	5
Altezza idrica filtro	200
CARATTERISTICHE	
Portata ($\text{m}^3 \text{ d}^{-1}$)	6,912
Carico idraulico ($\text{m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$)	2
Area filtrante (m^2)	3,500
Ciclo di filtrazione (d)	90
n° filtri	4
Area filtro (m^2)	864
Dimensioni filtro (m)	29 x 29

Tabella 6.6 - Caratteristiche del filtro a sabbia per trattare il drenaggio di Gavorrano.

Relativamente alla realizzazione e gestione del sistema di filtrazione sono stati ipotizzati tre scenari differenti:

- letto filtrante di sabbia con una sostituzione parziale (5 cm) ad ogni evento di pulizia;
- letto filtrante di TNT con sostituzione del geotessile ad ogni evento di pulizia;

6 – IPOTESI DI TRATTAMENTO E COSTI

- letto filtrante di TNT con riutilizzo del medesimo TNT.

Da quanto sopra conseguono costi di scarica annuali comprendenti, rispettivamente, lo smaltimento di:

- 2,000 tonnellate di sabbia (contenuto di solidi al 60%) più 400 tonnellate di fango con un contenuto in secco del 20%;
- 8.5 tonnellate di tessuto non tessuto (bagnabilità del 66%) più 400 tonnellate di fango con un contenuto in secco del 20%;
- 400 tonnellate di fango con un contenuto in secco del 20%.

Costi capitali									
	Sabbia			TNT			TNT (Riutilizzo)		
	m ³	€	€ m ⁻³	m ²	€	€ m ⁻³	m ²	€	€ m ⁻³
Costruzione		2,052,000			2,030,000			2,030,000	
Sabbia/TNT	1,600	48,000		3,500	70,000		3,500	70,000	
Totale		2,100,000	0.07		2,100,000	0.07		2,100,000	0.07
Costi operativi (annuali)									
Manutenzione					20,000				0.01
Personale					50,000				0.02
Sostituzione sabbia/TNT		25,000	0.01		70,000	0.03			
Discarica		280,000	0.11		50,000	0.02		46,000	0.02
Totale (€ m⁻³ – 20 anni)		0.22			0.15			0.12	

Tabella 6.7 - Costi capitali e gestionali per la filtrazione lenta su sabbia del drenaggio di Gavorrano.

Come si può vedere nella Tabella 6.7, il costo unitario di trattamento varia sensibilmente a seconda del mezzo filtrante utilizzato e della gestione prevista, tanto che la possibilità di riutilizzare il medesimo TNT permette di ridurre del 55% i costi rispetto al filtro a sabbia.

6.4. Scarlino

Per il trattamento delle acque di falda della piana di Scarlino è possibile utilizzare due filiere alternative composte da un pretrattamento seguito dalla sezione di rimozione dell'arsenico mediante colonne adsorbenti (D'Amato et al., 2011). Nello specifico, per riempire le colonne è stata valutata la possibilità di utilizzare due prodotti commerciali: FerrIX e E33P, con differenti gestioni impiantistiche.

Nel caso di utilizzo del FerrIX si è ipotizzato di rigenerare in situ l'adsorbente con soluzioni molto concentrate di NaCl (3%) e NaOH (1,5%) per almeno 10 cicli di funzionamento. Quest'operazione produce due rifiuti: le soluzioni rigeneranti esauste e le resine esauste, che nel complesso corrispondono ad una quantità variabile tra l'1.5 e il 10% (in massa) della portata trattata.

Per quanto riguarda il trattamento di adsorbimento su E33P non è stata valutata la possibilità di rigenerare l'adsorbente in quanto tale operazione risulta difficoltosa (e viene effettuata normalmente dal produttore). Perciò i costi gestionali di maggior rilievo sono legati al controlavaggio della colonna, processo che può essere telecontrollato non richiedendo alcun dosaggio di reagenti e manodopera specializzata.

Inoltre, le prove sperimentali di rimozione di arsenico a pH neutro hanno rivelato che, a parità di peso secco di materiale adsorbente, il prodotto E33P è in grado di trattare un volume di acqua 1.5 volte maggiore rispetto alla resina FerrIX prima di raggiungere le condizioni di esaurimento.

La filiera 1 (Figura 6.2, Tabella 6.8) prevede quindi un pre-trattamento di coagulazione - flocculazione - sedimentazione con il dosaggio di 1 mg l⁻¹ di polielettrolita.

6 – IPOTESI DI TRATTAMENTO E COSTI

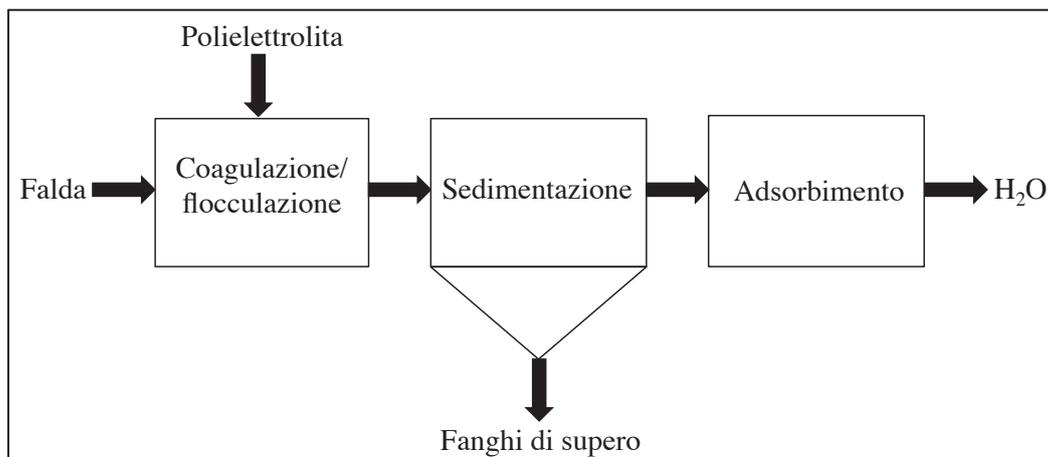


Figura 6.2 - Filiera 1 per il trattamento delle acque di falda di Scarlino.

Portata ($m^3 h^{-1}$)	2,265
Coagulazione	
Poli elettrolita anionico ($mg l^{-1}$)	1
Tempo di residenza (min)	5
Volume (m^3)	190
Flocculazione	
Tempo di residenza (min)	30
Volume (m^3)	1,130
Sedimentazione	
Carico idraulico ($m h^{-1}$)	3.2
Tempo di residenza (min)	30
Superficie (m^2)	710
Altezza (m)	1.6
Volume (m^3)	1,130

Tabella 6.8 - Caratteristiche del pretrattamento C-F-S delle acque di Scarlino.

COSTI	€	€ m^{-3}
Costruzione	3,300,000	0.02
Operativi (annuale)	1,100,000	0.06
di cui		
Poli elettrolita (annuale)	170,000	0.008
Discarica (annuale)	1,200,000	0.06
Adsorbimento (€ m^{-3})	FerrIX	E33P
	0.5	2.48
Totale (€ m^{-3} - 12 anni)	0.64	2.62

Tabella 6.9 - Stima dei costi capitali e gestionali della filiera 1.

Il costo di realizzazione della filiera 1 per il trattamento di circa 20 milioni di m³ all'anno di acque di falda (85° percentile delle portate emunte dai pozzi barriera, paragrafo 4.2.6) è stato stimato in circa 3 milioni di euro. Prevedendo una vita utile dell'impianto di 12 anni, ne deriva un costo di ammortamento di 0.02 € m⁻³. In merito ai costi operativi si stima un importo annuo di circa 1,100,000 €, mentre le spese annuali per lo smaltimento di 9,800 tonnellate di fanghi con un contenuto secco del 5% e della resina esausta sono superiori a 1 milione di euro. Come si può notare nella Tabella 6.9, i costi del processo di adsorbimento sono preponderanti rispetto alle altre voci di spesa e risulta evidente come la possibilità di rigenerare il materiale adsorbente (FerrIX) permetta di ridurre dell'80% i costi di rimozione dell'arsenico, in quanto il costo intrinseco dei materiali è dello stesso ordine di grandezza e pari a 7.5 e 9 € l⁻¹ per E33P e FerrIX rispettivamente.

Nella filiera 2 (Figura 6.3, Tabella 6.10) si ipotizza l'utilizzare di un pretrattamento di filtrazione rapida su sabbia ($\phi = 0.6 - 0.9$ mm), in grado di eliminare gli (ossi-)idrossidi ferrici ottenuti dall'ossidazione naturale del ferro contenuto nelle acque di falda.

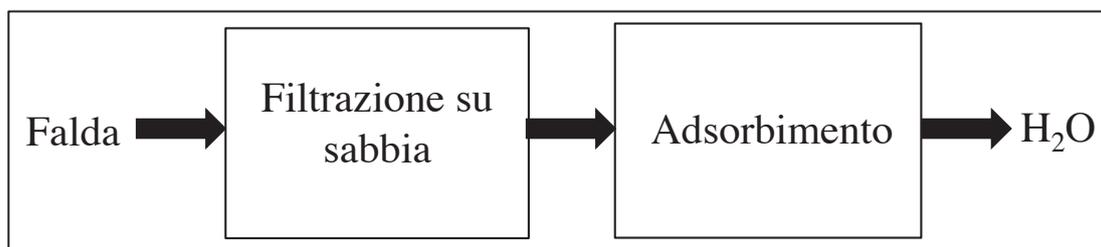


Figura 6.3 - Filiera 2 per il trattamento delle acque di falda di Scarlino.

Anche in questo caso è stato ipotizzato di suddividere l'area filtrante complessiva in 4 sezioni, al fine di poter effettuare le operazioni di manutenzione ordinaria senza sovraccaricare eccessivamente le sezioni che rimangono attive. Come riportato nella Tabella 6.10, sono previste 4 operazioni di pulizia dei filtri all'anno con una rimozione parziale del letto di sabbia (5 cm) unitamente al cake.

Il costo di questo filtro è stato stimato in circa 3.7 milioni di euro e, considerando una vita utile di 20 anni, ne consegue costo di ammortamento di 0.02 € m⁻³. La valutazione dei costi operativi annuali è di 120,000 € annui, mentre in merito alle spese di

6 – IPOTESI DI TRATTAMENTO E COSTI

smaltimento in discarica è stato previsto un esborso di 432,000 € annui (2,350 tonnellate di fanghi con un contenuto secco del 20%, 1,230 tonnellate di sabbia con un contenuto secco del 60%, resina esausta).

STRUTTURA FILTRO	cm
Sabbia	20
Ghiaia fine	10
Ghiaia	10
Ghiaia grossolana	5
Altezza idrica filtro	500
CARATTERISTICHE	
Portata (m ³ d ⁻¹)	54,360
Carico idraulico (m ³ m ⁻² d ⁻¹)	24
Area filtrante (m ²)	2,265
Ciclo di filtrazione (d)	90
n° filtri	4
Area filtro (m ²)	570
Dimensioni filtro (m)	24 x 24

Tabella 6.10 - Caratteristiche del pretrattamento di filtrazione su sabbia delle acque di Scarlino.

Costi capitali			
	m ³	€	€ m ⁻³
Costruzione		3,668,000	
sabbia (m ³)	453	16,000	
ghiaia (m ³)	566	16,000	
Totale		3,700,000	0.02
Costi operativi (annuali)			
Manutenzione		37,000	0.002
Personale		50,000	0.003
Sostituzione sabbia		30,500	0.001
Discarica		432,000	0.022
Adsorbimento (€ m⁻³)		FerrIX	E33P
		0.45	2.44
Totale (€ m⁻³ – 20 anni)		0.5	2.49

Tabella 6.11 - Stima dei costi capitali e gestionali della filiera 2.

Anche nella filiera 2 vi è quindi una netta differenza tra l'utilizzo dei due materiali adsorbenti dovuta alla possibilità di rigenerare il FerrIX.

Confrontando i costi della Tabella 6.9 e della Tabella 6.11, si nota come la filiera 2 presenti un costo unitario di trattamento inferiore, in quanto il pretrattamento di filtrazione su sabbia risulta più economico rispetto al processo C-F-S.

7. CONCLUSIONI

L'attività mineraria ha determinato, soprattutto nel passato, impatti ambientali molto consistenti deturpando il paesaggio e producendo rifiuti e drenaggi nocivi. Da questa circostanza non esula l'ex-distretto minerario delle Colline Metallifere nella Toscana meridionale, ambito territoriale nel quale si è concentrato il presente lavoro.

Nello specifico sono stati indagati i siti minerari di: Niccioleta, Boccheggiano e Gavorrano, interessati da fenomeni d'inquinamento dovuti allo sversamento su corpi idrici superficiali di drenaggi di miniera, e Scarlino, dove la falda acquifera è stata contaminata in seguito al dilavamento di scarti di lavorazione depositati sul suolo.

L'attività di ricerca ha previsto in primo luogo la caratterizzazione dei drenaggi attraverso la raccolta dei dati esistenti e lo svolgimento di campagne di monitoraggio ad hoc. In questo modo è stato riscontrato che le acque delle aree di interesse sono di tipo neutrale e sono caratterizzate da contenuti elevati di As, Fe, Mn e SO_4^{2-} . In seguito sono state indagate alcune soluzioni innovative di trattamento, sia dei drenaggi che delle acque di falda contaminate.

L'approccio della letteratura tecnica a tali problematiche indica e consiglia l'utilizzo di trattamenti di tipo passivo nel caso di miniere dismesse, perché tali processi richiedono interventi minimi e costi più contenuti rispetto a quelli attivi. Le miniere oggetto di studio rientrano in questa categoria, ma le caratteristiche riscontrate dei drenaggi rendono impraticabile l'utilizzo di sistemi passivi utilizzati di frequente, come le aree umide artificiali ed i bacini di sedimentazione. Di conseguenza l'attività di ricerca si è concentrata sullo studio del trattamento passivo di filtrazione lenta, che è in grado di favorire la precipitazione e la separazione dei composti metallici generati dai drenaggi neutrali.

L'attività sperimentale ha previsto test di filtrazione in laboratorio e in situ sia per valutare le performance di supporti filtranti tradizionali (sabbia) ed innovativi (tessuti non tessuti), sia per valutare l'efficacia di tale trattamento in condizioni differenti, cioè con i metalli disciolti in soluzione o sotto forma particolata di (ossi-)idrossidi.

I test in situ hanno dimostrato che la filtrazione lenta su sabbia è in grado di produrre un effluente limpido, riducendo notevolmente il contenuto di ferro ($\leq 0.1 \text{ mgFe l}^{-1}$) e manganese ($\leq 0.2 \text{ mgMn l}^{-1}$) delle acque attraverso un meccanismo combinato di cattura degli (ossi-)idrossidi metallici (principalmente ferrici) e di catalisi della loro ossidazione e precipitazione. I risultati sperimentali hanno evidenziato un aumento del rateo di rimozione del manganese nel tempo e ciò fa supporre che sia stato determinante un processo di ossidazione biologica, perché, alle condizioni di pH neutro del drenaggio, il manganese non viene ossidato chimicamente dall'ossigeno. Tale ipotesi è confermata dalle prestazioni dell'impianto pilota di ossidazione - filtrazione su tessuto non tessuto, il quale, nonostante la forte ossigenazione del drenaggio, è stato in grado di rimuovere il ferro (facilmente ossidabile) ma non il manganese.

I test di laboratorio hanno dimostrato come il meccanismo di filtrazione superficiale, che si realizza naturalmente come testimoniato dalle prove in situ, permetta di ritardare il clogging rispetto alla filtrazione in volume. Infatti, i tessuti non tessuti spun-melt, dotati di spessore e rugosità contenuti, hanno trattato volumi maggiori di drenaggio rispetto ai filtri di spessore maggiore, realizzati con tessuti non tessuti needle-punched o sabbia. Inoltre, i tessuti non tessuti spun-melt caratterizzati da pori di dimensione inferiore o uguale a $15 \mu\text{m}$ hanno trattenuto in maniera più efficace i composti metallici generati dai drenaggi (cake ocra) ed hanno prodotto degli effluenti limpidi ($\leq 1 \text{ NTU}$) con contenuti minimi di ferro ($\leq 0.1 \text{ mgFe l}^{-1}$) e solidi sospesi totali ($\leq 1.1 \text{ mgSST l}^{-1}$).

I tessuti non tessuti esausti, coperti da un cake ocra composto di ferridrite, goethite ed ematite in seguito al trattamento di drenaggi di miniera neutrali, hanno un'ottima capacità adsorbente nei confronti dell'arsenico. Infatti, è stato riscontrato che il cake ocra presenta una capacità di rimozione dell'arsenico (in termini di Bed Volumes) paragonabile a quella di materiali adsorbenti disponibili in commercio.

L'utilizzo di tessuti non tessuti in luogo della sabbia presenta un vantaggio dal punto di vista della pulizia dei filtri, perché i geotessili sono realizzati con materiali che non creano interazioni chimiche con il cake ocra, quindi i filtri possono essere rigenerati agevolmente. Questa possibilità ha implicazioni importanti dal punto di vista economico, infatti il costo unitario di trattamento del drenaggio (€ m^{-3}) mediante

filtrazione su tessuto non tessuto piuttosto che su sabbia è minore ed è possibile ottenere un risparmio variabile dal 30 al 45% a seconda che il supporto filtrante venga smaltito in discarica o sia riutilizzato dopo ogni ciclo di filtrazione.

Considerando il complesso di tutti i test svolti e le valutazioni in merito ai ratei di rimozione di ferro e manganese per unità di area filtrante, è emerso che, nel caso più sfavorevole quando i metalli sono principalmente disciolti in soluzione (come in situ), il processo di filtrazione lenta permette di rimuovere fino a $35 \text{ gFe m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ e $3.9 \text{ gMn m}^{-2} \text{ d}^{-1}$. Inoltre, il rateo di rimozione di manganese disciolto (Mn^{2+}) è risultato equiparabile al grado di rimozione complessivo del metallo, confermando l'importante ruolo dell'ossidazione eterogenea catalizzata (abiotica o biotica) nell'intero processo di rimozione dei metalli. Sulla base del rateo medio di rimozione più restrittivo, cioè quello del manganese pari a $2 \text{ gMn m}^{-2} \text{ d}^{-1}$, è possibile affermare che un trattamento di tale tipo ha un'impronta molto più contenuta rispetto alle aree umide ed ai bacini di sedimentazione ($0.5 - 1 \text{ gMn m}^{-2} \text{ d}^{-1}$).

In conclusione il processo di filtrazione lenta su tessuto non tessuto rappresenta una tecnica adatta al trattamento di drenaggi di miniera neutrali nettamente alcalini e offre l'opportunità di realizzare un ciclo di trattamento integrato per la bonifica di acque di falda contaminate da arsenico.

Tutto ciò permetterebbe di ridurre i costi di trattamento complessivi, perché sarebbero eliminati i costi di smaltimento in discarica del fango oca derivante dalla filtrazione lenta dei drenaggi, che rappresentano fino al 75% dei costi operativi di tale processo, e quelli per l'acquisto (e rigenerazione) di adsorbenti commerciali per la rimozione dell'arsenico, che rappresentano dal 77 (se è prevista la rigenerazione dell'adsorbente) al 94% (se non è prevista la rigenerazione dell'adsorbente) dei costi operativi per la bonifica della falda acquifera.

8. RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- American Public Health Association (APHA), American Water Works Association (AWWA), Water Environment Federation (WEF) (1998) Standard methods for the examination of water and wastewater, 20th ed., *American Public Health Association, Washington, D.C.*
- Ajmal M., Afsarm S. and Akhtar H.K. (1993) *Water Air Soil Poll.* 68: 485-492.
- Arisi Rota F., Brondi A., Dessau G., Branzini M., Stea B., Vighi L. (1971) “I giacimenti minerari. La Toscana Meridionale.”, *Rend. Soc. It. Min. Petr.* (27) 357-559.
- Aubé B.P., Zinck J., Eng M. (2003) Lime treatment of acid mine drainage in Canada. In: *Proceedings of Brazil-Canada Seminar on Mine Rehabilitation, Florianópolis, Brazil.*
- Baciocchi R., Chiavola A., Gavasci R. (2005) Ion exchange equilibria of arsenic in the presence of high sulphate and nitrate concentrations, *Water Science and Technology: Water Supply* 5 (5) 67-74.
- Barnes A., Sapsford D.J., Dey M., Williams K. P. (2009) Heterogeneous Fe(II) oxidation and zeta potential. *Journal of Geochemical Exploration* 100 (02-Mar) 192-198.
- Barsuglia F., Garzonio C.A. (2005) “The post-closure mine hydrogeological problems of Gavorrano”, In: *Proceedings of 9th International Mine Water Association Congress, Oviedo*, 147-154.
- Best G.A., Aikman D. I. (1983) The treatment of ferruginous groundwater from an abandoned colliery. *Water Pollution Control* (82) 537-566.
- Brock T.D., Madigan M.T., Martinko J.M., Parker J. (1994) *Biology of microorganisms* (7th ed.), Prentice Hall, 909 p.
- Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. (1938) Adsorption of Gases in Multimolecular Layers, *Journal of the American Chemical Society* 60 (2) 309-319.

- Burke S.P., Banwart S.A. (2002) A geochemical model for removal of iron(II)(aq) from mine water discharges. *Applied Geochemistry* (17) 431-443.
- Capperi M., Nannoni R., Brizzi G. (1996) “Gavorrano e le sue miniere”, *Rivista Mineraria Italiana R.M.I.* 4/96.
- Capri S., Pagnotta R., Pettine M., Belli M., Centioli D., Dezorzi P., Sansone S. (2004) *Metodi Analitici Per Le Acque - Manuali E Linee Guida n°29/2003*, Roma - Ed. Apat - Irsa Cnr, 1-490 p.
- Cavinato A. (1952) *Depositi minerari*. – Ed. V. Giorgio. Torino.
- Chiavola A., D’Amato E., Baciocchi R. (2012) Ion Exchange Treatment of Groundwater Contaminated by Arsenic in the Presence of Sulphate. Breakthrough Experiments and Modeling, *Water Air Soil Pollution* (223) 2373–2386.
- Cipriani C., Tanelli G. (1983) Risorse minerarie ed industria estrattiva in Toscana. Note storiche ed economiche. *Atti e Mem. Acc. Tosc. Sci. Lett.* (48) 241-282.
- Cornell R.M., Schwertmann U. (2004) *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, Ed. Wiley-VCH.
- Coulton R., Chris B., Clive H. (2003a) The design and optimisation of active mine water treatment plants, *Land Contamination & Reclamation* 11 (2) 273-279.
- Coulton R., Bullen C., Dolan J., Hallett C., Wright J., Marsden C. (2003b) Wheal Jane mine water active treatment plant – design, construction and operation, *Land Contamination & Reclamation* 11(2) 245-252.
- D’Amato E., Chiavola A., Sirini P., Lubello C., Gori R. (2011) Bonifica delle acque di falda della piana di Scarlino (GR) contaminate da elevate concentrazioni di arsenico, *Atti di Siti Contaminati - Esperienze negli interventi di risanamento 2011*, 10-12 Febbraio 2011, Brescia, Italy.
- Das S., Hendry M.J., Essilfie-Dughan J. (2011) Transformation of two-line ferrihydrite to goethite and hematite as a function of pH and temperature, *Environmental Science and Technology* (45) 268–275.

- Dey M., Williams K.P. (2000) Observations on Whitworth A SAPS, Constructed Wetlands for Minewater Treatment, R & D Project Steering Group Meeting 10th October, Cardiff University, Report n°2680.
- Diem D., Stumm W. (1984) Is dissolved manganese (+2) ion being oxidized by oxygen in the absence of manganese bacteria or surface catalysts?, *Geochimica et Cosmochimica Acta* (48) 1571-1573.
- Dzombak D.A., Morel F.M.M. (1990) Surface Complexation Modelling — Hydrous Ferric Oxide. John Wiley and Sons, London.
- Eger P. (1994) Wetland treatment for trace metal removal from mine drainage: The importance of aerobic and anaerobic processes. *Water Science and Technology* (29) 249-256.
- Fiumi E. (1943) L'utilizzazione dei lagoni boraciferi della Toscana nell'industria medioevale. Firenze, Cya, 1943.
- Geroni J.N., Sapsford D.J. (2011) Kinetics of iron (II) oxidation determined in the field. *Applied Geochemistry* 26 (8) 1452-1457.
- Ghiorse W.C. (1984) Biology of the iron- and manganese-depositing bacteria. *Annual Review of Microbiology* (38) 515-550.
- Ghiorse W.C., Ehrlich H.L. (1992) Microbial biomineralization of iron and manganese. In: Biomineralization processes of iron and manganese, ed. by H.C.W. Skinner and R.W. Fitzpatrick, Catena, Supplement 21, 75-100.
- Gusek J.J. (2008) Passive Treatment 101: An Overview of the Technologies. In: *Proceedings of U.S. EPA / National Groundwater Association Remediation of Abandoned Mine Land Conference*, October, Denver, CO.
- Hedin R.S., Nairn R.W., Kleinmann R.L.P. (1994) Passive Treatment of Coal Mine Drainage. Bureau of Mines Inf. Circ. IC9389. US. Dep. of the Int., Bureau of Mines, Washington, DC.
- Hedin R.S., Nairn, R.W., R.L.P. Kleinmann (1994a) Passive Treatment of Coal Mine Drainage, USBM IC 9389.

- Hem J.D. (1964) Chemical equilibria and rates of manganese oxidation. U.S. Geological Survey, *Water Supply* (1667A) A1-A64.
- Hem J.D. (1981) Rates of manganese oxidation in aqueous systems. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (45) 1369-1374.
- Hui L., Ping L., Meiyang Z., Yu W., Yuhan S. (2007) Fe(II)-induced transformation from ferrihydrite to lepidocrocite and goethite, *Journal of Solid State Chemistry* 180 (7) 2121-2128.
- INAP, (2011) The International Network for Acid Prevention. http://www.gardguide.com/index.php/Main_Page.
- Ingold T.S., Miller K.S. (1988) *Geotextiles Handbook*, Thomas Telford Ltd., London, UK, 152 p.
- Jarvis A.P., Younger P.L. (2001) Passive treatment of ferruginous mine waters using high surface area media. *Water Resources* 35 (15) 3643-3648.
- Junta J.L., Hochella M.F., Harris D.W., Edgell M. (1992) Manganese oxidation at mineral-water interfaces. *Water-Rock Interaction*, ed. by Y. Kharaka and A. Maest, Balkema, p. 163-166.
- Katsoyiannis I.A., Zouboulis A.I. (2004) Biological treatment of Mn(II) and Fe(II) containing groundwater: kinetic considerations and product characterization, *Water Research* 38 (7) 1922-1932.
- Kirby C.S., Cravotta C.A. (2005a) Net alkalinity and net acidity 1: theoretical considerations. *Applied Geochemistry* (20) 1920-1940.
- Kirby C.S., Cravotta C.A. (2005b) Net alkalinity and net acidity 2: practical considerations. *Applied Geochemistry* (20) 1941-1964.
- Kuyucak N., Lime neutralization treatment plant cost estimate. Golder Associates Ltd., Ontario.
- Lattanzi P., Tanelli G. (1985) “Le mineralizzazioni a pirite ossidi di Fe e Pb-Zn(Ag) della zona di Niccioleta (Grosseto)”, *Rendiconti della Società italiana di mineralogia e petrologia* 40 (2) 385-408.

- Maree J.P., Du Plessis P. (1994) Neutralization of acid-mine water with calcium-carbonate. *Water Science and Technology* 29 (9) 285-296.
- Mohan D., Pittman C.U. Jr. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review, *Journal of Hazardous Materials* 142 (1-2) 1-53.
- Morgan B., Lahav O. (2007) The effect of pH on the kinetics of spontaneous Fe(II) oxidation by O₂ in aqueous solution – basic principles and a simple heuristic description, *Chemosphere* 68 (11) 2080-2084.
- Ohnuki T., Sakamoto F., Kozai N., Ozaki T., Yoshida T., Narumi I., Wakai E., Sakai T., Francis A.J. (2004) Mechanisms of arsenic immobilization in a biomat from mine discharge water, *Chemical Geology* 212 (3-4) 279-290.
- Park B., Dempsey B.A. (2005) Heterogeneous Oxidation of Fe(II) on Ferric Oxide at Neutral pH and a Low Partial Pressure of O₂, *Environmental Science and Technology* (39) 6494-6500.
- Parks G.A. (1966) The Isoelectric Points of Solid Oxides, Solid Hydroxides and Aqueous Hydroxo Complex Systems, *Chemical Reviews* 65 (2) 177-198.
- PIRAMID Consortium (2003) Engineering guidelines for the passive remediation of acidic and metalliferous mine drainage and similar wastewaters. European Commission 5th Framework RTD Project EVK1-CT-1999-000021, University of Newcastle Upon Tyne, Newcastle Upon Tyne, UK.
- Plumlee G.S. (1999) The Environmental Geology of Mineral Deposits. In: G.S. Plumlee and M.J. Logsdon (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part A: Processes, Techniques and Health Issues*, Reviews in Economic Geology 6A, Society of Economic Geologists, Inc., 71-116.
- Plumlee G.S., Smith K.S., Montour M.R., Ficklin W.H., Mosier E.L. (1999) Geologic Controls on the Composition of Natural Waters and Mine Waters Draining Diverse Mineral-Deposit Types. In: L.H. Filipek and G.S. Plumlee (Eds.), *The Environmental Geochemistry of Mineral Deposits, Part B: Case Studies and Research Topics*, Reviews in Economic Geology 6B, Society of Economic Geologists, Inc., 373-432.

- Regione Toscana – Servizio Idrologico regionale, Centro funzionale della regione Toscana (2012) Report situazione risorsa idrica e aggiornamento della previsione stagionale (dati al 30 giugno 2012).
- Ristić M., De Grave E., Musić S., Popović S., Orehovec Z. (2007) Transformation of low crystalline ferrihydrite to α -Fe₂O₃ in the solid state, *Journal of Molecular Structure* (834–836) 454-460.
- Robertson A.M., Broughton L.M. (1992) Reliability of Acid Rock Drainage Testing. Workshop on U.S. EPA Specifications for Tests to Predict Acid Generation from Non-Coal Mining Wastes, July 30-31, Las Vegas, NV.
- Rose A.W., Means B., Shah P.J. (2003) Methods for passive removal of manganese from acid mine drainage. In: *Proceedings of the West Virginia Surface Mine Drainage Task Force Symposium 2003*, Morgantown WV.
- Sapsford, D.J, Barnes, A., Dey, M, Liang, L and Williams, K.P. 2005. A novel method for passive treatment of mine water using a vertical flow accretion system. In: *Proceedings of the 9th International mine water association congress, Mine water – mining closure*. Ed J.Loredo and F.Pendas 5-7th Sept, Oviedo university, Spain.
- Sapsford D.J., Barnes A., Dey M., Williams K.P., Jarvis A., Younger P., Liang L., (2006) Iron and manganese removal in a vertical flow reactor for passive treatment of mine water. In: *Proceedings of the 7th ICARD conference*. March 26–30, St. Louis, MO. ASMR, 3134 Montavesta Rd., Lexington, KY 40502.
- Sapsford D.J., Barnes A., Dey M., Williams K.P., Jarvis A., Younger P.L. (2008) Low footprint mine water treatment: field demonstration and application, *Mine Water and the Environment* (26) 243–250.
- Sapsford D.J., Williams K.P. (2009) Sizing criteria for a low footprint passive mine water treatment system, *Water research* (43) 423-432.
- Savi P. (1851) Rapporto sui prodotti del regno inorganico. In: Rapporto della pubblica esposizione dei prodotti naturali ed industriali della Toscana fatta in Firenze nel 1850. Firenze, 1851.

- Stumm W., Lee G. F. (1961) Oxygenation of ferrous iron, *Ind. Eng. Chem.* (53) 143-146.
- Sung W., Morgan J.J. (1981) Oxidative removal of Mn(II) from solution catalyzed by the γ -FeOOH (lepidocrocite) surface. *Geochimica et Cosmochimica Acta* (45) 2317-2383.
- Tanelli G. (1977) I giacimenti a skarn della Toscana. *Rend. Soc. Ita. Mineral. Petrol.* (33) 875-903.
- Tanelli G., Benvenuti M., Costagliola P., Mascaro I., Lascialfari S., Buccianti A., Rossato L., Bertoli M. (2003) Studio della dispersione dell'arsenico nella piana di Scarlino (GR). Convenzione fra l'agenzia regionale per la protezione dell'ambiente della Toscana e il Dpt. di Scienze della Terra della Univ. di Firenze. Firenze: pubblicazione interna.
- Washington State Department of Health, Environmental Health Programs, Division of Drinking Water, April 2003, Guidance Document: Slow Sand Filtration and Diatomaceous Earth Filtration for Small Water Systems.
- webmineral.com.
- Wildeman T., Gusek J., Brodie G. (1993) Wetland design for mining operations. Bitech Publishers Ltd., Richmond, B.C.
- Yarrow M.N., Lion L.W., Ghiorse W.C., Shuler M.L. (1999) Production of biogenic Mn oxides by *Leptothrix discophora* SS-1 in a chemically defined growth medium and evaluation of their Pb absorption characteristics, *Applied and Environmental Microbiology* 65 (1) 175-180, American Society for Microbiology.
- Younger P. (2000) The Adoption and Adaptation of Passive Treatment Technologies for Mine Waters in The United Kingdom. *Mine Water and the Environment* (19) 84-97.
- Zhaohui L., Wei-Teh J., Jiin-Shuh J., Hanlie H., Libing L., Guocheng L. (2011) Combination of hydrous iron oxide precipitation with zeolite filtration to remove arsenic from contaminated water, *Desalination* 280 (1-3) 203-207.

9. PUBBLICAZIONI

- Tesser E., Gori R., Lubello C., 2011, I drenaggi di miniera in Toscana: origine, caratterizzazione e ipotesi di trattamento. In: Boni M. R., Collivignarelli C. & Vagliasindi F. G. A.: Siti Contaminati - Esperienze negli interventi di risanamento, p. 201 – 210, Atti del convegno SICON 2011, 10 - 12 febbraio 2011, Brescia, Italia, ISBN 88-7850-010-0.
- Tesser E., D'Amato E., Gori R., Lubello C., 2011, Conventional and innovative processes for neutral mine drainage treatment and reuse of residuals. In: Rde, R. T., Freund, A. & Wolkersdorfer, Ch.: Mine Water – Managing the Challenges, p. 485 – 489, Proceedings of the 11th International Mine Water Association Congress, 4 - 11 september 2011, Aachen, Germany, ISBN 978-1-897009-47-5.
- Tesser E., Lippi S., Gori R., Lubello C., 2012, Measurement of oxygen transfer efficiency of several air diffused aeration systems using the off-gas technique. In: Bonomo L., Canziani R., Malpei F., Grosso M. & Saponaro S.: Sustainable Technology for Environmental Protection, p. 208 – 209, Proceedings of the 9th International Symposium on Sanitary and Environmental Engineering - SIDISA 2012, 26 – 29 June 2012, Milano, Italy, ISBN 978-88-903557-1-4.
- Tesser E., D'Amato E., Gori R., Lubello C., Sirini P., Chiavola A., 2012, Reuse of natural ferric (oxy-) hydroxides to remediate groundwater contaminated by high arsenic concentration, Proceedings of the World Solid Waste Congress 2012, 17 – 19 September 2012, Florence, Italy, POSTER.
- Tesser E., D'Amato E., Gori R., Lubello C., Sirini P., Chiavola A., 2012, Recycling of residues from mining leachate treatment for remediation of arsenic contaminated groundwater, In: Gidarakos E., Cossu R., Stegmann R.: CRETE 2012, Proceedings of the 3rd International Conference on Industrial and Hazardous Waste Management 2012, 12 – 14 September 2012, Chania (Crete), Greece, ISSN 2241-3146, ISBN 978-960-8475-16-8.

10. ALLEGATI

10.1. Scheda tecnica polielettrolita anionico DRYFLOC 203/PT

Ditta produttrice	SNF S.A.S. - Zac de Milieux 42163 ANDREZIEUX Cedex France
Materie prime utilizzate	acrilammide - acrilato di sodio
Nome prodotto	DRYFLOC 203/PT
Analisi elementare	C: 40.7 % H: 6.3 % N: 34.1 % O: 11.1 % Na: 7.8 %
Aspetto	solido granulare bianco
Cont. Monomero libero	inferiore a 250 mg kg ⁻¹ (UNI EN 1407-2001)
Densità di carica	3.85 meq gr ⁻¹
Peso molecolare	12 - 16 milioni
Carattere ionico	anionico
Purezza	100% principio attivo
Stabilità prodotto	24 mesi a T ambiente (5-35 °C)
Conc. max di utilizzo	5 g l ⁻¹
Conc. raccomandata	1 g l ⁻¹
Tempo di dissoluzione	90 minuti in acqua deionizzata a 25°C (1 g l ⁻¹)
Stabilità soluzione	max 240 h in acqua deionizzata (1 g l ⁻¹) max 120 h in acqua di rete (1 g l ⁻¹)
pH della soluzione	6.5 – 7.5 in acqua deionizzata (1 g l ⁻¹)
Densità della soluzione	0.99 – 1.00 kg dm ⁻³ (1 g l ⁻¹)
Viscosità brookfield	280 - 320 cps (1 g l ⁻¹)
Peso imballi	sacchi da 25 kg / big bags da 500 - 750 kg
Granulometria	1.2 mm circa

10.2. Scheda tecnica polielettrolita anionico REINFLOCK EA 70

Ditta produttrice	Tecnochemical - Milano
Materie prime utilizzate	Polimero anionico in emulsione, solubile in acqua
Nome prodotto	REINFLOCK EA 70
Carica ionica	medio - alta
Peso molecolare	alto
Viscosità (cps)	1200
Densità	1.05
Principio attivo (%)	29
Stabilità (mesi)	6
Temperatura di conservazione (°C)	0 -35
Conc. max di utilizzo (g l⁻¹)	5 g l ⁻¹
Viscosità soluzione 5 g l⁻¹ (cps)	2800

10.3. Scheda tecnica dell'adsorbente FerrIX

Il FerrIX è un prodotto adsorbente a base polimerica con nano particelle di ossidi di ferro che impregnano completamente la struttura di perline; tale materiale ibrido combina i pregi dello scambio ionico su resine polimeriche e l'adsorbimento su ossidi di ferro granulari. Infatti gli ossidi di ferro granulari (GFO) vengono fatti depositare uniformemente sul supporto poroso fornito dalla resina e vengono sfruttate contemporaneamente l'affinità e selettività dei GFO e le proprietà meccaniche e idrauliche della resina.

La resina adsorbente FerrIX rappresenta la soluzione ideale e tecnologicamente più avanzata per la rimozione dell'arsenico dalle acque, rappresentando la perfetta sintesi dei pregi di due collaudate tecnologie per la rimozione dell'arsenico, ovvero lo scambio ionico su resine polimeriche e l'adsorbimento su ossidi di ferro granulari, e consente di eliminare gli svantaggi di entrambi i processi. Il media adsorbente sfrutta quindi l'elevata affinità e selettività dei prodotti a base ferrosa nei confronti dell'arsenico e le comprovate proprietà meccaniche ed idrauliche delle perle macroporose di una resina scambiatrice di ioni.

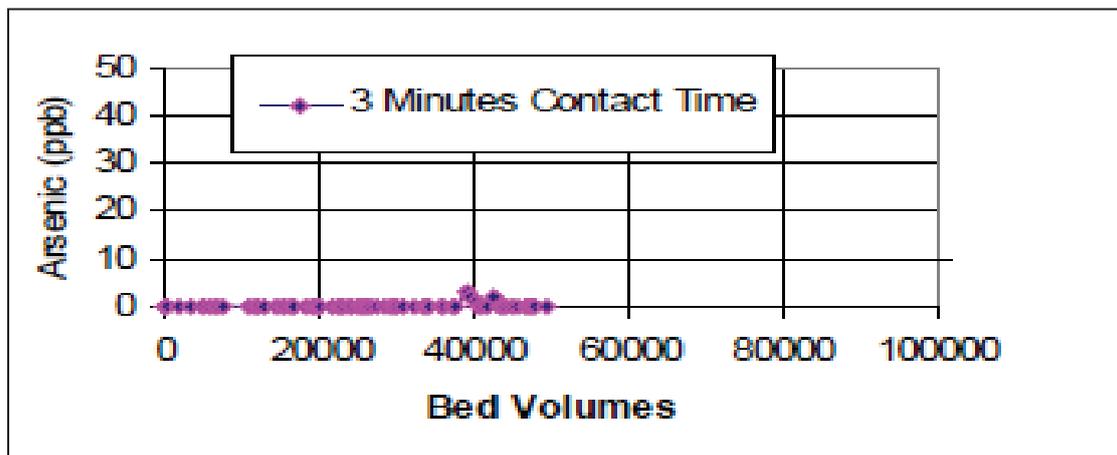
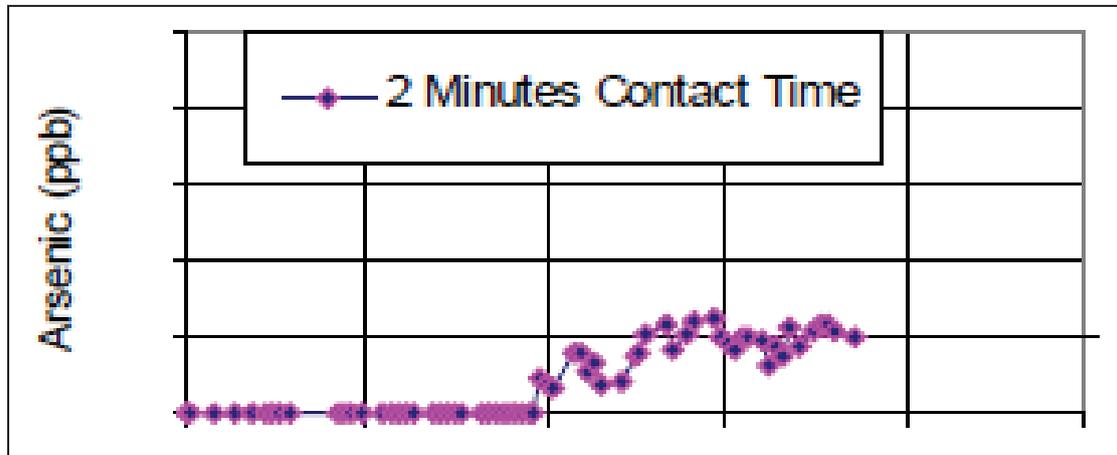
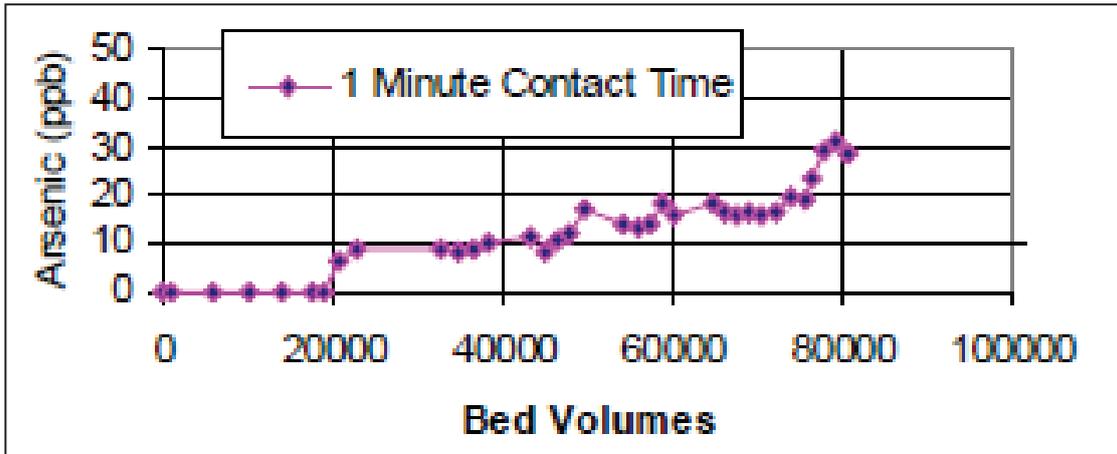
Le caratteristiche chimiche e fisiche del FerrIX sono riportate nella seguente tabella:

Matrice	Polimerica Polistirene reticolato con DVB
Struttura	Macroporosa
Forma fisica e aspetto	Perle opache marroni rossastre
Perle interne	95% min
Granulometria	0.300 – 1.200 mm
Peso di spedizione	780 – 820 g l ⁻¹
Capacità di rimozione di As	2 – 4 g As l ⁻¹
Capacità statica di rimozione	38 mg g ⁻¹
Portata specifica di esercizio	5 – 30 BV h ⁻¹
Temperatura massima operativa	80°C
Limiti operativi di pH	4 – 9

Caratteristiche chimiche e fisiche di FerrIX.

Anche se ha un totale potere adsorbente sull'As(V) ma una minore capacità di rimozione dell'As(III), con questo materiale adsorbente è possibile ottenere elevatissime capacità di trattenimento dell'arsenico tipiche degli ossidi di ferro granulari, ovviando al contempo alla frantumazione ed al deterioramento strutturale di questi materiali, per loro natura fragili e friabili. Infatti, lo sfaldamento degli ossidi di ferro comporta la produzione di fini che determinano l'intasamento dei letti filtranti ed il decadimento delle prestazioni dell'intero sistema che richiede pertanto contro lavaggi frequenti a portate elevate. I suddetti contro lavaggi generano una torbida contenente ferro e arsenico che non può essere avviata semplicemente allo scarico ma deve essere opportunamente trattata e smaltita. Nel caso del FerrIX la robustezza meccanica del supporto fornito dalla resina scambiatrice di ioni elimina in maniera definitiva questo problema consentendo prestazioni costanti a lungo senza la necessità di contro lavaggi, talvolta per l'intera vita utile del prodotto.

La capacità di rimozione del sistema è funzione di un certo numero di parametri legati alle caratteristiche dell'acqua di alimentazione ed alle condizioni idrauliche di esercizio. La capacità di rimozione è inoltre direttamente proporzionale all'EBCT (Empty Bed Contact Time), dato dal rapporto tra il volume occupato dalla resina e la portata dell'influente. Le figure seguenti mostrano le curve di rottura ottenute utilizzando FerrIX usando come influente una soluzione (NSF-53 test protocol water) contenente una concentrazione iniziale di $50 \mu\text{g l}^{-1}$ di arsenico. Appare evidente come all'aumentare del tempo di contatto in colonna cresca la capacità di rimozione dell'arsenico: in particolare per un EBCT pari a 3 minuti, dopo oltre 40000 Bed Volumes di acqua trattata, la concentrazione di arsenico nell'effluente non supera i $10 \mu\text{g l}^{-1}$.



Rimozione arsenico con ArsenX in funzione di EBCT

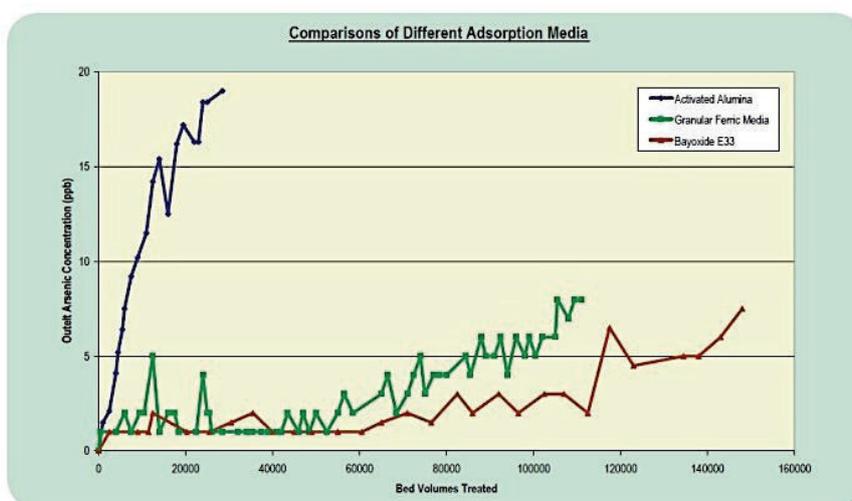
10.4. Scheda tecnica dell'adsorbente Bayoxide E33P

Il Bayoxide E33P presenta le seguenti caratteristiche:

Denominazione chimica	Ossido di ferro sintetico
Contenuto di Fe_2O_3	>70%
Superficie specifica	120 – 200 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$
Granulometria	<1mm, 20% max, >1.4 mm, 5% max
Densità apparente	0.4 – 0.6 kg l^{-1}

Caratteristiche fisiche e chimiche dell' E33.

L'arsenico possiede una grande affinità verso i minerali basati sull'ossido di ferro e può adsorbirsi velocemente sulla superficie di essi. Ciò rende l'ossido di ferro granulare come il Bayoxide un prodotto eccellente per la rimozione dell'arsenico. Tuttavia anche altri contaminanti comuni nell'acqua del sottosuolo hanno una grande affinità per i minerali a base di ferro. Questo aspetto crea una competizione tra gli ioni, per cui viene adsorbita una minore quantità di arsenico per volume di acqua trattata. Il Bayoxide E33 è studiato in modo specifico per adsorbire l'arsenico riducendo la competizione con gli altri ioni, migliorando così il potenziale di adsorbimento dell'arsenico sul mezzo adsorbente. Non solo tale materiale rimuove sia As(III) che As(V) fino a concentrazioni minori di $4 \mu\text{g l}^{-1}$, ma confrontato ad altri materiali presenta una più lunga durata in funzionamento continuo, come si può evincere dal grafico seguente.



Comparazione tra diversi mezzi adsorbenti (AA, materiale ferrico granulare, Bayoxide E33P).